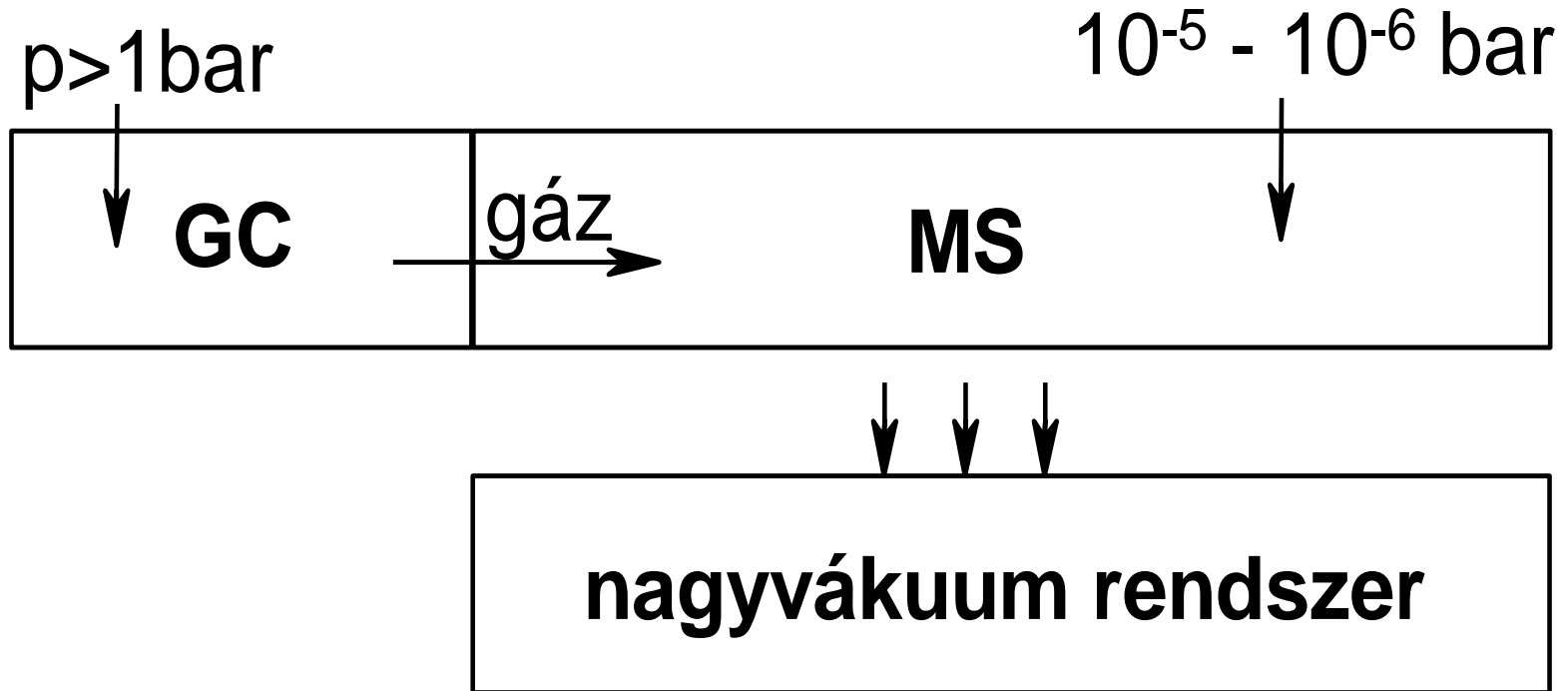


GC-MS, LC-MS és LC-MS-MS felhasználói oldalról

GC-MS



A GC összekapcsolása az MS-rel. A gázkromatográfba belépő gáznyomás $p > 1 \text{ bar}$, a tömegspektrométerben uralkodó

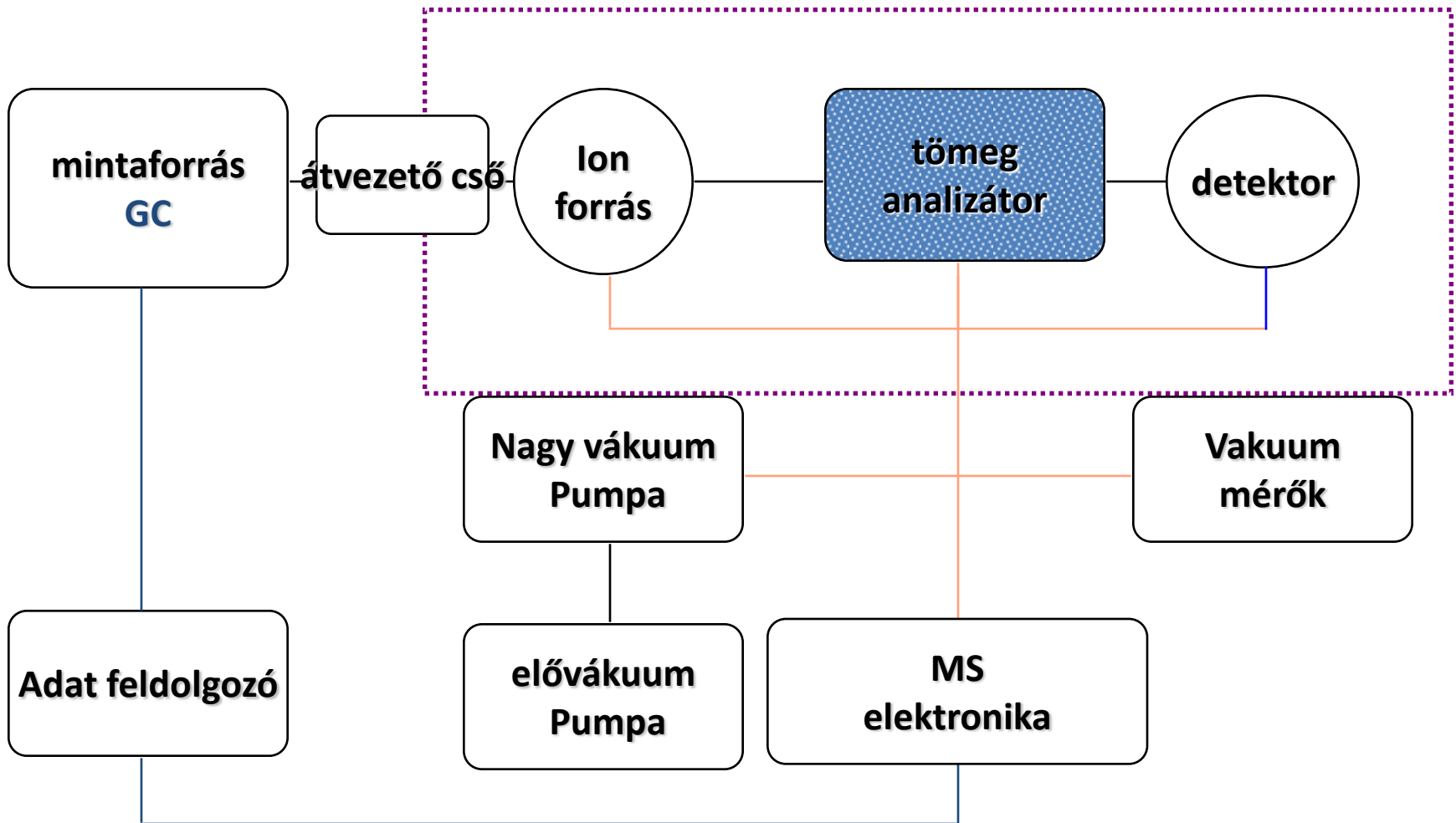
nyomás $10^{-5} - 10^{-6} \text{ bar}$

- A kapilláris gázkromatográfia általános alkalmazásával lehetőségessé vált a kis térfogatú áramlási sebesség mellett elválasztó rendszer közvetlen összekötése a nagyvákuum technikát megkövetelő tömegspektrográfiával

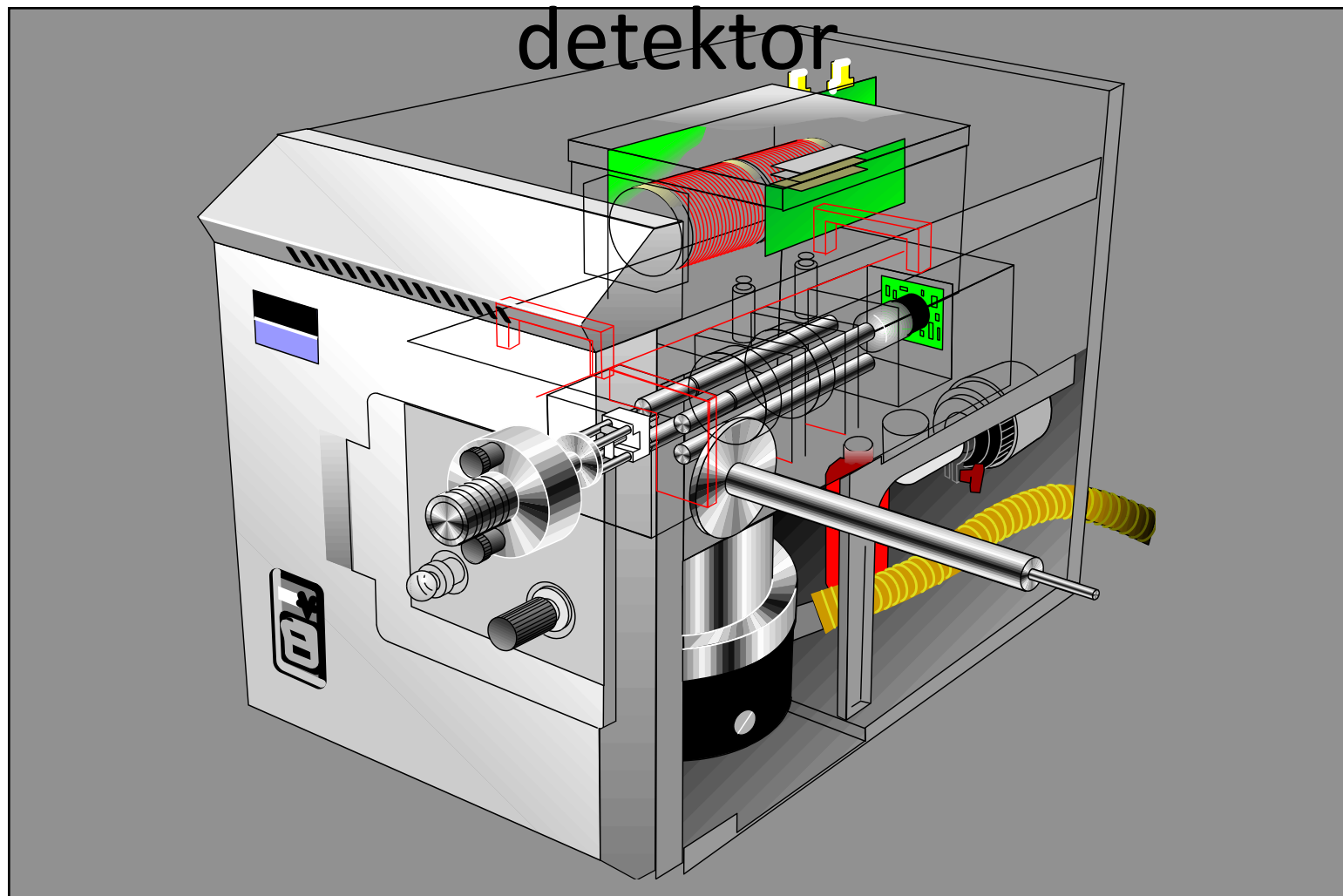
- A vákumrendszer 1-5 ml/perc térfogatáramlási sebességet enged meg
- Ha $d_{kol} = 0,1-0,3$ mm, akkor $F=1-5$ ml/min
- Az MS általános detektor: csak kis vérzésű kolonna alkalmazható.
- Kis filmvastagságú : $0,1-1$ μm , apoláris és közepesen polárisak

Tömeg vagy ionanalizátor és környezete

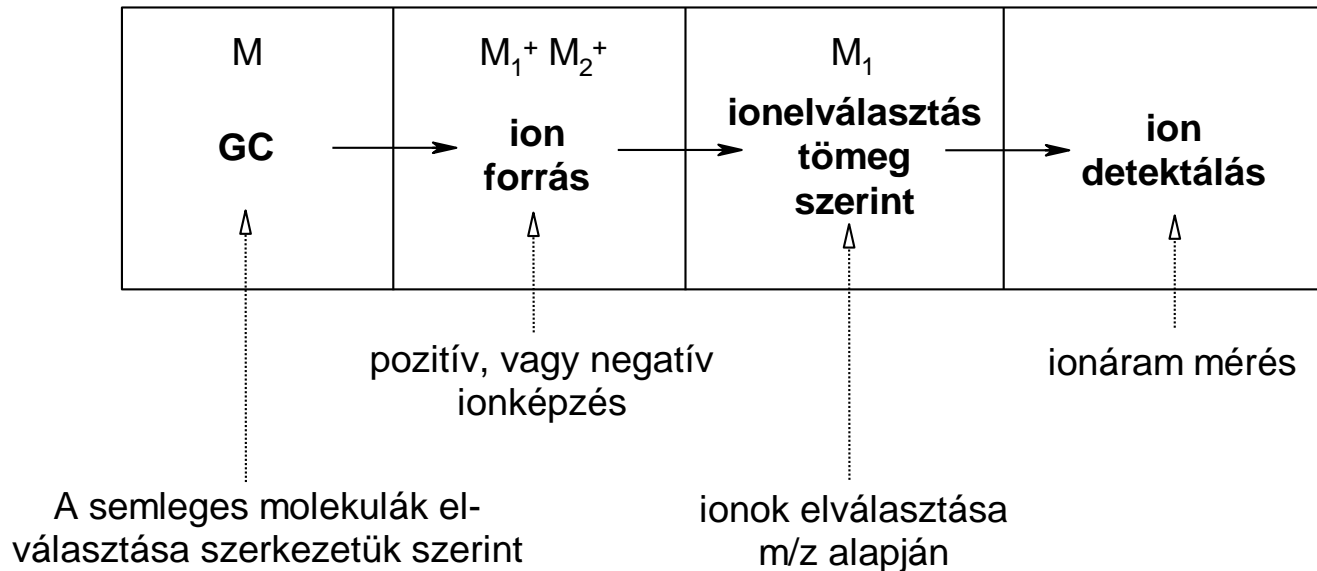
Vacuum Manifold



Tömegspektrométer mint GC



A GC – MS elvi felépítése és az egyes részek funkciója

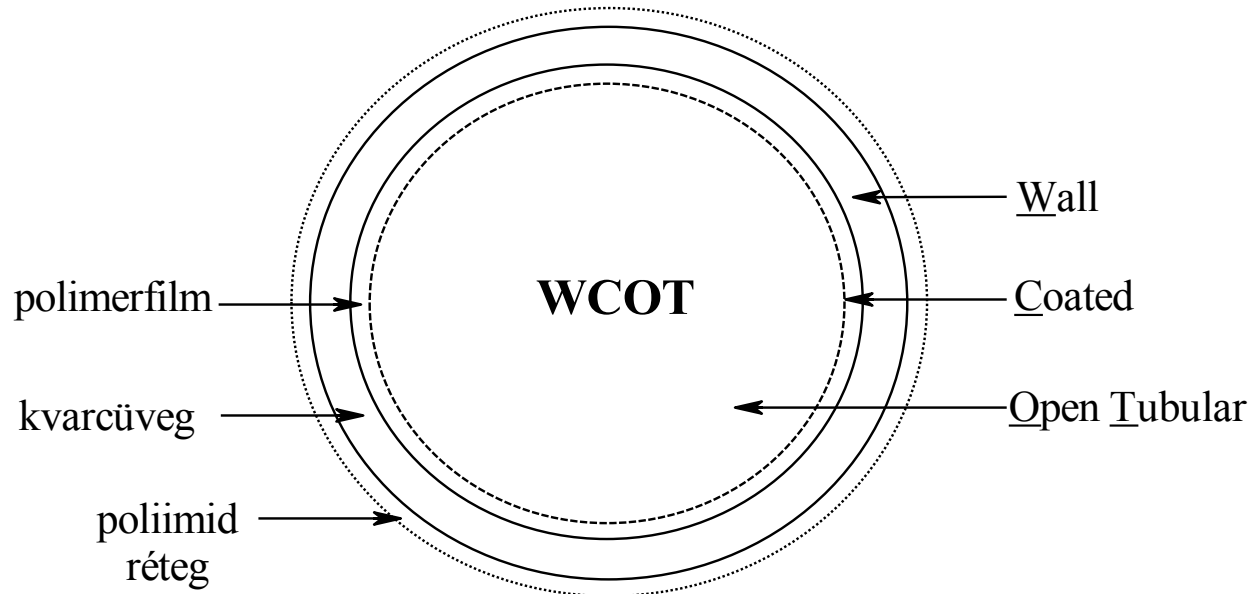


Korlátok a kolonna oldalról

- 1. Nem szabad a vákuumot lerontani a nagy térfogat áramlási sebességgel
- $p \times V =$ állandó
- Kolonna bemenő nyomás: 2 bar
- Ionforrás nyomás: 10^{-6} bar
- Kapilláris kolonnák: 1.0,1-0,3 mm F=1-5 ml/perc
- 2. 0,3-0,6 mm F=5-20 ml/perc

