

# FUNDAMENTOS DE CROMATOGRAFÍA Y TÉCNICAS DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS



**Álvaro Arnau**  
**Responsable de Ventas Valencia**

# Definición de Cromatografía de gases

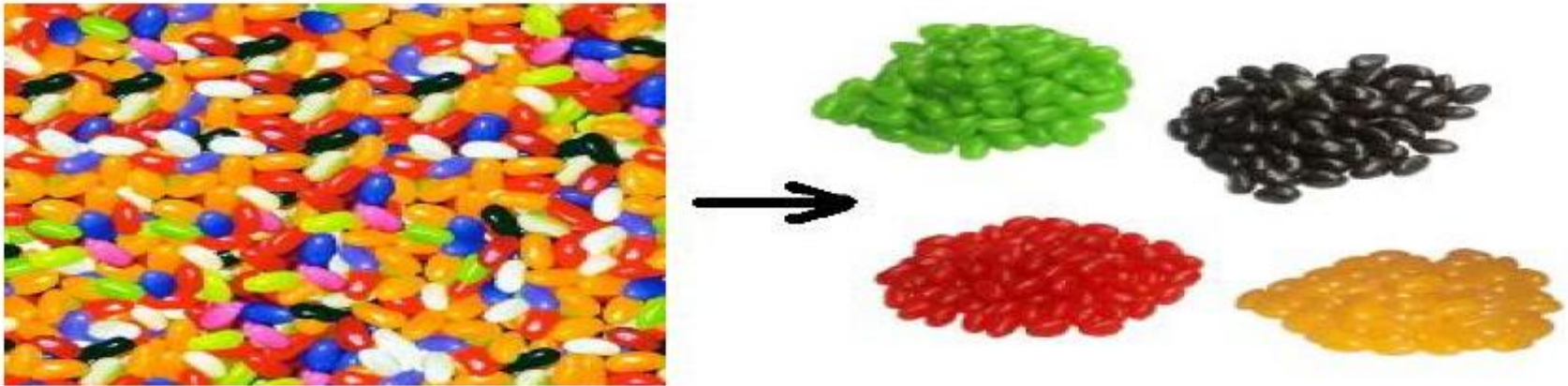
La cromatografía es un **método de separación físico**.

En cromatografía de gases, los componentes a separar se distribuyen entre dos fases: una **fase estacionaria** y una **fase móvil**.

Los componentes se separan debido a la **diferencia de afinidad con la fase estacionaria**.

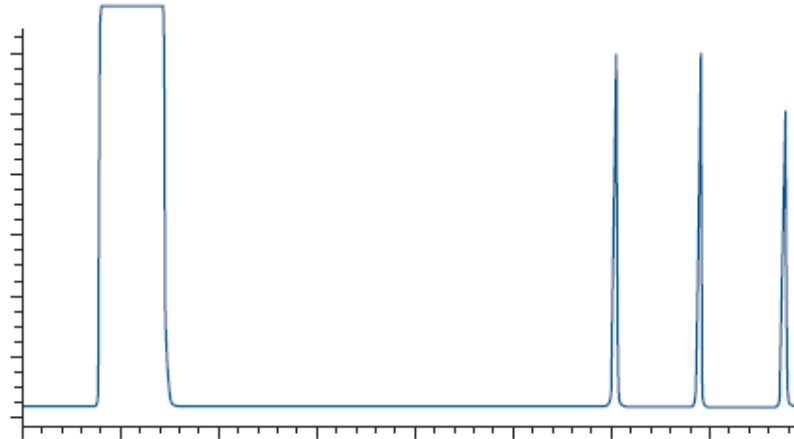
La fase móvil introduce los analitos en la columna y a través del sistema.

Como fase móvil se utilizan gases inertes (gas portador).



## Fundamentos de la Cromatografía de gases:

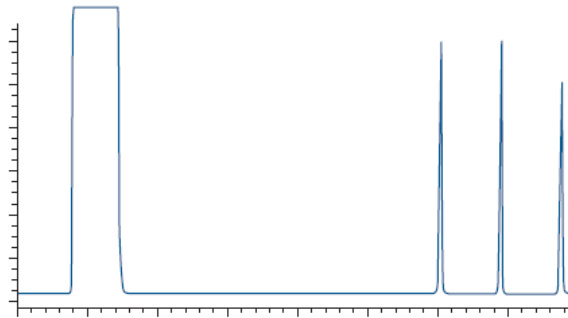
La cromatografía de gases es una técnica que separa mezclas en componentes individuales. Se utiliza para identificar componentes y medir sus respectivas concentraciones



# Separación en el tiempo

Es una separación en el tiempo:

- Pasa la mezcla vaporizada ( o el gas) a través de una columna que contiene un material que retrasa unos componentes más que otros.
- El tiempo de separación puede ser característico del compuesto.
- El Area o la Altura de este pico da idea de su concentración



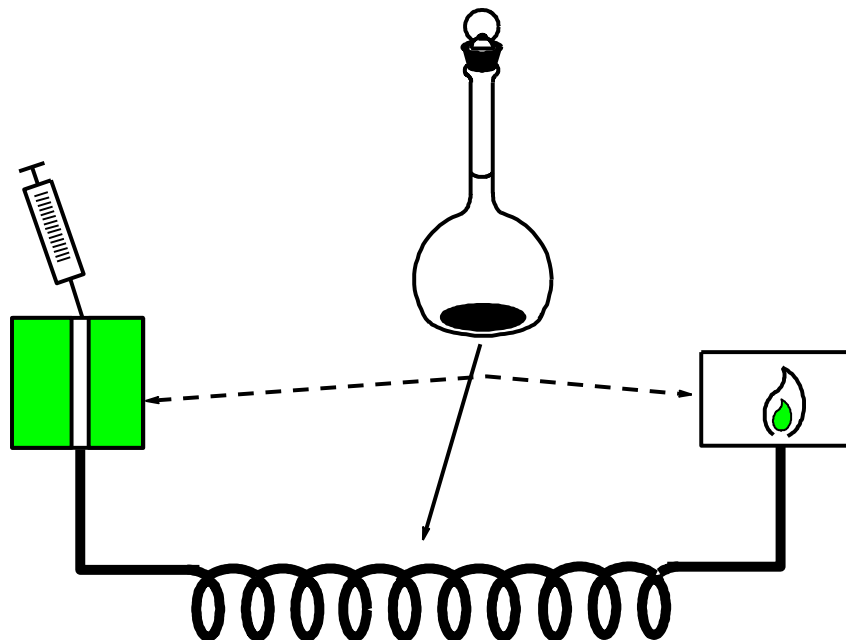
# Consideraciones generales de los tipos de muestra

## Requirimientos de la muestra en cromatografía de gases

- **Suficiente Volatilidad:** Las macro moléculas generalmente no tienen suficiente volatilidad (no pasan a fase gas en las condiciones instrumentales).
- **Libre de residuos:** Esta es una extensión del primer requerimiento. Las impurezas no volátiles en la matriz de la muestra puede derivar en contaminación del inyector y columna que degradará rápidamente la cromatografía.
- **Estabilidad térmica:** Los compuestos de interés no se deben degradar cuando se introducen en el inyector a alta temperatura (por encima de 300°C) o en la columna (por encima de 350°C).

