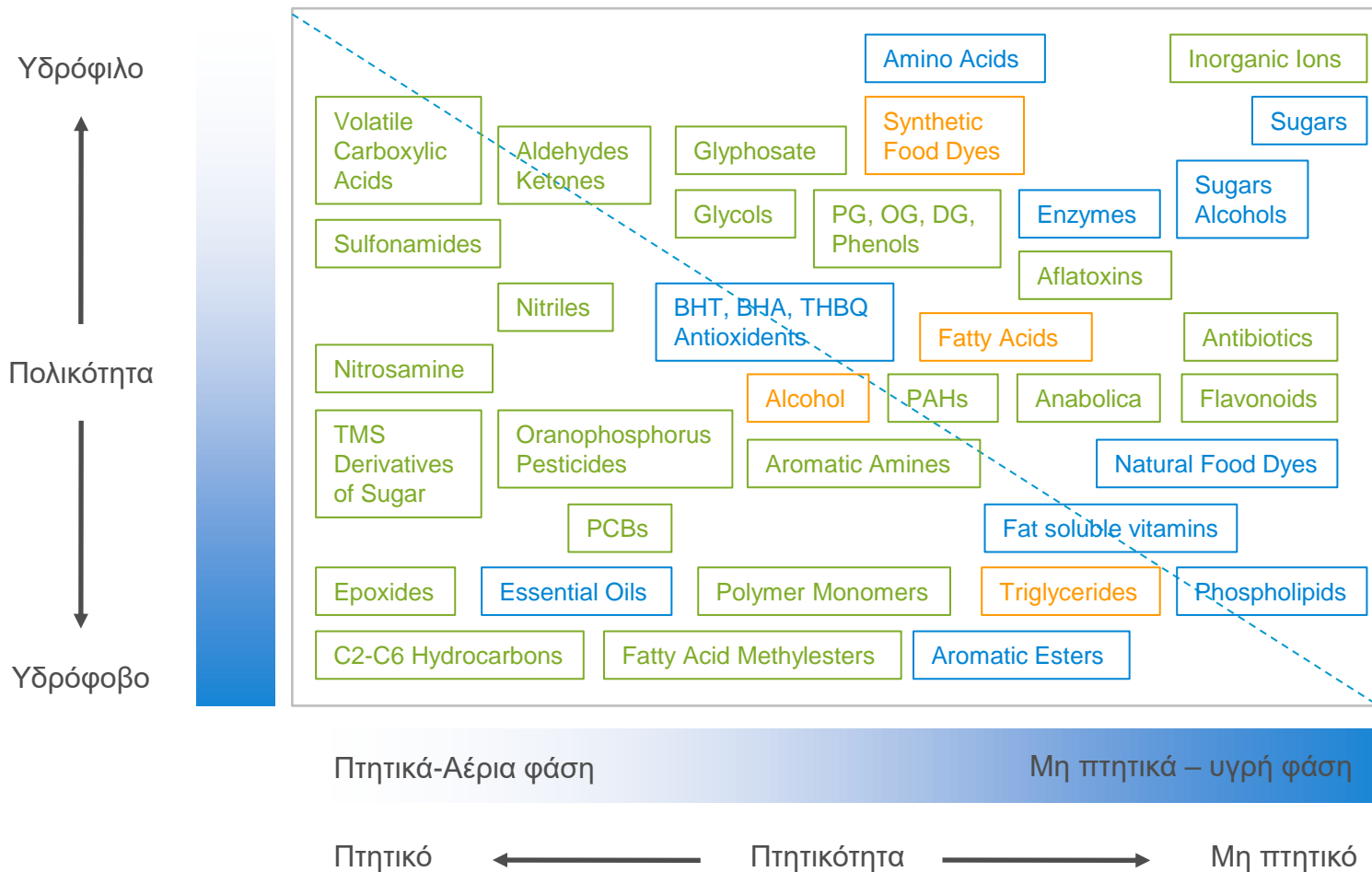


Αεριοχρωματογραφία – Φασματομετρία μαζών

Ε. Μπακέας
2020

Εισαγωγή

Ποια τεχνική για ποιον αναλύτη?

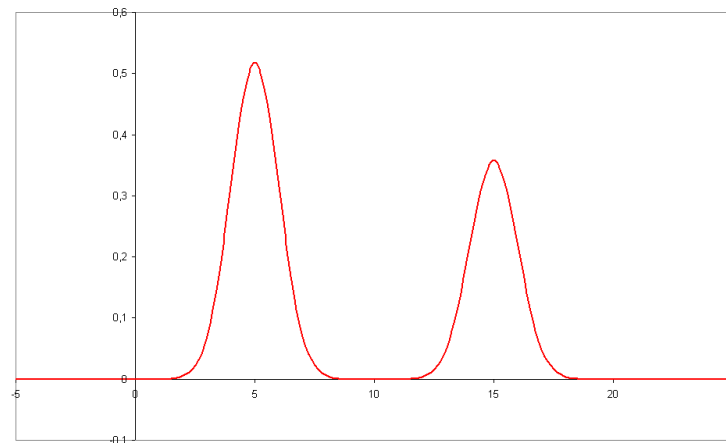


Αεριοχρωματογραφία

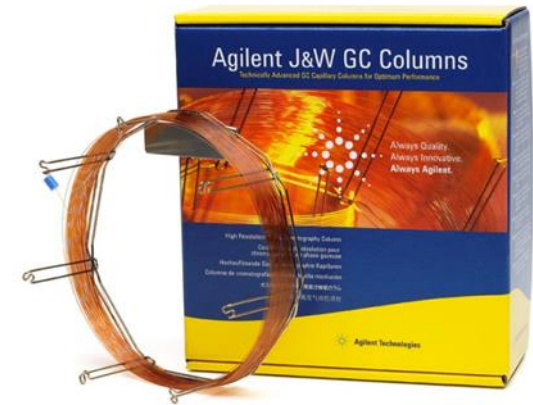
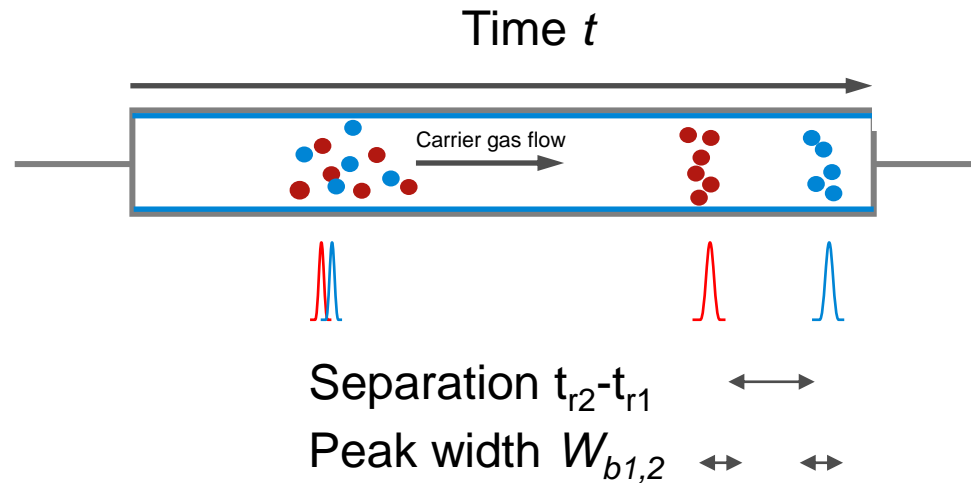
Σημαντικά αποτελέσματα της χρωματογραφίας

- Επίτευξη μέγιστου διαχωρισμού
 - Μικρή διεύρυνση ζώνης– μικρού εύρους χρωματογραφικές κορυφές – αποτελεσματική διαχωριστικότητα στήλης
- “Δυναμική περιοχή”
 - Διαχωρίζει και ανιχνεύει το “μικρό” παρουσία του “μεγάλου”
- Αναπαραγώγιμοι χρόνοι κατακράτησης

Η διάχυση πάντα είναι σημαντική!
Μέγεθος σωματιδίων (είδος στήλης)
Ταχύτητα ροής

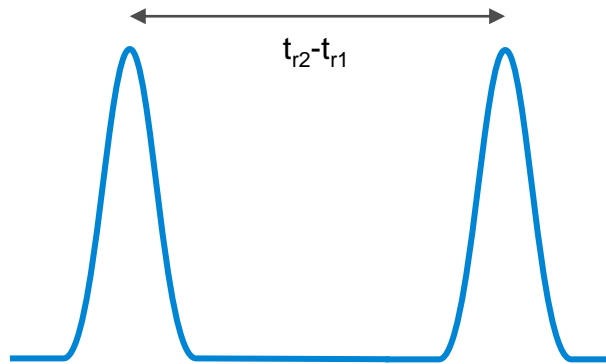


Διαχωρισμός συστατικών



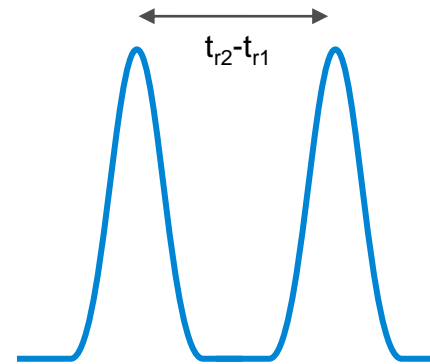
Οι ενώσεις διαχωρίζονται λόγω της διαφορετικής συγγένειας τους ως προς τη στατική φάση. Οι ενώσεις με λιγότερη συγγένεια θα εκλουσθούν νωρίτερα από τη στήλη. Ενώσεις με μεγαλύτερη συγγένεια εκλούνται αργότερα.

Διαχωρισμός στη στήλη

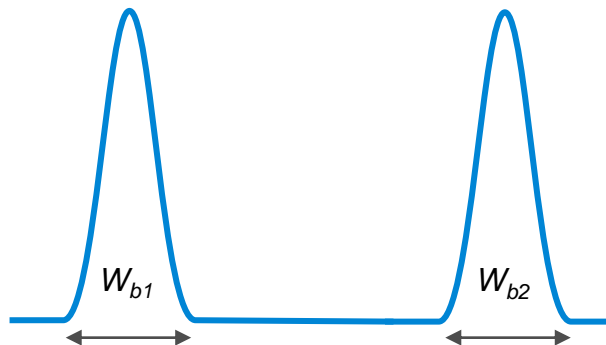


Superior separation

vs

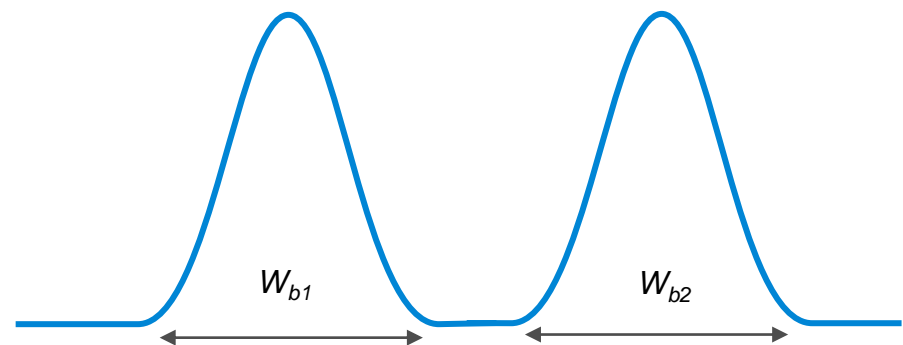


Inferior separation



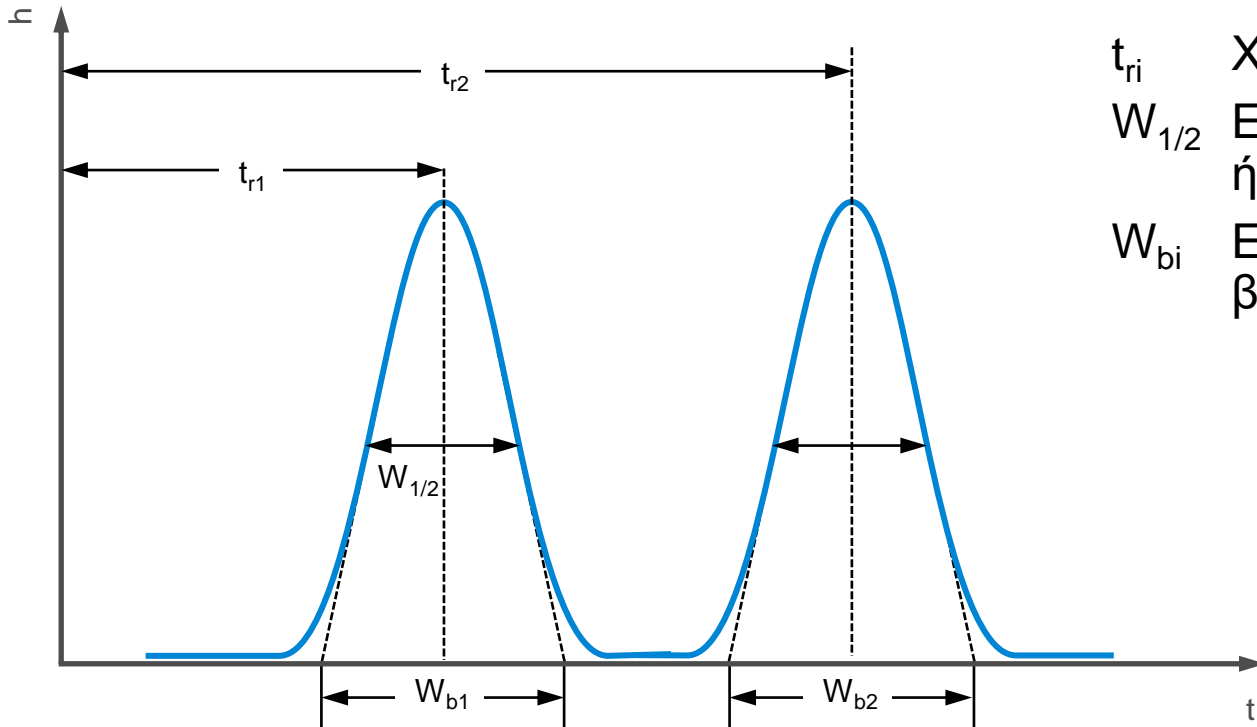
Superior separation

vs



Inferior separation

Χρωματογραφικές παράμετροι

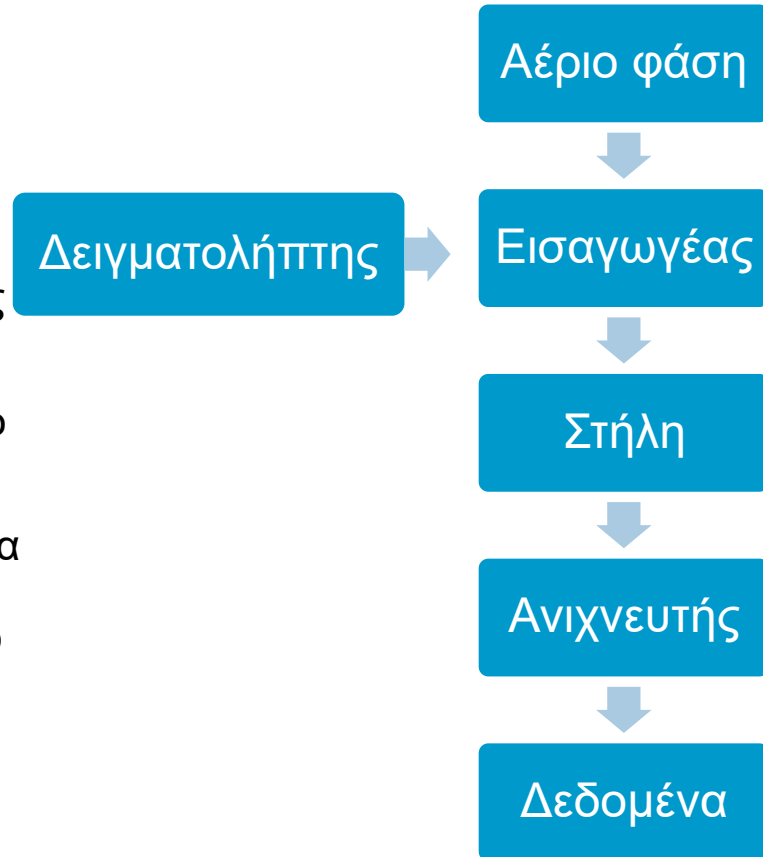


- t_{ri} Χρόνος ανάσχεσης i
- $W_{1/2}$ Εύρος κορυφής στο ήμισυ του ύψους
- W_{bi} Εύρος κορυφής στη βάση

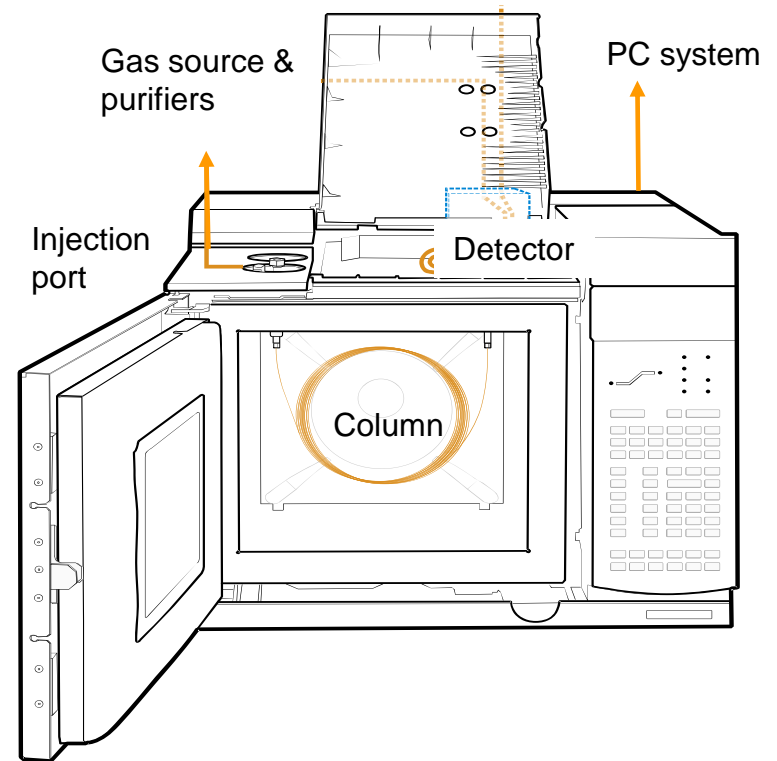
Διαμόρφωση αεριοχρωματογραφικού συστήματος

Ένας αεριοχρωματογράφος αποτελείται από

- Ρυθμιζόμενη και καθαρή πηγή αερίου φορέα, η οποία μετακινεί το δείγμα μέσω του οργάνου
- Μια είσοδος, η οποία λειτουργεί επίσης ως ψεκαστήρας για δείγματα υγρών
- Μια στήλη, στην οποία πραγματοποιείται ο διαχωρισμός χρόνου
- Ένας ανιχνευτής, ο οποίος αποκρίνεται στα εξαρτήματα καθώς εκλούνται από τη στήλη αλλάζοντας την ηλεκτρική του έξοδο
- Έξοδος: Ερμηνεία δεδομένων κάποιου είδους



Διαμόρφωση αεριοχρωματογραφικού συστήματος



Διαμόρφωση αεριοχρωματογραφικού συστήματος

Επιλογή στατικής φάσης

1. Εάν δεν υπάρχουν διαθέσιμες πληροφορίες σχετικά με τη στήλη που θα χρησιμοποιήσετε, ξεκινήστε με DB-1 ή DB-5.
2. Οι στήλες χαμηλού υποβάθρου ("ms") είναι συνήθως πιο αδρανείς και έχουν υψηλότερα όρια θερμοκρασίας.
3. Χρησιμοποιήστε τη λιγότερο πολική στατική φάση που παρέχει ικανοποιητικούς χρόνους ανάλυσης και ανάλυσης. Οι μη πολικές στατικές φάσεις έχουν ανώτερη διάρκεια ζωής σε σύγκριση με τις πολικές φάσεις.
4. Χρησιμοποιήστε μια στατική φάση με πολικότητα παρόμοια με εκείνη των διαλυμένων ουσιών. Αυτή η προσέγγιση λειτουργεί περισσότερες φορές παρά όχι. Ωστόσο, η καλύτερη στάσιμη φάση δεν βρίσκεται πάντα χρησιμοποιώντας αυτήν την τεχνική.
5. Εάν οι διαλυμένες με ελάχιστα διαχωρισμένα διαλύματα έχουν διαφορετικές δυνάμεις σύνδεσης διπόλων ή υδρογόνου, αλλάξτε σε σταθερή φάση με διαφορετική ποσότητα αλληλεπίδρασης σύνδεσης διπόλου ή υδρογόνου..

