

Detecção em cromatografia gasosa rápida e cromatografia gasosa bidimensional abrangente

Marcio Pozzobon Pedroso

*Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras,
Cep 37200-000, Lavras, MG, Brasil
e-mail: marciopedroso@dqi.ufla.br*

Resumo

A cromatografia gasosa rápida e a cromatografia gasosa bidimensional abrangente apresentam, em comum, a geração de picos muito mais estreitos que em cromatografia gasosa convencional. A largura de base dos picos comumente observada nessas técnicas varia entre 1 s e 50 ms, podendo atingir valores tão pequenos quanto unidades de milissegundos. Com exceção do detector por ionização em chama e do espectrômetro de massas por tempo de voo, os demais detectores apresentam alguma limitação para a detecção de picos tão estreitos. Picos distorcidos ou com cauda e a baixa qualidade dos espectros de massas obtidos são os problemas mais observados. No presente trabalho, serão discutidas as características básicas dos detectores para cromatografia gasosa, bem como o uso deles para a detecção de picos estreitos.

Palavras-chave

Cromatografia gasosa; detectores; cromatografia gasosa rápida; cromatografia gasosa bidimensional abrangente.

Detection in fast gas chromatography and comprehensive two-dimensional gas chromatography

Abstract

The fast gas chromatography and the comprehensive two-dimensional gas chromatography generate peaks much narrower than in conventional gas chromatography. In these techniques, the peak width (at baseline) commonly observed ranges from 1 s to 50 ms, reaching values as small as units of milliseconds. The flame ionization detector and the time of flight mass spectrometer do not present limitation to detect such narrow peaks; however, other detectors present some limitations. Peak distortion, peak tailing and the low quality of the peak mass spectra are the main problems observed. In the present paper it will be presented the basic characteristics of the detectors for gas chromatography and their use to detect narrow peaks.

Keywords

Gas chromatography; detectors; fast gas chromatography; comprehensive two-dimensional gas chromatography.

1 Introdução

A cromatografia gasosa (GC) é uma técnica consolidada para a análise de misturas que contêm compostos voláteis e semivoláteis, sendo que seu uso está amplamente difundido nos laboratórios de pesquisas das mais diversas áreas, como petroquímica, fragrâncias, farmacêutica e ambiental. Duas variações da GC são a cromatografia gasosa rápida e a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC, *comprehensive two-dimensional gas chromatography*), as quais têm sido amplamente estudadas e utilizadas em análises, sendo tema de diversas revisões na literatura^[1-11]. A primeira tem como objetivo diminuir o tempo de análise em relação à GC, enquanto a segunda apresenta um poder de separação muito maior.

Em ambas as técnicas, é possível utilizar um equipamento convencional de GC com pouca ou nenhuma modificação do sistema. Entretanto, o sistema de detecção do equipamento deve ser compatível com o sinal cromatográfico obtido por essas duas técnicas, visto que a largura dos picos é muito menor do que em GC convencional.

2 Detecção em cromatografia gasosa

O sistema de detecção em GC deve responder aos analitos previamente separados na coluna cromatográfica e que chegam ao detector como bandas discretas em fase gasosa. O detector monitora a passagem dessas bandas discretas, a qual normalmente ocorre na faixa de poucos segundos, resultando em um sinal transiente. Em função de algumas características dos detectores, eles podem ser classificados como: (i) seletivos ou universais, caso responda para poucos ou para muitos analitos diferentes; (ii) destrutivos ou não-destrutivos, se a integridade do analito

é mantida ou não durante a detecção e (iii) sensíveis à concentração ou ao fluxo de massa, se o detector fornece uma resposta proporcional à concentração do analito naquela banda discreta ou à quantidade absoluta do analito^[12].

Os detectores mais empregados em GC são o detector de ionização em chama (FID, *flame ionization detector*), o detector de condutividade térmica (TCD, *thermal conductivity detector*), o detector de captura de elétrons (ECD, *electron-capture detector*) e o espectrômetro de massas (MS, *mass spectrometer*). Além desses, cerca de 60 detectores já foram usados em GC, sendo que a maior parte deles foi desenvolvida especialmente para tal finalidade, sendo as principais exceções o TCD e o MS^[13].

O detector ideal deve apresentar algumas características, como detectar pequenas quantidades, fornecer resposta linear aos analitos em várias ordens de grandeza, apresentar estabilidade e reprodutibilidade, ter sensibilidade adequada, operar em temperaturas de ambiente até 400 °C, ser de fácil operação e apresentar tempo de resposta curto. Em relação ao sinal que o sistema de detecção produz, duas características são de fundamental importância: o ruído e a constante de tempo (τ).

