

Application News

No. MS-37

LCMS-8050 - Espectrômetro de Massas para Cromatógrafo Líquido

Análise de 2,4-D, 2,4,5-T e 2,4,5-TP em Água Ultrapura via Injeção Direta por LC-MS/MS

Lucas Lima Zanin, Dr.

Benefícios do Usuário

- ◆ Monitoramento dos pesticidas 2,4-D, 2,4,5-T e 2,4,5-TP em água ultrapura utilizando o LCMS-8050
- ◆ Injeção direta, sem pré-concentração de amostra

Introdução

A presença dos herbicidas 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético), 2,4,5-T (ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético) e 2,4,5-TP (ácido 2,4,5-triclorofenoxipropiônico) em águas superficiais é motivo de preocupação devido à sua toxicidade e persistência no meio ambiente. Esses compostos estão listados nas Resoluções CONAMA nº 357/2005 e 396/2008 (apenas 2,4-D), que estabelece diretrizes e limites para o enquadramento e monitoramento da qualidade das águas no Brasil, sendo, portanto, alvos frequentes de fiscalização ambiental e controle analítico.^{1, 2}

Esta nota de aplicação apresenta uma metodologia eficiente para a determinação desses analitos em amostras de água ultrapura por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS/MS). A alta sensibilidade do LCMS-8050 em permitiu a quantificação dos analitos dentro dos limites estabelecidos pela normativa, por meio de injeção direta da amostra, dispensando procedimentos adicionais de concentração.

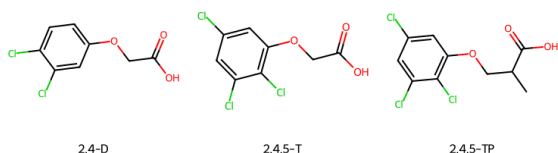


Figura 1 – Estruturas das moléculas de 2,4D, 2,4,5-T e 2,4,5-TP.

Condições Analíticas

O sistema cromatógrafo líquido modelo Nexera XR, acoplado ao espectrômetro de massas modelo LCMS-8050 com fonte de ionização de ESI (eletrospray) foi utilizado nas análises (Figura 2).

O software LabSolutions foi utilizado para realizar as injeções e otimizações dos eventos MRM da metodologia, bem como, para o processamento de dados. O softwares Connect e Insight foram utilizados para otimizações das condições de interface e processamento de dados, respectivamente.



Figura 2 – UHPLC Nexera 40D XR acoplado ao LCMS 8050.

Todos os padrões foram dissolvidos em uma mistura de água e metanol (1:1). Na sequência, as diluições realizadas até os pontos da curva de calibração foram feitas utilizando água ultrapura como diluente.

As condições cromatográficas e do MS podem ser observadas nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Condições analíticas.

Coluna	Shim-pack GIST-HP 1.9 µm C ₁₈ AQ (2.1 x 50mm) – PN 227-30807-01
Fase móvel	A: Água + acetato de amônio (5 mM) + ácido acético (0,01%)
	B: Metanol + acetato de amônio (5 mM) + ácido acético (0,01%)
Gradiente	Solução de lavagem: ISO:ACN:MeOH:H ₂ O (1:1:1:1, v/v)
	0.00 a 1.00 min = 0% B; 1.00 a 2.30 min = 98% B; 2.30 a 4.00 min = 98% B; 4.01 min = 0% B; 4.01 a 5.50 min = 0% B
Fluxo	0.3 mL/min
Temperatura da coluna	40 °C
Volume de injeção	50 µL
Temperatura do block heater	400° C
Temperatura da DL	120 ° C
Temperatura da interface	400 ° C
Fluxo do gás nebulizador	3 L/min
Fluxo do gás secante	17 L/min
Fluxo do gás aquecido ESI	3 L/min
Voltagem da interface	- 4 kV

Tabela 2 – Compostos analisados e transições MRM utilizadas. As análises foram conduzidas no modo negativo de ionização.

Analito	Íon Precursor	Íon Quantificador	Íon Qualificador
2,4-D	219.0	160.9	124.7
2,4,5-T	252.9	159.0	194.9
2,4,5-TP	266.9	158.9	194.8

Resultados

O ensaio de linearidade foi conduzido em matriz de água ultrapura, na faixa de 0,1 a 5 ppb (ng/mL). Cada ponto da curva foi injetado em triplicata, apresentando coeficiente de correlação satisfatório ($R^2 > 0,99$), conforme demonstrado na Figura 3.

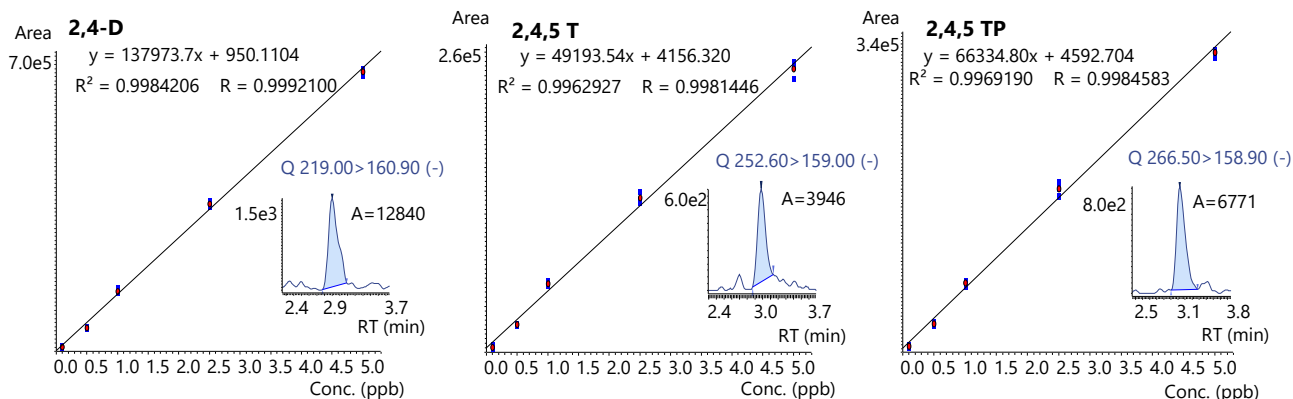


Figura 3 – Ensaios de linearidade realizados com os herbicidas 2,4D, 2,4,5-T e 2,4,5-TP.

A metodologia demonstrou sensibilidade adequada em relação ao objetivo proposto. Além disso, foram obtidos bons resultados de repetibilidade para todas as amostras analisadas, com destaque para o ponto correspondente ao limite de quantificação, que apresentou um valor de RSD de área inferior a 8% para todos os analitos (Tabela 3).

Tabela 3 – Compostos analisados e transições MRM utilizadas. As análises foram conduzidas no modo negativo de ionização.

Analito	Área RSD (%) – 0.1 ng/mL
2,4-D	6
2,4,5-T	2
2,4,5-TP	8

■ Conclusão

Foi possível desenvolver uma metodologia altamente sensível para a quantificação dos herbicidas 2,4-D, 2,4,5-T e 2,4,5-TP em níveis ultrabaixos, em matriz de água ultrapura, utilizando o sistema LCMS-8050. A abordagem desenvolvida demonstrou excelente desempenho analítico, sendo potencialmente adequada para aplicações em controle ambiental e monitoramento de resíduos.

■ Referências

[1] BRASIL. CONAMA. Resolução n.º 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. DOU, Brasília, DF, 18 mar. 2005. Seção 1, p. 58–63.

[2] BRASIL. CONAMA. Resolução n.º 396, de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. DOU, Brasília, DF, 7 abr. 2008. Seção 1, p. 64–68.