

8. Kombinace chromatografických metod s hmotnostní spektrometrií I.

Plynová chromatografie (GC/MS) a spec. techniky

- **Doprava vzorku** - plynový chromatograf (GC)
(nejběžnější) - kapalinový chromatograf (LC)
(závisí na skupenství, polaritě, tep. stálosti apod.) - přímý vstup (DIP)
- **Plynový chromatograf** = zastává roli separátoru
- **Hmotnostní spektrometr** = zastává roli detektoru

Technika GC/MS

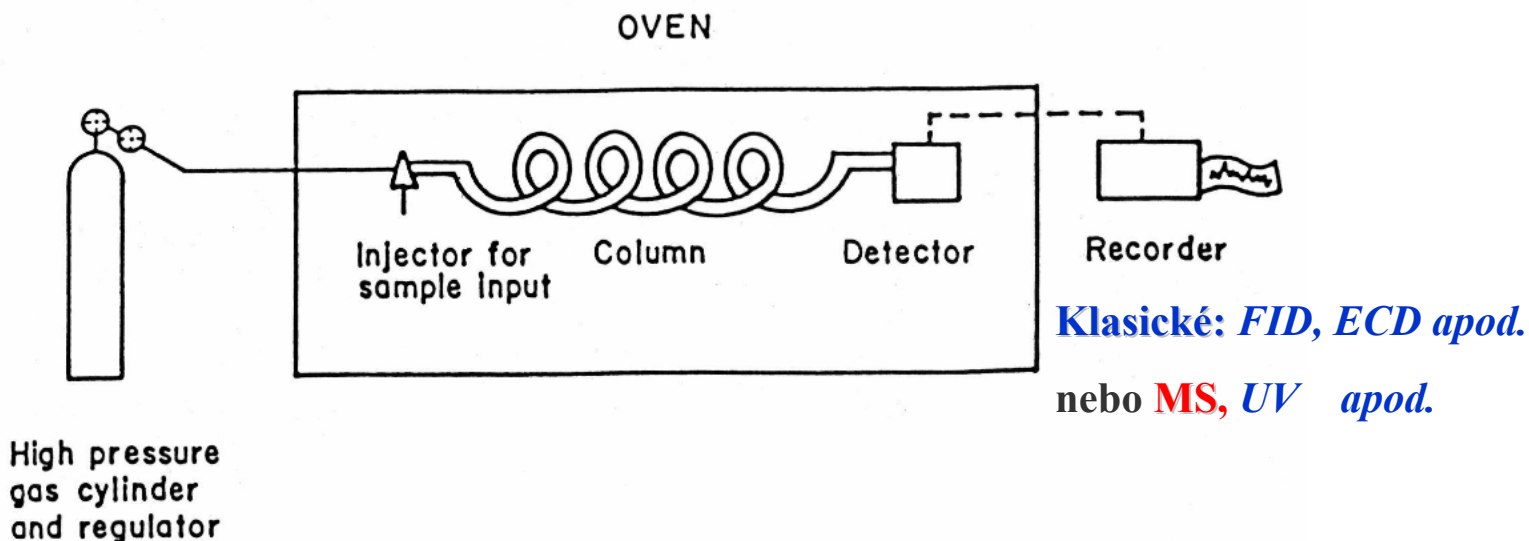
[HOLMES, Morrell 1957, komerčně LKB 1967]

Analýza těkavých vzorků

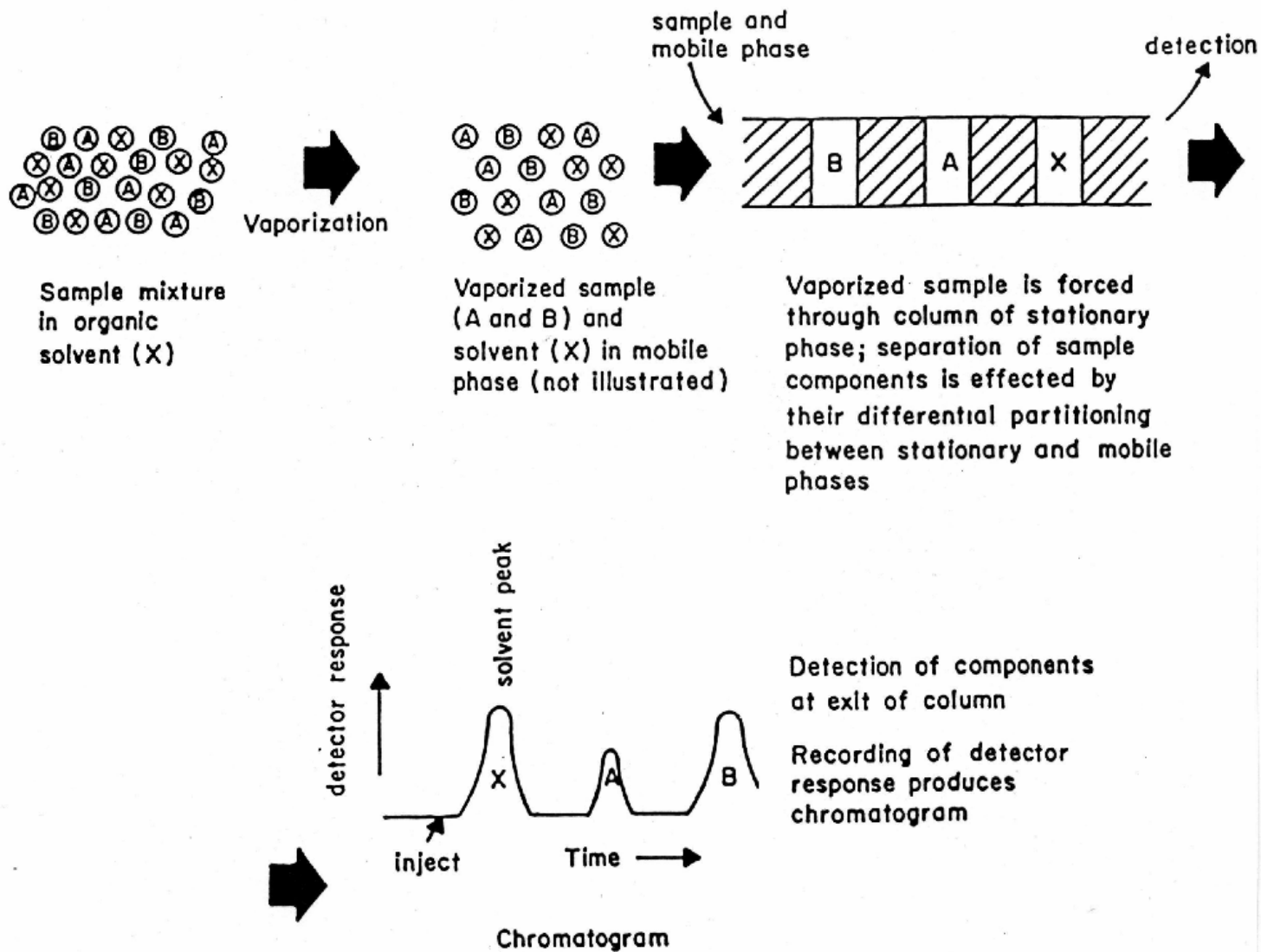
! teplotní limit kolony (max. $\approx 300^{\circ}\text{C}$) !

vzorek \longrightarrow separace na koloně \longrightarrow hmotnostní detekce

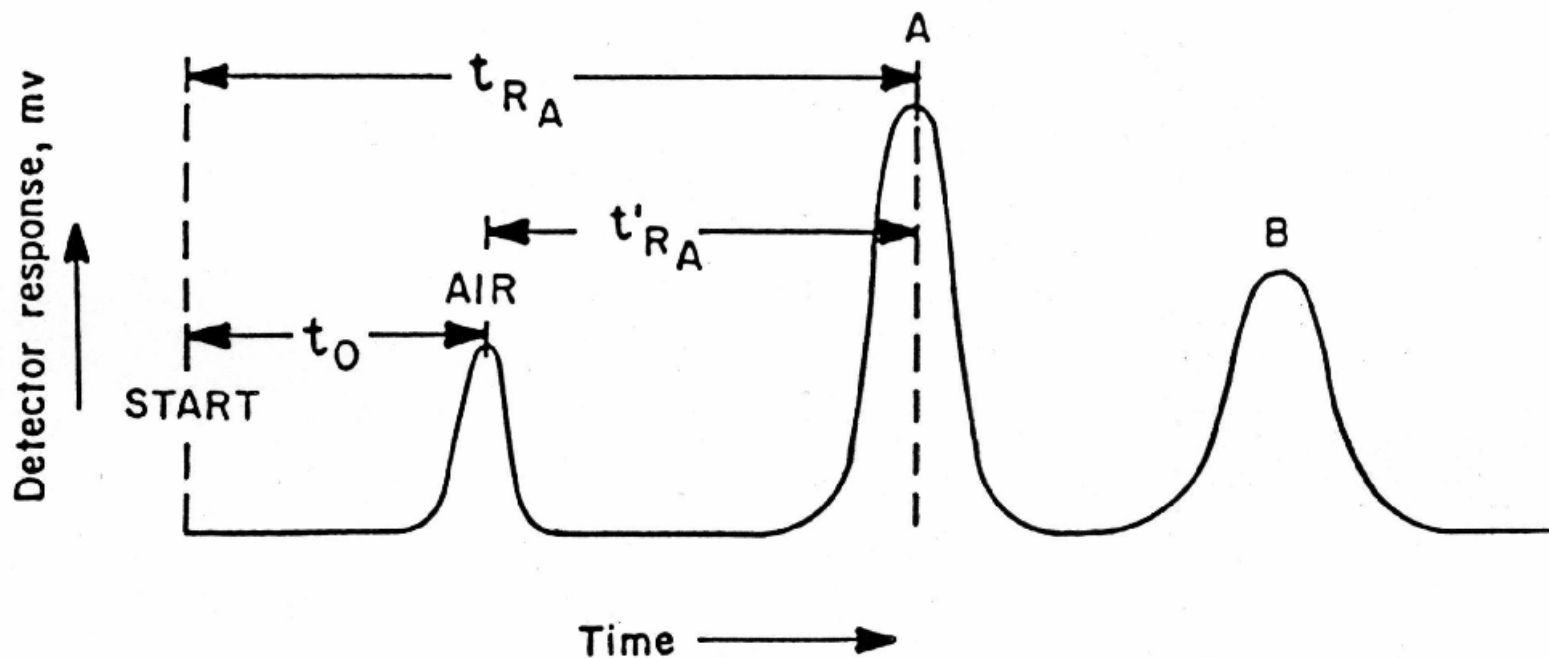
- *Základní části pro plynovou chromatografii GC:*



■ *Schematické znázornění analýzy vzorku metodou GC:*



■ *Typický tvar plynového chromatogramu:*



t_{RA} retenční čas pro složku A
 t'_{RA} redukovaný retenční čas pro složku A
 (míra interakce se st. fází pro látku A)

t_0 retenční čas pro neadsorbující
 se látku (často vzduch)
 (mrtvý retenční čas)

- **GC a MS** - srovnatelné nároky na množství vzorku => citlivost přístrojů při velkém dynamickém rozsahu:

! optimalizace množství látek ! Ø 2mm Ø 0,5mm

GC - 10^{-2} — $5 \cdot 10^{-5}$ g

MS - 10^{-9} g (ng/cm^{-3})

- MS poskytuje spektrum látek (dodatečná informace)
- rychlost snímání spekter vs. časová šířka eluční zóny
- možnost (a také nutnost) spojení s počítačem

- **Základní problém** = tlakový spád až 9 řádů (10^3 - 10^{-6} torr)
 - separátory, omezovače
 - **přímé spojení**