Άλλες συν-εκλούσεις μπορεί να προκύψουν κατά την αλλαγή της στατικής φάσης, επομένως η νέα στατική φάση μπορεί να μην παρέχει καλύτερη συνολική ανάλυση.

6. Εάν είναι δυνατόν, αποφύγετε τη χρήση μιας στατικής φάσης που έχει μια ιδιότητα που δημιουργεί μεγάλη απόκριση με έναν εκλεκτικό ανιχνευτή. Για παράδειγμα, στατικές φάσεις που περιέχουν κυανοπροπύλιο εμφανίζουν δυσανάλογα μεγάλη αύξηση της γραμμής βάσης (λόγω αιμορραγίας στηλών) με NPDs.

7. Τα DB-1 ή DB-5, DB-1701, DB-17 και DB-WAX καλύπτουν το μεγαλύτερο εύρος επιλεκτικότητας με τις μικρότερες στήλες αριθμού.

8. Οι στήλες PLOT χρησιμοποιούνται για την ανάλυση αερίων δειγμάτων σε θερμοκρασίες πάνω από τις στήλες περιβάλλοντος.

Διαμόρφωση αεριοχρωματογραφικού συστήματος

Είδη εισαγωγών

Split / Splitless

- Αυτός είναι ο πιο κοινός εισαγωγέας
- Σε λειτουργία μη διαμοιρασμού, όλο το δείγμα εισάγεται στη στήλη
- Η είσοδος θερμαίνεται για εξάτμιση του δείγματος

Cool-on-Column

- Όλο το δείγμα εισάγεται απευθείας στη στήλη
- Υψηλή ακρίβεια
- Αποφυγή διάσπασης του δείγματος

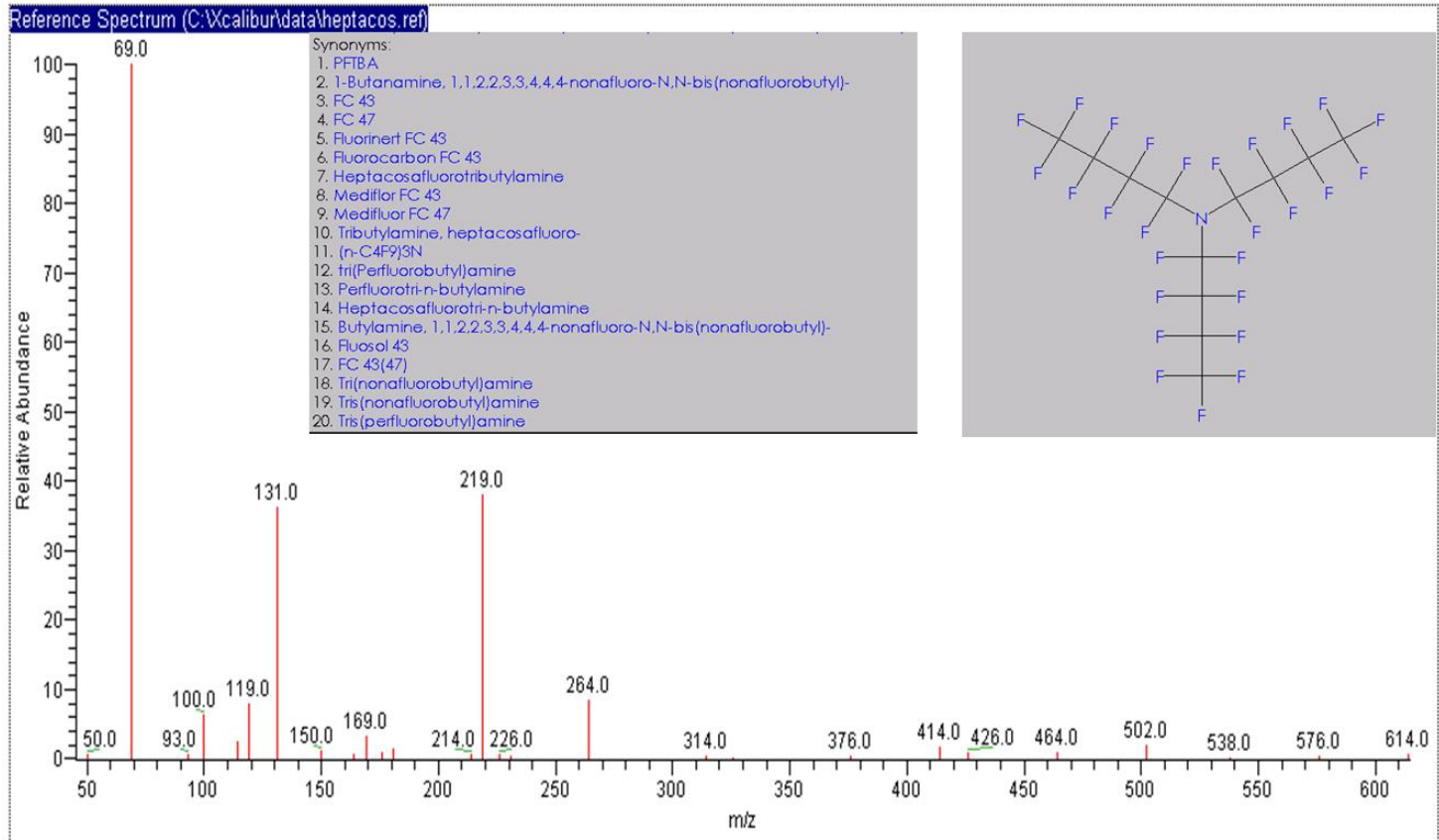
Programmable Temperature

- Το δείγμα εισάγεται σε χαμηλής θερμοκρασίας liner
- Ο εισαγωγέας θερμαίνεται για την ατμοποίηση του δείγματος

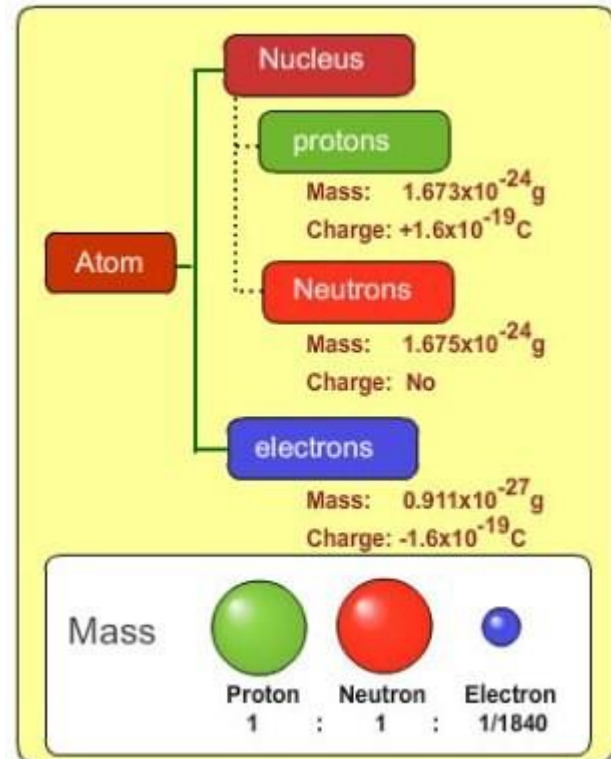
Φασματομετρία μαζών

- Τα μόρια ιονιζόμενα φέρουν φορτίο
- Τα ιονισμένα σωματρία κινούνται σε ένα ηλεκτρικό ή μαγνητικό πεδίο
- Η διανυόμενη απόσταση εξαρτάται από την ένταση του πεδίου και από το λόγο μάζας (m) προς φορτίο (z) του σωματίου
- Η καταγραφή των σωματίων σε συνάρτηση του λόγου m/z αποτελεί το φάσμα μαζών
- Μία δέσμη ηλεκτρονίων θραύει το μόριο
- Οι μάζες των θραυσμάτων (fragments) και η σχετική αφθονία αυτών παρέχουν την πληροφορία για τη δομή του μορίου

Παράδειγμα PFTBA



- Τα μόρια αποτελούνται από σε άτομα ή στοιχεία. Επί του παρόντος, περίπου 110 είδη στοιχείων είναι γνωστό ότι υπάρχουν στη φύση. Για παράδειγμα, το μόριο νερού H₂O αποτελείται από δύο άτομα υδρογόνου (H) και ένα άτομο οξυγόνου (O).
- Ο πυρήνας ενός ατόμου αποτελείται από πρωτόνια και νετρόνια, τα οποία υπάρχουν σε ίσο αριθμό
- Τα πρωτόνια και τα νετρόνια έχουν σχεδόν την ίδια μάζα. Εν τω μεταξύ, η μάζα ηλεκτρονίων είναι περίπου το 1/1840 της μάζας πρωτονίων. Επομένως, η ατομική μάζα και η μοριακή μάζα προσδιορίζονται περίπου από τον συνολικό αριθμό πρωτονίων και νετρονίων.



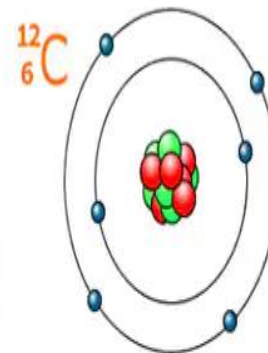
Μαζικός αριθμός

- Η μάζα ενός ατόμου αποδίδεται ως επί το πλείστον σε έναν πυρήνα, ο οποίος αποτελείται από πρωτόνια και νετρόνια. Ο συνολικός αριθμός πρωτονίων και νετρονίων ονομάζεται μαζικός αριθμός (mass number). Επομένως, ο μαζικός αριθμός προσεγγίζει καλά τη μάζα ενός ατόμου ή μορίου. Εν τω μεταξύ, ο αριθμός των πρωτονίων ονομάζεται ατομικός αριθμός, ο οποίος χαρακτηρίζει τα χημικά χαρακτηριστικά του στοιχείου.

Ισότοπο

- Ένα ισότοπο είναι μια ομάδα της οποίας τα συστατικά ανήκουν στο ίδιο χημικό στοιχείο αλλά έχουν διαφορετικούς αριθμούς μάζας. Ο άνθρακας έχει δύο ισότοπα: ^{12}C και ^{13}C . Και οι δύο εμφανίζουν τα ίδια χημικά χαρακτηριστικά λόγω του ίδιου ατομικού αριθμού. Αλλά η μάζα των ^{13}C είναι μεγαλύτερη από εκείνη των ^{12}C , επειδή το ^{13}C έχει ένα ακόμη νετρόνιο.

Mass Number and Isotope



● Proton ● Neutron ● Electron

Carbon atoms

Mass Number → ^{12}C , ^{13}C
Atomic Number → ^6_6C , ^6_6C

Atomic Number = The number of protons
= (The number of electrons)

Mass Number = The number of protons + The number of neutrons

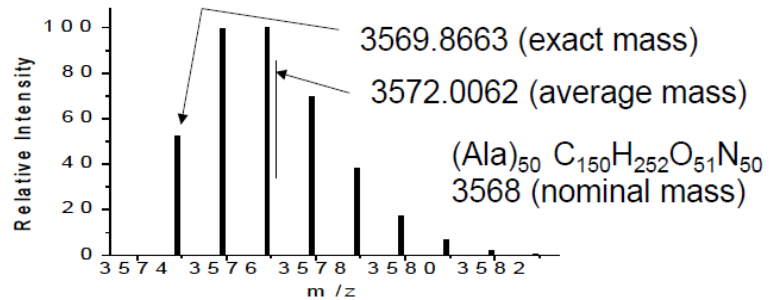
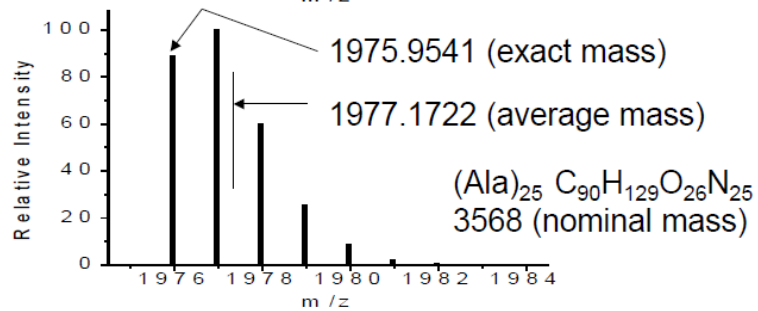
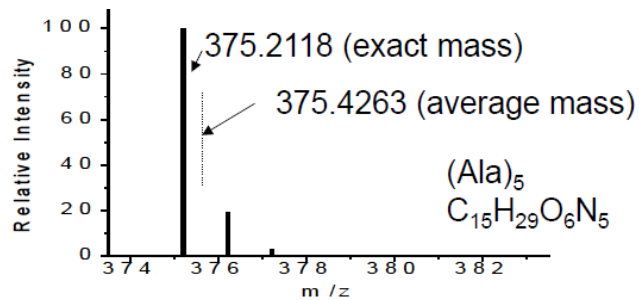
Carbon has two isotopes: ^{12}C and ^{13}C . Both show the same chemical properties because they have the same atomic number 6. But the mass of ^{13}C is larger than that of ^{12}C , because ^{13}C has one more neutron.

- Σχετικές αφθονίες ορισμένων σημαντικών ισοτόπων στην ανάλυση GC / MS. Τα H και C δεν έχουν ισότοπα A + 2. Σημειώστε ότι τα Cl και Br δεν έχουν ισότοπα A + 1, αλλά οι σχετικές αφθονίες του A + 2 είναι σχετικά μεγάλες. Όταν αναλύεται το HCl, παρατηρούνται οι δύο μοριακές κορυφές που αντιστοιχούν στα m/z 36 και 38 με αναλογία αντοχής 3 προς 1 σε φάσμα μάζας. Η σχετική αφθονία αντανakλάται εύκολα στο φάσμα μάζας και, επομένως, μερικές φορές μπορούμε να προσδιορίσουμε πόσα στοιχεία υπάρχουν από το μοτίβο του φάσματος

 Isotopic Abundance Table

Element (A)		Element (A+1)		Element (A+2)	
¹ H	100 %	² H	0.012 %	-	-
¹² C	100 %	¹³ C	1.08 %	-	-
¹⁴ N	100 %	¹⁵ N	0.37 %	-	-
¹⁶ O	100 %	¹⁷ O	0.04 %	¹⁸ O	0.2 %
²⁸ Si	100 %	²⁹ Si	5.1 %	³⁰ Si	3.3 %
³² S	100 %	³³ S	0.8 %	³⁴ S	4.5 %
³⁵ Cl	100 %	-	-	³⁷ Cl	32.0 %
⁷⁹ Br	100 %	-	-	⁸¹ Br	97.3 %
¹⁹ F	100 %	-	-	-	-
³¹ P	100 %	-	-	-	-
¹²⁷ I	100 %	-	-	-	-

Based on *Isotopic Compositions of the Elements 1997* by IUPAC



Μοριακή μάζα (molecular weight)

- Η μονάδα ατομικής μάζας (u) χρησιμοποιείται για την έκφραση της μάζας ατόμων ή μορίων. Αυτή η μονάδα ορίζεται ως 1/12 της μάζας ενός ατόμου ^{12}C , με βάση $^{12}\text{C} = 12,0000 \text{ u}$. Χρησιμοποιώντας αυτήν τη μονάδα, η μάζα ^1H είναι $1,0078\text{u}$.
- Το μοριακό βάρος εκτιμάται χρησιμοποιώντας το ατομικό βάρος των συστατικών ατόμων και του μοριακού τύπου.
- Ακόμα κι αν η κορυφή στο 28u παρατηρείται σε ένα φάσμα που μετράται από έναν τύπο φασματόμετρο μάζας χαμηλής ανάλυσης, δεν μπορεί να καθορισθεί αυτή η κορυφή. Είναι είτε αιθυλένιο C_2H_4 , μονοξείδιο του άνθρακα CO ή άζωτο N_2 . Ένα μαγνητικού τομέα φασματόμετρο μάζας, το οποίο έχει υψηλή ανάλυση μαζών, μπορεί να επιλύσει τις κορυφές C_2H_4 , CO και N_2 και μπορεί να προσδιορίσει με επιτυχία την ένωση μέσω μιας μικρής διαφοράς στην ακριβή μάζα.
- Αυτή είναι η μονάδα στην οποία μετρώνται οι ατομικές μάζες, που ορίζονται ως 1/12 η μάζα του άνθρακα 12. Η μάζα ενός ατόμου άνθρακα 12 είναι ακριβώς 12 u. Η ατομική μάζα του υδρογόνου είναι $1,007825$.

