

## CONSTRUÇÃO DE UMA SONDA DE MEMBRANA E SUA APLICAÇÃO NA ANÁLISE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS EM ÁGUA ATRAVÉS DA TÉCNICA MIMS E MIMS/MS

Maria Anita Mendes, Regina S. Pimpim, Tapio Kotiaho<sup>&</sup>, José S. Barone e Marcos N. Eberlin<sup>\*</sup>  
Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - CP 6154 - 13083-970 - Campinas - SP

Recebido em 16/11/95; aceito em 3/4/95

**THE CONSTRUCTION OF A MEMBRANE PROBE AND ITS APPLICATION TOWARDS THE ANALYSIS OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN WATER VIA THE MIMS AND MIMS/MS TECHNIQUES.** A membrane probe for the application of the membrane introduction mass spectrometry technique (MIMS) has been designed, assembled, and coupled with a pentaquadrupole mass spectrometer. The equipment was then applied to analyze volatile organic compounds (VOCs) in water. The great linearity, reproducibility, low detection limits (1-10 ppb), and also the versatility of the system for the monitoring of organic reactions in water have been demonstrated. The coupling of the MIMS technique with tandem mass spectrometry, and the acquisition of three-dimensional mass spectra, made possible a complete qualitative, quantitative and structural analysis of VOCs in water.

**Keywords:** membrane introduction mass spectrometry; tandem mass spectrometry; VOCs.

## INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas tem ocorrido uma preocupação crescente com relação à questão ambiental e o controle de despejos químicos. Com o objetivo de avaliar e tentar minimizar o prejuízo causado pelo descarte desses rejeitos no meio ambiente, uma variedade de técnicas e instrumentos têm sido desenvolvidos para análises de contaminantes em amostras de água, solo e ar<sup>1</sup>. À medida que se percebe mais claramente a necessidade de um controle rigoroso dessas emissões, torna-se cada vez mais importante seu monitoramento através de métodos analíticos simples, rápidos e eficientes, e que consigam detectar e quantificar em níveis cada vez mais baixos uma ampla faixa de contaminantes em matrizes ambientais<sup>2,3</sup>. Métodos com estas características permitiriam o ajuste contínuo das emissões através de um monitoramento rápido "on-line", a fim de garantir que os limites permissíveis determinados pelos órgãos de proteção ambiental fossem sempre obedecidos<sup>4</sup>. O grande desafio da química analítica nesta área tem sido, portanto, o de adaptar ou substituir os métodos convencionais por métodos novos, mais simples, rápidos e capazes de executar a tarefa de monitoramento com alta eficiência<sup>5</sup>.

Dentre os principais contaminantes químicos em água encontram-se os compostos orgânicos voláteis (VOCs), com destaque para o benzeno e seus derivados (tolueno, xileno, estireno, nitrobenzeno, etc.) e os hidrocarbonetos clorados leves (tetracloro de carbono, clorofórmio, diclorometano, cloreto de etileno, etc.). Dentre as técnicas convencionais utilizadas para a determinação de VOCs em água destaca-se a de "purge and trap"<sup>5</sup>, que utiliza um processo dinâmico pelo qual os compostos orgânicos são retirados da água através do borbulhamento de um gás inerte. Os compostos extraídos são então armazenados em uma coluna cromatográfica, e em seguida analisados por Cromatografia Gasosa simples (GC) ou acoplada à Espectrometria de Massas (GC/MS). Outro método bastante empregado é o "headspace"<sup>5</sup>, termo utilizado para descrever a amostragem estática da fase de vapor em equilíbrio com a amostra aquosa. A análise é normalmente executada preenchendo-se

parcialmente um recipiente com a amostra, e ao se atingir o equilíbrio térmico, a matéria orgânica que foi transferida para a fase gasosa é analisada por CG ou CG/MS. Técnicas de extração líquido-líquido têm sido também utilizadas na análise de VOCs, principalmente de haletos orgânicos<sup>5</sup>.

Em todas as técnicas descritas se faz necessária uma etapa preliminar de isolamento ou extração do analito da amostra matriz. Os métodos de extração empregados podem, porém, influenciar diretamente na precisão, exatidão e na sensibilidade do processo analítico. Além disto, são relativamente lentos, e pequenos descuidos podem levar a perdas de analitos, devido à alta volatilidade dos compostos de interesse. Estes métodos são, portanto, pouco apropriados para análises rápidas "on-line". Um método ideal de extração deveria ser simples, altamente seletivo e livre de solventes<sup>3</sup>.