O ruído é a variação do sinal do detector na ausência da amostra, normalmente originada por vazamentos, variações de temperatura, contaminação do gás de arraste ou alterações no ambiente e nos componentes dos amplificadores de sinal. Existem basicamente três tipos de variação do sinal: (i) os ruídos com frequência maior que a do pico cromatográfico, os quais são normalmente eliminados por filtros do sinal ou pelos programas de processamento dos dados; (ii) os ruídos com frequência similar à do pico cromatográfico, normalmente causados por instabilidade do detector ou por flutuações nas condições do ambiente, os quais são difíceis de diferenciar

de um pico cromatográfico com amplitude similar e (iii) a deriva na linha de base, causada por uma pequena, mas constante, variação do sinal ao longo da corrida cromatográfica, causando uma inclinação no sinal da linha de base^[13].

A constante de tempo é a medida da velocidade de resposta do detector, definida como o tempo (em milissegundos) que o detector leva para responder a 63,2% de uma mudança abrupta na composição do eluato^[14]. Na Figura 1, mostra-se a influência da constante de tempo no perfil do pico cromatográfico. Observa-se que quanto maior for o valor da τ , mais baixo, largo e deslocado para tempos de retenção maiores é o sinal; entretanto a área do pico cromatográfico não é alterada. O ideal é que o valor de τ seja 10% da largura do pico à meia altura. Os detectores modernos apresentam a constante de tempo da ordem de 10 ms.

Outras características do sistema de detecção normalmente são apresentadas para avaliação do desempenho do sistema. Uma delas é a razão sinal/ruído, para a qual um valor maior que três significa que o sinal em questão pode ser considerado um pico com probabilidade de 99%^[13]. O limite de detecção se refere à mínima quantidade (ou concentração) de um analito que

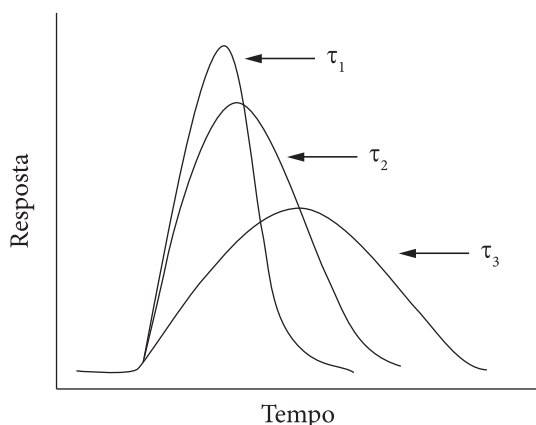


Figura 1 Influência da constante de tempo no perfil do sinal cromatográfico ($\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$).

gera um pico com razão sinal/ruído maior que três^[13]. A faixa dinâmica de um detector corresponde ao intervalo de massa ou concentração na qual o detector apresenta uma resposta linear para o analito, enquanto a faixa linear corresponde à razão entre o limite máximo da faixa dinâmica e o limite de quantificação.

A frequência de aquisição de um detector (ou taxa de aquisição) deve ser grande o suficiente para que o número de registros ao longo do pico seja suficiente para representá-lo adequadamente. Quando o objetivo da análise é qualitativo, pelo menos três pontos são necessários para identificação do analito^[15]. Por outro lado, quando se necessita determinar exatamente a área do pico, o número mínimo de pontos normalmente oscila entre 7 e 20, embora não haja um consenso entre os autores. Há autores que relataram que 3-4 pontos são suficientes^[16]; outros sugerem que 350 pontos são necessários^[17], o que é inviável, levando em consideração a relação entre a largura dos picos cromatográficos em questão e a taxa de aquisição dos detectores.

Uma forma de avaliar o número de pontos necessários para análise quantitativa é a reconstrução do pico ponto a ponto, observando se há alguma deformação aparente, ou por meio da avaliação do desvio-padrão da área do pico. Dalluge et al.^[18] observaram que o desvio-padrão relativo das áreas e das alturas dos picos cromatográficos em função do número de pontos por pico foram de cerca de 3 e 7%, respectivamente, para 5-6 pontos. Já Cordero e colaboradores relataram que o desvio-padrão das áreas dos picos variou entre 3 e 12%, sendo os maiores valores obtidos para 5 pontos por pico^[19]. Embora em alguns casos os desvios sejam um pouco elevados, cabe ressaltar que, em algumas análises, as variações decorrentes da etapa de preparo da amostra são muito superiores aos valores descritos acima^[11].