**El 10-20% de todos los compuestos son adecuados para análisis por GC**

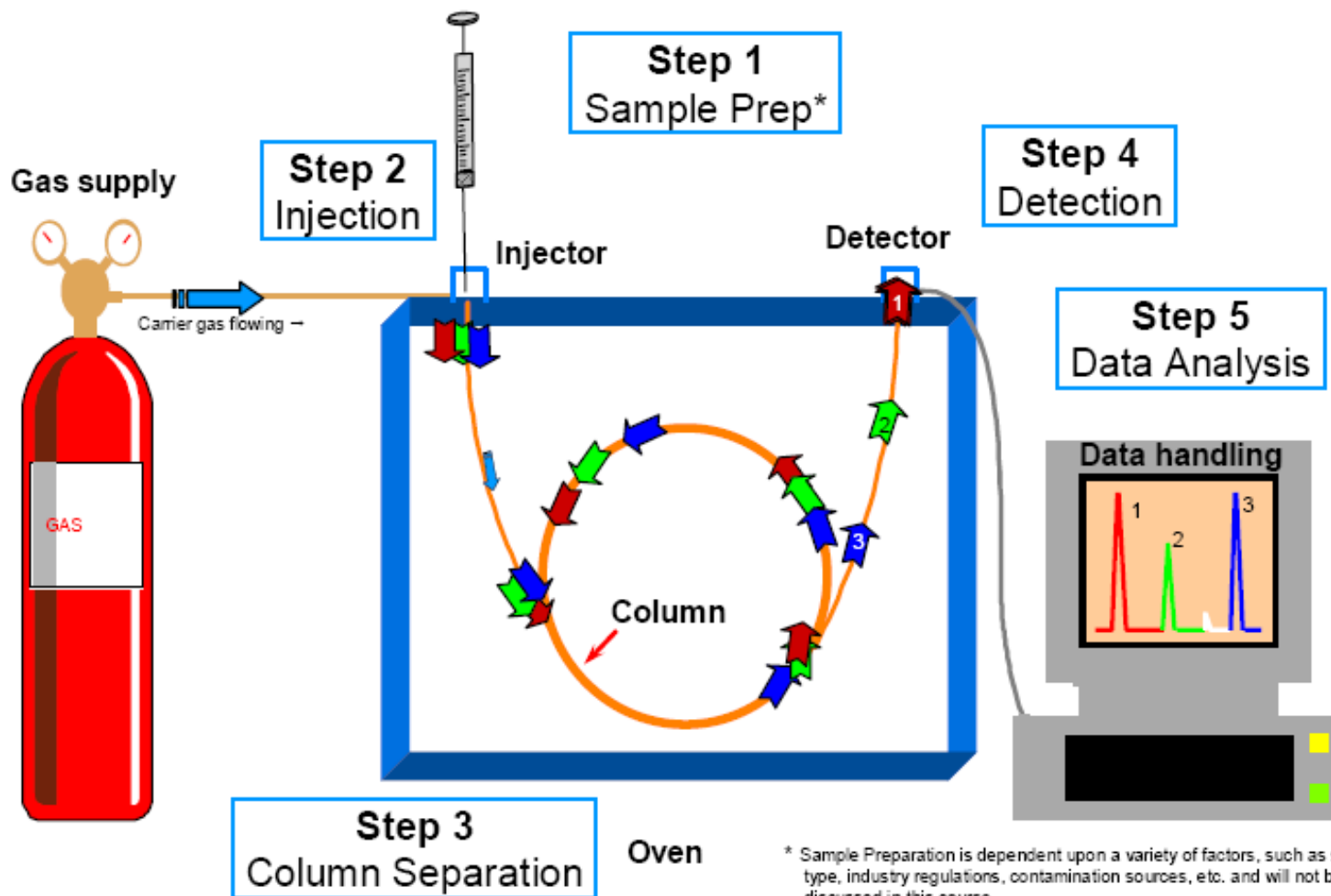
# Papel de la muestra



La muestra determina la configuración del instrumento, es decir:

- ❑ Tipo de gas portador
- ❑ Tipo de inyector de la muestra
- ❑ Tipo de columna
- ❑ Tipo de detector

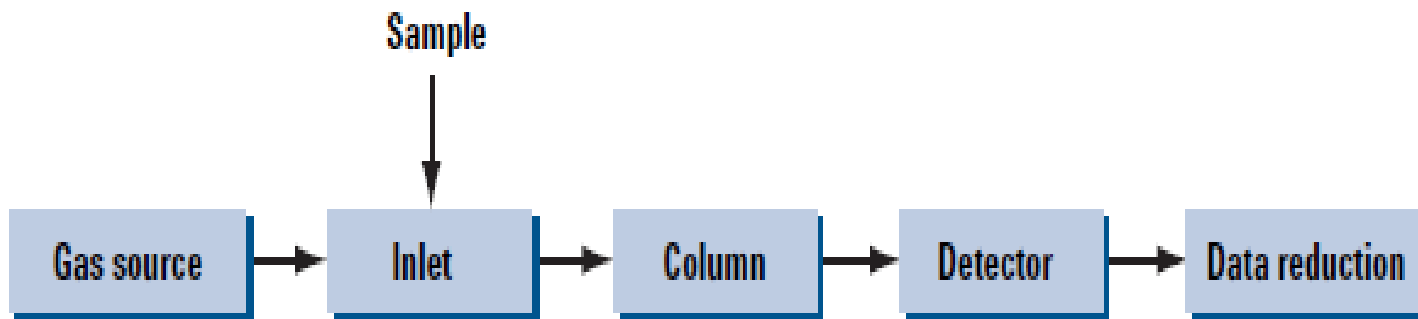
# Partes del sistema



\* Sample Preparation is dependent upon a variety of factors, such as sample type, industry regulations, contamination sources, etc. and will not be discussed in this course.