Kolonna technológia a GC-MS technikában

- A WCOT kolonna szerkezete

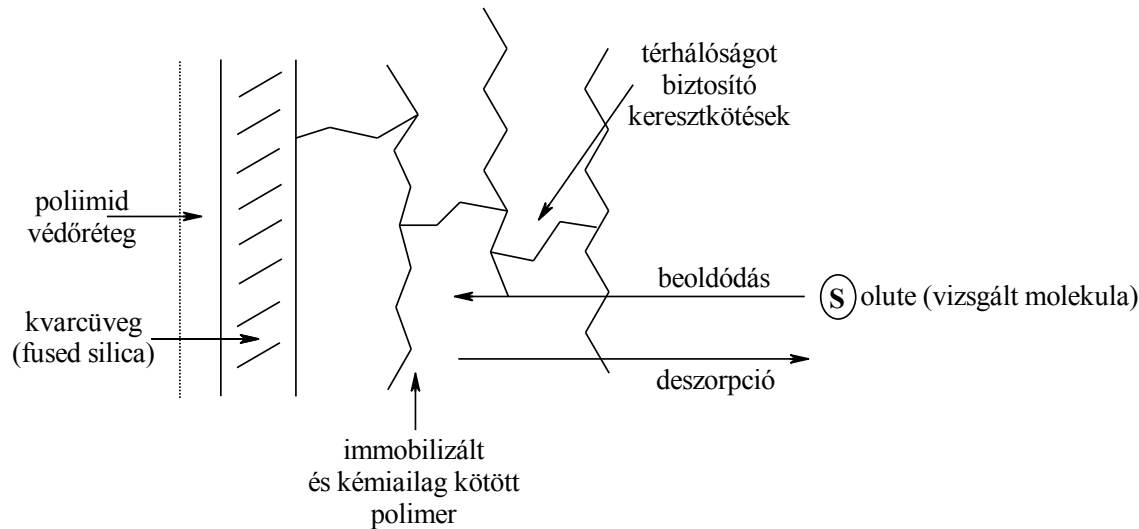


Kolonnavezés

- GC-MS:
- 1. Univerzális módszer és
- 2. Egyszerre szelektív

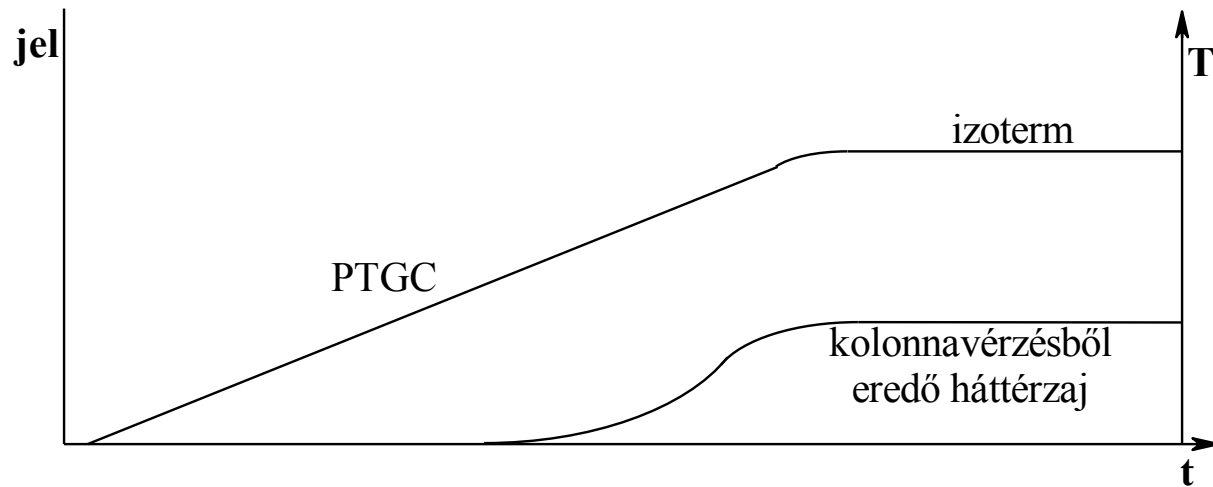
Kolonna technológia a GC-MS technikában

- **A polimer film egy térhálós szerkezetű és a dezaktivált kvarcüveg falához is kémiaailag kötött állófázist jelent.**



Kolonnatechnológia

- A kolonnavérzés a hőmérséklet függvényében



Kolonnavezés

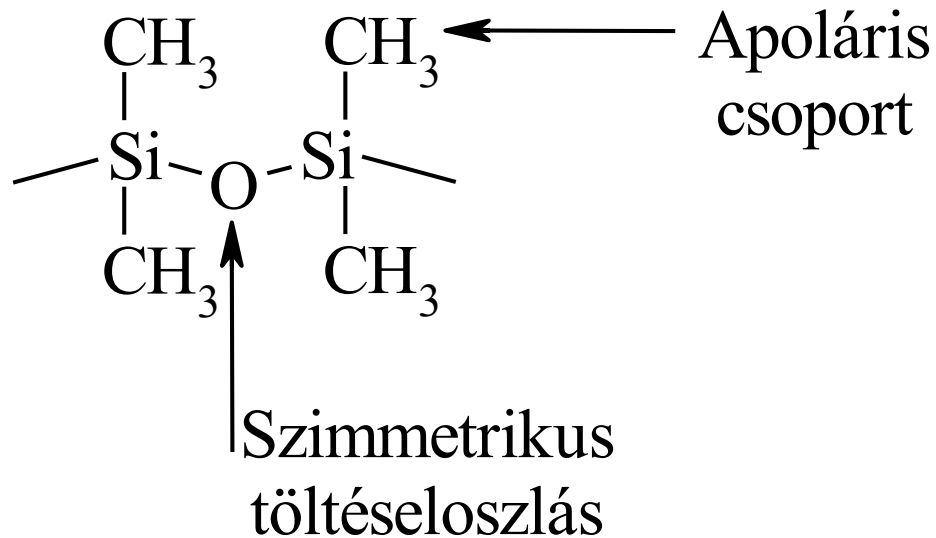
- GC-MS:
- 1. Univerzális módszer és
- 2. Egyszerre szelektív

- Kapilláris kolonnák kategorizálása a filmvastagság alapján:
- 1. Kis filmvastagságúak 0,1-1 μ m
- 2. Nagy filmvastagságúak 1-5 μ m
- Minél nagyobb a filmvastagság, annál nagyobb a vérzés!

- 1. Nem ajánlatos a nagy filmvastagság!
- Nagy vérzés!
- Ekkor viszont az alacsony forráspontú oldószerek vizsgálata nehéz!
- diklórmétán, kloroform stb
- 2. Csak hőstabil kolonna lehet

Kolonnatechnológia

- **A** polidimetil-sziloxán állófázis szerkezete
- Ez az állófázis az egyik legjobb hőtűrő: 300-350°C-ig használhatjuk

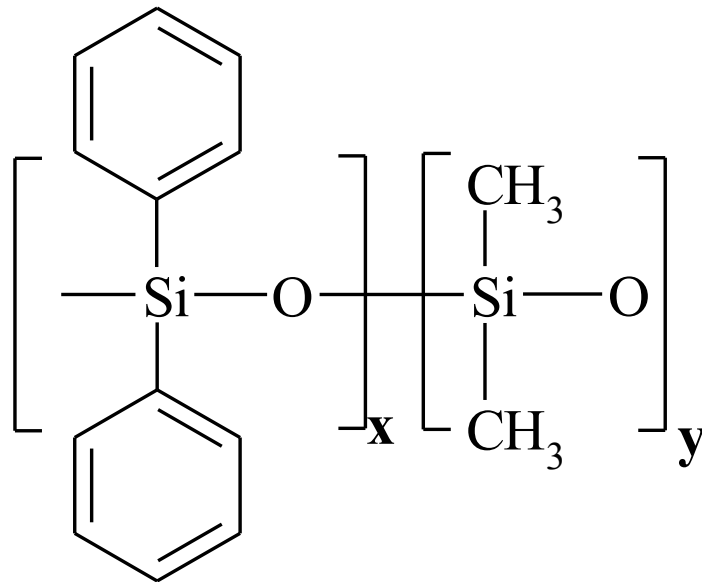


Kolonnatechnológia

- **Az állófázis hátránya, hogy a poláris anyagok visszatartása kicsi, az eltérő polaritás miatt sok esetben aszimmetrikus. A hagyományos kvarc (fused silica) kolonnák külső bevonata poliimid, amely hőtűrése megszabja az alkalmazás felső határát, ez kb. 370°C.**

Kolonnatechnológia

- Fenil-csoportokkal helyettesített sziloxán polimer



- $M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$
- **Molekulaionnak azt az iont nevezzük, amely úgy képződik, hogy egy elektron kiszakad a molekulából**

3. 1.sz. táblázat

Atom	Izotóp	Monoizotópos relatív atomtömeg	Átlagolt relatív atomtömeg	Természetes gyakoriság (%)
Hidrogén	^1H	1.007825	1.0078	99.985
	$^2\text{H(D)}$	2.014102	2.0141	0.015
Szén	^{12}C	12.000000	12.0000	98.892
	^{13}C	13.003355	13.0034	1.108
Nitrogén	^{14}N	14.003074	14.0031	99.635
	^{15}N	15.000109	15.0001	0.365
Oxigén	^{16}O	15.994915	15.9949	99.759
	^{17}O	16.99131	16.9991	0.037
	^{18}O	17.999159	17.9992	0.204
Fluor	^{19}F	18.998403	18.9984	100
Nátrium	^{23}Na	22.989770	22.9898	100
Szilícium	^{28}Si	27.976928	27.9769	92.18
	^{29}Si	28.976496	28.9765	4.71
	^{30}Si	29.973772	29.9738	3.12
Foszfor	^{31}P	30.973763	30.9738	100
Kén	^{32}S	31.972072	31.9721	95.018
	^{33}S	32.971459	32.9715	0.750
	^{34}S	33.967868	33.9679	4.215
	^{36}S	35.967079	35.9671	0.107
Klór	^{35}Cl	34.968853	34.9689	75.77
	^{37}Cl	36.965903	36.9659	24.23
Kálium	^{39}K	38.963708	38.9637	93.258
	^{40}K	39.963999	39.9640	0.012
	^{41}K	40.961825	40.9618	6.730
Bróm	^{79}Br	78.918336	78.9183	50.69
	^{81}Br	80.916290	80.9163	49.31
Jód	^{127}I	126.904477	126.9045	100
Cézium	^{133}Cs	132.905433	132.9054	100

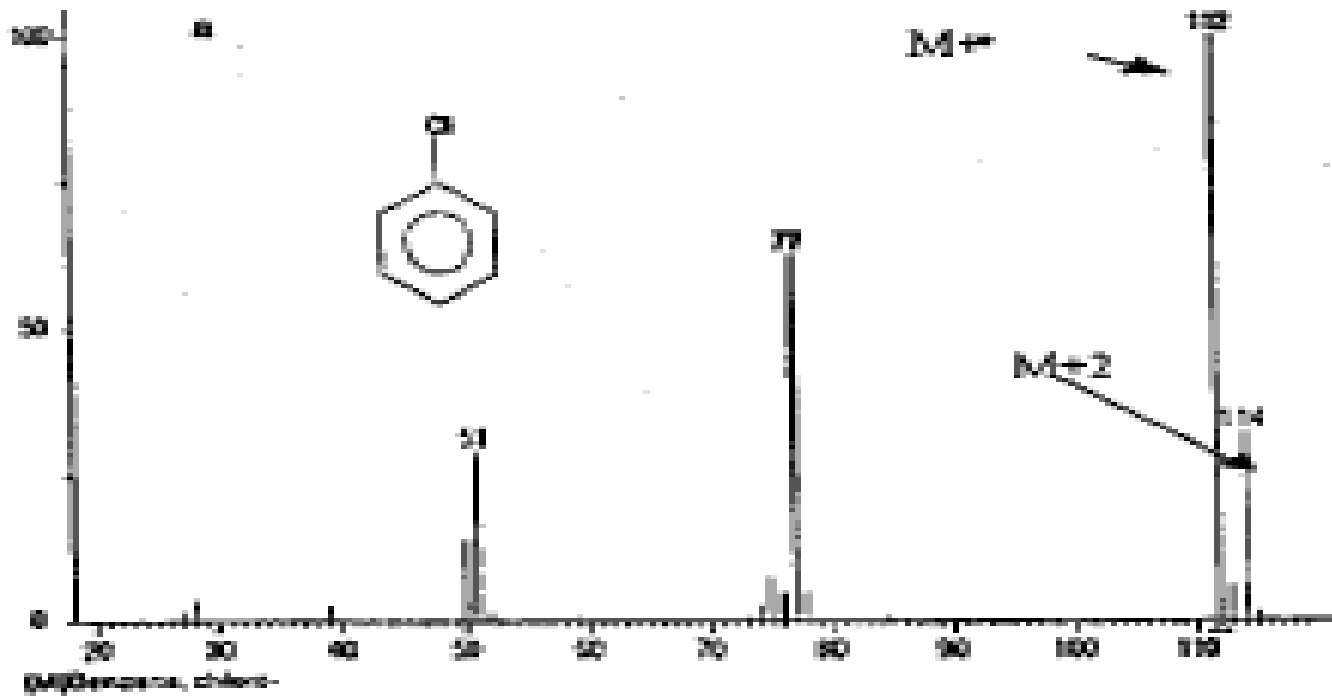
3. 1.sz. táblázat

Atom	Izotóp	Monoizotópos relatív atomtömeg	Átlagolt relatív atomtömeg	Természetes gyakoriság (%)
Hidrogén	^1H	1.007825	1.0078	99.985
	$^2\text{H(D)}$	2.014102	2.0141	0.015
Szén	^{12}C	12.000000	12.0000	98.892
	^{13}C	13.003355	13.0034	1.108
Nitrogén	^{14}N	14.003074	14.0031	99.635
	^{15}N	15.000109	15.0001	0.365
Oxigén	^{16}O	15.994915	15.9949	99.759
	^{17}O	16.99131	16.9991	0.037
	^{18}O	17.999159	17.9992	0.204

