



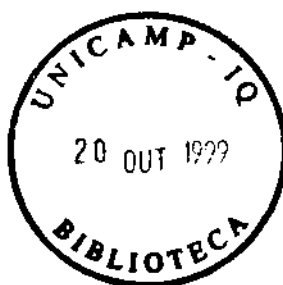
UNICAMP

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

*Técnicas Avançadas em Espectrometria de
Massas — MIMS e Suas Derivadas CT-MIMS e
HS-MIMS: Aplicação na Análise de Compostos
Orgânicos Voláteis em Matrizes Ambientais*

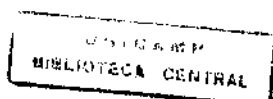
Tese de Doutorado



Maria Anita Mendes

Orientador: Prof. Dr. Marcos N. Eberlin

Campinas / Março / 1999



Thomson MS Lab

UNIDADE ICA
N.º CHAMADA: 11.601
M522c
V. Ex.
TOMBO BC/ 38901
PROC. 229/99
C ☐ D ☒
PREÇO R\$ 11,00
DATA 05/10/99
N.º CPD

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

CM-0012622B-7

M522c

Mendes, Maria Anita

Técnicas avançadas em espectrometria de massas – *MIMS* e suas derivadas *CT – MIMS* e *HS- MIMS*: aplicação na análise de compostos orgânicos voláteis em matrizes ambientais / Maria Anita Mendes. - - Campinas, SP:[s.n.], 1999.

Orientador: Marcos Nogueira Eberlin.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Análise ambiental. 2. Espectrometria de massas. 3. Compostos orgânicos voláteis. I. Eberlin, Marcos Nogueira. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

"Deus é forte,

Ele é grande,

e quando Ele quer

não tem quem não queira."

—AGRADECIMENTOS—

- Em especial ao Prof. Dr. Marcos Nogueira Eberlin, pela orientação e confiança, mas principalmente pela amizade que surgiu durante a realização deste trabalho;
- À Dra Regina Sparrapan pela ajuda e amizade;
- Aos amigos do grupo de trabalho, Beto, Fábio, Rosana e Muftah pelo companheirismo, ajuda, pela convivência agradável, os momentos descontraídos, os momentos de mal humor, tudo isso foi muito importante durante estes anos;
- Ao Prof. Dr Frants Lauritsen pela orientação e amizade durante os trabalhos realizados na Universidade de Odense (Dinamarca);
- À você Cláudio, cuja importância é impossível descrever, por todo o seu carinho, sua ajuda, incentivo e paciência;
- À minha melhor amiga Martha, amiga de muito tempo, pela sua amizade, pois uma amizade verdadeira é tudo;
- As meus pais, que mesmo distantes sempre me apoiaram e me deram força para continuar, os verdadeiros responsáveis por eu estar aqui;
- Ao Amigo Willian F. da Costa pela amizade e ajuda prestada durante a realização dos trabalhos;

Agradecimentos

- Ao Dr Tapio Kotiaho também pela ajuda e ótima convivência em suas visitas ao nosso laboratório;
- Aos técnicos Zelinda e Cidão pela convivência agradável e pela ajuda;
- À todos os funcionários do Instituto de Química em especial ao Mário e ao Iveraldo pela paciência e ajuda;
- Ao Instituto de Química pelas facilidades na realização dos trabalhos;
- Ao CNPq pela ajuda financeira;

ÍNDICE

Abstract	iv
Resumo	vi
Lista de Abreviaturas	viii
Capítulo I – Introdução	1
I.1- Poluição Ambiental	1
I.2- VOCs em Matrizes Ambientais	3
I.2.1- Água	3
I.2.2- Solo	4
I.3- A Técnica MIMS	4
I.3.1- Teoria da Técnica MIMS	7
I.4- Histórico da Técnica MIMS	10
I.5- Ionização de Compostos Voláteis	21
I.5.1- Ionização por Impacto de Elétrons (EI)	22
I.5.1- Ionização Química (CI)	23
Capítulo II – Objetivo	25
Capítulo III – Experimental	26
III.1.- Sonda de Membrana Convencional	26
III.1.1- Reagentes	28

III.2- Espectrômetro de Massas Pentaquadrupolar	28
III.3- Sistema CT-MIMS	29
III.3.1-Utilização do “cryo-trap” para Análise da VOCs	30
III.4- Sistema HS-MIMS	31
III.5- Aperfeiçoamento de uma Fonte do Tipo “T&R-MIMS”	32
 Capítulo IV – Resultados e Discussões	 35
IV.1- Sistema MIMS Convencional	35
IV.1.1- Reprodutibilidade e Linearidade da	35
IV.1.2- EI-MIMS	37
IV.1.3- CI-MIMS	38
IV.1.4- CI-MIMS/MS	40
IV.1.5- Monitoramento de Reações	42
IV.1.5- Análise de Dissulfeto de Carbono em Urina	44
IV.1.6- Monitoramento “on line” da Degradação Fotocatalítica de Tricloro etileno e Fenol	48
 IV.2- Sistema CT-MIMS	 51
IV.2.1- Perfil do Sinal do Sistema CT-MIMS	51
IV.2.2- Efeito do Tempo de Resfriamento	53
IV.2.3- Efeito do tempo de Aquecimento	55
IV.2.4- Ganho do Sistema CT-MIMS	55
IV.2.5- Linearidade	58

IV.3- Sistema HS-MIMS	58
IV.3.1- Tempo de Aquecimento em Amostragem no "Headspace"	58
IV.3.2- Temperatura de Aquecimento	60
IV.3.3- Linearidade	62
IV.3.4- Monitoramento de Corrente Iônica Total	63
IV.3.5- Estudo da Recuperação de VOCs	65
IV.3.6- Mistura de VOCs	68
IV.4- Análise de Semi-Voláteis e não Voláteis-Técnica T&R-MIMS	70
IV.4.1- Teste para o Sistema de Aquecimento	72
IV.4.2- Reprodutibilidade do Sistema	73
IV.4.3- Linearidade do Sistema	74
Capítulo V – Conclusão	76
Capítulo VI – Referências Bibliográficas	78
Anexos	86
Foto 1: Espectrômetro de Massas Pentaquadrupolar	86
Foto 2: Sistema MIMS e CT-MIMS	87
Foto 3: Sistema HS-MIMS	88
Foto 4: Sistema HS-MIMS Ampliado	89
Curriculum Vitae	90

ABSTRACT

Advanced Techniques in Mass Spectrometry — MIMS and Its Derived CT-MIMS and HS-MIMS: Application in Environmental Analysis

Author: Maria Anita Mendes

Supervisor: Prof. Dr. Marcos N. Eberlin

Three types of membrane probes for the application of the membrane introduction mass spectrometry technique (MIMS) have been designed, assembled, coupled with a pentaquadrupole mass spectrometer, and their applications demonstrated for water and soil analysis.

The first probe was designed for the conventional MIMS technique, and it was then applied to analyze volatile organic compounds (VOCs) in water. The results show great linearity, reproducibility, low detection limits ($\mu\text{g/L}$) of VOCs, and the versatility of the system for the monitoring of organic reaction in water. The coupling MIMS with tandem mass spectrometry made possible a complete qualitative and quantitative analysis of VOCs in water. The MIMS probe was also applied to analyze VOCs photodegradation products and carbon disulfide in urine.

To decrease detection limits, the CT-MIMS technique was developed. A U-shaped trap tube was inserted between the membrane interface and the ion source. Cryotrapping was performed with liquid nitrogen, followed by fast, ballistic

heating, which near thermally releases the condensed VOCs into the mass spectrometer, a near 100- upfold increase in sensitivity, was attained.

A new probe and a new technique —HS-MIMS— was developed to analyzer VOCs in solid samples, mainly soil samples. In this technique, the sample is heated and the VOCs permeate through the membrane to a headspace region. After the adequate pre-concentration is achieved, the compounds are released for MS analysis, and detected at low ppb levels.

A new ion source for the performance of the Trap & Release-MIMS technique, was developed at Odense University; it was then applied to analyze volatile, semi-volatile and polar organic compounds.

RESUMO

Técnicas Avançadas em Espectrometria de Massas — MIMS e Suas Derivadas CT-MIMS e HS-MIMS: Aplicações na Análise de VOCs em Matrizes Ambientais.

Autor: Maria Anita Mendes

Orientador: Marcos Nogueira Eberlin

Três tipos de sonda de membrana para o desenvolvimento da técnica MIMS foram projetadas, construídas e acopladas a um espectrômetro de massas Pentaquadrupolar e suas aplicações demonstradas na análise de água e solo.

Com a primeira sonda de membrana projetada e construída, foram desenvolvidos trabalhos com a técnica MIMS ("Membrane Introduction Mass Spectrometry) convencional. Esta sonda foi utilizada na análise de VOCs em soluções aquosas, e mostrou bom desempenho, com sensibilidade suficiente para alcançar limites de detecção na ordem de poucos $\mu\text{g/L}$, além de excelente linearidade e reprodutibilidade. O acoplamento da técnica MIMS com a espectrometria de massas sequencial permitiu análise qualitativa e quantitativa das amostras estudadas. A sonda foi utilizada também no monitoramento de reações, produtos de fotodegradação e na análise de CS_2 em urina.

Para se obter limites de detecção ainda mais baixos foi desenvolvida uma sonda com trapeamento a frio e uma nova técnica — CT-MIMS (Cryotrap-MIMS). Um trap em forma de U foi acoplado entre a membrana e o espectrômetro de massas. Os compostos, após permearem a membrana, são resfriados no trap mergulhados em nitrogênio líquido. Após alguns minutos, o N_2 é retirado e o trap

rapidamente aquecido. Os compostos são então liberados para o interior do espectrômetro de massas, onde são detectados.

Para a análise de matrizes sólidas, foi desenvolvida uma nova sonda e uma nova técnica — HS-MIMS (Headspace-MIMS). Nesta técnica, com o aquecimento da amostra, os compostos permeiam a membrana, são concentrados na região de headspace, sendo em seguida analisados por espectrometria de massas.

Foi também aperfeiçoada em colaboração com o Prof. Frants da Universidade de Odense (Dinamarca) uma nova fonte de íons para a análise combinada de compostos orgânicos voláteis, semi-voláteis e não-voláteis, através da técnica T&R-MIMS (Trap & Release-MIMS)

—LISTA DE ABREVIATURAS—

MS- Espectrometria de Massas;

MIMS- Espectrometria de Massas por Introdução via Membrana;

CT-MIMS- Espectrometria de Massas por Introdução via Membrana e Trapeamento à Frio;

HS-MIMS- Espectrometria de Massas por Introdução via Membrana Acoplado a um Headspace;

T & R-MIMS- Espectrometria de Massas por Introdução via Membrana Acoplada a um Sistema de Trapeamento e Liberação;

VOCs- Compostos Orgânicos Voláteis;

EI- Ionização por Impacto de Elétrons;

CI- Ionização Química;

SIM- Monitoramento Seletivo de Íons ;

TIM- Monitoramento Total de Íons;

CID- Dissociação Induzida por Colisão;

BTX- Benzeno, Tolueno e Xileno;

TCE- Tricloro etileno.

CAPÍTULO I

Capítulo I

INTRODUÇÃO

I.1-Poluição Ambiental

A competição global que demanda qualidade de produtos, segurança dos trabalhadores, aumento da produtividade e redução nos custos operacionais, tem contribuído para um novo paradigma ambiental — prevenção da poluição química — dirigindo a demanda dentro da indústria química, para técnicas analíticas mais efetivas. Assim, para alcançar sucesso, os instrumentos analíticos devem ser estáveis, simples, rápidos e se possível de baixo custo. Além do aumento da consciência do público em geral, e o crescimento no conhecimento da toxicidade de alguns compostos, tem também aumentado muito a atenção aos riscos ambientais.

Uma redução acentuada dos riscos ambientais é alcançada com análise “on-line” de compostos que potencialmente apresentem riscos ambientais, presentes principalmente em efluentes e em gases emitidos das indústrias e outras fontes poluentes. O conhecimento obtido de análise destes compostos é então utilizado para minimizar a produção de poluentes ambientais, e no controle e otimização de processos industriais.

As análises de traços de contaminantes orgânicos, em amostras naturais tem também recebido grande importância nas últimas décadas. Para se fazer um controle rigoroso da poluição química é preciso responder a seguinte questão: “quanto do que ?” está causando a contaminação de um local em particular. Todos os processos envolvendo medidas preventivas, ou esforços no sentido de remediar os danos já existentes estão associados com a química analítica, para caracterização dos contaminantes envolvidos (Baykut 1995).

Um processo tipicamente analítico consiste de etapas distintas, como por exemplo, separação, quantificação e análise dos dados, cada uma das quais é decisiva para obtenção de exatidão e reprodutibilidade dos resultados. Na etapa de preparação da amostra, muitas vezes é necessário a extração dos componentes de interesse da amostra matriz, assim como a purificação e concentração do analito. Apesar dos avanços na instrumentação e tecnologia de microcomputadores, muitas das práticas de preparação de amostras são aquelas desenvolvidas no passado, como exemplo, podemos citar a extração Soxhlet que é ainda muito utilizada, e foi desenvolvida a mais de 100 anos.

Esforços para introduzir novos conceitos de preparação de amostras, são frequentemente ignorados por profissionais, que estão acostumados a utilização dos métodos tradicionalmente aprovados. Problemas associados com estes métodos tradicionais de preparação de amostra, tais como o uso de solventes orgânicos tóxicos e procedimentos com múltiplas etapas, que resultam em perda do analito durante o processo, frequentemente fazem da preparação da amostra a maior fonte de erro em uma análise, e impede sua integração no processo analítico (Zhang e colaboradores 1994).

A etapa chave das técnicas analíticas de determinação de compostos orgânicos é a de extração; esta etapa determina os tipos de compostos a serem medidos, a exatidão e precisão esperadas, e as interferências ocasionais. Uma vez que os componentes de interesse foram isolados e concentrados da amostra matriz, o analito pode ser diretamente medido através de cromatografia e/ou espectroscopia. Dentre as técnicas utilizadas para a determinação de compostos orgânicos voláteis (VOC's) em matrizes ambientais, destaca-se a "purge and trap", que utiliza um processo dinâmico pelo qual os compostos são retirados da amostra através do borbulhamento de um gás inerte. Os compostos são armazenados em uma coluna cromatográfica, e em seguida analisados por Cromatografia Gasosa simples (GC) ou acoplada à Espectrometria de Massas (GC/MS). Outro método bastante empregado é o "headspace", termo utilizado para descrever a amostragem estática da fase de vapor em equilíbrio com a amostra aquosa. A análise é normalmente executada preenchendo-se um

recipiente com a amostra, e ao se atingir o equilíbrio térmico, a matéria orgânica que foi transferida para a fase gasosa é então analisada por GC ou GC/MS (Mieure 1980).

Técnicas de extração e pré-concentração tais como Extração Líquido-Líquido, Adsorvente Sólido, Destilação e utilização de Membrana Semi Permeável são também utilizadas para a determinação de VOCs (Mieure 1980).

1.2-VOCs em Matrizes Ambientais

1.2.1-Água

A determinação de contaminantes orgânicos em água é fundamental para a solução de problemas de proteção ambiental. Como a água geralmente está contaminada com um grande número de compostos, métodos de separação, particularmente Cromatografia Gasosa (GC), são vantajosos na determinação analítica. Uma combinação preferida é o acoplamento com um método de determinação, por exemplo Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC/MS), sendo que dois processos básicos são utilizados: a injeção direta da água poluída (DIA), ou extração e/ou pré-concentração dos contaminantes orgânicos (Namiesnik e colaboradores 1990).

Por outro lado, a contaminação da água com compostos em baixas concentrações é um problema complexo que pode somente ser resolvido utilizando técnicas que permitam a pré-concentração do analito, antes da etapa de quantificação. Existem muitas técnicas que podem ser usadas para esta finalidade, em amostras ambientais: "Headspace", "Purge and Trap", Extração Líquido-Líquido, Adsorventes Sólidos, Destilação e Membranas Semi Permeáveis. Estas técnicas, individualmente ou acopladas a outras, permitem a extração e pré-concentração de traços de compostos orgânicos em matrizes aquosas antes da quantificação final (Mieure 1980, Kostianen e colaboradores 1995).

1.2.2-Solo

A contaminação de solos, com compostos orgânicos é comum na maioria países. Vazamentos de tanques de estocagem e controle inadequado no consumo de solventes, são fontes potenciais de contaminação de solo.

Nos Estados Unidos os compostos orgânicos em tais matrizes são geralmente analisados utilizando "Headspace" ou "Purge and Trap" (Volve e Kolb 1993). Os métodos de destilação à vácuo e microextração via fase sólida se apresentam como técnicas alternativas para a determinação de VOCs em solos.

1.3-A Técnica MIMS

A simplicidade, sensibilidade, baixos custos e detecção muito próxima ao tempo real, e suas aplicações tem tomado a técnica MIMS — Espectrometria de Massas por Introdução via Membrana, (Cisper e colaboradores 1996), um método especialmente atraente para a análise de compostos orgânicos voláteis (VOCs), em amostras ambientais. A técnica MIMS vem sendo aprimorada nos últimos anos, sendo empregada com muito sucesso em análises de compostos orgânicos voláteis e também semi e não voláteis, de alta polaridade e peso molecular. A técnica MIMS está se desenvolvendo rapidamente, com um número crescente de aplicações que incluem; o monitoramento de processo químicos em bio-reatores, bem como análise ambiental. Monitoramento ambiental "on line" de compostos orgânicos voláteis em água e ar, análise de sangue "in vivo", tratamento de resíduos biológicos, bioreatores e reações químicas são algumas das aplicações que tem sido exploradas usando a técnica MIMS (Wong e colaboradores 1995).

Espectrometria de Massas por Introdução via Membrana é uma técnica analítica na qual a membrana semi permeável faz interface entre a amostra e o vácuo do espectrômetro de massas.

A técnica MIMS convencional é realizada com membranas não porosas, tais como polietileno, Teflon, borracha natural e borracha de silicone. Este tipo de material mostra excelente performance para medidas de gases e VOCs de caracter hidrofóbico (Deng 1992). Membranas hidrofílicas como teraftalato de polietileno tem sido utilizadas para detecção de água em solventes orgânicos hidrofóbicos (Bohátka 1997, Degn 1992).

A membrana pode ser posicionada, basicamente, de duas maneiras diferentes:

(a)- diretamente na entrada da fonte de íons, ou;

(b)- no final da linha de transferência, distante da fonte de íons (Figura 01).

As moléculas de soluto, de polaridade similar à membrana são adsorvidas na superfície do polímero, difundem-se através das paredes, e evaporam para o espectrômetro de massas. Este processo de três etapas é denominado de pervaporação.

O dispositivo de inserção direta, por diminuir o efeito de memória observado para o dispositivo de inserção distante, veio aprimorar a técnica MIMS.

O material de membrana mais comumente utilizado é o silicone [poli (dimetil siloxano)], em forma planar ou tubular. Membrana de silicone tem a grande vantagem da alta permeabilidade para compostos orgânicos hidrofóbicos, quando comparados com a água, sendo então obtidos ótimos limites de detecção. As membranas de silicone, são assim ideais para a amostragem de pequenas moléculas de compostos orgânicos, em baixas concentrações, em fluxos aquosos. Ocorre então, um enriquecimento acentuado da amostra (aumento na concentração do soluto). Na fonte de ionização do espectrômetro de massas, os VOCs são então ionizados através do uso de ionização química (CI), ou ionização por impacto de elétrons (EI).

Entretanto, a seletividade deste tipo de membrana também pode impor limitações à técnica. Compostos polares, por exemplo, não permeiam bem a

membrana, por isso membranas alternativas tem sido usadas com o objetivo de aperfeiçoar a técnica (Creaser e Stygall 1995).

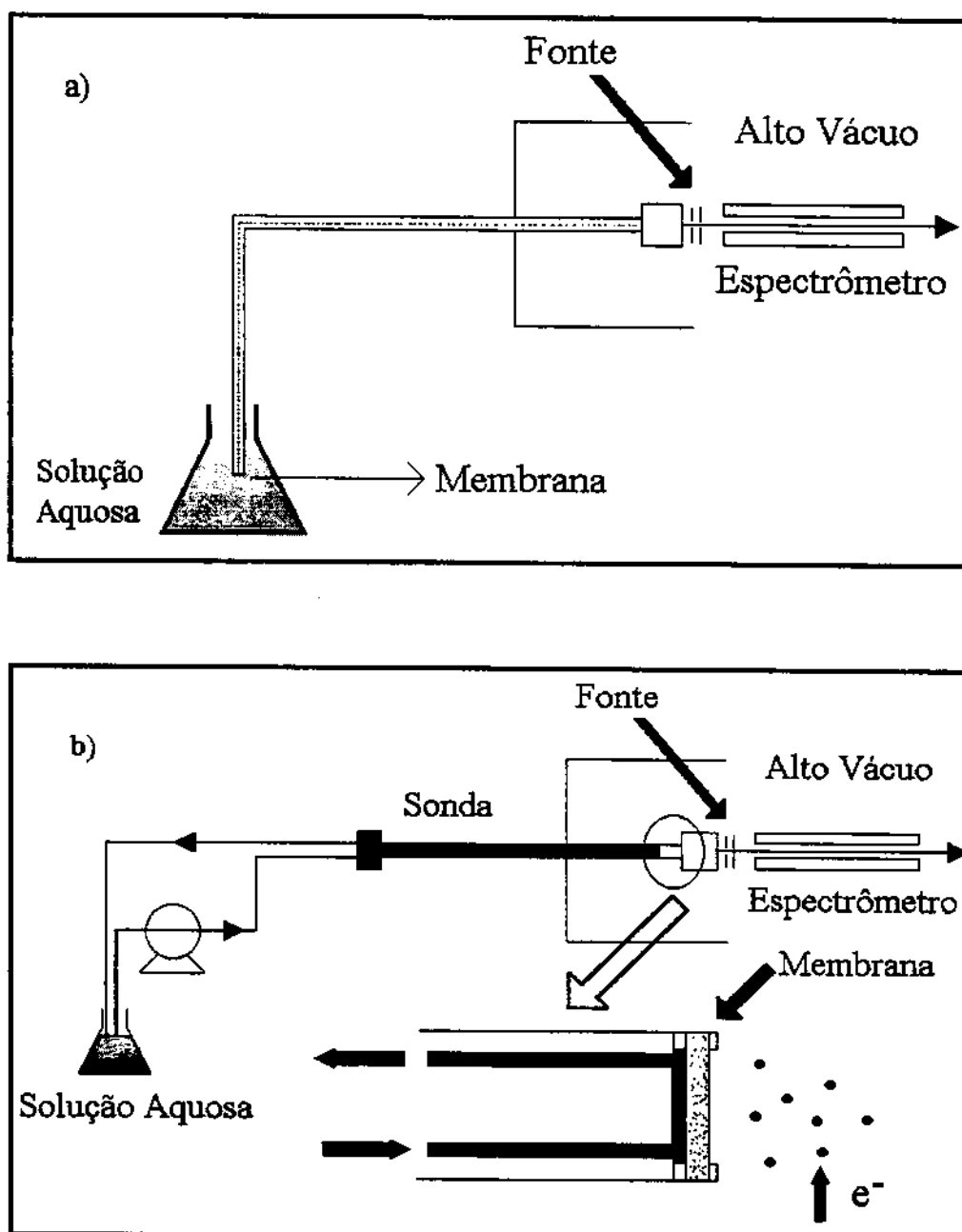


Figura 01: Análise por MIMS através de: (a)- Dispositivo de Inserção Distante e (b)- Dispositivo de Inserção Direta.

Para diminuir o limite de detecção de vários VOCs, uma série de estratégias de trapeamento (Mendes e colaboradores 1996) tem recentemente sido aplicadas em conjunto com a técnica MIMS. Limites de detecção na ordem de ppt podem ser alcançados quando se utiliza um espectrômetro de massas do tipo "Ion Trap", onde se realiza o trapeamento dos íons que serão analisados.

Também foi testado o trapeamento de VOCs e não dos íons, após ter ocorrido a separação pela membrana, obtendo-se uma melhora significativa nos limites de detecção. (Shoemaker e Bellar 1993). Este trapeamento é feito com algum tipo de material adsorvente como por exemplo uma mistura de óxido de alumínio e óxido de silício, seguida da dessorção térmica dos VOCs.

1.3.1-Teoria da Técnica MIMS

O transporte de compostos através de membranas não porosas é um processo chamado pervaporação, e que envolve três passos: adsorção das moléculas da amostra dentro da membrana, difusão através da membrana, desorção e evaporação das moléculas para o vácuo do espectrômetro de massas. Este processo pode ser descrito pelas duas equações de Fick para difusão (LaPack e colaboradores 1990). O fluxo molecular, $J(x, t)$ (mol/s cm²), para a espessura x (cm) da membrana e o tempo t (s) pode ser calculada pela equação:

$$J(x,t) = -D(c) \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (1)$$

e a concentração $C(x,t)$ para a espessura x e o tempo t é dada por

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} (-D(c) \frac{\partial C(x,t)}{\partial x}) = 0 \quad (2)$$

Onde: $D(c)$ é o coeficiente de difusão (cm^2/s), que depende da concentração do analito e dos componentes da matriz, e c é a concentração (mol/L). Os parâmetros de operação tem um efeito significativo na resposta, e no tempo de resposta, nas análises de amostras de água. De acordo com a equação (1), as dimensões da membrana (espessura e área) tem também efeito significativo na resposta e tempo de resposta. Isto decorre do fato que a equação de difusão de Fick (assumindo que a constante de difusão e solvatação são independentes da pressão parcial), pode ser expressada como:

$$I_{ss} = ADS (P_s / l) \quad (3)$$

onde I_{ss} é o fluxo do estado estacionário através da membrana (mol/s), A é a área superficial da membrana (cm^2), D é o coeficiente de difusão (cm^2/s), S é a constante de solubilidade (mol/torr cm^3), P_s é a pressão de vapor do analito na amostra (torr) e l é a espessura da membrana (cm). O coeficiente de difusão D pode ser aproximado a partir do tempo de resposta $t_{(50)}$ (Figura 2), que é o tempo necessário para alcançar 50% do estado estacionário (LaPack e colaboradores 1990).

$$D = 0.14 \times (l^2 / t_{(50)}) \quad (4)$$

ou a partir do tempo de resposta $t_{(10-90)}$ (Figura 2) que é o tempo necessário para alcançar de 10% à 90% do estado estacionário (Kotiah e colaboradores 1991).

$$t_{(10-90)} = 0.237 \times l^2 / D \quad (5)$$

Destas equações, pode ser visto que o fluxo do estado estacionário através da membrana é diretamente proporcional ao produto da constante de solubilidade e da constante de difusão, e o tempo de resposta é inversamente proporcional à constante de difusão, mas independe da constante de solubilidade. Para a maioria dos compostos não voláteis, a solubilidade aumenta e a difusibilidade diminui em uma série homóloga de compostos, com o aumento da cadeia carbônica (Hock e Kok 1963). Isto significa que um composto de alto peso molecular, tal como o *n*-octanol, tem baixo limite de detecção, mas um alto tempo de resposta. Enquanto um composto de baixo peso molecular como etanol, tem alto limite de detecção mas um pequeno tempo de resposta (Deng 1992). Das equações (3) e (5) pode ser observado que a espessura da membrana tem um grande efeito na resposta e no tempo de resposta de um composto, ou seja uma membrana duas vezes mais espessa resulta em um tempo de resposta quatro vezes mais longo, e uma redução de duas vezes na sensibilidade.