# Partes del sistema

- Fuente de gas que empuja los componentes a través del GC
- Inyector que actua como vaporizador para muestras líquidas
- Columna: dónde tiene lugar la separación
- Detector: responde a los componentes produciendo señales eléctricas
- Sistema de Adquisición de datos ( Ordenador)

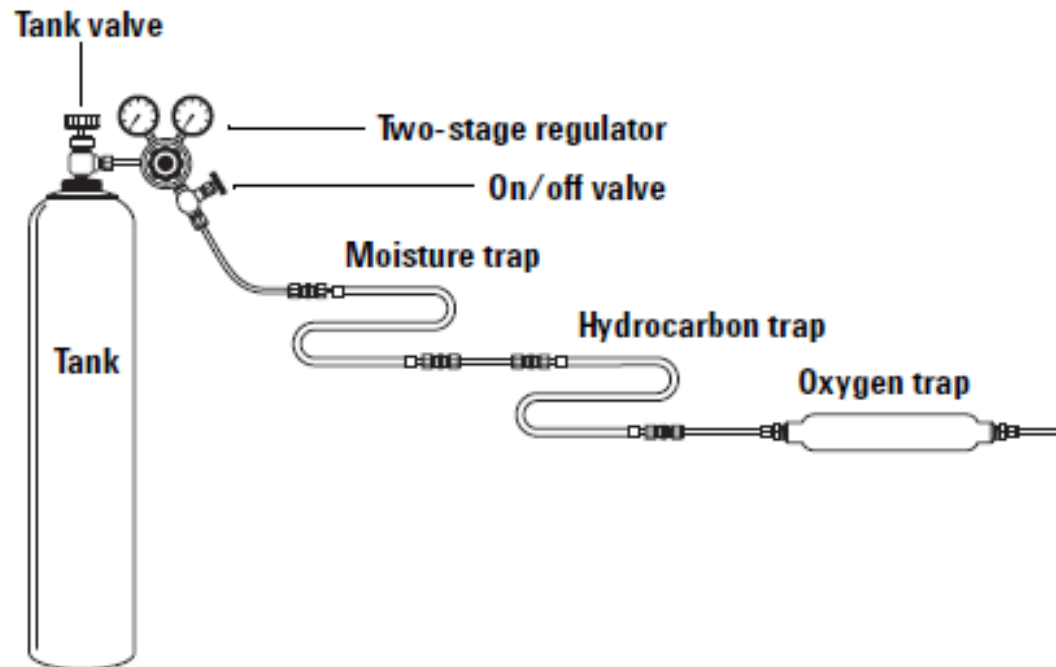




# 1) Fuente de gas portador

-El gas portador debe ser puro e inerte. Los contaminantes presentes podrían reaccionar con el analito

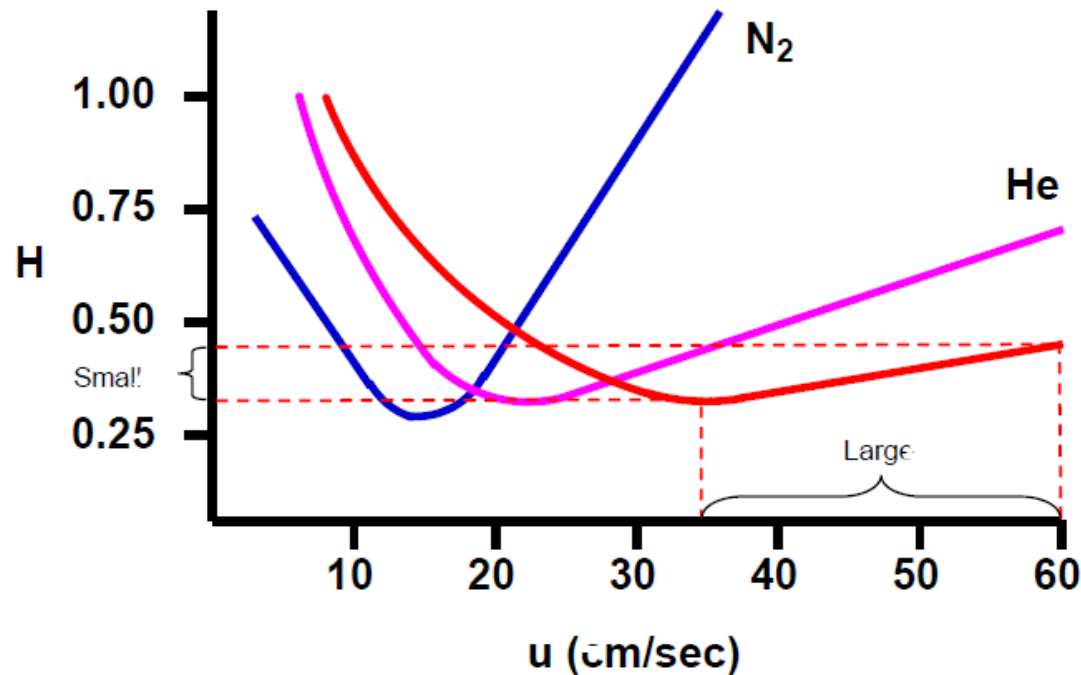
-Tipos de gas: He, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>



# Gases portadores

*Su selección y velocidad influye en la eficiencia y el tiempo de retención.*

## Curvas de Van Demmter



Gas	Advantages	Disadvantages
Nitrogen	Cheap, Readily available	Long run times
Helium	Good compromise, Safe	Expensive
Hydrogen	Shorter run times, Cheap	Explosive

# Control del gas portador

- Antiguamente se utilizaban controladores másicos
- Actualmente se utiliza Controladores electrónicos de la presión:
- Mayor precisión en la presión
- Trabajo más sencillo



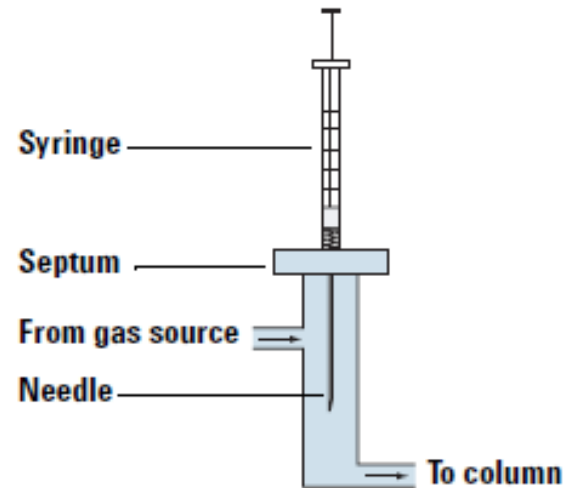
The new Agilent 7890A Gas Chromatograph brings important new separation capabilities and productivity features to the industry-leading Agilent GC platform.