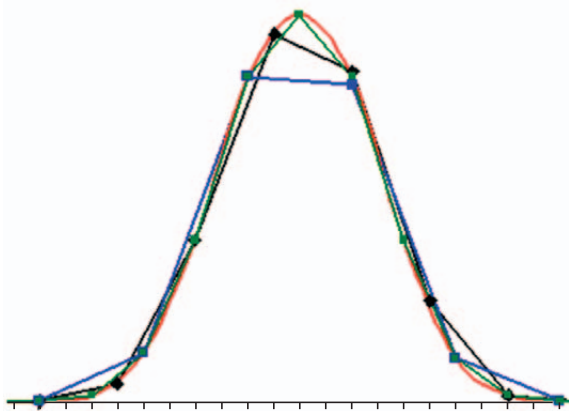


Figura 2 Número de pontos ao longo do pico cromatográfico. Vermelho: pico real. Taxa de aquisição: verde > preto > azul.

Na Figura 2, mostra-se um exemplo teórico da influência do número de pontos na definição de um pico cromatográfico. Observa-se que o ápice do pico cromatográfico aparece deslocado do valor real (vermelho) quando poucos pontos são amostrados ao longo do pico, em função de o ponto máximo do pico não ter sido registrado. Outro fato relacionado ao formato do pico é que, muitas vezes, os programas para tratamento dos dados cromatográficos manipulam matematicamente os dados para que o pico em questão se ajuste a formatos pré-definidos.

3 Detecção em cromatografia gasosa rápida e em cromatografia gasosa bidimensional abrangente

Uma das tendências em GC é diminuir o tempo de análise, aumentando significativamente o número de amostras analisadas no mesmo intervalo de tempo e possibilitando o seu uso em aplicações que necessitam de resultados em poucos minutos. A diminuição no comprimento e no diâmetro interno das colunas capilares permite realizar análises cromatográficas num tempo significativamente menor que nas

análises que empregam colunas convencionais (25-30 m × 0,25-0,32 mm). Ainda, o aumento da velocidade do gás de arraste também faz com que os analitos sejam eluídos mais rapidamente. Além disso, a taxa de aquecimento da coluna cromatográfica deve ser maior que em análises convencionais, podendo atingir valores de até 20 °C/s^[2].

Quando colunas mais curtas e com diâmetro interno e espessura do filme da fase estacionária menores são usadas, a capacidade da coluna é menor e, portanto, menos amostra pode ser injetada sem que ocorra a saturação da fase estacionária. Uma consequência natural de todos esses fatores é que o tempo de corrida é menor, e a banda cromatográfica é mais estreita que em análises convencionais, da ordem de dezenas ou centenas de milissegundos, situação tipicamente observada nas análises por GC rápida.

As abordagens discutidas anteriormente para diminuição do tempo de análise normalmente acarretam a diminuição da resolução cromatográfica. Contudo, se a resolução entre dois picos é maior do que o necessário (separação completa entre dois picos corresponde à resolução de 1,5^[12]), a diminuição da resolução pode ser aceitável, desde que o valor final seja suficiente para a separação dos analitos. Em determinadas situações, a resolução entre os picos pode ser sacrificada em função da grande diminuição no tempo de análise.

Como explicado anteriormente, a diminuição do comprimento (e também diâmetro interno) da coluna associado ao aumento da velocidade do gás de arraste e da taxa de aquecimento resultam, praticamente, na mesma separação em menos tempo. Como exemplo, a separação completa de 33 ésteres metílicos de ácidos graxos levou 25 minutos empregando GC convencional e apenas 2 minutos por GC rápida^[20]. Porém, o custo para a diminuição do tempo de análise foi a perda de resolução entre isômeros em dois pontos do cromatograma.

A GC rápida pode ser classificada de acordo com a largura do pico à meia altura e com o tempo total da análise^[21]. Outros autores levam em conta um fator para quantificar o aumento de velocidade, o qual é o resultado da multiplicação da diminuição do tamanho da coluna pelo aumento na velocidade do gás de arraste (ambos em relação às condições convencionais)^[22]. Embora não exista um acordo entre as classificações, os termos GC rápida, muito rápida e ultrarrápida são relatados na literatura, nos quais as larguras de pico típicas são da ordem de 200-1000 ms, 30-200 ms e 5-30 ms, respectivamente. Os fundamentos da GC rápida não serão discutidos, mas podem ser encontrados em trabalhos de revisão da literatura^[1-4].