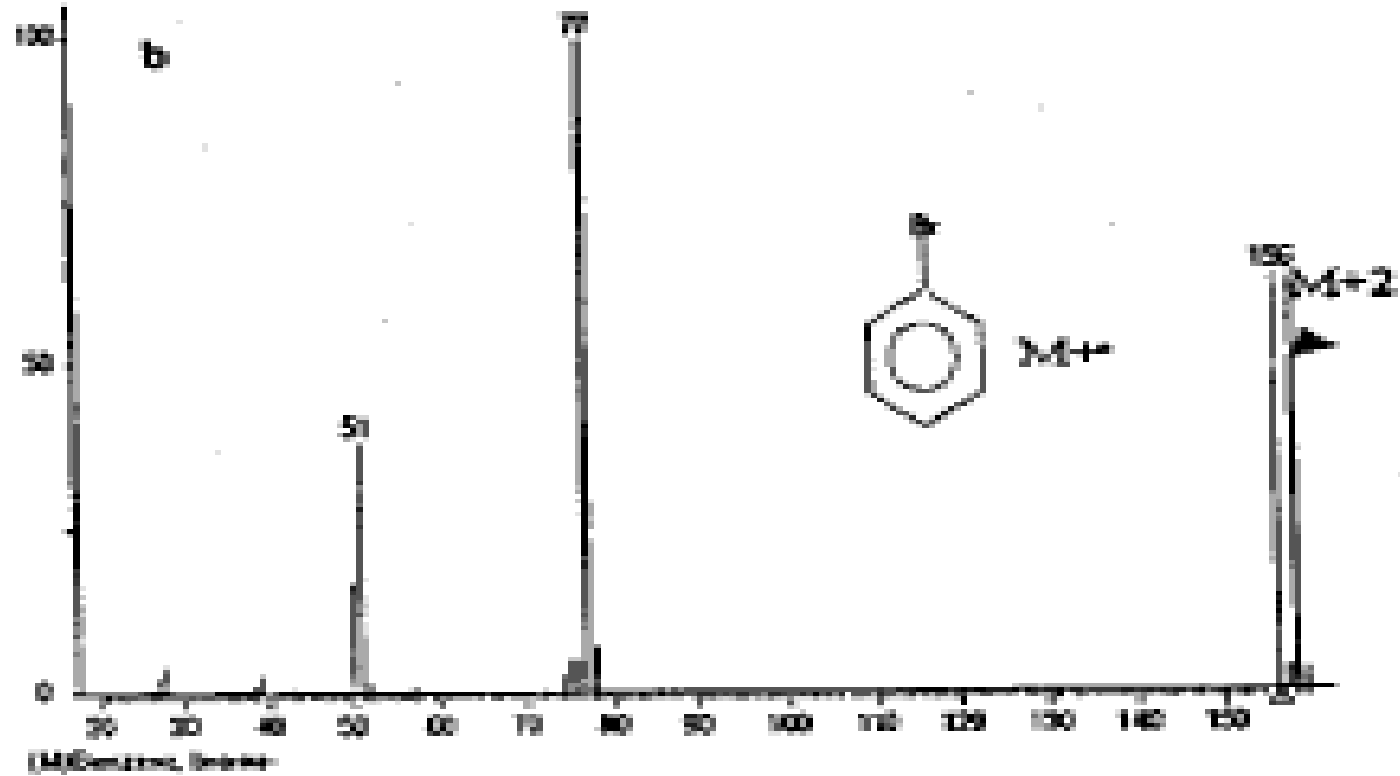
Kén	^{32}S	31.972072	31.9721	95.018
	^{33}S	32.971459	32.9715	0.750
	^{34}S	33.967868	33.9679	4.215
	^{36}S	35.967079	35.9671	0.107
Klór	^{35}Cl	34.968853	34.9689	75.77
	^{37}Cl	36.965903	36.9659	24.23
Kálium	^{39}K	38.963708	38.9637	93.258
	^{40}K	39.963999	39.9640	0.012
	^{41}K	40.961825	40.9618	6.730
Bróm	^{79}Br	78.918336	78.9183	50.69
	^{81}Br	80.916290	80.9163	49.31

- $M + e^- \rightarrow {}^*M^{\cdot+} + e^-$
- ${}^*M^{\cdot+} \rightarrow M_1^{\cdot+} + M_2^+ + M_3 + M_4 + \dots$
- **Az abszorbeált energiát a molekulaion úgy tudja leadni, hogy a vegyületből töltéssel nem rendelkező kis molekulák hasadnak ki, míg a molekula másik része tovább viszi a töltést.**
- Ezt nevezzük fragmentációnak.

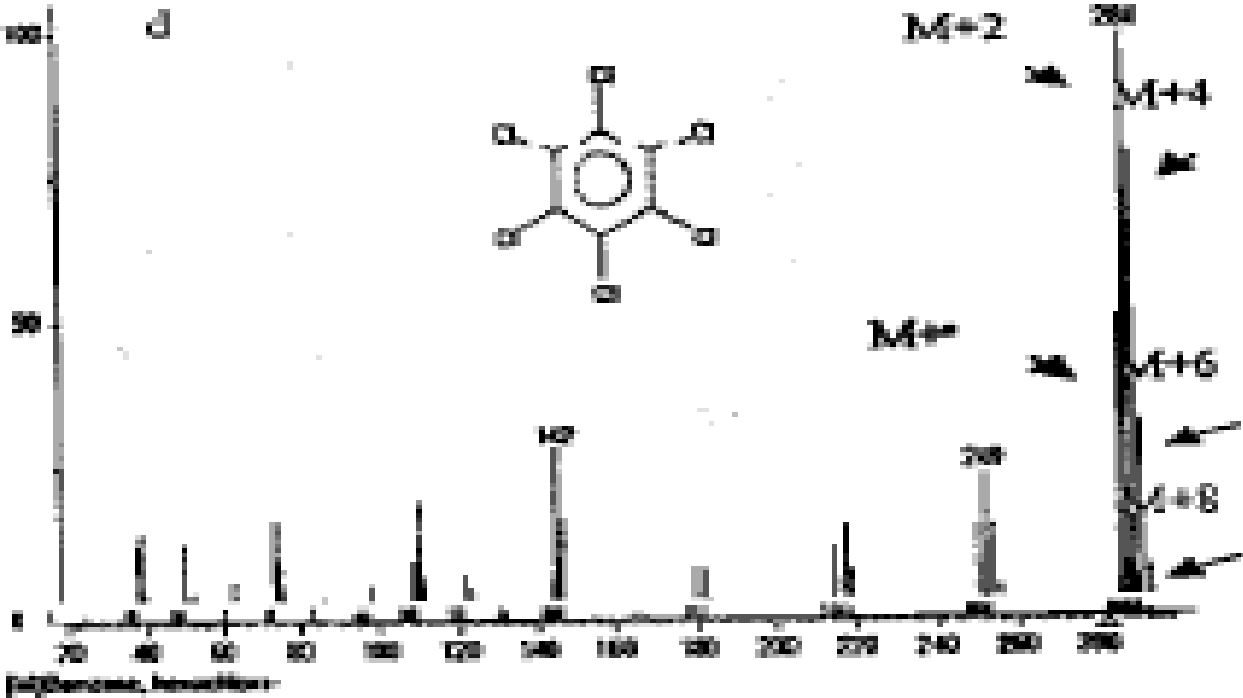
Klór tartalmú vegyületek, izotóp arány

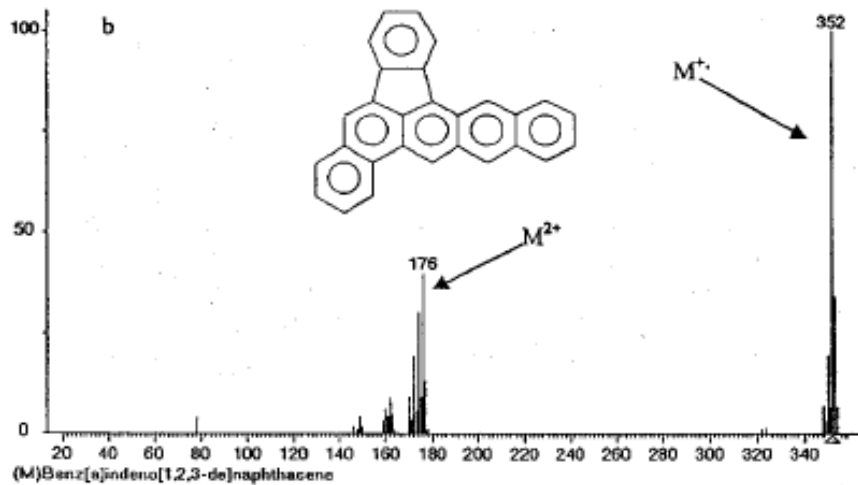
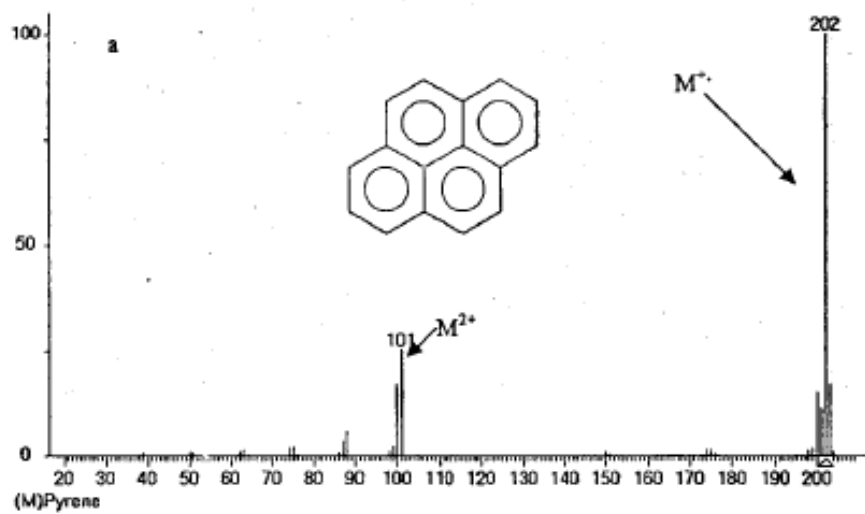