## 2) Inyector

Función: Insertar la muestra en el flujo de gas portador para favorecer que entre en la columna

-rápido para evitar el ensanchamiento del pico

-Los más comunes son los puertos de inyección y las válvulas de muestreo



# Inyectar la muestra en el GC

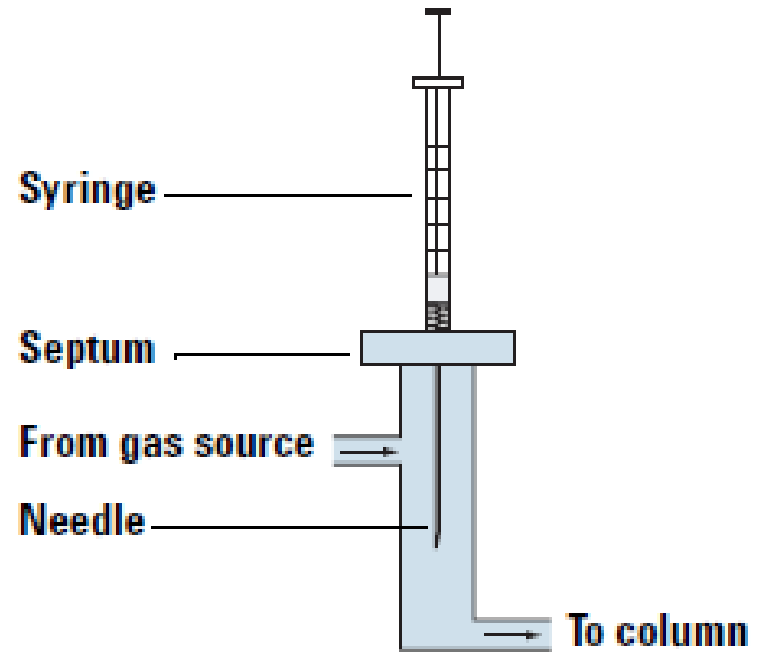
## Consideraciones:

- muestras gaseosas, no se deben vaporizar y se pueden inyectar directamente mediante válvulas
- Muestras líquidas, deben ser vaporizadas
- Naturaleza química de la muestra
- Concentración de la muestra

# Puertos de inyección

Función: Insertar la muestra en el flujo de gas portador para favorecer que entre en la columna

-rápido para evitar el ensanchamiento del pico



# Sistemas de inyección

Permiten introducir la muestra en el cromatógrafo de manera **repetitiva y reproducible**.

La muestra debe ser **representativa** y debe inyectarse **sin que haya cambios químicos**.

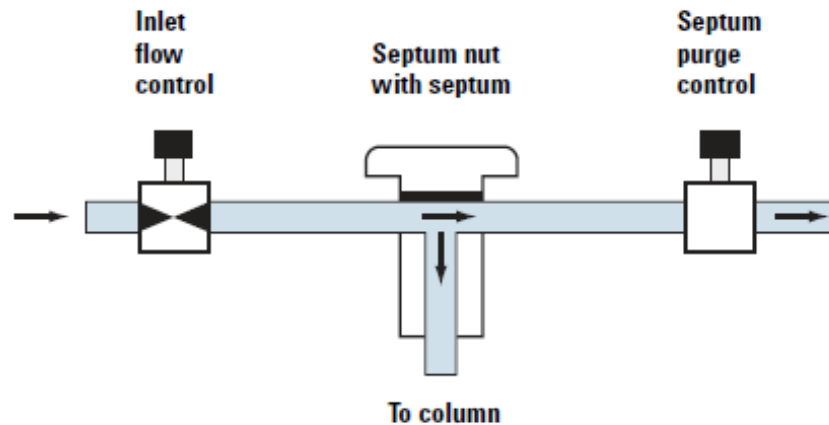
## Tipos de inyectoros:

- *Split/Splitless - EPC y no EPC*
- *Empaquetadas con purga (Purged Packed) -EPC y no EPC*
- *Refrigeración en columna (Cool on-column) - EPC*
- *Vaporización a temperatura programada PTV y MMI - EPC*
- *Interfase de volátiles - EPC*

# Tipos de inyectoros

-Depende del tipo de columnas que utilizemos, de su diametro

1) Inyector de empacadas:  
Para columnas empacadas.