Outra técnica que apresenta picos cromatográficos estreitos é a *GC × GC*. Entretanto, ao contrário da GC rápida, que tem por objetivo diminuir o tempo de análise (e, como consequência, geralmente leva à diminuição do poder de separação), o objetivo principal da *GC × GC* é aumentar o poder de separação em relação à GC convencional. O aumento da resolução obtido na *GC × GC* está relacionado ao aumento da capacidade de pico da técnica^[23], ou seja, ao número máximo de picos separáveis. Como na *GC × GC* são empregadas duas colunas, a capacidade de pico da técnica será o produto da capacidade de pico de cada coluna.

As duas colunas usadas na *GC × GC*, as quais apresentam fases estacionárias diferentes, são conectadas em série, e um dispositivo denominado modulador é situado entre elas. A primeira coluna tem dimensões convencionais, enquanto a segunda é curta e eficiente (cerca de 1-2 m × 0,1-0,18 mm). O modulador tem a função de coletar continuamente pequenas frações do eluato da primeira coluna, reconcentrá-las em uma banda estreita e reinjetá-las na segunda coluna. Nesse processo, toda a amostra é subme-

tida a dois mecanismos de separação, sendo que mecanismos independentes e diferentes são preferíveis para a maior parte das análises. Devido ao processo de reconcentração da banda cromatográfica no modulador e também pelo fato de a segunda coluna ser curta e eficiente, a largura dos picos obtidos varia de 50 a 500 ms. Maiores detalhes sobre os fundamentos da *GC × GC* podem ser encontrados em outros trabalhos^[5-11].

Finalmente, é importante salientar que, tanto na *GC × GC* quanto na GC rápida (em suas diferentes classificações), a largura dos picos é de 5 a 1000 vezes menor que na GC convencional e, portanto, um destaque deve ser dado na forma de detecção dessas duas técnicas. Infelizmente, o sistema de detecção de alguns cromatógrafos a gás não é adequado para detecção de picos estreitos (principalmente na cromatografia ultrarrápida) e contribui para o alargamento do pico cromatográfico. Ainda, alguns amplificadores são ajustados para reduzir o ruído, o que causa a distorção de picos muito estreitos^[13]. Dessa forma, os sistemas de detecção devem ter constante de tempo menor que 10 ms, e a taxa de aquisição dos dados deve ser de 100 Hz ou maior para que o pico cromatográfico seja detectado sem distorções. Além disso, o volume interno dos detectores e de suas conexões com a coluna cromatográfica deve ser o menor possível para evitar que dois picos previamente separados na coluna sejam novamente misturados no detector. Caso o volume interno do detector seja muito elevado, pode haver difusão dos analitos dentro da cela de medida, o que necessariamente alarga o pico. Esse tipo de alargamento é denominado alargamento extracoluna, o qual pode também ocorrer no injetor ou em outras conexões^[15].

Os detectores usados para monitoramento de picos estreitos devem preencher os requisitos descritos anteriormente para que possam ser empregados sem comprometer a separa-

ção cromatográfica ou a informação analítica. Alguns detectores, como os FID modernos e o MS com analisador por tempo de voo (TOF, *time of flight* - TOFMS), podem ser usados sem que nenhuma modificação seja feita. A constante de tempo dos FID mais antigos é muito alta para detecção de picos estreitos sem que eles sejam deformados. Ainda, em alguns equipamentos modernos, é necessário habilitar no software a detecção de picos estreitos.

Com respeito aos detectores usados em GC rápida, os mais usados são o FID e os MS^[3]. O FID apresenta taxa de aquisição de até 200 Hz, faixa dinâmica de aproximadamente 10⁶, limite de detecção de unidades de pg de carbono 1/s, além da robustez e fácil operação. Uma alternativa ao FID poderia ser o TCD usado em instrumentos portáteis; entretanto altos limites de detecção e baixa sensibilidade para algumas espécies limitam seu uso. Outros detectores podem ser utilizados, porém a frequência de aquisição e o volume interno irão definir sua aplicabilidade. Os detectores de nitrogênio-fósforo (NPD, *nitrogen phosphorous detector*), fotométrico de chama (FPD, *flame photometric detector*), ECD e TCD podem ser utilizados em GC rápida, pois são dotados de eletrônica rápida. Já o TCD e o NPD não são adequados para as análises por GC ultrarrápidas, uma vez que apresentam células com grande volume interno^[2], o que causa o alargamento dos picos e pode levar à coeluição de picos previamente separados.

