QUESTÃO 1

Raloxifeno é um modulador seletivo do receptor de estrogênio utilizado na prevenção e no tratamento de osteoporose após a menopausa, também indicado para a prevenção do câncer de mama. No homem, o raloxifeno aumenta significativamente os níveis de testosterona e por essa razão está na lista de substâncias proibidas da WADA (*World Anti-Doping Agency*). A análise de raloxifeno em urina de atletas é de fundamental importância.

O método a seguir foi desenvolvido e validado para análise dessa substância utilizando cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas sequencial com ionização eletrospray (CL-EM/EM).

Preparo das amostras

25 μL de padrão interno (halopedridol, 1 mg/L), 500 μL de água (MilliQ) e 100 μL de ácido triflioroacético 1% foram adicionados a cada 500 μL de amostra de urina. As amostras foram submetidas à extração em fase sólida (EFS), usando cartuchos. Após eluição com acetonitrila:metanol (1:1 V/V), com 2% de ácido fórmico, foram secas sob fluxo de nitrogênio e reconstituídas em formiato de amônio (4,5 mM) em metanol:água 1:1 (V/V). As amostras foram injetadas num sistema de CL-EM/EM.

Instrumentação

A análise por CL-EM/EM foi realizada em um espectrômetro triplo quadrupolo, com fonte eletrospray, operando no modo positivo. A fonte estava acoplada *online* em um sistema de cromatografia líquida. A tabela a seguir informa detalhes do sistema:

Tabela

Coluna cromatográfica	C_{18} (50 x 2,1 mm, 5μm)
Fase móvel A	0,1% de ácido fórmico em água
Fase móvel B	acetonitrila
Modo de eluição	gradiente
Fluxo	1 mL/min
Volume de injeção	0,5 μL
Temperatura do gás secante	275 °C
Fluxo do gás secante	5 L/min
Voltagem do capilar	4000 V
Gás de bainha (nebulizante)	45 psi
Temperatura do gás de bainha	320 °C

Foi realizado o monitoramento seletivo da reação (*m/z* 474→112 para o raloxifeno, com energia de colisão de 32 eV).

Considerando as informações anteriores, responda:

A. Defina dissociação induzida por colisão.

B. Era realmente necessário utilizar o gás de colisão?

C. Qual a função do gás secante?

D. Defina monitoramento de reação selecionada.

QUESTÃO 2

Explique os fundamentos teóricos da extração em fase sólida (EFS).

QUESTÃO 3

Explique a função e as principais características associadas ao encamisamento de vidro ou “liner” nos injetores por vaporização, com e sem divisão de fluxo (*split* e *splitless)*.

QUESTÃO 4

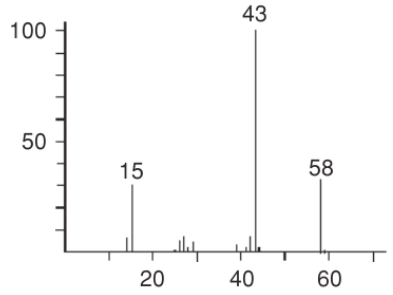
Uma das funções disponíveis no programa Microsoft Excel é denominada de *Autosoma*(Σ), que remete à soma de todos os números em um intervalo de células. Considere o intervalo de células de B2 a B14, no qual é necessário calcular o somatório através da função *Autosoma*. Considere ainda que o valor calculado aparece na célula B15. Após o fim da operação, ao pressionar o botão esquerdo do *mouse* na célula B15, que equação surge na barra de redação f_x?

Atenção: caso seja necessário simbolizar a presença de espaços entre os elementos da equação, utilize o símbolo ϕ.

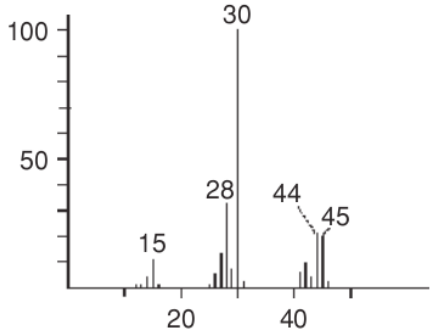
QUESTÃO 5)

Interpret the main peaks of the following spectra (quadrupole analyser - electron ionization).

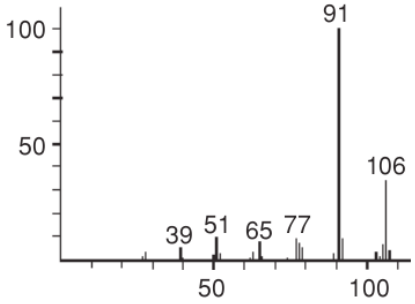
a) Acetone



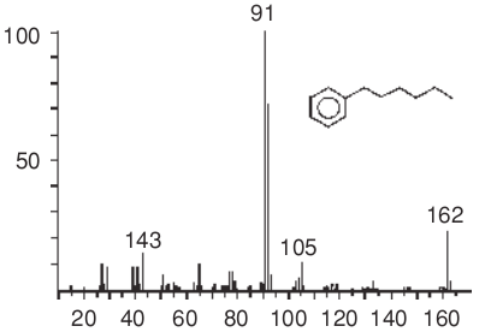
b) Ethylamine



c) Ethylbenzene



d) 1-Phenyl-*n*-hexane



UFRJ