Bróm tartalmú vegyületek, tömegspektuma



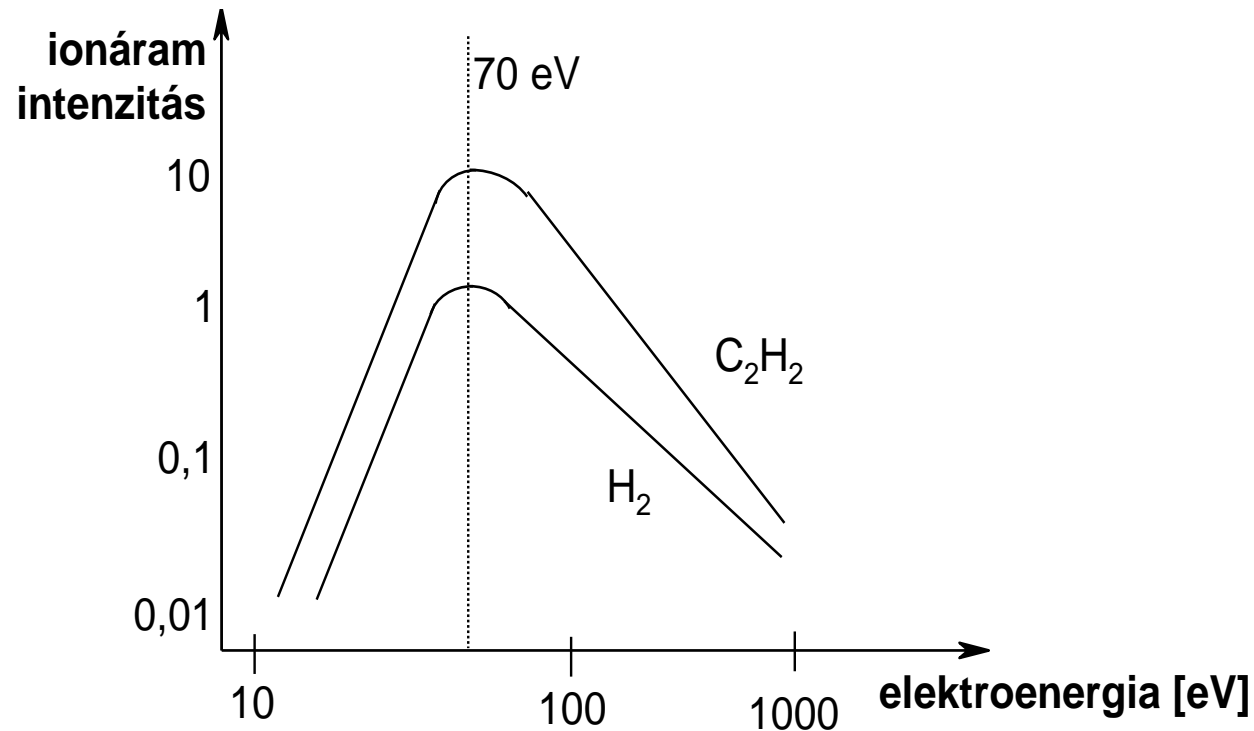
Többszörösen halogénezett



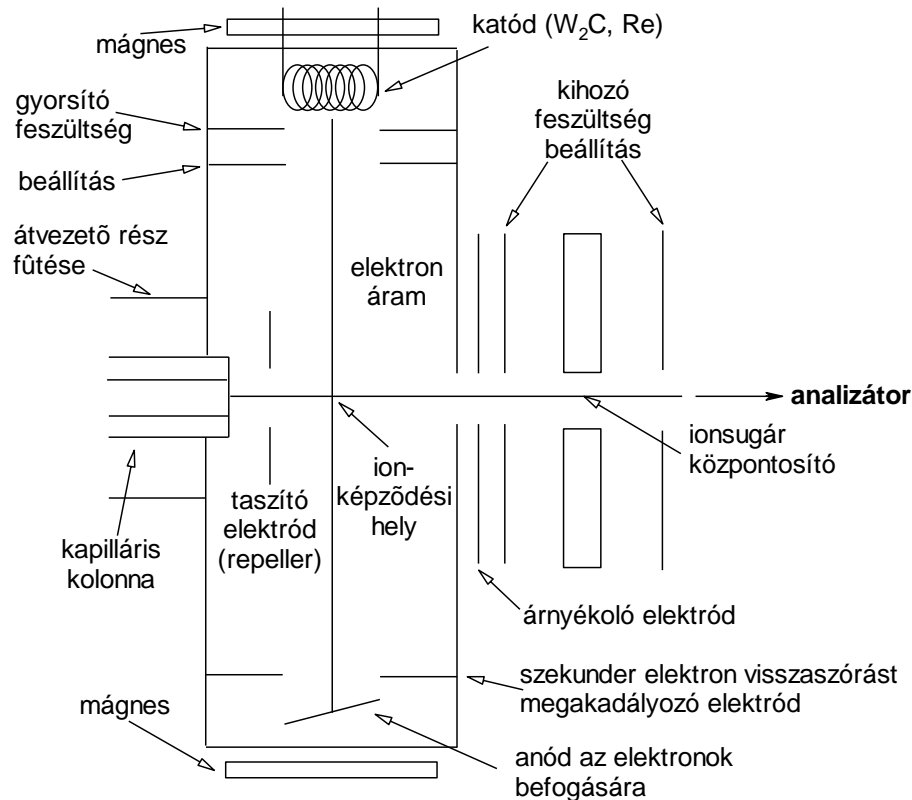


Az ionáram intenzitás, és az ütköző elektron energiája közti összefüggés

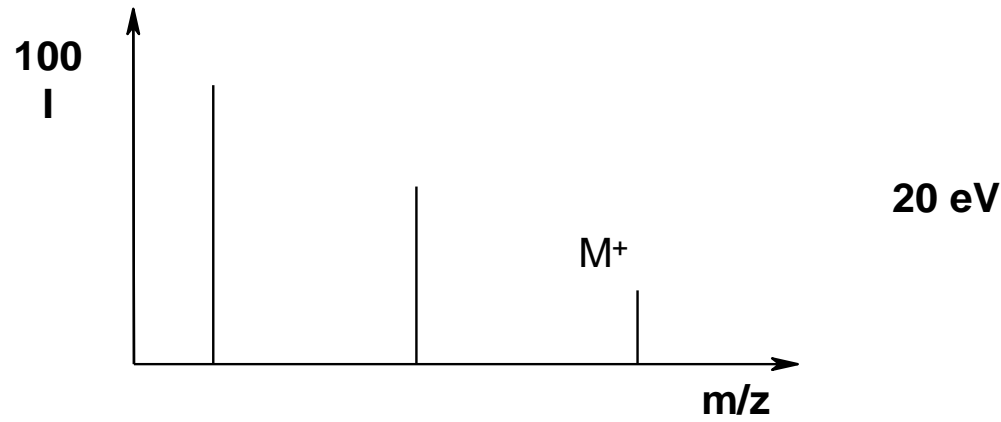
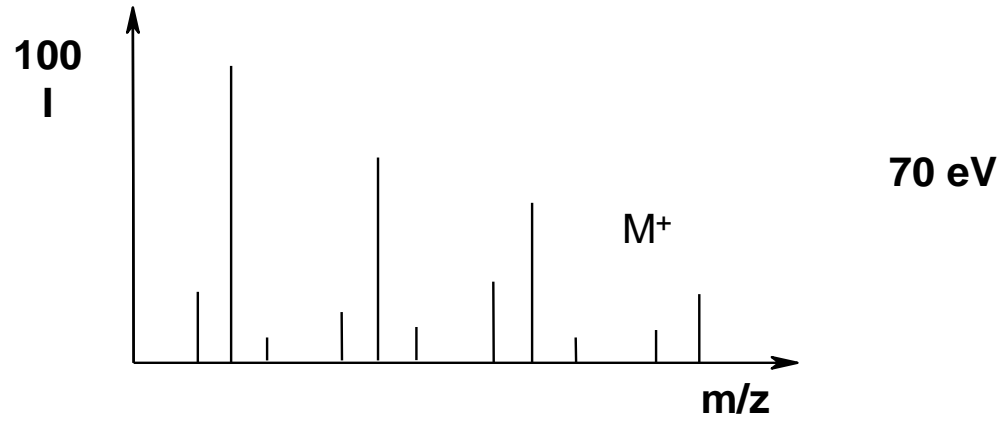
- Mozgófázis: hélium



Elektronionizációs ionforrás felépítése.

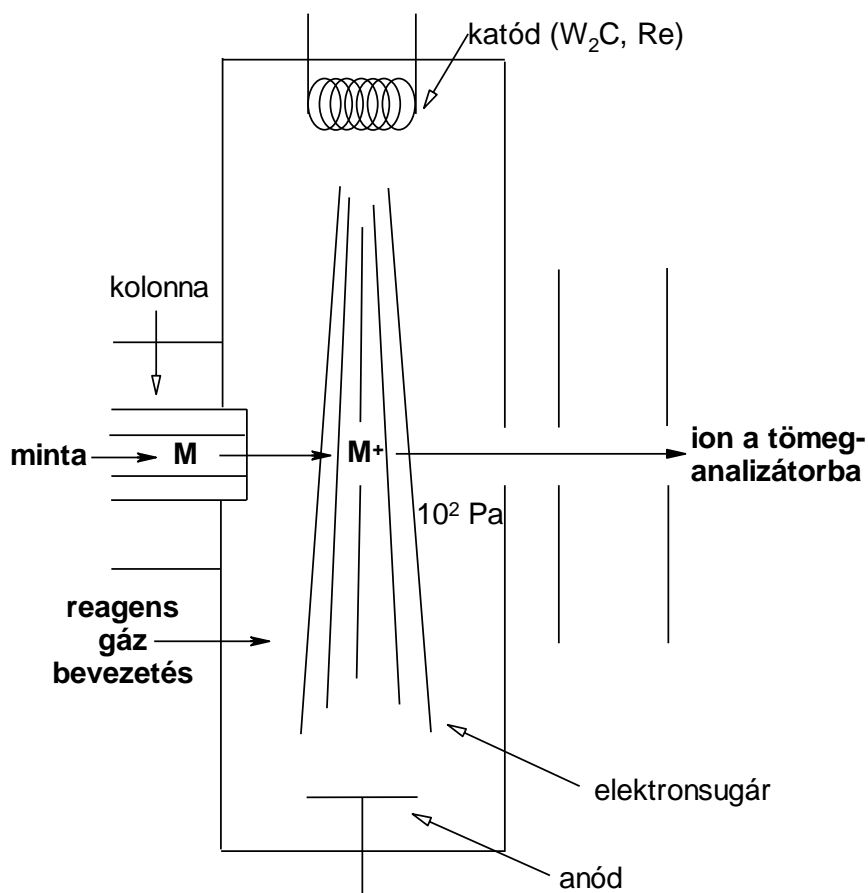


Tömegspektrum

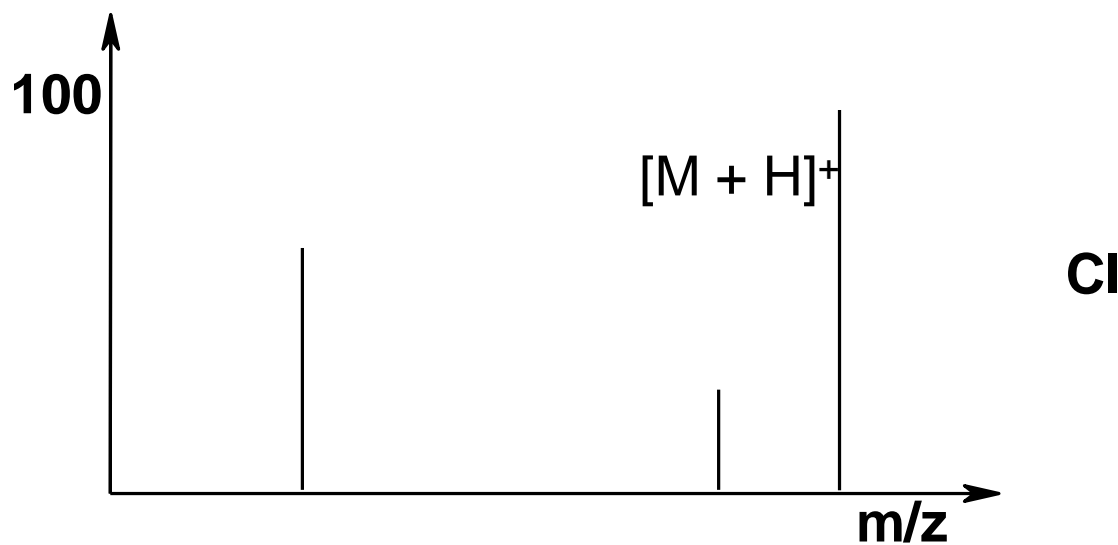
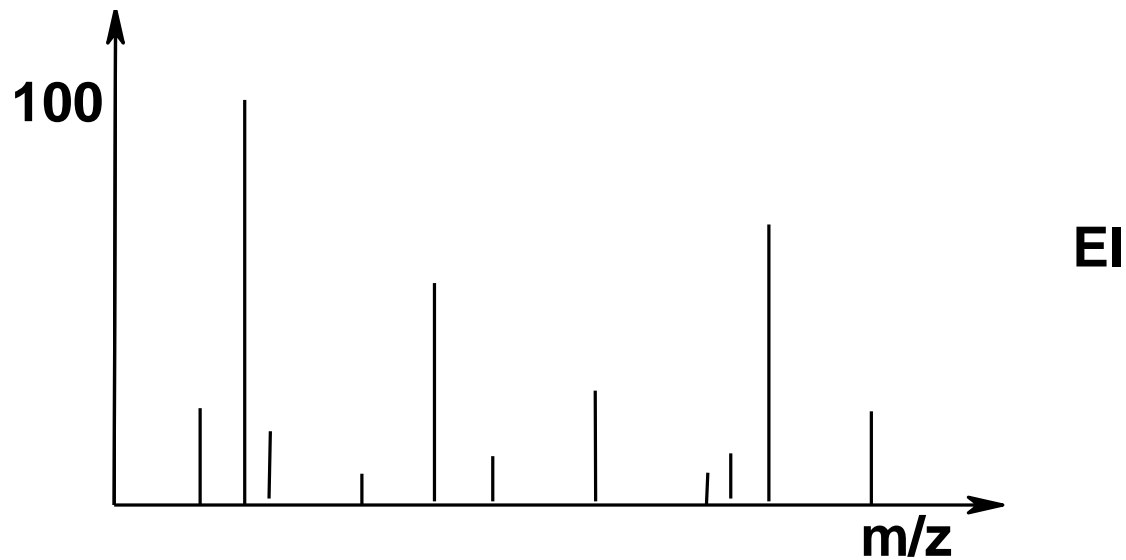


A kémiai ionizációs ionforrás vázlata.

Az általánosan használt reagens gázok a következők: CH_4 , NH_3 , C_4H_{10}



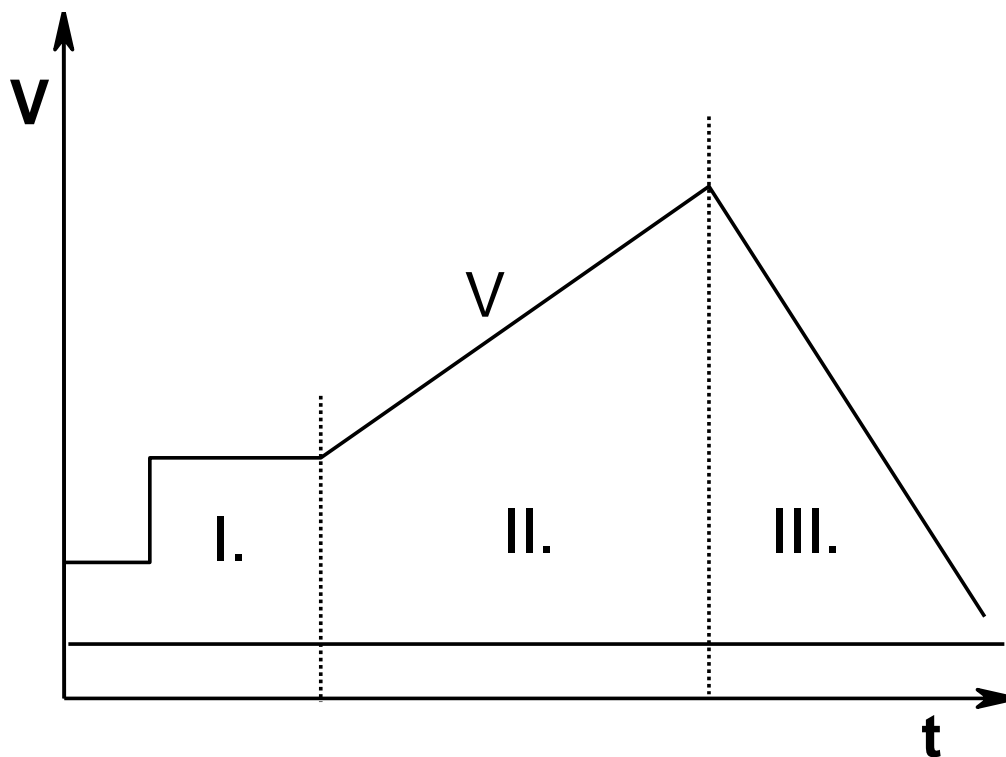
Az EI és CI ionizációs móddal kapott spektrumok jellege.



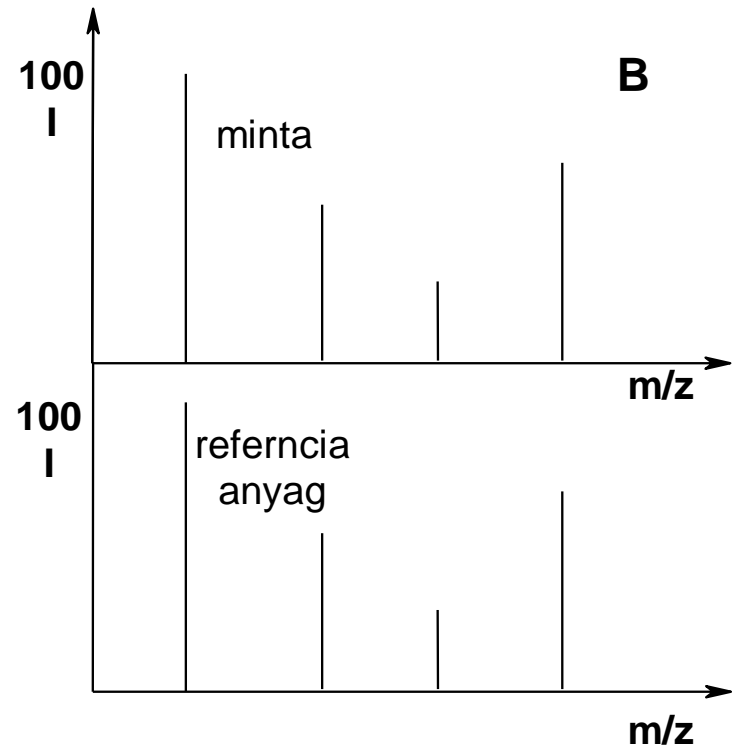
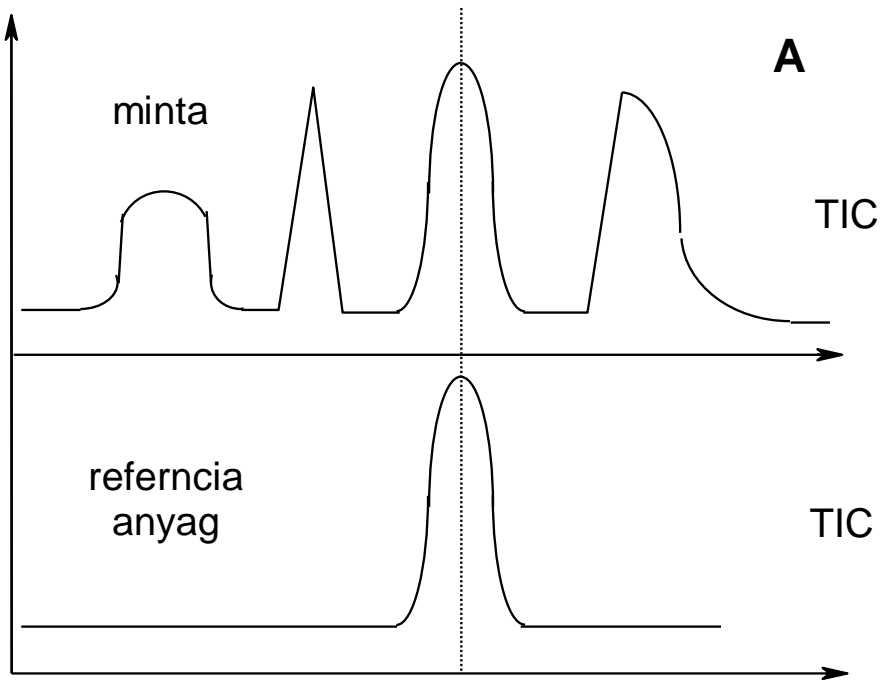
- **A CI alkalmazásával a molekulaionra több ionformációt kapunk, vagy az egy ionra jutó intenzitás nagy, így érzékenység növelés érhető el a megfelelően kiválasztott reagens gáz alkalmazásával.**

A feszültségek (V és U) változtatása a tömegspektrum felvételekor az ioncsapdás tömeganalizátorral. I. szakasz: iontárolás (csapdázás), II. szakasz: a feszültség (V) változtatása