De forma similar, os detectores mais empregados na GC × GC também são o FID o MS, além do μ ECD, este com design modificado para uso em GC × GC^[6,24,25]. O μ ECD apresenta volume interno de 150 μ L, taxa de aquisição de até 50 Hz, ampla faixa dinâmica e limite de detecção de fg/s. Embora a taxa de aquisição seja um pouco menor que o ideal para GC × GC, e os picos obtidos apresentem um pouco de cauda em compa-

ração com a detecção por FID, deve-se levar em consideração a seletividade e a detectabilidade do μ ECD, principalmente para a análise de compostos organoalogenados^[26]. No mesmo sentido, o NPD pode ser empregado para detecção seletiva de compostos de N e P, porém os picos são assimétricos devido ao mecanismo de operação do detector, embora a parte eletrônica permita taxas de aquisição de até 200 Hz^[24].

Dentre os detectores MS, o TOFMS é a melhor opção tanto para GC rápida quanto para GC × GC devido à alta frequência de aquisição desse detector: até 500 espectros de massas completos por segundo podem ser adquiridos^[25]. Para picos da ordem de 100 ms, isso representa em torno de 50 pontos por pico. A elevada frequência de aquisição dos TOFMS permite monitorar picos extremamente estreitos, além de possibilitar a deconvolução dos espectros de massas de compostos coeluídos, a qual é feita por meio de softwares específicos. Em GC rápida, fazendo uso de um GC/TOFMS operado a 500 Hz, com faixa de razão massa/carga de 40-200 unidades de massa atômica (u.m.a.), dez compostos foram separados em apenas 500 ms^[20]. Não foram observados problemas com o formato do pico cromatográfico, mesmo para picos tão estreitos quanto 12 ms. Ferramentas de deconvolução espectral foram usadas para isolar o espectro de massas de cada um dos picos para posterior comparação com as bibliotecas de espectros de massas: a deconvolução foi eficiente desde que o tempo de retenção dos picos fosse maior que 10 ms, e a similaridade entre os espectros de massas obtidos e os da biblioteca foram satisfatórios. Assim, em GC rápida (ou ultrarrápida), a falta de resolução cromatográfica pode ser compensada pela deconvolução espectral.

Por outro lado, o custo de um analisador TOFMS é significativamente maior que os outros MS. Além disso, quando o TOFMS é usado para

a detecção em *GC × GC*, os arquivos de dados gerados são extremamente grandes, da ordem de GB, o que demanda o uso de computadores com alta velocidade de processamento e elevada memória interna.

Ao contrário dos TOFMS, os analisadores quadrupolares (qMS) estão disponíveis em grande parte dos laboratórios: além do custo mais acessível, eles apresentam boa robustez, fácil operação e ótima compatibilidade com as bibliotecas de espectros de massa^[1]. Os qMS apresentam a velocidade de varredura fixa (u.m.a./s) e, com isso, a taxa de aquisição dos qMS está relacionada com os modos com que ele pode ser operado: (i) no modo de varredura (*full scan*), uma grande faixa de razões massa/carga (40-400) é monitorada e, com isso, a taxa de aquisição do detector é de, tipicamente, 20 Hz (os mais antigos apresentavam taxas de 2,43 Hz); (ii) no modo de íons selecionados (SIM, *selected ion monitoring*), apenas algumas razões massa/carga são monitoradas e, dessa maneira, é possível atingir taxas de aquisição de 50 Hz. Uma alternativa, que será discutida a seguir, é aumentar a taxa de aquisição por meio da diminuição da faixa de razões massa/carga: dessa forma, mais pontos por pico serão obtidos e, em alguns casos, o espectro incompleto pode ser empregado para a identificação.