Nos últimos anos, a Espectrometria de Massas por Introdução via Membrana (MIMS)<sup>6</sup> vem mostrando-se como uma das técnicas mais eficientes, simples e sensível para a análise de VOCs em matrizes tais como água e ar. Estas características têm proporcionado um aumento acentuado na sua utilização. A técnica MIMS baseia-se fundamentalmente na passagem seletiva do analito através de uma membrana semipermeável, o qual é então analisado e quantificado por espectrometria de massas. A membrana mais utilizada é a de silicone<sup>6</sup>, na qual compostos orgânicos apresentam permeabilidade relativamente alta em comparação com a água. Os compostos com maior permeabilidade são normalmente os que possuem baixa polaridade e peso molecular<sup>4</sup>, propriedades estas que são características dos VOCs.

A sonda utilizada na técnica MIMS é em geral localizada junto à fonte de ionização do espectrômetro de massas (Fig. 1), permitindo desta forma a inserção direta da amostra. A inserção direta elimina etapas preliminares de extração ou pré-concentração, dispensando desta forma qualquer manipulação da amostra. A alta sensibilidade da técnica permite ainda que limites de detecção em torno de alguns ppb's sejam atingidos sem a necessidade de pré-concentrações, além de oferecer a capacidade de análise simultânea de vários componentes<sup>6</sup>. Os

<sup>&</sup> Pesquisador Visitante do Technical Research Center of Finland, Chemical Laboratory, Biologinkuja 7, 02150 Espoo, Finland

<sup>4</sup> Para a membrana de silicone, os melhores resultados são obtidos para compostos menos polares que etanol e de pesos moleculares menores que 200 u.

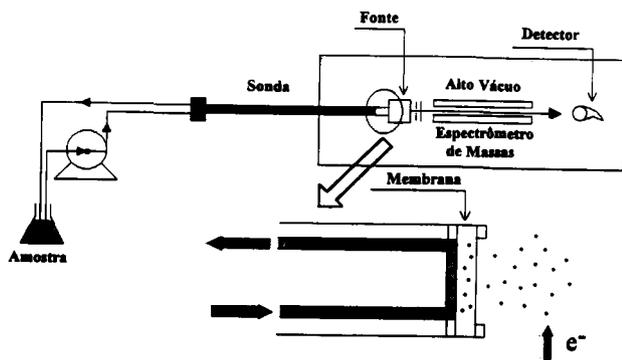


Figura 1. Representação esquemática do equipamento utilizado, a qual mostra a sonda de membrana, a circulação da amostra, e o acoplamento à fonte de ionização de um espectrômetro de massas.

tempos de respostas relativamente curtos, que variam de 1 a 5 minutos, tornam também viável a utilização desta técnica em monitoramentos "on-line", "in-situ"<sup>7</sup> e também "in vivo"<sup>8</sup>, e sua aplicação em estudos cinéticos<sup>9</sup>.

Neste presente estudo foi projetada e construída uma sonda de membrana para o desenvolvimento da técnica MIMS, a qual foi acoplada a um espectrômetro de massas pentaquadrupolar<sup>10</sup> (Fig. 2) e utilizada para a análise de vários VOCs em água. Vários experimentos foram realizados, os quais demonstram a alta linearidade, reprodutibilidade e os excelentes limites de detecção do equipamento, além da aplicabilidade da técnica para o monitoramento de reações. Foi também demonstrado como a utilização acoplada da técnica MIMS com a espectrometria de massas seqüencial, e a obtenção de espectros tridimensionais, permite análises completas, tanto qualitativas, como quantitativas e estruturais de compostos orgânicos voláteis em água. O equipamento foi também utilizado em um monitoramento de VOCs no rio Atibaia, SP.

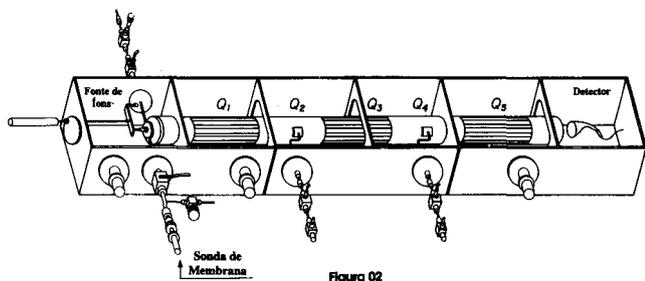


Figura 2. O espectrômetro de massas Extrel pentaquadrupolar, com seus três quadrupolos de varredura (Q1, Q3 e Q5) e duas câmaras de dissociação ou reação (Q2 e Q4), e a disposição da sonda de membrana na fonte de ionização do equipamento.