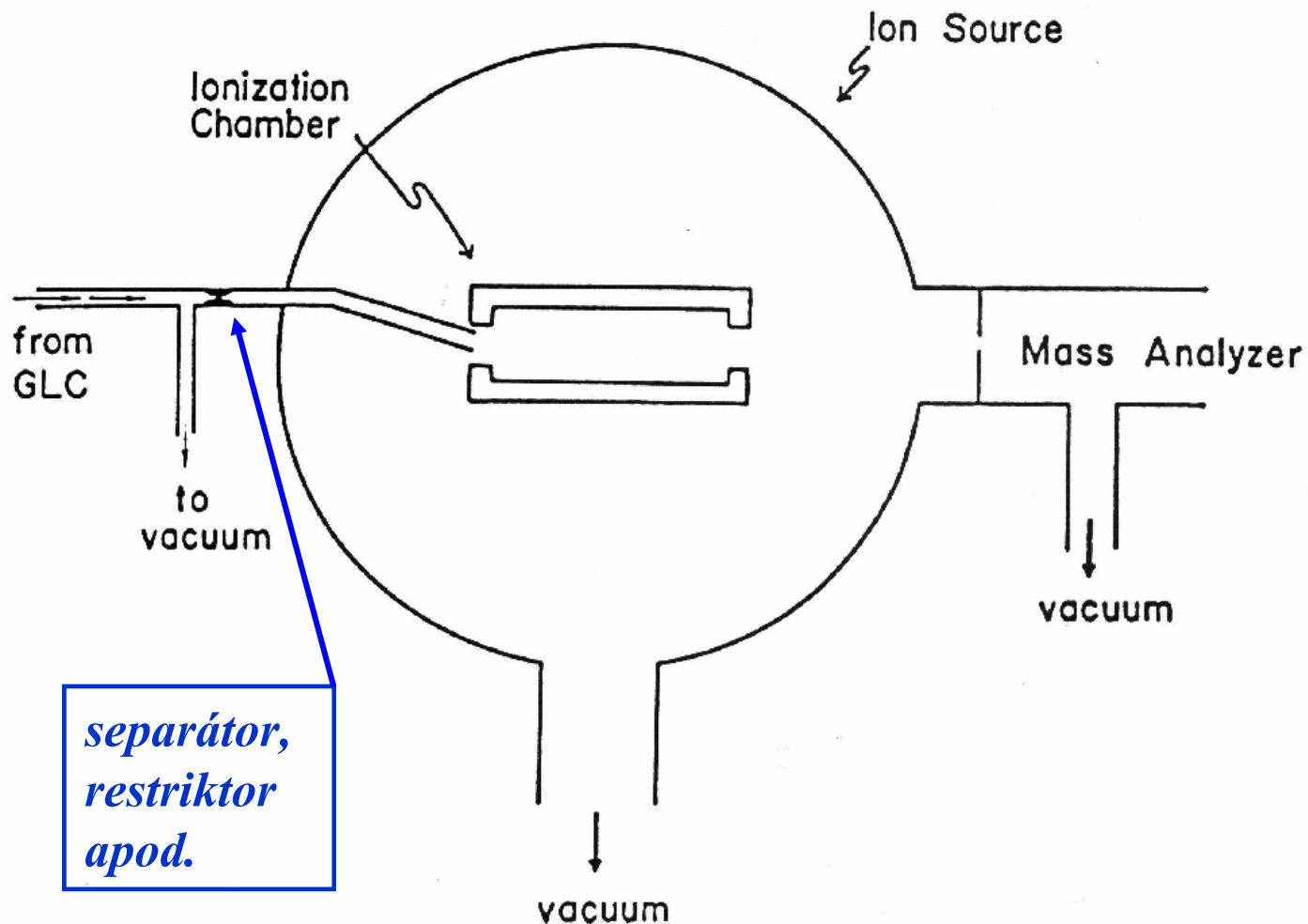
- **Náplňové kolony** \varnothing 2 mm (20 cm³ atm min⁻¹)
- **Splitter:** ventil
- **Separátory:** obohacení výstupu z GC (sklo, teflon, membrána, adsorbent apod.)
(podrobněji – viz. další slide)
- **Omezovače:** odebírání vzorku z GC (open-split, jet-orifice, restriktor)
! umožňují výměnu kolony bez přerušování vakua !
- **Obohacovací faktor** $E = c_{MS}/c_{GC}$ [mol m⁻³]
- **Výtěžnost:** $Y = Q_{MS}/Q_{GC}$ [mol] · 100 $E = Y/100 \cdot V_{MS}/V_{GC}$



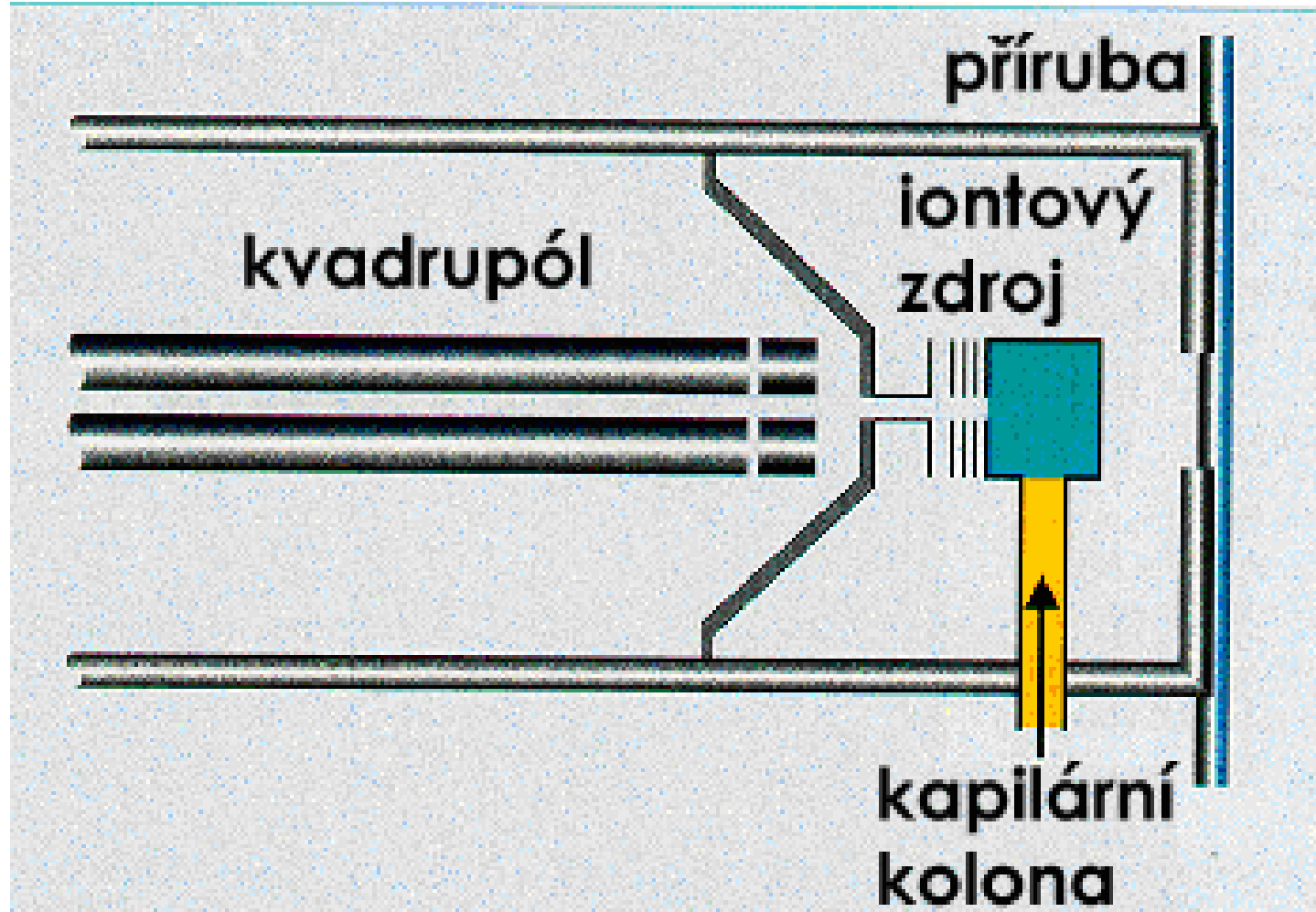
kvalita separátorů

- **Kapilární kolony** \varnothing 0,5 mm (5 cm³ atm min⁻¹)
- **Přímé spojení:** výměna kolony za chodu nejlépe přes restriktor
! Nutný systém výkonných vývěv (olejová, difúzní, turbomolekulární) !
Odsávání prostoru před IZ, IZ → (6 - 8 cm³ atm min⁻¹) = diferenční
a detektoru srovnej (1 cm³ atm min⁻¹) = jednoduché

- *Náčrt ukazující relativní rozložení a přibližné relativní velikosti vedení a otvůrků pro tok plynu přes IZ (dokumentováno také diferenční čerpání):*

