

UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DA IONIZAÇÃO QUÍMICA PARA ANÁLISE DO DELTAMETRIM POR GC/MS

Erika Emi Oide, José Oscar Vega Bustillos e Casimiro Munita*

* Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Caixa Postal 11049
05422-970, São Paulo, Brasil

RESUMO

O Deltametrin ($C_{22}H_{19}Br_2NO_3$) conhecido comercialmente como inseticida piretróide, é um potente fungicida tóxico utilizado tanto na lavoura como na pecuária. Neste trabalho apresenta-se a análise do Deltametrin por meio de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC/MS), utilizando a técnica da ionização química como geradora de íons. O GC/MS é equipado com coluna capilar DB-5 de 30 m de comprimento e espectrômetro de massa do tipo "Ion Trap Detector". A ionização química utiliza como gás reagente o metano. Foram estudadas e estabelecidas as melhores condições analíticas em função do solvente orgânico usado para dissolução da amostra, concentração do Deltametrin, volume de solução injetada e tempo de retenção. Os resultados mostram que o diclorometano de grau HPLC foi o solvente mais apropriado para a análise quando a concentração do Deltametrin é de 1 $\mu\text{g/mL}$ e o volume da solução carga é de 1 μL na coluna cromatográfica. Dos cromatogramas obtidos observa-se que o tempo de retenção da molécula de Deltametrin na coluna cromatográfica é de 42,5 min. Os espectros de massas foram obtidos com intervalo de massas entre 40 a 620 u.m.a. e com resolução de 1 u.m.a. Detalhes da preparação da amostra são apresentados neste trabalho.

I. INTRODUÇÃO

Entre todos os pesticidas produzidos até hoje, o Deltametrin foi um dos que teve maior sucesso devido às suas qualidades de inseticida o qual é ativo sob um amplo número de insetos que ataca as lavouras. Na pecuária é também utilizado com o mesmo objetivo e com resultados satisfatórios. O Deltametrin é recomendado para uso agrícola e pecuário, devido a ser imóvel nos minerais do solo e possui uma vida média entre 1 a 8 semanas¹. O pesticida é aplicado nos solos orgânicos em doses maiores que em solos minerais. O alto teor de carbono e água do solo orgânico absorve e diluem o pesticida com maior razão, diminuindo sua bio-atividade e aumentando a persistência do aditivo². O Deltametrin tem sido recomendado pela "FAO-Food Agricultural Organization", como pesticida no combate as pragas que atingem a produção de alimentos³. O Deltametrin como todo piretróide é altamente tóxico a organismos aquáticos. As águas pluviais arrastam o Deltametrin da lavoura para rios, lagos e açudes, ocasionando acidentes ambientais como a contaminação dos organismos aquáticos⁴.

Nos últimos anos, vários procedimentos analíticos têm sido desenvolvidos, com diferentes limitações. Dentre as técnicas analíticas mais utilizadas para análise do Deltametrin destacam-se a análise por meio da cromatografia a gás com detector de captura de elétrons, GC-ECD² ou por meio da técnica da cromatografia líquida de alta resolução, HPLC³. Ambas apresentam alta sensibilidade, podendo-se obter resultados precisos e exatos para quantificar o Deltametrin.

O objetivo deste trabalho é desenvolver uma nova técnica para análise do Deltametrin por meio do Cromatógrafo a Gás acoplado ao Espectrômetro de Massa Ion Trap Detector, GC/MS-ITD. Por meio desta técnica pretendemos atingir níveis mais baixos de detecção devido a alta sensibilidade desta técnica para análise de compostos orgânicos. Vários parâmetros analíticos são explorados, tais como: solvente orgânico que dissolva o Deltametrin, volume de amostra a ser injetado no GC, programação da coluna cromatográfica e modos de ionização do espectrômetro de massa.

Com o propósito de utilizar o Deltametrin como traçador radioativo em estudos de bioacumulação em

organismos aquáticos, foi estudado, também, o efeito da irradiação com nêutrons.