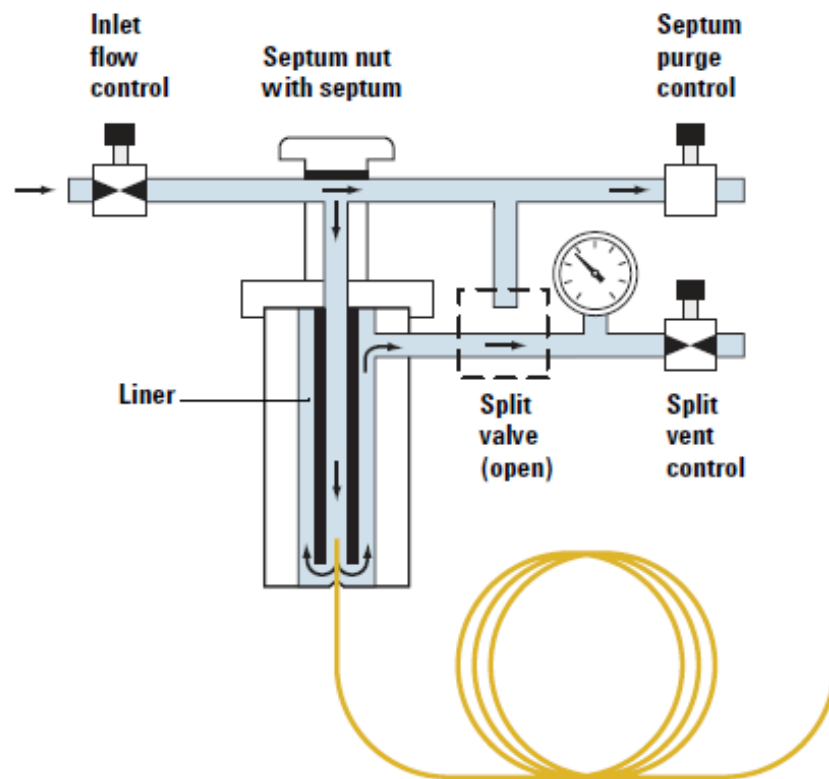




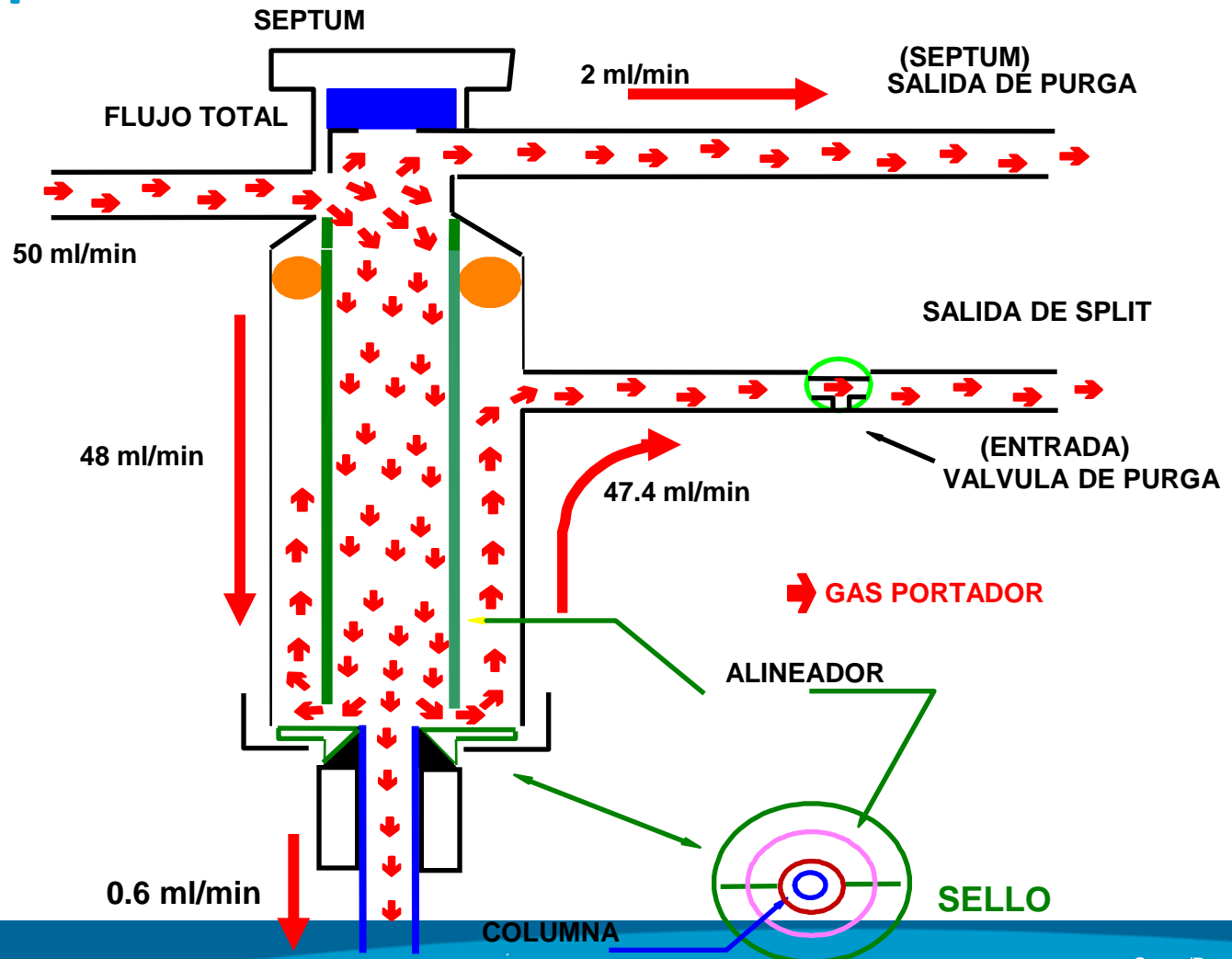
## 2) Inyector Split/Splitless ( para columnas capilares)