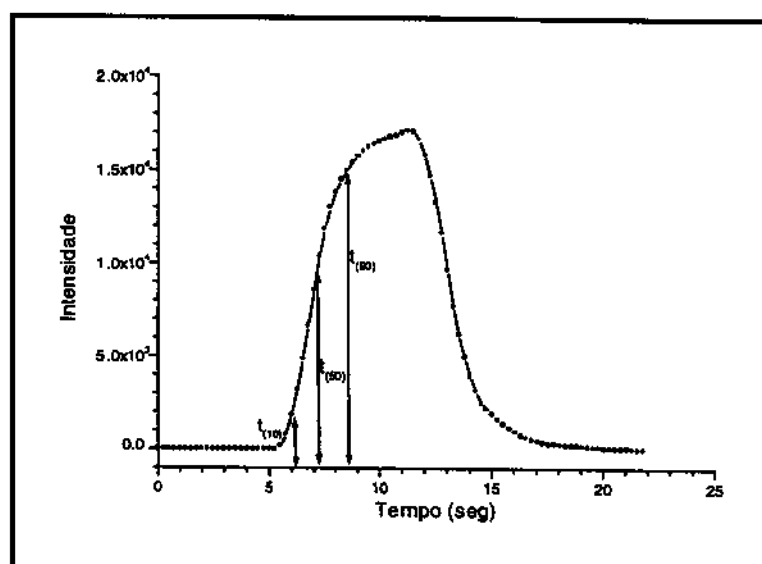


Figura 02: Valores de $t_{(50)}$ e $t_{(10-90)}$ em um sinal analítico típico obtido por MIMS.

Além disso, a 'constante de difusão' não é necessariamente constante, mas pode depender da concentração do analito ou da composição da matriz. Em tais casos, o sinal de um composto pode influenciar o do outro (efeito sinérgico). Isso pode ocorrer quando compostos altamente hidrofóbicos estão presentes em uma amostra em concentrações superiores a 10 ppb, ou quando compostos hidrofílicos estão presentes na razão de porcentagem.

1.3.2- Histórico da Técnica MIMS

A técnica MIMS foi introduzida por Hoch e Kok (1963), no estudo de cinética de reações fotossintéticas em água. O experimento empregava uma membrana semi-permeável cuja função era de interface entre a solução da amostra e o vácuo do espectrômetro de massas.

A técnica MIMS foi então rapidamente adotada por fisiologistas (Woldring 1970, Wald e Ransholf 1971), que miniaturaram sondas de membrana para a determinação "in vivo" de gases em sangue, e estabeleceram a maior parte das teorias básicas sobre a técnica no começo da década de 70. Reuss e colaboradores (1975) utilizaram uma sonda de membrana inserida em um fermentador para o monitoramento "on line" de bioprocessos. A introdução de ionização química e a espectrometria de massas sequencial por Cooks e Brodbelt (1985) estenderam as capacidades da técnica MIMS, de simples monitoramento para um método analítico de amplo aspecto na identificação de metabólitos voláteis diretamente de amostras aquosas.

Bier e Cooks (1987), desenvolveram uma sonda de membrana para a introdução seletiva de moléculas orgânicas diretamente de soluções aquosas para o interior do espectrômetro de massas. A sonda descrita por Bier foi inovadora por permitir a transferência do analito do fluido, de dentro de uma membrana

capilar diretamente para o interior de uma câmara de ionização. O posicionamento da membrana próximo à região de ionização, onde a elevada temperatura de fonte melhora a permeação do analito, melhorou o tempo de resposta, decresceu o efeito de memória e promoveu assim a alta sensibilidade da técnica.

Bier e colaboradores (1990), construíram uma sonda de membrana de inserção direta, que foi utilizada para a determinação de compostos orgânicos em amostras aquosas. Esta sonda permitiu o transporte da amostra sobre uma membrana planar. Através do processo de pervaporação, os compostos passam diretamente à fonte de íons de um espectrômetro de massas. Esta configuração, junto com a possibilidade de um controle de temperatura na interface membrana/solução, diminuiu o tempo de resposta e o efeito de memória e permitiu alcançar limites de detecção muito baixos (abaixo de 10 ppb).

Hayward e colaboradores (1990), utilizaram espectrometria de massas por introdução via membrana junto com análise por injeção de fluxo para o monitoramento "on line" dos principais produtos e metabólitos voláteis produzidos na fermentação pelos microrganismos *Bacillus polymixa* e *Klesbsiella oxytoca*. O sistema de amostragem por injeção de fluxo permitiu que o meio de fermentação e o padrão interno fossem levados rapidamente para o interior do espectrômetro de massas. A introdução do analito ocorreu via uma sonda de inserção direta, na qual a solução aquosa flui por uma membrana localizada dentro da fonte de ionização do espectrômetro de massas. Para ambos os organismos, a concentração de produtos na fase líquida (ácido acético, acetoína, 2,3-butanodiol e etanol) foram monitorados em função do tempo, após permeação através da membrana e ionização química. Os resultados encontrados ilustraram claramente a utilidade da combinação da técnica de amostragem por injeção de fluxo, com a

técnica MIMS para a determinação e quantificação dos produtos principais dos metabólitos deste tipo de fermentação.

Lauritsen e colaboradores (1991), utilizaram a espectrometria de massas sequencial por introdução via membrana também para identificar metabólitos voláteis em cultura microbial. O filtrado, sem purificação prévia, foi colocado em uma célula de medidas, e introduzido via membrana para um espectrômetro triplo-quadrupolar. Somente os metabólitos voláteis permearam a membrana, sendo transferidos para o espectrômetro de massas, e analisados por ionização por impacto de elétrons e ionização química. Utilizando MIMS/MS, foram identificados dois compostos: Indol e dimetil disulfeto, os quais ainda não haviam sido identificados como produtos de cultura de *Trichomonas*. Na cultura de *Bretnomyces* incubado na presença dos ácidos cumárico, ferrúlico, siríngico ou vanílico, foi identificado o acetato de etila, que também ainda não tinha sido identificado como produto destes precursores.

Kotiah e colaboradores (1991), mostraram que a técnica MIMS poderia ser aplicada na análise direta de cloro aminas em baixas concentrações em soluções aquosas. A espectrometria de massas sequencial permitiu determinar produtos de cloração e mostrar que ocorre cloração no nitrogênio para as aminas alifáticas, e no anel para a anilina. A mono cloração da anilina ocorre principalmente na posição *orto*, enquanto a dicloração tem um rendimento de 20 à 30% na posição *diorto* e 80 à 85% na posição *orto*, *para*-disubstituído. Dependendo das condições de reação, o reagente de cloração pode ser a própria cloroamina, ou o ácido hipocloroso. O alto rendimento na posição *orto* da anilina foi explicado por um mecanismo no qual ocorre cloração primeiro no átomo de nitrogênio, com subsequente rearranjo intramolecular para a posição *orto*.

Silvon e colaboradores (1991), desenvolveram um novo sistema para a realização da técnica MIMS. Este modelo empregou membrana tubular como interface entre a amostra e o espectrômetro de massas. A amostra flui continuamente pelo exterior da membrana, enquanto gás hélio é purgado pelo interior da mesma. Os VOCs são então arrastados pelo fluxo de hélio, atingindo a câmara de ionização. O uso de hélio resultou em baixo tempo de resposta, enquanto permitiu o uso de membranas relativamente longas, proporcionando uma maior superfície de contato, e melhorando assim a sensibilidade.

Choudhury e colaboradores (1992), quantificaram por MIMS acroleína e acrilonitrila diretamente de soluções aquosas e à baixos níveis de concentração. Os métodos de ionização utilizados foram EI, o que gerou íons carregados positivamente, e também captura eletrônica para o derivado O-(2,3,4,5,6 – pentafluorbenzil) hidroxil amina (PFBOA). Ionização por impacto de elétrons da acroleína (não derivatizada) e captura eletrônica do PFBOA, derivado da acroleína, foram aplicados para medidas de limites de detecção. Foi observado melhor intensidade do sinal quando se utilizou detecção por captura eletrônica da acroleína derivatizada; neste caso o limite de detecção também foi melhor quando comparado com o método de ionização por impacto de elétrons.

Lauritsen e colaboradores em (1992), mostraram o uso de membrana micro-porosa de polipropileno para a introdução de amostras aquosas em um espectrômetro de massas, em quantidade suficiente para que o vapor de água atuasse como um gás em ionização química (CI). As moléculas de soluto que passam através da membrana junto com a água, e podem ser analisadas usando CI-MS e espectrometria de massas sequencial (MS/MS). “Glow Discharge”, ao invés de um filamento, foi usado para ionizar o gás reagente. A alta pressão diminui o tempo de vida do filamento para menos que duas horas. Quando “glow discharge”, foi utilizada, porém, o fluxo de água que entra na fonte de íons deve

ser ajustado, pois este tipo de ionização é eficiente somente em uma faixa de pressão muito limitada. Este controle pode ser feito através do ajuste de temperatura da sonda de membrana. Usando ionização química, foi possível medir compostos em uma vasta faixa de massas, com limites de detecção abaixo de 100 ppb e com precisão de $\pm 5\%$, quando a técnica foi comparada com o uso de membrana porosa, não foi alcançado um enriquecimento do analito, e a maioria dos compostos voláteis mostraram limites de detecção semelhantes. Os limites de detecção e os tempos de resposta também foram medidos com membrana de silicone usando ionização química com gás metano. Os limites de detecção usando membrana microporosa mostraram-se pelo menos uma ordem de grandeza mais baixos para compostos polares de baixo peso molecular tais como álcoois, cetonas e aldeídos, quando comparados com membrana de silicone. Compostos hidrofóbicos como aromáticos e clorocarbonos mostraram resultados similares para as duas técnicas.

Lauritsen e colaboradores (1992a), descreveram uma nova técnica derivada da técnica MIMS, para a detecção e identificação direta de compostos orgânicos voláteis dissolvidos em solventes orgânicos. O método utilizou um sistema de introdução via membrana porosa sendo capaz de realizar um monitoramento contínuo e "on line". A membrana porosa de polipropileno permitiu que quantidade suficiente de solvente permeasse para a fonte de íons, onde ocorreu ionização com o solvente vaporizado agindo como gás reagente. As moléculas do soluto permeiam a membrana juntamente com o solvente e podem ser analisadas por CI/MS e também por espectrometria de massas sequencial (MS/MS). Em casos nos quais o analito não pode ser ionizado pelo solvente vaporizado, foi co-introduzido um gás reagente de CI convencional para se alcançar um controle adicional do processo de ionização. Com esta técnica, uma ampla faixa de compostos dissolvidos em solventes orgânicos pode ser detectada em níveis de ppb. O limite de detecção dependeu mais da eficiência da ionização e não tanto

da permeação através da membrana. Uma aplicação da técnica foi a identificação de aditivos na gasolina.

Choudhury e colaboradores (1992a), utilizaram uma sonda de inserção direta para a introdução de amostras com o objetivo de detectar aldeídos de baixo peso molecular (C_1 - C_7) diretamente de soluções aquosas. A ionização por impacto de elétrons dos aldeídos não derivatizados foi incapaz de detectar os mesmos, à níveis de ppb. A derivatização com PFBOA, e ionização por captura eletrônica permitiu que se realizasse medidas à níveis de concentração muito baixos. Um esquema de fragmentação foi proposto para explicar a identidade dos íons observados no espectro de massas e no espectro de MS/MS dos derivados. O íon molecular (M^+), produzido por captura eletrônica na fonte de ionização do espectrômetro de massas, perdeu HF para produzir $(M-HF)^+$, o qual, no espectro de massas mostrou-se significativamente mais intenso que o correspondente íon molecular.

Lauritsen e colaboradores (1993), realizaram a identificação de compostos voláteis diretamente de meios de cultura de fungos *Bjerkandera adusta* através da técnica MIMS/MS. O composto cloro-metoxi-benzaldeído foi pela primeira vez identificado, como o principal produto desta fermentação. Além deste, foram também identificados *p*-metoxi-benzaldeído e benzaldeído. A produção de benzaldeído foi observada logo após a incubação, já a de *p*-metoxi-benzaldeído e cloro-metoxi-benzaldeído ocorreu após alguns dias (Figura 03).

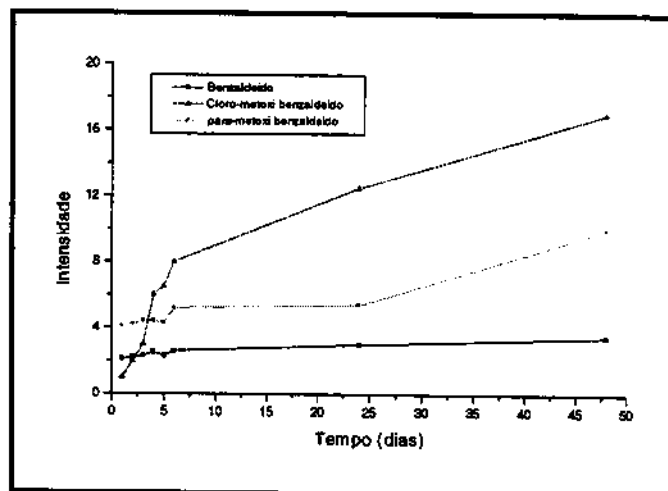


Figura 03: Formação do 3-cloro-metoxi benzaldeído, detectado por MIMS/MS a partir de um meio de cultura de fungos *Bjerkandera adusta*.

Dejame e colaboradores (1993), descreveram uma técnica combinada para determinação direta de compostos orgânicos em soluções aquosas a níveis de partes-por-trilhão. Nesta nova técnica, a amostra foi enriquecida em analito por dois estágios consecutivos; um utilizou uma interface de membrana semi-permeável e o outro um separador do tipo “jet”. A solução contendo o analito foi bombeada para um tubo de vidro no interior do qual foi colocada uma membrana capilar semi-permeável, sendo o interior da membrana continuamente purgado por hélio. O composto que permeou a membrana foi transportado pneumaticamente para o interior do espectrômetro de massas via o separador “jet”, o qual é usado para remover o excesso de hélio. O tempo de resposta foi relativamente curto, e não foi preciso nenhuma preparação da amostra.

Bauer e Cooks (1993), com o objetivo de desenvolver um espectrômetro de massas de baixo custo para o uso em análise de compostos orgânicos de interesse ambiental em água potável e efluentes, modificaram um espectrômetro de massas do tipo “ion trap” Finnigan IT540, o que permitiu seu uso com inserção direta de uma sonda de membrana. O instrumento “ion-trap”, após

algumas modificações relativamente simples, pode ser utilizado com a técnica MIMS. O instrumento foi também testado para a análise de amostra sólidas, e as modificações não afetaram sua utilidade original como GC/MS.

Hansen e colaboradores (1994), testaram um sistema de amostragem para o monitoramento "on line" de compostos orgânicos de baixa volatilidade, analisando soluções padrões de ácido fenoxi acético (POAA). Durante o processo de fermentação, o POAA foi monitorado em baixas concentrações (mM) (Figura 04 modificada da ref. Hansen 1994), com alta precisão e tempos de resposta rápidos. Com o auxílio da espectrometria de massas sequencial (MS/MS) foi possível a identificação direta de sinais no espectro de massas, sinais estes que não pertenciam ao POAA. Estes sinais foram identificados como sendo provenientes

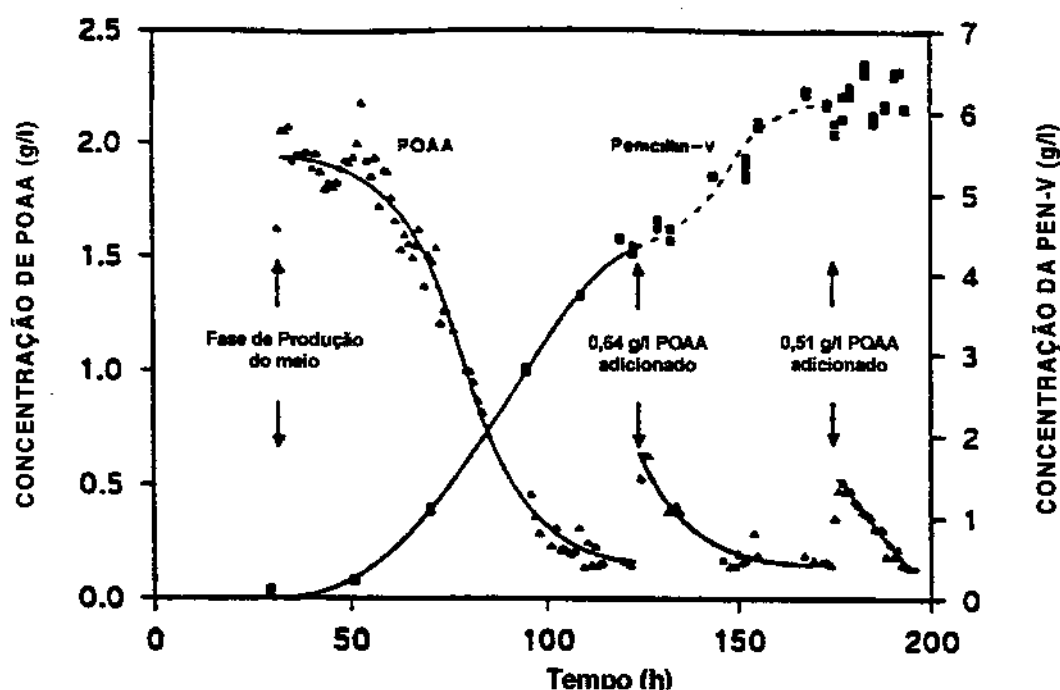


Figura 04: Monitoramento do POAA utilizando sistema de amostragem MIMS "on-line".

Cisper e colaboradores (1995) descreveram um sistema de amostragem com interface de membrana de dois estágios, acoplado a um espectrômetro de massas do tipo ion trap, que foi utilizado para análise de compostos orgânicos voláteis em ar com limites de detecção à níveis de parte-por-trilhão. Este tipo de interface pode também ser usado em análise sequencial de água e solos, sendo considerado assim uma sensível e versátil ferramenta analítica.

Vreeken e Houriet (1995), desenvolveram uma interface de membrana baseada na técnica MIMS que permitiu acoplar uma unidade de pirólise e um espectrômetro de massas do tipo "ion trap". A membrana utilizada foi de silicone. O sistema permitiu monitorar a pirólise sob condições atmosféricas em diferentes ambientes.

Wong e Cooks (1995), utilizaram um espectrômetro de massas do tipo "ion-trap" equipado com uma interface membrana capilar/"jet separator" para a detecção direta de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis em soluções aquosas. A parte externa da membrana foi purgada com hélio, sendo os compostos que permearam a membrana transportados pneumaticamente para o espectrômetro de massas por meio de um separador tipo "jet", o qual atuou como mecanismo de enriquecimento adicional. Foram estudadas ainda a eficiência e características de resposta de membranas de silicone não porosas e de polipropileno micro porosas. As membranas micro porosas permitiram a passagem de quantidade suficiente de água, a qual pode ser usada como um gás reagente para ionização química. Os dois tipos de membrana testadas mostraram resultados semelhantes, e nos experimentos não foi detectado efeito de matriz na resposta das análises.

Leth e Lauritsen (1995), demonstraram um novo processo para o desenvolvimento da técnica MIMS, o qual permite que compostos orgânicos semi-voláteis sejam pré-concentrados dentro da membrana, antes de serem termicamente liberados para a fonte de íons. O método utiliza a técnica MIMS padrão com uma membrana tubular de silicone passando direto através da fonte de ionização do espectrômetro de massas. Um corte paralelo à membrana, permitiu que os elétrons do filamento continuamente bombardeassem a superfície da membrana. A membrana era mantida fria pelo fluxo contínuo de água ou amostra passando através de seu interior. Entretanto, durante uma pequena interrupção do fluxo, a membrana foi rapidamente aquecida pela radiação térmica do filamento e os compostos orgânicos dissolvidos na membrana, termicamente liberados para a fonte de íons. Um pico de dessorção foi obtido, e a área deste pico foi utilizada na quantificação de compostos semi-voláteis e hidrofóbicos, (ponto de ebulição acima de 200 °C) em soluções aquosas abaixo de sub-part-por-bilhão. Boa linearidade e desvio padrão de 5 % foram obtidos.

A grande maioria das medidas de compostos orgânicos em solução aquosas são feitas com membranas de silicone, isto devido ao grande enriquecimento da amostra alcançado para compostos hidrofóbicos, os quais dissolvem-se e difundem-se muito bem neste tipo de membrana. Recentes técnicas e tipos de membrana tais como: Teflon, PVC e Poliuretano (Maden e Hayward 1996), tem sido empregadas tomando a técnica MIMS cada vez mais eficiente e útil na análise de uma faixa cada vez mais ampla de compostos.

Cisper e colaboradores (1996), mostraram que compostos orgânicos semi-voláteis ou polares, podem ser determinados no ar por um método que consiste na conjunção de ionização por troca de carga e a técnica MIMS. Os experimentos foram realizados em um espectrômetro de massas do tipo "ion-trap" acoplado a

uma sonda com membrana tubular. Como reagente de troca de carga foi utilizado o oxigênio, que se difunde através da membrana.

O conhecimento dos possíveis efeitos de matriz é importante quando a técnica MIMS é utilizada com o propósito de quantificação do analito em matrizes complexas. Jelinck (1996), mostrou a importância do efeito de matriz de compostos não voláteis com alto peso molecular que não permeiam a membrana, mas afetam substancialmente as condições na solução e na superfície da membrana. Foi observado que o polietileno glicol adsorvido na superfície da membrana de silicone é capaz de baixar a velocidade de permeação do 1-octanol. A escolha de um processo de limpeza adequado diminui tal efeito. Foi sugerido que a adição de surfactantes à água pode ser um eficiente processo de limpeza.

Gordon e colaboradores (1996), avaliaram o monitoramento de poluentes tóxicos no ar, utilizando duas interfaces MIMS de amostragem direta de ar em tempo real. Os experimentos foram realizados em um espectrômetro de massas do tipo "Ion-Trap" nos modos de espectrometria de massas clássica e sequencial. A espectrometria de massas sequencial acoplada a técnica MIMS se mostrou específica e sensível para a caracterização de compostos individuais. Foram utilizadas interfaces de amostragem direta com membrana de silicone semi-permeável, hélio como gás de arraste, e uma fonte de ionização do tipo "glow discharge". Compostos orgânicos polares e não polares foram medidos à níveis de traços.

Beck e colaboradores (1996), utilizaram a técnica MIMS para a caracterização de compostos orgânicos halogenados produzidos por fungos *Bjerkandera adusta*. Foram obtidos, diretamente do meio de cultura, espectros através de EI e CI, e também espectros de massa sequencial. Através da análise direta da amostra, foram identificados novos produtos de bio-conversão e

confirmados dados da produção de ambos os metabólitos metoxi-benzaldeídos bromados e clorados. O perfil de crescimento em um meio de cultura definido mostrou que a produção de metabólitos secundários começa aproximadamente após 6 dias, e atinge sua concentração máxima (25-250 μM) após 15-20 dias. Apesar do atraso, a produção de metabólito secundário é paralela ao consumo de glicose, sendo vagarosamente interrompida quando toda a glicose é consumida. Os experimentos onde fluor- e bromo- 4-metoxi-benzaldeído foram adicionados ao meio mostraram após 8 dias a bio-transformação destes, em cloro-3-fluor-4-metoxi-benzaldeído e cloro-3-bromo-4-metoxi-benzaldeído, respectivamente. Nenhum produto diclorado foi encontrado, sugerindo que a halogenação ocorre somente na posição meta do 4 metoxi benzaldeído. Estes experimentos foram os primeiros a prover evidência direta do mecanismo de halogenação, onde o ataque enzimático ocorre diretamente no intermediário 4-metoxi-benzaldeído.

Avanços na técnica MIMS resultaram no desenvolvimento da técnica "Trap & Release-MIMS". Esta técnica foi utilizada por Lauritsen e Ketola (1997), para a determinação quantitativa de compostos orgânicos semi-voláteis em amostras reais. Observou-se que esta técnica é particularmente sensível para a análise de compostos relativamente polares. Por exemplo, o limite de detecção para o ácido acetil-salicílico e para o ácido fenoxi-acético é 100 vezes menor que quando comparado com a técnica MIMS convencional. Até mesmo cafeína, um composto de polaridade relativamente alta, pode somente ser detectada usando a técnica T&R-MIMS. Para demonstrar a eficiência da técnica, realizou-se a quantificação de cafeína em amostras de café e folhas de chá. Os resultados obtidos foram comparados àqueles obtidos utilizando-se a técnica HPLC, sendo obtida boa concordância.

Lauritsen e Lunding (1998), utilizaram substratos marcados com flúor e a técnica MIMS para testar a bioconversão potencial de fungos *Bjerkandera adusta*,

procurando a identificação da produção de novos compostos aromáticos halogenados. A presença de um átomo de flúor no anel aromático de possíveis precursores que levaram aos metabólitos bem conhecidos 3-cloro-4-metoxi-benzaldeído e 3,3-dicloro-4-metoxi-benzaldeído, não influenciam o metabolismo, e todos eles levam a uma mistura de cloro-fluor-metoxi-benzaldeídos. Entretanto, não foi possível produzir nenhum novo composto clorado. O sistema de halogenação aparentemente tem alta especificidade com relação ao substrato, o que torna impraticável o uso de fungos em produção biotecnológica de novos aromáticos halogenados.

1.4-Ionização de Compostos Voláteis

Antes de serem analisados por espectrometria de massas os compostos devem ser ionizados. Em conexão com a técnica MIMS, onde as amostras na maioria das vezes são compostos voláteis, duas técnicas de ionização são adequadas: EI e CI. Na ionização por impacto de elétrons (EI), as moléculas gasosas são bombardeadas com elétrons; na ionização química (CI), ionização ocorre por transferência de carga ou próton de um gás reagente. Ambas as técnicas tem suas vantagens e desvantagens.