Molecular weight

Definition of Atomic Mass Unit

Mass of carbon isotope $^{12}\text{C} = 12.000 \text{ u}$

Example of atomic weight

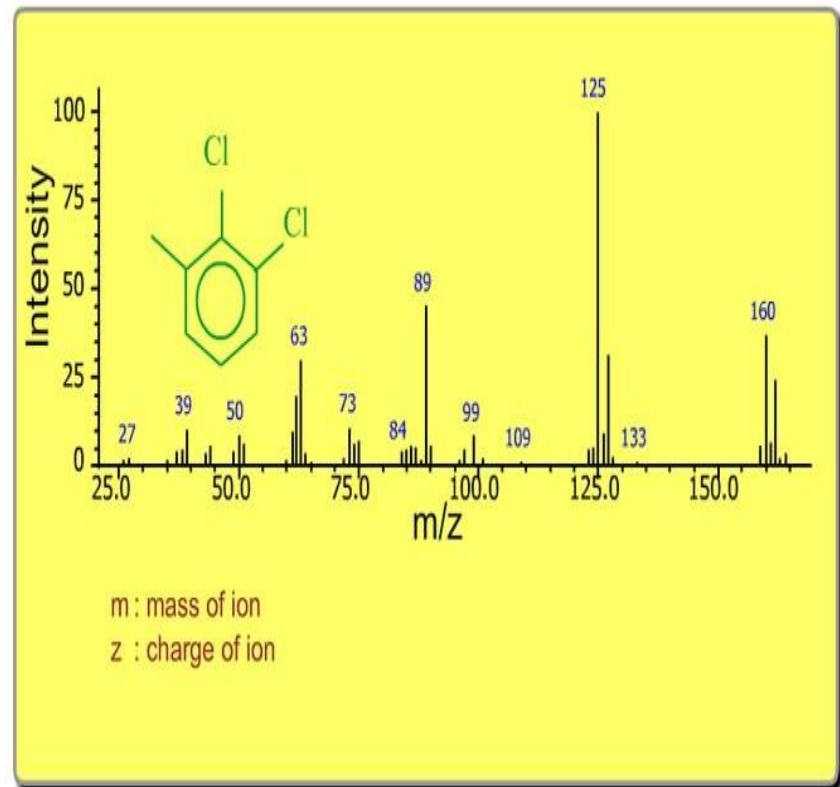
^1H	1.008
^{12}C	12.000
^{14}N	14.003
^{16}O	15.995
^{19}F	18.998

Example of molecular weight

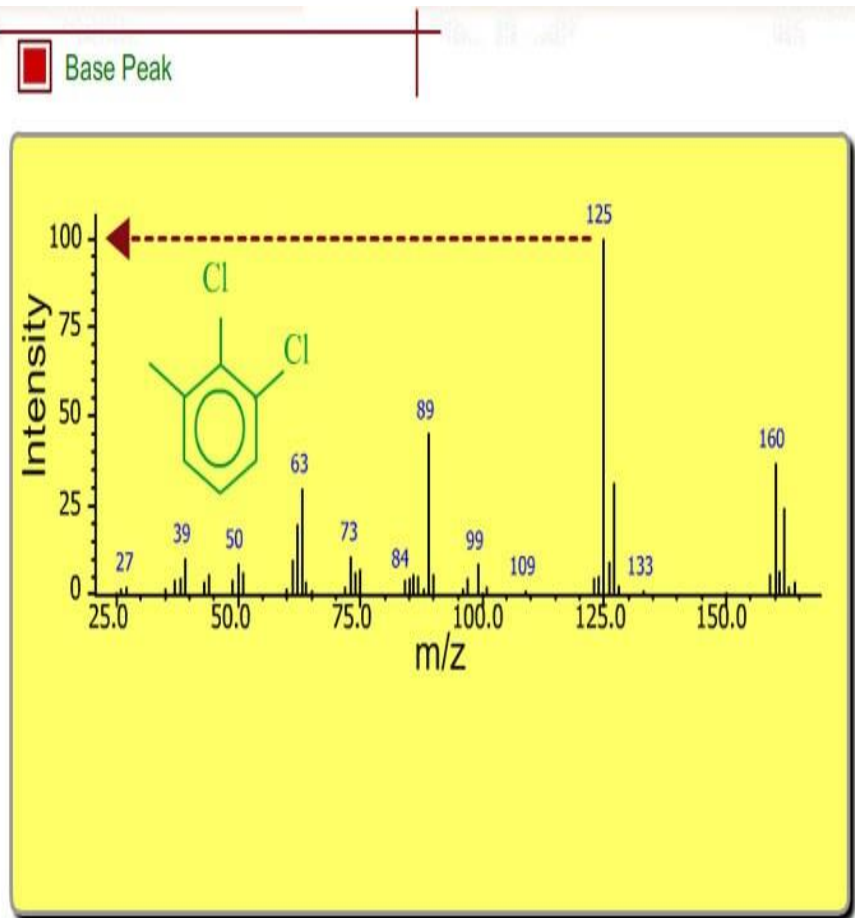
C_2H_4	$12.000 \times 2 + 1.008 \times 4 = 28.032$
CO	$12.000 \times 1 + 15.995 \times 1 = 27.995$
N_2	$14.003 \times 2 = 28.006$

- Διάφοροι τύποι ιόντων παράγονται όταν τα μόρια ιονίζονται. Ένα φάσμα μαζών είναι μια γραφική παράσταση της κατανομής των μαζών ιόντων. Από το φάσμα μάζας, μπορούμε να λάβουμε πληροφορίες σχετικά με το μοριακό βάρος και τη μοριακή δομή, και να αναγνωρίσουμε άγνωστα δείγματα.
- Παράδειγμα: φάσμα του 2,3-διχλωροτολουολίου. Ο οριζόντιος άξονας υποδηλώνει m/z , όπου m είναι η μάζα ιόντων σε μια μονάδα u και z είναι ο αριθμός φορτίων ιόντων. Γενικά, οι μέθοδοι ιονισμού που χρησιμοποιούνται από το GC / MS παράγουν φορτία με $z = 1$. Επομένως, το m/z μπορεί να θεωρηθεί ως η μάζα του ιόντος.

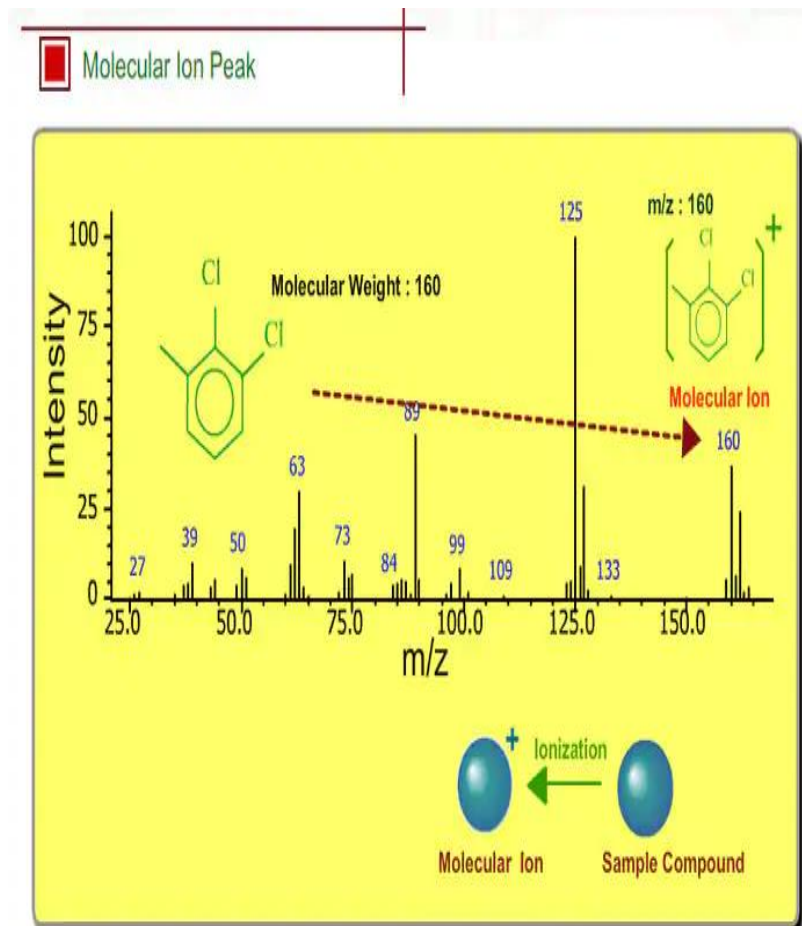
Example of Mass Spectrum



- Ο κάθετος άξονας δηλώνει τη σχετική αφθονία ιόντων. Η πιο εντατική κορυφή σε ένα φάσμα ονομάζεται «Βασική κορυφή, Base Peak», του οποίου η ένταση θεωρείται 100 τοις εκατό. Αυτό το ιόν υπάρχει σε αφθονία και αντιπροσωπεύει το πιο σταθερό ιόν, το οποίο είναι χρήσιμο για την ταυτοποίηση της ένωσης.
- Σε ένα φάσμα μάζας, η σχετική ένταση κάθε ιόντος βρίσκεται συνήθως χρησιμοποιώντας την κορυφή με την υψηλότερη ένταση ως την «τυπική» ή «βάση» κορυφή.



- Η εκπομπή ενός ηλεκτρονίου από μια ηλεκτρικά ουδέτερη ένωση οδηγεί στην παραγωγή ενός μοριακού ιόντος. Αυτό το ιόν παρέχει πληροφορίες για το μοριακό βάρος, επειδή η μάζα ηλεκτρονίων είναι τόσο μικρή σε σύγκριση με τη μάζα ενός μορίου που η μάζα ενός μοριακού ιόντος θεωρείται ως η μάζα του μορίου.
- Τα ιόντα θραύσματος παράγονται με αποσύνθεση μοριακού ιόντος (κατακερματισμός) στην πηγή ιόντων. Υπάρχουν πολλά είδη ιόντων θραύσματος, των οποίων η κατανομή αντικατοπτρίζει τη χημική δομή μιας ένωσης, σύμφωνα με διάφορους τρόπους κατακερματισμού. Τα ιόντα θραύσματος έχουν μικρότερες μάζες από το μοριακό ιόν.
- Πολλά στοιχεία έχουν και φυσικά ισότοπα. Για παράδειγμα, το χλώριο με αριθμό μάζας 37 υπάρχει επιπλέον του χλωρίου 35. Η παρουσία ισωτόπων παράγει εύκολα τα ισότοπα ιόντα στο φάσμα συνοδευόμενα από μια κύρια κορυφή μοριακού ιόντος και κορυφές θραυσμάτων. Επιπλέον, μερικές φορές παρατηρούμε επιπλέον κορυφές υποβάθρου, που προκύπτουν από χημικές ουσίες εκτός των δειγμάτων. για παράδειγμα, νερό, αέρας, υλικά έκλουσης από τη στήλη και ούτω καθεξής.



Αεριοχρωματογραφία – Φασματομετρία μαζών (GC/MS)

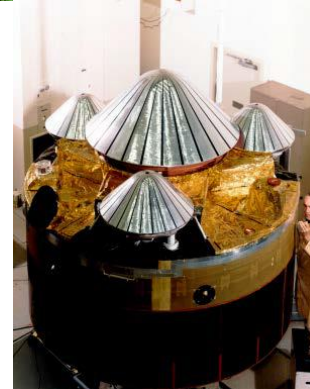
- Η σύζευξη αεριοχρωματογραφίας με φασματομετρία μαζών αποτελεί μία ισχυρή τεχνική και την προτιμώμενη μέθοδο για τον προσδιορισμό μικρού ΜΒ και πτητικών συστατικών.
- Υψηλή ικανότητα προσδιορισμού αγνώστων συστατικών και ταυτόχρονου ποσοτικού προσδιορισμού μίγματος πολύ-συστατικών
- Υψηλή εκλεκτικότητα και ευαισθησία
- Δυνατότητα προσδιορισμού της ακριβούς μάζας του μορίου και της δομής αυτού.
- Τα GC και MS είναι αρκετά παρόμοια αφού αμφότερες οι τεχνικές περιλαμβάνουν αέριες ενώσεις και υψηλή θερμοκρασία. Ωστόσο, μια σημαντική διαφορά είναι η απαίτηση για την πίεση. Το GC λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση ενώ το MS απαιτεί χαμηλή πίεση και υψηλή κατάσταση κενού (10^{-3} έως 10^{-4} Pa). Η διασύνδεση και το σύστημα κενού παίζουν καθοριστικό ρόλο

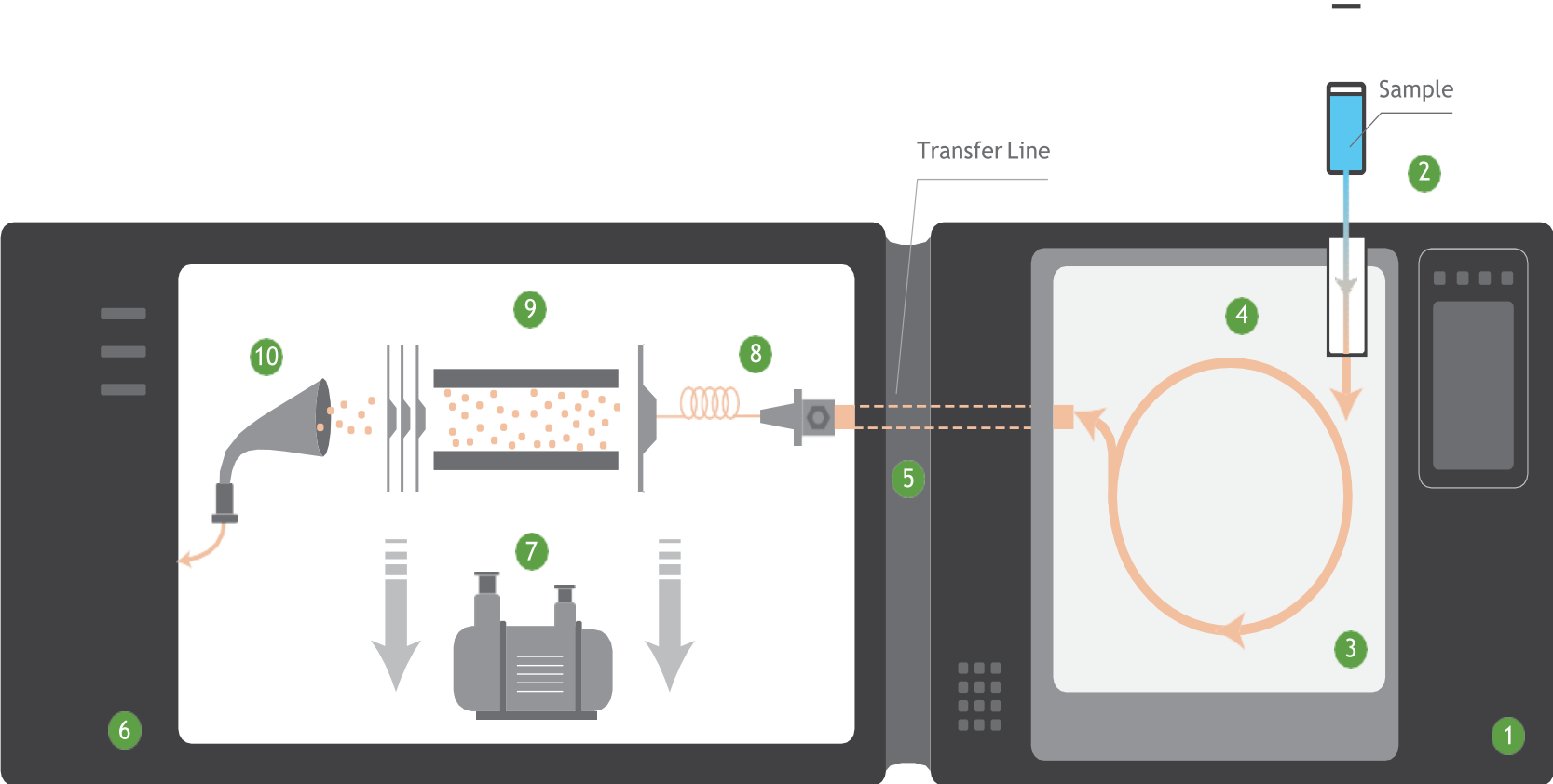
Εφαρμογές

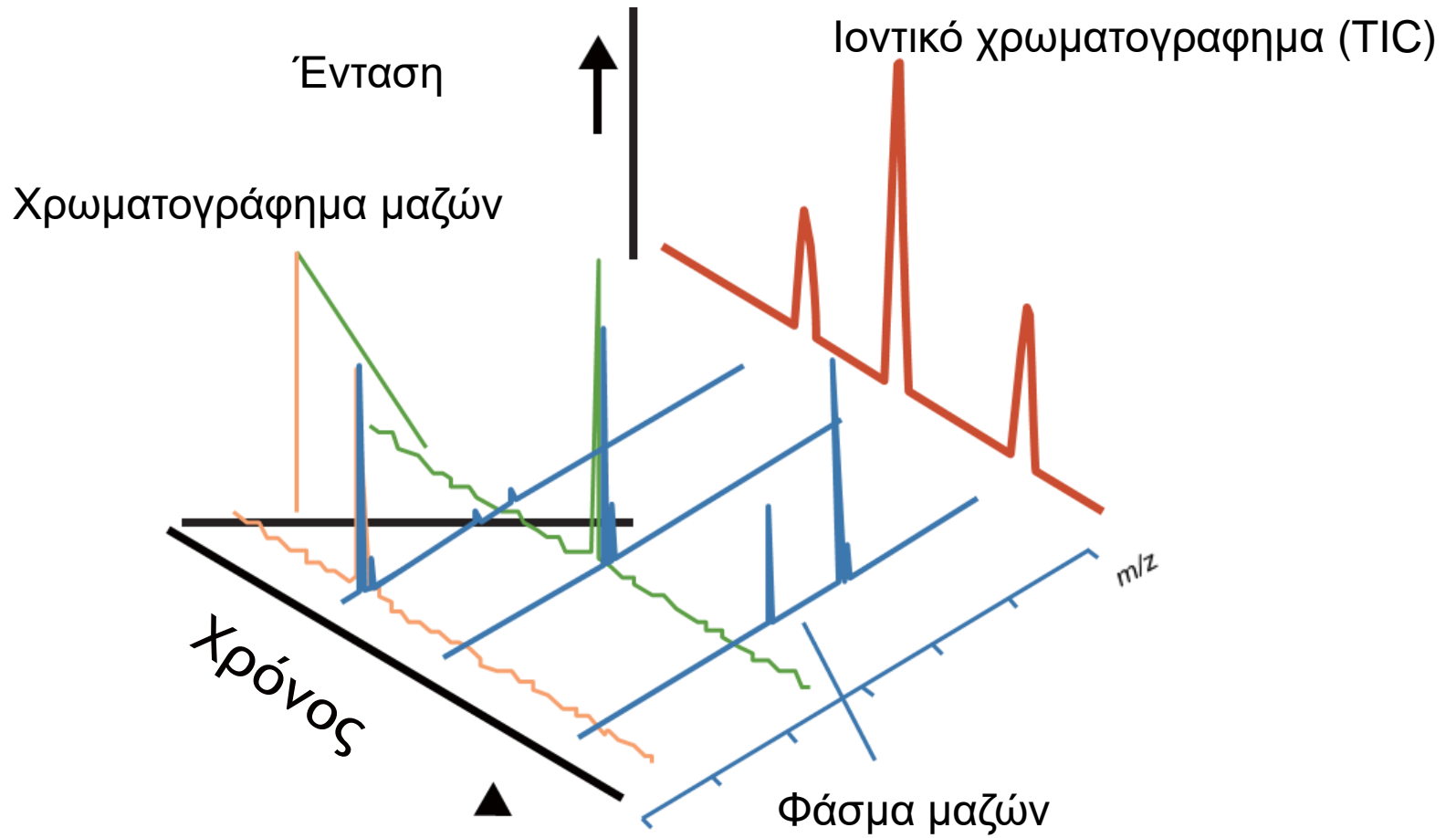
- Περιβαλλοντική ανάλυση
- Τρόφιμα, ποτά, αρώματα
- Ιατροδικαστική και εγκληματολογία
- Ανίχνευση φυτοφαρμάκων
- Ελεγχος ζύμωσης
- Ανίχνευση χημικών παραγόντων για ασφάλεια
- Γεωχημεία
- Ιατρικές και φαρμακευτικές εφαρμογές
- Πετροχημικά
- Κλινική τοξικολογία
- Ενέργεια - καύσιμα
- Βιομηχανικές εφαρμογές
- Έρευνα – Εκπαίδευση