2 modos de inyección

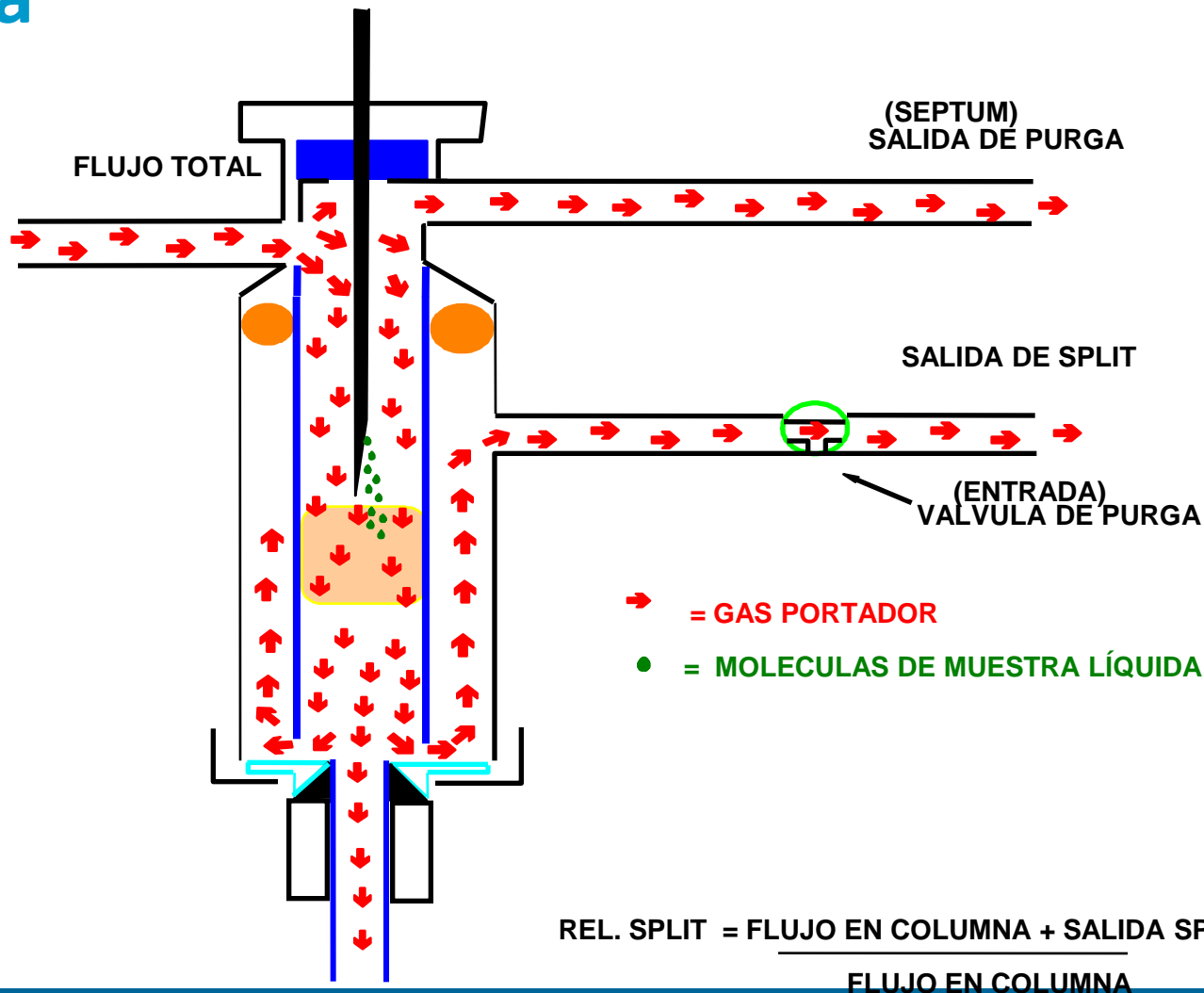
Split= División de flujo



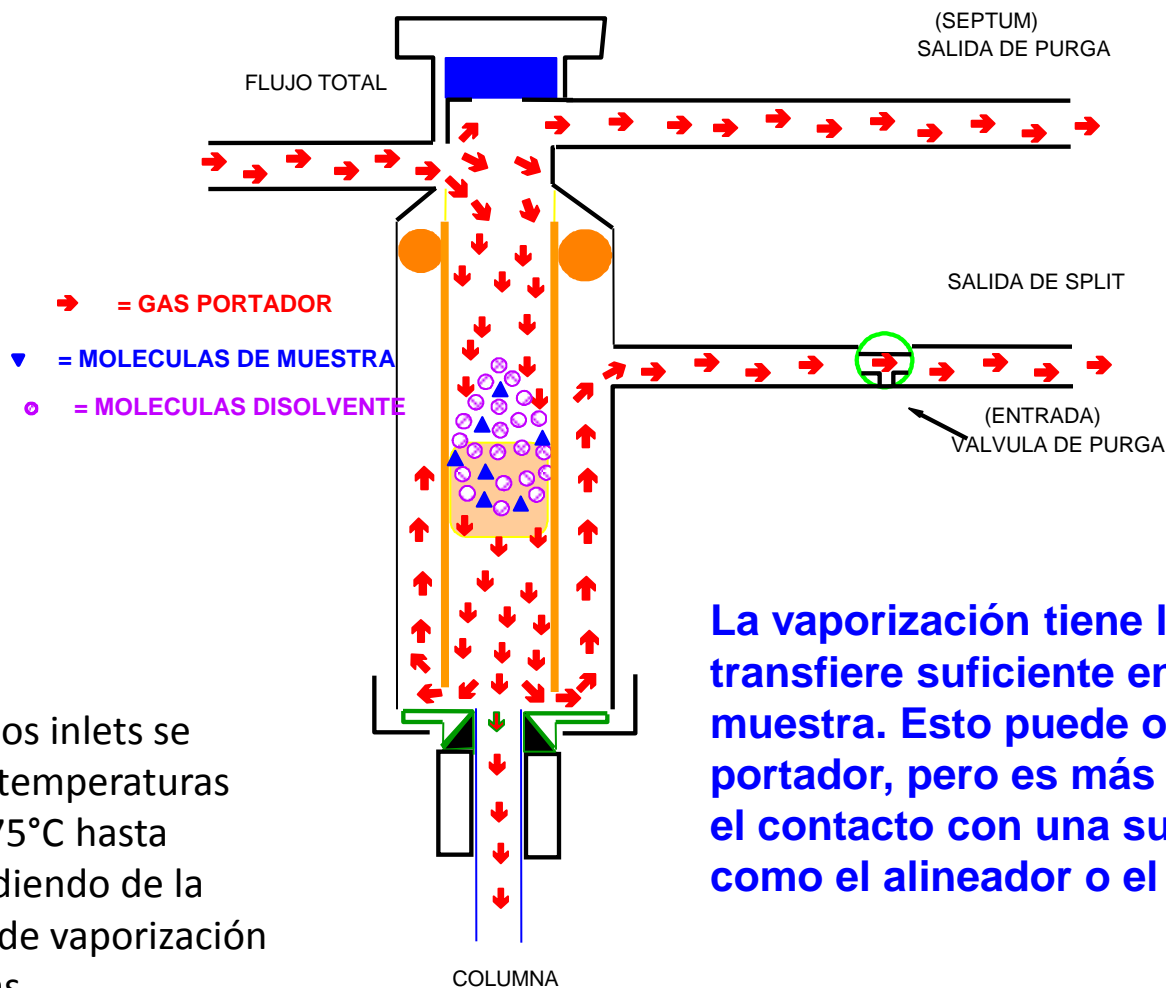
# Diagrama de flujo "Split" (con división): Pre-Inyección



