

Seleção de íons para determinação de Metil Ésteres de Ácidos Graxos por CG-EM no modo monitoramento seletivo de íons usando PCA

Thiago I. B. Lopes (PG)^{1*}, Anita J. Marsaioli (PQ)¹

¹Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 13084-862, Campinas-SP, Brasil.

*inacio_thiago@hotmail.com

Palavras Chave: metil ésteres de ácidos graxos, cromatografia gasosa, espectrometria de massas, PCA

Introdução

Análise de Componentes Principais (PCA) é um método de análise multivariada, que visa representar dados n -dimensionais através de um número menor de “fatores” (componentes principais, PCs), facilitando assim a interpretação dos dados e o reconhecimento de padrões¹. Análise multivariada e espectrometria de massas tem sido empregada em conjunto na busca de similaridades entre estruturas químicas², na classificação estrutural de compostos³, na compressão da dimensionalidade dos dados e na diminuição de ruído⁴. Porém, não temos relatos da utilização de PCA na escolha de íons para determinação de compostos por CG-EM no modo monitoramento seletivo de íons (MSI).

Neste trabalho a PCA foi usada para análise exploratória dos dados (espectros de massa) e verificação de similaridades entre as amostras (metil ésteres de ácido graxos, MEAG), amostras semelhantes foram definidas em um mesmo grupo no gráfico de “scores”. Os “loading” foram examinados para avaliar quais variáveis são provavelmente relacionadas ao agrupamento das amostras no gráfico de “scores” e eleger variáveis (íons) para quantificação e identificação de MEAG através de CG-EM-MSI.

Resultados e Discussão

Uma matriz contendo 96 espectros de massa de 32 MEAG (linhas) e 152 íons (colunas) foi importada pelo software Pirouette (v3.11, Infometrix) para a análise de PCA. A PCA revelou a separação dos MEAG em cinco grupos (figura 1a) de acordo com o número de insaturações dos mesmos. O melhor modelo foi obtido com três PCs (86,65% de informação dos dados originais), para os dados centrados na média. A análise do gráfico de “loading” permitiu a seleção de oito íons os quais provavelmente estão relacionados ao agrupamento dos MEAG no gráfico de “scores” (figura 1b).

Para aumentar a seletividade da análise e a razão sinal/ruído, é interessante monitorar fragmentos específicos da classe de compostos de interesse e de alta abundância relativa. Neste sentido, os íons de m/z 55, 67 e 69, comuns a alcenos ($C_4H_7^+$, $C_5H_7^+$ e $C_5H_9^+$) e o íon de m/z 91 (íon *tropilium*), característico de compostos aromáticos com substituinte alquila (e com baixa abundância relativa em MEAG), foram desconsiderados. O íon de m/z 79, embora presente em compostos aromáticos, com baixa abundância relativa, não foi desconsiderado.

34^ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

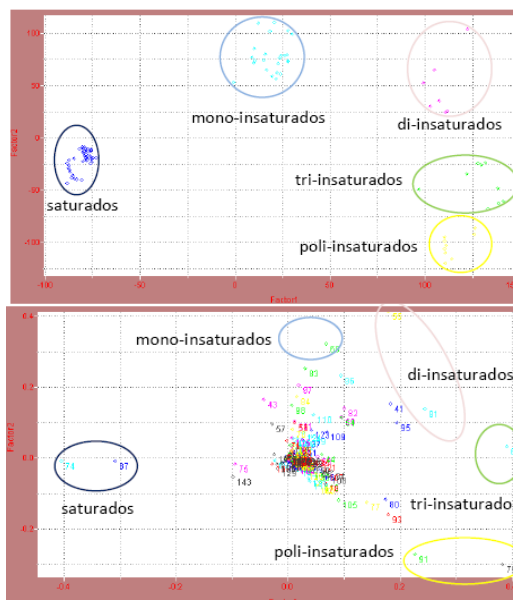


Figura 1: a) gráficos de “scores” PC1 (55,56% da informação dos dados originais) versus PC2 (25,89% da informação dos dados originais), b) gráfico de “loading”

O conjunto de íons de m/z 74, 79, 81 e 87 selecionados foi satisfatório para quantificação e classificação dos MEAG de acordo com o número de insaturações (todas as amostras foram classificadas corretamente em uma PCA com apenas estes quatro íons, dados não mostrados). Os íons selecionados são idênticos ao sugerido por Thurnhofer & Vetter⁵ com base na análise do padrão de fragmentação de vários MEAG. A abundância relativa destes íons é característica do número de insaturações e varia pouco em função do tamanho da cadeia (dados não mostrados) e juntamente com o tempo de retenção pode ser usado na identificação do MEAG.

Conclusões

O presente trabalho mostra que a PCA pode auxiliar na eleição de íons para determinação de MEAG por CG-EM-MSI.

Agradecimentos

Agradecemos a FAPESP pela bolsa de mestrado concedida e ao Instituto de Química da UNICAMP pelo apoio financeiro.

¹ Ferreira, M.M.C.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2002**, 13(2), 742

² Schoonjans et al. *J. of Pharm. and Biom. Anal.*, **2002**, 28, 537

³ Bankefors, J.; Nord, L. I.; Kenne, L. *Chenom. And Intell. Lab. Syst.* **2008**, 90, 178

⁴ Statheropoulos, M.; Pappa A. Karamertzains, P. Meuzelaar. *Anal. Chimica Acta*, **1999**, 401, 35

⁵ Thurnhofer, S.; Vetter, W.; *J. Agric. Food Chem.* **2005**, 53, 8896