O Deltametrim tem peso molecular igual a 505 u.m.a. e fórmula molecular: $C_{22}H_{19}Br_2NO_3$. O nome químico, segundo a IUPAC é o (S)- α -ciano-3-fenoxibenzil(1R)-cis-3-(2,2-dibromovinil)-2,2-dimetilciclopropanecarboxilato.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Produtos químicos: Cerca de 40 g de amostra do Deltametrim foi adquirido comercialmente com teor de 95% de grau de pureza. Para introduzir a amostra a ser analisada dentro do GC/MS é necessário que a mesma esteja dissolvida num solvente de tal forma a não saturar o detector do GC/MS. Este objetivo foi atingido testando vários solventes que tinham a propriedade de dissolver totalmente a amostra mas sem decompô-la. Foram testados os seguintes solventes orgânicos: benzeno, diclorometano, xileno, isooctano e ciclo-hexano, todos estes de grau HPLC. O diclorometano foi o solvente que dissolveu totalmente a amostra, não reagiu com a mesma e não saturou a coluna. O Deltametrim foi dissolvido até atingir a razão de 100 $\mu\text{g/mL}$. Desta solução utilizou-se 1 μL com objetivo de estabelecer os parâmetros analíticos do GC/MS.

GC/MS: o analisador utilizado é o GC/MS modelo Saturn III, marca Varian. O espectrômetro de massa é do tipo armadilhador de íons conhecido como "Ion Trap Detector- ITD". O armadilhador de íons consiste em um arranjo de três eletrodos onde, no seu interior, os gases ionizados são armadilhados por meio da aplicação de um campo elétrico. Os íons, uma vez capturados, vários processos experimentais podem ser realizados, tais como: a seleção e armadilhamento de um íon ou um grupo de íons de determinada razão massa/carga, choque destes íons com outras moléculas neutras com o objetivo de fragmentar ainda mais as moléculas ionizadas ou outros processos que sejam necessários em uma análise. Após realizar estas experiências os íons são extraídos do armadilhador para um detector multiplicador de elétrons⁹.

Há duas formas de produzir íons no GC/MS, pelo método de impacto de elétrons (IE) ou por ionização química (IQ). A ionização química usa as reações íon-molécula para produzir íons reagentes os quais irão ionizar o composto de interesse. Este processo é diferente da ionização por impacto de elétrons. Na IQ, a amostra juntamente com o gás reagente é introduzido na fonte íons do espectrômetro de massa. A escolha do gás reagente depende das espécies iônicas a serem analisadas. A IQ do metano ITD, segue as seguintes regras: produção de elétrons por um filamento incandescente, ionização do metano por meio destes elétrons via impacto de elétrons IE, reação química entre estes íons formados e o gás metano e finalmente, os íons formados desta reação doam prótons, ionizando o gás a ser analisado via IQ. A IQ é denominada ionização suave devido as energias da ordem de 1 a 7 eV que estão envolvidas na transferência protônica entre as moléculas do gás reagente e as moléculas a serem

ionizadas. O metano produz um espectro muito complicado a altas pressões. A uma pressão de 1 Torr, os principais íons formados e sua abundância respectiva são: CH_5^+ (48%), $C_2H_5^+$ (41%) e $C_3H_5^+$ (6%). Outros íons são formados: $C_2H_4^+$ e $C_3H_7^+$, mas com abundância menores. A produção destes íons depende da pressão interna da fonte de íons e de outras variáveis instrumentais. Na fonte de íons no ITD, no modo IQ, a produção do íon CH_5^+ é consideravelmente reduzida e a do $C_3H_5^+$ é ressaltada.

O metano foi escolhido como gás reagente para a ionização química no GC/MS, devido a baixa protoafinidade de seus agentes ionizantes; 131,6 Kcal/mol para o íon CH_5^+ e 162,6 Kcal/mol para o íon $C_2H_5^+$ ¹⁰.

A coluna cromatográfica utilizada neste trabalho é a DB-5 apolar de 30 m de comprimento com gás hélio de arraste com fluxo 0,5 mL/s. A coluna cromatográfica do GC/MS foi programada segundo o gráfico apresentado na figura 1. O tempo de retenção total é de 59 min. A injeção da amostra do Deltametrim acontece a 170 °C, são sete estágios programados com o objetivo de eluir toda amostra através da coluna cromatográfica, estes estão apresentados na tabela 1.