NEW! Fortify or Calibrate for 203 Pesticides by GC-MS/MS [Learn More](#)







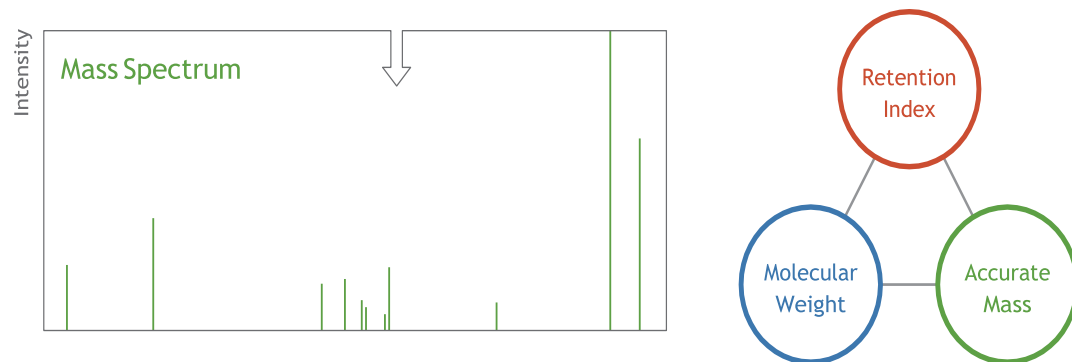
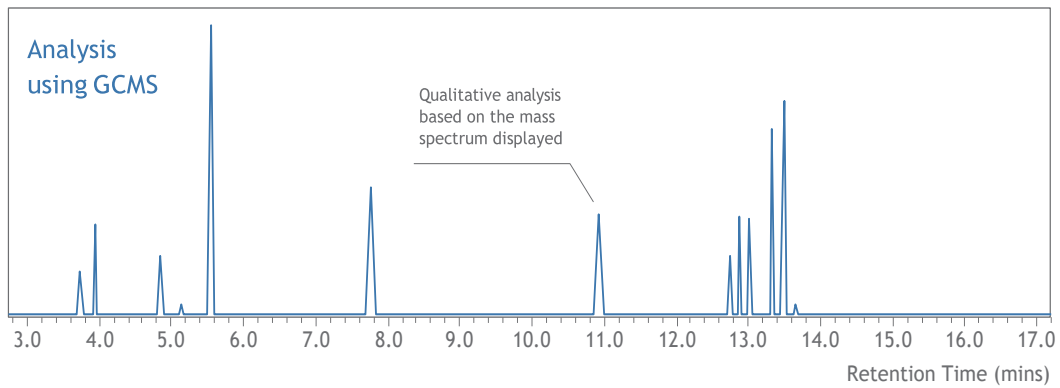
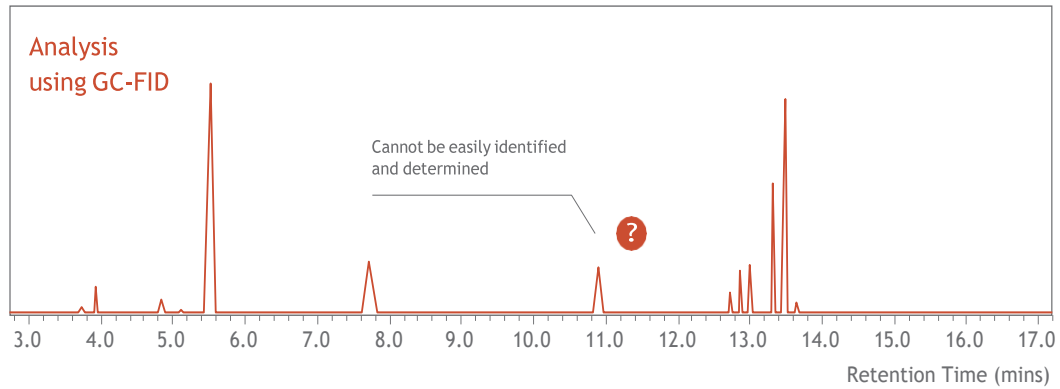
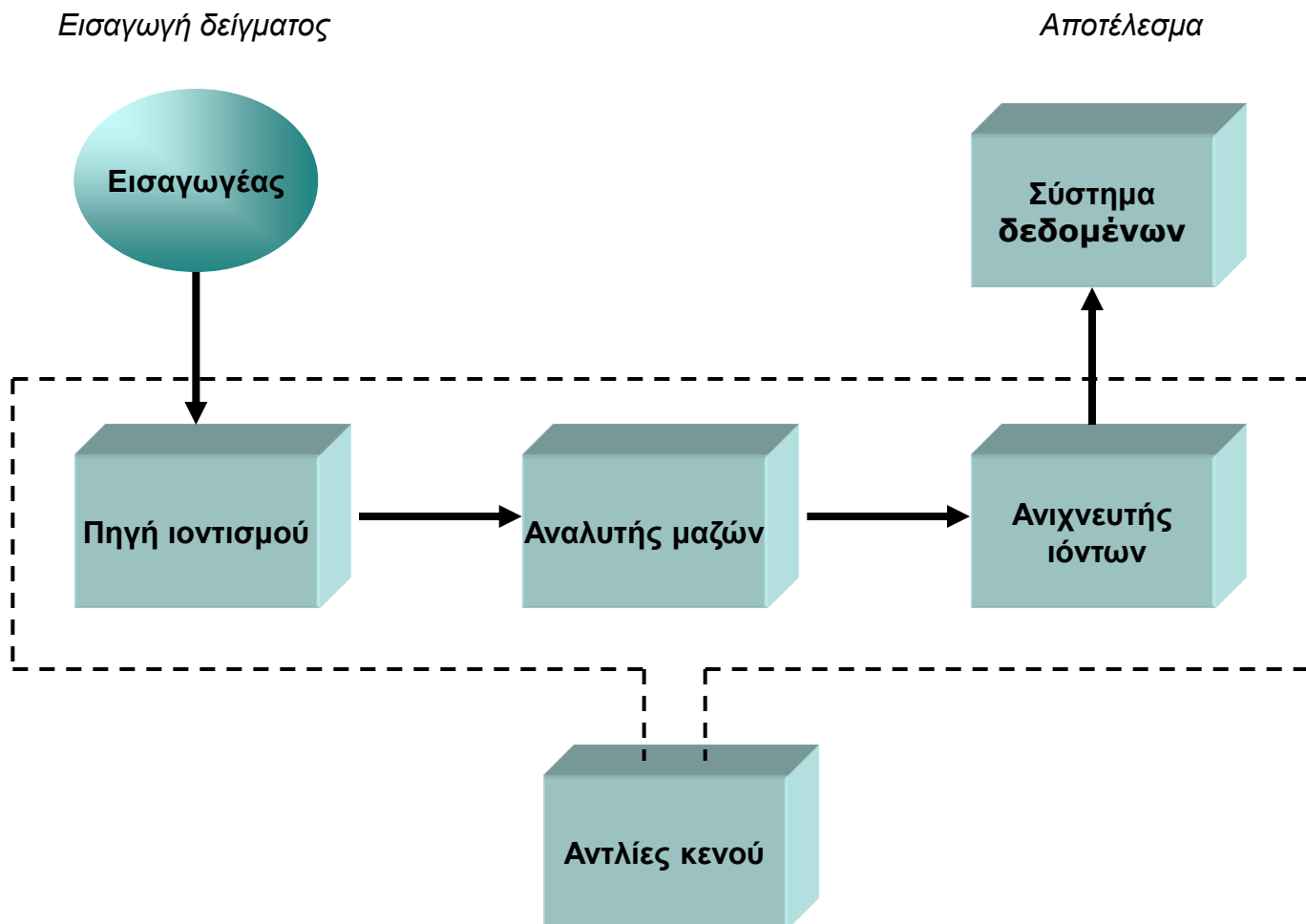
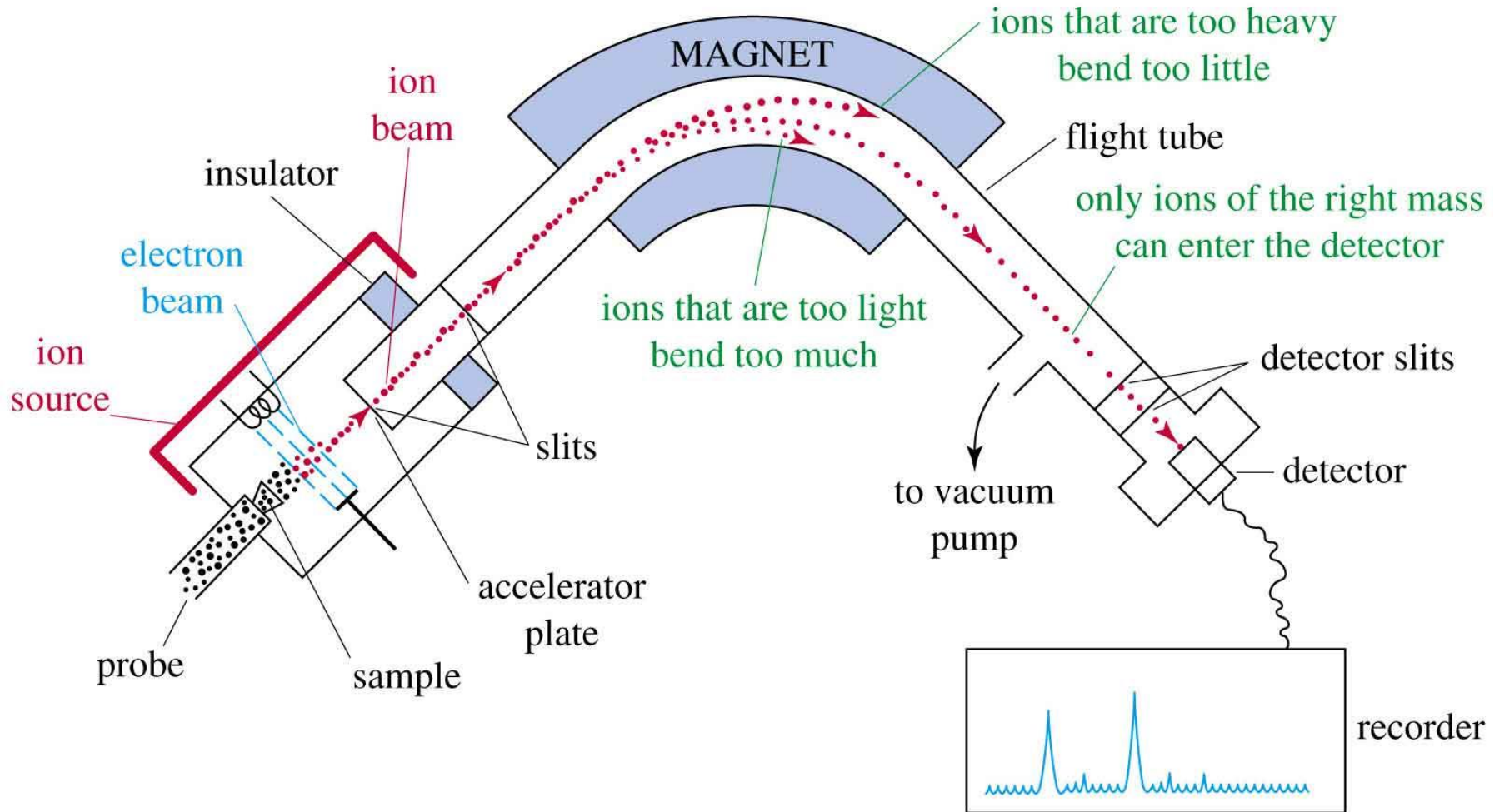


Figure 11. Comparison of GC-FID and GCMS.

Φασματοόμετρο μαζών

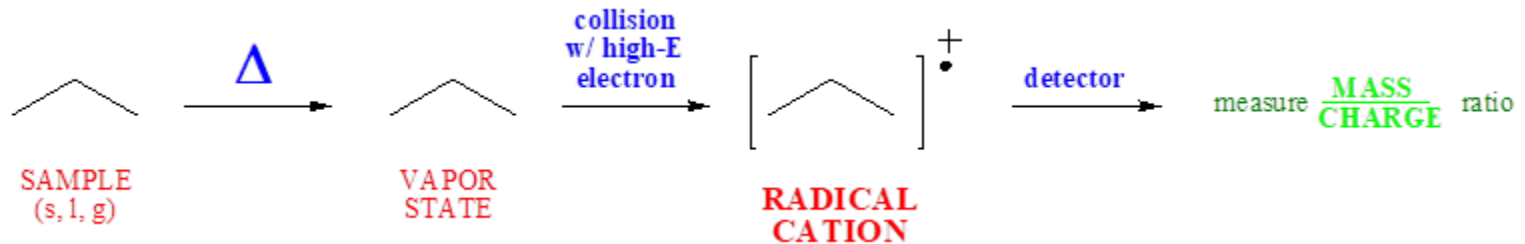


Φασματοόμετρο μαζών



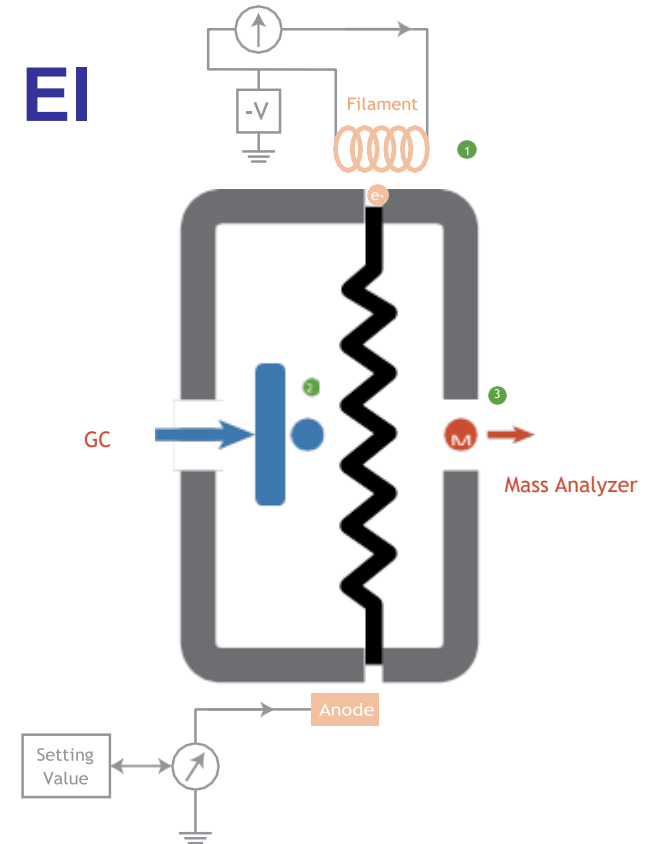
Πηγή Ιόντων

- Στο GCMS, η πηγή ιόντων μετατρέπει αέρια μόρια σε φορτισμένα ιόντα μέσω βομβαρδισμού με ηλεκτρόνια ή σύγκρουσης / αντίδρασης με αέριο αντιδραστήριο. Ο ιονισμός ηλεκτρονίων (EI) και ο χημικός ιονισμός (CI) είναι οι κύριοι τρόποι ιονισμού που χρησιμοποιούνται στο GCMS.

