

## A cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas - GC/MS

Por Oscar Vega Bustillos\*

A técnica da Cromatografia a gás acoplada a Espectrometria de massas abre novos caminhos para elucidar a estrutura da matéria. Esta técnica é denominada técnica híbrida já que cada uma das suas partes realiza um determinado processo analítico, a cromatografia a gás em inglês GC "Gas Chromatography", realiza a separação dos componentes de uma mistura gasosa a ser analisada e a espectrometria de massas, em inglês MS "Mass Spectrometry", realiza a identificação dos componentes químicos gasosos separados pelo GC. Desta forma o analisador GC/MS (Figura 1) funciona no modo Tandem, onde os compostos químicos precursores de uma mistura gasosa são separados pelo GC e logo detectados e quantificados em seus produtos, pelo MS. Quem trabalha com cromatografia denomina o MS como detector num sistema GC/MS, mas quem trabalha com MS denomina o GC como sistema de introdução de amostra, cabe ao leitor decidir a preferência.

O GC/MS aumentou o poder analítico enormemente na química. O GC acoplado com outro detector, não sendo o MS, tal como o da Ionização de Chama (Flame Ionization Detector – FID) e conhecido como GC/FID, realiza análises de compostos químicos somente quando o analisador é calibrado anteriormente com padrões

previamente estabelecidos e conhecidos. Por outro lado o MS discrimina os analitos por meio de sua razão massa/carga ( $m/z$ ), mas tem a contribuição no seu espectro de fracionamentos moleculares além das contribuições isotópicas, facilitando a identificação do analito por meio do espectro de massas (Figura 2).

A cromatografia a gás é definida como um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, que são distribuídas em duas fases intimamente ligadas: fase estacionária contida na coluna cromatográfica e fase móvel, denominado gás de arraste que a percorre, contendo os analitos a serem separados. Durante a passagem da fase móvel sobre a estacionária, os componentes do analito são distribuídos e retidos na fase estacionária conforme a sua afinidade físico-química, sendo logo eluídos seletivamente em direção ao analisador, resultando em migrações diferenciais para cada analito, cuja unidade é o Tempo de Retenção – TR, medida em minutos.

As principais partes de um cromatógrafo são (Figura 1): o injetor, coluna e detector, neste caso o MS. A amostra líquida, gasosa ou sólida, contendo os analitos é introduzida no injetor. O uso

de temperatura no sistema de injeção favorece a vaporização da amostra, para amostras líquidas ou sólidas, sendo introduzida direta para amostras gasosas. Os analitos no estado gasoso são carregados pelo gás de arraste para a coluna. A coluna capilar é constituída por sílica fundida de diâmetro interno de 0,1 mm com fase estacionária interna, polar ou apolar, de acordo afinidade dos analitos. A coluna fica condicionada num forno resistivo programável. A programação da temperatura na coluna contribui para separação dos analitos devido as suas características, tais como, volatilidade, ponto de ebulição, peso molecular e estabilidade térmica. Cada espécie separada apresentará diferente tempo de retenção (RT), que ao chegar ao fim da coluna, segue para o detector.

O detector dos analitos é o Espectrômetro de massas. O MS está constituído de fonte de íons, analisador e detector (Figura 1). Quando uma das substâncias emerge da coluna e ingressa no Espectrômetro de massas, através da linha de transferência, a mesma interage com elétrons acelerados emanados por um filamento, gerando íons do analito na fonte de íons. Nesse local os analitos na forma de íons são fragmentados de acordo a suas ligações químicas (Figura 2) seguindo um padrão

de fragmentação constante e único para uma dada energia de ionização que geralmente é de 70 eV, tal como uma impressão digital para cada molécula do analito em estudo, facilitando a construção de um banco padrão de espectros de massas de interesse, entre estes os padrões da "National Institute of Standards and Technology – NIST".

Os íons gerados na fonte de íons são acelerados e introduzidos no analisador de quadrupolo, constituído de quatro barras cilíndricas ligadas eletricamente em DC e RF em pares, mas com fases opostas eletronicamente. Dentro deste campo eletromagnético, os íons do analito sofrem o efeito eletromagnético e são filtrados pelas barras cilíndricas de acordo com sua razão massa/carga ( $m/z$ ). Somente uma espécie de íons com uma determinada  $m/z$  passará através dos quadrupolos sem colidir com as barras. Finalmente, estes íons são detectados e contados pelo multiplicador de elétrons, denominado detector. Desta forma discretizando massas de 1 a 1090  $m/z$ , em intervalos de tempo de micro segundos é construído um espectro de massas em menos que um segundo. O número de íons de cada espectro de massas gerado é utilizado para construir o cromatograma por meio de um "software". Assim, todo GC/MS gera duas informações para o analista químico, um cromatograma e milhares de espectros de massas. O cromatograma (Figura 2a) apresenta a intensidade total dos íons detectados "Total Ion Current – TIC" (eixo y) em função do Tempo de Retenção em minutos da eluição de cada analito (eixo x). Os espectros de massas apresentam as análises dos compostos químicos presentes na eluição a

cada segundo, com uma vantagem, podendo ser comparados com o banco de dados da NIST para uma possível detecção do analito desejado. Todo espectro de massas (Figura 2b) apresenta a intensidade relativa dos íons fragmentos e do íon molécula de cada analito (eixo y) em função da razão  $m/z$  (eixo x) de cada fragmento detectado.