## SEÇÃO EXPERIMENTAL

### Sonda de Membrana

Na figura 3 é apresentado esquematicamente o equipamento construído. O corpo da sonda (A) foi confeccionado com um tubo de aço inox de 1/2" e 40 cm de comprimento. A circulação interna da amostra ocorre através de dois tubos de aço inox de 1/24" (B) conectados em um cilindro maciço (C) localizado na extremidade da sonda. Um poço hexagonal foi perfurado no cilindro (C) com a finalidade de permitir tanto uma boa superfície de contacto da amostra com a membrana, como também um escoamento relativamente uniforme, minimizando desta forma os efeitos de memória nas bordas, e o

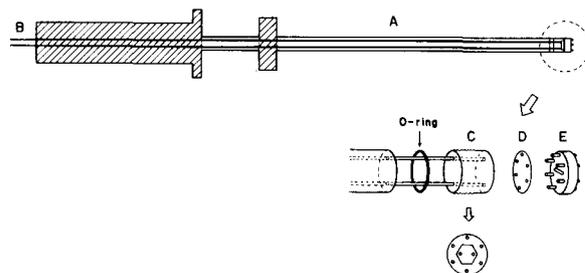


Figura 3. Representação esquemática da sonda de membrana onde se destacam: (A) corpo da sonda, (B) tubos de circulação da amostra, (C) cilindro de fixação da membrana, (D) membrana e (E) suporte vazado para a fixação da membrana.

conseqüente alargamento dos picos no espectro. A profundidade do corte foi mínima, de aproximadamente 0,05 mm, a fim de proporcionar um fluxo rápido da amostra, e assim também minimizar efeitos de memória. O cilindro (C) foi conectado ao corpo da sonda através de rosca e a vedação feita por um anel tipo "o-ring". A membrana (D) [Silastic 500-3, 0,010" de espessura, Dow Corning Co.] foi fixada ao cilindro através de um suporte vazado (E) e seis parafusos. A circulação da amostra foi realizada através de uma bomba peristáltica de 8 rolamentos com um fluxo em torno de 3 mL/min.

A sonda foi conectada a um Espectrômetro de Massas EXTREL Pentaquadrupolar<sup>10</sup> (Fig. 2), o qual é constituído de três quadrupolos de varredura ou analisadores de massa (Q1, Q3 e Q5) e dois quadrupolos do tipo "rf-only" (Q2 e Q4), os quais podem ser utilizados como câmaras de dissociação de íons<sup>11</sup> ou no estudo de reações íon/molécula<sup>10,12</sup>. A fonte de íons permite ionização por impacto de elétrons (EI) ou ionização química (CI).

### Reagentes

Soluções padrões foram preparadas a partir de reagentes analíticos Merck ou Aldrich. As soluções estoque foram em geral preparadas na concentração de 20 mg/L em metanol, e as demais soluções para a construção da curva analítica obtidas a partir de diluições da solução estoque.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Reprodutibilidade e Linearidade da Análise

Na figura 4 são apresentados os resultados de injeções consecutivas de amostras de nitrobenzeno em concentrações de 2, 3, 4, 5, 5, 4, 3, 2 ppm intercaladas com injeções de água

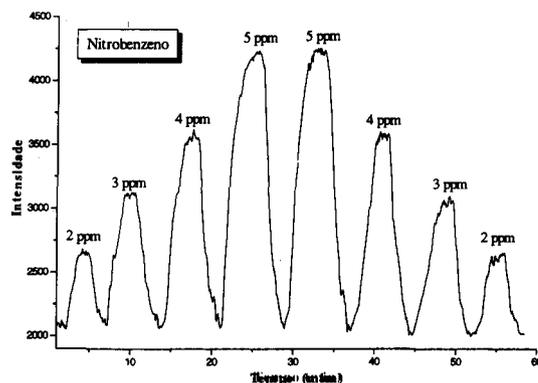


Figura 4. Sinal obtido através do monitoramento seletivo do íon m/z 77 e injeções sucessivas de soluções aquosas de nitrobenzeno intercaladas com água destilada.

destilada em intervalos aproximados de 5 minutos. O sinal do analito foi obtido através do software SIMTIM<sup>13</sup> para monitoramento de íon seletivo. O íon monitorado foi o de  $m/z$  77, escolhido por ser o mais intenso no espectro de massas EI do nitrobenzeno a 70 eV<sup>14</sup>. Os resultados obtidos exemplificam a alta reprodutibilidade e linearidade da análise. Além disto, a boa simetria dos sinais mostra que os cuidados tomados na confecção da sonda levaram a uma redução acentuada nos efeitos de memória, e a conseqüente minimização das caudas normalmente apresentadas pelos picos obtidos através da técnica MIMS<sup>6</sup>. Excelentes resultados foram também obtidos para soluções de alguns VOCs clorados e sulfetos. Por exemplo, após a construção de curvas analíticas, obteve-se os seguintes resultados para soluções de cloreto de metileno e etil metil sulfeto: inclinação, 1,52 e 1,54; interseção, 0,05 e -9,85; desvio padrão, 0,14 e 0,49 e número de pontos, 7 e 5, respectivamente. Nestes casos, limites de detecção na ordem de 1ppb (clorados) e 10 ppb (sulfetos) foram obtidos.