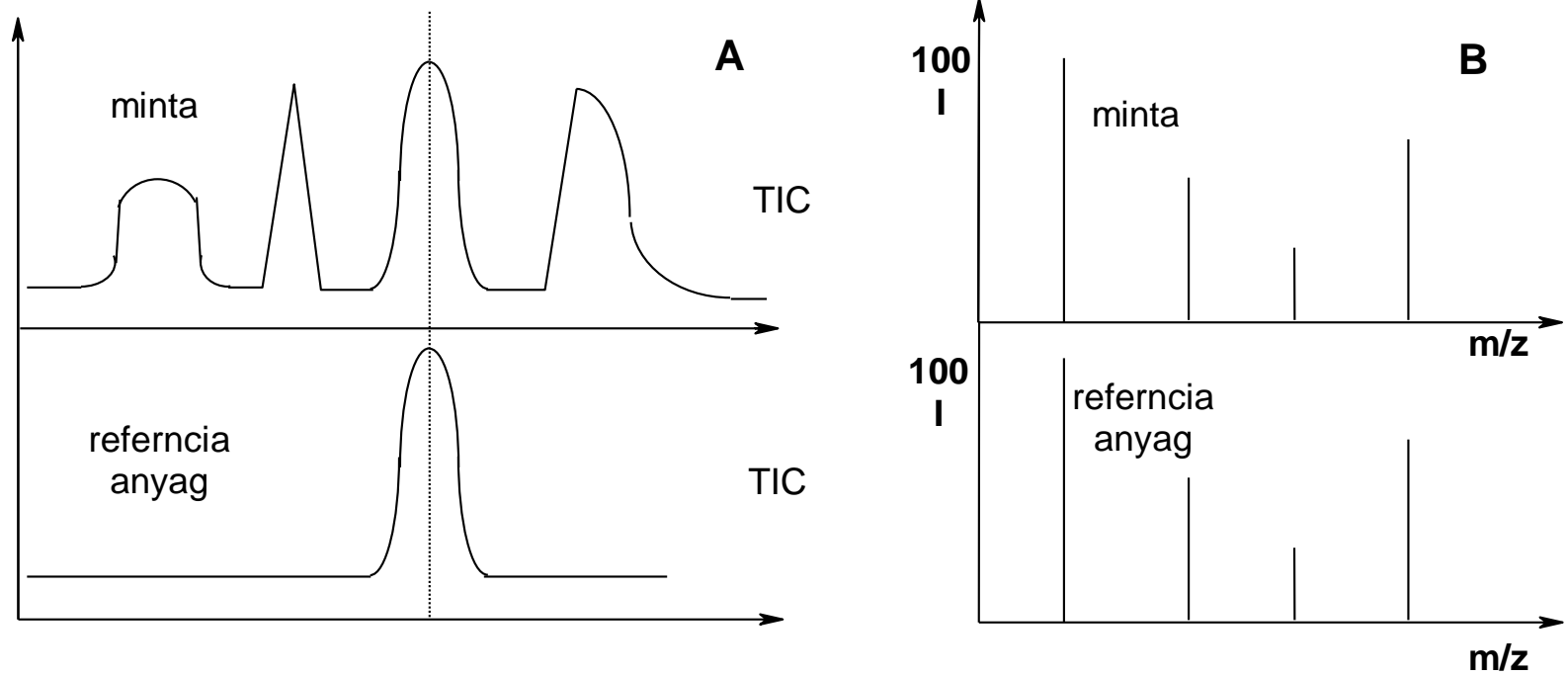
(instabilitási szakasz), III. szakasz: feszültség visszaállítás



SIR vagy SIM

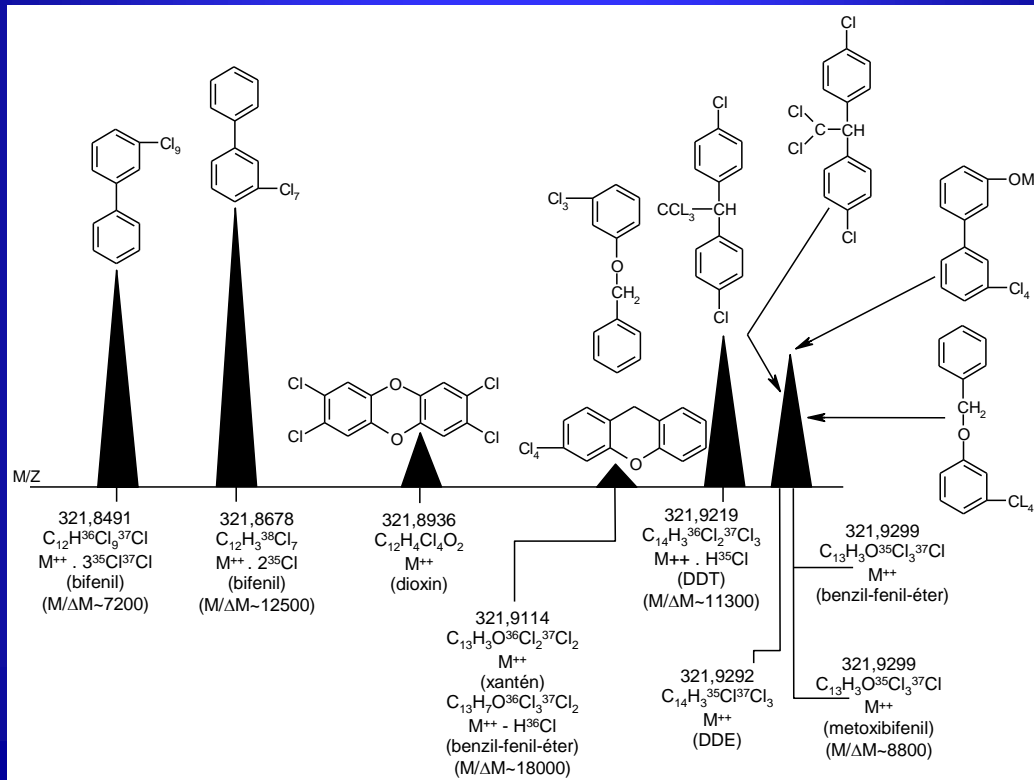


Ismeretlen komponens azonosítása a GC – MS technikában. A: A minta és referenciaanyag totálion kromatogramja. B: A minta és referenciaanyag tömegspektruma •

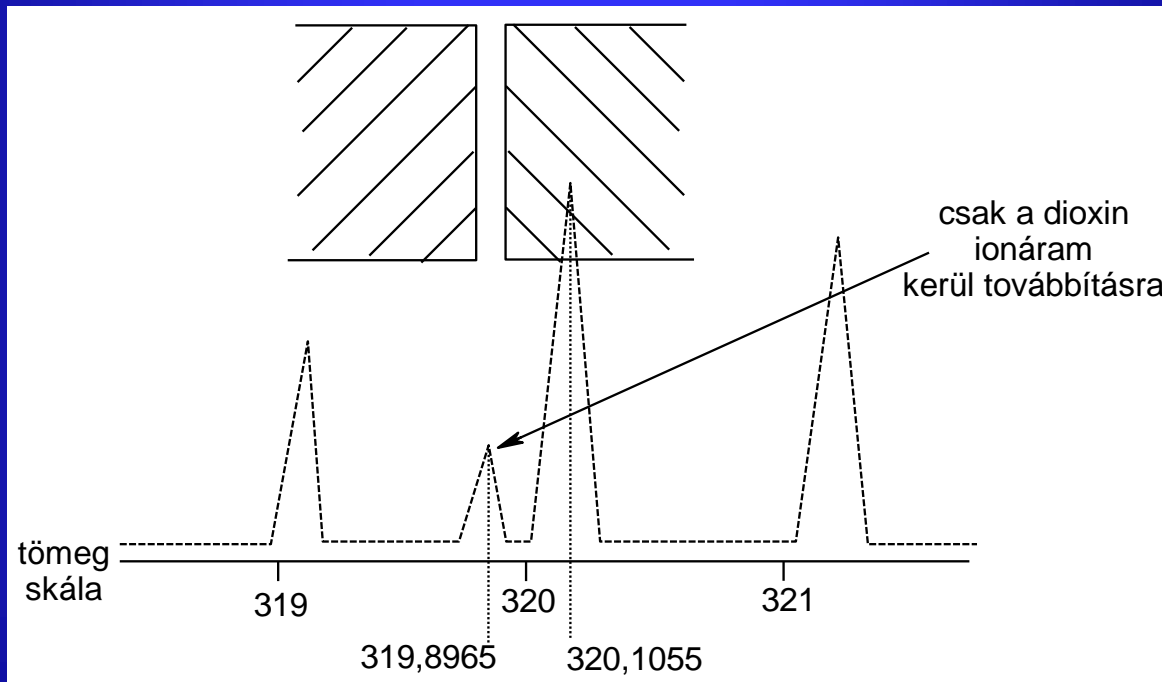


- Csúcstisztaság vizsgálat!

Tömegspektrum



Nagy felbontás (szűk rész)



- Érzékenység kérdése!
- $R < 1000$
- Vagy
- $R > 10\ 000$
- S/N kérdése!

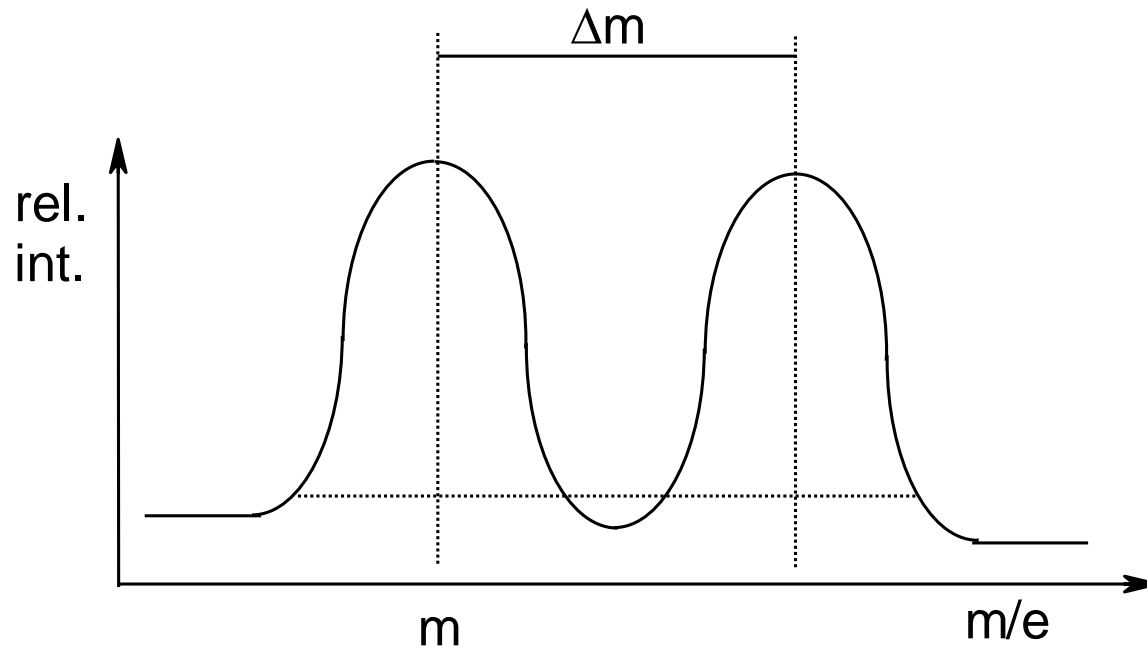
- **Az ionforrásban keletkezett ionokat el kell választani ahhoz, hogy a tömegspektrumot megkapjuk.** A tömeg analizátorok (ion analizátorok) feladata:
- Felbontani az ionsugarakat m/e és $[m+\Delta m]/e$ értékű sugarakra. Ez adja meg a **tömeganalizátor felbontását.**
- Maximálni az ionsugarak intenzitását. Ez viszont az **érzékenységet, pontosabban a legkisebb kimutatható anyagmennyiséget** adja meg.

- 1. Szektor típusú analizátorok:
- -egyszeres fókuszálású mágneses szektorú
- -kétszeres fókuszálású mágneses és elektromos szektorú
- Ezek **NAGY FELBONTÁSÚ ÉS TÖMEGTARTOMÁNYÚ KÉSZÜLÉKEK**. Ezeket kell a dioxin meghatározásoknál használni a mátrix-komponensek okozta interferencia csökkentésére

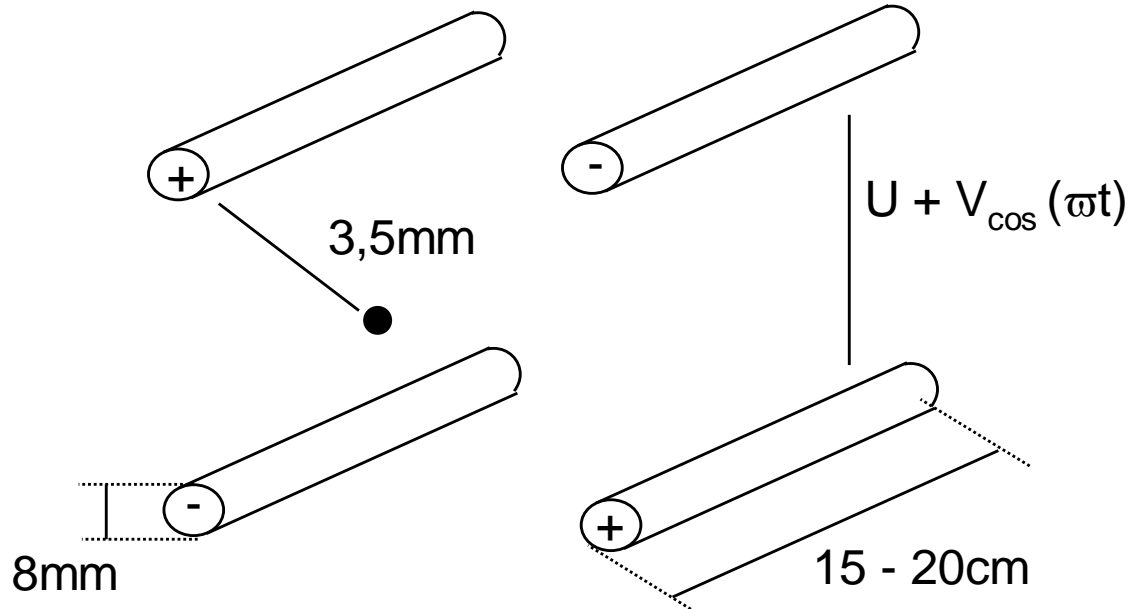
- 2. Kvadrupól analízátorok (Q)
- -lineáris kvadrupól
- -ioncsapdás kvadrupól
- Ezek **KIS ÉS KÖZEPES FELBONTÁSÚ, KÖZEPES TÖMEGTARTOMÁNYÚ** készülékek. Az asztali rutin GC – MS készülékeknél a leggyakrabban ezt használják.

