

# Efeitos na fonte de ionização por *electrospray* e suas consequências na análise por Orbitrap-HRMS

Thamara Andrade Barra<sup>1\*</sup> (PG), Fernanda Cazelato Gaioto<sup>2</sup> (PG), Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti<sup>2</sup> (PQ), Débora de Almeida Azevedo<sup>1</sup> (PQ)

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, LADETEC/LAGOA

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química

\*thamara.barra@iq.ufrj.br

Palavras Chave: Espectrometria de massas de alta resolução, Orbitrap, ionização por *electrospray*, pesticidas, imidaclopride.

## Introdução

O espectrômetro de massas de alta resolução do tipo Orbitrap com fonte de ionização por *electrospray*, ESI-Orbitrap-HRMS, permite análise de massas em alta resolução com erros inferiores a 5 ppm em massa. Quando a amostra é injetada por infusão direta a amostra é protonada no modo positivo na fonte de ionização, onde é formado o *spray*, e os íons, com carga positiva, neste caso, são atraídos para a entrada do espectrômetro de massas devido a diferença de potencial existente entre a agulha da fonte de ionização e a entrada do espectrômetro de massas, onde os íons são separados e detectados. De modo geral, a intensidade das forças de tensão superficial decresce com o aumento da temperatura. A constante dielétrica é a constante física que está relacionada com o acúmulo de cargas. Esses dois fenômenos influenciam no desempenho da ionização das moléculas na fonte de ionização por *electrospray* do espectrometro de massas com relação direta com o solvente empregado na análise. O solvente metanol é comum de ser utilizado em análises com fonte de ionização por *electrospray*. No entanto, a água, matriz onde são encontrados pesticidas, por ser um solvente menos tóxico deve ser considerada como matriz de análise. Outras possibilidades de solventes em análises por espectrometria de massas vêm sendo testadas<sup>1</sup>.

O objetivo do presente trabalho é entender como os fenômenos supracitados influenciam na fonte de ionização por *electrospray* e suas consequências na análise por ESI(±)-Orbitrap-HRMS.

## Resultados e Discussão

O imidaclopride foi utilizado neste estudo por ser tratado em reator biológico em que água é a matriz. As curvas analíticas com solvente água e com solvente metanol foram realizadas, em triplicata, com aditivo ácido fórmico (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) à 0,1 % e analisadas por ESI(+)-Orbitrap-HRMS.

Na comparação entre os espectros de massas do imidaclopride solubilizado em água e em metanol foi possível constatar que a menor tensão superficial do metanol gera maior estabilização do *spray* e, assim, maior estabilização do sinal. A água proporciona mais cargas H<sup>+</sup> disponíveis no meio

para protonação da molécula enquanto que para o metanol apenas efeito do ácido adicionado ao meio colabora para a protonação da molécula. Portanto, a instabilidade do sinal é compensada pela polaridade para a água.

Ambas as curvas analíticas (Figura 1) resultaram em bons fatores de correlação (R<sup>2</sup>) considerando 7 pontos na faixa de concentração de 1 a 20 µg/mL, tendo sido ainda maior para a curva em água.

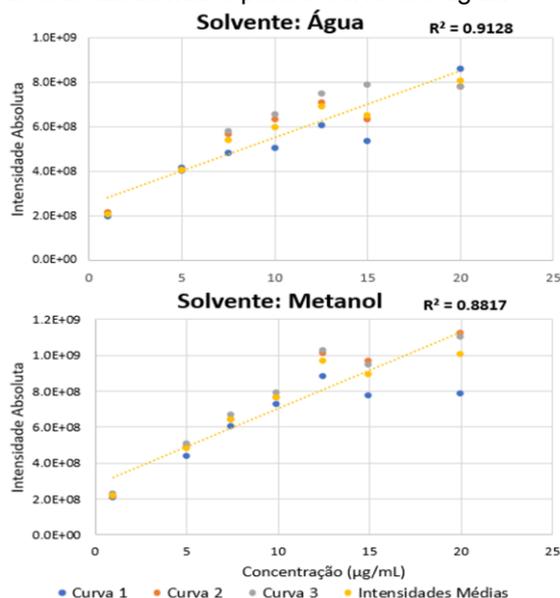


Figura 1: Curvas analíticas nos solventes: água e metanol.

A água gerou um meio com mais cargas disponíveis e compensou o efeito da tensão superficial.

## Conclusões

A água pode ser utilizada como solvente na análise por ESI-Orbitrap-HRMS, principalmente quando é a matriz da amostra, visto que é um bom solvente para solubilização de diversos analitos polares que podem ser analisados por este tipo de fonte de ionização e pela vantagem de não ser tóxica.

## Agradecimentos

CNPq, FAPERJ, CAPES.

<sup>1</sup> Headley, J.V.; Peru, K. M. *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 6222-6229.