**EI- e CI-MIMS - Análise de BTX (Benzeno, Tolueno e Xileno)<sup>b</sup>:** A utilização da técnica EI-MIMS (ionização por impacto de elétrons) para a análise multi-componente requer que cada componente da mistura apresente um íon peculiar em seu espectro de massas, o qual pode então ser utilizado no monitoramento do tipo íon seletivo. A figura 5a mostra o espectro de massas (faixa de varredura de  $m/z$  70 a 130) de uma mistura a 20 mg/L de benzeno, tolueno e xileno (BTX) introduzida no espectrômetro com o auxílio da sonda de membrana. Os VOCs classificados como BTX constituem contaminantes importantes e a determinação de seus teores é muito comum em análises ambientais. Consultando-se os espectros de massas destes compostos<sup>14</sup>, nota-se que os íons em  $m/z$  91 e  $m/z$  77 são comuns ao tolueno e xileno. Enquanto isto, os íons em  $m/z$  78,  $m/z$  92 e  $m/z$  106, apesar de não serem os mais intensos, são praticamente únicos nos respectivos espectros de benzeno, tolueno e xileno, e podem portanto ser utilizados no monitoramento. Percebe-se também na figura 5a diferenças significativas nas intensidades relativas destes sinais. A figura 6 mostra a curva analítica obtida para soluções de BTX em diferentes concentrações utilizando EI-MIMS e o monitoramento através dos íons descritos acima. Nota-se novamente a alta linearidade da análise e uma sensibilidade maior para o benzeno (maior coeficiente angular) em comparação ao tolueno e xileno, efeito este esperado pelas diferenças de intensidade apresentadas pelos íons selecionados (Fig. 5a). Mesmo assim, foi possível alcançar ótimos limites de detecção para os três componentes, na ordem de 1 ppb.

Melhores resultados em análises multicomponentes são normalmente obtidos quando se utiliza a técnica CI-MIMS, na qual se emprega a ionização química (CI)<sup>15</sup>. Esta técnica mais suave de ionização elimina ou minimiza bastante a ocorrência de dissociação dos íons formados e uma possível sobreposição de fragmentos iônicos. A formação preferencial de um íon para cada componente simplifica também a análise da composição da mistura. Este fato pode ser notado na figura 5b, a qual apresenta sinais intensos que revelam claramente a presença dos três componentes da mistura. Além disto, quando se trabalha com compostos de mesma classe, as afinidades protônicas próximas levam geralmente a sensibilidades equivalentes para todos os componentes.

Na figura 5b é apresentado o espectro CI-MIMS (gás reagente metano) da mesma solução equimolar de BTX. Nota-se claramente a formação intensa de íons correspondentes aos componentes protonados ( $m/z$  79, 93 e 107). Desta forma, elimina-se a sobreposição de íons e obtêm-se sensibilidades

<sup>b</sup> Foi utilizado na análise o *para*-xileno, embora a grande similaridade dos espectros de massas destes compostos permite que a curva analítica obtida seja utilizada para a determinação do teor total de xilenos.

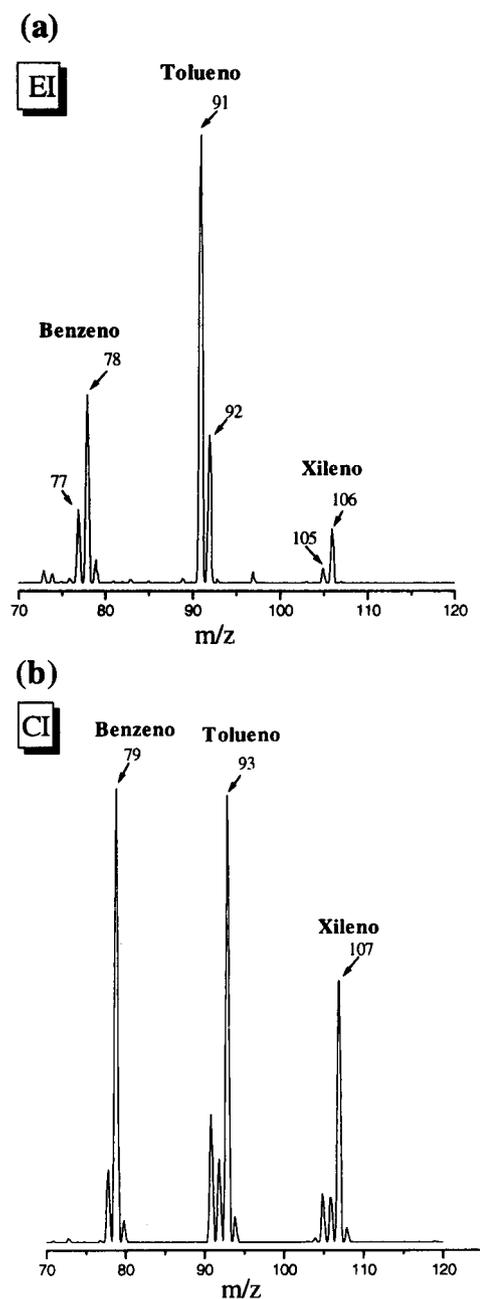


Figura 5. Espectro de (a) EI-MIMS e (b) CI-MIMS de uma solução aquosa de BTX.

semelhantes para os três componentes. A técnica CI-MIMS também possibilitou que limites de detecção em torno de 1 ppb fossem atingidos para os três componentes.