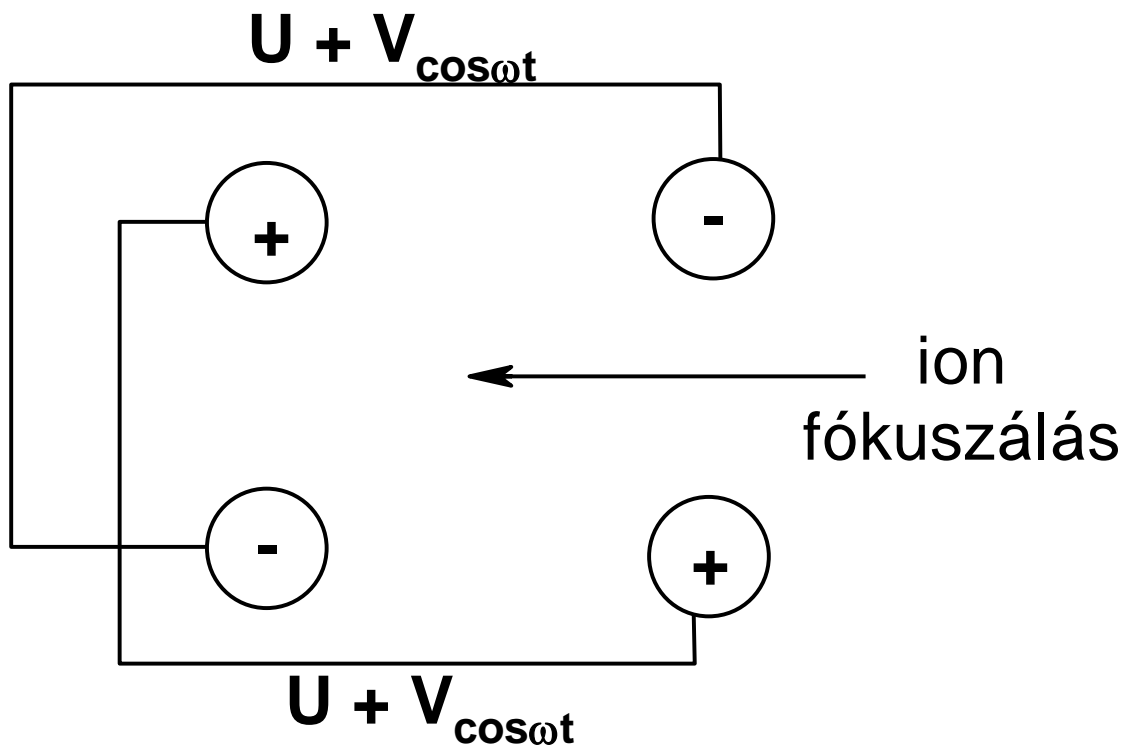
- Repülési idő analizátorok (TOF)
- -régi típusok: **FELBONTÓKÉPESSÉG ÉS TÖMEG-TARTOMÁNY: KICSI.**
- -új megoldások: **FELBONTÓKÉPESSÉGE ÉS TÖMEG-TARTOMÁNYA: KÖZEPES ÉS NAGY.**

**A felbontást a tömegspektrometriában a
követzőképp definiáljuk: $R_m = M/\Delta M$**

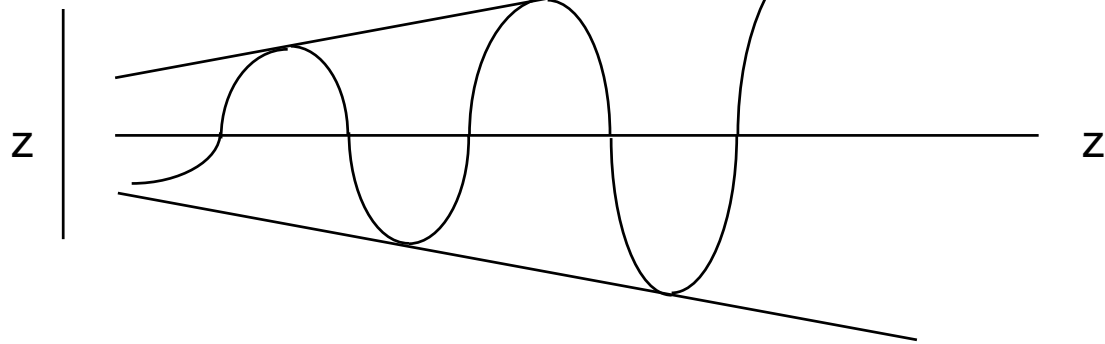


∴ $U = 0-140V$, $V = 0-800V$, $f = 3-4MHz$

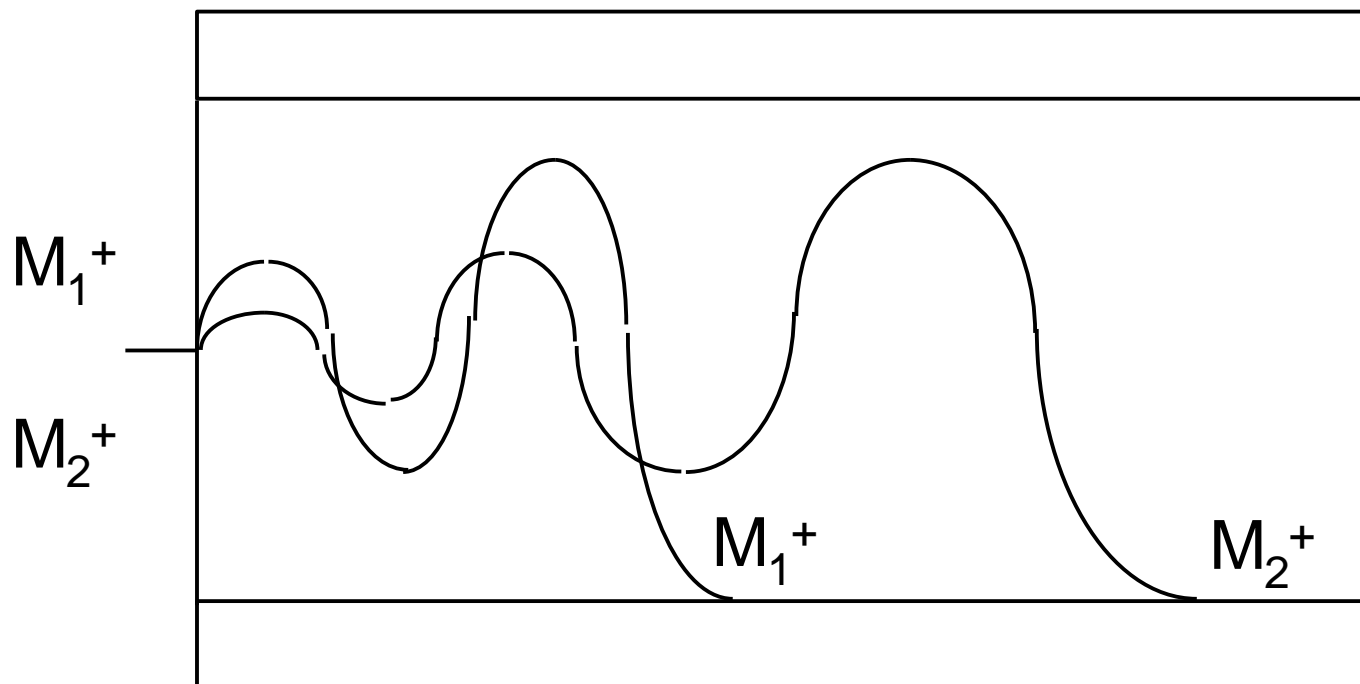




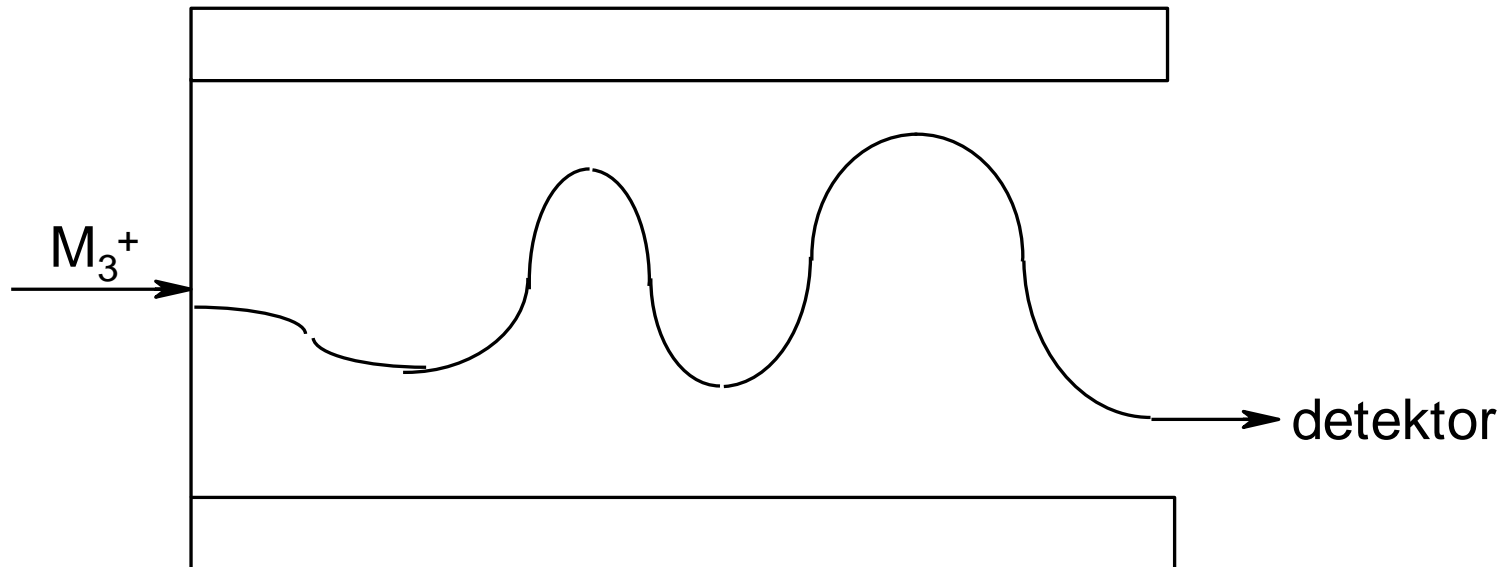
belépőrés



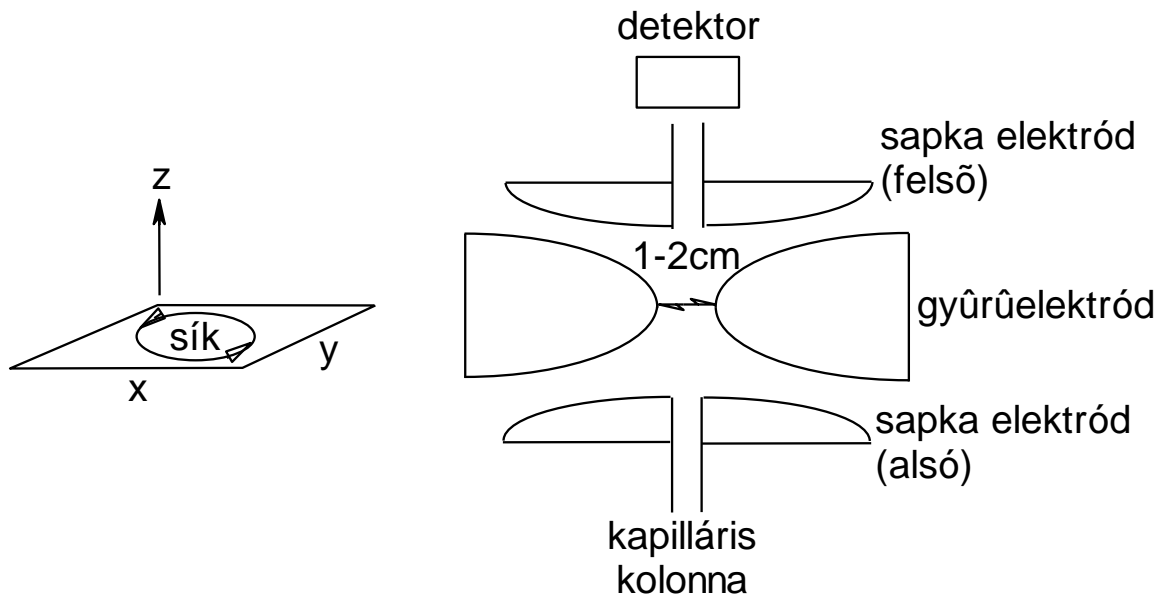
Instabil ionok nem jutnak át a kvadrupól mezőn



Stabil ion: áthalad a téren. Ez adott α , q , U és V értéknél csak egyetlen tömegű ionra igaz (r_0 és ω konstans)



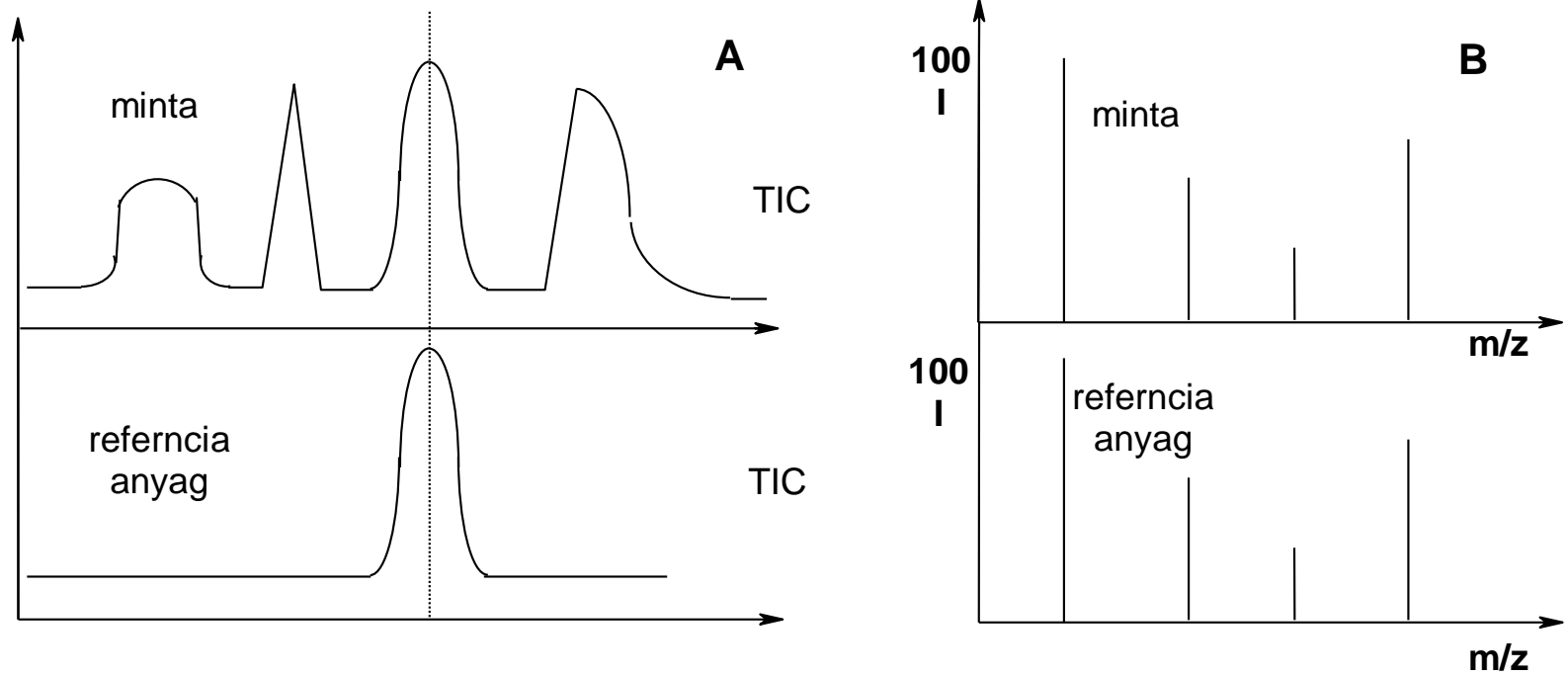
Az ioncsapdás kvadrupól tömeganalizátor elvi ábrája