1.4.1- Ionização por Impacto de Elétrons (EI)

Na análise de moléculas orgânicas por espectrometria de massas, a ionização primária é mais comumente alcançada por bombardeamento de elétrons, tipicamente a 70 eV, a partir de um filamento metálico quente. A pressão na fonte de ionização é mantida baixa ($< 10^{-4}$ torr) para prevenir colisões interpartículas, danos no filamento e descarga de corrente elétrica devido a alta aceleração potencial que é usada.

Os mecanismos mais comuns levam a formação de íons:

- (1)- mono carregados,
- (2)- duplamente carregados,
- (3)- íons criados por fragmentação de íons carregados,
- (4)- íons criados por rearranjo de átomos na molécula ionizada e posteriormente dissociados:



O espectro de massas é composto portanto, de todos os íons formados por diferentes processos.

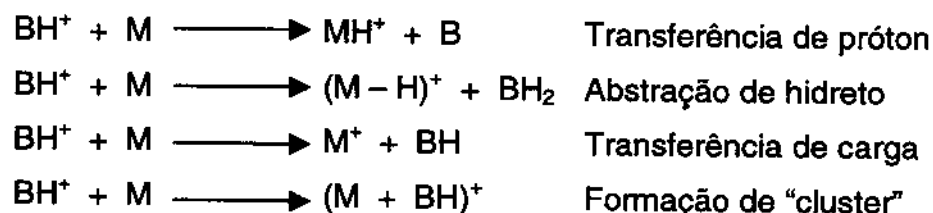
Em EI, o íon formado pela remoção de um elétron da molécula neutra (chamado de íon molecular), apresenta normalmente um alto nível de energia, e as vezes não sobrevive tempo suficiente ($\sim 10^{-4}$ seg), para ser analisado. Nestes casos, a informação mais importante sobre a massa molecular é perdida. A diminuição de energia do feixe de elétrons aumenta a intensidade relativa de íons moleculares, mas se este íon está ausente a 70 eV, também estará ausente por menor que seja a energia de ionização aplicada.

1.4.2- Ionização Química (CI)

Muson e Field (1966), introduziram a técnica de ionização química; a molécula sob estudo é ionizada, não diretamente por bombardeamento com elétron, mas por reação com um conjunto de íons produzidos a partir de um gás reagente apropriado. O gás reagente mais comumente usado é o metano. Nas

baixas pressões usualmente utilizadas em espectrometria de massas, o espectro de massas EI do metano consiste principalmente nos íons de m/z 16, 15, 14, 13, 12, 2, e 1. Com o aumento na pressão de metano, o espectro muda rapidamente, obtendo-se os seguintes íons de m/z 41, 29, e 17. Estes íons são provenientes de reações entre íons e moléculas de metano neutras.

Os íons formados (BH^+) reagem agora com as moléculas da amostra (M), por diferentes caminhos:



A transferência de próton é a reação mais comum e ocorrerá com alta eficiência sempre que a reação for exotérmica. Isto ocorre sempre que a afinidade protônica da amostra for maior que a afinidade protônica dos íons-reagente.

CAPÍTULO II

Capítulo II

OBJETIVO

Este presente estudo teve o objetivo de projetar e construir uma sonda de membrana convencional, para o desenvolvimento da técnica MIMS, proceder seu acoplamento a um espectrômetro de massas pentaquadrupolar e sua utilização na análise de vários VOCs em água.

Demonstrar a utilidade do acoplamento da técnica MIMS com a espectrometria de massas sequencial, e a utilização de espectros tridimensionais em análises completas, tanto qualitativa, quantitativa como também estrutural de VOCs em água.

A partir da técnica MIMS convencional, desenvolver duas técnicas derivadas: CT-MIMS ("Cold Trap Membrane Introduction Mass Spectrometry") e a técnica HS-MIMS ("Headspace MIMS"), e aplicá-las na análise de VOCs a nível de ppt, em diferentes matrizes ambientais.

Fez parte também dos objetivos deste trabalho o aprimoramento de uma fonte de ionização para o desenvolvimento da técnica "Trap & Release-MIMS" (T&R-MIMS) e aplicá-la juntamente com a técnica de ionização química na análise de compostos orgânicos semi-voláteis e voláteis polares.

CAPÍTULO III

Capítulo III

EXPERIMENTAL

III.1.-Sonda Convencional de Membrana

Na Figura 05-I é apresentado esquematicamente a sonda construída. O corpo da sonda (A) foi confeccionado com um tubo de aço inox de 1/2" de diâmetro e 40 cm de comprimento. A amostra circula internamente através de dois tubos de aço inox de 1/24" (B) conectados em um cilindro maciço (C) localizado na extremidade da sonda. Um poço hexagonal foi perfurado no cilindro (C) com a finalidade de permitir tanto uma boa superfície de contato da amostra com a membrana, como um escoamento relativamente uniforme, minimizando desta forma os efeitos de memória nas bordas, e o consequente alargamento dos picos no diagrama MIMS-SIM.

A fim de proporcionar um fluxo rápido da amostra, e assim minimizar efeitos de memória, a profundidade do corte hexagonal foi mínima, de aproximadamente 0,05 mm. O cilindro (C) foi conectado ao corpo da sonda através de rosca e a vedação feita por um anel tipo "o-ring". A membrana (D) [Silastic 500-3, 0,010" de espessura, Dow Corning Co.] foi fixada ao cilindro através de um suporte vazado (E) e seis parafusos. A circulação da amostra foi realizada à temperatura ambiente, através de uma bomba peristáltica de 8 rolamentos com um fluxo em torno de 3 mL/min. A Figura 05 II mostra o esquema utilizado na análise de fotodegradação de VOCs.

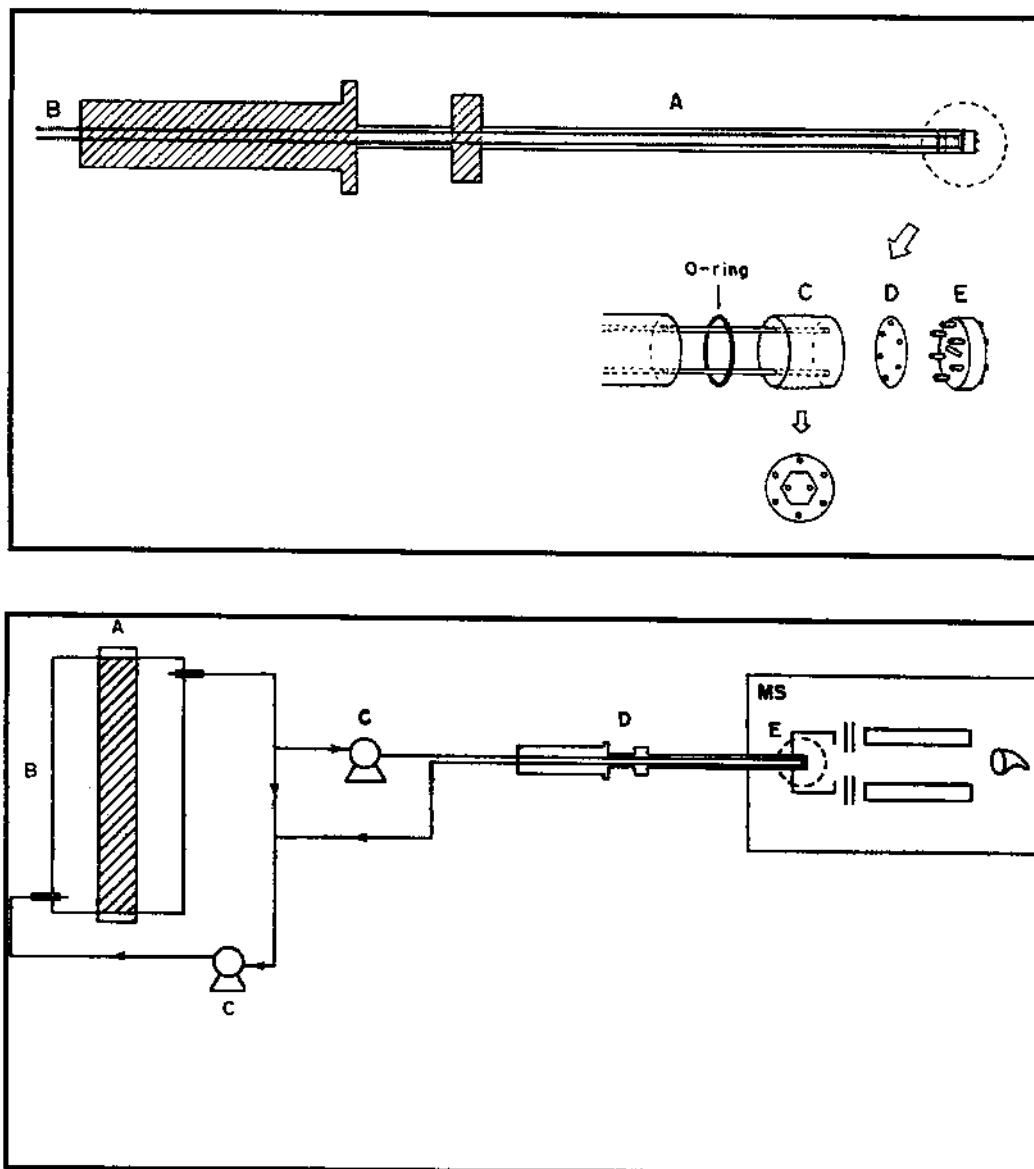


Figura 05- I- Representação esquemática da sonda de membrana onde se destacam: (A) corpo da sonda, (B) tubos de circulação da amostra, (C) cilindro de fixação da membrana, (D) membrana e (E) suporte vazado para a fixação da membrana, II- Sistema MIMS ligado ao fotoreactor composto por: (A) lâmpada UV, (B) fotoreactor, (C) bomba peristáltica, (D) sonda MIMS, (E) fonte de íons

III.1.1-Reagentes

Soluções padrões foram preparadas a partir de reagentes analíticos Merck ou Aldrich. As soluções estoque foram, em geral, preparadas na concentração de 20 mg/L em metanol, e as demais soluções para a construção da curva analítica obtidas a partir de diluições da solução estoque.

III.2- Espectrômetro de Massas Pentaquadrupolar

A sonda foi conectada ao Espectrômetro de Massas EXTREL Pentaquadrupolar, (Juliano e colaboradores 1996) (Figura 06), o qual é constituído de três quadrupolos de varredura ou analisadores de massa (Q1, Q3 e Q5) e dois quadrupolos do tipo "rf-only" (Q2 e Q4), os quais podem ser utilizados como câmaras de dissociação de íons, ou no estudo de reações íon/molécula (Eberlin 1997). A fonte de íons permite ionização tanto por impacto de elétrons (EI) como por ionização química (CI).

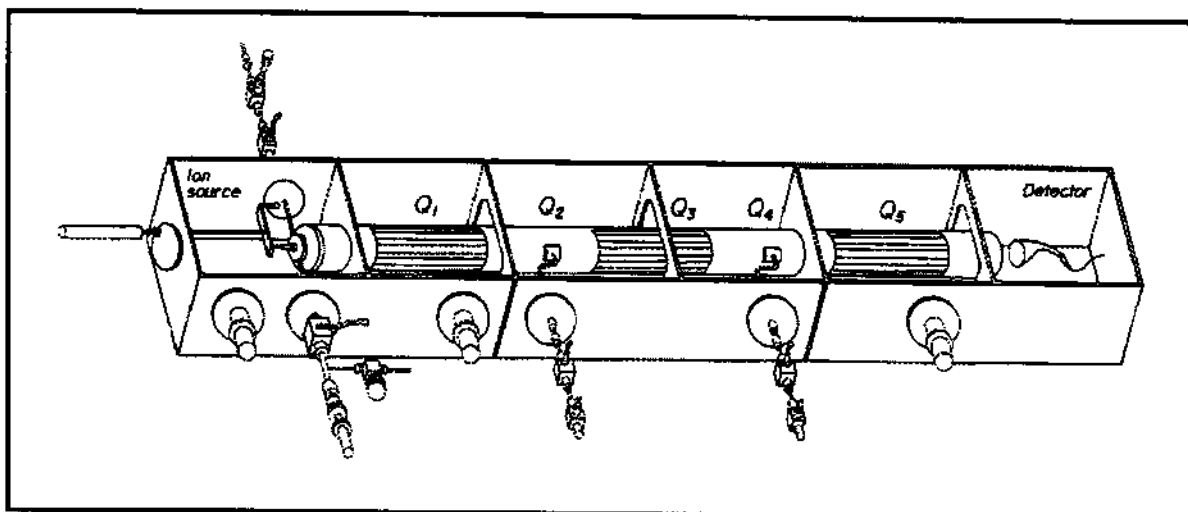


Figura 06: Espectrômetro de massas Extrel pentaquadrupolar, com seus três quadrupolos de varredura (Q1, Q3 e Q5) e duas câmaras de dissociação ou reação (Q2 e Q4), e a disposição da sonda de membrana na fonte de ionização do equipamento.

III.3- Técnica CT-MIMS

Para o desenvolvimento da técnica CT-MIMS, foi projetado e construído um novo modelo de sonda de membrana, no qual um “trap” é acoplado. O novo modelo desenvolvido é mostrado na Figura 07.

A circulação da amostra até a membrana ocorre através de tubos de aço inox de 1/24” (A), os quais são conectados a um cilindro maciço (B), no qual está localizado a membrana. Este cilindro é composto de duas partes conectadas através de um conjunto de seis parafusos, enquanto que a sonda é conectada ao “trap” por um outro tubo de aço inox de 1/4” (C).

O “trap” desenvolvido para esta nova técnica foi construído com tubo de aço inox com diâmetro de 1/4”. Este foi localizado entre a sonda de membrana e a fonte do espectrômetro de massas, sendo que um sistema de aquecimento rápido foi a ele conectado (Figura 07). O formato em U evita o uso de solda e possíveis vazamentos que poderiam ocorrer quando o “trap” fosse resfriado e aquecido. Para o aquecimento do “trap” a própria resistência elétrica do tubo foi utilizada.

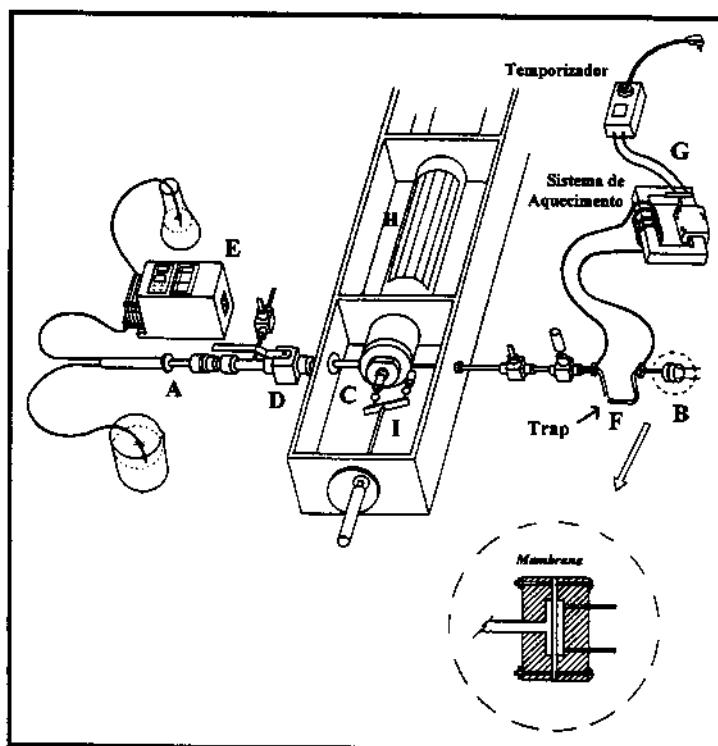


Figura 07: Diagrama do Sistema CT-MIMS e o arranjo utilizado para comparar sua performance com a do Sistema MIMS convencional.

III.3.1-Utilização do “cryotrap” para Análises de VOCs.

Para testar a eficiência da técnica desenvolvida, foram feitas diversas análises utilizando como amostras soluções de compostos orgânicos em concentrações conhecidas.

Procedimento: As análises foram realizadas da seguinte maneira: com o auxílio de uma bomba peristáltica, a amostra é bombeada pela sonda de membrana com vazão de aproximadamente 3 mL/min. O composto orgânico, que é permeável à membrana, passa então através da mesma e chega ao “trap” que

está imerso em um banho de nitrogênio líquido, à temperatura de aproximadamente -198°C , sendo ali condensado. Esta etapa é realizada durante um determinado tempo à fluxo constante. O nitrogênio líquido é então retirado e o "trap" aquecido rapidamente (aquecimento balístico). O composto sofre então rápida vaporização, sendo transferido para o espectrômetro de massas, onde é analisado.

III.4- Sistema HS-MIMS.

O sistema HS-MIMS (headspace MIMS) (Figura 08), foi desenvolvido para a análise de matrizes sólidas, principalmente solos. A amostra é colocada em um reservatório de aço inox, o qual é conectado a um cilindro maciço (D), onde está posicionada a membrana (C). Este cilindro é composto de duas partes conectadas através de um conjunto de seis parafusos. A sonda é conectada ao espectrômetro de massas por um tubo de aço inox de $\frac{1}{4}$ ".

O reservatório é inserido dentro de um forno (A) que foi construído em alumínio. Este forno tem sua temperatura controlada por um sistema controlador de temperatura CAL 3200 (G), conectado ao forno por um sistema de quatro resistências (B), e um termopar (E).

A amostra é então inserida no reservatório e aquecida por um intervalo de tempo determinado. Após este aquecimento, a válvula (F) é aberta e os compostos que migraram através da membrana e se acumularam na região do headspace (H), são liberados para o interior do espectrômetro de massas, sendo ionizados e analisados.

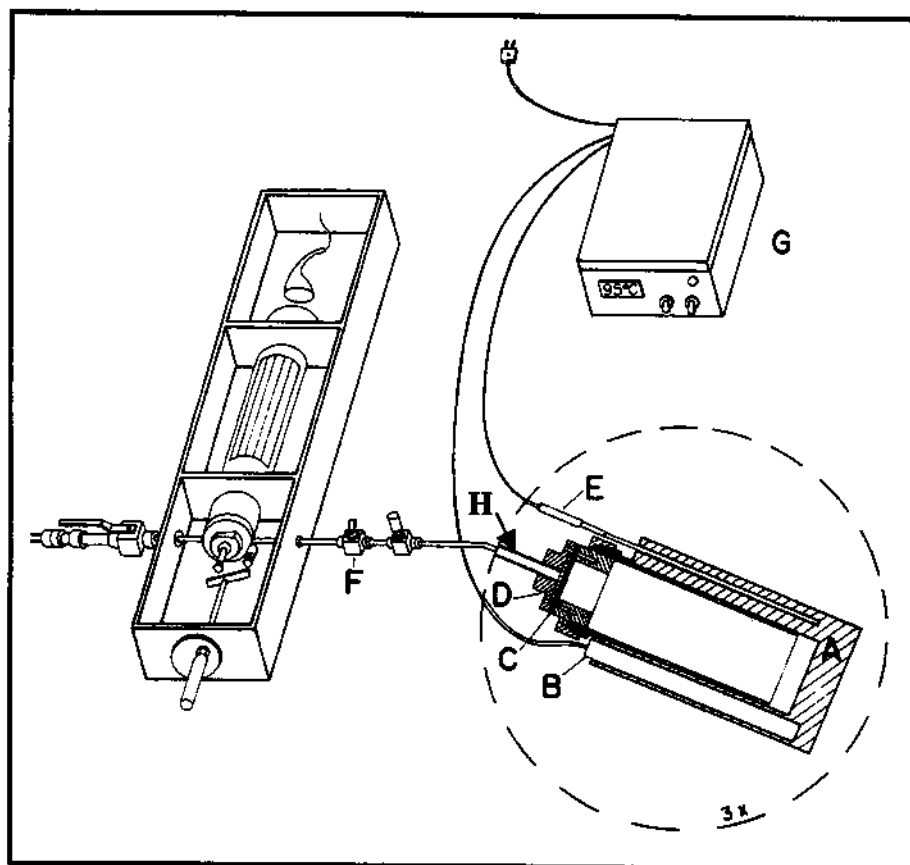


Figura 08: Representação esquemática do sistema HS-MIMS onde se destacam: (A) forno, (B) sistema de resistências, (C) membrana, (D) cilindro de fixação da membrana, (E) termopar, (F) válvula que permite a passagem do analito, (G) sistema de aquecimento e controlador de temperatura e (H) headspace.

III.5- Aperfeiçoamento de uma Fonte de Ionização do Tipo T&R-MIMS

A Figura 09 mostra um diagrama simplificado do sistema "Trap & Release"-MIMS conectado à nova fonte de ionização desenvolvida. Uma membrana tubular de silicone foi montada entre tubos de aço inox com 1/16" de diâmetro, utilizados

no bombeamento da amostra. A membrana de silicone é localizada lateralmente à fonte de ionização. O feixe de elétrons provenientes do filamento atingem a membrana através de um corte paralelo, de maneira que uma das faces em todo seu comprimento seja atingido.

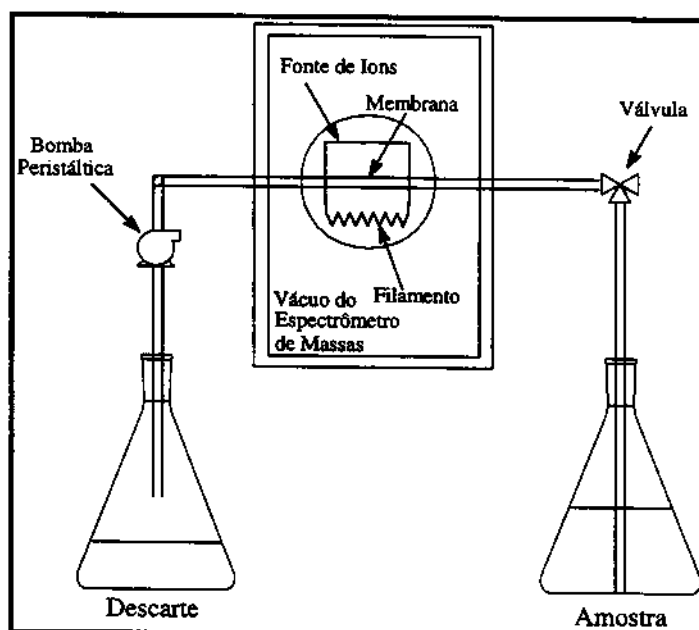


Figura 09: Esquema do novo sistema para o desenvolvimento da técnica T&R-MIMS

Os experimentos para testar a eficiência da nova fonte de ionização foram realizados em espectrômetro de massas monoquadrupolar Balzers TPG 251. Para os testes, foram utilizados diferentes compostos orgânicos com alta polaridade e alto ponto de ebulição (Tabela 01).

Tabela 01: Ponto de ebulição, tempo de amostragem e aquecimento para compostos analisados pela técnica T&R-MIMS

Composto	Ponto de ebulição (°C)	Tempo de Amostragem (min)	Tempo de Aquecimento (min)
2-Cloro fenol	175-176	10	1.5
2,4-Dicloro fenol	209-210	10	1.5
Pentacloro fenol	310	10	1.5
Cafeína	—	20	2

Procedimento: Com o auxílio de uma bomba peristáltica, mantém-se por um determinado período de tempo, o fluxo da amostra através da membrana (Tabela 1). O fluxo da amostra é então interrompido por um intervalo que varia de acordo com a amostra (Tabela 1). Com a interrupção da passagem da amostra líquida, a superfície externa da membrana é aquecida e os compostos que estavam desorvidos na mesma são então liberados, ou seja, evaporam e são ionizados e analisados por espectrometria de massas. Neste experimento foi escolhida a cafeína para que se pudesse fazer uma comparação com métodos desenvolvidos anteriormente e com isso obter uma melhor avaliação da eficiência da técnica.

CAPÍTULO IV

Capítulo IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1-Sistema MIMS Convencional

IV.1.1-Reprodutibilidade e Linearidade

A Figura 10a apresenta os resultados de injeções consecutivas de amostras de nitrobenzeno em concentrações de 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,5; 0,4; 0,3 e 0,2 ppm intercalados com injeções de água destilada em intervalos aproximados de 5 minutos. O sinal do analito foi obtido através do software SIMTIM (Juliano e colaboradores 1996) para monitoramento de íon seletivo. O íon monitorado foi o de m/z 77, escolhido por ser o mais intenso no espectro de massas EI a 70 eV do nitrobenzeno (McLafferty e Stauffer 1989).

Os resultados obtidos exemplificam a alta reprodutibilidade e linearidade da análise. Além disto, a boa simetria dos sinais mostra que os cuidados tomados na confecção da sonda levaram a uma redução acentuada nos efeitos de memória, e a consequente minimização das caudas (tempo de recuperação) normalmente apresentadas pelos picos obtidos através da técnica MIMS (Kotiaho e colaboradores 1991). Excelentes resultados foram também obtidos para soluções de alguns VOCs clorados e sulfetos. Por exemplo, após a construção de curvas analíticas (Figura 10b), obteve-se os seguintes resultados para soluções de cloreto de metileno e etil metil sulfeto: inclinação, 15,2 e 15,4; intercepto, 0,05 e - 9,85; desvio padrão, 0,14 e 0,49 e número de pontos $n = 7$ e 5, e coeficiente de correlação 0,9998 e 0,9999, respectivamente. Nestes casos, limites de detecção na ordem de 1ppb (clorados) e 10 ppb (sulfetos) foram obtidos.