Apesar de simplificar muito o espectro, a ionização química elimina, porém, as informações estruturais dos componentes que, no modo EI, poderiam ser obtidas através da análise dos fragmentos iônicos gerados. Este problema pode, entretanto, ser resolvido pela aplicação da espectrometria de massas seqüencial<sup>16</sup>, através da seleção consecutiva das moléculas protonadas e sua posterior dissociação induzida por colisão (CID)<sup>16</sup>. Esta técnica foi então utilizada para a amostra de BTX empregando-se o espectrômetro pentaquadrupolar (Fig. 2) e o resultado é apresentado no espectro MS/MS tridimensional (3D) da figura 7a. As moléculas protonadas foram selecionadas sucessivamente pelo primeiro quadrupolo (Q1), e então dissociadas através de colisões de 10 eV de energia com argônio em

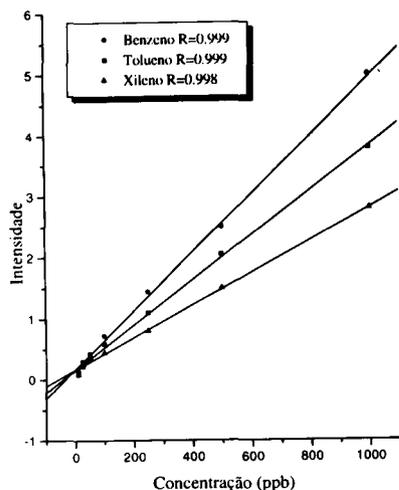


Figura 6. Curva analítica obtida pela técnica EI-MIMS para soluções de BTX.

Q2, sendo a detecção dos fragmentos executada por Q3. Os quadropolos Q4 e Q5 foram mantidos no modo "rf-only", o que possibilita a passagem direta de todos os íons. A varredura simultânea de Q1 e Q3 executada através do software TRID<sup>13</sup> permite que as moléculas protonadas de todos os componentes da mistura com seus respectivos produtos de dissociação sejam apresentados em um único espectro.

O espectro tridimensional exemplifica com clareza a grande utilidade analítica da técnica CI-MIMS/MS. A ionização química produziu um íon bastante intenso (a molécula protonada) para cada um dos com mistura de BTX, o que permite uma análise qualitativa simples e direta da mistura. Devido à varredura simultânea, estes íons foram detectados quando a mesma razão  $m/z$  foi selecionada em ambos os quadropolos de varredura, ou seja  $m/z(Q1) = m/z(Q3)$ , condição esta que define

a diagonal representada pela linha tracejada no espectro 3D (Fig. 7a). Informações estruturais dos componentes da mistura se obtém no espectro tridimensional pela análise dos fragmentos formados ao longo do eixo horizontal (Q3). Para uma melhor visualização dos resultados, os espectros de dissociação MS<sup>2</sup> bidimensionais de cada um dos íons precursores foram extraídos<sup>10,13</sup> do espectro tridimensional ao longo do eixo horizontal Q3 (Figs. 7b-d). Nota-se que as moléculas protonadas apresentam dissociações bastante características e ricas do ponto de vista estrutural. Benzeno protonado ( $m/z$  79, Fig. 7d) dissocia-se unicamente pela perda de hidrogênio molecular ( $H_2$ ) formando provavelmente o cátion fenila ( $Ph^+$ ,  $m/z$  77). Já o derivado metilado, ou seja tolueno protonado ( $m/z$  93, Fig. 7c) perde  $H_2$  ( $m/z$  91) mas também metano ( $m/z$  77) devido ao substituinte metila, enquanto que o derivado dimetilado *para*-xileno protonado ( $m/z$  107, Fig. 7b) perde  $H_2$  ( $m/z$  105), metano ( $m/z$  91) e também eteno ( $m/z$  79).

Devido ao fato que as moléculas protonadas sofrem dissociações em extensões bastante distintas (Fig. 7), não é possível fazer uma análise quantitativa direta a partir das suas intensidades apresentadas no espectro tridimensional. Porém, o efeito da dissociação pode ser cancelado através da projeção do espectro 3D contra o eixo y (Q1). A projeção<sup>6,10</sup> reconstrói o espectro CI-MIMS 2D através da soma das intensidades de cada um dos íon precursores com as de seus respectivos fragmentos iônicos. Este procedimento, aplicado ao espectro da figura 7a, resultou em um espectro (não apresentado) bastante semelhante àquele apresentado na figura 5b, o qual pode então ser utilizado para uma análise quantitativa.