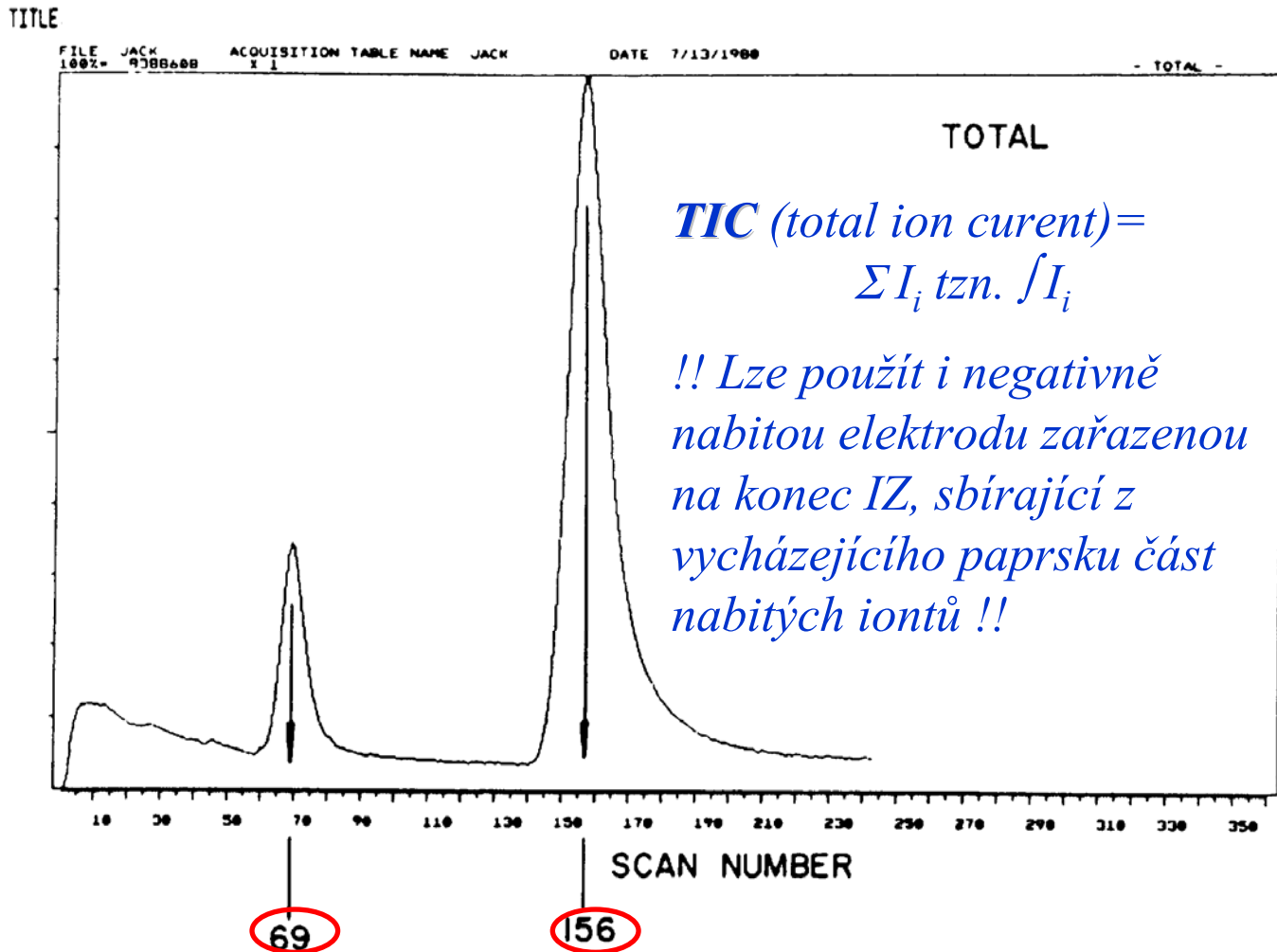


- *Schematické znázornění přímého spojení GC/MS:*



Výsledek

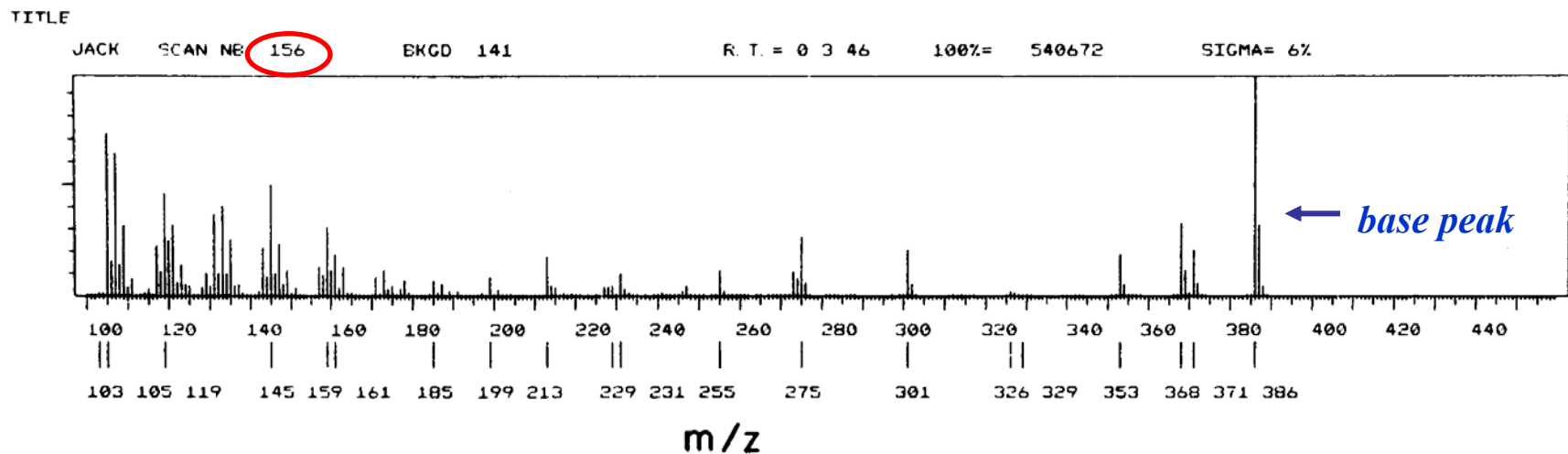
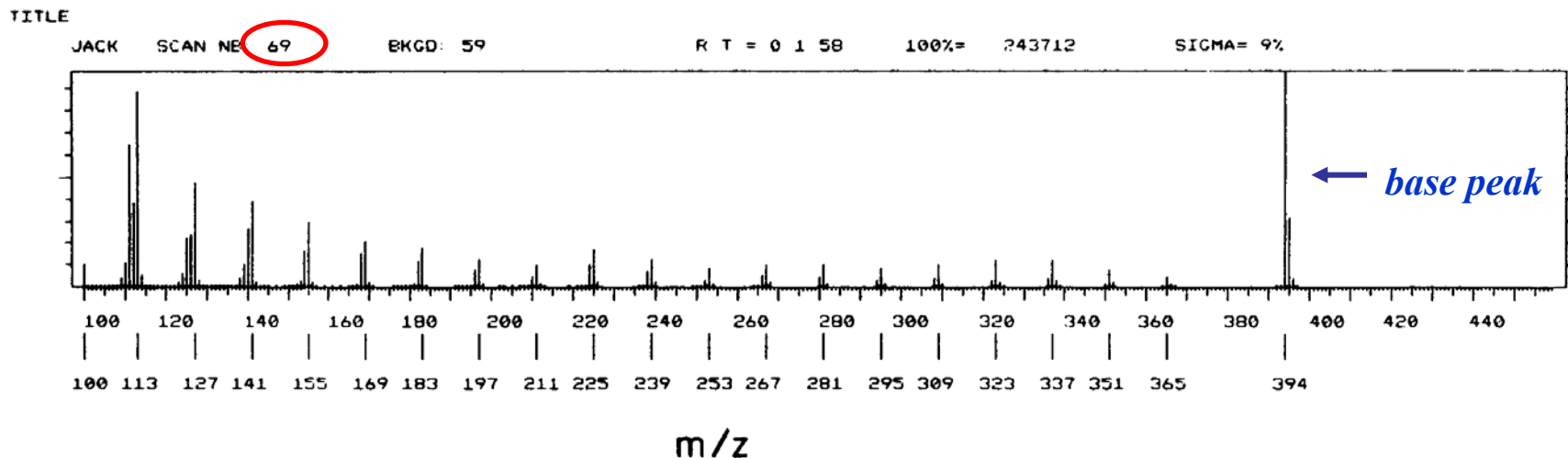
- *TIC chromatogram reprezentující hmotnostní spektra z analýzy prostřednictvím GC:*



Výsledek

- pokračování

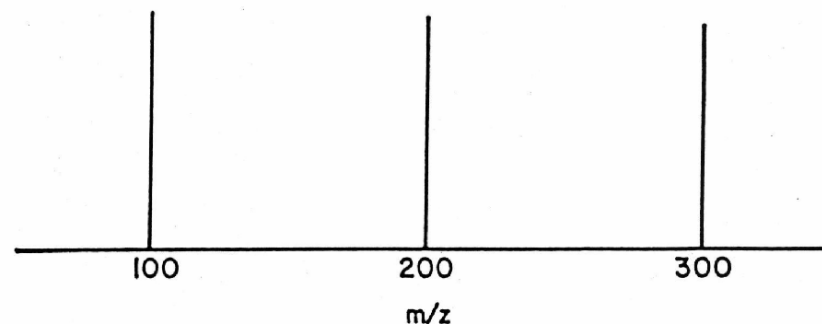
- Hmotnostní spektra (podle pořadí od začátku měření) získaná při analýze prostřednictvím GC:



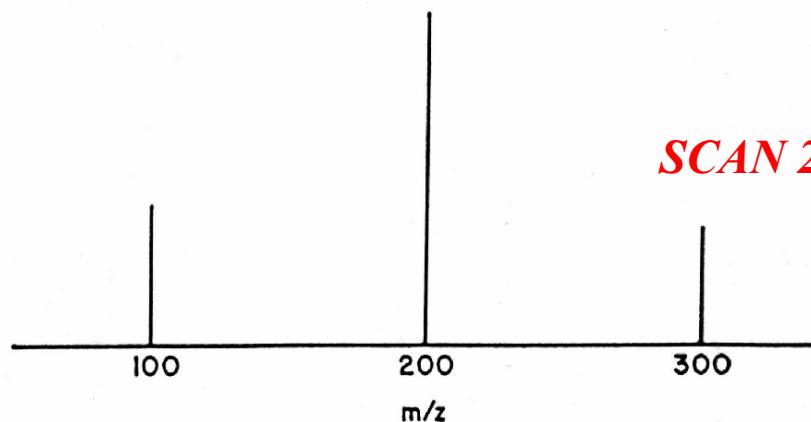
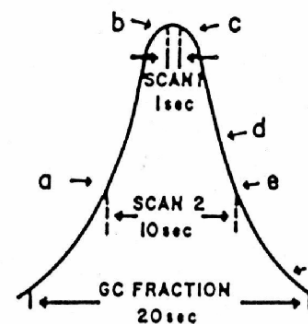
Rychlost spektrálního záznamu

- *Srovnání 2 hmotnostních spekter dokumentujících zkreslení intensity píku následkem nekonstantní tenze par vzorku:*

Nejlépe volit rychlost záznamu \approx 8-10 scanů na jeden pík



SCAN 1

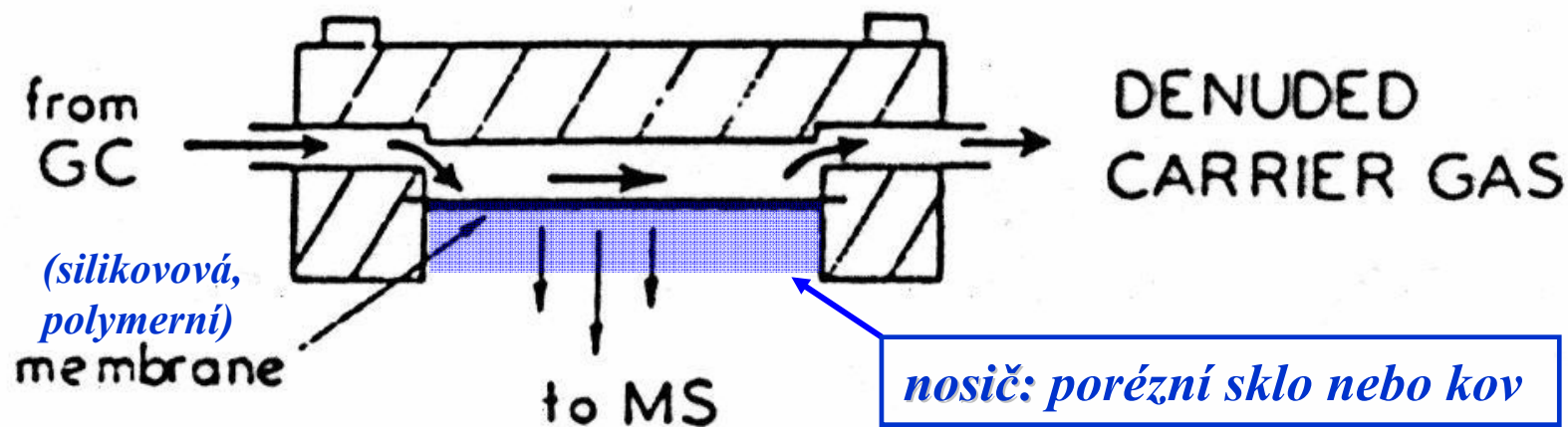


SCAN 2

Separátory

Membránové:

- Schematický diagram membránového separátoru (plocha povrchu elastomerní membrány je přibližně 1 mm^2):