Para picos de cromatografia rápida de até 30 ms, a taxa de aquisição de um *GC/qMS* é insuficiente para determinar o real formato do pico cromatográfico, mesmo quando operado a 50 Hz. Já para picos com largura de base de cerca de 200 ms, o qMS passa a ser adequado. Já para *GC × GC*, embora o qMS não seja o detector mais adequado quando comparado ao TOFMS, a aplicabilidade da *GC × GC/qMS* tem sido investigada devido à disponibilidade de *GC/qMS* nos laboratórios de pesquisa e a possibilidade de transformá-lo em um *GC × GC* pela instalação

de um kit comercial (ou desenvolvimento do mesmo). Uma das primeiras alternativas para usar o qMS foi alargar propositalmente o pico cromatográfico, gerando picos de *GC × GC* da ordem de 1 s; como os equipamentos mais antigos adquiriam o sinal à taxa de 2,43 Hz, foram obtidos cerca de três pontos por pico, os quais foram suficientes para identificação. Contudo, tal alternativa não é aplicável para fins quantitativos e, além disso, a capacidade de separação da *GC × GC* foi reduzida^[27].

A alternativa de diminuir a faixa de razão massa/carga investigada para atingir uma taxa de aquisição maior (até 50 Hz) tem sido bastante explorada. Assim, em uma análise por *GC × GC/qMS*, a faixa de razão massa/carga foi fixada entre 41-228, o que levou à taxa de aquisição de 20 Hz^[28]. Para picos de 100 ms, isso representa 2 a 3 pontos, os quais podem ser suficientes para a identificação dos compostos. Entretanto, a reconstrução do pico cromatográfico foi prejudicada, bem como o tempo de retenção na segunda dimensão, sendo que diferentes valores foram obtidos para picos modulados pertencentes ao mesmo composto. Portanto, para os detectores qMS que alcançam taxas máximas de 20 Hz para espectros de massas com faixa reduzida, o objetivo final da análise deve ser qualitativo ou quantitativo, visto que as condições experimentais para cada caso são contrárias.

Já para detectores com velocidade maior, de 10.000 u.m.a./s, e para faixa de *m/z* restrita a 95 unidades, é possível alcançar 50 Hz com um qMS. Essa taxa de aquisição é suficiente para quantificação de picos com largura de base menor que 200 ms. Por fim, para novos equipamentos, que alcançam a velocidade de 20.000 u.m.a./s, é possível alcançar a taxa de aquisição de 50 Hz para a faixa de massas de 40-330 *m/z*^[29]: isso corresponde a 20 pontos para um pico com largura de base de 400 ms. Dessa forma, a informação

quantitativa é preservada e, além disso, é possível realizar a identificação dos compostos utilizando todo o espectro de massas (se a massa molecular for menor que 330). Essa alternativa parece ser bastante viável, pois possibilita a análise qualitativa e quantitativa sem necessitar do TOFMS. Entretanto, se uma faixa de massas maior se faz necessária para fins qualitativos, a taxa de aquisição deve diminuir para 25 Hz ou 33 Hz, ou seja, sempre há uma relação entre a largura dos picos e a taxa de aquisição do qMS, esta última alterada pela modificação da faixa de razão massa/carga investigada: quanto menor a largura do pico, maior deve ser a taxa de aquisição, o que é normalmente alcançado pela diminuição do intervalo de razão massa/carga.

Outra característica dos qMS é que, quando eles são operados a altas taxas de aquisição, pode ocorrer a distorção do espectro de massas ao longo do pico (“spectral skewing”), a qual está relacionada com a variação do fluxo de íons dentro da fonte de ionização^[15,19]. Esse fenômeno, que pode levar a problemas na identificação dos compostos, pode ser detectado observando-se a variação na razão entre a intensidade de alguns íons (geralmente os mais abundantes) para cada espectro de massas obtido ao longo do pico cromatográfico^[19]. A demonstração desse efeito foi apresentada pela comparação entre espectros de massas obtidos experimentalmente em diferentes taxas de aquisição com os espectros de massas de bibliotecas. Utilizando-se um GC/qMS, os espectros foram obtidos para a faixa de 40-240 m/z, com taxas de aquisição de 1000 e 11.111 u.m.a./s. Observou-se que o valor de similaridade foi um pouco menor para a taxa de aquisição mais elevada e que alguns compostos apresentaram pequena distorção nos espectros de massa. Resultados similares foram obtidos^[15] quando taxas de aquisição de 10 Hz foram comparadas com taxas menores: para 10 Hz, a simi-

laridade espectral foi inferior às taxas de aquisição menores. A distorção espectral também foi avaliada para o qMS no modo SIM para apenas três íons^[29], sendo observada pequena variação nas intensidades relativas dos íons monitorados.