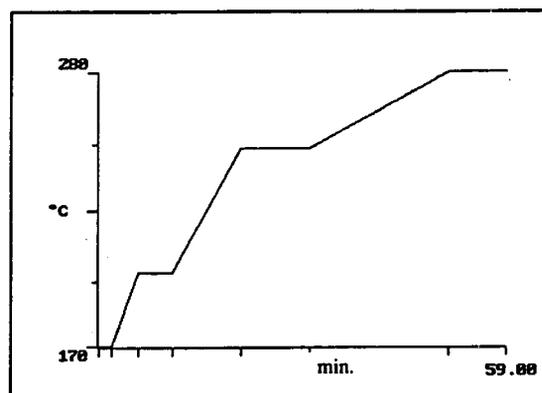


Figura 1: Gráfico da programação de aquecimento da coluna cromatográfica em função do tempo de retenção do GC/MS.

TABELA 1:
Segmentos da programação de aquecimento da coluna cromatográfica do GC/MS.

SEG.	TEMP. (°C)	TAXA(°C/min)	TEMPO(min)
1	170	0,0	2,00
2	200	8,0	3,75
3	200	0,0	5,00
4	250	5,0	10,0
5	250	0,0	10,0
6	280	1,5	20,0
7	280	0,0	8,25

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com todos os parâmetros otimizados, prosseguimos a análise do Deltametrin. Os espectros de massa foram obtidos com intervalo de massas entre 40 a 620 u.m.a. e com resolução de 1 u.m.a. Os espectros obtidos foram comparados com espectros padrões da NIST- 92. As análises via GC/MS foram realizadas por meio de dois métodos IE e IQ. Por meio do método do IE o Deltametrin foi fragmentado sem resolução espectral devido a alta energia de ionização do IE, mas as impurezas contidas na amostra como, tetrabrometo de carbono (CBr_4) e 1- amino-9,10- antracenediona ($\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_2$) com tempo de retenção de 1076 s e 1241 s, respectivamente, foram detectadas.

Por meio do método IQ com metano como gás reagente, o Deltametrin foi detectado. Na figura 2(A) apresentamos o cromatograma obtido com a programação da coluna descrita anteriormente, isto é, 59 min de tempo de retenção. O tempo é longo devido a que a molécula do Deltametrin possui massa molecular alta, 505 u.m.a. O tempo de retenção do Deltametrin é de 2500 s. O pico do Deltametrin no cromatograma não tem boa resolução devido a alta concentração injetada no GC, de 10 $\mu\text{g/mL}$. Para concentrações inferiores a resolução deve melhorar, isto é, o GC/MS pode analisar teores inferiores a 10 $\mu\text{g/mL}$. A figura 2(B) apresenta o espectro de massa do Deltametrin, onde se observa que o íon molécula Deltametrin protonada de massa 506 u.m.a. está presente com fragmentações iônicas nas massas 208 e 281 u.m.a.

Comparando os espectros do Deltametrin obtido nesta experiência (figura 3A) e o espectro do Deltametrin padrão fornecido pela NIST (figura 3B), verificamos a confiabilidade dos espectros, a comparação obtida é de 90% de similaridade. Desta forma demonstramos que é possível analisar o Deltametrin via GC/MS, mas somente

por meio do método de ionização química tendo como gás reagente o metano. Isto significa que, o Deltametrin deva ter uma protoafinidade inferior a 131,6 Kcal/mol. Esta conclusão é obtida a partir da definição teórica da IQ onde toda molécula será ionizada desde que possua protoafinidade superior ao gás reagente¹⁰. Este dado é importante para o conhecimento dos parâmetros termodinâmicos para Deltametrin.