# Diagrama de flujo "Split": Inyección de muestra



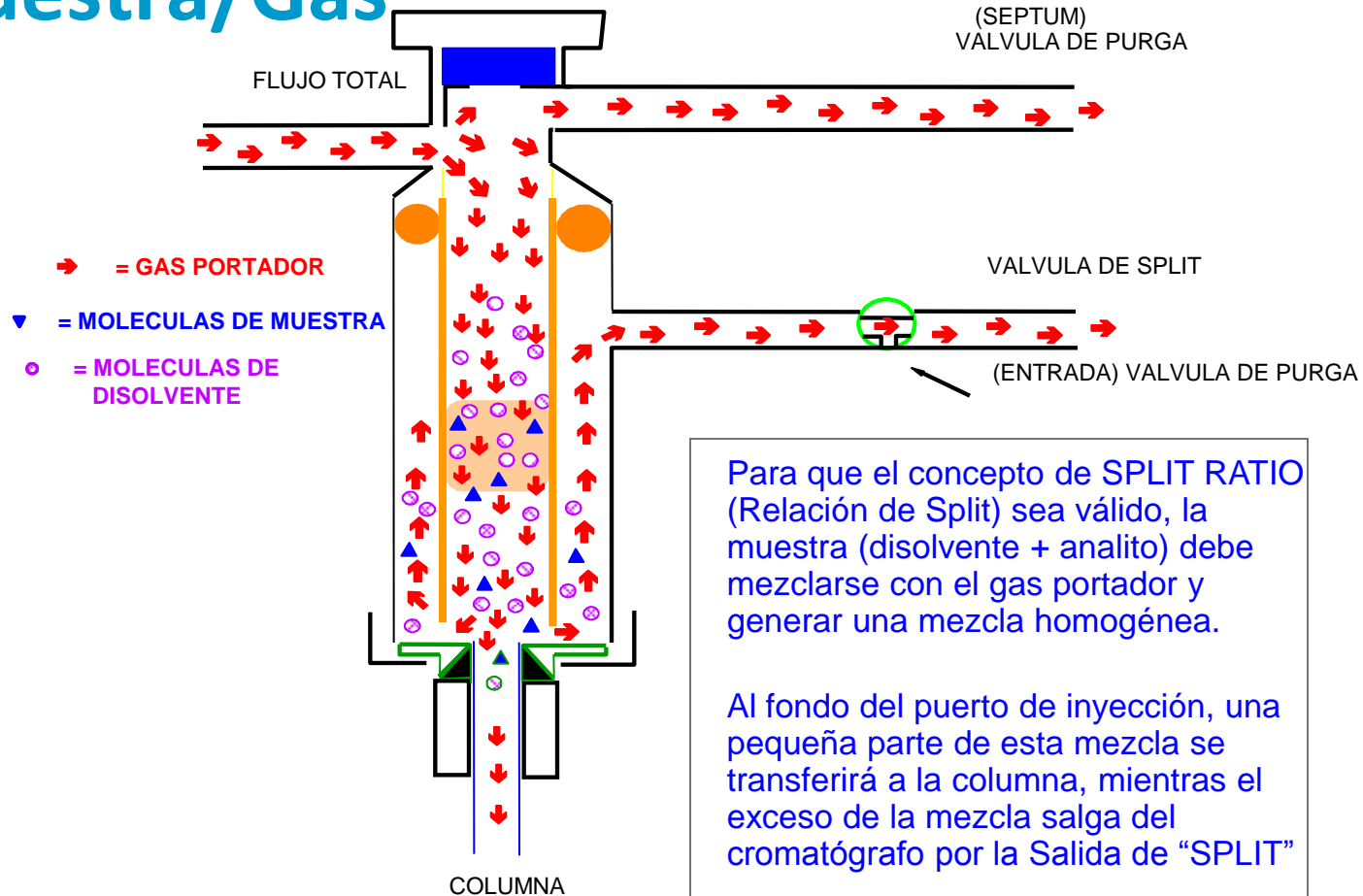
# Diagrama de flujo “split”: Vaporización de la muestra



Típicamente los inlets se mantienen a temperaturas elevadas (>175°C hasta 350°C dependiendo de la temperatura de vaporización de la muestras

La vaporización tiene lugar cuando se transfiere suficiente energía térmica a la muestra. Esto puede ocurrir en el gas portador, pero es más probable durante el contacto con una superficie sólida, como el alineador o el medio de mezcla.

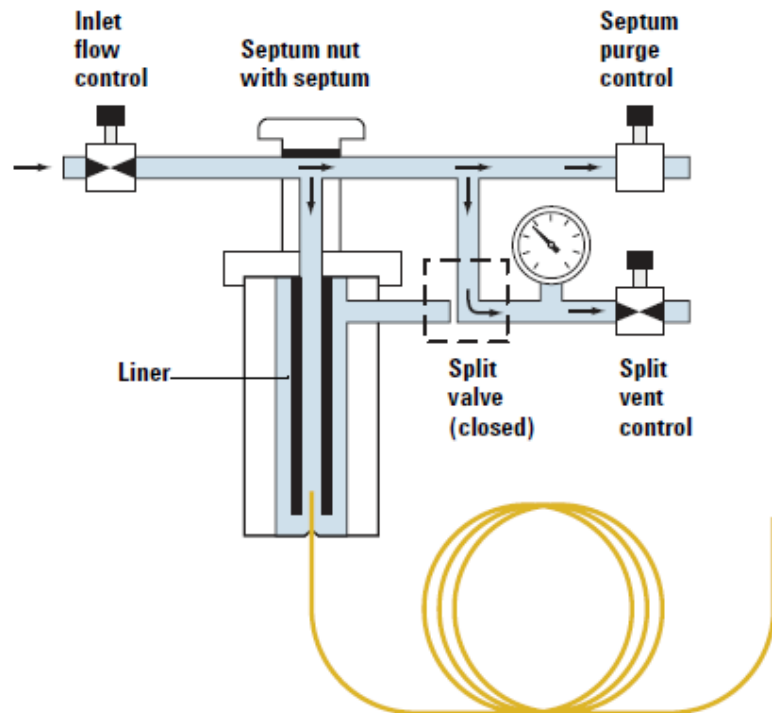
# Diagrama de flujo “split”: Mezcla Muestra/Gas



# Splitless: Sin división de flujo

## 2 etapas:

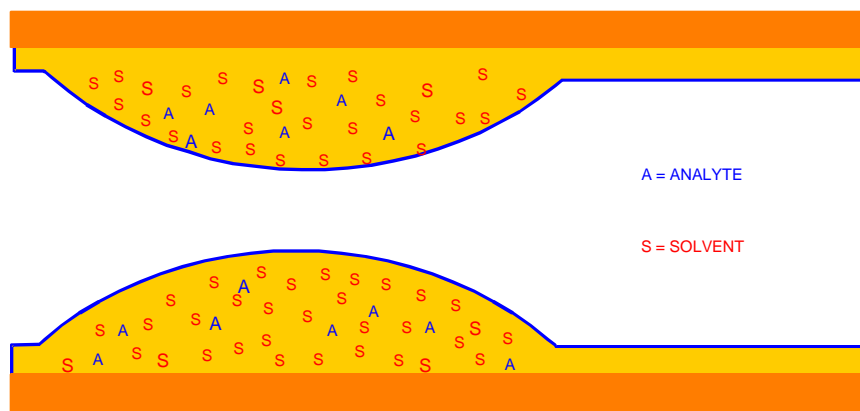
- La válvula de purga está cerrada durante la inyección (no hay flujo en la válvula de split)
- En un tiempo específico después de la inyección, la válvula de purga se abre para eliminar vapores remanentes en el inlet.