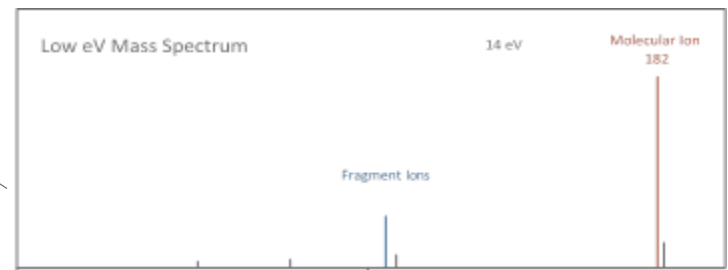
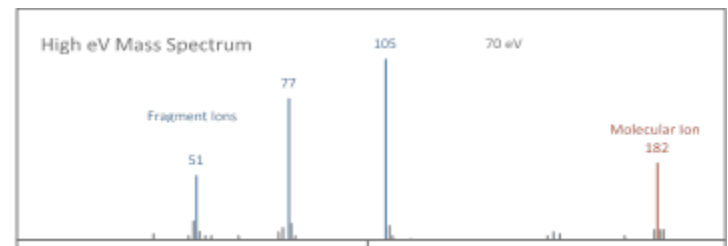
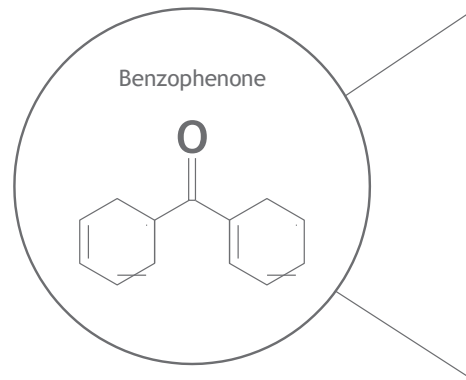


Πηγή ηλεκτρονικού ιοντισμού, EI

- Ο ιονισμός ηλεκτρονίων (EI) είναι μια τυπική πηγή ιόντων για το GCMS. Όπως υποδηλώνει το όνομά του, τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με αέρια μόρια για να σχηματίσουν ιόντα
- Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα θερμαινόμενο νήμα και επιταχύνονται με υψηλή τάση προς τον θάλαμο πηγής ιόντων. Τα αέρια μόρια που εκλύονται από το GC συγκρούονται με αυτά τα ηλεκτρόνια (δηλ. δέσμη ηλεκτρονίων 70eV) στον θάλαμο EI. Από τη σύγκρουση, ένα ηλεκτρόνιο απομακρύνεται από το μόριο για να σχηματίσει το μοριακό ιόν (M^+). Σε ορισμένες περιπτώσεις, το μοριακό ιόν είναι σταθερό και δεν υφίσταται περαιτέρω κατακερματισμό.
- Σχεδόν πάντα, ο ιονισμός στο EI δεν σταματά μόνο στο μοριακό ιόν (M^+). Υπάρχει υπερβολική ενέργεια και μπορεί να παραχθεί μετα-σταθερό μοριακό ιόν (M^{+*}). Η αστάθεια αυτού του ιόντος M^{+*} και της περίσσειας ενέργειας προκαλεί περαιτέρω κατακερματισμό σε μικρότερα ιόντα m/z (επίσης γνωστά ως ιόντα θραύσματος).
- Λόγω αυτού του λόγου, το EI αναφέρεται συνήθως ως σκληρός ιονισμός όπου ο κατακερματισμός είναι αρκετά εκτεταμένος και σπάνια παρατηρείται μοριακό ιόν. Αυτά τα ιόντα (φορτισμένα ιόντα θραύσματος) παράγονται και στη συνέχεια επιταχύνονται στον αναλυτή μάζας.

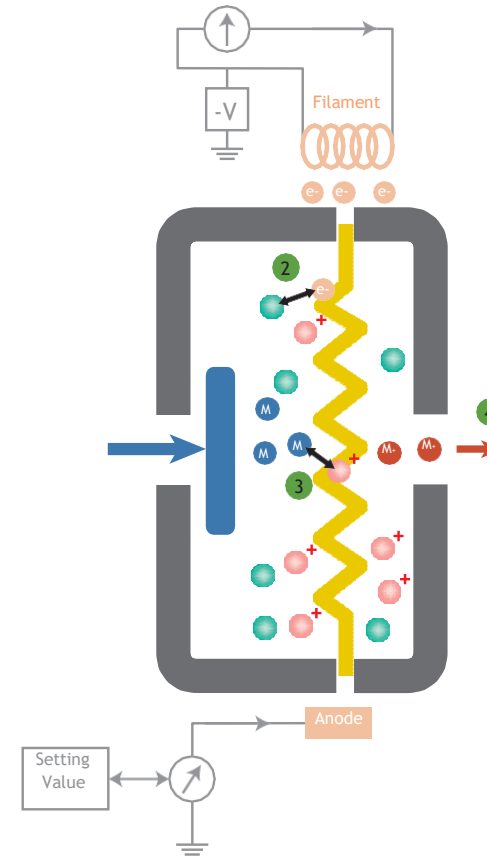


- Στο EI, η διαδικασία θραυσματοποίησης, η κατανομή των ιόντων και η ύπαρξη του μοριακού ιόντος εξαρτώνται από την ένωση, τους δεσμούς και τη σταθερότητά της. Δεδομένων των ίδιων αναλυτικών συνθηκών και παραμέτρων (π.χ. 70eV), ο ιονισμός και ο κατακερματισμός από την EI είναι πανομοιότυποι, δίνοντας αναπαραγώγιμο φάσμα μάζας. Με τη δυνατότητα σύγκρισης και αναφοράς αυτών των παραγόμενων φασματικών και βάσεων δεδομένων, το EI προτιμάται και χρησιμοποιείται ευρέως τόσο για ποιοτική όσο και για ποσοτική ανάλυση.



Πηγή χημικού ιοντισμού, CI

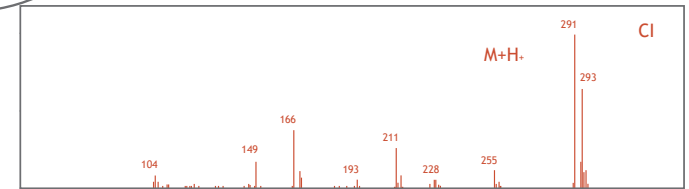
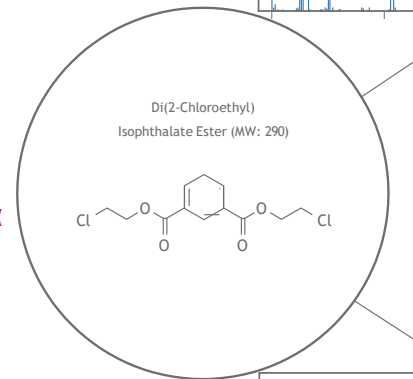
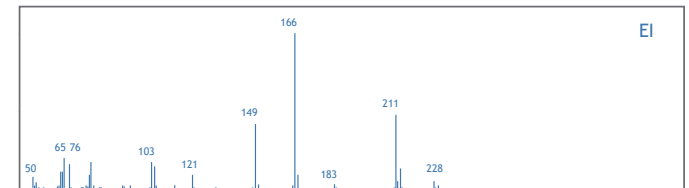
Ο χημικός ιονισμός (CI), ένας μαλακός τύπος ιονισμού, χρησιμοποιείται συχνά στο GCMS για την ανίχνευση μοριακού ιόντος. Το CI υπάρχει με δύο τρόπους: θετικό και αρνητικό και συνήθως χρησιμοποιείται ως συμπληρωματική τεχνική ιονισμού για το EI. Στο θετικό χημικό ιονισμό (PCI), τα θετικά ιόντα παρουσιάζουν ενδιαφέρον και παράγονται και εξάγονται κατά τη διαδικασία ιονισμού. Από την άλλη πλευρά, κατά τη διάρκεια του αρνητικού χημικού ιονισμού (NCI), τα αρνητικά ιόντα σχηματίζονται κυρίως.



Θετικός χημικός ιοντισμός, PCI

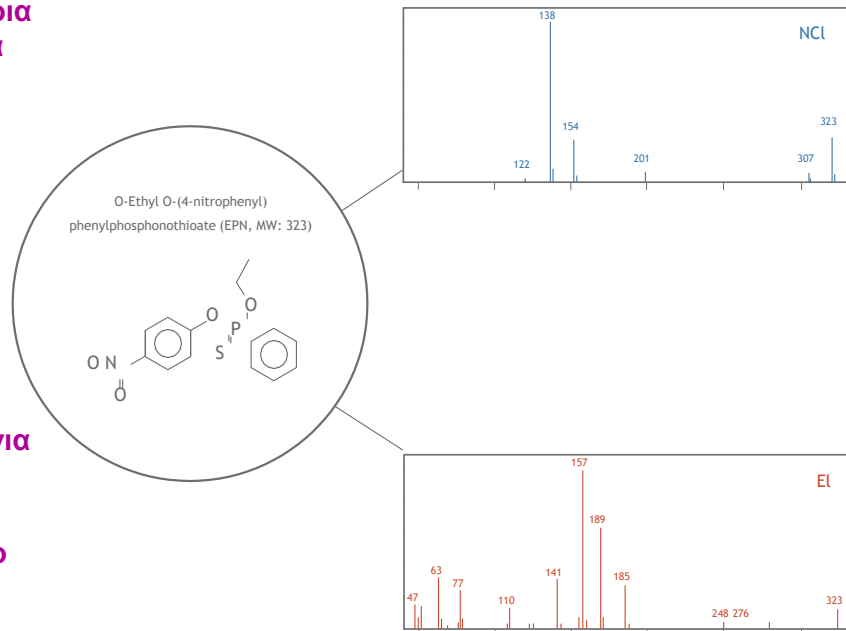
Όπως και το EI, το CI απαιτεί επίσης ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από το νήμα. Ωστόσο, αυτά τα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας απελευθερώνονται και επιταχύνονται στον θάλαμο για να συγκρούονται με τα αέρια αντιδραστήριου. Το PCI μπορεί απλά να περιγραφεί σε αυτά τα τρία στάδια: (1) μόρια αερίου αντιδραστήριου και αυτά τα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας συγκρούονται και υφίστανται ιονισμό ηλεκτρονίων (EI), (2) ιόντα αντιδρώντων σχηματίζονται από αυτόν τον ιονισμό και (3) μόρια δείγματος συγκρούονται και αντιδρά με αυτά τα αντιδρώντα ιόντα για να σχηματίσουν ιόντα.

Συνήθως, οι αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίων κυριαρχούν στο PCI. Για να γίνει μεταφορά πρωτονίων, η συγγένεια πρωτονίων (PA) του μορίου πρέπει να είναι μεγαλύτερο από αυτό του αντιδρώντος ιόντος. Το PA ορίζεται ως η τάση ενός δείγματος μορίου να δέχεται ένα πρωτόνιο.

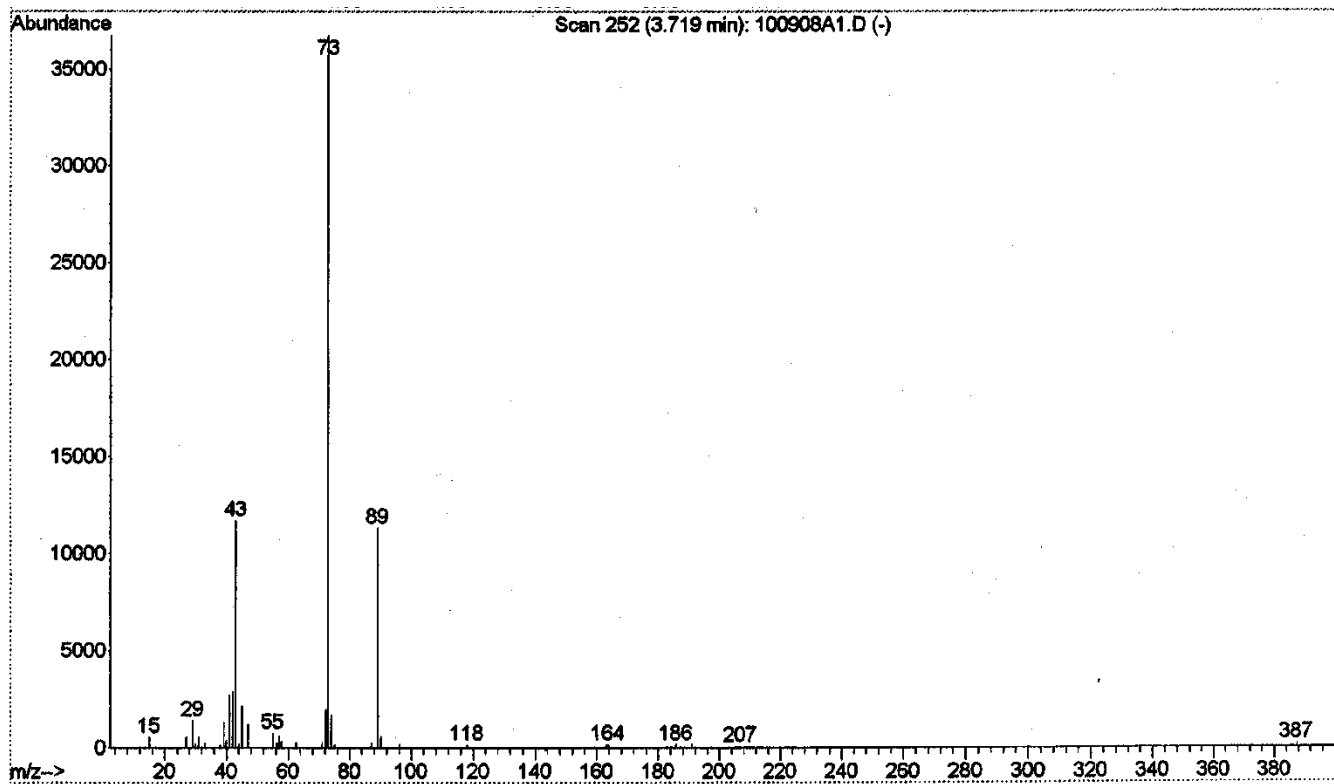


Αρνητικός χημικός ιοντισμός, NCI

- Στον αρνητικό χημικό ιονισμό (NCI) σχηματίζονται κυρίως αρνητικά ιόντα. Οι διεργασίες ξεκινούν από ένα θερμαινόμενο νήμα που εκπέμπει ηλεκτρόνια. Αυτά τα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας συγκρούονται με τα αέρια αντιδραστηρίων (επίσης γνωστά ως ρυθμιστικά αέρια στο NCI) και επιβραδύνονται για να σχηματίσουν «θερμικά» ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας. Αυτά τα «θερμικά» ηλεκτρόνια συγκρούονται περαιτέρω με μόρια δείγματος (M), ιοντίζοντας έτσι σχηματίζοντας αρνητικά φορτισμένα ιόντα (M⁻).
- Παρόμοια με το PCI, το NCI είναι μια τεχνική μαλακού ιονισμού καθώς αυτά τα θερμικά ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας δεν ενεργοποιούνται αρκετά ώστε να κατακερματιστούν εκτενώς το μόριο δείγματος. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ο κατακερματισμός των μορίων δείγματος μπορεί να συμβεί όταν τα ηλεκτρόνια με αρκετή ενέργεια συγκρούονται με αυτά τα μόρια δείγματος.
- Δεν είναι όλες οι ενώσεις κατάλληλες για NCI. Αυτός ο τρόπος ιονισμού είναι εξαιρετικά ευαίσθητος, επιλεκτικός και ισχύει κυρίως για την ανίχνευση ενώσεων με μεγάλη συγγένεια ηλεκτρονίων (EA). Ο μηχανισμός και οι διαδικασίες στο NCI είναι αρκετά παρόμοιοι με το ECD (Electron Capture Detector) και χρησιμοποιείται συνήθως για την ανάλυση αλογονωμένων και οργανοφωσφορικών ενώσεων.