Separátory

- pokračování

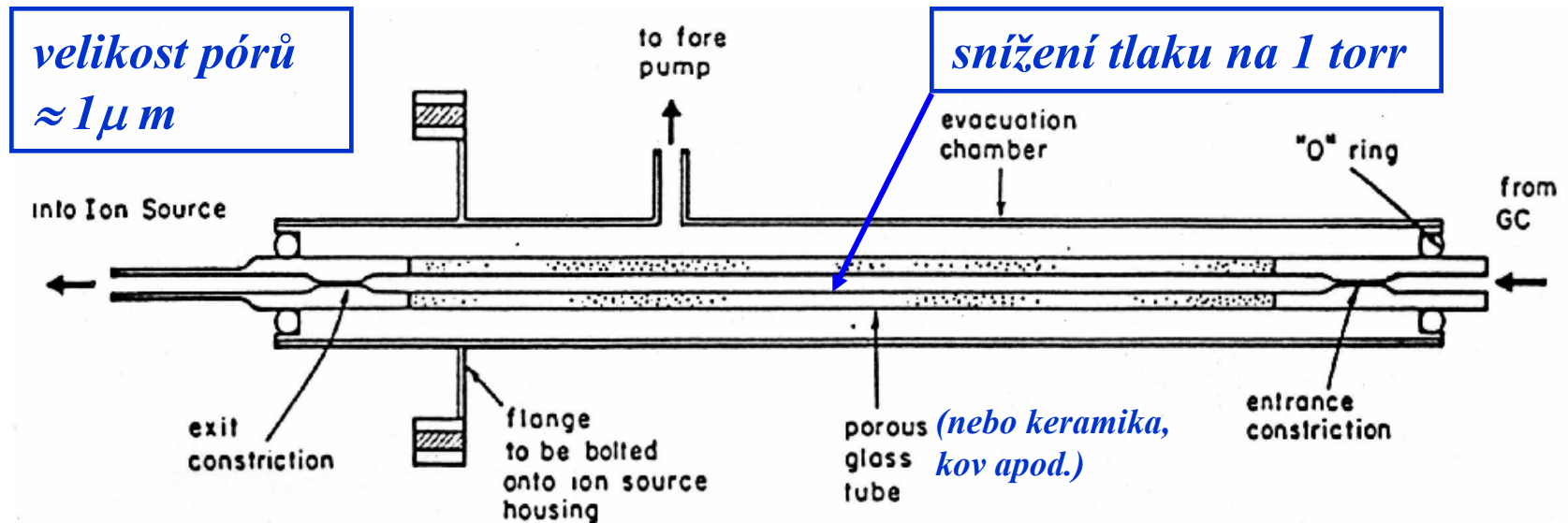
Efúzní:

$$N = k p / M$$

Watson, Biemann (1964)

N množství plynu
 k konstanta (f vodivosti trubice)
 p parciální tlak složky
 M molární hmotnost složky

- Schematický diagram efúzního molekulárního separátoru:



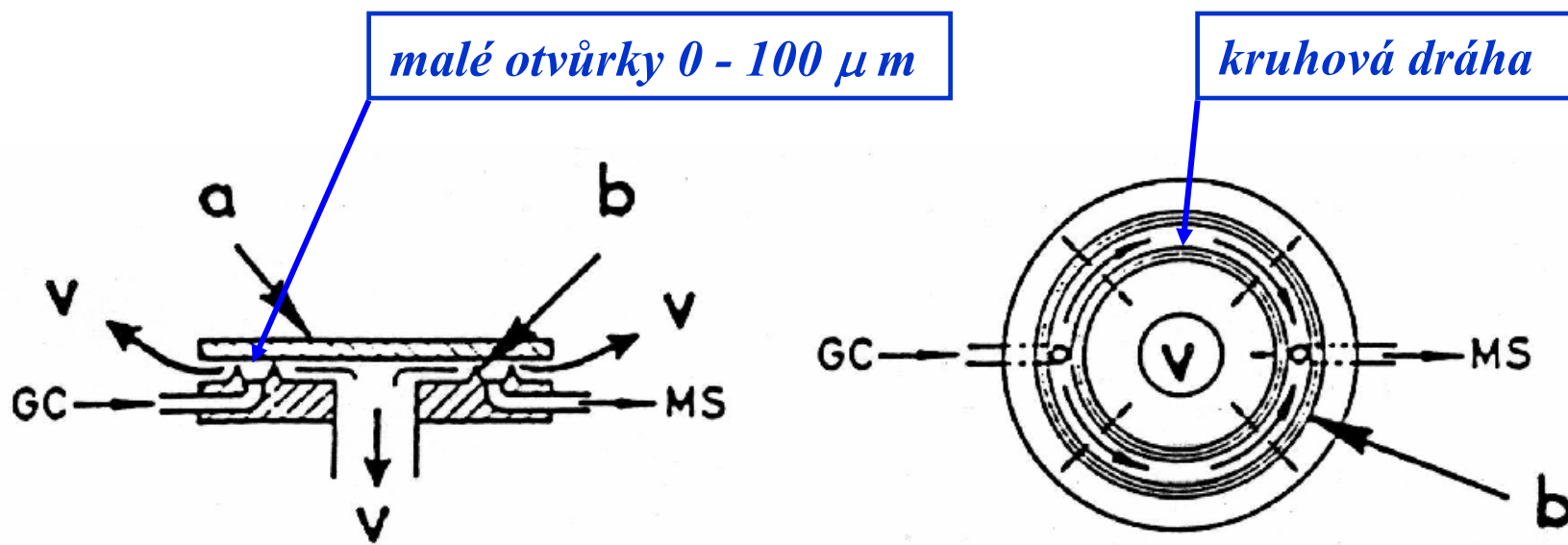
- **Pravidla:** nutné molekulární proudění (ne viskózní)
(zajištěno, když stř. volná dráha molekul velká ve srovnání s velikostí pórů)

Separátory

- pokračování

Vodivostní:

- *Schematický diagram proměnně vodivostního separátoru:*



(a) movable plate, (b) knife edges, (v) auxiliary vacuum

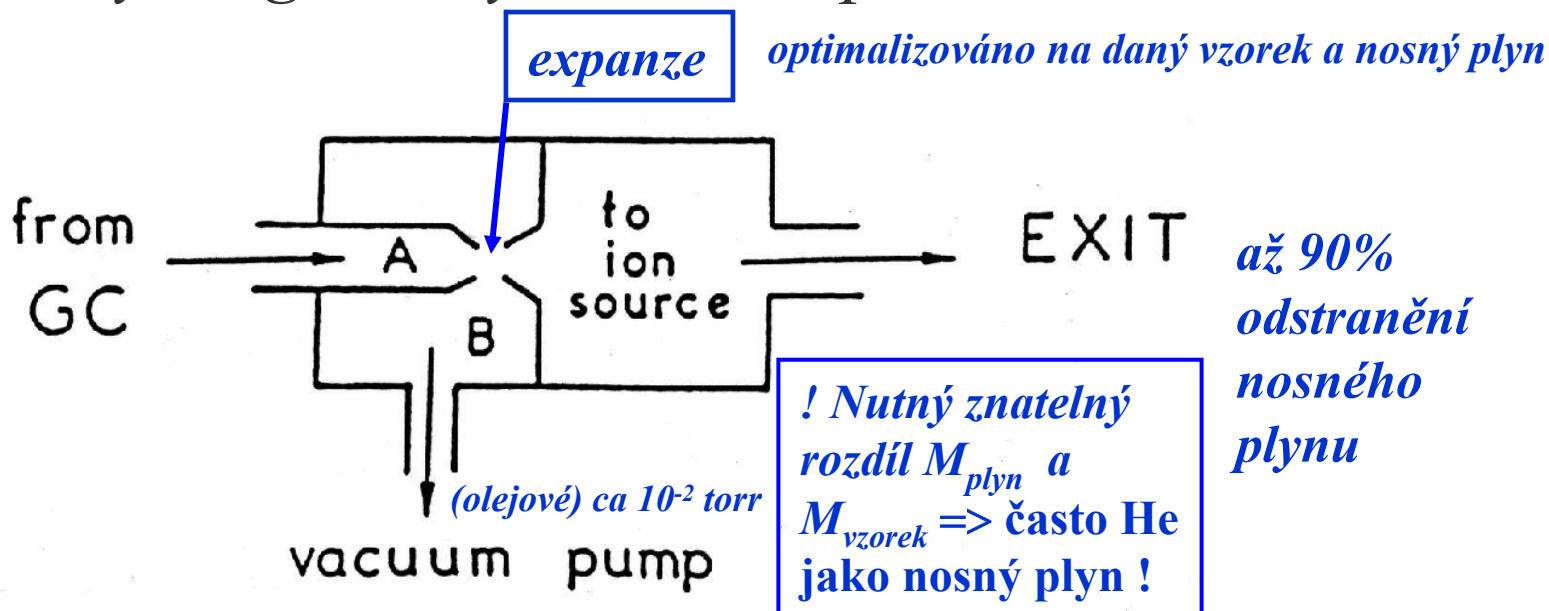
Separátory

- pokračování

Jet-orifice: (tryskový)
Ryhag (1964)

prudká expanze plynu do vakua,
tzv. supersonická frakcionace molekul

- Schematický diagram tryskového separátoru:

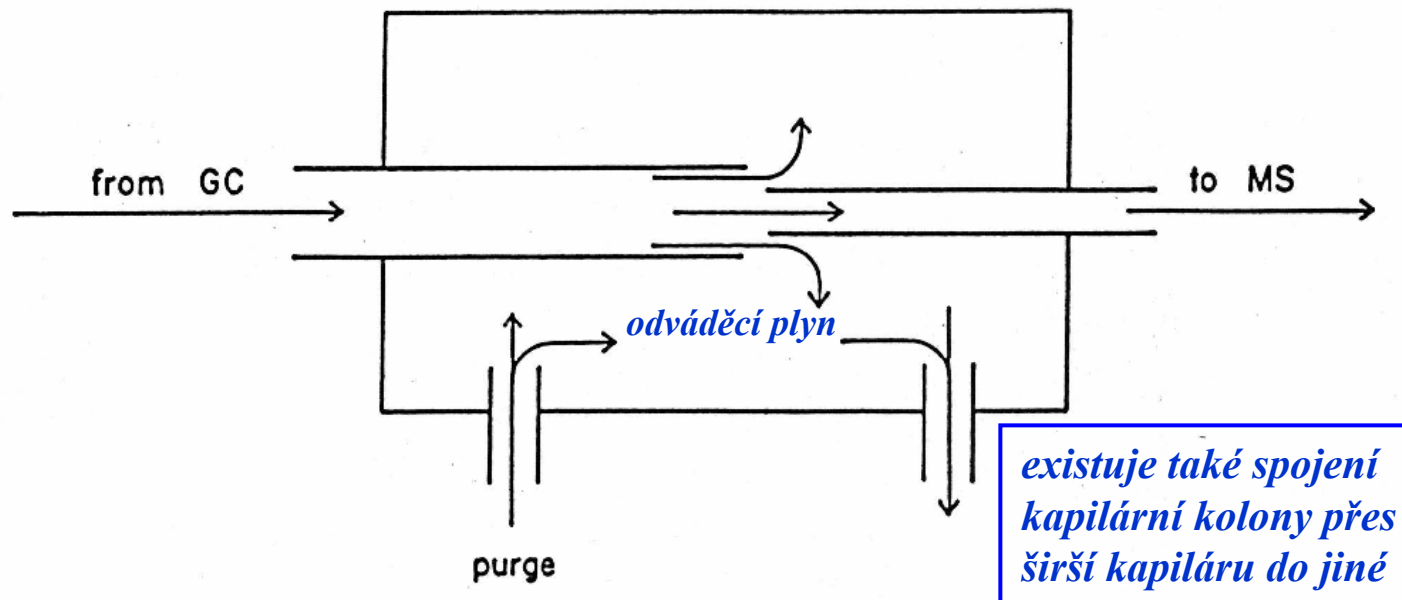


- **Pravidla:** nutné difúzní proudění (*viskózní*) (Grahamův z.)
pro každou složku $\approx D$ a $f(M) \Rightarrow$ rychlý průchod \Rightarrow
zabránění rozkladných procesů o horké stěny a
možnému zkreslení RT