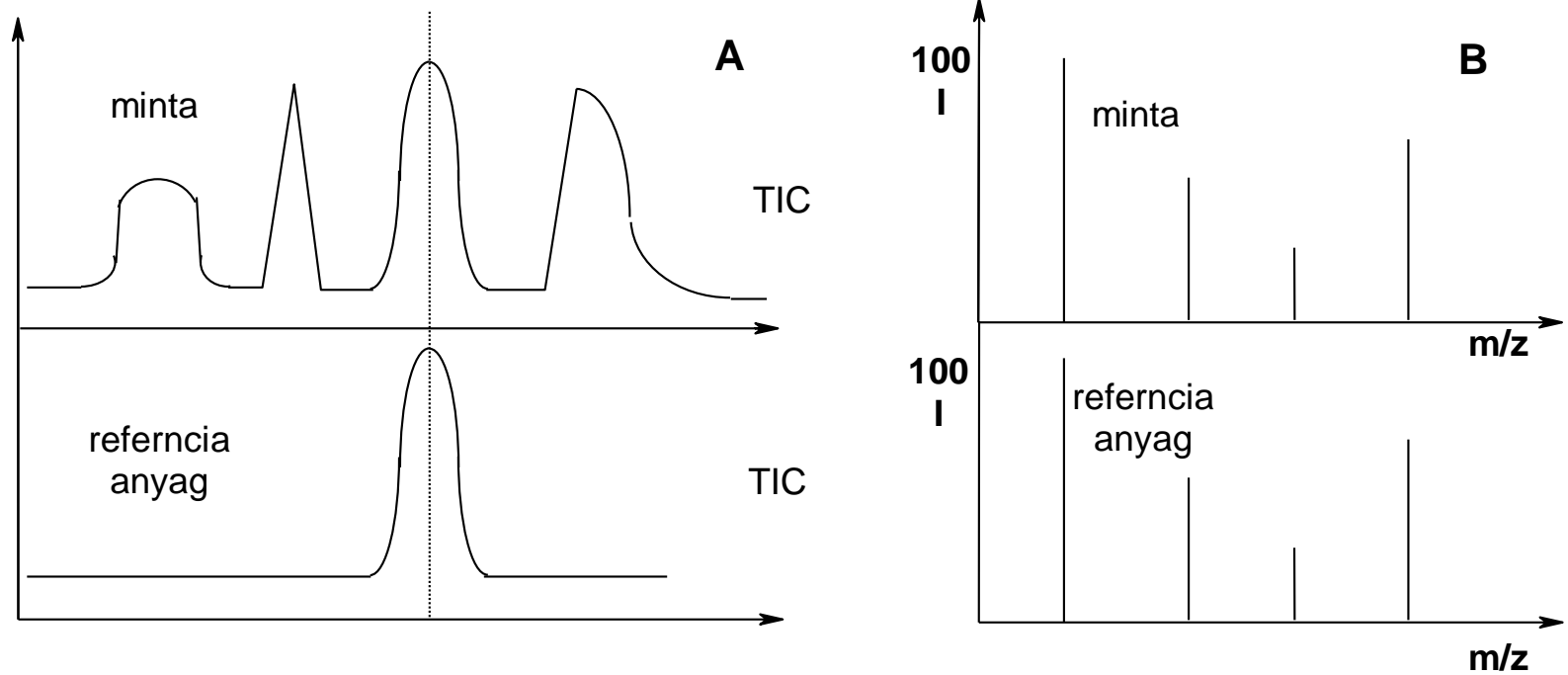
- A két sapka elektród (alsó és felső) $U + V \cos \omega t$, míg a gyűrűelektród $+U \cos \omega t$ feszültségen van. Így egy alternáló háromdimenziós tér alakul ki, amelyben az ionok forognak az x - y síkon és rezegnek z tengely irányában

- Az elektron ionizációs ionképzésnél általában 70 eV energiájú elektronokkal történik a semleges molekulák ütköztetése. Amennyiben ezeket a tömegspektrumokat összegyűjtjük és összevetjük a vizsgált vegyület tömegspektrumával, akkor a spektrumok hasonlósága alapján szerkezeti információkat nyerhetünk

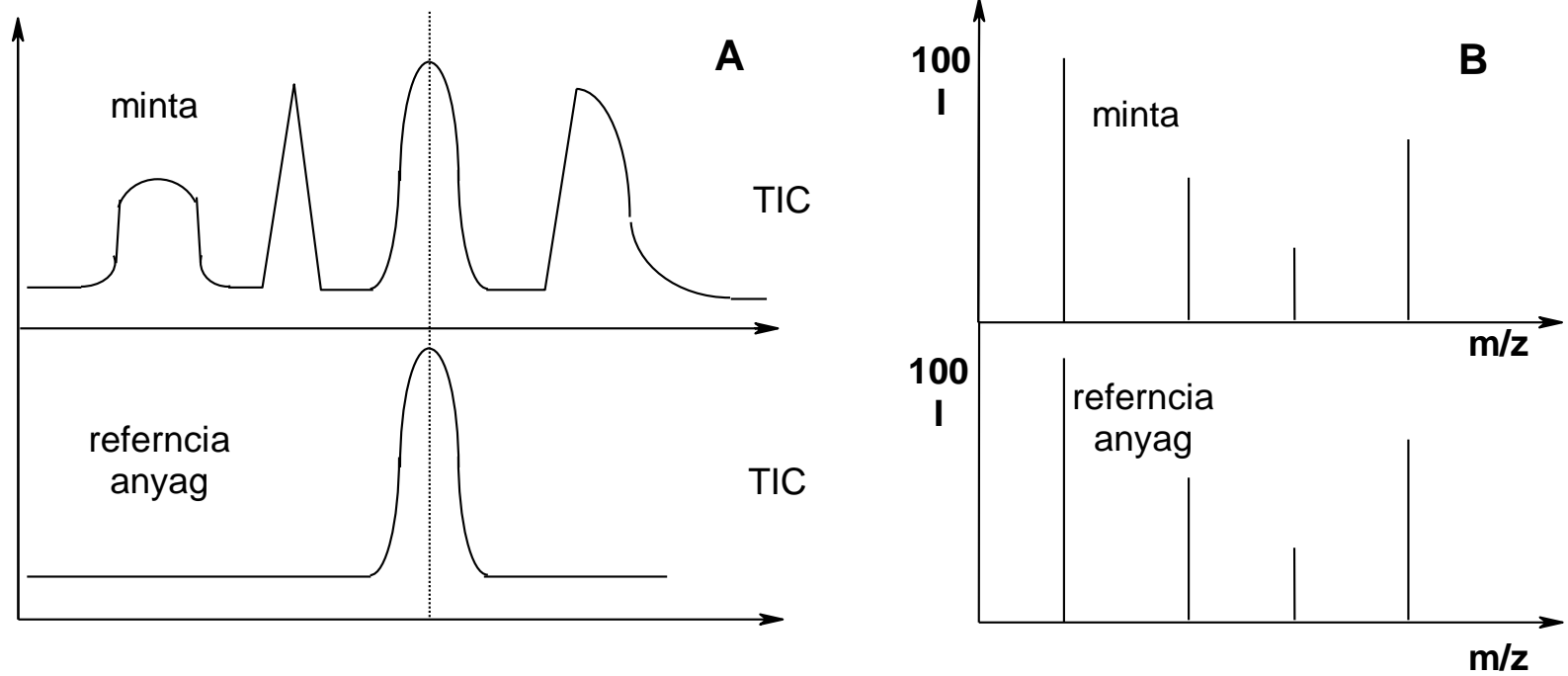
Ismeretlen komponens azonosítása a GC – MS technikában. A: A minta és referenciaanyag totálion kromatogramja. B: A minta és referenciaanyag tömegspektruma •



Ismeretlen komponens azonosítása a GC – MS technikában. A: A minta és referenciaanyag totálion kromatogramja. B: A minta és referenciaanyag tömegspektruma •



Ismeretlen komponens azonosítása a GC – MS technikában. A: A minta és referenciaanyag totálion kromatogramja. B: A minta és referenciaanyag tömegspektruma •



- Mennyiségi értékelés:
- 1. TIC vagy az anyagra jellemző ionon végezzük el a kiértékelést!
- Rendkívül nagy szelektivitást ad!
- Elkerülhető a mátrix okozta interferencia!

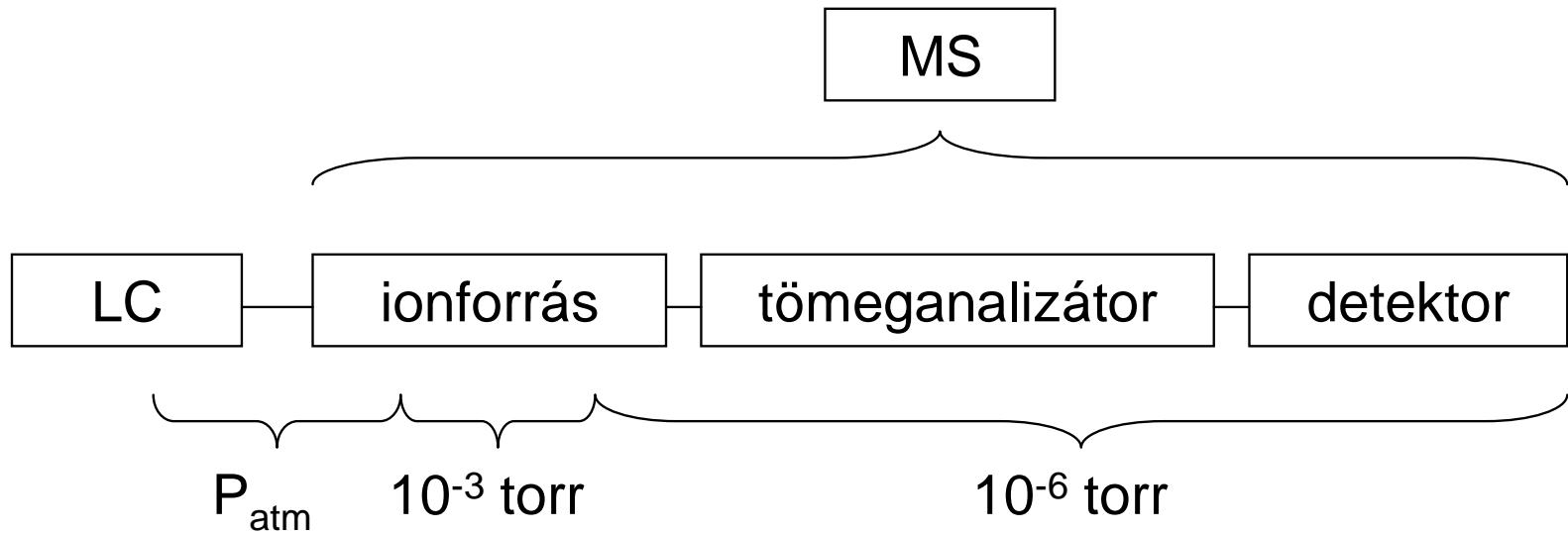
- Csúcstisztaság vizsgálat lehetősége!

- **Két üzemmód:**
- Scan=pásztászó, tömegspektrum felvétel,
- Ismeretlen komponens(ek) felderítésénél

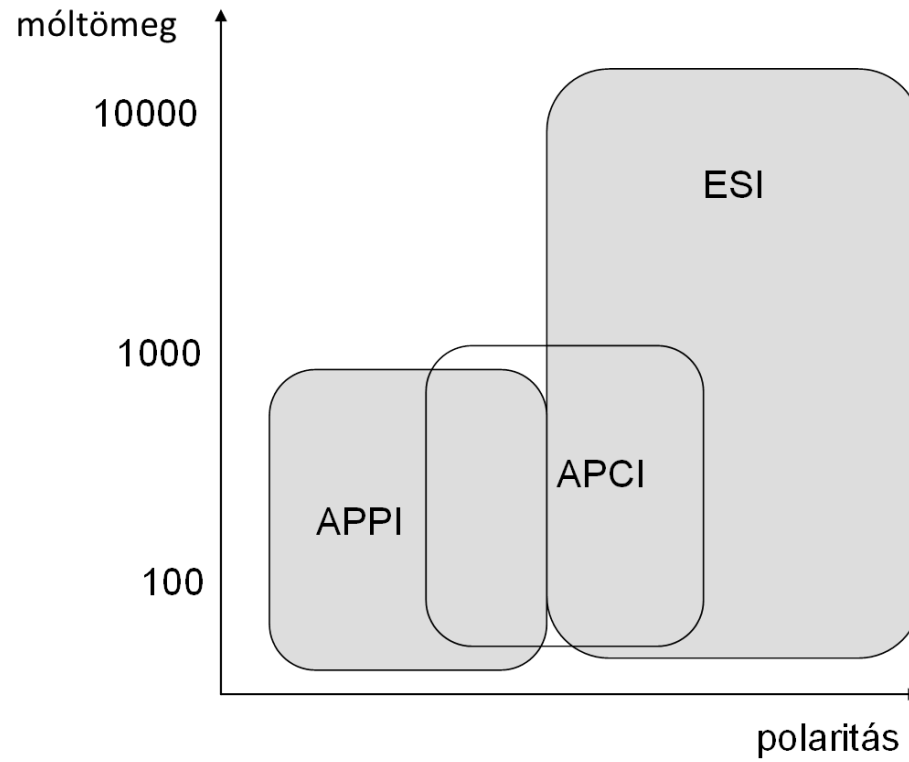
- SIM=selected ion monitoring
- SIR=selected ion recording
- SIM=SIR
- Tudjuk, hogy mit keresünk

- Szelektivitás biztosítása a SIM vagy SIR üzemmódban:
- Több ion kiválasztása és arányuknak vizsgálata.
- Érzékenység megtartása: időablakok megadása