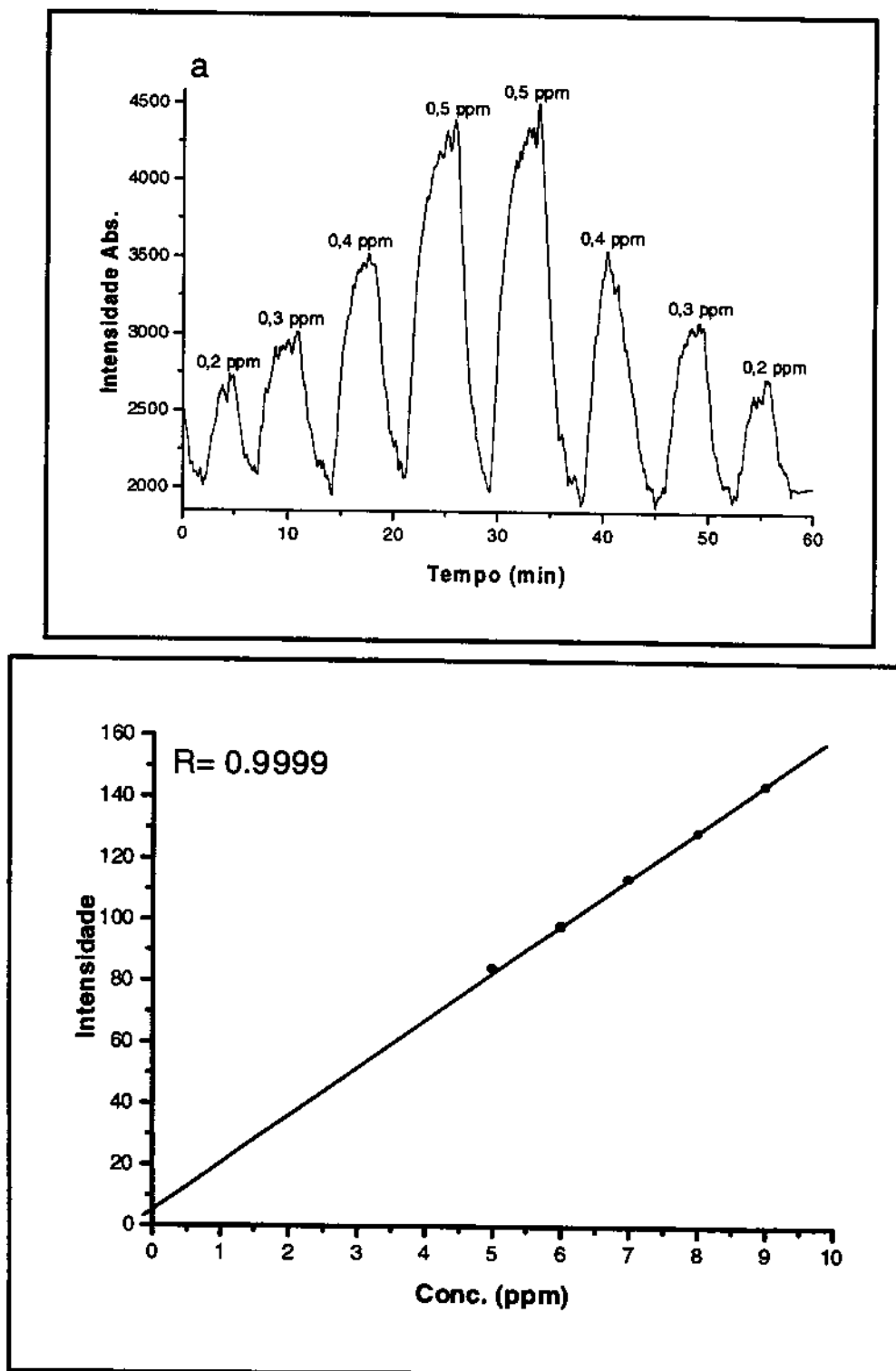


Figura 10 : a)- Sinal obtido através do monitoramento seletivo do íon de m/z 77 e injeções sucessivas de soluções aquosas de nitrobenzeno intercaladas com água destilada, b)- Curva analítica para o metil etil sulfeto.

Os Limites de detecção da técnica serão apresentados na Tabela 03, quando discutirmos os resultados da técnica CT-MIMS.

IV.1.2- EI-MIMS

Análise de BTX (Benzeno, Tolueno e Xileno)¹: A utilização da técnica EI-MIMS (ionização por impacto de elétrons) para a análise multi-componente requer que cada componente da mistura apresente um íon peculiar em seu espectro de massas, o qual pode então ser utilizado no monitoramento do tipo íon seletivo (SIM). A Figura 11a mostra o espectro de massas (faixa de varredura de m/z 70 a 120) de uma solução agora a 20 mg/L de benzeno, tolueno e xileno (BTX), introduzida no espectrômetro com o auxílio da sonda de membrana. Os VOCs classificados como BTX constituem contaminantes importantes e a determinação de seus teores é muito comum em análises ambientais. Consultando-se os espectros de massas destes compostos (McLafferty e Stauffer 1989), nota-se que os íons de m/z 91 e m/z 77 são comuns ao tolueno e xileno. Enquanto isto, os íons de m/z 78, m/z 92 e m/z 106, apesar de não serem os mais intensos, são praticamente únicos nos respectivos espectros de benzeno, tolueno e xileno, e podem portanto ser utilizados no monitoramento. Percebe-se também diferenças significativas nas intensidades relativas destes sinais (Figura 11a).

A Figura 12 mostra a curva analítica obtida para soluções de BTX em diferentes concentrações utilizando EI-MIMS e o monitoramento através dos íons descritos acima. Nota-se novamente a alta linearidade do gráfico obtido na análise e uma sensibilidade maior para o benzeno (maior coeficiente angular) em comparação ao tolueno e xileno, efeito este esperado pelas diferenças de

¹Foi utilizado na análise o *p*-xileno, embora a grande similaridade dos espectros de massas destes compostos permite que a curva analítica obtida seja utilizada para a determinação do teor total de xilenos.

intensidade apresentadas pelos íons selecionados (Figura 11a). Mesmo assim, foi possível alcançar ótimos limites de detecção para os três componentes, na ordem de 1 ppb.

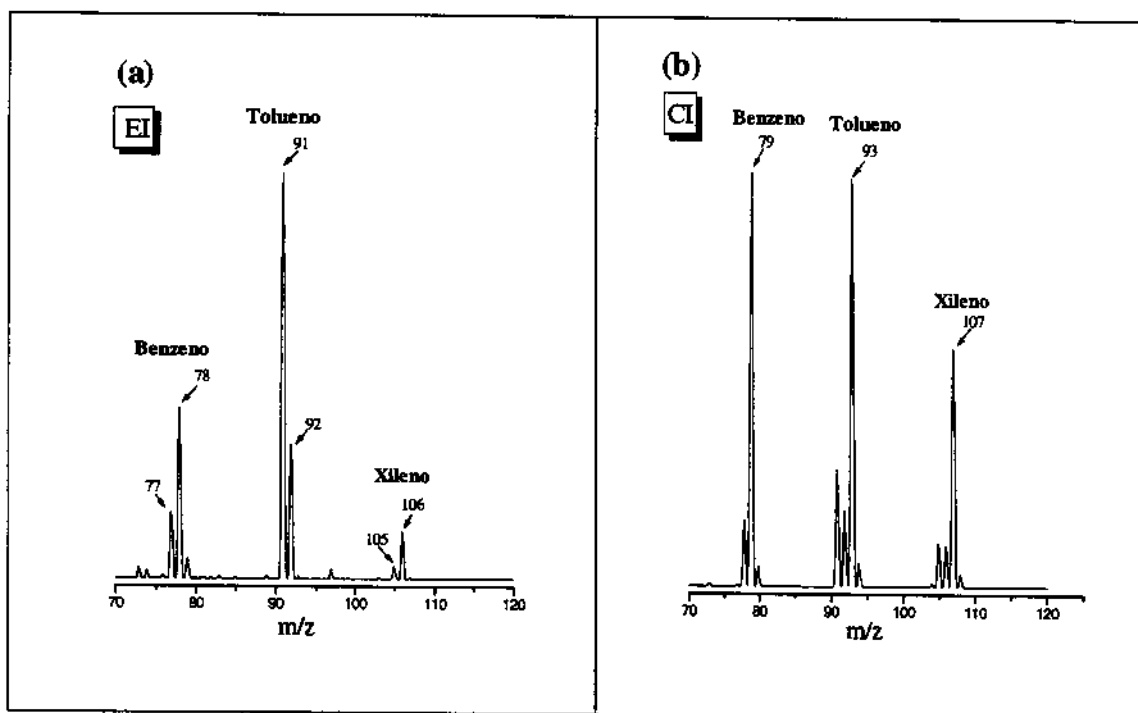


Figura 11: Espectro de (a)- EI-MIMS e (b)-CI-MIMS de uma solução aquosa de BTX.

IV.1.3- CI-MIMS

Melhores resultados em análises multicomponentes são, porém, normalmente obtidos quando se utiliza a técnica CI-MIMS, na qual se emprega a ionização química (CI) (Chapman 1993). Esta técnica mais suave de ionização elimina ou minimiza bastante a ocorrência de dissociação dos íons formados e uma possível sobreposição de fragmentos iônicos. A formação preferencial de um íon para cada componente simplifica também a análise da composição da mistura. Estas características podem ser notadas na Figura 11b, que apresenta o

espectro CI-MIMS (gás reagente metano) da mesma solução equimolar de BTX. Nota-se claramente a formação intensa de íons correspondentes aos componentes protonados (m/z 79, 93 e 107). Desta forma, elimina-se a sobreposição de íons e obtém-se sensibilidades semelhantes para os três componentes. A técnica CI-MIMS também possibilitou que limites de detecção em torno de 1 ppb fossem atingidos para os três componentes.

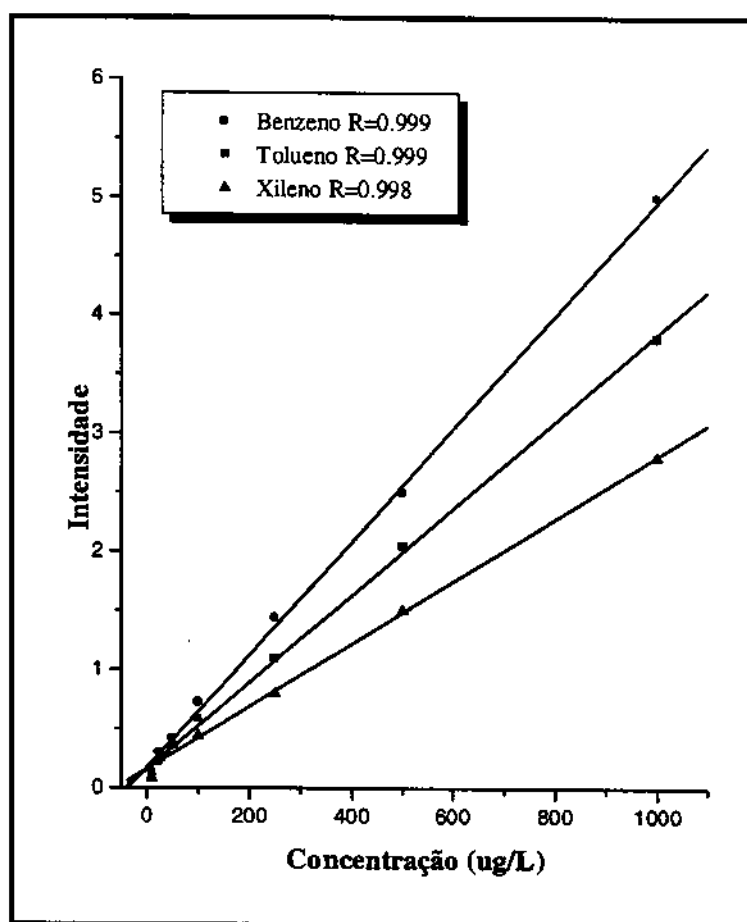


Figura 12: Curvas analíticas obtidas pela técnica EI-MIMS para soluções de BTX. Benzeno : $a = 0.17$, $b = 0.004$; Tolueno: $a = 0.16$, $b = 0.004$; Xileno: $a = 0.16$, $b = 0.003$.

IV.1.4- CI-MIMS/MS

Apesar de simplificar muito o espectro, a ionização química elimina, porém, as informações estruturais dos componentes que, no modo EI, são obtidas através da análise dos fragmentos iônicos gerados. Esta limitação pode, entretanto, ser resolvida pela aplicação da espectrometria de massas sequencial (Bush e colaboradores 1989), através da seleção consecutiva das moléculas protonadas, e sua posterior dissociação induzida por colisão (CID) (Bush e colaboradores 1989). Esta técnica foi então utilizada para a amostra de BTX empregando-se o espectrômetro pentaquadrupolar (Figura 06) e o resultado é apresentado no espectro MS/MS tridimensional 3D da Figura 13a.

As moléculas protonadas foram selecionadas sucessivamente pelo primeiro quadrupolo (Q1), e então dissociadas através de colisões de 10 eV de energia com argônio em Q2, sendo a detecção dos fragmentos executada por Q3. Os quadrupolos Q4 e Q5 foram mantidos no modo "rf-only", o que possibilita a focalização e passagem direta de todos os íons. A varredura simultânea de Q1 e Q3 executada através do software TRID (Juliano e colaboradores 1996) permite que as moléculas protonadas de todos os componentes da mistura, com seus respectivos produtos de dissociação, sejam apresentados em um único espectro.

O espectro tridimensional exemplifica a grande utilidade analítica da técnica CI-MIMS/MS. A ionização química produz um íon bastante intenso (a molécula protonada) para cada um dos componentes da mistura de BTX, o que permite uma análise qualitativa simples e direta da mistura. Devido à varredura simultânea, estes íons foram detectados quando a mesma razão m/z foi selecionada em ambos os quadrupolos de varredura, ou seja $m/z(Q1) = m/z(Q3)$, condição esta que define a diagonal representada pela linha tracejada no espectro 3D (Figura 13a). Informações estruturais dos componentes da mistura são obtidos no espectro tridimensional pela análise dos fragmentos formados ao longo do eixo horizontal (Q3). Para uma melhor visualização dos resultados, os espectros de dissociação MS^2 bidimensionais de cada um dos íons precursores

foram extraídos (Juliano e colaboradores 1996) do espectro tridimensional ao longo do eixo horizontal Q3 (Figuras 13b-d).

Nota-se que as moléculas protonadas apresentam dissociações bastante características e ricas do ponto de vista estrutural. Benzeno protonado (m/z 79, Figura 13d) dissocia-se unicamente pela perda de hidrogênio molecular (H_2) formando provavelmente o cátion fenila (Ph^+ , m/z 77). Já o derivado metilado, ou seja o tolueno protonado (m/z 93, Figura 13c) perde H_2 (m/z 91) mas também metano (m/z 77) devido ao substituinte metila, enquanto que o derivado dimetilado *para*-xileno protonado (m/z 107, Figura 13b) perde H_2 (m/z 105), metano (m/z 91) e também eteno (m/z 79).

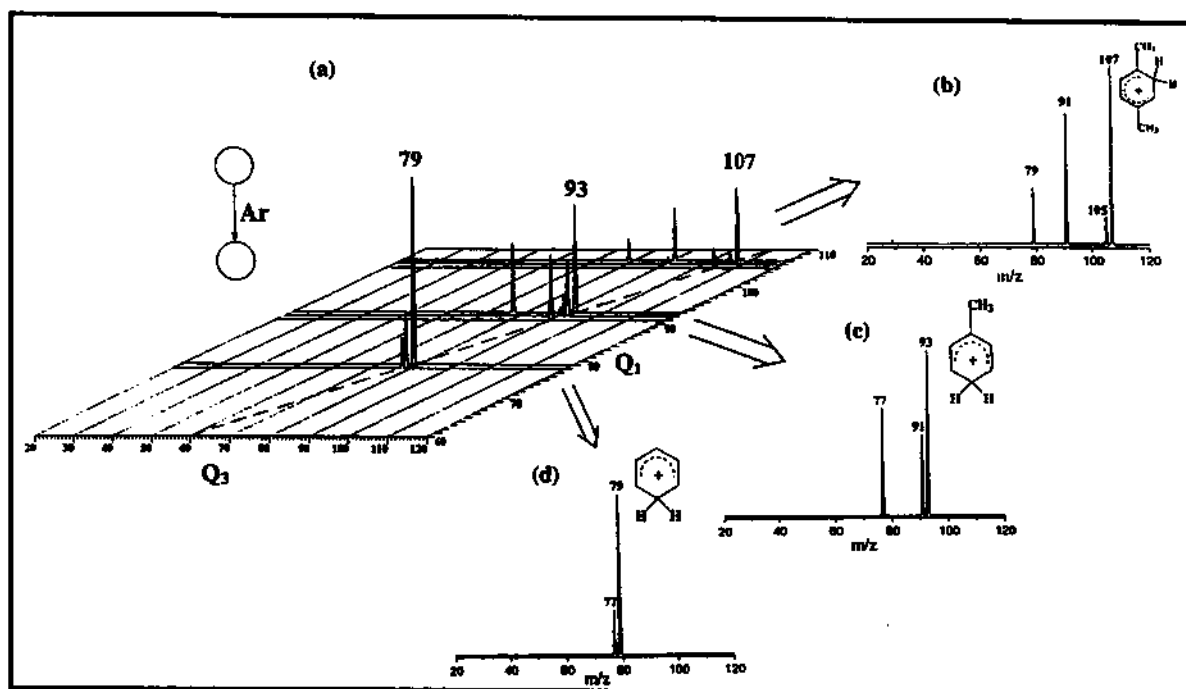


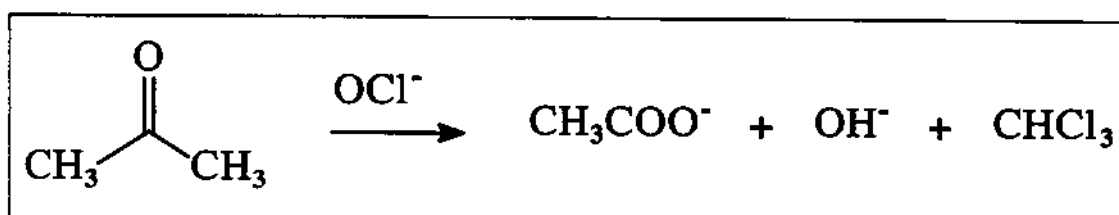
Figura 13: (a)- Espectro CI-MIMS/MS tridimensional obtido para uma solução aquosa de BTX. As moléculas protonadas de cada um dos componentes da mistura aparecem ao longo da linha tracejada [m/z (Q1) = m/z (Q3)], enquanto seus produtos de dissociação correspondentes são observados ao longo do eixo horizontal (Q3). Espectros CI-MIMS/MS bidimensionais dos íons precursores em (b)- m/z 107, (c)- m/z 93 e (d)- m/z 79, extraídos do espectro 3D ao longo do eixo Q3.

Visto que as moléculas protonadas sofrem dissociações em extensões bastante distintas (Figura 13), não é possível proceder uma análise quantitativa direta a partir das suas intensidades apresentadas no espectro tridimensional. O efeito da dissociação pode ser cancelado, porém, através da projeção do espectro 3D contra o eixo y (Q1). A projeção (Juliano e colaboradores 1996) reconstrói o espectro CI-MIMS/MS 2D através da soma das intensidades de cada um dos íons precursores com aquelas de seus respectivos fragmentos iônicos. Este procedimento, aplicado ao espectro da Figura 13a, resultou em um espectro (não apresentado) bastante semelhante àquele apresentado na Figura 14b, o qual pode então ser utilizado para uma análise quantitativa.

IV.1.4-Monitoramento de Reações

Várias reações orgânicas, de importância sintética ou industrial, ocorrem em meio aquoso (Li e Chang1997), onde muitas são favorecidas ou catalizadas. A técnica MIMS se mostra, então, muito promissora no monitoramento e estudos de mecanismo destas reações.

Como já mencionado, as características únicas da técnica MIMS permitem o monitoramento "on-line" contínuo e estudos cinéticos de reações que ocorrem em meio aquoso, e que envolvem compostos orgânicos de baixa polaridade e peso molecular. A Figura 14 exemplifica o monitoramento pela técnica MIMS de uma reação orgânica clássica na qual acetona é transformada em clorofórmio pela ação do hipoclorito de sódio, conhecida como reação halofórmica (Wagner e Zook 1963) (Equação 1).



(Equação 1)

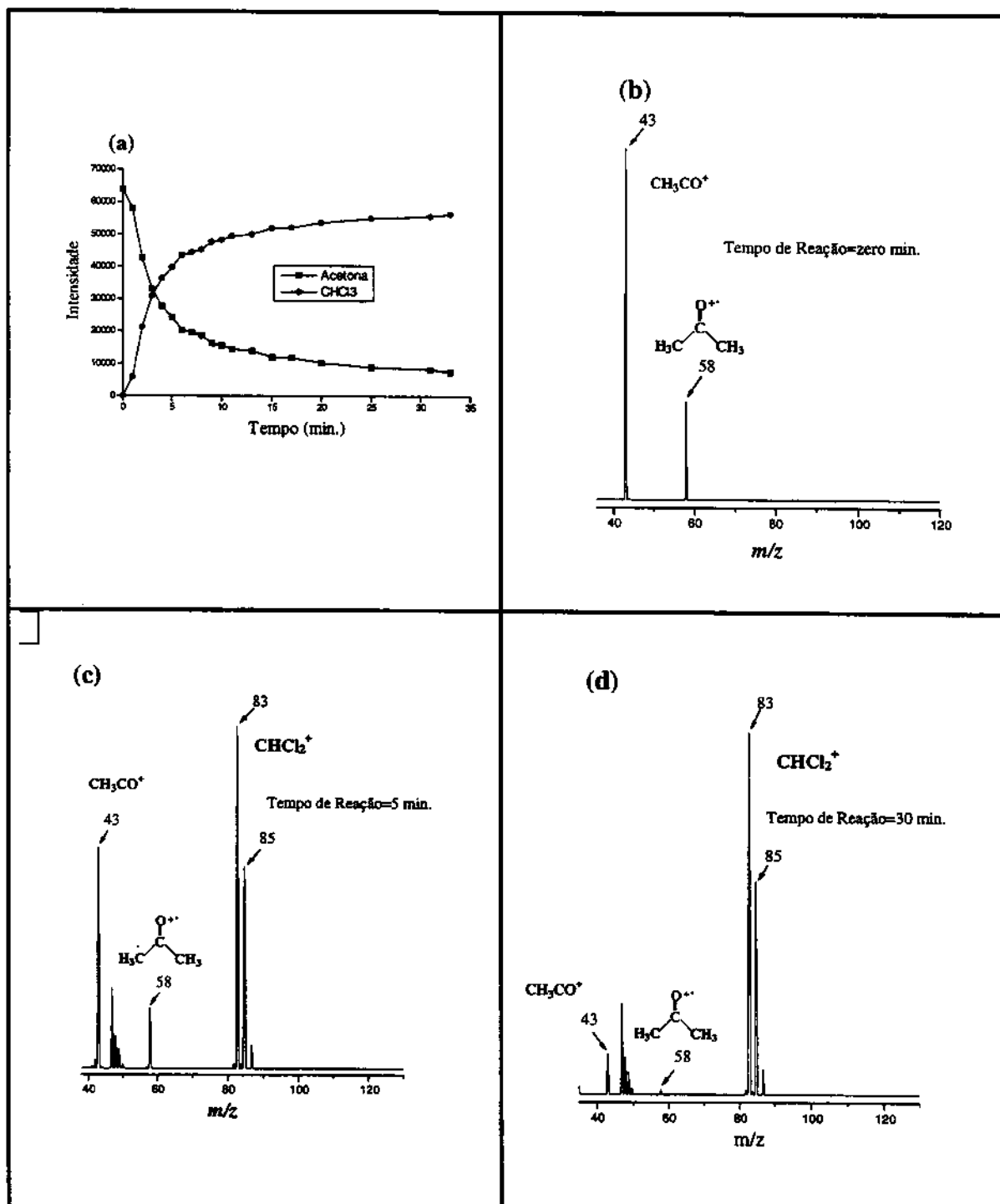


Figura 14: (a)- Monitoramento contínuo do tipo íon seletivo (SIM) mostrando o consumo de acetona e formação de clorofórmio através da técnica EI-MIMS. Espectro EI-MIMS obtido no tempo (b)- zero e após (c)- 5 min e (d)- 30 min. de reação.

No início do experimento, a solução aquosa continha apenas acetona e uma pequena fração desta era bombeada através da sonda de membrana, retornando ao frasco reacional. No tempo zero, o espectro de massas mostra os sinais em m/z 43 e 58 característicos da acetona (Figura 14b). Com a adição da solução de hipoclorito de sódio, a reação tem início, e após 5 minutos nota-se no espectro MIMS (Figura 14c) uma transformação parcial de acetona em clorofórmio (íons em m/z 83 e 47). Após 30 minutos de reação (Figura 14d), um alto grau de transformação é atingido e os sinais do clorofórmio predominam no espectro. A Figura 14a mostra o gráfico no qual a evolução das concentrações de acetona (íon em m/z 43) e clorofórmio (íon em m/z 83) foi acompanhada através de monitoramento de íon seletivo.

IV.1.6- Análise de Disulfeto de Carbono em Urina

Disulfeto de Carbono (CS_2) é um importante solvente químico utilizado na indústria de celofane, fungicidas e herbicidas (Moorman e colaboradores 1998). A cinética de ação e a eliminação do CS_2 é caracterizada por uma simples dose ou exposição ao composto. Estudos realizados em grupo de ratos, mostraram que a ação do CS_2 na corrente sanguínea é rápida, tendo tempo de meia vida de 6-9 min. A eliminação também é relativamente rápida, com tempo de meia vida de 41-77 min.

Estudos realizados em mulheres em idade de menopausa mostraram que a exposição crônica ao CS_2 pode causar dores de cabeça com maior frequência, ganho de peso e perda de libido, além de baixar a concentração de progesterona. (Pielezek 1998). O CS_2 também pode ser encontrado no organismo humano como metabólito de defensivos agrícolas em pessoas que trabalham em lavouras, assim, pode-se provar a contaminação destes indivíduos através da detecção de CS_2 em seus fluídos biológicos.

A técnica MIMS foi utilizada, portanto, na análise de disulfeto de carbono tendo urina como matriz. Os experimentos foram realizados para verificar a linearidade, reprodutibilidade e possíveis efeito de matriz. Os testes mostraram que o CS₂ permeia facilmente a membrana, sendo o sinal de m/z 79 escolhido para o monitoramento.

A Figura 15a mostra os sinais obtidos para as soluções testadas e a Figura 15b mostra a curva analítica obtida a partir dos dados da Figura 15a. O coeficiente de correlação, $R= 0.9998$, mostra a boa linearidade dos resultados para este tipo de análise. Através da Figura 15a pode ser observado também que praticamente não existe efeito de memória, uma vez que o “recovery time” é bastante curto, e o sinal cai rapidamente para a linha base quando se faz a limpeza da linha com água destilada. O tempo de resposta foi em torno de 2 min.

A reprodutibilidade do sistema e possíveis efeitos de matriz também foram testados. A Figura 16a mostra um sistema bastante reprodutível, verificado após três injeções sucessivas de solução na concentração de 5 ppm de CS₂. Também não se verificou efeito de matriz, como mostra a Figura 16b. Além disso o tempo de resposta para a análise é muito rápido não excedendo a 2 min., mesmo quando os testes são realizados em matriz biológica (urina).