#### Monitoramento de Reações

Como já mencionado, as características únicas da técnica MIMS permitem o monitoramento "on-line" contínuo e estudos cinéticos de reações que ocorrem em meio aquoso, e que envolvem compostos orgânicos de baixa polaridade e peso molecular. A figura 8 exemplifica o monitoramento pela

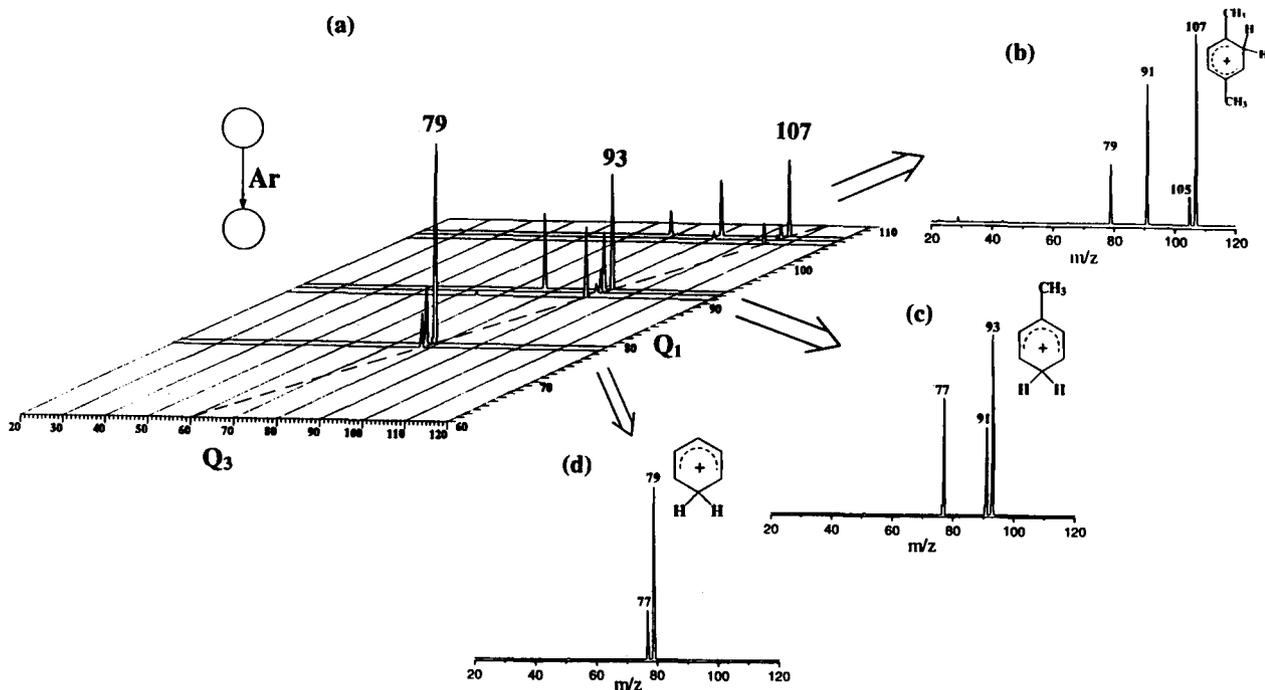
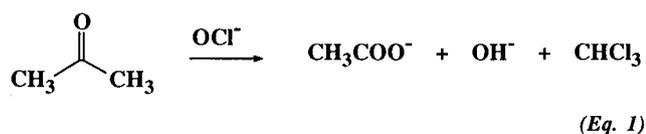


Figura 7. (a) Espectro CI-MIMS/MS tridimensional obtido para uma solução aquosa de BTX. As moléculas protonadas de cada um dos componentes da mistura aparecem ao longo da linha tracejada [ $m/z(Q1) = m/z(Q3)$ ], enquanto seus produtos de dissociação correspondentes são observados ao longo do eixo horizontal (Q3). Espectros CI-MIMS/MS bidimensionais dos íons precursores em (b)  $m/z$  107, (c)  $m/z$  93 e (d)  $m/z$  79, extraídos do espectro 3D ao longo do eixo Q3.

técnica MIMS de uma reação orgânica clássica<sup>15</sup>, na qual acetona é transformada em clorofórmio pela ação do hipoclorito de sódio (Equação 1).



No início do experimento, a solução aquosa continha apenas acetona e uma pequena fração desta era bombeada através da sonda de membrana, retornando ao frasco reacional. No tempo zero, o espectro de massas mostra os sinais em  $m/z$  43 e 58 característicos da acetona (Fig. 8b). Com a adição da solução de hipoclorito de sódio, a reação teve início, e após 5 minutos nota-se no espectro MIMS (Fig. 8c) uma transformação parcial de acetona em clorofórmio (íons em  $m/z$  83 e 47). Após 30 minutos de reação (Fig. 8d), um alto grau de transformação é atingido e os sinais do clorofórmio predominam no espectro. A figura 8a mostra o gráfico no qual a evolução das concentrações de acetona (íon em  $m/z$  43) e clorofórmio (íon em  $m/z$  83) foi acompanhada através de monitoramento de íon seletivo.