Interface

Open - split: (otevřené napojení) kapilární omezovač (restriktor)

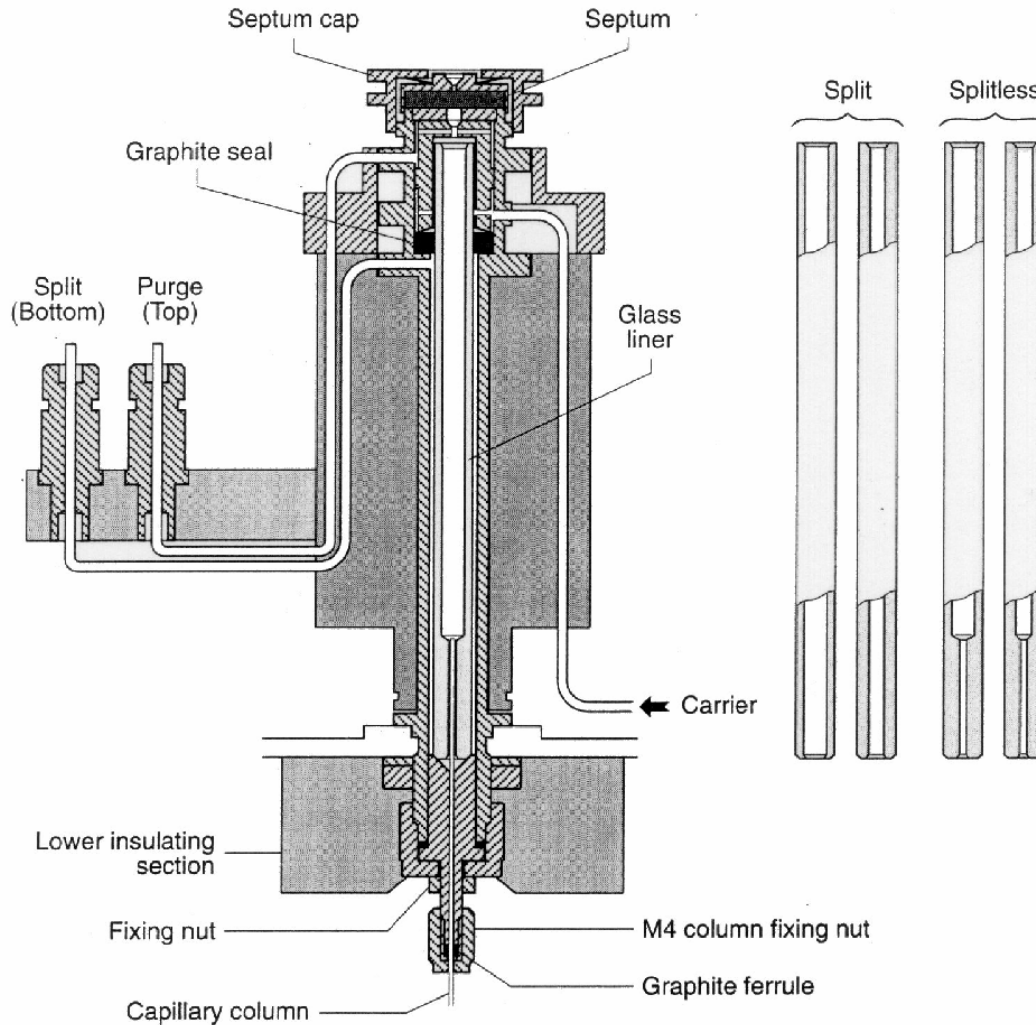
- *Schematický diagram otevřeného napojení:*



- do MS projde pouze definované množství látky
- dominantně odchází rozpouštědlo a jiné nežádoucí látky

Split – splitless injektor

- *Schema SSL 71 split/splitless injektoru:*



Dnes

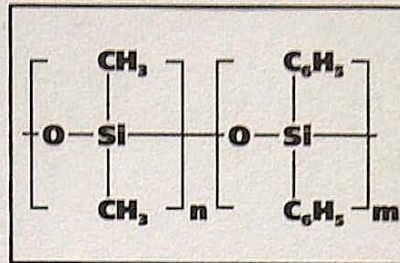
- **Použití kapilárních kolon**
- - díky diferenčnímu čerpání výkonnými turbomolekulárními pumpami
- - existuje široké spektrum polarit kolon s libovolnými parametry (délka, tloušťka filmu stac. fáze apod.)
- - nejlépe využít katalogů firem v tištěné nebo elektronické podobě (CD, DVD) nebo Internetu (např. *J&W Scientific*) – *následující průsvitky*
- Následuje:
 - *definice polarity*
 - *parametry kolon*
 - *vhodnost pro typy látek*
 - *referenční analýzy*

J&W Scientific

Phase Specifications & Order Guides

DB-5

- (5%-Phenyl)-methylpolysiloxane
- Nonpolar
- Excellent general purpose column
- Wide range of applications
- Low bleed
- High temperature limit
- Bonded and cross-linked
- Solvent rinsable
- Wide range of column dimensions available
- Equivalent to USP Phase G27



Structure of Diphenyldimethylpolysiloxane

nepolární

Test Mix:

Microbore (0.05-0.10 mm I.D.) P/N: 200-0010

Capillary (0.18-0.32 mm I.D.) P/N: 200-0310

Megabore (0.45-0.53 mm I.D.) P/N: 200-0110

Certain thick film or thin film configurations require different test mixtures than those listed above. Please call J&W Technical Support for specific test mix information.

Similar Phases:

HP-5, Ultra-2, SPB-5, CP-Sil 8CB, RSL-200, Rtx-5, BP-5, CB-5, OV-5, PE-5, 007-2(MPS-5), SE-52, SE-54, XTI-5, PTE-5, HP-5MS, CC-5, RH-5ms, ZB-5

DB-5 Chromatograms

- *Amphetamines and Precursors — TMS Derivatives* pg. 295
- *Amphetamines and Metabolites — TMS Derivatives* pg. 295
- *Amphetamines — TFA Derivatives* pg. 295
- *Antihistamines* pg. 303
- *Chlorinated Pesticides* pg. 190
- *Cocaine and Metabolites — TMS Derivatives* pg. 299
- *Fatty Acid Methyl Esters (FAMES), Bacterial* pg. 257
- *Leaking Underground Storage Tank (LUST)* pg. 184
- *Lemon Oil* pgs. 245, 248
- *Lime Oil, Distilled* pg. 248
- *Marijuana (Δ -THC) and Major Metabolites — TMS Derivatives* pg. 301
- *Methadone and Metabolites* pg. 300
- *Narcotics and Adulterants* pg. 300
- *Orange Oil, Cold Pressed* pg. 246
- *Orange Essence* pg. 246
- *Organochlorine Pesticides* pg. 191
- *Over-the-Counter Pain Killers — TMS Derivatives* pg. 303
- *Tricyclic Antidepressants* pg. 304

DB-5 Order Guide

Inner Diameter (mm I.D.)	Length (meter)	Film Thickness (μ m)	Temperature Limits ($^{\circ}$ C)	Part Number (P/N)	Price (\$)	New
0.05	10	0.05	-60 to 325/350	126-5012		
0.05	10	0.20	-60 to 325/350	126-5013		
0.10	5	0.12	-60 to 325/350	127-500A		New
0.10	10	0.10	-60 to 325/350	127-5012		
0.10	10	0.17	-60 to 325/350	127-501E		New
0.10	10	0.40	-60 to 325/350	127-5013		
0.10	20	0.10	-60 to 325/350	127-5022		
0.10	20	0.40	-60 to 325/350	127-5023		
0.10	40	0.20	-60 to 325/350	127-5046		New
0.15	10	0.12	-60 to 325/350	12A-5012		New
0.15	10	1.20	-60 to 300/320	12A-5015		New
0.15	25	0.12	-60 to 325/350	12A-5022		New
0.15	25	1.20	-60 to 300/320	12A-5025		New
0.18	10	0.18	-60 to 325/350	121-5012		
0.18	10	0.20	-60 to 325/350	121-5016		New
0.18	10	0.40	-60 to 325/350	121-5013		
0.18	20	0.18	-60 to 325/350	121-5022		
0.18	20	0.20	-60 to 325/350	121-5026		New
0.18	20	0.40	-60 to 325/350	121-5023		
0.18	40	0.18	-60 to 325/350	121-5042		
0.18	40	0.20	-60 to 325/350	121-5046		New
0.18	40	0.40	-60 to 325/350	121-5043		
0.20	12	0.33	-60 to 325/350	128-5012		
0.20	15	0.20	-60 to 325/350	128-50H7		New
0.20	15	0.80	-60 to 325/350	128-50H4		New
0.20	25	0.11	-60 to 325/350	128-5021		New
0.20	25	0.33	-60 to 325/350	128-5022		
0.20	25	0.50	-60 to 325/350	128-5023		New
0.20	30	0.20	-60 to 325/350	128-5037		New
0.20	30	0.80	-60 to 325/350	128-5034		New
0.20	50	0.11	-60 to 325/350	128-5051		New
0.20	50	0.33	-60 to 325/350	128-5052		
0.20	50	0.50	-60 to 325/350	128-5053		New
0.20	60	0.20	-60 to 325/350	128-5067		New
0.20	60	0.80	-60 to 325/350	128-5064		New

More DB-5 order guides on page 32 ▶▶▶▶

Web Site: <http://www.jandw.com>

J&W Scientific

Technical Support: 800-552-0413

Phase Specifications & Order Guides

DB-1301 and DB-1701

- DB-1301: (6%-Cyanopropyl-phenyl)-methylpolysiloxane
- DB-1301: Equivalent to USP Phase G43
- DB-1701: (14%-Cyanopropyl-phenyl)-methylpolysiloxane
- Low/midpolarity
- Bonded and cross-linked
- Solvent rinsable

Test Mix:

DB-1301

Capillary (0.18-0.32 mm I.D.) P/N: 200-0003

Megabore (0.45-0.53 mm I.D.) P/N: 200-0103

DB-1701

Capillary (0.18-0.32 mm I.D.) P/N: 200-0007

Megabore (0.45-0.53 mm I.D.) P/N: 200-0107

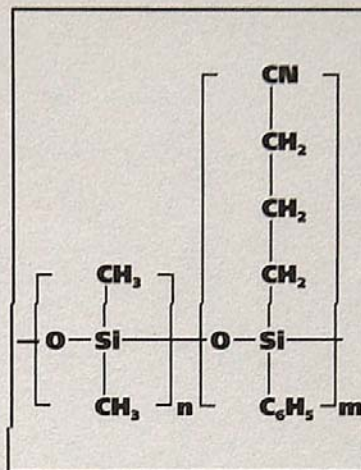
Certain thick film or thin film configurations require different test mixtures than those listed above. Please call J&W Technical Support for specific test mix information.

Similar Phases to DB-1301:

Rtx-1301, PE-1301, HP-1301

Similar Phases to DB-1701:

SPB-1701, CP-Sil 19CB, Rtx-1701, BP-10, CB-1701, OV-1701, PE-1701, 007-1701, ZB-1701, RH-1701



Structure of
Cyanopropylphenylmethylpolysiloxane

DB-1701 Chromatograms

- | | |
|---------------------------------------|---------|
| ■ Anticonvulsants, Drugs | pg. 304 |
| ■ Chlorinated Pesticides | pg. 185 |
| ■ Dicarboxylic Acids, Dimethyl Esters | pg. 263 |
| ■ Fentanyls | pg. 299 |
| ■ Haloacetic Acid Methyl Esters | pg. 242 |
| ■ Organochlorine Pesticides | pg. 193 |
| ■ Organophosphorous Pesticides | pg. 198 |
| ■ Phenoxy Acid Herbicides | pg. 200 |
| ■ TMS Sugars | pg. 264 |
| ■ Triazine Herbicides | pg. 208 |

středně polární

Phase Specifications & Order Guides

DB-WAX

- Polyethylene glycol (PEG)
- Close equivalent to USP Phase G16
- High polarity
- 20°C lower temperature limit
- Column-to-column repeatability
- Bonded and cross-linked
- Solvent rinsable

Test Mix:

Microbore (0.5-0.10 mm I.D.) P/N: 200-0070

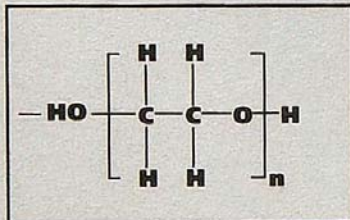
Capillary (0.18-0.32 mm I.D.) P/N: 200-0370

Megabore (0.45-0.53 mm I.D.) P/N: 200-0070

Certain thick film or thin film configurations require different test mixtures than those listed above. Please call J&W Technical Support for specific test mix information.