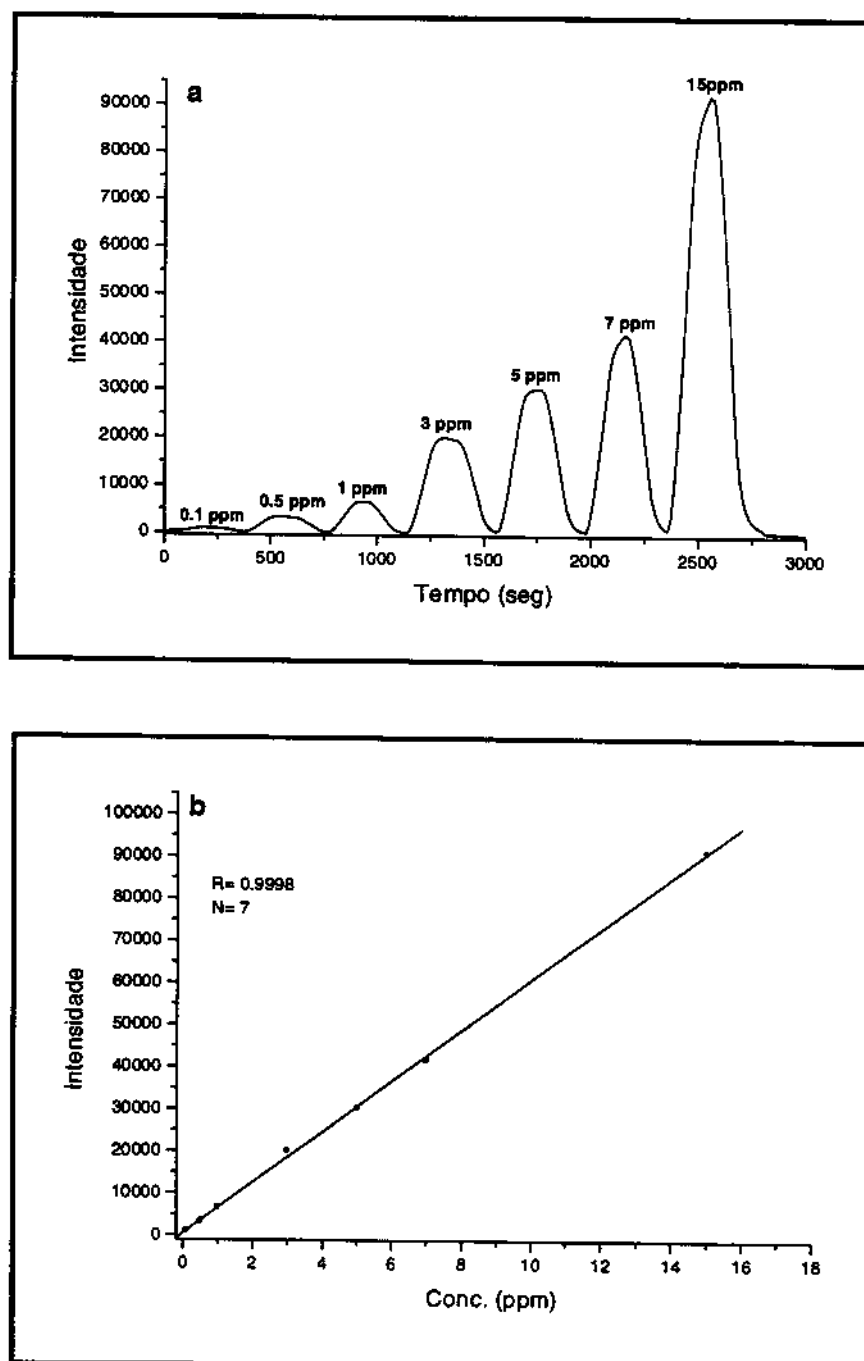


Figura 15: (a)- Sinais obtidos após sucessivas injeções de solução de CS_2 em diferentes concentrações, (b)- Curva analítica obtida a partir da intensidade medida na Figura 15a.

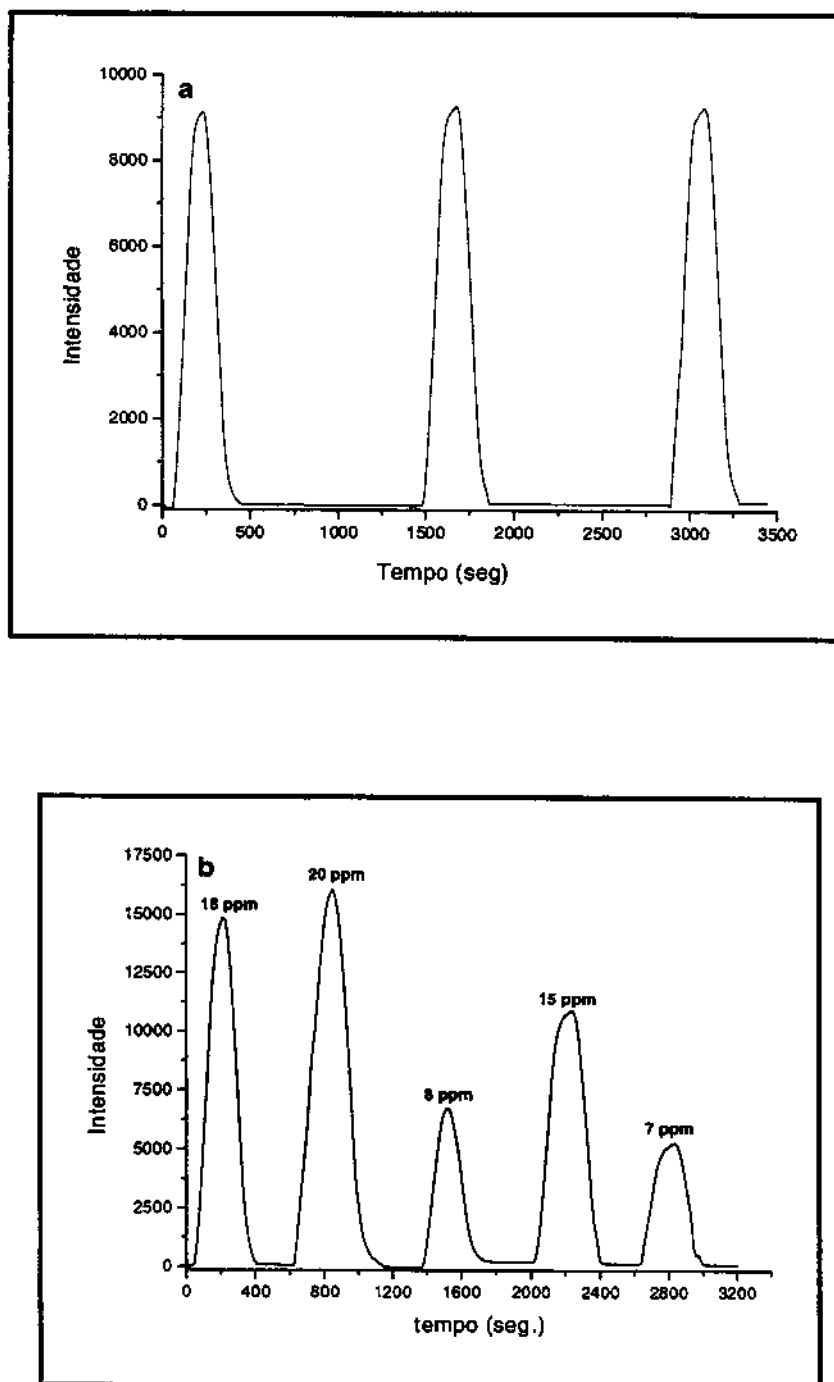


Figura 16: (a)- Sinal obtido por MIMS-SIM após sucessivas injeções de Solução 5 ppm de CS_2 , **(b)-** Sinal MIMS-SIM obtido contaminando urina com diferentes quantidades de CS_2 .

IV.1.7-Monitoramento “on line” da Degradação Fotocatalítica de Tricloroetileno e Fenol

Neste estudo foi realizada a comparação pela técnica MIMS, da degradação de três processos fotocatalíticos quanto ao poder em degradar fenol e o TCE (Figura 5-II).

A destruição do fenol e do tricloro etileno foi monitorada por MIMS-SIM. Para o fenol foi escolhido o seu íon molecular de m/z 94; para o TCE, o fragmento mais abundante de m/z 95. O produto da mineralização da destruição destes compostos, o CO_2 , também foi monitorado pelo seu íon molecular de m/z 44.

Na Figura 17 pode-se observar que o fenol é quase totalmente destruído após 8 minutos de tratamento com oxalato de ferro(II)/ H_2O_2 /UV (Figura 17a) e após 6 min com tratamento com reagente de Fenton/UV (Figura 17b). Para o tratamento com TiO_2 /UV, entretanto, o fenol é destruído bem mais lentamente, após 10 minutos de irradiação (Figura 17c). Os experimentos mostraram que o fenol é totalmente destruído (100%) pelos dois primeiros tratamentos, mas somente parcialmente (32%) com TiO_2 /UV.

Os três processos fotocatalíticos foram também utilizados na degradação do TCE (Figura 18). Após 7 minutos de irradiação, o TCE é totalmente destruído pelo oxalato de ferro(II)/ H_2O_2 /UV; mas somente parcialmente degradado por reagente de Fenton (aproximadamente 65%); e por TiO_2 /UV (aproximadamente 40%). Os diferentes poderes de degradação dos três processos fotocatalíticos podem ser claramente notados quando medimos tempos de meia-vida ($t_{1/2}$, Tabela 02).

Para os três processos, o gráfico $\log C$ vs. tempo mostra correlações lineares indicando cinética de primeira ordem. Para estes gráficos, o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) dos contaminantes químicos foi calculado (Tabela 02). Para facilitar a comparação, a Tabela 02 também mostra a porcentagem de degradação e mineralização após 15 minutos de irradiação. A degradação foi

calculada a partir dos dados de MIMS e a mineralização a partir de análise de TOC — carbono orgânico total, na qual além dos compostos de interesse, a degradação dos produtos intermediários também é detectada.

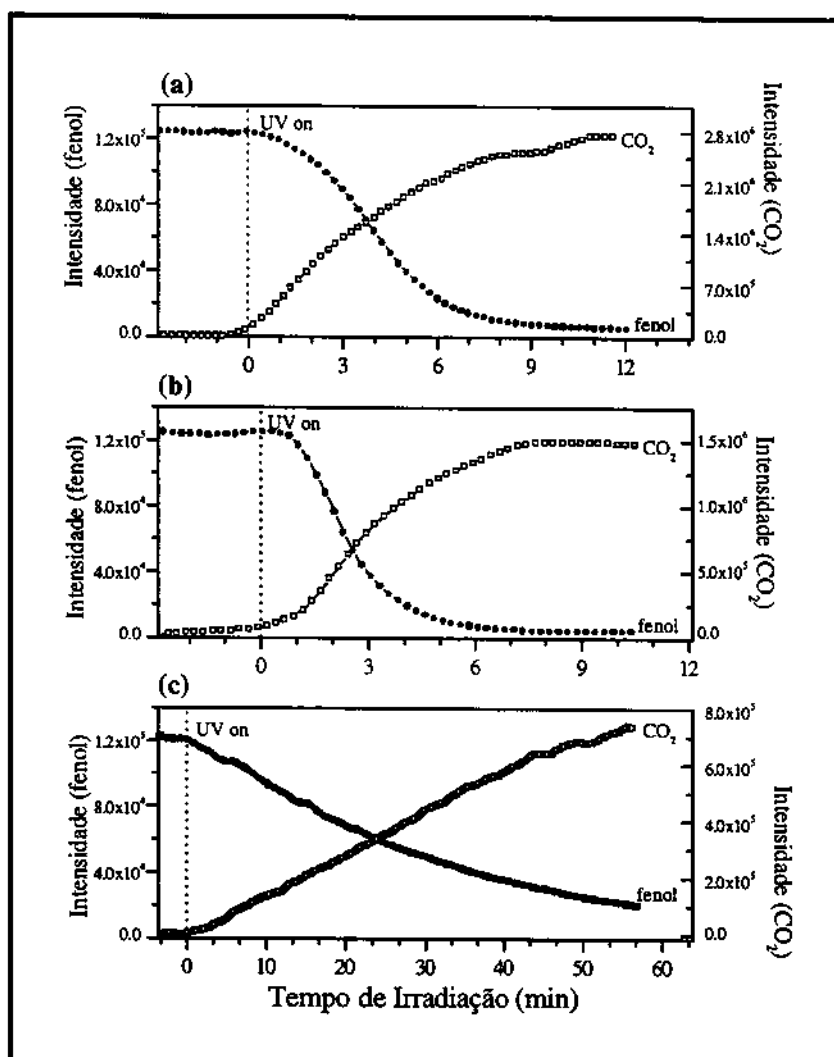


Figura 17: Monitoramento “on line” MIMS-SIM para a degradação fotocatalítica do fenol utilizando: (a)- oxalato de ferro(II)/H₂O₂/UV, (b)- Reagente Fenton/UV, (c)- TiO₂/UV

Para ambos, oxalato de ferro(II) /H₂O₂/UV e reagente de Fenton/UV, o fenol é quase que totalmente destruído (>95%), mas a mineralização é baixa, não mais que 15% (Tabela 02). TiO₂/UV mostra, após 15 minutos de irradiação, 32% de

degradação e 22% de mineralização. Para o TCE, a mineralização para os três processos foi muito maior, particularmente para oxalato de ferro(II)/H₂O₂/UV e reagente de Fenton/UV.

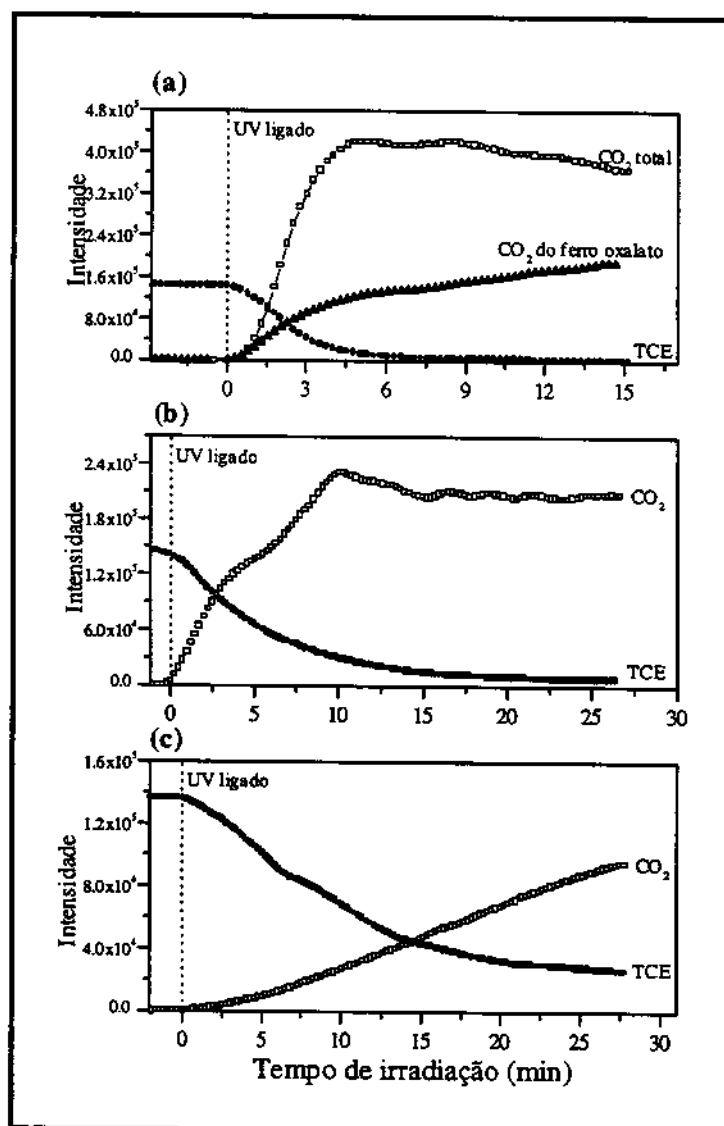


Figura 18: Monitoramento “on line” MIMS-SIM para a degradação fotocatalítica do TCE utilizando: (a)- oxalato de ferro(II)/H₂O₂/UV, (b)- reagente Fenton/UV, (c)- TiO₂/UV

O poder de degradação e oxidação do oxalato de ferro(II)/H₂O₂/UV e do reagente de Fenton/UV em ambos os casos resulta da ação do radical hidroxila, que é formado pela reação do Fe(II) com H₂O₂. Para o sistema oxalato de

ferro(II), esta reação ocorre após fotólise do complexo ferro. Nas condições experimentais utilizadas, o alto poder de degradação do oxalato de ferro(II)/H₂O₂/UV na destruição do TCE pode ser atribuído ao eficiente uso de luz UV.

Tabela 02: Performance do processo de degradação fotocatalítica para fenol e TCE em solução aquosa após 15 minutos de irradiação

Processo	Fenol			TCE		
	t _{1/2} (min.)	Degradação (%)	Mineralização (%)	t _{1/2} (min.)	Degradação (%)	Mineralização (%)
Ferrioxilato/H ₂ O ₂ /UV	2.0	95.6	14.0	1.4	97.7	92.0
Reagente Fenton/UV	1.2	96.5	13.0	7.3	89.8	66.0
TiO ₂ /UV	21.5	32.2	22.0	12.5	68.8	42.0

IV.2- Sistema CT-MIMS

IV.2.1-Perfil do Sinal do Sistema CT-MIMS

A Figura 19 exemplifica o perfil observado para o sinal do analito em vários ciclos da análise CT-MIMS. Para permitir uma melhor visualização do aumento do sinal, um tempo de trapeamento de apenas 2 min foi empregado neste experimento.

O fluxo contínuo da amostra através do sistema CT-MIMS produz um sinal constante (B). Colocando o "trap" em nitrogênio líquido imediatamente se bloqueia por condensação a passagem do analito (C) e o sinal cai a zero. Um sinal muito estreito e intenso (D) é produzido quando o banho de nitrogênio líquido é retirado e o "trap" é rapidamente aquecido, após o que o fluxo contínuo do analito é novamente observado e (E). O ganho do sistema CT-MIMS pode ser, então definido como a razão entre a intensidade em (D) e aquela obtida em (B) ou (E). A Figura 19 mostra também a intensidade do sinal (A) obtido pela aplicação da sonda convencional MIMS sobre as mesmas condições experimentais.

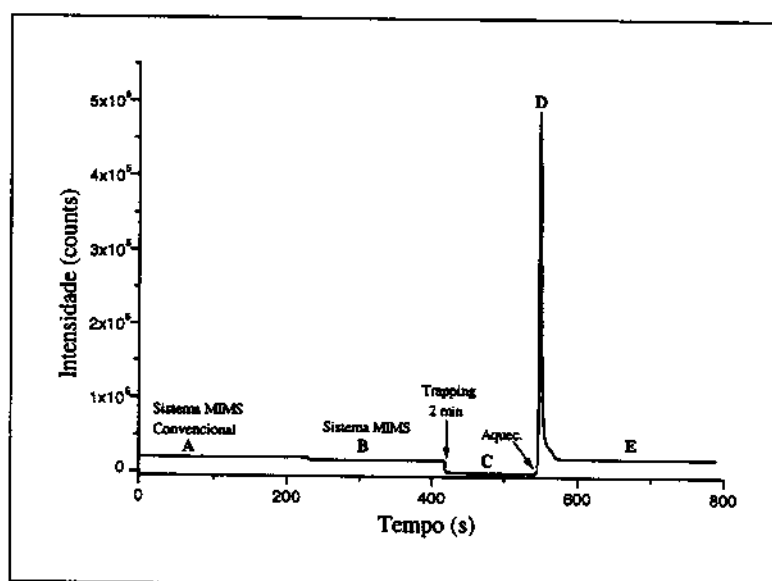


Figura 19: Sinal MIMS-SIM obtido com o uso das técnicas MIMS convencional e CT-MIMS (B-E)

Os resultados mostram que, em condições de operação normal (B, sem resfriamento), a sensibilidade do sistema CT-MIMS é similar à do sistema MIMS convencional (A). É interessante notar que apesar da considerável diferença na posição da interface de membrana com relação a fonte de íons, os dois sistemas

apresentam performance similar quando se trabalha em condições normais de operação. Isto mostra que a sonda CT-MIMS pode também ser utilizada com sucesso no modo MIMS convencional. A diminuição do sinal devido a distância da interface com relação a fonte de íons é provavelmente compensada pelo tamanho da membrana aproximadamente 4 vezes maior que a utilizada na interface MIMS.

IV.2.2- Efeito do Tempo de Resfriamento

Para determinar o melhor tempo de resfriamento, uma série de experimentos foram realizados utilizando solução aquosa de tolueno a 1 ppm, (Figura 20). Neste experimento o fragmento do tolueno de decomposição $C_7H_7^+$, ou seja, o íon de m/z 91, foi monitorado utilizando SIM. Fazendo-se um aquecimento rápido (balístico), um “pacote” estreito e relativamente concentrado de VOCs (e também água), são liberados, e alcançam a fonte de íons em um espaço de tempo muito curto. Picos bem definidos são produzidos, com aumento de intensidade no tempo de trapeamento de 15 min (Figura 20a). Entretanto, a intensidade do sinal começa a diminuir com tempos superiores a 15 min de trapeamento, provavelmente devido a saturação da capacidade de ionização da fonte de íons e/ou a ocorrência de reações íon/molécula, nas condições de alta pressão que favorecem ionização química competitiva. Períodos de trapeamento superiores a 25 min aumentam muito a pressão do espectrômetro de massas, o que acarreta no seu desligamento automático. A Figura 20b mostra a reprodutibilidade do sistema quando utilizamos o mesmo período de trapeamento.

Para soluções de VOCs menos concentradas, poder-se-ia supor que um período de trapeamento mais longo pudesse ser aplicado pois pequenas quantidades bem menores de VOCs permeiam a membrana e são trapeados e

liberados com o aquecimento. Entretanto, devido a permeação de água ser aproximadamente constante, resultados similares na eficiência do tempo de trapeamento foram observados para uma ampla faixa de concentração.

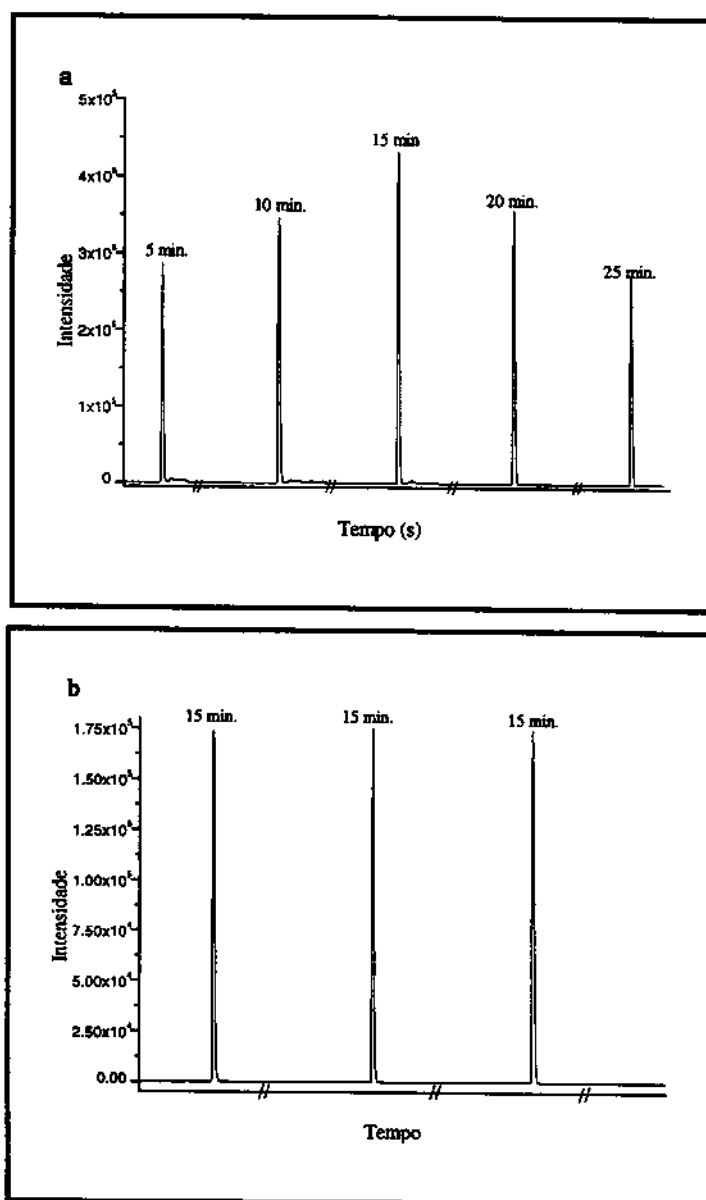


Figura 20: (a)- Sinal com monitoramento CT-MIMS-SIM obtidos com diferentes tempos de trapeamento para uma solução de tolueno 1 ppm. (b) Sinal CT-MIMS-SIM obtido para repetidas análises do sistema CT-MIMS com tempo de trapeamento de 15 min.

IV.2.3- Efeito no Tempo de Aquecimento

A voltagem aplicada no tubo de aquecimento e consequentemente, a potência dissipada foram variadas, esperando-se que um rápido aquecimento produzisse um sinal estreito e o mais intenso possível. Apesar de inicialmente considerarmos que o aquecimento deveria ser tão rápido quanto possível, uma velocidade de aquecimento muito rápida produziu um pico estreito, mas não tão intenso ou reprodutível. As melhores condições foram determinadas com uma dissipação de ~ 60W. Uma vez determinado este valor, concluiu-se que tempos de aquecimento superiores a 15 segundos praticamente não afetavam a largura e a intensidade do sinal. Para estas condições, o pico CT-MIMS-SIM é observado após ~7 s de aquecimento e tem duração de 5-6 s. Isto corresponde a uma razão de aquecimento de ~15 °C s⁻¹.

IV.2.4- Ganho do Sistema CT-MIMS

Uma variedade de VOCs (Tabela 03) foram testados, e ganhos similares (razão D/B, ver Figura 19), por volta de 100, foram obtidos após 15 min. de trapeamento seguidos por 30 s de aquecimento. Para eliminar o efeito de memória causado pela interface de membrana, devido a sua considerável distância da fonte de ions, passou-se água destilada entre cada medida durante um intervalo de aproximadamente 5 min. A grande sensibilidade do sistema CT-MIMS é demonstrado na Figura 21, a qual mostra o sinal observado para duas soluções de clorofórmio nas concentrações de 10 e 100 ppt, concentrações estas que estão bem abaixo do limite de detecção da técnica MIMS convencional (1 ppb).