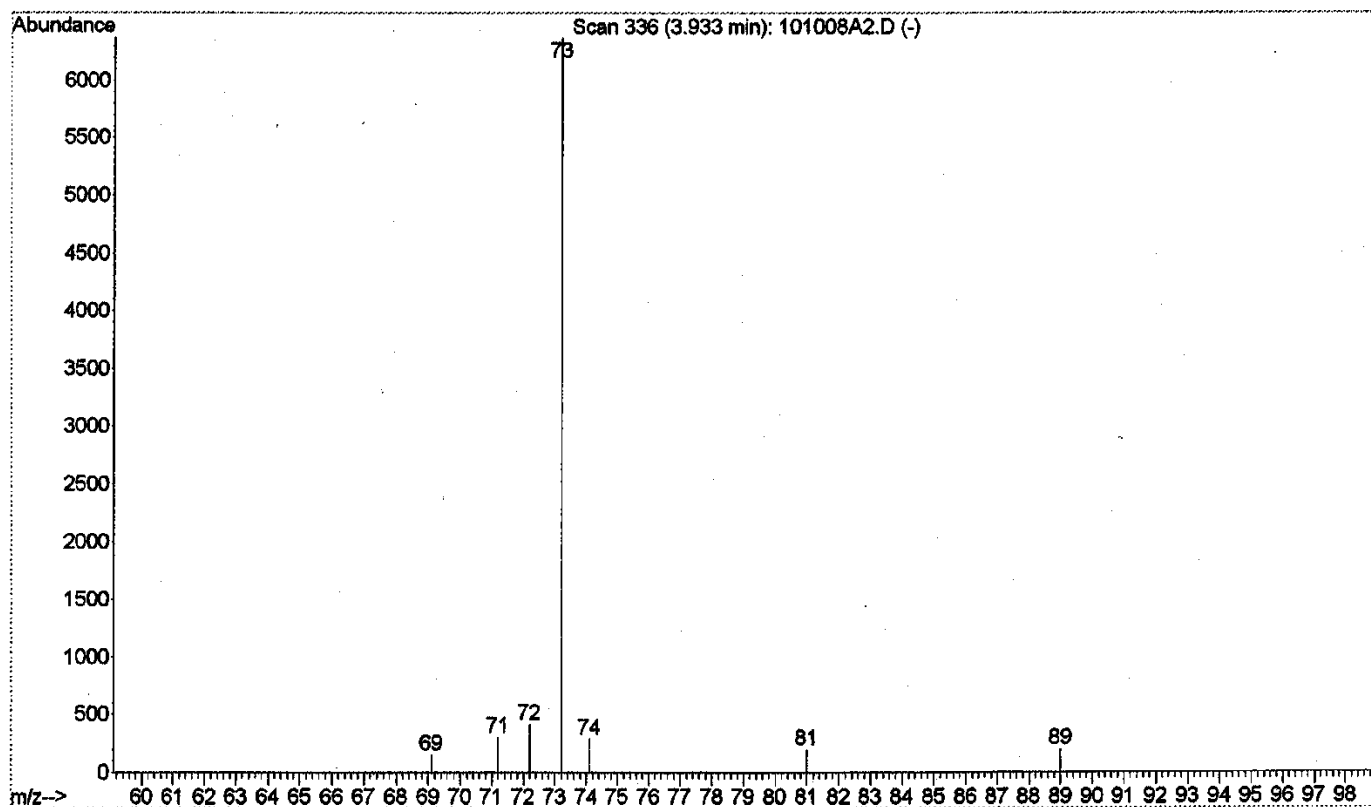


EI (electron ionization) άγνωστο 1



CI (chemical ionization) άγνωστο 1 Μεθάνιο

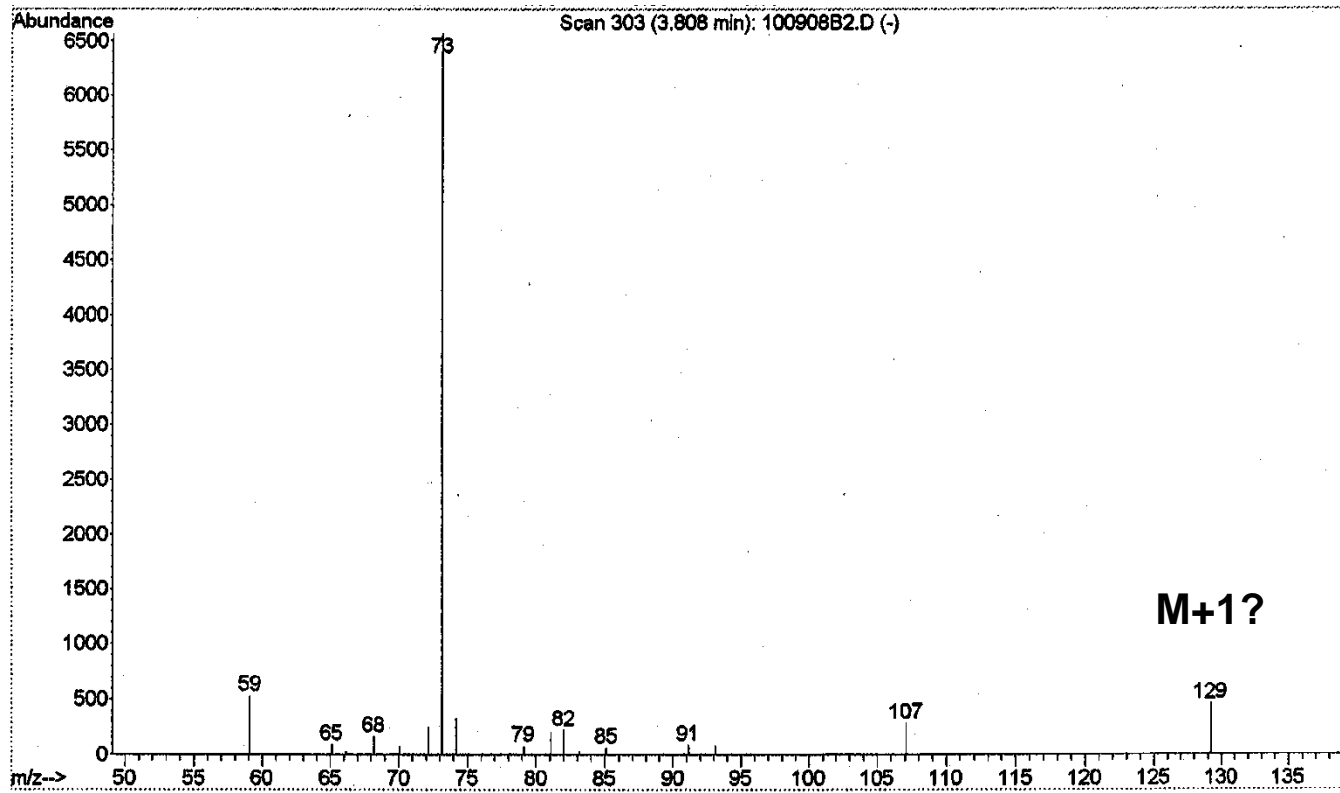
Τα 72 και 88 σε μικρότερη αφθονία από ότι στο EI → Μη σταθερό μοριακό ιόν.



CI (chemical ionization) άγνωστο 1

ισο-βουτάνιο

εάν 129 είναι M+1 => M.W. = 128 → πού ασταθές μόριο



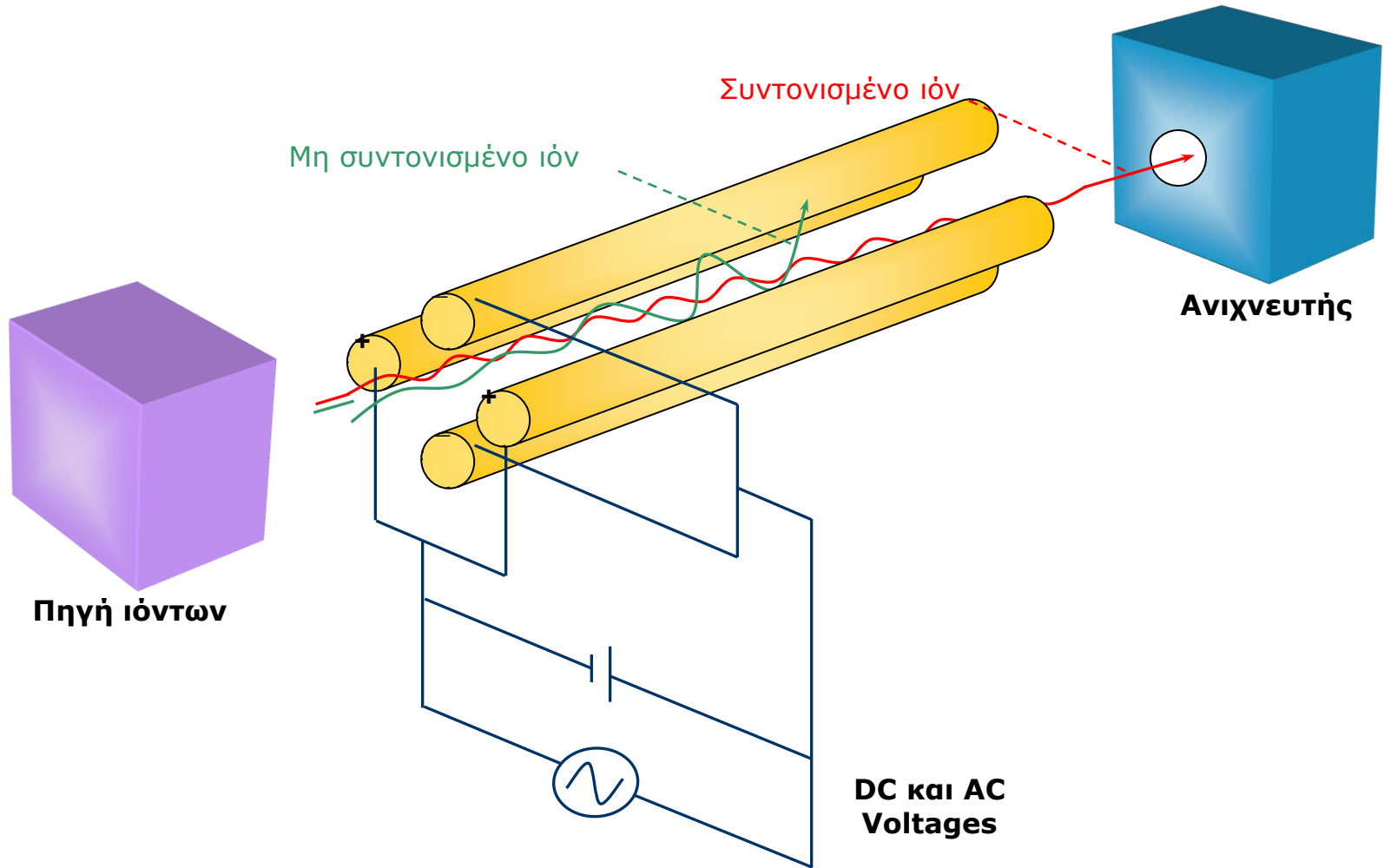
Διαχωρισμός Ιόντων

- Μόνο τα κατιόντα εκτρέπονται από το μαγνητικό πεδίο.
- Το ύψος της εκτροπής εξαρτάται από το m / z .
- Το σήμα ανιχνευτή είναι ανάλογο με τον αριθμό των ιόντων που οδηγούνται σε αυτόν.
- Μεταβάλλοντας το μαγνητικό πεδίο, τα ιόντα όλων των μαζών συλλέγονται και μετριοούνται.

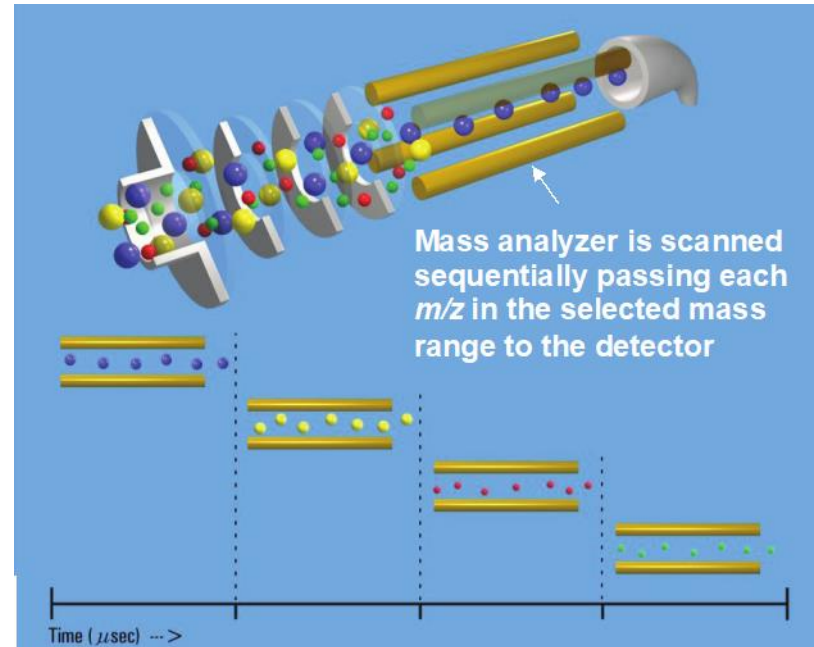
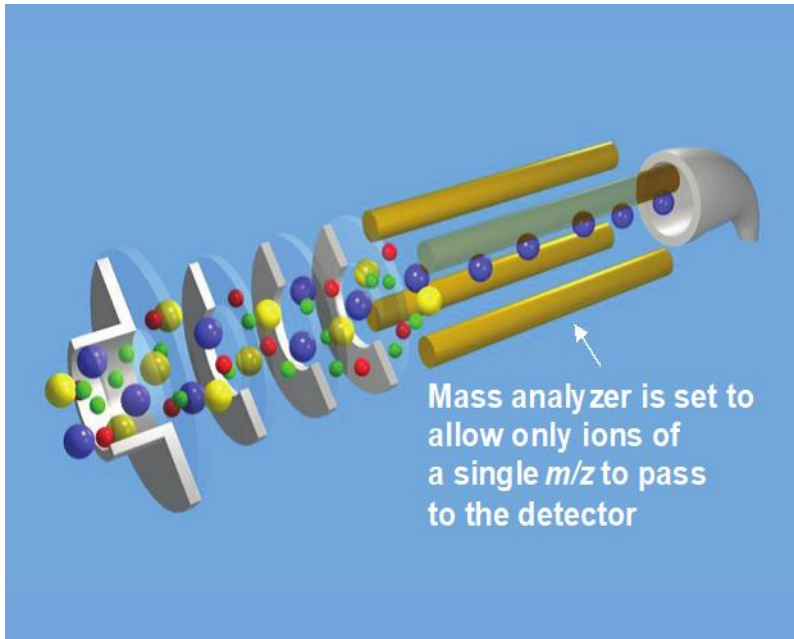
Είδη αναλυτών MS

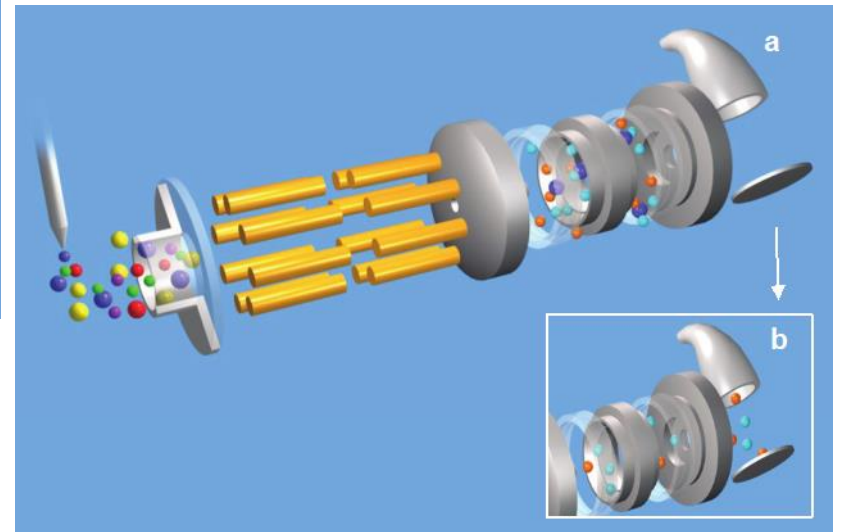
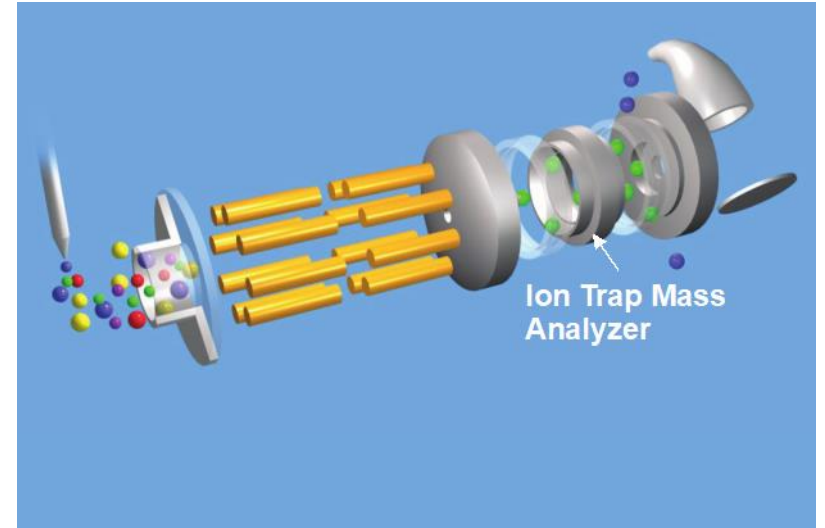
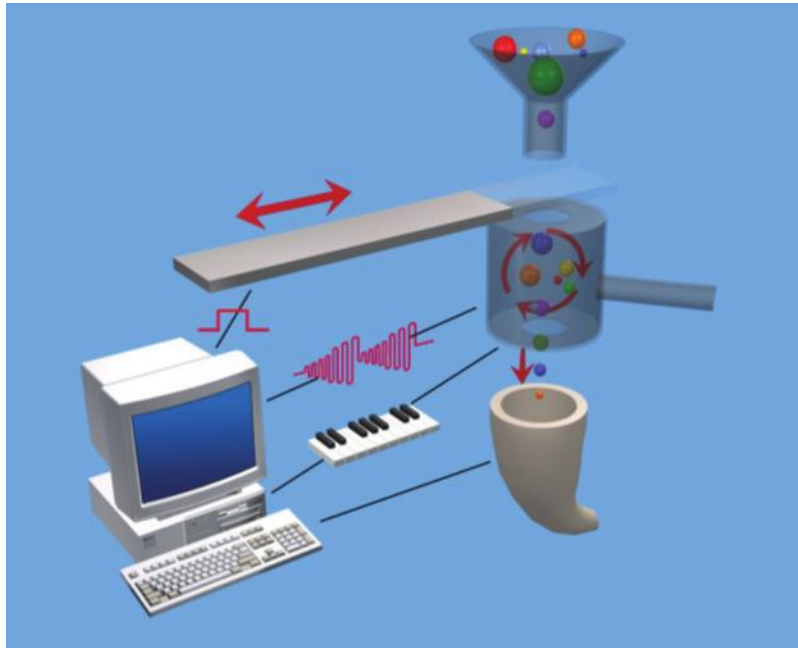
- Τετράπολο – περισσότερο χρησιμοποιούμενοι
- Παγίδας ιόντων
- Χρόνου πτήσης (TOF)

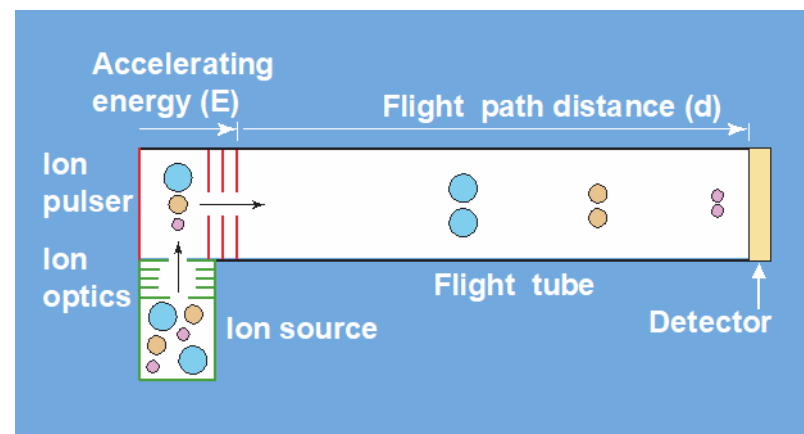
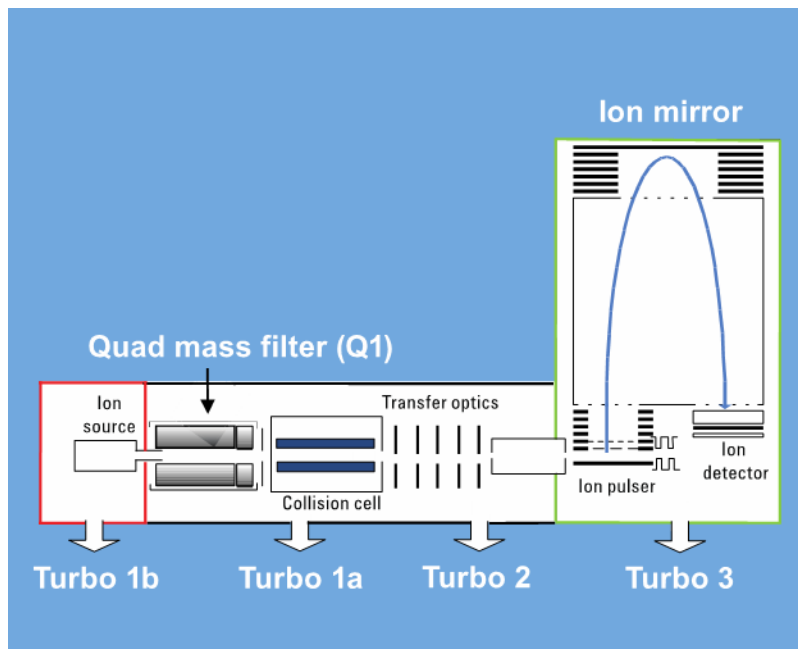
Αναλυτής τετραπόλου