Similar Phases:

HP-20M, SUPELCOWAX 10, CP-WAX 52CB, SUPEROX II, CB-WAX, Stabilwax, BP-20, PE-CW, CC-WAX, 007-CW, Carbowax, HP-Innowax, Rtx-WAX, PE-WAX, RH-WAX, ZB-WAX



Structure of Polyethylene Glycol

DB-WAX Chromatograms

■ Alcohols — NIOSH Methods 1400-1403	pg. 311
■ Aldehydes and Ketones	pg. 280
■ Aromatics — NIOSH Methods 1501 and 2005	pg. 312
■ Bergamot Oil	pg. 255
■ Clary Sage Oil	pg. 263
■ Ethylene Oxide	pg. 291
■ Esters — NIOSH Method 1450	pg. 312
■ Fame Standard	pg. 260
■ Fatty Acid Methyl Esters (FAMES)	pg. 259
■ Formaldehyde	pg. 276
■ Fragrance Reference Standard	pg. 254
■ Geranium Oil	pg. 255
■ Glycols	pg. 281
■ Halogenated Hydrocarbons	pg. 289
■ Ketones — NIOSH Methods 1300-1301	pg. 313
■ Lavender Oil	pg. 253
■ Menhaden Fish Oil (FAMES)	pg. 261
■ NIOSH Method 1450, Esters	pg. 312
■ NIOSH Methods 1300-1301, Ketones	pg. 313
■ NIOSH Methods 1400-1403, Alcohols	pg. 311
■ NIOSH Methods 1501 and 2005, Aromatics	pg. 312
■ Peppermint Oil	pg. 251
■ Phenols	pg. 283
■ Rose Oil	pg. 255
■ Rosemary Oil	pg. 255
■ Scotch Whisky	pg. 245
■ Spearmint Oil, Western	pg. 251
■ Vermouth, Dry	pg. 244
■ White Wine	pg. 244
■ Ylang Ylang Oil	pg. 255

polární

GC Methods — EPA

Many possible column and instrument combinations can be used to obtain successful EPA analyses. Listed below are just a few of the columns J&W would recommend for these analyses. To tailor your analytical system to your particular needs, call J&W Technical Support at 800-552-0413 for the best possible column recommendation.

EPA Drinking Water Test Methods

	Method	J&W Column Recommendation	Description	Part No. (P/N)
501.3	Measurement of Trihalomethanes in Drinking Water with GC/MS and SIM	DB-624	30 m x 0.45 mm I.D., 2.55 μ m	124-1334
		DB-624	75 m x 0.45 mm I.D., 2.55 μ m	124-1374
		DB-624	30 m x 0.53 mm I.D., 3.0 μ m	125-1334
		DB-624**	75 m x 0.53 mm I.D., 3.0 μ m	125-1374
		DB-VRX**	30 m x 0.45 mm I.D., 2.55 μ m	124-1534
		DB-VRX**	75 m x 0.45 mm I.D., 2.55 μ m	124-1574
		DB-502.2	105 m x 0.53 mm I.D., 3.0 μ m	125-14A4
502.2†	Volatile Halogenated Organic Compounds in Water by Purge and Trap Gas Chromatography	DB-624	30 m x 0.45 mm I.D., 2.55 μ m	124-1334
		DB-624	75 m x 0.45 mm I.D., 2.55 μ m	124-1374
		DB-624	30 m x 0.53 mm I.D., 3.0 μ m	125-1334
		DB-624**	75 m x 0.53 mm I.D., 3.0 μ m	125-1374
		DB-VRX**	30 m x 0.45 mm I.D., 2.55 μ m	124-1534
		DB-VRX**	75 m x 0.45 mm I.D., 2.55 μ m	124-1574
		DB-502.2	105 m x 0.53 mm I.D., 3.0 μ m	125-14A4
503.1	Volatile Aromatics and Unsaturated Organic Compounds in Water by Purge and Trap Gas Chromatography	DB-624	30 m x 0.53 mm I.D., 3.0 μ m	125-1334
		DB-VRX**	30 m x 0.45 mm I.D., 2.55 μ m	124-1534
504	1,2-Dibromoethane (EDB) and 1,2-Dibromo-3-chloropropane (DBCP) in Water by Microextraction and Gas Chromatography by ECD	DX-3*	30 m x 0.32 mm I.D., 0.25 μ m	123-6332
		DB-1*	30 m x 0.32 mm I.D., 0.25 μ m	123-1032
		DB-624**	30 m x 0.53 mm I.D., 3.0 μ m	125-1334
		DB-VRX**	30 m x 0.45 mm I.D., 2.55 μ m	124-1534
505	Analysis of Organohalide Pesticides and Aroclors in Drinking Water by Microextraction and Gas Chromatography	DB-1*	30 m x 0.32 mm I.D., 1.0 μ m	123-1033
		DX-3*	30 m x 0.32 mm I.D., 0.25 μ m	123-6332
		DB-17	30 m x 0.32 mm I.D., 0.50 μ m	123-1733
507	Determination of Nitrogen and Phosphorus Containing Pesticides in Water by Gas Chromatography with a Nitrogen – Phosphorus Detector (NPD)	DB-5*	30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μ m	122-5032
		DB-5ms**	30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μ m	122-5532
		DB-1701*	30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μ m	122-0732
508	Determination of Chlorinated Pesticides in Water by Gas Chromatography with an Electron Capture Detector (ECD)	DB-XLB	30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μ m	122-1232
		DB-5*	30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μ m	122-5032
		DB-5ms**	30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μ m	122-5532
		DB-608**	30 m x 0.32 mm I.D., 0.50 μ m	123-1730
		DB-1701*	30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μ m	122-0732

513	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin	DB-5 DB-Dioxin** DB-Dioxin** DB-5ms DB-5ms	40 m x 0.18 mm I.D., 0.18 μ m 60 m x 0.25 mm I.D., 0.15 μ m 60 m x 0.32 mm I.D., 0.19 μ m 60 m x 0.25 mm I.D., 0.10 μ m 60 m x 0.32 mm I.D., 0.10 μ m	121-5042 122-2461 123-2461 122-5561 123-5561
515, 515.2	Determination of Chlorinated Acids in Water Using Liquid-Solid Extraction and Gas Chromatography with an Electron Capture Detector	DB-1* DB-5* DB-5ms** DB-1701*	30 m x 0.32 mm I.D., 0.25 μ m 30 m x 0.32 mm I.D., 0.25 μ m 30 m x 0.32 mm I.D., 0.25 μ m 30 m x 0.32 mm I.D., 0.25 μ m	123-1032 123-5032 123-5532 123-0732
524.2†	Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Purge and Trap Capillary Column GC/MS	DB-624* DB-624* DB-624* DB-5* DB-5ms** DB-VRX** DB-VRX**	30 m x 0.25 mm I.D., 1.40 μ m 30 m x 0.53 mm I.D., 3.0 μ m 75 m x 0.53 mm I.D., 3.0 μ m 30 m x 0.32 mm I.D., 1.0 μ m 30 m x 0.25 mm I.D., 1.0 μ m 30 m x 0.45 mm I.D., 2.55 μ m 75 m x 0.45 mm I.D., 2.55 μ m	122-1334 125-1334 125-1374 123-5033 122-5533 124-1534 124-1574
525	Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column GC/MS	DB-XLB DB-5* DB-5ms** DB-5.625**	30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μ m 30 m x 0.32 mm I.D., 0.25 μ m 30 m x 0.25 mm I.D., 1.0 μ m 30 m x 0.32 mm I.D., 0.25 μ m	122-1232 123-5032 122-5533 123-5631
548.1	Determination of Endothall in Drinking Water by Ion Exchange Extraction, Acidic Methanol, Methylation Gas Chromatography/Mass Spectrometry	DB-5* DB-5* DB-5ms** DB-5ms** DB-VRX**	30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μ m 30 m x 0.32 mm I.D., 0.25 μ m 30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μ m 30 m x 0.32 mm I.D., 0.25 μ m 30 m x 0.45 mm I.D., 2.55 μ m	122-5032 123-5032 122-5532 123-5532 124-1534
551	Chlorination Disinfection By-products and Chlorinated Solvents in Drinking Water by a Liquid-Liquid Extraction Procedure	DB-1* DB-210* DB-5ms**	30 m x 0.32 mm I.D., 1.0 μ m 30 m x 0.32 mm I.D., 0.50 μ m 30 m x 0.25 mm I.D., 1.0 μ m	123-1033 123-0233 122-5533
552, 552.1	Determination of Haloacetic Acids and Dalapon in Drinking Water by Ion Exchange Liquid-Solid Extraction and Gas Chromatography with Electron Capture Detector	DB-1701* DB-210*	30 m x 0.32 mm I.D., 0.25 μ m 30 m x 0.32 mm I.D., 0.50 μ m	123-0732 123-0233

* Specified in EPA Method

** This column is highly recommended by J&W for this EPA Method

† The choice of column for this purge and trap method may depend on your sample concentrator to GC interface. If you are uncertain about a column choice or if you want to upgrade your system, talk to our Technical Support experts at 800-552-0413, toll free.