Os resultados apresentados na Tabela 03 mostram que a sensibilidade do sistema CT-MIMS não é praticamente afetada pela diferença na volatilidade dos compostos. O mesmo também pode ser observado através da Figura 22.

Tabela 3 : Ganhos do Sistema CT-MIMS e Limite de Detecção (DL) de uma Série de VOCs.

VOC's	Ion Monitorado (m/z)	Sinal MIMS (kcounts)	Sinal CT-MIMS (kcounts)	Ganho CT-MIMS	DL MIMS (µg/L)	DL CT-MIMS (ng/L)
Benzeno	78	11,4	1099	96	1	10
Tolueno	91	11,0	1139	103	1	10
Xileno	106	10,4	987	95	1	10
Clorobenzeno	112	14,5	1419	98	1	10
Benzaldeido	106	1,8	170	94	15	150
Acetona	58	3,4	321	94	10	100
2-Butanona	43	7,9	836	106	5	50
Éter etílico	59	10,9	1136	104	1	10
Tetrahydrofurano	72	0,4	35,4	88,5	50	500
Tetracloreto Carbono	117	3,4	311	92	5	50
Clorofórmio	83	6,0	583	97	2	20
Diclorometano	49	1,6	193	121	20	200
1,1,2,2-Tetracloroetano	83	3,0	275	92	5	50
Clorodibromometano	127	5,3	579	109	2	20

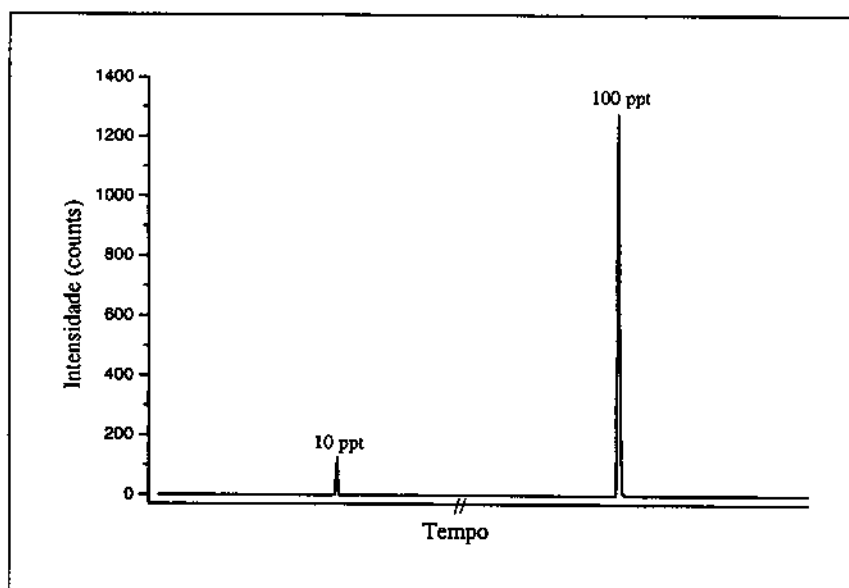


Figura 21: Sinal do Sistema CT-MIMS-SIM para soluções de clorofórmio 100 e 10 ppt. Note que picos intensos são observados após ciclos de trapeamento/aquecimento.

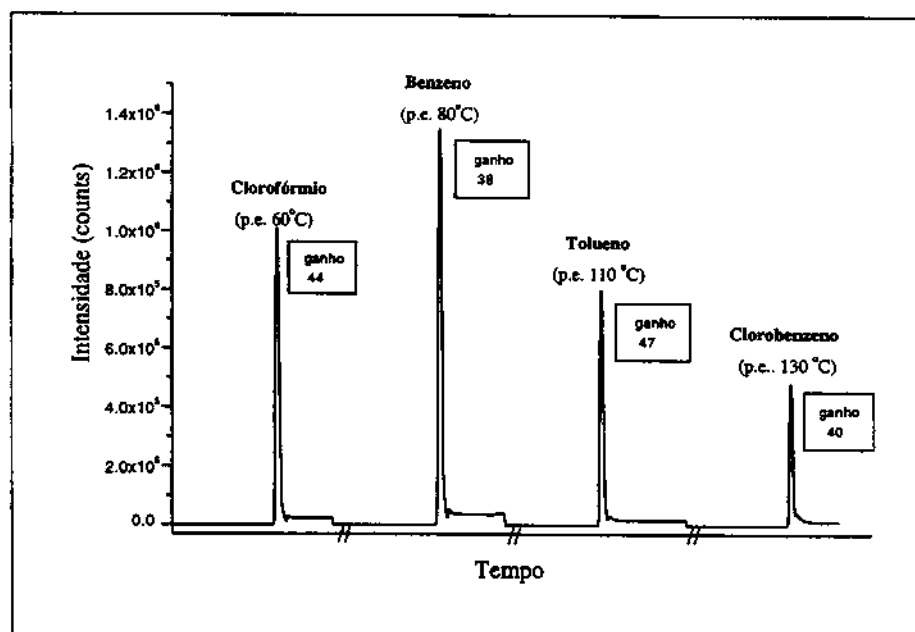


Figura 22: Sinal CT-MIMS-SIM e respectivos ganhos utilizando soluções aquosas de compostos com diferentes pontos de ebulição.

IV.2.5-Linearidade

Aplicando-se as condições otimizadas para o sistema, observou-se uma grande linearidade para todos os VOCs estudados em uma ampla faixa de concentração. Foram obtidos ótimos fatores de correlação, entre 0.998 - 0.999.

IV.3-Sistema HS-MIMS

IV.3.1- Tempo de Aquecimento em Amostragem no Headspace

Para determinar o tempo ideal de aquecimento (amostragem no "headspace"), ou seja, o tempo em que a amostra deveria ser aquecida para que se estabeleça o equilíbrio entre a região do "headspace" e a amostra, uma série de experimentos foram realizados. A Figura 21 mostra os resultados para uma amostra de sílica contaminada com tolueno. Foi utilizado o modo de varredura SIM (monitoramento seletivo de íons) e ionização por impacto de elétrons. O fragmento $C_7H_7^+$ (m/z 91) do tolueno foi utilizado no monitoramento. Após aquecimento e amostragem no "headspace", a válvula é aberta, para liberar para o espectrômetro de massas os vapores contidos na região do "headspace". Picos muito estreitos são então produzidos, sendo que a intensidade destes sinais aumentou até o intervalo de aquecimento de 15 min. A intensidade do sinal diminui, porém, em intervalos superiores a 15 min, devido provavelmente a saturação da fonte de ionização com ocorrência de reações íon/molécula em condições de alta pressão, que favorece ionização química competitiva. A permeação excessiva de água através da membrana pode também contribuir para a perda de intensidade de sinal, em longos intervalos. Quando os experimentos

foram realizados utilizando-se sílica livre de umidade, o melhor tempo de aquecimento observado foi de 20 min. (Figura 23b)

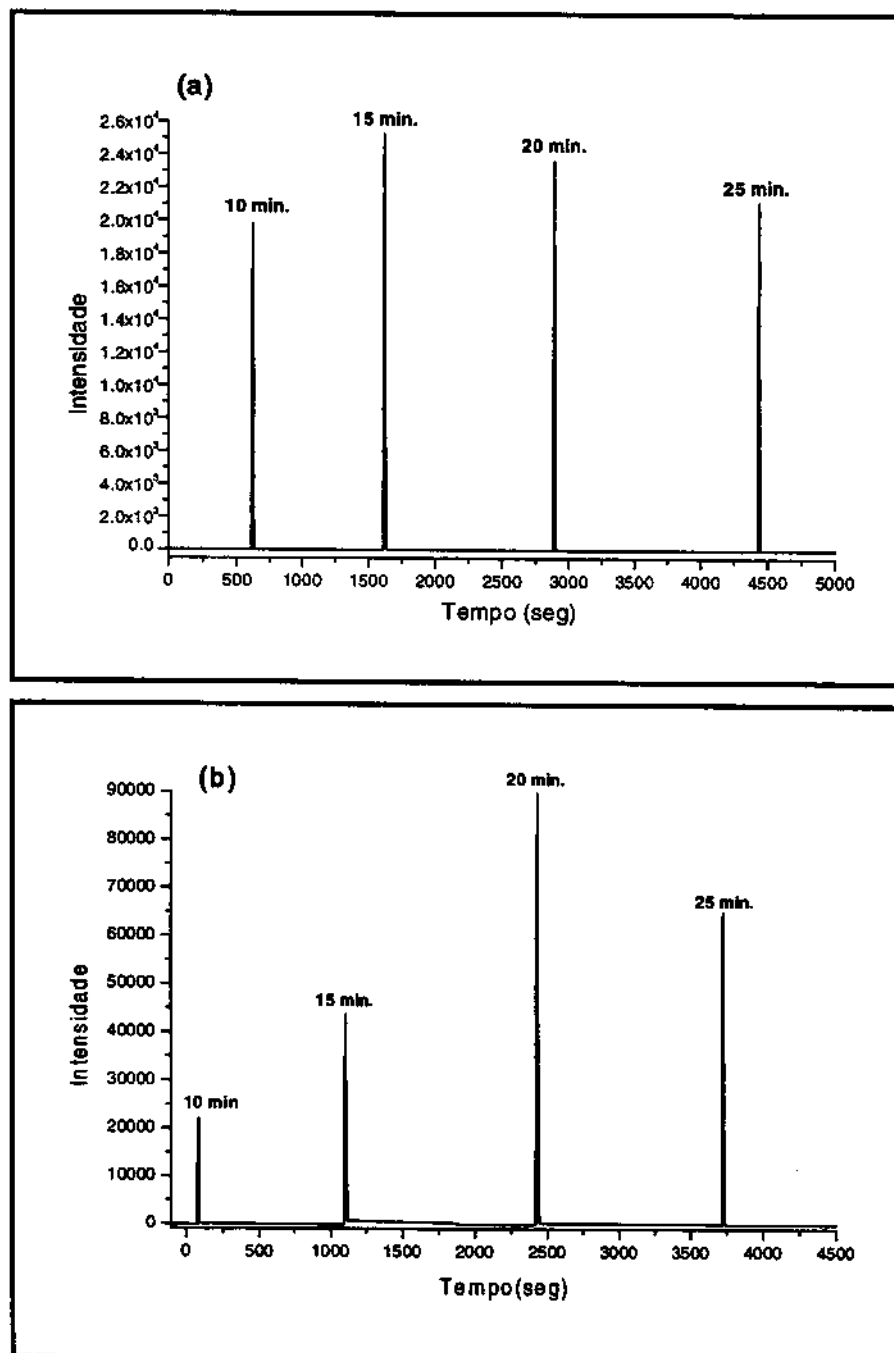


Figura 23: Intensidade do sinal HS-MIMS-SIM (m/z 91) obtidos em diferentes tempos de aquecimento de uma amostra de sílica contaminada com tolueno na concentração de 5ppb; (a)- Sílica úmida (b)- Sílica livre de umidade.

IV.3.2-Temperatura de Aquecimento

Uma série de experimentos foram realizados para se determinar a melhor temperatura de trabalho na qual os compostos voláteis seriam recuperados com maior eficiência. Nesta situação, foi preciso também considerar a presença ou não de água na amostra.

Os experimentos foram realizados usando sílica contaminada com tolueno na concentração de 1ppb e a amostra aquecida em diferentes temperaturas (110, 100, 90, 75 e 60 °C). A Figura 24a mostra que a melhor temperatura, onde se alcançou um sinal com maior intensidade, foi a de 90 °C. Nos experimentos feitos à temperaturas abaixo de 90 °C, os compostos não devem estar sendo eficientemente volatilizados. Por outro lado, os experimentos realizados à temperaturas acima de 90 °C, provavelmente ocorre maior permeação de vapor de água pela membrana, uma vez que o ponto de ebulição da água é de 100 °C.

Após concluir-se que 90 °C era a temperatura de aquecimento onde se obtém o sinal mais intenso, foram realizados experimentos nesta temperatura para se verificar a reprodutibilidade do novo sistema. A Figura 24b mostra os resultados obtidos após três injeções consecutivas utilizando sílica contaminada com tolueno 5 ppb a 90 °C e por um intervalo de tempo de 15 min. Concluiu-se que o sistema apresenta excelente reprodutibilidade.

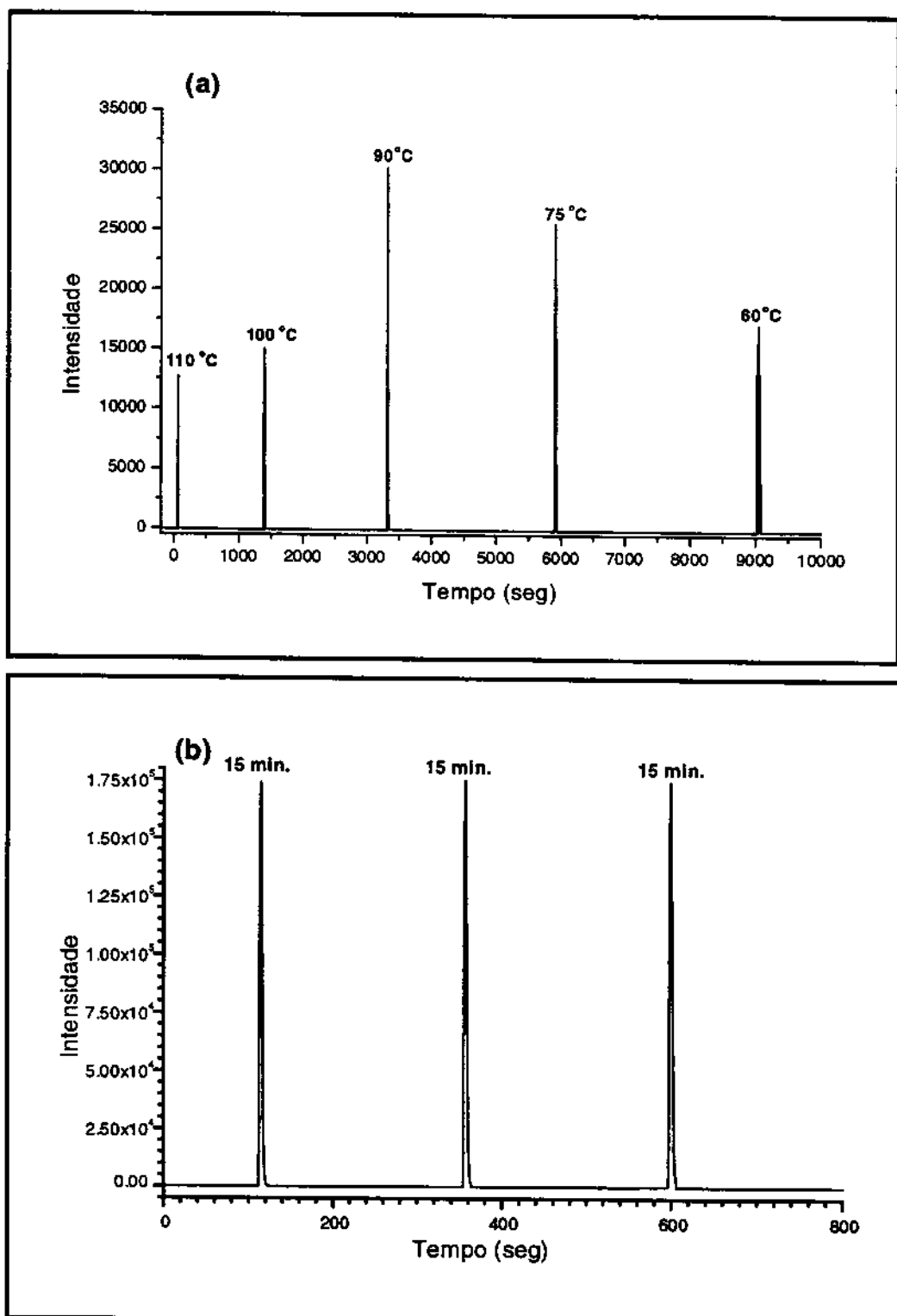


Figura 24: (a)- Intensidade do sinal HS-MIMS-SIM (m/z 91) e diferentes tempo de aquecimento de sílica úmida contaminada com tolueno na concentração de 5ppb; (b)- repetidas análises a 90 °C.

IV.3.3- Linearidade

Aplicando as condições otimizadas para o sistema HS-MIMS, uma acentuada linearidade foi observada para todos os VOCs analisados em uma faixa de concentração que foi de alguns ppt até poucos ppb. A Figura 25 mostra a curva analítica obtida para diferentes concentrações de sílica contaminada com tolueno utilizando o sistema HS-MIMS e o espectrômetro de massas no modo SIM. Os coeficientes de correlação entre 0.998 – 0.999, mostram a boa linearidade da técnica, e ótimos limites de detecção foram obtidos (Tabela 03).

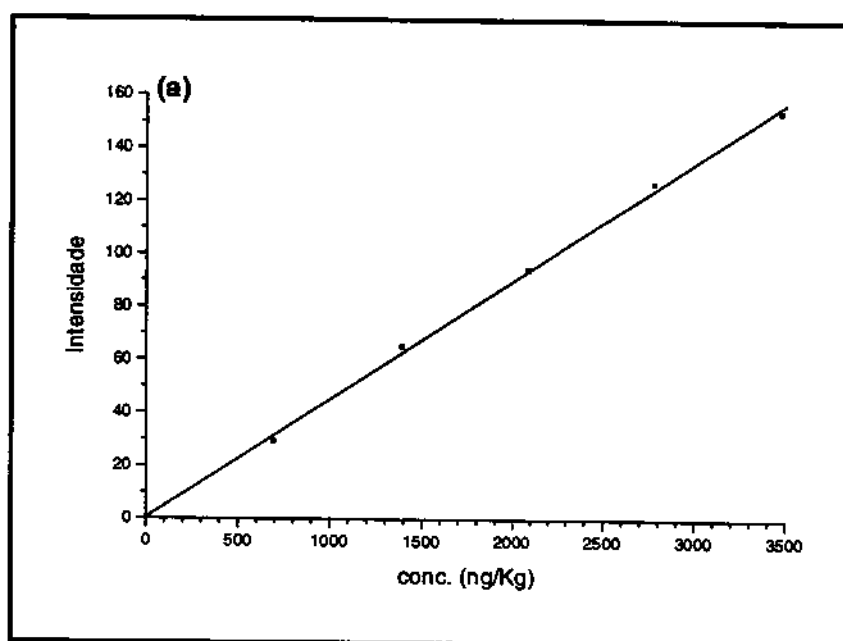


Figura 25- Curva analítica obtida pela técnica HS-MIMS para sílica contaminada com tolueno.

IV.3.4- Monitoramento de Corrente Iônica Total

A característica do analisador quadrupolar em fazer varreduras rápidas permite que espectros de massas completos dos VOCs sejam adquiridos. Este experimento foi realizado escolhendo o modo de monitoramento TIM (monitoramento de corrente iônica total), e foi então possível obter os espectros de massas de uma mistura de VOCs (Figura 26). A faixa de massas escolhida para se realizar este experimento foi de m/z 70 a m/z 110. Os espectros extraídos em três posições deste espectro total (Figura 26a-c) mostram a presença de uma mistura de 3 VOCs, (benzeno, tolueno e xileno), e a presença destes compostos fica confirmada por seus fragmentos iônicos característicos de massas m/z 78, 92, e 106, respectivamente.

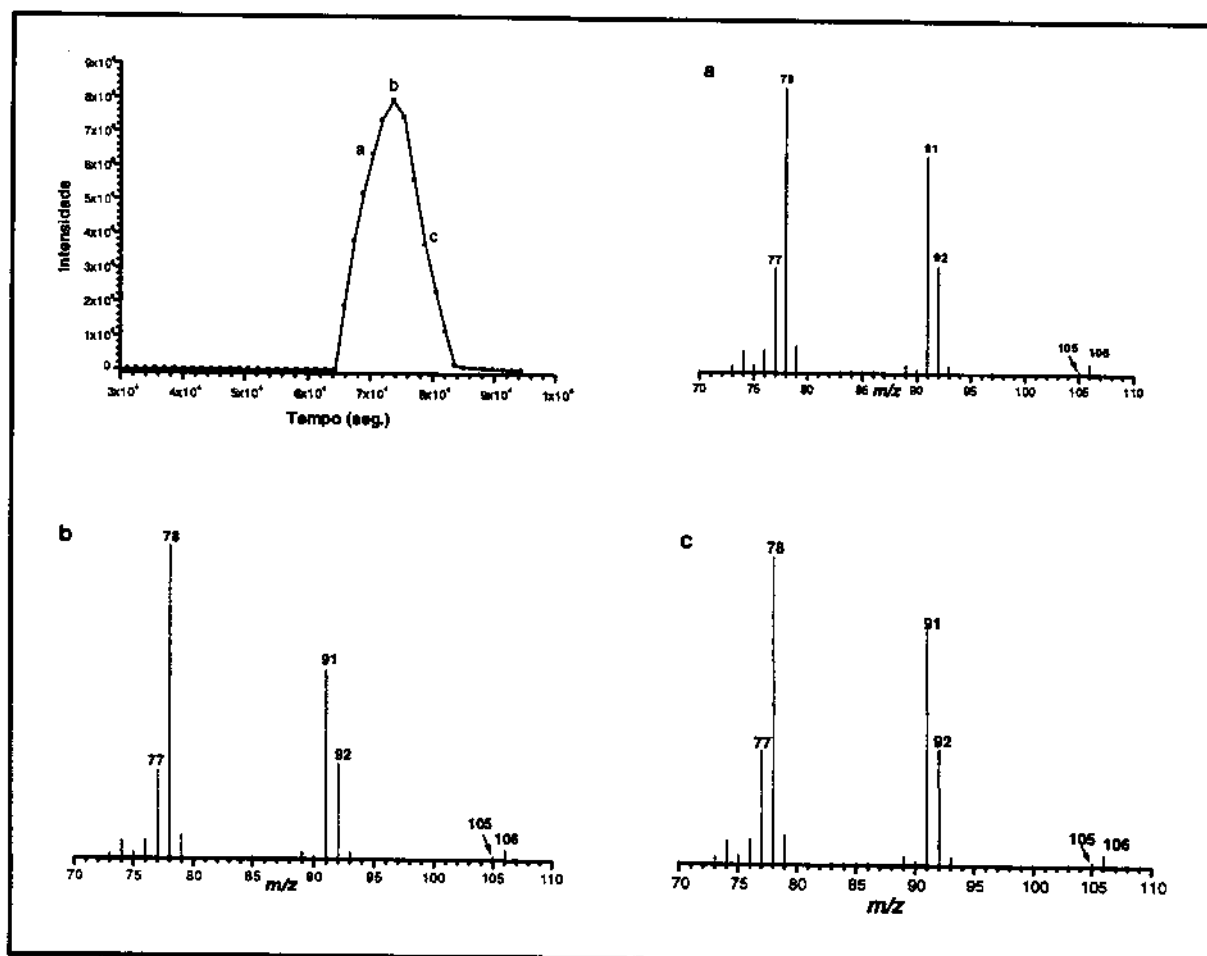


Figura 26 : Monitoramento através do modo HS-MIMS-TIM de uma amostra de solo contaminada com BTX, e espectros de massas correspondente (a – c), obtidos em pontos distintos sobre o sinal HS-MIMS. A presença de benzeno, tolueno e xileno pode ser verificada através dos seus fragmentos característicos de m/z 78, 92 e 106 respectivamente.

IV.3.5-Estudo de Recuperação de VOCs

No estudo de recuperação, o método de quantificação escolhido foi o do padrão interno. Foi preciso, então, selecionar um composto que tivesse comportamento analítico similar aos dos compostos de interesse, e que não sofresse interferência do método ou de efeito de matriz. Os padrões foram preparados, e em cada frasco foi colocada uma concentração conhecida e constante de padrão interno. Foi escolhido benzeno d_6 como padrão interno.

A Figura 27a mostra a relação entre os sinais do analito e do padrão interno. Neste estudo foi utilizado a intensidade do sinal para o valor de RF e a concentração dos compostos de interesse. Para exemplificar este estudo foi escolhido benzeno e clorofórmio como VOCs a serem estudados e benzeno d_6 como padrão interno. Os sinais monitorados foram os de m/z 78, 85, 84 respectivamente. Os padrões foram injetados sempre tomando o cuidado para que estas injeções fossem reproduzidas. Após a injeção de todos os padrões fez-se uma tabela com a altura dos picos das injeções de cada concentração dos compostos e do padrão interno. O cálculo do fator resposta (RF) foi feito de acordo com EPA (1992). O estudo de recuperação foi então repetido para uma variedade de VOCs.

$$RF = (AsCis)/(AisCs)$$

- | | | |
|-----|---|---|
| As | - | resposta para o analito a ser medido. |
| Ais | - | resposta para o padrão interno. |
| Cis | - | Concentração do padrão interno, ($\mu g/Kg$) |
| Cs | - | Concentração do analito a ser medido, ($\mu g/Kg$). |

Após calculado os valores de RF, para cada analito de interesse, a concentração de cada analito na amostra é calculada utilizando a equação abaixo:

$$\text{Concentração } (\mu\text{g/Kg}) = [(As)(Cis)] / [(Ais)(RF)(Ws)]$$

- As - Resposta para o analito a ser medido.
 Ais - Resposta para o padrão interno.
 Cis - Concentração do padrão interno, ($\mu\text{g/Kg}$)
 RF - Fator de resposta.
 Ws - Peso da amostra (g).

Utilizando-se os cálculos acima, fez-se o estudo de recuperação do método HS-MIMS para uma série de VOCs, e os resultados são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Íons Monitorado, Medidas de Porcentagem de Recuperação, Desvio Padrão Relativo (RSD) e Limite de Detecção (LD) em Amostras de Solo Arenoso Contaminadas por VOCs analisados pela Técnica HS-MIMS

Composto	<i>m/z</i>	% recuperação	RSD %	LD* (ppt)
Benzeno	78	97	4.5	50
Clorobenzeno	112	95	5.6	50
Clorofórmio	83	96	3.2	50
Diclorobenzeno	146	85	9.3	100
Dicloroetano	62	94	5.1	50
Diclorometano	49	93	6.5	50
Tolueno	91	98	4.6	50
Tricloroetano	97	94	5.4	50
Tricloroetileno	95	91	6.2	100
Xileno	91	94	4.6	50

- *Limites de detecção calculados pela razão sinal ruído igual 3:1

Para diferentes tipos de solo, se alcançou normalmente uma recuperação acima de 90%. Somente em um caso (diclorobenzeno) foi observado uma recuperação abaixo deste valor, isto devido provavelmente ao alto ponto de ebulição do composto. Praticamente não foi observado efeito de matriz (Figura 27b), pois a intensidade do sinal para todos os tipos de solo analisados mostrou-se muito similar.