#### Monitoramento de VOCs no rio Atibaia

Estando estabelecida a confiabilidade do sistema quanto à linearidade, reprodutibilidade e baixos limites de detecção para

VOCs em água, este foi então empregado para a análise das águas do rio Atibaia em vários pontos localizados nas proximidades da cidade de Campinas, SP. As amostras foram coletadas, utilizando-se a metodologia adequada, e acondicionadas em frascos completamente cheios e bem vedados de 1L. A análise foi então executada pela técnica EI-MIMS com o bombeamento direto das amostras através da sonda de membrana por cerca de 10 minutos. Curvas de calibração foram em seguida construídas a fim de se proceder à quantificação dos compostos detectados. O mapa apresentado na figura 9a mostra os pontos, o tipo e a concentração de VOCs detectados. Nos demais pontos as concentrações de VOCs estavam abaixo do limite de detecção do equipamento, que pode ser estimado em no mínimo 10 ppb. A figura 9b mostra o espectro obtido da amostra na qual o nitrobenzeno foi detectado. A comparação deste espectro com uma biblioteca de espectros permite a identificação segura do contaminante.

#### CONCLUSÃO

O equipamento construído permite a análise de VOCs em água com grande rapidez e eficiência, apresentando excelente linearidade, reprodutibilidade e baixos limites de detecção (1 a 10 ppb). A grande aplicabilidade do acoplamento da técnica MIMS com a espectrometria de massas sequencial em um espectrômetro de massas pentaquadrupolar foi demonstrada na análise de uma mistura de compostos orgânicos voláteis (BTX) em água. A varredura no modo  $\text{MS}^2$ , a ionização química dos

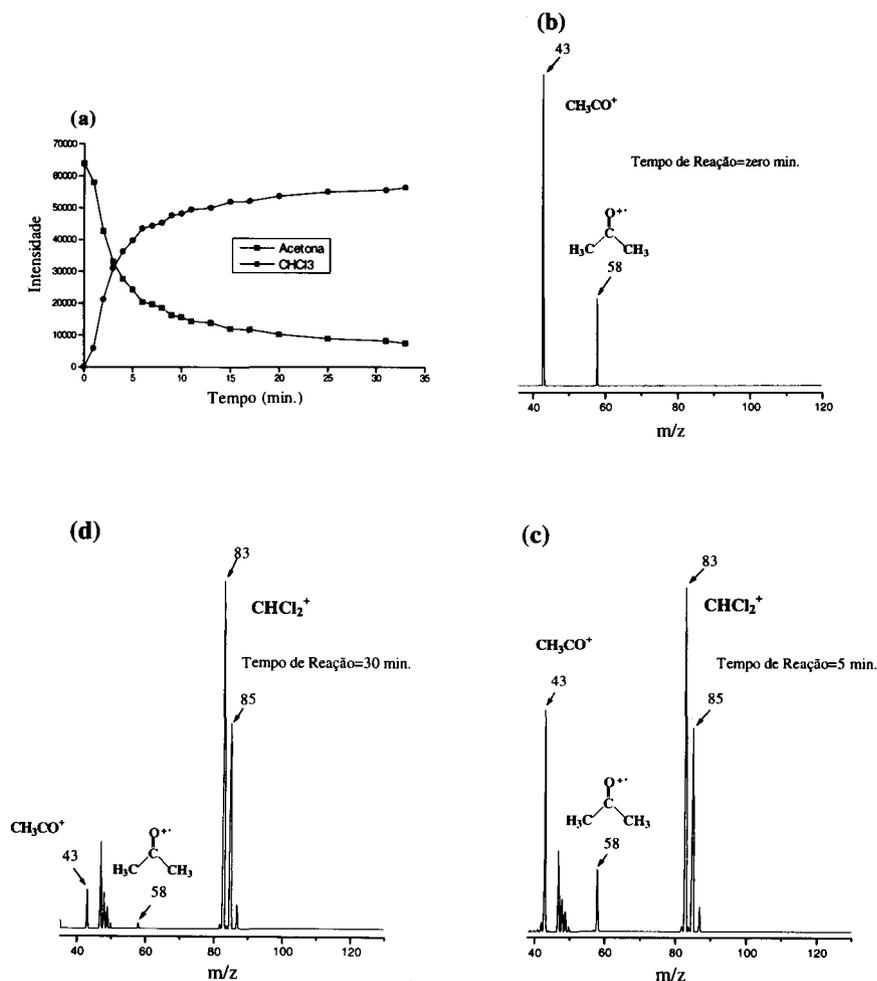


Figura 8. (a) Monitoramento contínuo do tipo íon seletivo (SIM) mostrando o consumo de acetona e formação de cloroformio através da técnica EI-MIMS. Espectro EI-MIMS obtido no tempo (b) zero e após (c) 5 min e (d) 30 min de reação.