Por fim, algumas comparações entre qMS e TOFMS são mostradas para análises por GC × GC. Para a análise de óleo essencial de eucalipto, a taxa de aquisição do GC × GC/qMS foi de 25 Hz para um intervalo de razão massa/carga entre 41 e 228 u.m.a.; já para o GC × GC/TOFMS, os valores foram 100 Hz e 45-415 u.m.a., respectivamente^[30]. Comparação semelhante havia sido feita na análise de voláteis de café^[31]. Em ambos os estudos, o desempenho do TOFMS foi superior tanto em detectabilidade quanto em qualidade dos espectros de massas obtidos, o que acarretou maior número de compostos identificados em relação ao qMS. Contudo, ainda não há uma comparação entre TOFMS e qMS que operam a 20.000 u.m.a./s.

4 Considerações finais

A detecção em cromatografia gasosa rápida e em cromatografia gasosa bidimensional abrangente apresenta algumas peculiaridades em relação à GC convencional. Devido às menores larguras de base dos picos, o sistema de detecção deve ser rápido o suficiente para monitorar o efluente da coluna cromatográfica. Em ambas as técnicas, o detector por ionização em chama é intrinsecamente adequado para realizar a detecção, bem como os espectrômetros de massas com analisadores por tempo de voo. Para os demais detectores, modificações na geometria ou nas condições operacionais são necessárias, como no caso dos qMS, no qual o custo para alcançar maiores taxas de aquisição é a perda da informação espectral. Porém, para os qMS modernos, os quais alcançam velocidade de até 20.000 u.m.a./s,

grande parte do espectro de massa dos compostos pode ser analisada com taxa de aquisição de até 50 Hz, possibilitando a análise qualitativa e quantitativa da amostra.

Referências

- Mastovska K, Lehotay SJ. Practical approaches to fast gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2003; 1000(1-2):153-180. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)00448-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(03)00448-5)
- Sequinel R, Hatanaka RR, Gualtieri CE, Flumignan DL, Oliveira JE, Passaretti Filho J. Cromatografia gasosa ultrarrápida: uma visão geral sobre parâmetros, instrumentação e aplicações. *Química Nova* 2010; 33(10):2226-2232. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010001000036>
- Matisová E, Dömötöróvá M. Fast gas chromatography and its use in trace analysis. *Journal of Chromatography A* 2003; 1000(1-2):199-221. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)00310-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(03)00310-8)
- Dömötöróvá M, Matisová E. Fast gas chromatography for pesticide residues analysis. *Journal of Chromatography A* 2008; 1207(1-2):1-16. PMID:18801490. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2008.08.063>
- Dallüge J, Beens J, Brinkman UAT. Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a powerful and versatile analytical tool. *Journal of Chromatography A* 2003; 1000(1-2):69-108. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)00242-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(03)00242-5)
- Pedroso MP, Godoy LAF, Fidelis CHV, Ferreira EC, Poppi RJ, Augusto F. Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC × GC). *Química Nova* 2009; 32(2):422-430. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000200029>
- Zini CA. Cromatografia gasosa bidimensional. *Scientia Chromatographica* 2009; 1:31-49.
- Adahchour M, Beens J, Vreuls RJJ, Brinkman UATh. Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC × GC): I. Introduction and instrumental set-up. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2006; 25(5):438-4564. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2006.03.002>
- Adahchour M, Beens J, Vreuls RJJ, Brinkman UATh. Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC × GC): II. Modulation and detection. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2006; 25(5):540-553. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2006.04.004>
- Adahchour M, Beens J, Vreuls RJJ, Brinkman UATh. Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC × GC): III. Applications for petrochemicals and organohalogenes. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2006; 25(5):726-741. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2006.03.005>
- Adahchour M, Beens J, Vreuls RJJ, Brinkman UATh. Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC × GC): IV. Further applications, conclusions and perspectives. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2006; 25(5):821-840. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2006.03.003>
- McNair HM, Miller JM. *Basic gas chromatography*. 2nd ed. New Jersey: John Wiley & Sons; 2009. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470480106>
- Grob RL, Barry EF, editor. *Modern practice of gas chromatography*. 4th ed. New Jersey: John Wiley & Sons; 2004.
- Hinshaw JV. Handling fast peaks. *LC-GC Europe* 2002; 15(3):152-155.
- Kirchner M, Matisova E, Hrouzkova S, Zeeuw J. Possibilities and limitations of quadrupole mass spectrometric detector in fast gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 2005; 1090(1-2):126-132. PMID:16196141. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2005.06.090>
- Amirav A, Jing H. Pulsed flame photometer detector for gas chromatography. *Analytical Chemistry* 1995; 67(18):3305-3318. <http://dx.doi.org/10.1021/ac00114a030>
- Dyson N. Peak distortion, data sampling errors and the integrator in the measurement of very narrow chromatographic peaks. *Journal of Chromatography A* 1999; 842(1-2):321-340. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00299-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00299-X)
- Dallüge J, Vreuls RJJ, Iperen DJ van, Rijn M van, Brinkman UATh. Resistively heated gas chromatography coupled to quadrupole mass spectrometry. *Journal of Separation Science* 2002; 25(9):608-614. [http://dx.doi.org/10.1002/1615-9314\(20020601\)25:9<608::AID-JSSC608%3E3.0.CO;2-R](http://dx.doi.org/10.1002/1615-9314(20020601)25:9<608::AID-JSSC608%3E3.0.CO;2-R)
- Cordero C, Bicchi C, Joulain D, Rubiolo P. Identification, quantitation and method validation for the analysis of suspected allergens in fragrances by comprehensive two-dimensional gas chromatography