A união do GC/MS demorou a ser descoberta devido a suas peculiaridades intrínsecas, o GC trabalha a pressões positivas, isto é, pressões maiores à atmosférica e o MS a pressões negativas, isto é, vácuo. Como compatibilizar um

instrumento que funciona a pressões positivas e outra negativa? Como coletar tantos dados em cada análise realizada? Sendo que a eluição dos analitos gerando um cromatograma, demora em torno de 30 a 60 minutos, armazenando um espectro de massas por segundo isto significa 1800 a 3600 espectros de massas por análise, acarretando a necessidade de Megabytes (MB) de memória no computador.

Para resolver o problema da incompatibilidade de pressões, foi desenvolvida uma bomba de vácuo mais potente, para poder drenar rapida-



Fonte: Andujar, 2017

**Figura 1:** Analisador GC/MS. Constituído de dois compartimentos separados: um contém o GC e outro o MS. O GC está composto por: injetor da amostra, coluna cromatográfica e forno resistivo programável. O MS está formado por: fonte de íons, analisador de massas quadrupolo e detector de íons. O MS funciona sob alto vácuo obtido por meio de bomba turbomolecular e bomba mecânica de pré-vácuo.

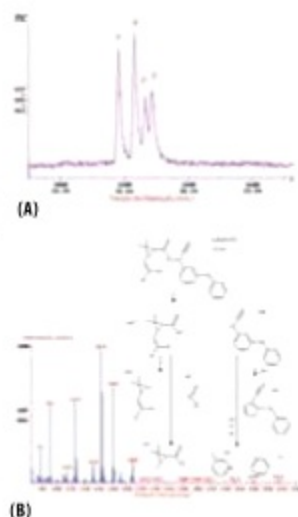
mente o MS. Assim surgiu a bomba de vácuo Turbo-molecular (Figura 1). Além disso, teve que se diminuir o fluxo da fase móvel da coluna cromatográfica atingindo-se até 1 mL/min. Para resolver o problema da coleta de amostras do GC/MS, computadores com maior capacidade de memória são utilizados. O Prof. Peter Atkins no seu livro "What is chemistry?" diz: "O instrumento que transformou a química, assim como transformou a vida nesta última década é o computador. Graças ao computador pode-se simular e modelar as novas moléculas sintetizadas, sendo esta nova ciência denominada química computacional". A mesma é aplicada no analisador GC/MS.

Vários modos de análise no GC/MS são possíveis de serem utilizados. Entre estes: modo "scan mass - SCAN" ou varredura de massas, onde são analisadas todas as massas dos analitos num determinado intervalo de massas. Este modo é utilizado para análise de uma amostra desconhecida. Modo "Selected Ion Monitoring - SIM" onde apenas os ions desejados são monitorados, analisando só uma ou várias espécies iônicas específicas. Este modo é utilizado na análise quantitativa de

um ou vários analitos (Figura 2a).

Superados os problemas da gênese do GC/MS, hoje em dia é um analisador versátil para a análise de compostos químicos especialmente a nível traços. Seus usuários cada dia exploram mais o analisador tornando um instrumento de rotina no laboratório de análises química sendo até utilizados nas explorações extraterrestres pela NASA. Diminuiu seu tamanho, tornando-se um analisador de bancada, comercialmente vendido como "Bench-Top". Além disso, o seu custo, ficou cada vez mais acessível para os mais humildes laboratórios.

O GC/MS é um método rápido que fornece informações valiosas sobre a análise de produtos naturais usado para analisar misturas orgânicas e bioquímicas complexas, pesticidas e compostos orgânicos voláteis e semivoláteis no meio ambiente. A principal desvantagem do uso do GC/MS é de ser incapaz de analisar compostos não voláteis, polares ou termicamente lábeis, sendo necessária a derivatização para aumentar a volatilidade e a estabilidade térmica desses compostos.



Fonte: Seaton, 2002

**Figura 2:** Análise da Piretróide Cipermetrina na matriz leite. (A) Cromatograma da molécula Cipermetrina em modo SIM, monitorando os ions  $m/z$  127, 163 e 181. Assinala-se a presença de quatro diastereómeros *cis-1*, *cis-2*, *trans-1* e *trans-2*: A, B, C, D, respectivamente. (B) Espectro de massas da Cipermetrina apresentando o ion molecular  $m/z$  415, altamente fragmentado e seus principais fragmentos  $m/z$  77, 91, 127, 163, 181 com suas respectivas representações iônicas químicas.

**Referências bibliográficas**

1) Sastine, A.; Moura, S.; Lha, V. and Bustillos, O. "Cypermethrin residues determination in the milk of a lactating dairy cow by gas chromatography - ion trap mass spectrometry". *J. of Analytical Toxicology*, V.28, 2004.  
 2) Redigolo, M.M.; Costa, I.; Vega, O. "Cadeias de gestão da conservação Volume 1. Tintas brasileiras". Ed. Soneccri, 1ª Ed. 2010.  
 3) Atkins, P "What is chemistry" Oxford University Press, 2013.



**\*Oscar Vega Bustillos**

Pesquisador do Centro de Química e Meio Ambiente CQMA do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN-SP  
 Tel.: 55 11 3133-9343 E-mail: ovega@ipen.br - Site: www.vegascience.blogspot.com.br



Uma marca em evolução como o mercado globalizado e dinâmico exige, nossos clientes estão em diversos segmentos, sendo, principalmente:



Promovendo sinergia entre Vida e Ciência