Ανάλυση μαζών (SCAN, SIM)

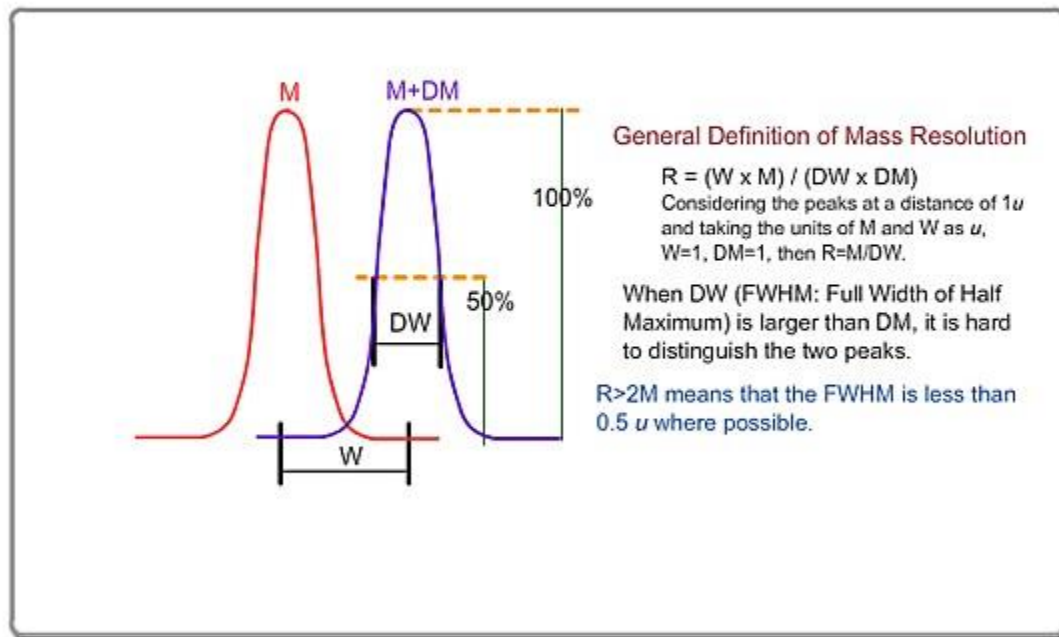


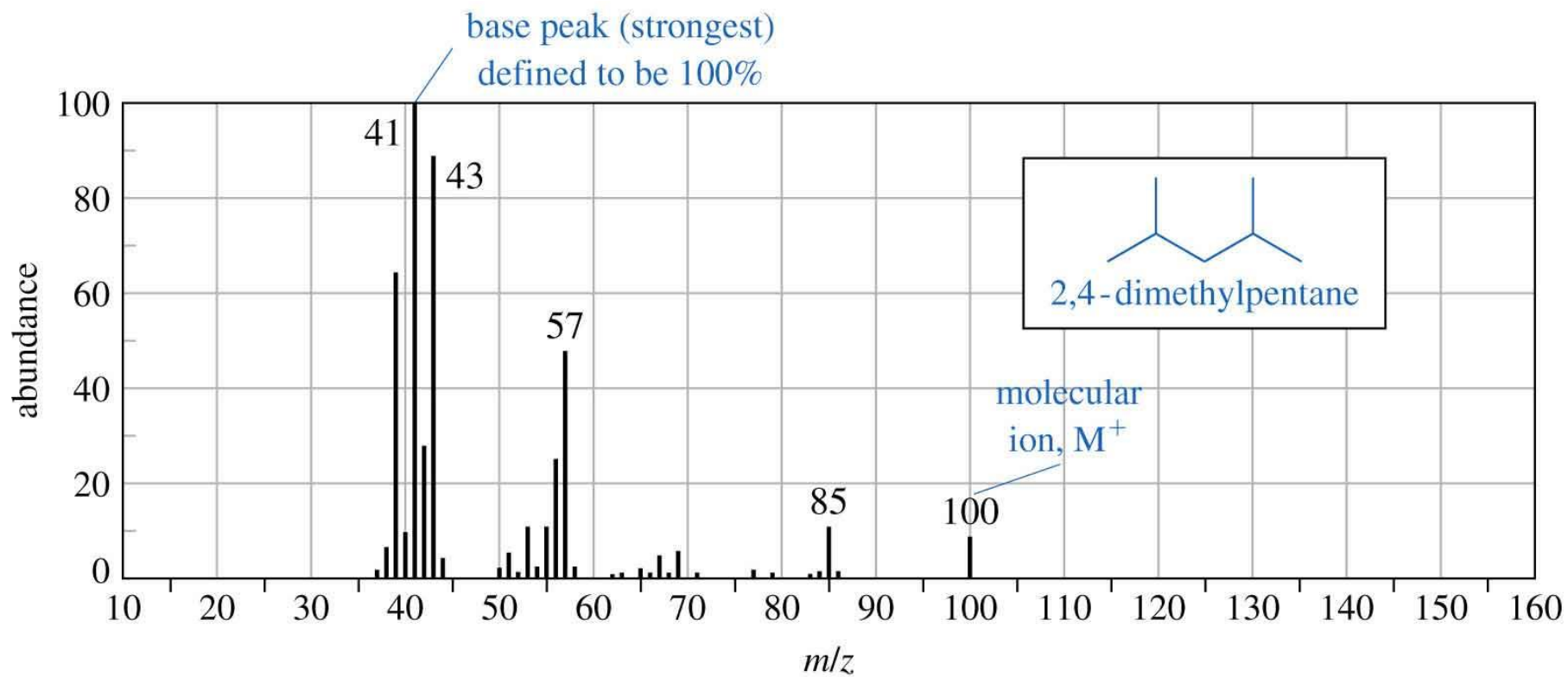


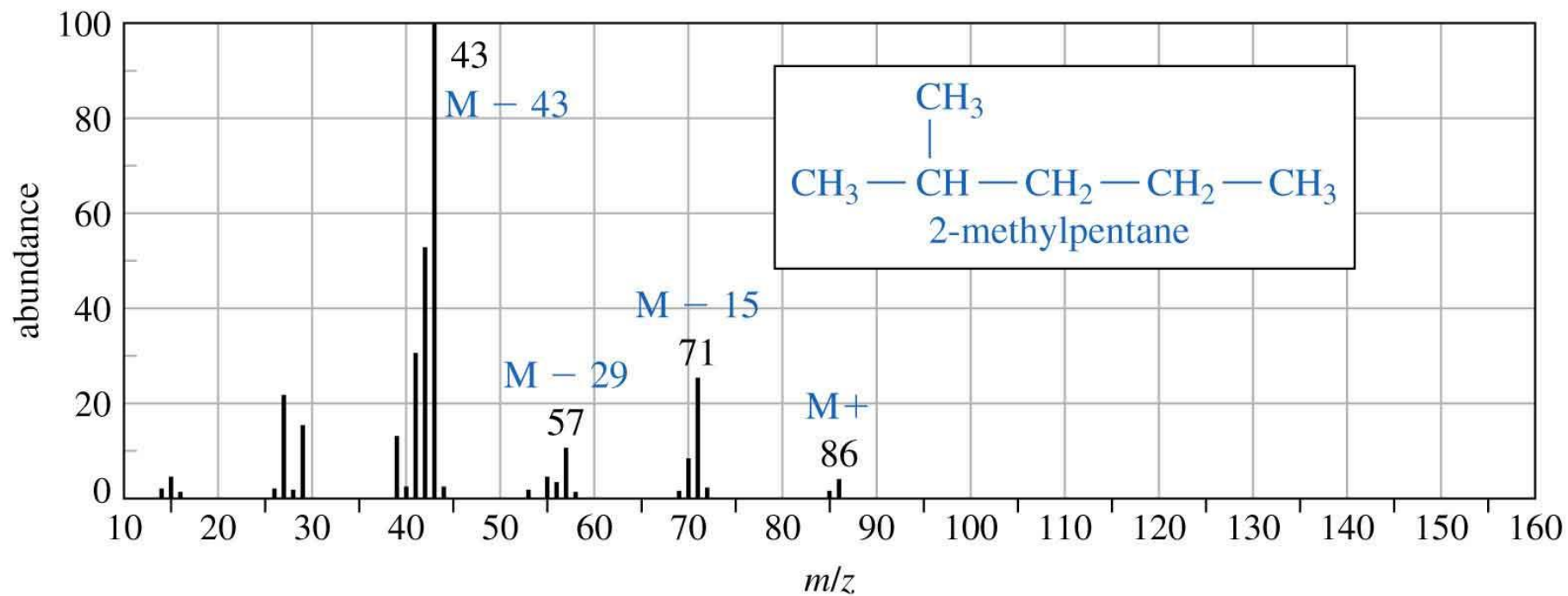


Mass Analyzer	Description	Advantages	Limitations
Magnetic Sector	Scanning Continuous	<ul style="list-style-type: none"> • High resolution • High dynamic range • High reproducibility • High sensitivity 	<ul style="list-style-type: none"> • Expensive and bulky • Slow scan speed • High vacuum required
Quadrupole	Scanning Mass Filter Continuous	<ul style="list-style-type: none"> • Compact and simple • Relatively cheap • Good selectivity (SIM) • Moderate vacuum requirement 	<ul style="list-style-type: none"> • Limited mass range • Low resolution • Little qualitative information
Time-of-Flight (TOF)	Non-scanning Pulsed	<ul style="list-style-type: none"> • High sensitivity and ion transmission • High resolution • Excellent mass range • Fast scan speed 	<ul style="list-style-type: none"> • Requires pulsed introduction to MS • Requires fast data acquisition
Ion Trap Orbitrap	Trap Pulsed	<ul style="list-style-type: none"> • Small and compact • High sensitivity • Good resolution 	<ul style="list-style-type: none"> • Limited dynamic range • Limited trapping volume • Limited resolution • Requires pulse introduction to MS

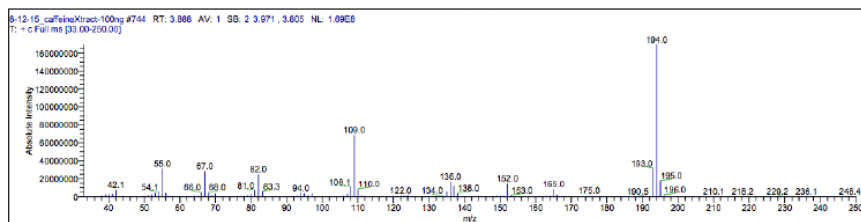
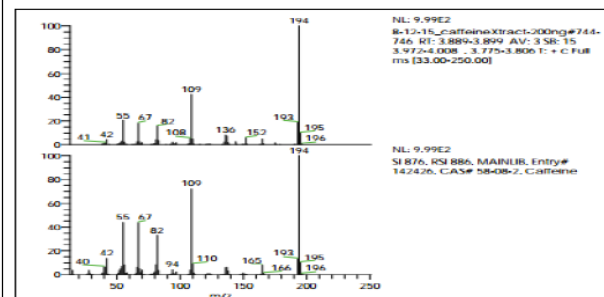
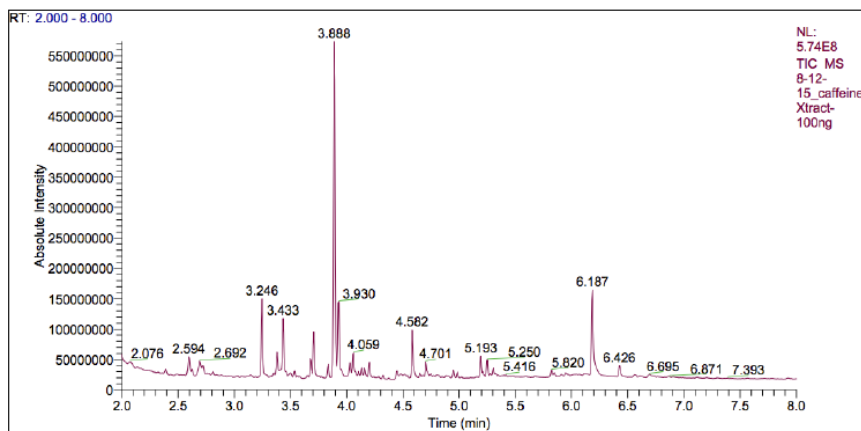
Mass Resolution and Peak Width



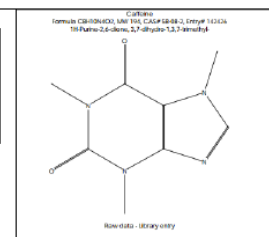




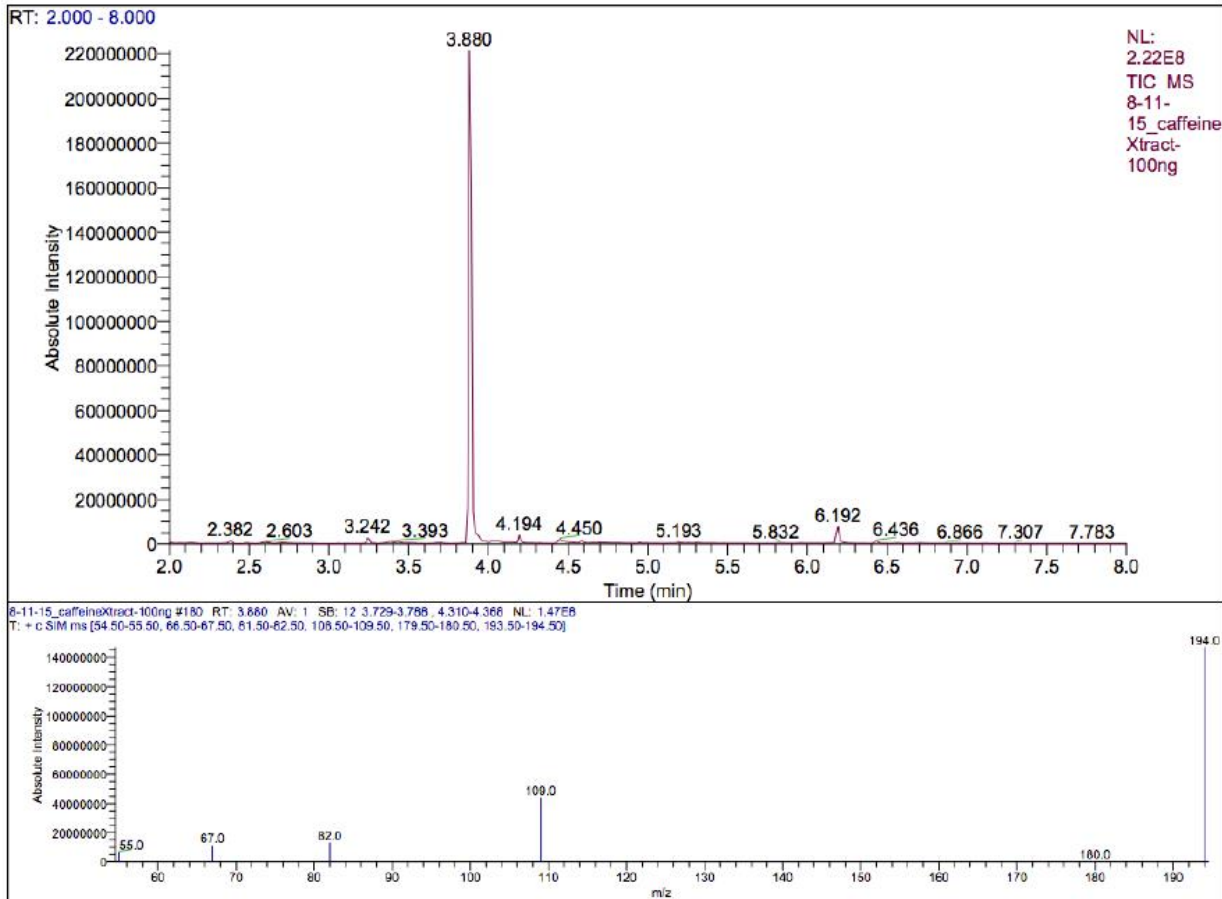
GC/MS στοχευμένη ανάλυση καφεΐνης σε ούρα Full Scan



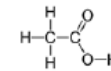
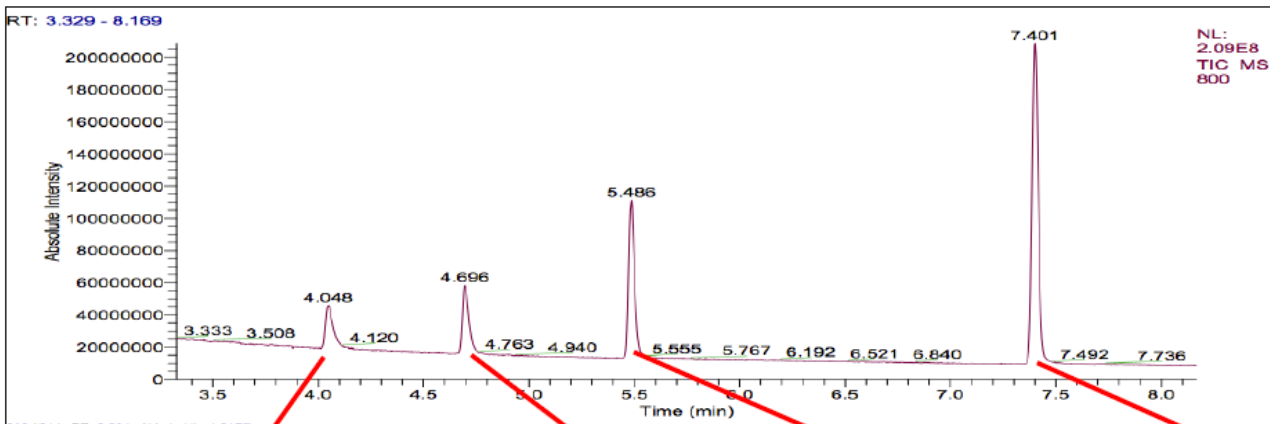
RT	SI	RI	Peak	Name	Library Name
3.886	886	886	58.08	Caffeine	MAINLIB
7.19	733	2.44	1.4	Dimethyl-4,5,7,8-tetrahydroxanthine [4,5]	MAINLIB
6.70	874	0.90	2	Ricoinositolamine, 1,3,4-triazole	MAINLIB
6.63	681	0.38	2-(1,3-Dimethyl-2,6-dioxo-1,2,3,6-tetrahydroxy	MAINLIB	
6.66	707	0.29	6-Amino-1,3-dimethyl-1,6-dihydroxypropanoic	MAINLIB	
6.63	460	0.10	Propylthiurea	MAINLIB	
6.24	637	0.07	1,2,6-trimethylxanthine	MAINLIB	
6.22	831	0.07	2H-Pyridin-3,4,5-(2E,5E)-dimethylimidazo[5,1-b]	MAINLIB	
6.21	629	0.06	2-(1,3-Dimethyl-2,6-dioxo-1,2,3,6-tetrahydroxy	MAINLIB	
6.20	630	0.06	Valeractamine(air, int)-O-(dimethylamino)	MAINLIB	