Web Site: <http://www.jandw.com>

J&W Scientific

Technical Support: 800-552-0413

81

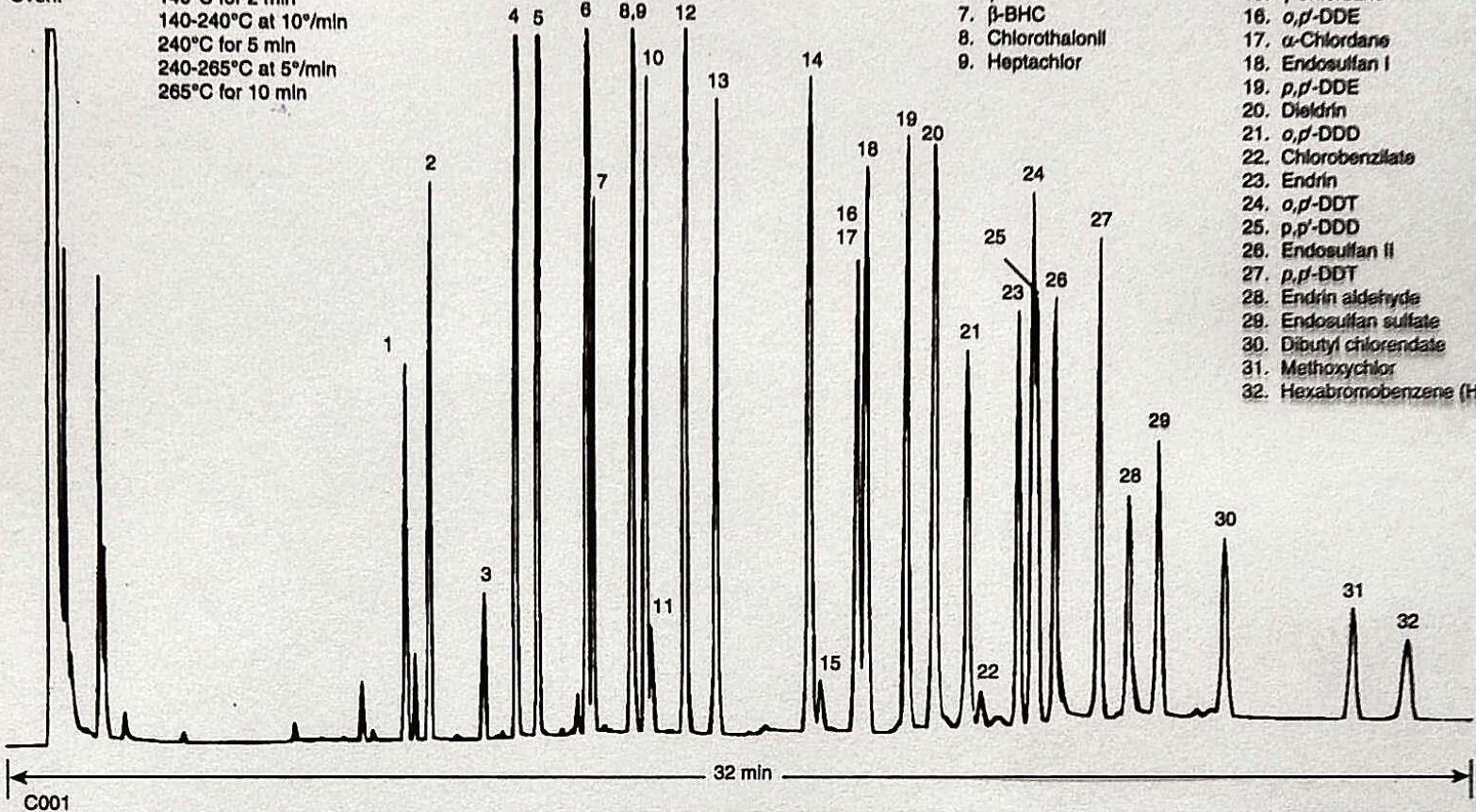
Environmental — Pesticides & Herbicides

Organochlorine Pesticides

Column: DB-608
30 m x 0.53 mm I.D., 0.83 μ m
J&W P/N: 125-1730
Carrier: Helium at 35 cm/sec,
measured at 140°C
Oven: 140°C for 2 min
140-240°C at 10°/min
240°C for 5 min
240-265°C at 5°/min
265°C for 10 min

Injector: Megabore Direct, 250°C
Detector: ECD, 325°C
Nitrogen makeup gas at 30 mL/min

- | | |
|----------------------------|----------------------------|
| 1. Trifluralin | 10. δ -BHC |
| 2. Chloroneb | 11. Alachlor |
| 3. Propachlor | 12. Aldrin |
| 4. Hexachlorobenzene (HCB) | 13. DCPA |
| 5. α -BHC | 14. Heptachlor epoxide |
| 6. γ -BHC | 15. γ -Chlordane |
| 7. β -BHC | 16. <i>o,p</i> -DDE |
| 8. Chlorothalonil | 17. α -Chlordane |
| 9. Heptachlor | 18. Endosulfan I |
| | 19. <i>p,p</i> -DDE |
| | 20. Dieldrin |
| | 21. <i>o,p</i> -DDD |
| | 22. Chlorobenzilate |
| | 23. Endrin |
| | 24. <i>o,p</i> -DDT |
| | 25. <i>p,p</i> -DDD |
| | 26. Endosulfan II |
| | 27. <i>p,p</i> -DDT |
| | 28. Endrin aldehyde |
| | 29. Endosulfan sulfate |
| | 30. Dibutyl chlorendate |
| | 31. Methoxychlor |
| | 32. Hexabromobenzene (HBB) |



Organochlorine Pesticides

Column: DB-5

30 m x 0.53 mm I.D., 1.5 µm

J&W P/N: 125-5032

Carrier: Helium at 35 cm/sec, measured at 140°C

Oven: 140°C for 2 min
140-240°C at 10°/min

240°C for 5 min

240-265°C at 5°/min

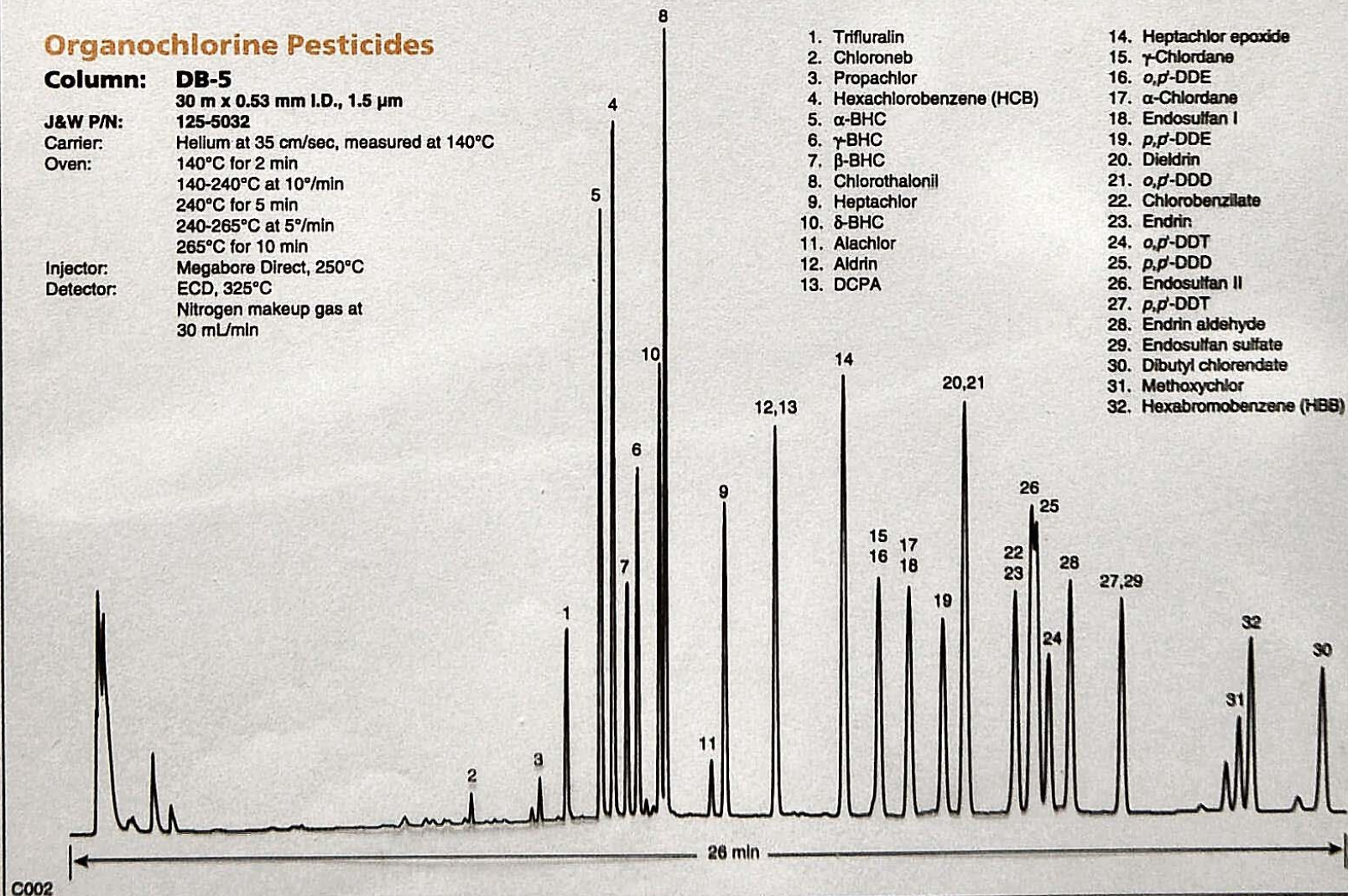
265°C for 10 min

Injector: Megabore Direct, 250°C

Detector: ECD, 325°C

Nitrogen makeup gas at
30 mL/min

- | | |
|----------------------------|----------------------------|
| 1. Trifluralin | 14. Heptachlor epoxide |
| 2. Chloroneb | 15. γ-Chlordane |
| 3. Propachlor | 16. o,p'-DDE |
| 4. Hexachlorobenzene (HCB) | 17. α-Chlordane |
| 5. α-BHC | 18. Endosulfan I |
| 6. γ-BHC | 19. p,p'-DDE |
| 7. β-BHC | 20. Dieldrin |
| 8. Chlorothalonil | 21. o,p'-DDD |
| 9. Heptachlor | 22. Chlorobenzilate |
| 10. δ-BHC | 23. Endrin |
| 11. Alachlor | 24. o,p'-DDT |
| 12. Aldrin | 25. p,p'-DDD |
| 13. DCPA | 26. Endosulfan II |
| | 27. p,p'-DDT |
| | 28. Endrin aldehyde |
| | 29. Endosulfan sulfate |
| | 30. Dibutyl chlorendate |
| | 31. Methoxychlor |
| | 32. Hexabromobenzene (HBB) |



Čeho se vyvarovat?

Krvácení kolony:

- depolymerizace organických polymerů ze stacionární fáze
- zvyšování pozadí a interference s komponentami o nízké c
- nelineární nárůst s teplotou (! nepřeračovat povolenou teplotu !)

Septum: ftaláty apod. zvyšují pozadí a interferují s komponentami o nízké c

Problémy: malá těkavost => kontaminace vnitřních prostorů MS (IZ, iont. opt.)
($t \leq 150^{\circ}\text{C}$)

⇒ neoptimální fokusace

⇒ elektrické přerušení nebo výboj

Při analýze: aplikace větší koncentrace analytu
odečet pozadí od vzorku (dnes zajišťováno automaticky při měření)

Využití: vnitřní standard pro kalibraci MS
(známé hmoty – 207, 281, 355 apod., 149 atd.)

Kondicionování kolony: $t = 20 - 25^{\circ}\text{C}$ vyšší než při běžných analýzách

Rozpouštědlo: často prostorový náboj - zamezení ventilem
- měření až po odchodu rozp.

trpí také filament (! na agresivní látky – azidy apod. !)

MS a FID


Preferentní použití **FID** - nezkresluje
MS - TIC – poloha signálů ve spektru nemusí dát spolehlivou
representaci složení vzorku (diskriminace)

Příčiny: - použití efúzního (difúz.) separátoru - složky o nižší M méně zastoupeny
- elektronový násobič – citlivý k rozdělení m/z v TIC (hmoty se mění od složky ke složce)
- každá složka má jiný srážkový ϕ pro různá ionizační média a podmínky

nejlépe kombinovat obojí

Další poznatky

-pro koncentrované vzorky využít raději split než separátor (protože např.)