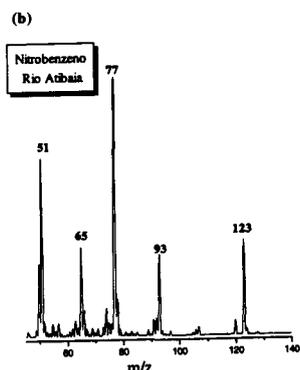
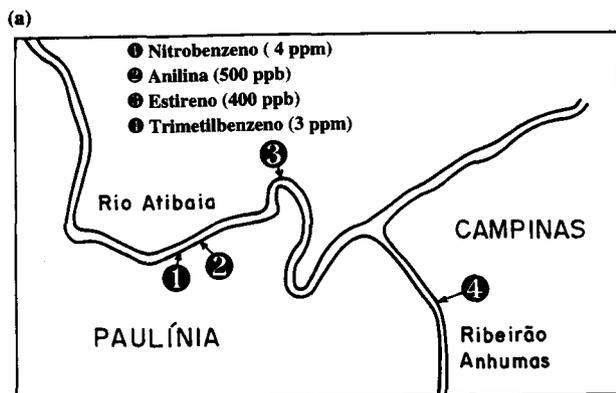


Figura 9. (a) Localização dos pontos de amostragem onde foi detectada a presença de VOCs no rio Atibaia, com as respectivas concentrações obtidas. (b) Espectro EI-MIMS da amostra contendo nitrobenzeno.

componentes e a posterior fragmentação de suas moléculas protonadas fornecem um espectro tridimensional de onde se pode obter o número, o peso molecular, a concentração, e informações estruturais dos componentes voláteis presentes na solução aquosa. Foi também demonstrada a utilidade da técnica no monitoramento "on-line" de reações e no monitoramento de VOCs em amostras ambientais. Resultados recentes<sup>18</sup> em nosso laboratório mostraram também que o acoplamento de uma armadilha criogênica (CT-MIMS) aumenta acentuadamente a sensibilidade da técnica, permitindo a detecção de VOCs em níveis de ppt.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro ao projeto oferecido pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

## REFERÊNCIAS

- Bauer, S.; *Trends in Anal. Chem.* **1995**, *15*, 202.
- Cothorn, C. R.; Coniglio, W. A.; Marcus, W.; *Environ. Sci. Technol.* **1986**, *20*, 111.
- Yang, M. J.; Harms, S.; Luo, Y. S.; Pawlisyn, J.; *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 1339.
- Bauer, S.; Solyon, D.; *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 4422.
- Kotiaho, T.; Lauritsen, F. R.; Choudhury, T. K.; Cooks, R. G.; *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 875A.
- Xu, C.; Patrick, J. S.; Cooks, R. G.; *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 724.
- Brodelt, J. S.; Cooks, R. G.; Tou, J. C.; Kallos, J.; Dryzga, M. D.; *Anal. Chem.* **1987**, *57*, 724.
- Hayward, M. J.; Koliaho, T.; Lister, A. K.; Cooks, R. G.; Austin, G. D.; Narayan, R.; *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 1796.
- Juliano, V. F.; Gozzo, F. C.; Eberlin, M. N.; Kascheres, C.; Lago, C. L.; *Anal. Chem.*, **1996**, *00*, 00.
- Gozzo, F. C.; Eberlin, M. N.; *J. Mass Spectrometry* **1995**, *30*, 1553.
- (a) Gozzo, F. C.; Eberlin, M. N.; *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1995**, *6*, 554. (b) Gozzo, F. C.; Sorrilha, A. E. P. M.; Eberlin, M. N.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1996**, *00*, 00.
- Juliano, V. F.; Kascheres, C.; Lago, C. L.; 19<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, Maio de 1996.
- McLaferty, F. W.; Stauffer, D. D.; "The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data"; Wiley: New York, vol. 1, 1989.
- Chapman, J. R.; "Practical Organic Mass Spectrometry", 2<sup>a</sup> ed.; Wiley: New York, 1993.
- Bush, K. L.; Glish, G. L.; McLuckey, S. A.; "Mass Spectrometry/Mass Spectrometry: Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry" VHC Publishers, Inc.: New York, 1989;
- Carey, F. A.; Sundberg, R. J.; In "Advanced Organic Chemistry"; Plenum Press: New York, 1983.
- Mendes, M. A.; Kotiaho, T.; Pimpim, R. S.; Eberlin, M. N.; *Anal. Chem.*, submetido para publicação