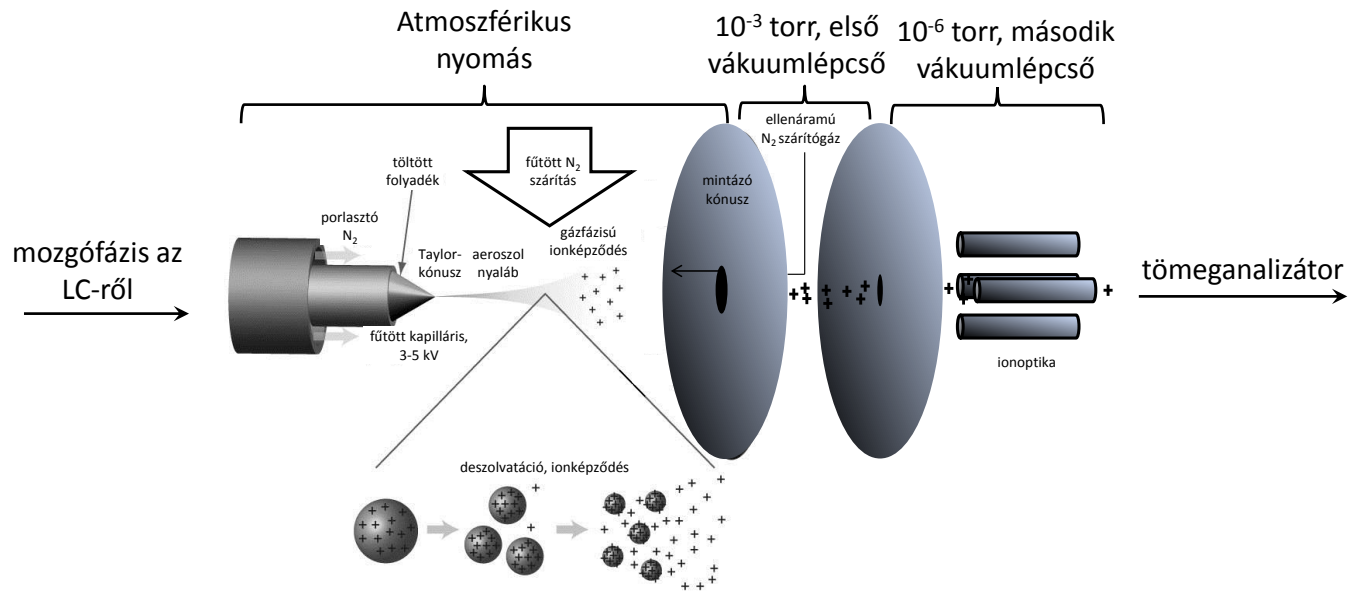
Az LC-MS vákuumrendszere



Ionizációs technikák alkalmazása

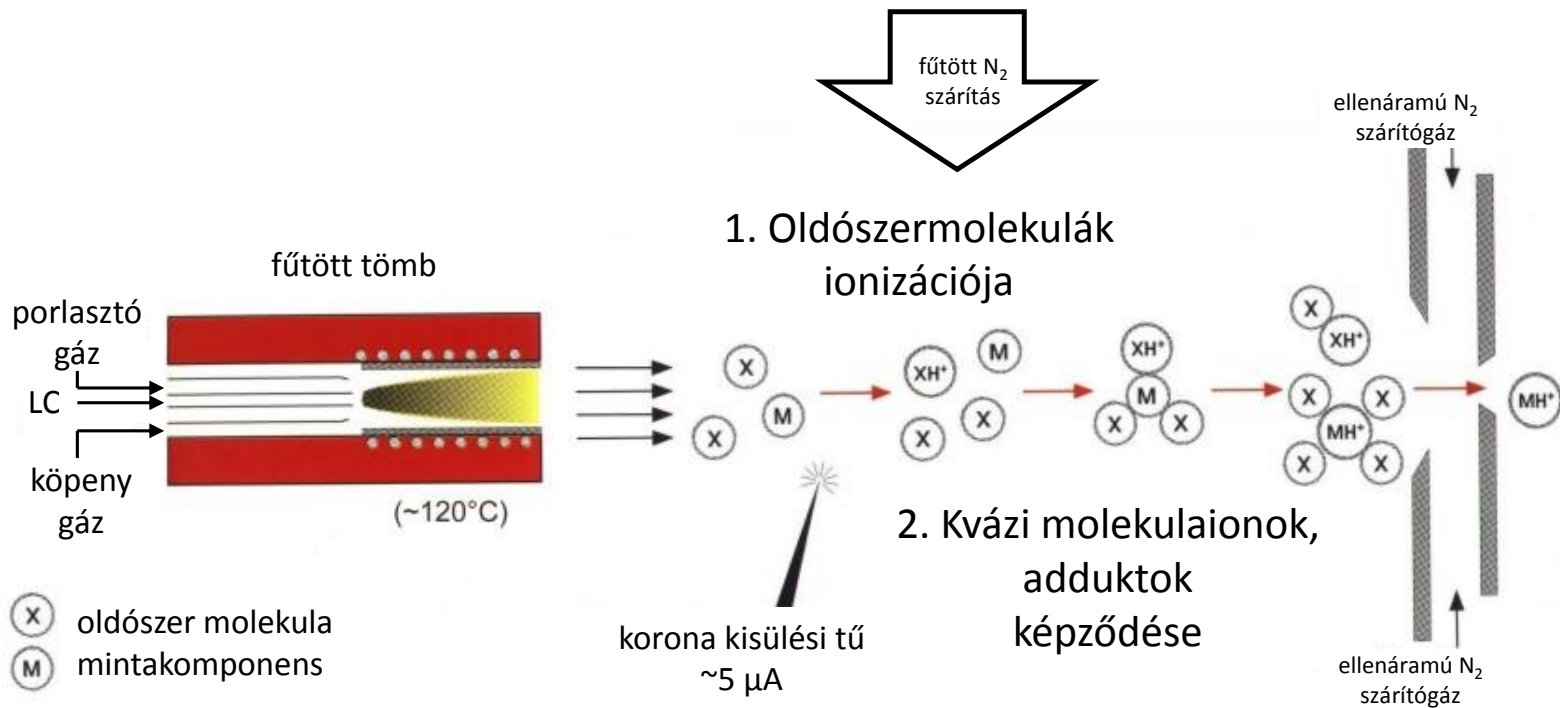
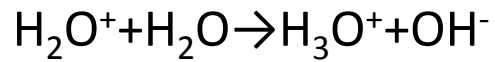
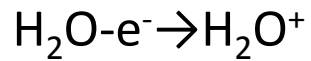


ESI ionizáció, ionforrás

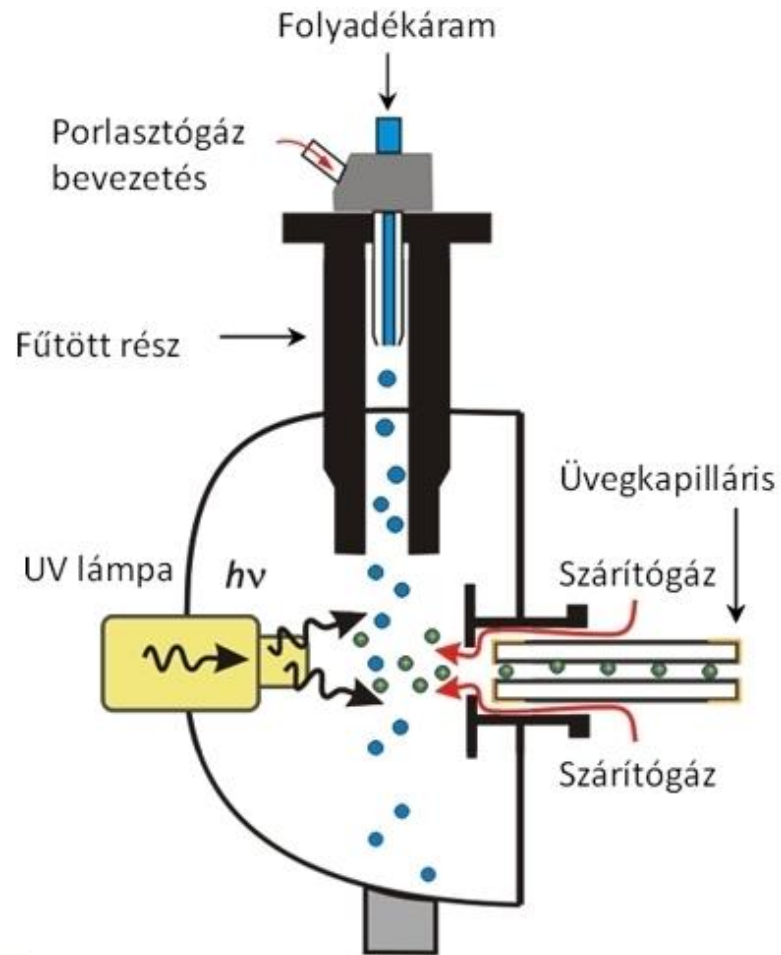
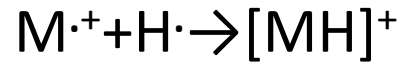


Ionforrás	Tolerált térfogatáramok
TurboV [®]	2 µl/min-3ml/min
Turbo-IonSpray [®]	2 µl/min-1ml/min
Ionspray [®]	2-200 µl/min
Micro-IonSpray [®]	50-1000 nl/min
NanoSpray [®]	20-100 nl/min

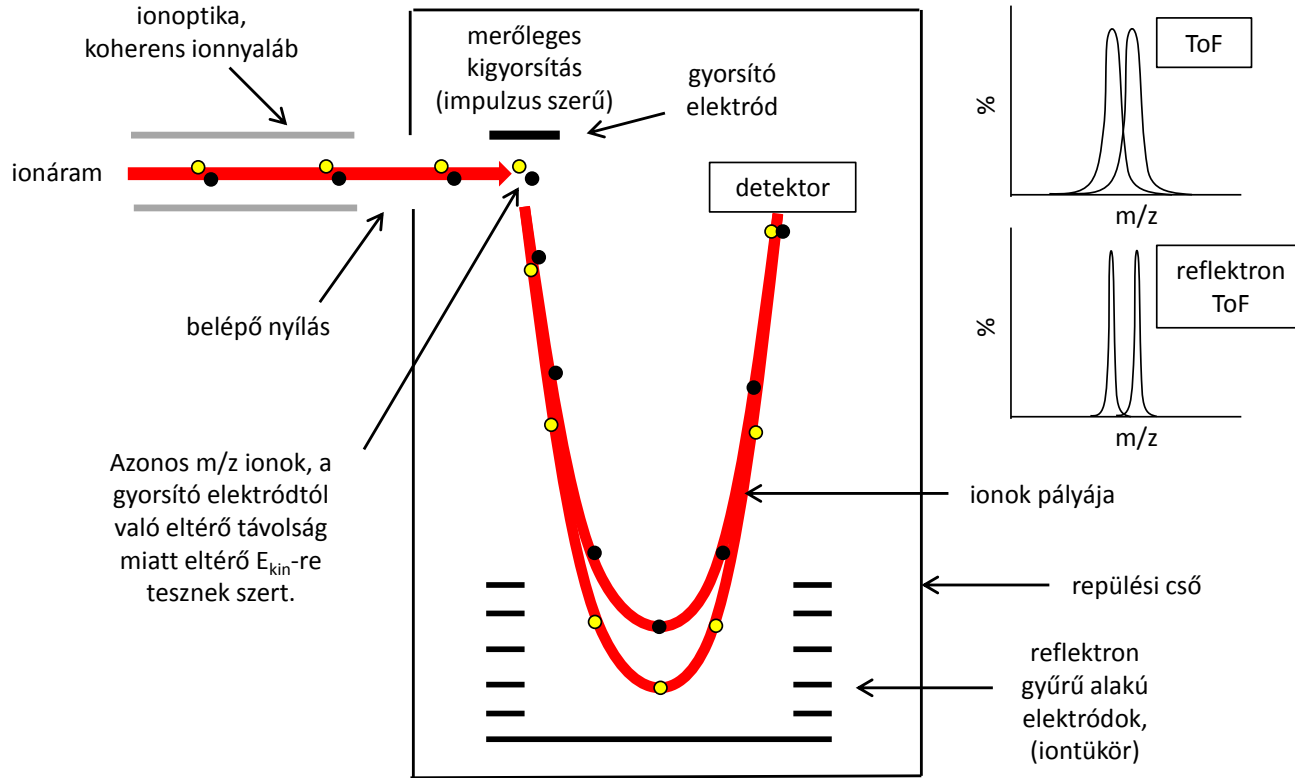
APCI ionizáció,



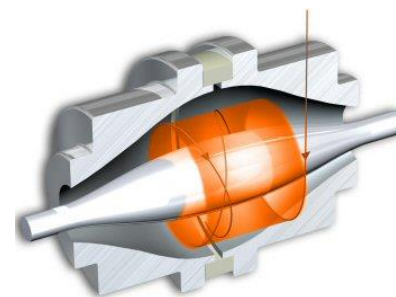
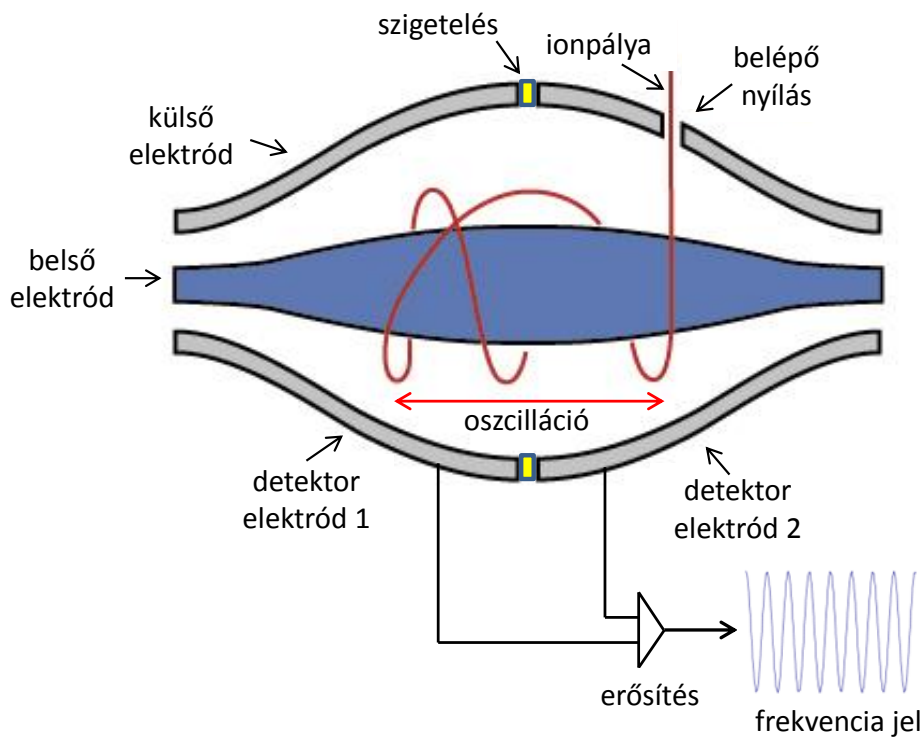
APPI ionizáció, ionforrás



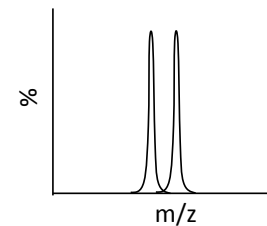
ToF felépítése és működése

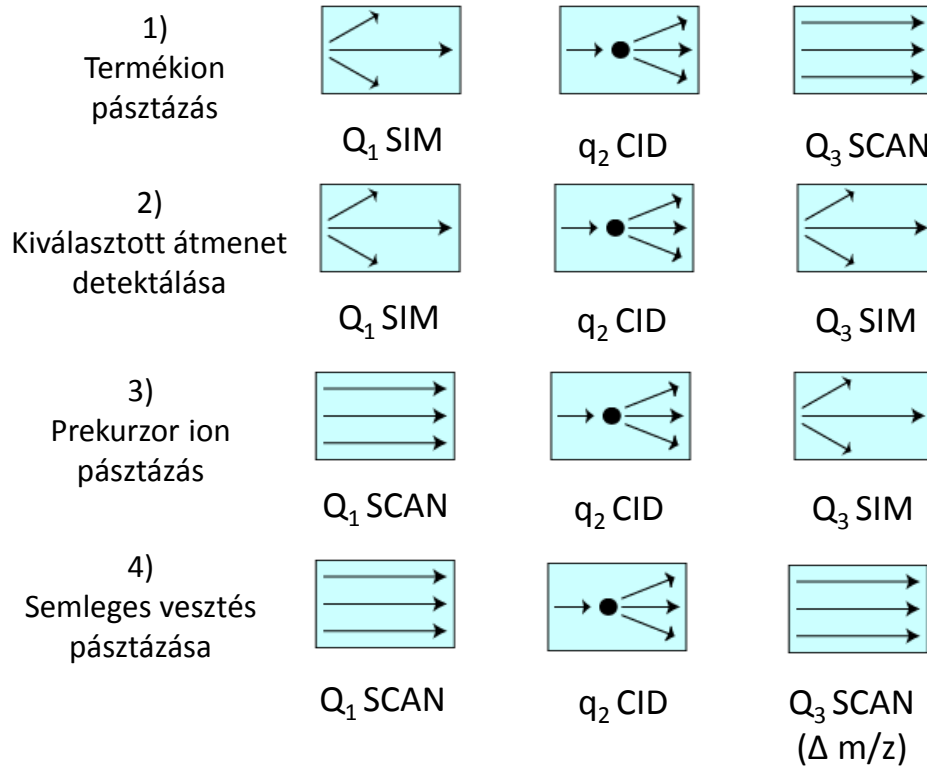
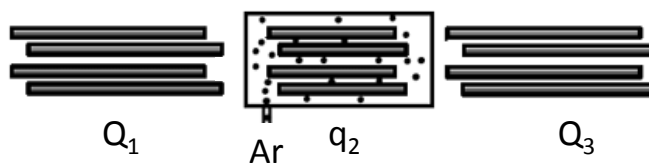


Orbitap felépítése és működése



Fourier-transzformáció
→





Q-IM-ToF felépítése, működése