IV. CONCLUSÕES

As seguintes conclusões são obtidas a partir deste trabalho:

1. Uma vez que a molécula do Deltametrin tem dois átomos de bromo e este elemento tem características nucleares favoráveis em termos de meia vida e secção de choque, irradiaram-se com nêutrons térmicos, durante 5 minutos, 4 mg de Deltametrin. Contudo, os resultados mostram que as ligações do anel benzênico são quebrados pela irradiação.
2. A ionização química IQ utilizando o metano como gás reagente é o melhor modo de ionizar o Deltametrin, pois a protoafinidade do gás metano (131,6 Kcal/mol) é inferior a protoafinidade do Deltametrin, esta é a condição físico-química para que ocorra a captura de um próton pela molécula do Deltametrin.
3. Por meio de ionização por impacto de elétrons IE não é possível identificar o Deltametrin devido a alta energia, na ordem de 70 eV, utilizada no impacto de elétrons contra as moléculas, obtendo-se um espectro de alto fracionamento.
4. As impurezas do Deltametrin, tetrabrometo de carbono (CBr_4) e 1- amino-9,10- antracenediona ($\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_2$), são detectadas por meio da ionização por impacto de elétrons.
5. A protoafinidade do Deltametrin é superior a 131,6 Kcal/mol.

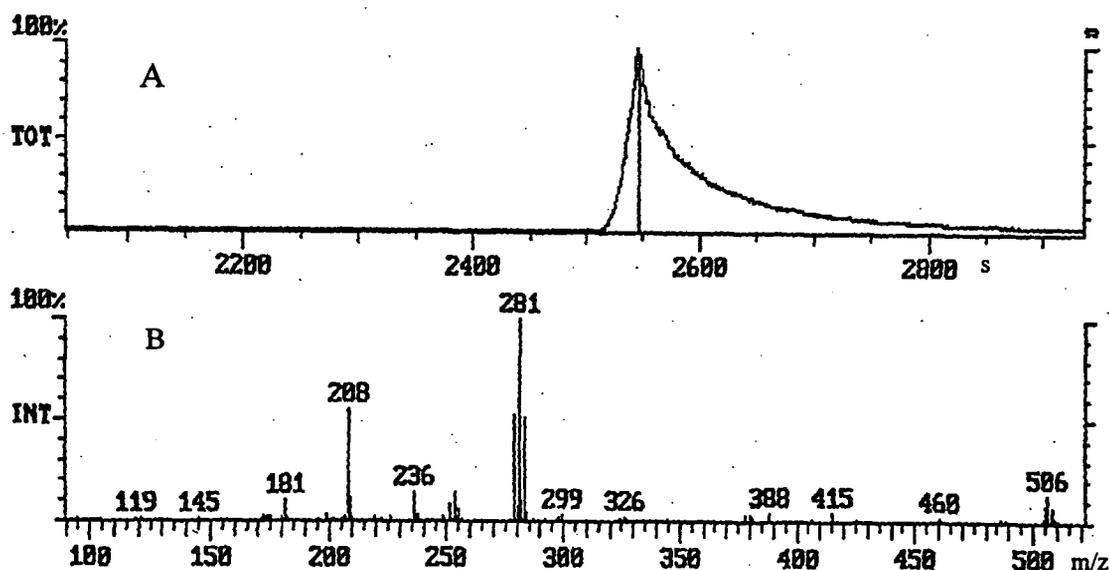


Figura 2: A. Cromatograma da análise do deltametrin. B. Espectro de massa do deltametrin.

