

# OPTIMIZAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE ENSAIO PARA ANÁLISE DE PESTICIDAS EM ÁGUAS POR SPE-LC-ESI-MS/MS

Vera Ferreira<sup>1</sup>, Alexandre Mourão Rodrigues<sup>2</sup>, Vítor Vale Cardoso<sup>2</sup>, Elisabete Ferreira<sup>2</sup>, Maria João Benoliel<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande Ed. C8-3º piso, 1749-016 Lisboa, Portugal

<sup>2</sup> EPAL, Laboratório Central, Rua do Alviela 12, 1170-012 Lisboa, Portugal

A determinação de pesticidas em águas tornou-se uma preocupação constante, sobretudo devido ao nível de toxicidade que alguns destes compostos apresentam, podendo colocar em risco a saúde pública. A Directiva comunitária 98/83/CE de 3 de Novembro sobre água de consumo humano, transposta para o direito nacional no Decreto-Lei 243/2001 de 5 de Setembro, exige a monitorização destes compostos, estabelecendo o valor paramétrico 0,1 µg/L para cada pesticida e 0,5 µg/L para a soma dos pesticidas presentes. O valor máximo admissível de pesticidas em águas superficiais e águas subterrâneas, é estipulado pelo Decreto-Lei 236/98 de 1 de Agosto resultante da transposição da Directiva comunitária 80/778/CEE.<sup>[1]</sup>

Neste trabalho foram estudados os seguintes pesticidas: Imidaclopride, Dimetoato, Cimoxanil, Carbendazima, Fosmete, Carbofurão, Isoproturão, Diurão, Metidatião, Linurão, Pirimetanil, Metiocarbe, Tebuconazole, Clorpirifos. A optimização do método de ensaio, teve como ponto de partida a determinação das melhores condições de formação do ião precursor para cada pesticida, tendo-se utilizado o electrospray em modo positivo, como método de ionização. Nesta fase do trabalho foram optimizados diversos parâmetros relacionados com o método de ionização, tais como a voltagem do capilar, extractor, voltagem de cone, fluxo de gás de cone e fluxo do gás de dessolvatação. Estabelecidas as condições de formação do ião precursor para cada analito e de modo a trabalhar no modo MRM (Multiple Reaction Monitoring), foram optimizados diversos parâmetros do analisador (triplo quadrupolo) de forma a definir duas transições ião precursor / ião produto, por pesticida. Para cada pesticida foram estabelecidas uma transição de quantificação (MRM1) e uma transição de qualificação (MRM2). Desta forma,

torna-se possível quantificar pesticidas em amostras utilizando uma condição de detecção de elevada selectividade, permitindo ainda efectuar a confirmação da sua presença, com base na relação entre os sinais das transições MRM1 e MRM2. Definidas as condições do sistema LC-MS/MS e após aplicação de diversos testes estatísticos, verificou-se a existência de linearidade para todos os pesticidas em gamas compreendidas entre 1,98 e 147,0  $\mu\text{g/L}$ , com coeficiente de correlação ( $r$ ) superiores a 0,9989. Os estudos de repetibilidade comprovaram a elevada estabilidade do método de ensaio para cada pesticida observando-se coeficientes de variação inferiores a 9,18%, tendo-se ainda verificado que as condições de confirmação estabelecidas para cada pesticida são extremamente estáveis ao longo das gamas de linearidade definidas (RSD < 8,84 %).

Utilizou-se a Extracção em Fase Sólida (SPE) como método de preparação da amostra. Após optimização de diversos parâmetros relacionados com a eficiência do método extractivo, foram efectuados ensaios de recuperação em diferentes matrizes para diferentes níveis de fortificação, tendo-se obtido recuperações compreendidas entre 38,7% e 147,6%, com coeficientes de variação inferiores a 16,1 %. Os Limites de Determinação do método global SPE-LC-ESI-MS/MS obtidos para cada pesticida, estão compreendidos entre 0,0041 e 0,0480  $\mu\text{g/L}$ , sendo claramente inferiores aos limites exigidos na legislação. Estudos de exactidão efectuados através da participação em ensaios interlaboratoriais e análise de misturas de referência, permitiram comprovar a boa performance do método analítico, obtendo-se desvios inferiores a 10,2 % relativamente aos valores de referência.

Nota: As opiniões e posições expressas são da inteira e exclusiva responsabilidade do autor, não configurando a posição oficial da EPAL, S.A. sobre a matéria.