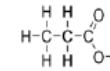
GC/MS στοχευμένη ανάλυση καφεΐνης σε ούρα - SIM



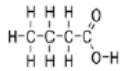
GC/MS στοχευμένη ανάλυση μικρού MB οργανικών οξέων σε εκκρίματα ποντικών



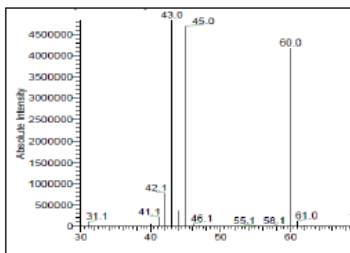
Acetic acid (acetate)



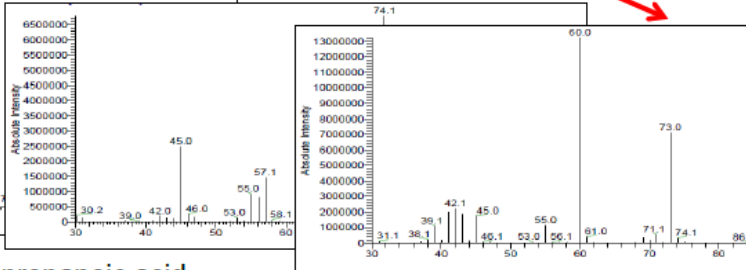
Propionic acid (propionate)



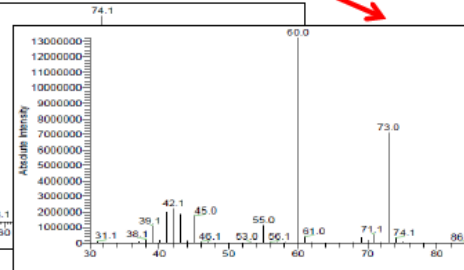
Butyric acid (butyrate)



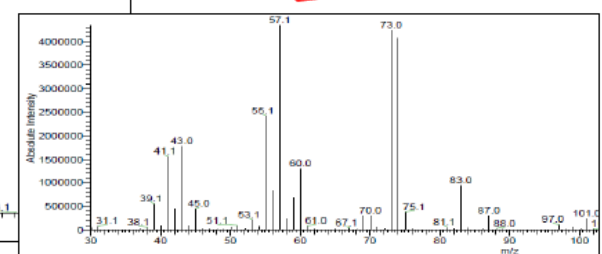
acetic acid



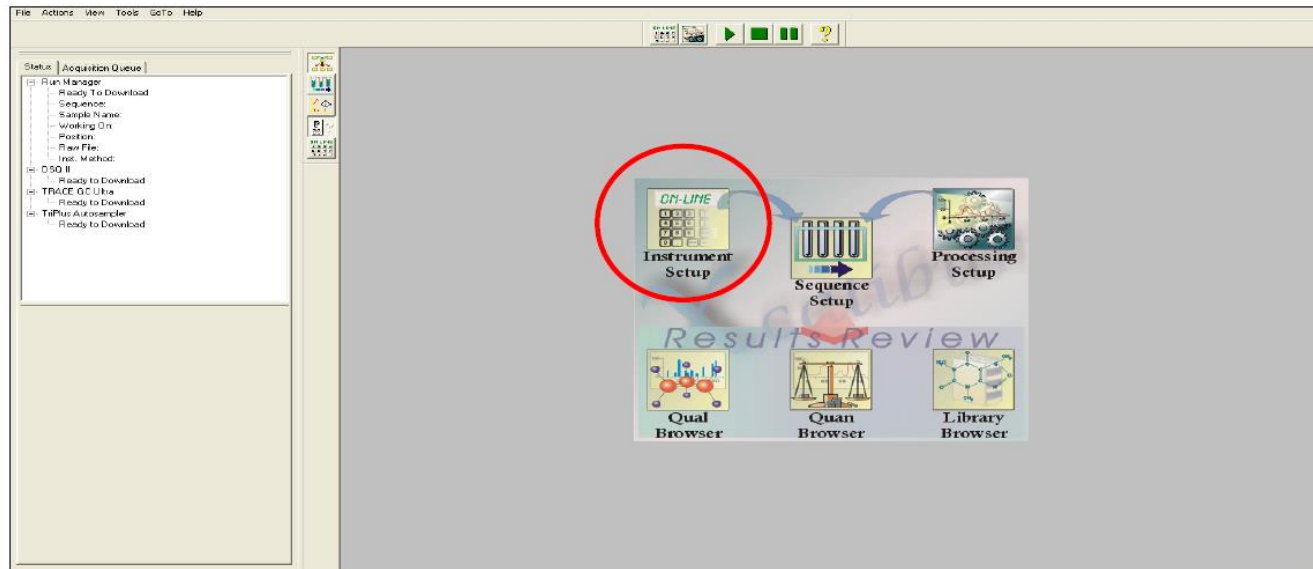
propanoic acid

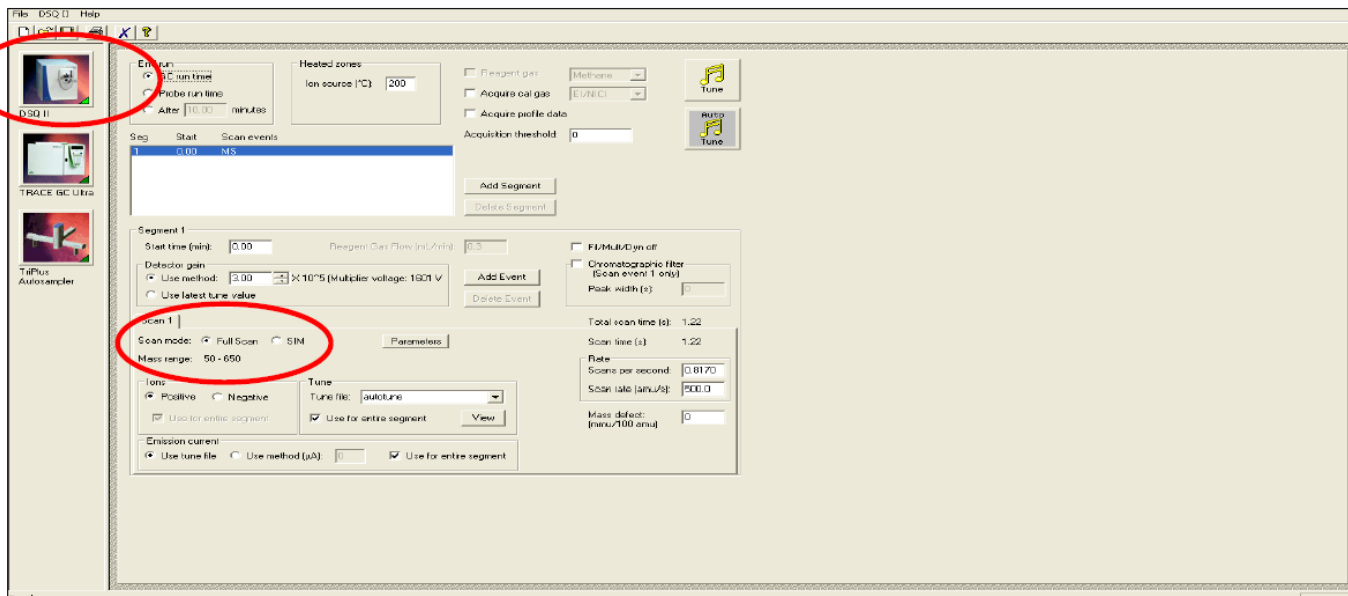


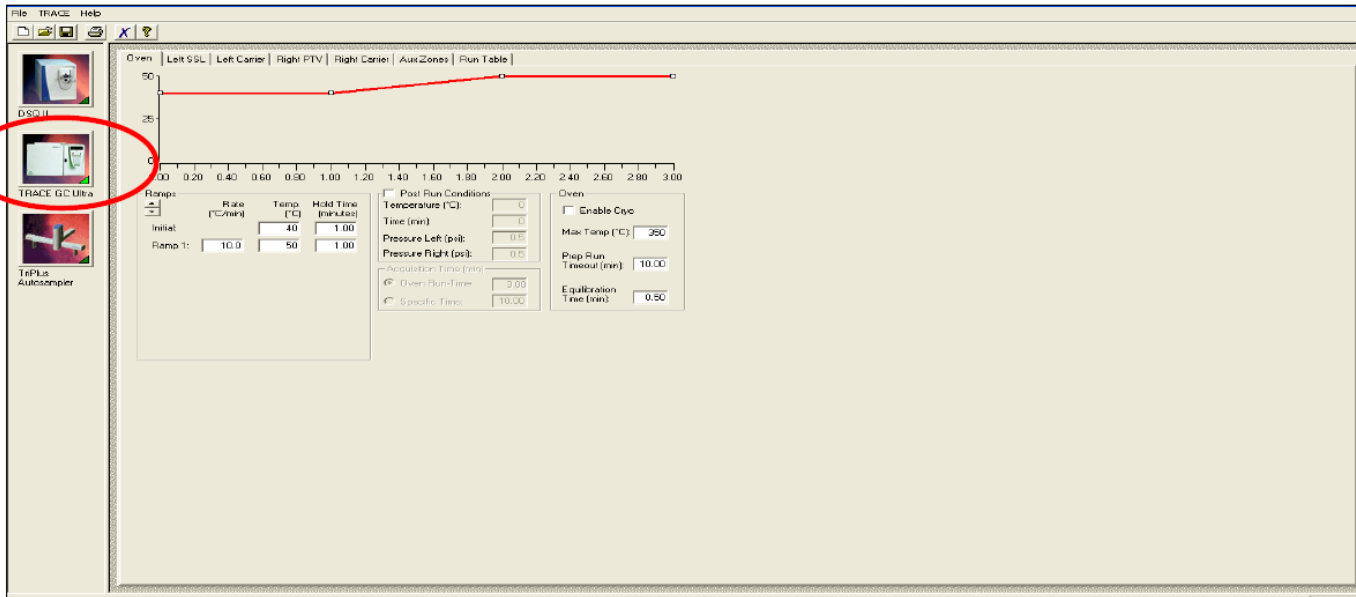
butyric acid

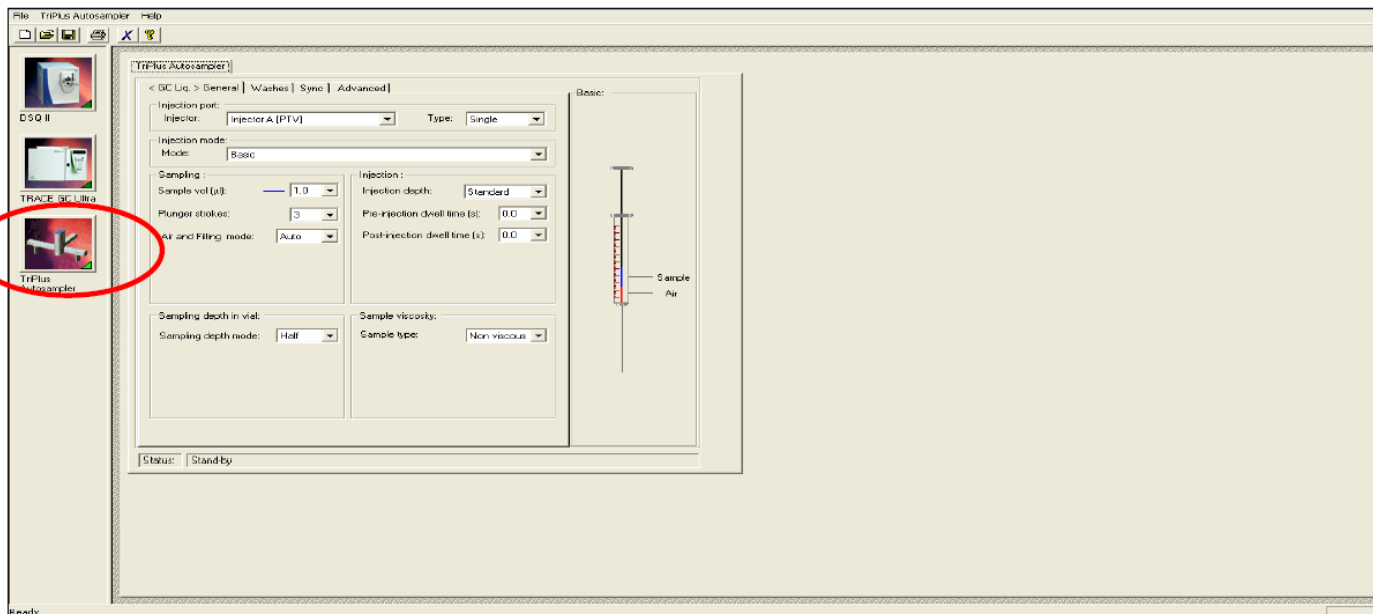


4-methyl valeric acid









File View Zoom Options Goto Help

Identification Selection Calibration Levels System Suitability Peak Purity

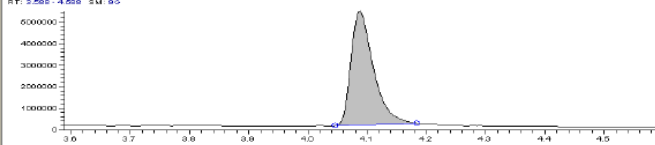
Name: Retention time Expected (min) Window (sec)
Detector type: Peak Detect: Use as RT reference View width (min)
Filter:
Trace:
Mass (m/z): Key:

OK Cancel Save As Default Help

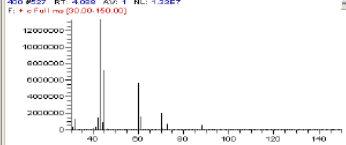
Components
propionic_acid
butyric_acid
L_Pantoth_calkalc...

C:\Realtime\... \400 09/2019 1:03:40 PM

RT: 5.265 - 4.950 SM: 95



400 #527 RT: 4.005 AU: 1 NL: 1.35E7
F: F < Full.ms (30.00-150.00)



Ready

File View Zoom Options Goto Help

Identification Deletion **Integration** Levels System Suitability Peak Purity

ICIS Peak Integration
Smoother points: 1
Baseline width: 40
Area noise factor: 5
Peak noise factor: 10
 Constrain peak width
Peak height (Å): 5.0
Tailing factor: 1.0

Min
Max

ICIS Peak Detection
 Spectral
 Highest peak
 Nearest RT
Minimum peak height (S/N): 3.0

Ion ratio confirmation
 Enable
Ion ratio used: Area

	m/z	Target Ratio (%)	Window (s%)
1	43.0	100.00	20.00
2	45.0	90.00	20.00
3	60.0	75.00	20.00

Window S:
 Relative
 Absolute
Quantifier resolution: 0.025 min

OK Cancel Save As Default Advanced... Flags... Help

Components
propionic_acid
butyric_acid
4_methyl_valeric_acid

C:\Xact\libra..._M100 03/02/2010 1:03:46 PM

RT: 3.688 - 4.688 SM: 00

NL: 9.5289
ml/min: 0.5
2 Full ms
300.00
150.00 MS
ICIS-100

400.4527 RT: 4.089 AV: 1 NL: 1.00E7
F1 - c Full ms (50.00-150.00)

Ready

Sample	Type	Name	Path	Inst Meth	Proc Meth	Level	Position	Inj Vol
1	Blank	blank-1	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		1	1.00
2	Std Bracket	50	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods	50	2	1.00
3	Blank	blank-2	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		1	1.00
4	Std Bracket	100	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods	100	3	1.00
5	Blank	blank-3	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		1	1.00
6	Std Bracket	200	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods	200	4	1.00
7	Blank	blank-4	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		1	1.00
8	Std Bracket	400-1	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods	400	5	1.00
9	Blank	blank-5	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		1	1.00
10	Std Bracket	800	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods	800	6	1.00
11	Blank	blank-6	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		1	1.00
12	Std Bracket	1000	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods	1000	7	1.00
13	Blank	blank-7	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		1	1.00
14	Unknown	CS08M1.1	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		9	1.00
15	Blank	BLANK.8	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		1	1.00
16	Unknown	CS08M1.2	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		9	1.00
17	Blank	BLANK.9	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		1	1.00
18	Unknown	HCDD8M8E.2.1	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		9	1.00
19	Blank	BLANK.10	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		1	1.00
20	Unknown	HCDD8M8E.2.2	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		9	1.00
21	Blank	BLANK.11	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		10	1.00
22	Unknown	CS08M1.3	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		11	1.00
23	Blank	BLANK.12	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		10	1.00
24	Unknown	CS08M1.2.1	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		11	1.00
25	Blank	BLANK.13	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		10	1.00
26	Unknown	SDRD6M2.1	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		12	1.00
27	Blank	BLANK.14	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		10	1.00
28	Unknown	SDRD6M2.2	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		12	1.00
29	Blank	BLANK.15	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		10	1.00
30	Unknown	HCDD8M1E.2.1	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		13	1.00
31	Blank	BLANK.16	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		10	1.00
32	Unknown	HCDD8M1E.2.2	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		13	1.00
33	Blank	BLANK.17	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		10	1.00
34	Unknown	CS08M1.2.1	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		14	1.00
35	Blank	BLANK.18	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		10	1.00
36	Unknown	CS08M1.2.2	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		14	1.00
37	Blank	BLANK.19	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		10	1.00
38	Unknown	SDRD12M1.2.1	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		15	1.00
39	Blank	BLANK.20	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		10	1.00
40	Unknown	SDRD12M1.2.2	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		15	1.00
41	Blank	BLANK.21	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		10	1.00
42	Unknown	HCDD12M4E.2.1	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		16	1.00
43	Blank	BLANK.22	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		10	1.00
44	Unknown	HCDD12M4E.2.2	C:\CALIBUR\DATA\Ross Nalte\06-12-15 Double	C:\calibur\Methods\Ross Nalte\ASCPA.ap110	C:\calibur\Methods		16	1.00

For Help, press F1

NUM 8/19/2015 7:36 PM