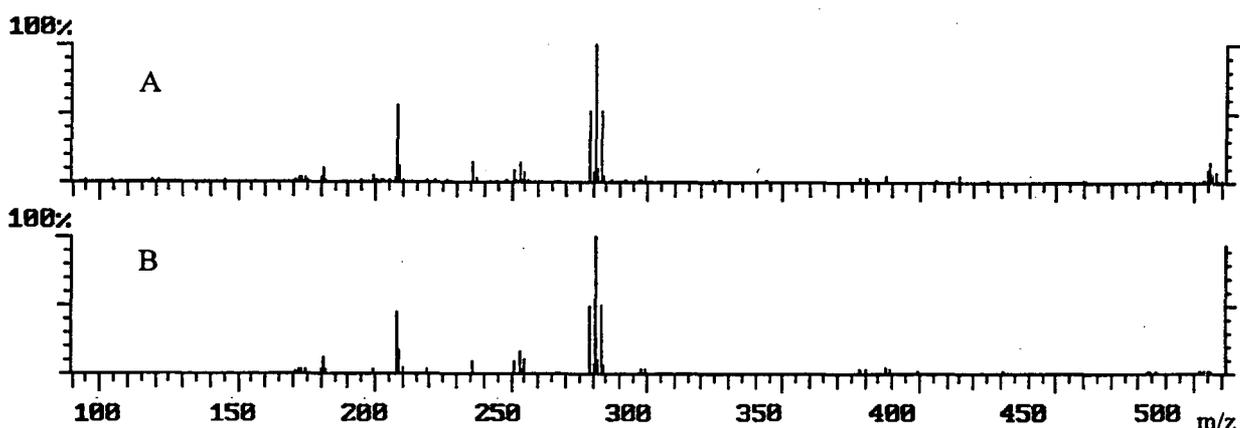


Figura 3: A) Espectro de massa da amostra de Deltametrin comercial e B) Espectro de massa de referência (NIST-92). Espectros de massa obtidos por meio da ionização por Ionização Química (IQ), sendo o metano como gás reagente.

BIBLIOGRAFIA

[1] Zhang, L.Z., Khan, S.U., Akhtar, M.H., Ivarson, K.C., Persistence, degradation and distribution of deltamethrin in an organic soil under laboratory conditions, *J.Agric.Food Chem.*, vol.32, n.6, 1984.

[2] Maguire, R.J., Carey, J.H., Hart, J.H., Tkacz, R.J., Lee, H.B., Persistence and fate of deltamethrin sprayed on a pound, *J.Agric.Food Chem.*, vol.37, n.4, 1989.

[3] FAO (Food and Agricultural Organization). FAO Plant Prod. Prot. Suppl., vol.26, n.122, 1981.

[4] Mao, J., Erstfeld, K.M., Fackler, P.H., Simultaneous determination of tralomethrin, deltamethrin, and related compounds by HPLC with radiometric detection, *J.Agric.Food Chem.*, vol.41, n.4, 1993.

[5] Maguire, R.J., Chemical and photochemical isomerization of deltamethrin, *J.Agric.Food Chem.*, vol.38, n.7, 1990.

[6] Khan, S.U., Kacew, S., Akhar, M.H., Bound ¹⁴C residues in stored wheat treated with [¹⁴C] Deltamethrin and their bioavailability in rats, *J.Agric.Food Chem.*, vol.38, n.4, 1990.

[7] Hill, B.D., Inaba, D.J., Charnestki, W.A., Dissipation of deltamethrin applied to forage alfalfa, *J.Agric.Food Chem.*, vol.37, n.4, 1989.

[8] Hill, B.D., Jhonson, D.L., Persistence of deltamethrin and its isomers on pasture forage and litter, *J.Agric.Food Chem.*, vol.35, n.3, 1987.

[9] March, R.E. and Hughes, R.J. *Quadrupole storage mass spectrometry*, New York, N.Y.:John Wiley, 1989, (Chemical analysis series, 102).

[10] Harrison, A.G., *Chemical ionization mass spectroemtry*, 2.ed., Boca Raton, Fla.:CRC,1992.

ABSTRACT

An analytical methodology for the determination of synthetic pyrethroid deltamethrin is described. The gas chromatography coupled with the mass spectrometry GC/MS technique is used to determined the deltamethrin. The impurities presents within deltamethrin are detected as well. The mass spectrometry of the GC/MS is the Ion Trap Detector - ITD. Two ionization techniques were used in this work, the electron impact and the chemical ionization. The results shows that the chemical ionization is the best technique for the deltamethrin determination with methane as reactant gas chemical ionization. Impurities were detected with the electron impact ionization technique. The dicloromethane, grade HPLC, were used as solvent of the deltamethrin. Deltamethrin concentration within 1 µg/mL were detected by injecting 1 µL sample in the GC/MS. The retation time of 59 min. in the chromatography column were delayed to detect the deltamethrin. The mass spectra were monitored between 40 to 620 a.m.u. The detection of the deltamethrin occurs within mass/charge 506 a.m.u. that represent the deltamethrin protonized ion molecule.