-pozor  na možné reakce látek s povrchem separátoru nebo interface
(silanizace, teflon)
a na tepelný rozklad o stěny (teplota pece)

Derivatizace: analýza málo těkavých látek a zamezení fragmentace

Léky: analýza metabolitů – mnohdy komplikované

Derivatizace

- **Princip:** převedení analyzované látky na těkavější sloučeninu

- **Činidla:** - silyly

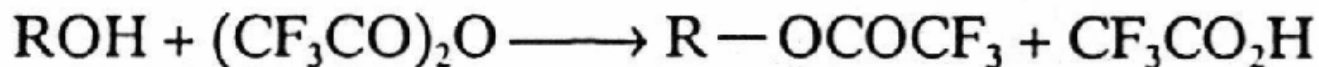
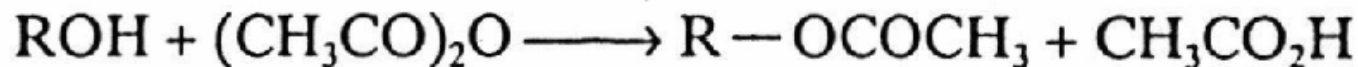
(! někdy ale výsledný produkt neposkytne dobrou strukturní informaci !)

trimetylsilyl (TMS)

terciální butyldimetylsilyl (BDMS)

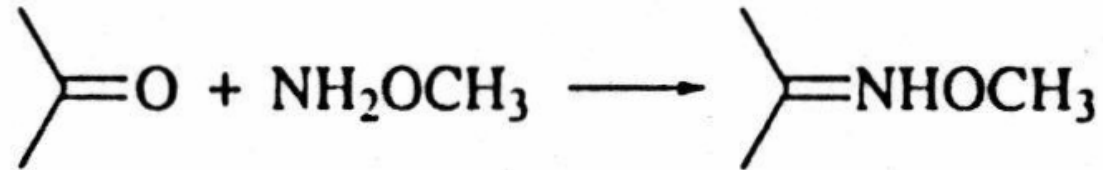


- acetyl, triflouracetyl, metylestery apod.

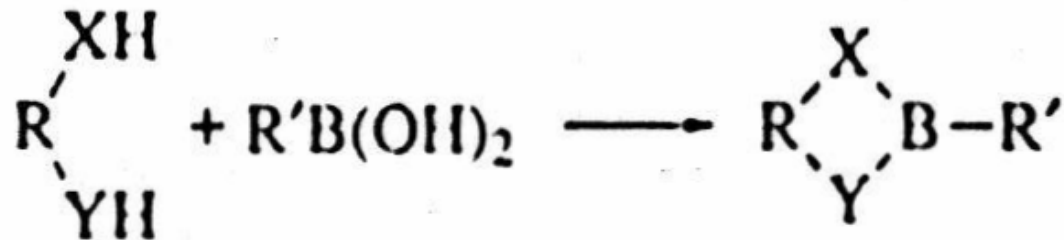


- jiná činidla

vznik *O*-metyloximů (*! Stabilní molekulární ionty a strukturně důležité fragmentační ionty !*)
z aldehydů a ketonů

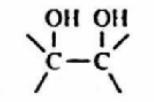
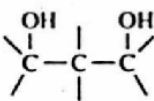
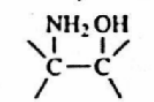
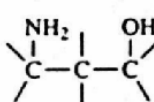


vznik těkavých cyklických boronátů
z vicinálních a 1,3-diolů apod.



- **Faktory pro volbu derivátu:**
- Musí být dosažena účinná GC separace
- Skupina derivátu má mít malý hmotnostní přírůstek
- Skupina derivátu musí dát významné vysokohmotnostní ionty
- Někdy lze vysokohmotnostní skupinu využít na odlišení analytu od interferujících píků z krvácení kolony

■ *Některé obecně používané deriváty pro GC/MS a jejich odpovídající hmotnostní přírůstky*

Typical substrate	Derivative	Mass increment (amu)
Alcohols	—OCH ₃	14
Phenols	—OSi(CH ₃) ₃	72
Enols	—OSi(CH ₃) ₂ Bu ^t	114
Thiols	—OCOCH ₃	42
Amines	—OCOCF ₃	96
Acids	—OCH ₃	14
	—OSi(CH ₃) ₃	72
Aldehydes	=NOCH ₃	29
Ketones		
	BuB — Bu ^t B — PhB — —CH(CH ₃) ₂	66 66 86 40
		
		
		

Další chromatografické metody

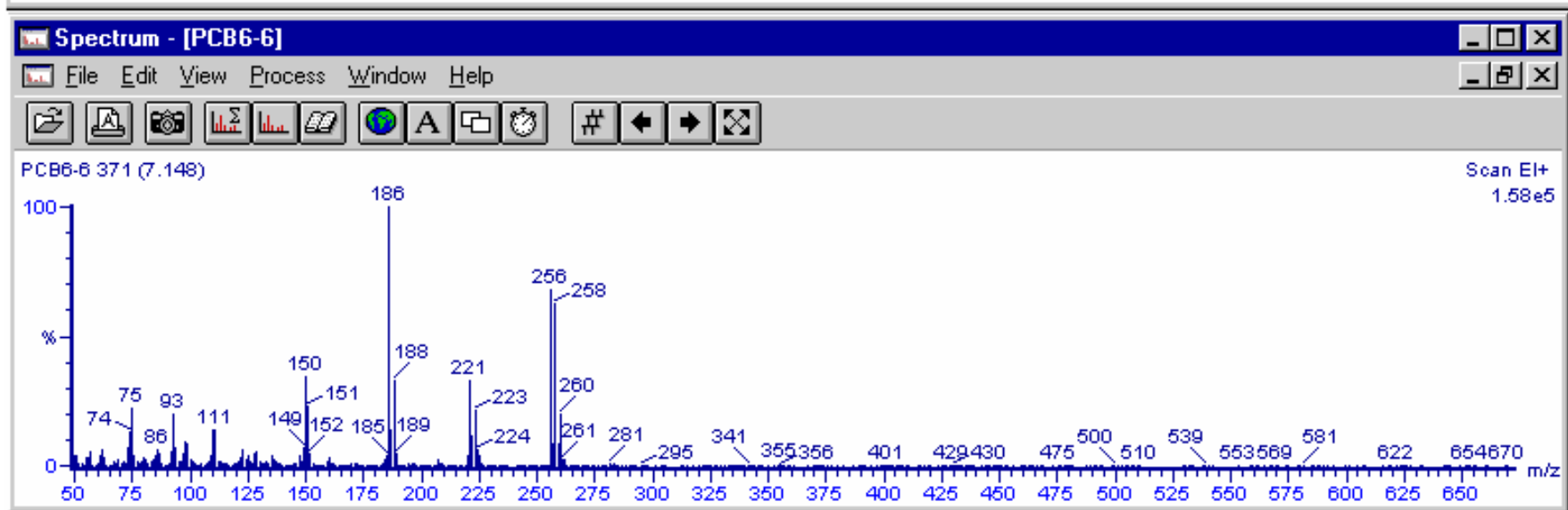
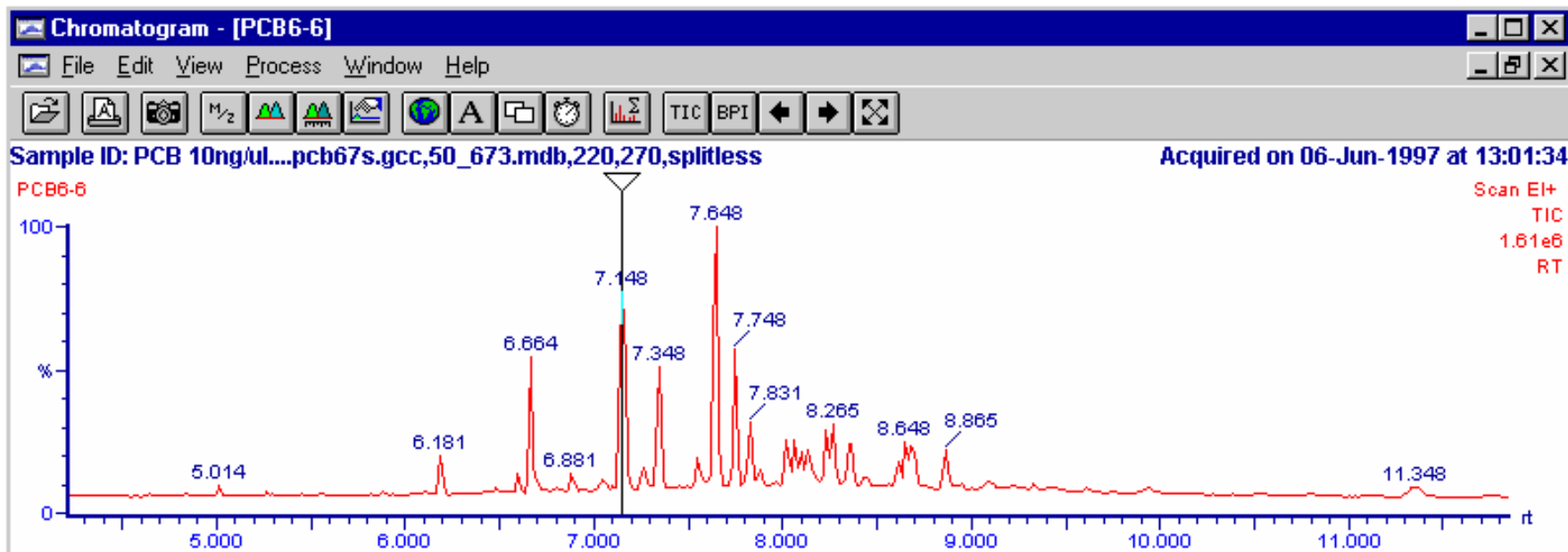
- SFC** - *! syntéza vlastností GC a LC !*
- ještě větší tlakový spád (kapilární omezovače – Pt kapilára 2-10 μm) 200 - 450°C
- suprekritické fluidum = mobilní fáze $\rho \rightarrow$ kapalina $\eta \rightarrow$ plyn
- zamezení
podchlazování
při expanzi*

- TLC** - [Kaiser 1969] *! problém = obtížná T desorpce nebo rozklad !*
- **OFF line** - seškrabání sorbentu se skvrnou a analýza jako pevný vzorek
- seškrabání sorbentu se skvrnou a extrakce – pak GC
- **ON line** - ohřev skvrny plamínkem a GC (Kaiser)

- Head space** - statická extrakce plynem
- rovnováha plynu s kapalinou (uzavřená nádoba)
- zavedení několika μl parní fáze - ! na rozmytí píků (kvantum látky) => zařazení předkolony

- Flash** - velmi rychlá GC
- t nárůst až 100°C/s => aplikace modifikované pece
=> kolona upravena – plot technologie (max. 6m)
=> detektor – nová technologie (rychlá odezva)
(Light Scattering detector apod.)
- stejné průtoky jako u klasické GC, ale plyn předehříván
- dělení dáno rychlým t režimem => velmi úzké píky (např. PCB – 25s)

■ př. analýza PCB (Delor 103)



Identifikace v knihovně spekter NIST

Hit	Compound Name	for	REV
1	1,1'-BIPHENYL, 2',3,4-TRICHLORO-	607	982
2	1,1'-BIPHENYL, 2,2',5-TRICHLORO-	933	965
3	1,1'-BIPHENYL, 2,3',4-TRICHLORO-	580	961
4	1,1'-BIPHENYL, 2,3,4-TRICHLORO-	813	929
5	1,1'-BIPHENYL, 2,3,6-TRICHLORO-	877	918
6	1,1'-BIPHENYL, 2,4,4'-TRICHLORO-	791	913
7	1,1'-BIPHENYL, 2,4,6-TRICHLORO-	879	907
8	1,1'-BIPHENYL, 2,4,5-TRICHLORO-	842	899
9	1,1'-BIPHENYL, 2,3,4'-TRICHLORO-	830	898
10	1,1'-BIPHENYL, 2,4',5-TRICHLORO-	819	896
11	1,1'-BIPHENYL, 2,3',5-TRICHLORO-	826	893
12	1,1'-BIPHENYL, 3,4,4'-TRICHLORO-	806	876
13	1,1'-BIPHENYL, TRICHLORO-	801	860
14	1,1-DICHLORO-1-SILA-2,3-BENZO-4,5-THIOPHENOCYCLOPENTADIENE	319	857
15	1,1'-BIPHENYL, 2,2',6-TRICHLORO-	634	837