- coupled with quadrupole mass spectrometry and with flame ionization detection. *Journal of Chromatography A* 2007; 1150(1-2):37-49. PMID:16973171. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2006.08.079>
- 20 Mondello L, Tranchida PQ, Dugo P, Dugo G. Rapid, micro-scale preparation and very fast gas chromatographic separation of cod liver oil fatty acid methyl esters. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 2006; 41(5):1566-1570. PMID:16500061. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpba.2006.01.027>
- 21 Deursen M van, Beens J, Janssen HG, Leclercq PA, Cramers CA. Evaluation of time-of-flight mass spectrometric detection for fast gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 2000; 878(2):205-213. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00300-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00300-9)
- 22 Dagan S, Amirav A. Fast, very fast, and ultra-fast gas chromatography-mass spectrometry of thermally labile steroids, carbamates, and drugs in supersonic molecular beams. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 1996; 7(8):737-752.
- 23 Phillips JB, Beens J. Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a hyphenated method with strong coupling between the two dimensions. *Journal of Chromatography A* 1999; 856(1-2):331-347. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00815-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00815-8)
- 24 Mühlen C von, Khummueng W, Zini CA, Caramão EB, Marriott PJ. Detector technologies for comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of Separation Science* 2006; 29(12):1909-1921. <http://dx.doi.org/10.1002/jssc.200500443>
- 25 Mondello L, Tranchida PQ, Dugo P, Dugo G. Comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry: A review. *Mass Spectrometry Reviews* 2008. 27(2):101-124. PMID:18240151. <http://dx.doi.org/10.1002/mas.20158>
- 26 Kristenson EM, Korytar P, Danielsson C, Kallio M, Brandt M, Mäkelä J et al. Evaluation of modulators and electron-capture detectors for comprehensive two-dimensional GC of halogenated organic compounds. *Journal of Chromatography A* 2003; 1019(1-2):65-77. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)01237-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(03)01237-8)
- 27 Frysinger GS, Gaines RB. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with mass spectrometric detection (GC x GC/MS) applied to the analysis of petroleum. *Journal of High Resolution Chromatography* 1999; 22(5):251-255.
- 28 Shellie RA, Marriott PJ, Huie CW. Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC) and GCxGC-quadrupole MS analysis of Asian and American ginseng. *Journal of Separation Science* 2003; 26(12-13):1185-1192. <http://dx.doi.org/10.1002/jssc.200301404>
- 29 Purcaro G, Tranchida PQ, Ragonese C, Conte L, Dugo P, Dugo G, Mondello L. Evaluation of a Rapid-Scanning Quadrupole Mass Spectrometer in an Apolar x Ionic-Liquid Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography System. *Analytical Chemistry* 2010; 82(20):8583-8590. PMID:20873720. <http://dx.doi.org/10.1021/ac101678r>
- 30 Mühlen C von, Zini CA, Caramão EB, Marriott PJ. Comparative study of *Eucalyptus dunnii* volatile oil composition using retention indices and comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight and quadrupole mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2008; 1200(1):34-42. PMID:18541252. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2008.05.070>
- 31 Ryan D, Shellie R, Tranchida P, Casilli A, Mondello L, Marriott P. Analysis of roasted coffee bean volatiles by using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2004; 1054(1-2):57-65. PMID:15553131.

Recebido: 28/02/2011

Aceito: 11/05/2011