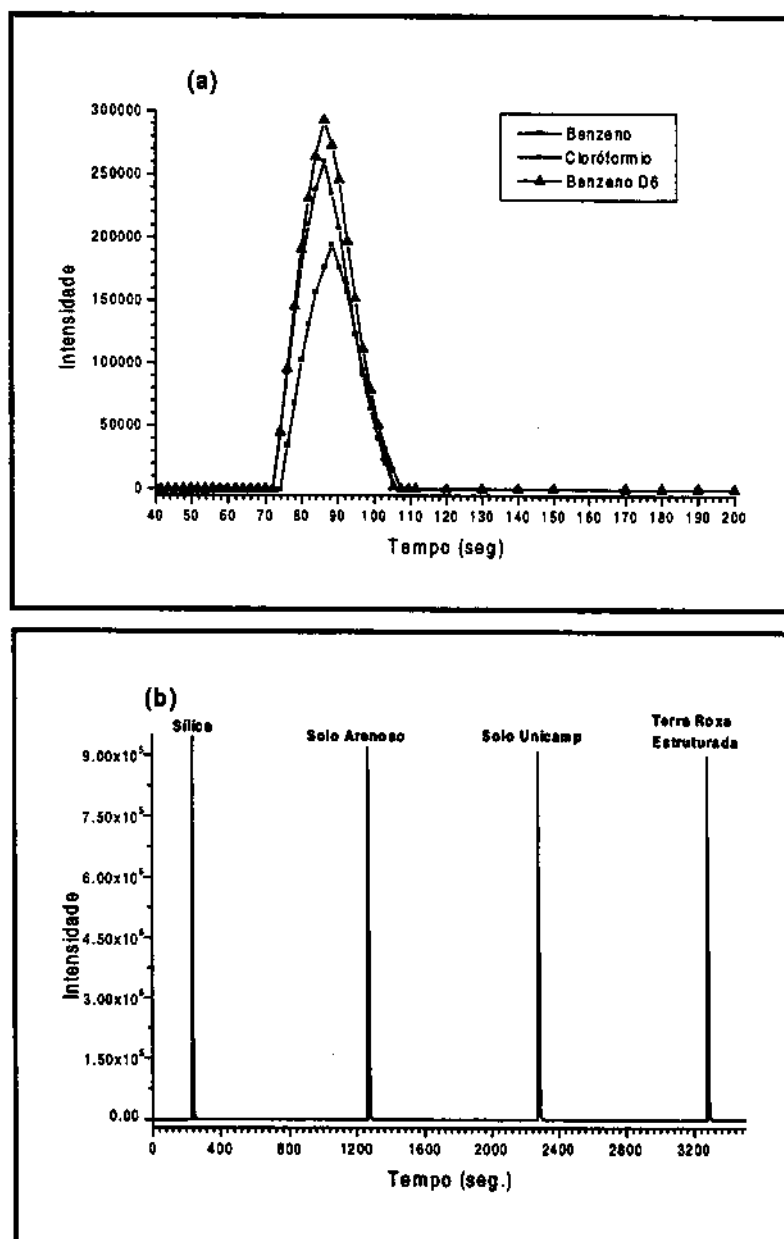


Figura 27: (a)-Relação entre sinal do analito (Clorofórmio e benzeno) e o padrão interno (benzeno d6); (b)-Intensidade do sinal utilizando HS-MIMS-SIM (m/z 91) para diferentes tipos de solo contaminados com tolueno a 5ppb.

IV.3.6- Mistura de VOCs

A espectrometria de massas sequencial (MS/MS) é um método analítico muito eficaz, e que tem sido utilizado em uma variedade de análises por espectrometria de massas. A análise de uma mistura de VOCs que apresentam o mesmo conjunto de íons mais intensos não é possível por MS, mas pode se aplicar experimentos do tipo MS/MS. Para exemplificar foi escolhida uma mistura de 2 VOCs (butanona e etil vinil eter), ambos com o mesmo peso molecular (m/z 72), enquanto que os outros fragmentos de m/z 27, 29 e 43 para a butanona e de m/z 27, 29, 43 e 44 para o etil-vinil eter, além de serem os mesmo para ambos os compostos, estão presentes na região do espectro onde existe muita interferência.

A melhor maneira de se fazer a análise deste compostos seria através de seus íons moleculares, o que se torna muito difícil se a amostra a ser analisada estiver contaminada com ambos, uma vez que os dois possuem o mesmo íon molecular. Fazendo-se uso de experimento MS/MS pode-se resolver este problema caso os espectros obtidos mostrem sinais únicos para os compostos em questão.

Os espectro MS/MS foram então obtidos através da fragmentação do íon molecular dos dois composto (m/z 72). O íon é selecionado em Q_1 e dissociado por colisão com argônio em q_2 . É possível, então, se obter espectro livre de interferências. Note que existem fragmentos únicos para cada composto. No espectro MS^2 da butanona (Figura 28c) podemos observar os íons de m/z 57 e 43, enquanto que no espectro de MS^2 do etil vinil eter (Figura 28d) observa-se os íons de m/z 44 e 43. Assim sendo, podemos utilizar no monitoramento o modo de varredura MS/MS $72 \rightarrow 57$ para a butanona e $72 \rightarrow 44$ para o etil vinil eter. Foi também obtido um espectro MS^2 de uma mistura contendo ambos os compostos (Figura 28b) e neste espectro são observados os fragmentos dos dois compostos (m/z 43, 44 e 57 além do 72 que é o íon molecular dos compostos. Um estudo destes espectros permite verificar claramente quais os sinais devem ser escolhidos para a análise dos dois contaminantes.

A Figura 28a mostra o experimento SIM-MS/MS que foi realizado para o monitoramento da butanona e do etil vinil eter, utilizando não mais somente o íon molecular (que é o mesmo em ambos os compostos), mas o modo MS/MS específico.

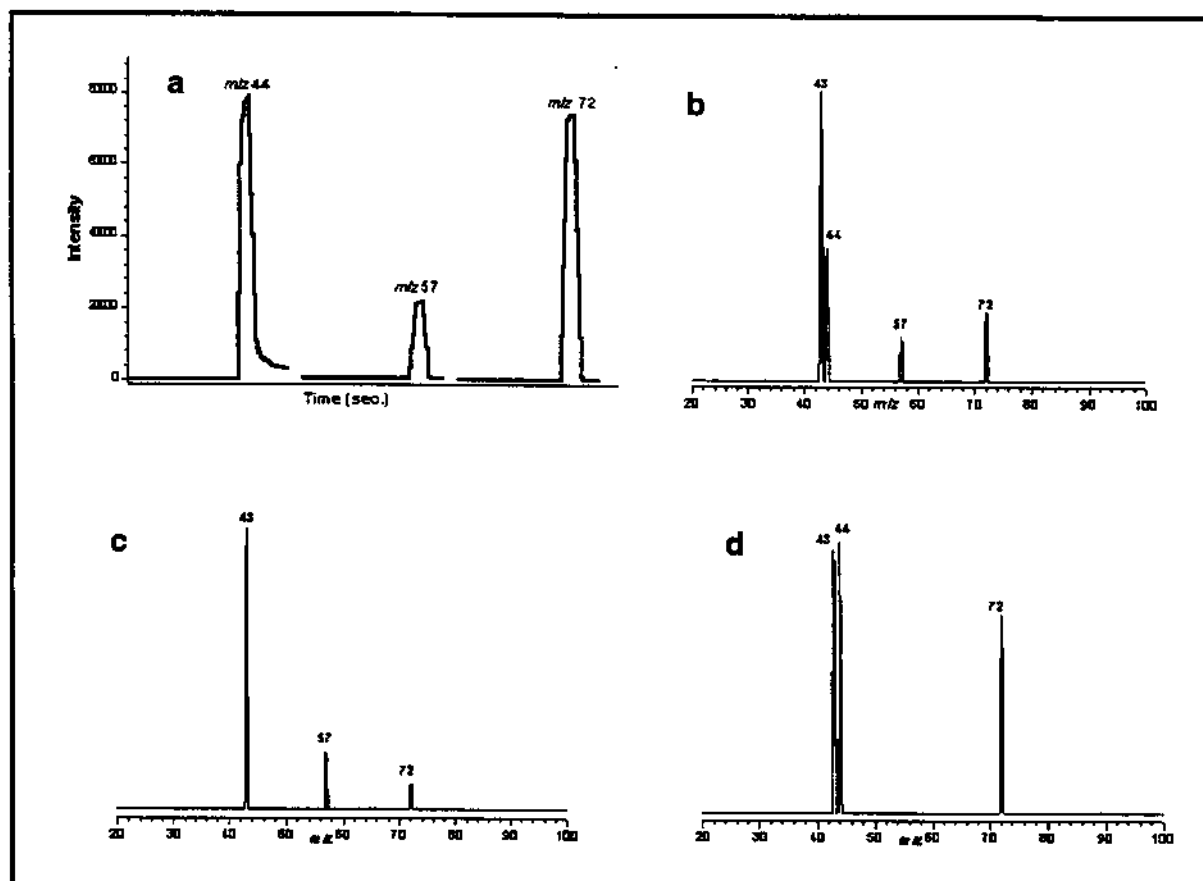


Figura 28: (a)- monitoramento SIM-MS/MS para uma amostra contendo butanona e etil vinil eter, (b)- espectro MS^2 do íon de m/z 72 para a mistura dos dois compostos, (c)- espectro MS^2 do íon de m/z 72 da butanona e (d)- espectro MS^2 do íon de m/z 72 do etil vinil eter.

IV.4- Análise de Semi-VOCs e Não Voláteis—Técnica T&R-MIMS.

Os primeiros experimentos foram realizados na tentativa de se conseguir bons resultados na análise de compostos semi-voláteis e voláteis polares, os quais não podem ser medidos utilizando a técnica MIMS convencional.

Para a realização das análises, o primeiro passo foi a otimização das condições de trabalho. Foi escolhido inicialmente, o tolueno, para assim podermos comparar o limite de detecção da nova fonte de íons com aquele já estabelecido para estes compostos pela técnica MIMS convencional (poucos ppbs). Alcançar um limite de detecção inferior a este seria uma ótima indicação da eficiência da nova fonte de íons. Apesar da nova fonte de ionização ter sido desenvolvida com o objetivo de se trabalhar com a técnica T&R-MIMS, ela permite realizar experimentos com a técnica MIMS convencional.

Figura 29 apresenta o espectro de solução de tolueno 25 ppm onde foram monitorados os picos m/z 91 e m/z 92. O novo sistema se mostrou bastante sensível, alcançando com diluições sucessivas da solução analisada, limites de detecção na ordem de poucos ppt. O limite de detecção foi determinado utilizando a razão sinal/ruído como sendo 3:1.

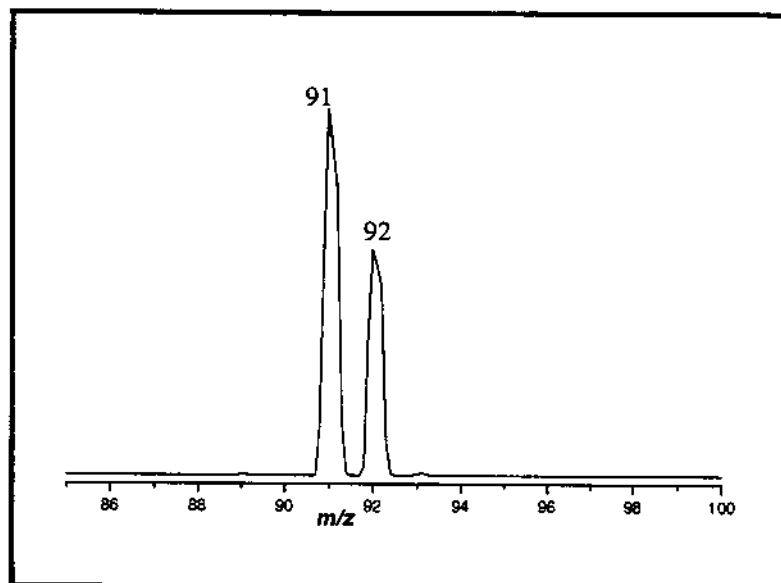


Figura 29: Sinais dos íons de m/z 91 e 92 da solução de tolueno utilizada na otimização das condições da fonte T&R- MIMS quando operado no modo MIMS convencional.

Soluções aquosas de tolueno também foram utilizadas para a otimização das condições de CI (ionização química), no que se refere a pressão do gás reagente, e também no estudo da variação de temperatura da fonte.

O monitoramento dos sinais de m/z 91 e m/z 92 para uma solução de tolueno 25 ppm mostraram as seguintes condições como sendo ideais para a realização dos estudos utilizando ionização química:

- gás reagente:** Argônio
- pressão do gás reagente:** $5,4 \times 10^{-05}$ torr
- temperatura da fonte íons:** 90 a 110 °C (dependendo do p. e. dos compostos
- tempo de T&R:** variável²

² O tempo de amostragem, que é o tempo em que se faz a liberação do composto para o interior do instrumento, varia de composto para composto. Este tempo é dependente de solubilidade, polaridade e ponto de ebulição de cada composto. Para o tolueno não há necessidade de fazer T&R-MIMS, este tempo foi estimado para compostos com diferentes propriedades.

VI.4.1-Teste para o Sistema de Aquecimento

Para a realização dos testes de temperatura ótima de trabalho da fonte de íons, foi utilizado solução de tolueno 25 ppm. Os testes foram feitos variando-se a temperatura de 10 em 10°C, começando com temperatura ambiente. Os melhores resultados foram obtidos com temperatura de 90°C, uma vez que acima desta temperatura se atinge o ponto de ebulição da água, ocasionando um aumento na concentração de vapor de água, este vapor, além de competir no processo de ionização, aumenta a pressão do aparelho ocasionando o seu desligamento automático. Os resultados dos testes estão na Tabela 05 onde podem ser observados as temperaturas e as intensidade dos sinais monitorados para os pico de m/z 91 e m/z 92 para uma solução de tolueno 25 ppm.

Tabela 05: Valores de temperatura e intensidade para os sinais de m/z 91 e m/z 92 para uma solução de tolueno 25 mg/L, analisados pela técnica T&R-MIMS

Temperatura (°C)	Intensidade do Sinal (1×10^{-7} A)	
	m/z 91	m/z 92
40	0,04	0,03
50	0,09	0,07
60	0,14	0,12
70	0,25	0,18
80	0,38	0,25
90	0,70	0,48
100	0,65	0,43

IV.4.2- Reprodutibilidade do Sistema

A reprodutibilidade do sistema foi testada utilizando uma solução de clorofenil na concentração de 25 mg/L. O sinal escolhido para o monitoramento foi o de m/z 188. A fonte foi operada no modo T&R-MIMS, sendo a sonda mantida à temperatura de 100 °C, e utilizando tempo de liberação dos compostos de 2 min.

Os resultados apresentados na Tabela 06 mostram, através das áreas dos picos obtidos após vários ciclos de análises, que o sistema é bastante estável. A área dos picos foi calculada pela integração dos mesmos.

Tabela 06: Resultados obtidos para valores das áreas dos sinais integrados após 5 ciclos de análises T&R-MIMS, utilizando-se solução aquosa de 2-cloro-1,1'-bifenila 25 mg/L.

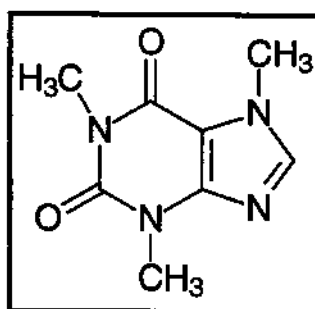
Teste	Área(1×10^{-6} As)	Desvio da Média (%)
1	4,01	3,35
2	3,98	2,58
3	3,70	4,64
4	3,80	3,04
5	3,95	2,71

Parâmetros da Análise

- modo de ionização: ionização química
- gás reagente: Argônio
- ³pressão do gás reagente: $5,4 \times 10^{-5}$ torr
- temperatura da fonte de íons: 100 °C
- T&R: 2 min

IV.4.3-Linearidade do Sistema

A linearidade da nova fonte de ionização T&R-MIMS, foi testada através da construção de uma curva analítica com solução de cafeína em diferentes concentrações. Os resultados mostraram a sua eficiência, quando esta é utilizada na análise de compostos não voláteis como a cafeína (estrutura 1). Os resultados podem ser vistos na Figura 30.



Estrutura 1

³ Quando utilizou-se metano como gás reagente a pressão foi mantida em 8×10^{-4} torr.

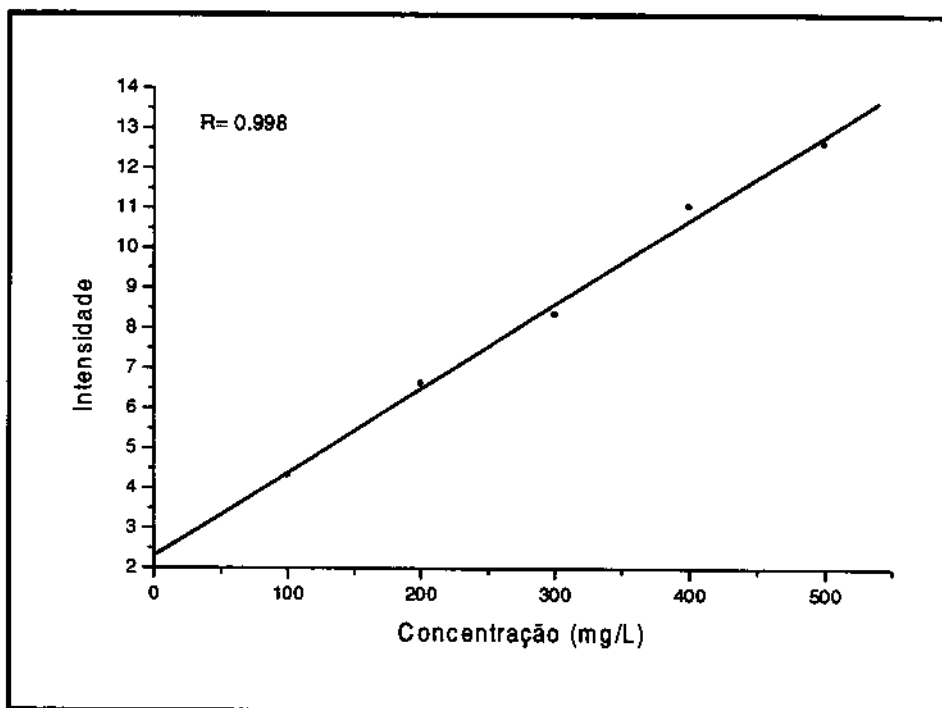


Figura 30: Curva analítica para solução de cafeína obtida pela técnica T&R-MIMS

CAPÍTULO V

Capítulo V

CONCLUSÃO

Os equipamentos construídos, e as técnicas MIMS e suas derivadas, neles desenvolvidos, permitem a análise de VOCs em matrizes ambientais com grande rapidez e eficiência, apresentando excelente linearidade, reprodutibilidade e baixos limites de detecção. A grande aplicabilidade do acoplamento da técnica MIMS com a espectrometria de massas sequencial em um espectrômetro de massas pentaquadrupolar foi demonstrada na análise de uma mistura de compostos orgânicos voláteis (BTX) em água. A varredura no modo MS^2 , a ionização química dos componentes e a posterior fragmentação de suas moléculas protonadas fornecem um espectro tridimensional de onde se pode obter o número, o peso molecular, a concentração, e informações estruturais dos componentes voláteis presente na solução aquosa. Foi também demonstrado a utilidade da técnica no monitoramento "on-line" de reações, no monitoramento de VOCs em amostras ambientais, bem como análise de disulfeto de carbono em urina e degradação fotocatalítica de fenol e TCE a partir de três métodos diferentes de degradação. A técnica se mostrou muito eficiente, permitindo a realização de um monitoramento "on line" e em tempo real dos processos degradativos.

Resultados obtidos com a técnica CT-MIMS mostram que o trap à frio aumenta acentuadamente a sensibilidade da técnica, permitindo a detecção de VOCs a níveis de ppt, isto significa que a técnica é aproximadamente 100 vezes mais sensível que a técnica MIMS convencional na análise de compostos orgânicos voláteis.

O equipamento HS-MIMS desenvolvido para a análise de amostras sólidas, principalmente solos, mostrou-se bastante eficiente obtendo-se recuperação em

média de 95% para os VOCs analisados, sem perder a linearidade e reprodutibilidade que se observa na técnica MIMS. Limites de detecção na ordem de ppt foram obtidos. O acoplamento da técnica HS-MIMS com a espectrometria de massas sequencial permite análise de uma amostra sólida contaminada com diferentes compostos que possuem o mesmo íon molecular. Este tipo de experimento mostra a possibilidade da técnica MIMS/MS em se fazer a análise de contaminantes desconhecidos, uma vez que a espectrometria de massas sequencial permite fazer a dissociação dos mesmos, através de colisão induzida, facilitando assim a identificação.

A análise combinada de VOCs, de compostos semi voláteis e de VOCs polares (caféina e fenóis poli clorados), foi alcançada através do desenvolvimento de uma nova fonte de ionização, onde se acoplou a técnica T&R-MIMS com ionização química. Os resultados apresentados mostraram que a nova fonte de ionização desenvolvida é bastante eficiente de análises combinadas de VOCs de diferentes polaridades, expandindo em muito a faixa de compostos monitorados pela técnica MIMS.

A maioria dos experimentos foram realizados em espectrômetro de massas pentaquadrupolar, mas o modelos de sondas construídos permitem que as mesmas possam ser acopladas à outros tipos de espectrômetros de massas, tais como um monoquadrupolar ou mesmo um espectrometro de massas acoplado a um cromatógrafo a gás (GCMS).

CAPÍTULO VI

Capítulo VI

REFERÊNCIAS

Bauer, J.S., Cooks, R. G., 1993; *"Performance of an Ion Trap Mass Spectrometer Modified to Accept Insertion membrane Probe in a Analysis of Low Level Pollutants in Water"*, *Talanta*, **40**, 1031.

Baykut, G., 1995, *"Modular Sampling and Inlet System for Mobile Environmental Mass Spectrometry"*, *Trends Anal. Chem.*, **237**, 01.

Beck, H. C., Lauritsen, F. R., Patrick, J. S., Cooks, R. G., 1996; *"Metabolism of Halogenated Compounds in the White Rot fungus Bjerkandera adusta Studied by Membrane Inlet Mass Spectrometry and Tandem Mass Spectrometry"*, *Biotechnol. Bioeng.*, **51**, 23.

Beggs, D., Vestal, M. L., Fales, H. M., Milne, G. W. A., 1997; *"A Chemical Ionization Mass Spectrometer Source"*, *Rev. Sci. Instrum.*, **42**, 1578.

Bier, M. E., Cooks, R. G., 1987, *"Membrane Interface for Selective Introduction of Volatile Compounds Directly into the Ionization of a Mass Spectrometer"*; *Anal. Chem.* **59**, 597.

Bier, M. E., Kotiaho, T., Cooks, R. G., 1990; *"Direct Insertion Membrane Probe for Selective Introduction Organic Compounds into Mass Spectrometer"*, *Anal. Chim. Acta*, **231**, 175.

Bohatka, S., 1997, *"Reaction of Water at Hot Filament with Measurements of Dissolved Gases by Membrane Inlet Mass Spectrometry"*, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **11**, 656.

Bush, K. L., Glish, G. L., McLuckey, S.A., 1989, "Mass Spectrometry/Mass Spectrometry: Techniques and Application of Tandem Mass Spectrometry", VHC Publishers, Inc New York.

Chapman, J. R., 1993, "Practical Organic Mass Spectrometry", 2^o edição, Wiley, New York.

Choudhury, T. K., Kotiaho, T., Cooks, R. G., 1992, "Analysis of Acrolein and Acrylonitrile in Aqueous Solution by Membrane Introduction Mass Spectrometry", *Talanta*, **39, 1113-1120.**

Choudhury, T. K., Kotiaho, T., Cooks, R. G., 1992a, "Detection of Low Molecular Weight Aldehydes in Aqueous Solution by Membrane Introduction Mass Spectrometry", *Talanta*, **39, 573.**

Cisper, M. E., Gill, C. G., Townsend, L. E., Hemberger, P. H., 1995, "On-Line Detection of Volatile Organic Compounds in Air at Parts-per-Trillion Levels by Membrane Introduction Mass Spectrometry", *Anal. Chem*, **67, 1413.**

Cisper, M. E., Garret, A. W., Comerón, D., Hemberg, P. H., 1996; "Analysis of Polar Organic Compounds Using Charge Exchange Ionization and Membrane Introduction Mass Spectrometry"; *Anal. Chem.*, **68, 2097.**

Cooks, R.G., Brodbelt, J.S., 1985, "An Exceedingly Simple Mass Spectrometer Interface with Application to Reaction Monitoring and Environmental Analysis", *Anal. Chem.*, **57, 1153.**

Creaser, C. S., Stygall, J. W., 1995; "Membrane Introduction-Ion Trap Mass Spectrometry for the Determination of Volatile Organic in Aqueous Effluents", *Analytical Proceedings Including Analytical Communications*, **32.**

Degn, H., 1992, "Membrane Inlet Mass-Spectrometry in Pure and Applied Microbiology", *Microbiol. Methods*, **15**, 185.

Dejarne, L.E. Bauer, S.J., Cooks, R.G., Lauritsen, F.R., Kotiaho, T., Graf, T., 1993, "Jet Separator/Membrane Introduction Mass Spectrometry for On-Line Quantitation of Volatile Organic Compounds in Aqueous Solution", *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **7**, 935.

Eberlin, M.N., 1997, "Triple-stage, Pentaquadrupole (QqQqQ) Mass Spectrometry and Ion/Molecule Reactions", *Mass Spectrom. Rev.*, **16**, 113.

EPA, 1992, "Método 8000 A " U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.

Gordon, S. M., Callahan, P. J., Kenny, D. V. e Pleil, J. D., 1996; "Direct Sampling and Analysis of Volatile Organic Compounds in Air by Membrane Introduction and Glow Discharge Ion Trap Mass Spectrometry with Filtered Noise Fields", *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **10**, 1038.

Gozzo, F. C., Eberlin, M.N, 1995; "The Isomers Dimethyl Sulfoxide ($C_2H_6OS^+$) and their CH_3OS^+ Fragments. An ab initio Multiple-Stage Mass Spectrometry (MS_n) Study, *J. Mass Spectrom.*, **30**, 1553.

Hansen, K. F., Lauritsen, F. R., Degn, H., 1994; "An on line System for Fermentation Using Membrane Inlet Mass Spectrometry (MIMS): Application to Phenoxyacetic Acid Monitoring in Penicillin Fermentation", *Biotechnol. Bioeng.*, **44**, 347.

Hayward, M. J., Kotiaho, T. Lister, A. K., Cooks, R. G., Austin, G. D. Narayan, R. G. Tsao, T., 1990, "On-Line Monitoring of Bioreactions of *bacillus polymixa* and

Klebsiella axytoca by Membrane Introduction Tandem Mass Spectrometry with Flow Injection Analysis Sampling", *Anal. Chem.*, **1990**, 1798.

Hoch, G. Kok, B., **1963**, "A Mass Spectrometer Inlet System for Sampling Gases Dissolved in Liquid Systems", *Arch. Biochem.*, **101**, 160.

Jelinck, J., **1996**; "Matrix Effects in Membrane Introduction Mass Spectrometry, I- Effect of Poly (Ethylene Glycol) on Permeation Rate of 1 Octanol through Silicone rubber Membrane", *Chem. Papers*, **50** (3), 131.

Juliano, V.F., Gozzo, F.C., Eberlin, M.N., Kascheres, C., Lago, C.L., **1996**," Fast Multidimensional (3D and 4D) MS₂ and MS₃ Scans in a High Transmission Pentaquadrupole Mass Spectrometer" *Anal.Chem.*, **68**, 1328.

Kostiainen, R., Kotiaho, T., Ketola, R. A., Virkki, V.,**1995**, "Purge-and-Membrane with ECD- A New Screening Method for Chlorinated Aliphatic-Hydrocarbons", *Chromatographia*, **41**, 34.

Kotiaho, T., Hayward, M. J., Cooks, R. G., **1991**, "Direct Determination of Chlorination of Organic Amines Using Membrane Introduction Mass Spectrometry", *Anal. Chem.*, **63**, 1794.

LaPack, M. A., Tou, J.C., Enke, C.G., **1990**, "Membrane Mass Spectrometry for the Direct Trace Analysis of Volatile Organic Compounds in Air and Water", *Anal. Chem.*, **62**, 1265

Lauritsen, F. R., Nielsen, L. T., Deng,H., Lloyd, D., Bohátka,S., **1991**; "Identification of Dissolved Volatile in Microbial Cultures by Membrane Inlet Tandem Mass Spectrometry", *Biol. Mass Spectrom.*, **20**, 253.

Lauritsen, F. R., Kotiaho, T., Choudhury T. K., Cooks, R. G., 1992; *"Direct Determination and Identification of Organic Compound Dissolved in Organic Solvents by Reversed-Phase Membrane Introduction Tandem Mass Spectrometry"*, *Anal. Chem.*, **64**, 1205b.

Lauritsen, F. R., Choudhury, T. K., Dejarmme, L.E., Cooks, R.G., 1992a; *"Microporous Membrane Introduction Mass Spectrometry with Solvent Chemical Ionization and Glow Discharge for the Direct Detection of Volatile Organic Compounds in Aqueous Solution"*, *Anal. Chim. Acta*, **266** 1.

Lauritsen, F. R., Kotiaho, T., Loyd, D., 1993; *"Rapid and Direct Monitoring of Volatile fermentation Products in the Fungus Bjerkandera adusta by Membrane Inlet Mass Spectrometry"*, *Biol. Mass Spectrom.*, **22**, 585-589.

Lauritsen, F. R., Ketola, R. A., 1997; *"Quantitative Determination of Semivolatile organic Compounds in Solution Using Trap-and-Release Membrane Inlet Mass Spectrometry"*, *Anal. Chem.* **69**, 4917.

Lauritsen, F. R., Lunding, A., 1998; *"A Study of Bioconversion Potencial of the Fungus Bjerkandera Adusta with respect to a Production of Chlorinated Aromatic Compounds"*, *Enzyme and Microbial Technol.*, **22**.

Lenth, M. Lauritsen, F. R., 1995; *"A fully Integrated Trap-Membrane Inlet Mass Spectrometry System for the Measurement of Semi-Volatiles Organic Compounds in Aqueous solution"*, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **9**, 591.

Li, C., Chang, T., 1997, *Organic Reactions in Aqueous Media*, John Wiley & Sons Inc., New York, 181 e 184.

Maden AJ, Hayward MJ, 1996, *"Sheet Materials for Use as Membranes in Membrane Introduction Mass Spectrometry"* *Anal Chem*, **68**, 1805.

- McLaferty, F. W., Stauffer, D.D., 1989** *"The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data"*, Wiley, New York, 1.
- Mendes, M.A., Pimpim, R. S., Kotiaho, T., Barone, J. S., Eberlin, M. N., 1996**, *"Construção de uma Sonda de Membrana e sua Aplicação na Análise de Compostos Orgânicos Voláteis em Água Através da Técnica MIMS e MIMS/MS"*, *Química Nova*, **19**, 480.
- Mendes, M.A., Pimpim, R. S., Kotiaho, T., Eberlin, M. N., 1996a**, *"A Cryotrap Membrane Introduction Mass Spectrometry System for Analysis of Volatile Compounds in Water at the Low Parts-per-trillion Level"*, *Anal. Chem.*, **68**, 3502.
- Mieure, J. P., 1980**, *"Determining Volatile Organics in Water"*, *Envim. Sci. Technol.*, **14**, 237.
- Moorman, M. P. Sills, R. C., Collins, B. J., Bradley, D. L., 1998**, *"Carbon Disulfide Neurotoxicology in Rats"*, *Neurotoxicology*, **19**, 89.
- Munson, M.S.B., Field, F.H., 1966**, *"Chemistry Ionization Mass Spectrometry"*, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2621.
- Pieleszek, A., 1997**, *"The Influence of Carbon Disulfide on Menopause, Concentration of Monoamines, Gonadotropins, Estrogens and Androgens in Women"*, *Rocz. Pomor. Akad. Med.*, **43**, 255.
- Namiesnik, J., Goréhi, T., Biziuk, M., Torres, L., 1990**, *"Isolation and Preconcentration of Volatile Organic Compound from Water"*, *Anal. Chim. Acta*, **237**, 01.

- Reuss, M., Piehl, H., Wagner, F., 1975,** *"Application of Mass Spectrometry for the Measurement of Dissolved Gasas and Volatile Substances in Fermentation"*, *Eur. J. Appl. Microbiol.*, **1**, 323.
- Shoemaker, J. A. Bellar, T. A., 1993;** *"Determination of Polar Volatile Organic Compounds in Water by Membrane Permeate and Trap GC-MS"* *J. Chromatogr. Sci.*,**31**, 279.
- Silvon, L. E., Bauer,M. R., Ho, J. S. Budde, W. L., 1991,** *"Helium-Purged Hollow Fiber membrane Mass Spectrometer Interface for Continuos Measurement of Organic Compounds in Water"*, *Anal. Chem.* ,**63**, 1335.
- Volce, T.C., Kolb, B., 1993,** *"Static and Dynamic Headspace Analysis of Volatile Organic Compounds in Soils"*, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 709.
- Vreeken,R. J., Houriet, R., 1995,** *"Membrane Interface for the direct coupling of Pyrolysis and Mass Spectrometry"*, *Anal. Chim. Acta*, **313**, 237-241.
- Wagner, R.B., Zook, H. D., 1963,** *Synthetic Organic Chemistry*, 4th edition, John Wiley & Sons Inc, London, 422.
- Wald, A., Ransehoff, K. H., 1971,** *"Experience with a Mass Spectrometer System for Blood Gas Analysis in Humans"*, *J. Ass. Advan. Med. Instrum.*, **5**, 325.
- Woldring, S., 1970,** *"Biomedical Application Mass Spectrometry for Monitoring Pressures : A technical Review"*, *J. Ass. Advan. Med. Instrum.*, **4**, 43.
- Wong, P. S., H. Cooks, R. G., Cisper, M. E., Hembergr, P. H., 1995;** *"In Situ Analysis with MIMS"*, *Environ. Sci. Technol.*, **29** , 213 A.

Wong, P. S. H., Cooks, R. G., 1995a; *"Trace Level Analysis of Volatile and Semi Volatile Compounds in Water Using a Membrane/Jet-Separator Interface to Ion Trap Mass Spectrometer"*, *Anal. Chim. Acta*, **310**, 387.

Zhang, Z., Yang, M., Pawliszyn, J., 1994, *"Solid-Phase Micro-extraction"*, *Anal. Chem.*, **66**, 844 A.

ANEXOS

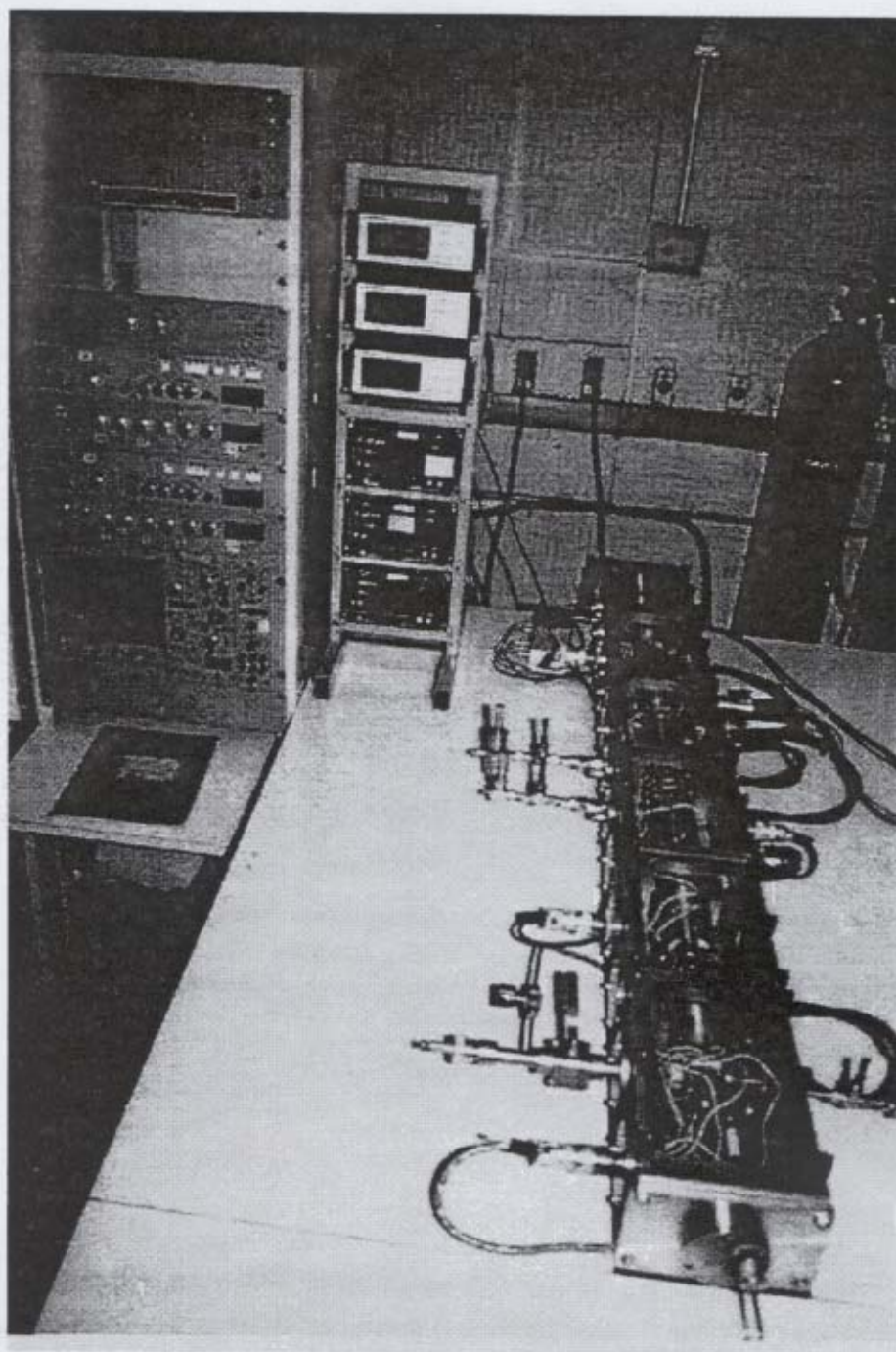


Foto 1: Espectrômetro de Massas Pentaquadrupolar

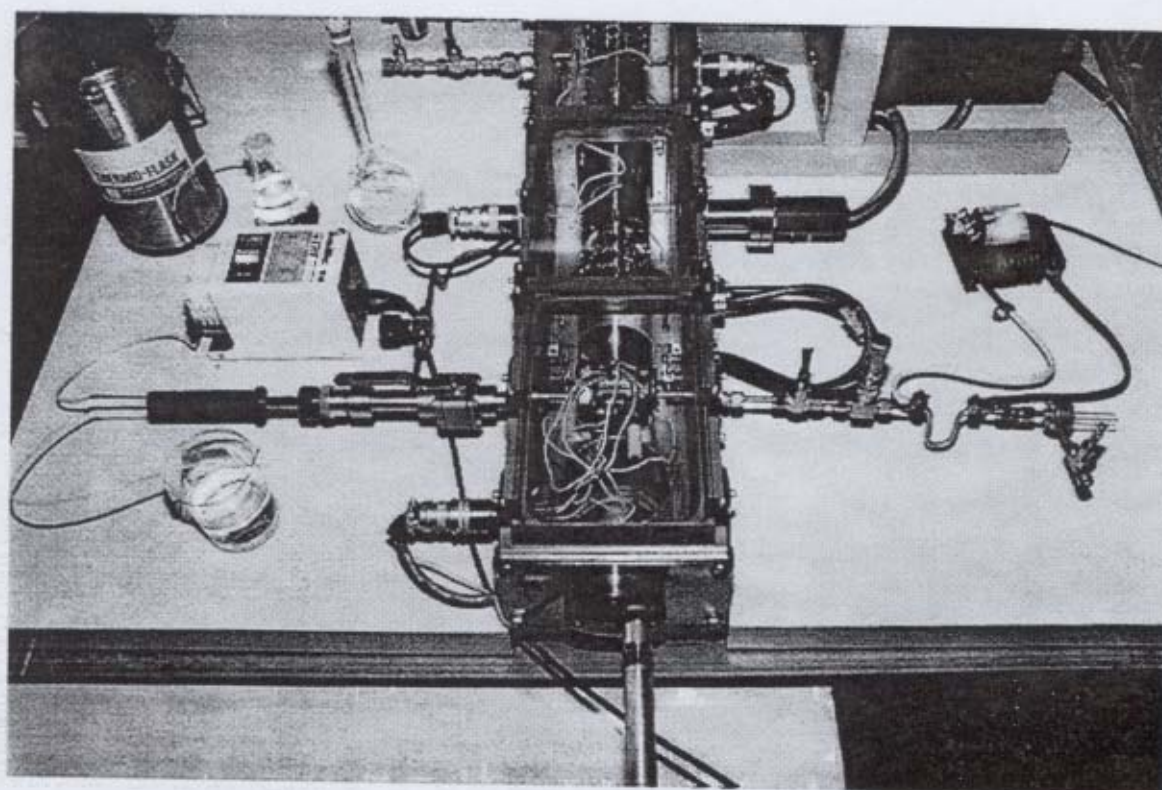


Foto 2: Sistema MIMS e CT-MIMS

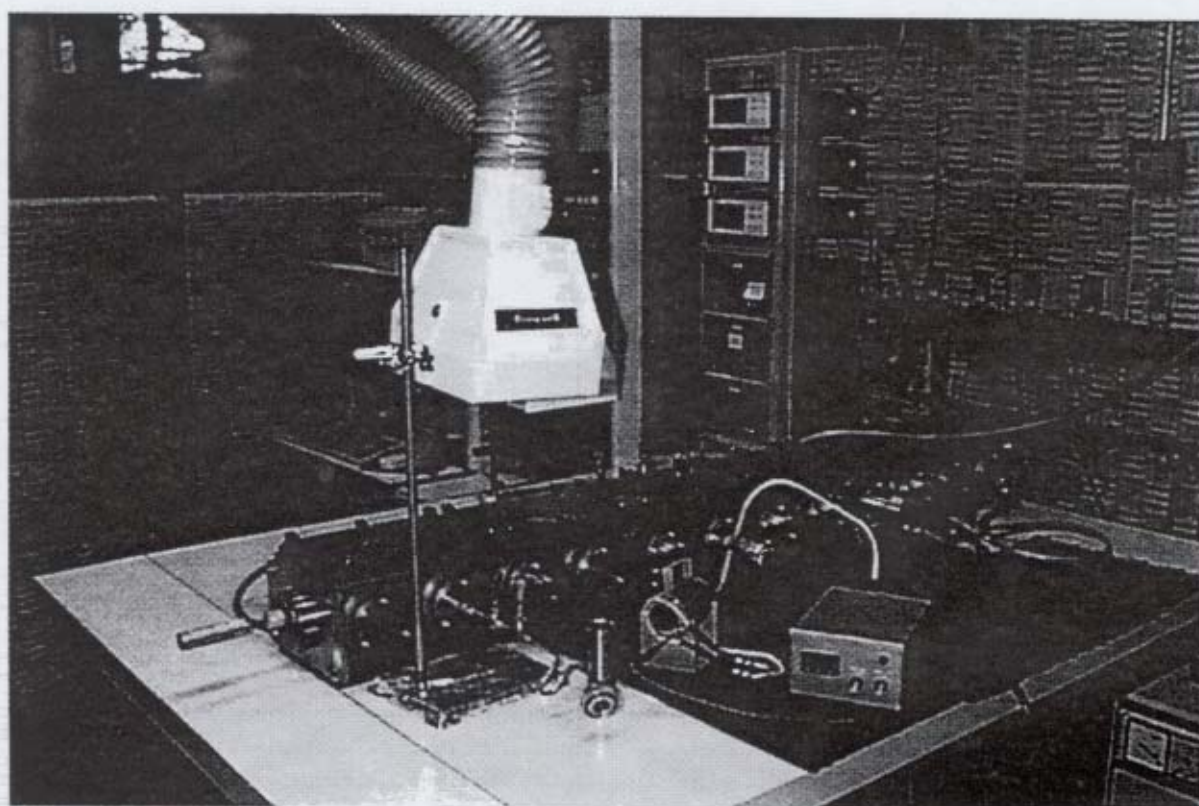


Foto 3: Sistema HS-MIMS

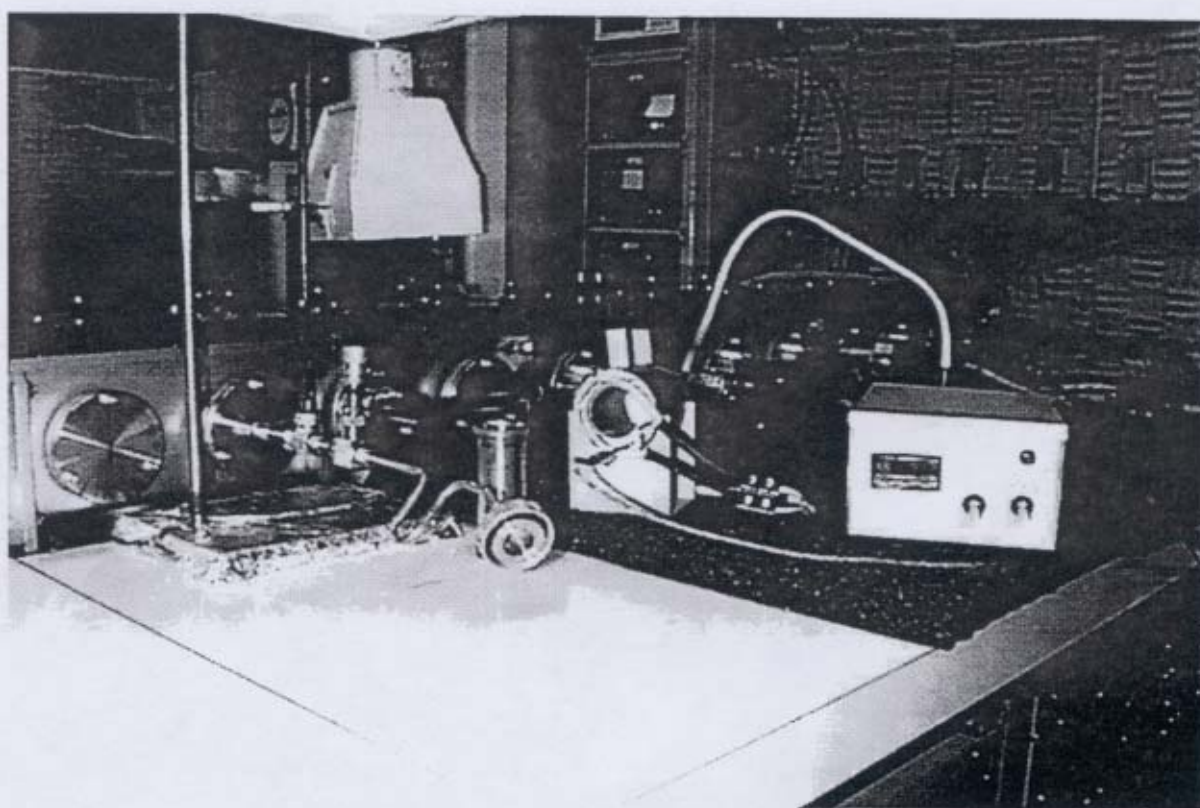


Foto 4: Sistema HS-MIMS ampliado.

CURRICULUM VITAE

I - Trabalhos Publicados em Anais de Congresso

- 1- M. N. Eberlin, M. A. Mendes, R. S. Pimpim, & T. Kotiaho "A Cold Trap-Membrane Introduction MS System for the Detection of VOCs in Water at Low ppt Levels" **"Proceedings of the 44th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Portland - USA, 1996.**
- 2- L. A. B. Moraes, F. C. Gozzo, M. C. Carvalho, M. A. Mendes, R. Sparrapan & M. N. Eberlin "Ion/Molecule Reactions and Pentaquadrupole (Q_qQ_qQ) Mass Spectrometry" **14th IMSC International Mass Spectrometry Conference, Finland 1997.**
- 3- F. C. Gozzo, M. Carvalho, M. A. Mendes, R. Sparrapan, C. Kascheres & M. N. Eberlin, "Locating the Charge Site in Heteroaromatic cations" **Proceedings of the 45th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Orlando - USA, 1998.**
- 4- F. C. Gozzo, M. A. Mendes, R. Sparrapan & M. N. Eberlin, "Ortho Aza-Benzynium Ions: Chemical Reactivity and Stability in the Gas Phase" **Proceedings of the 45th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Orlando - USA, 1998.**
- 5- M. N. Eberlin, M. A. Mendes R. Sparrapan &, "A Head-Space-MIMS System for Analysis of VOCs in Soil at the Low Parts-per-Trillion (ppt) Level" **Proceedings of the 45th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Orlando - USA, 1998.**
- 6- R. F. P. Nogueira, R. M. Alberici, M.A. Mendes, M. N. Eberlin, W. F. Jardim, "Advanced Oxidation Processes: A Comparative Study", **XI Reunión Chemrawn in quimica Ambiental, Congreso Latino Americano en Quimica Analitica Ambiental—Montevideo—Uruguay.**

II-Lista de Publicações.

- 1- M. A. Mendes, R. S. Pimpim, T. Kotiaho & M. N. Eberlin, "A Cryotrap Membrane Introduction Mass Spectrometry System for Analysis of Volatile Organic Compounds in Water at Low Parts-Per-Trillion Level", *Anal. Chem.* **1996**, 68, 3502-3506.
- 2- M. A. Mendes, R. S. Pimpim, T. Kotiaho, J. S. Barone e M. N. Eberlin, "Construção de uma Sonda de Membrana e sua Aplicação na Análise de Compostos Orgânicos Voláteis em Água Através da Técnica MIMS E MIMS/MS", *Química Nova*, **1996**, 19, 480-485.
- 3- Carvalho, M.; Gozzo, F.C.; Mendes, M.A.; Pimpim, R.S.; Kascheres, C.; Eberlin, M.N., "LOCATING THE CHARGE SITE IN HETEROAROMATIC CATIONS.", *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 1161-1168.
- 4- R. Sparrapan, M. A . Mendes, I. P. P. Ferreira, C. Santos, J. C. Nogueira, & M. N. Eberlin, "Gas Phase Chemistry of Sulfur Hexafluoride Ions Sf_n^+ ($n=0-5$) and Sf_n^{+2} ($n=2,4$). Ab Initio Thermochemistry of Novel Reactions of S^+ and Sf^+ ." *J. Phy. Chem.*, **1998**, 102, 5189-5195.
- 5-Mendes, M.A.; Moraes, L. A. B.; Pimpim, R.S.; Eberlin, M.N.; Kostianen, R.; Kotiaho, T., "Oxygen Atom Transfer to Positive Ions: A Novel Reaction of Ozone in the Gas Phase.", *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 31, 7869-7874,
- 6-Alberici, R.M.; Mendes, M.A.; Jardim, W. de F.; Eberlin, M.N., "Mass Spectrometry on-Line Monitoring and Ms^2 Product Characterization of TiO_2 /UV Photocatalytic Degradation of Chlorinated Volatile Organic Compounds.", *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1998**, 9, 1321.

7-R. Sparrapan, M. A. Mendes, M. N. Eberlin, "Adducts and Dimers of Sf_n ($n=1-5$) with Benzene, Acetonitrile and Pyridine, Gas-Phase Generation and Ab Initio Structures and Thermochemistry", *Int. J. of Mass Spectrom.*, **1999**, 184, 00.

8- R. P. F. Nogueira, R. M. Alberici, M. A. Mendes, W. F. Jardim, M. N. Eberlin; "Photocatalytic Degradation of Phenol and Trichloroethylene: On-Line and Real Time Monitoring via Membrane Introduction Mass Spectrometry", *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999** 00.

III- Capítulo de Livro Publicado

M. A. Mendes, M. N. Eberlin **Handbook of Water Analysis**, cap 5, "Organoleptical Properties of Water" **1999**, no prelo.

IV- Prêmios e Distinções

1º Lugar no XXIV- Concurso Nacional do Invento Brasileiro— Prêmio Governador do Estado— Sistema de Trapeamento a Frio — CT-MIMS.

V- Pedidos de Patente

Sistema de Trapeamento à Frio — CT-MIMS

SEDAI nº 003557 ; INPI nº 9.604468-3 Natureza : Invenção.

HS-MIMS — Sistema de Análise Direta de Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs) sem Extração Prévia em Matriz Sólida (pedido de patente).