# Splitless Injection

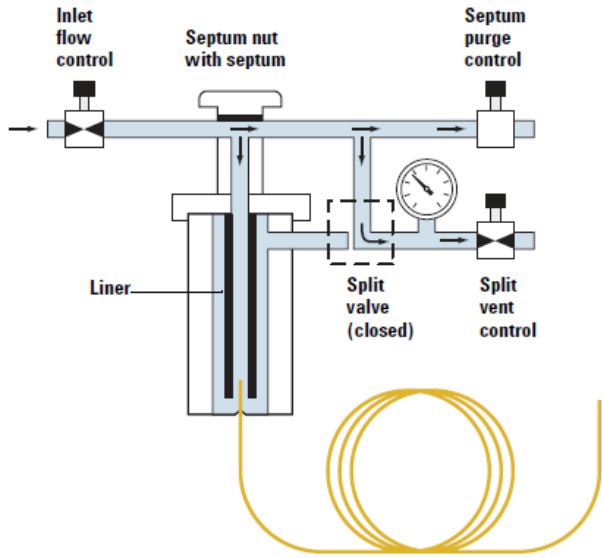
## Solvent Effect:

Initial oven temperature is maintained below the boiling point of the solvent causing the solvent to condense at the head of the column "swelling" the stationary phase and trapping the analyte.



SOLVENT	BOILING POINT ( °C)	INITIAL OVEN TEMP ( °C)
DICHLOROMETHANE	40	10-30
CHLOROFORM	61	25-50
CARBON DISULFIDE	46	10-35
DIETHYL ETHER	35	10-25
PENTANE	36	10-25
HEXANE	69	40-60
ISO-OCTANE	99	70-90

# Liner



Volumen del liner normalmente menor de 900 microlitros. Si el volumen de expansión del disolvente excede este volumen tendremos problemas de reproducibilidad.



# Expansión de disolventes comunes

- Injection Temperature 250 C.
- Column Head Pressure 13 psi.

<u>Solvent</u>	<u>Density</u>	<u>Mol. Wt.</u>	<u>Expansion</u>
Isooctane	0.69	114	139:1
Hexane	0.66	86	176:1
Pentane	0.62	72	197:1
Ethyl Acetate	0.90	88	235:1
Chloroform	1.48	119	286:1
Methylene Chloride	1.33	85	360:1
Methanol	0.79	32	567:1
Water	1.00	18	1277:1

# Cálculo del volumen de expansión

$$\text{Solvent Vapor Volume} = 22,400 \times A \times B \times C \times I$$

**A** = solvent density/solvent molecular weight

**B** =  $15 / (15 + \text{column headpressure [in psi]})$

**C** =  $(\text{Injection Port Temperature}[\text{°C}] + 273) / 273$

**I** = liquid injection volume [ $\mu\text{L}$ ]

## Example

1  $\mu\text{L}$  of water injected at 250 °C under 15 psi headpressure

$$22,400 \times 1/18 \times 15/30 \times 523/273 \times 1 = 1,192 \mu\text{L vapor}$$

# Solvent Vapor Volume Calculator

The screenshot shows the 'Solvent Vapor Volume Calculator' window. At the top, it displays 'Approximate vapor volume (ul): 1021 ul' and an 'Overload' indicator with three lights (two green, one red) and '103%'. Below this is a progress bar. The main interface is divided into several sections: 'Injection Volume (ul)' with a slider and a numeric input of 1.0; 'Inlet Temp (C)' with a slider and a numeric input of 175; 'Inlet Pressure' with a slider and a numeric input of 14.6; 'Pressure Units' with radio buttons for kPa, psi (selected), and bar; 'Solvent Properties' with a dropdown menu set to 'Water', showing 'Boiling Pt (C): 100', 'Denisty (g/cm3): 0.998', and 'Mol Wt. (amu): 18.02'; and 'Injection Liner' with a dropdown menu set to '19251-60540 strai...' and 'Volume (ul): 990'. There are also buttons for 'Print', 'Help', 'OK', and 'Edit Liner list'. A 'Capacity limits (%)' section shows 75 and 100.

**Solvent Vapor Volume Calculator**

Approximate vapor volume (ul): **1021 ul**

Overload: **103%**

Injection Volume (ul): **1.0**

Inlet Temp (C): **175**

Inlet Pressure: **14.6**

Pressure Units:  kPa  psi  bar

Solvent Properties: **Water**

Boiling Pt (C): 100  
Denisty (g/cm3): 0.998  
Mol Wt. (amu): 18.02

Solvents

Injection Liner: **19251-60540 strai...** Volume (ul): **990**

Capacity limits (%): 75 100

Print Help OK Edit Liner list

<http://www.chem.agilent.com/en-US/Support/Downloads/Utilities/Pages/GcPressureFlow.aspx>

# Nuevo Inyector Multimodo para muestras con alto contenido en matriz

- Capacidad de programación de temperatura

- Flexibilidad en los volúmenes de inyección

*Análisis de muestras termolábiles y mínima discriminación en la inyección para compuestos con alto peso molecular*

- Mayor sensibilidad en inyecciones de gran volumen

- Disminuye pasos de preparación de muestra

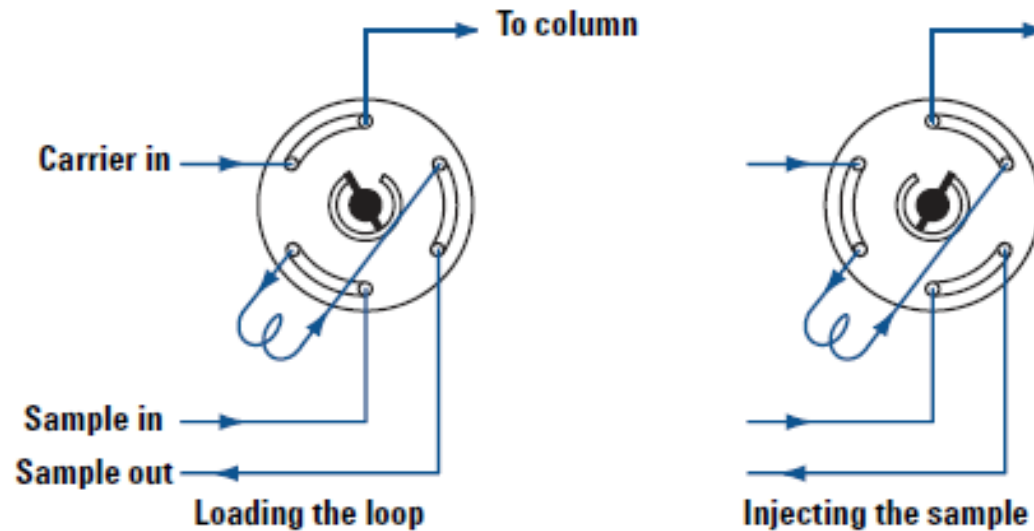
*Mayor productividad*



# -Inyección de gases mediante válvulas

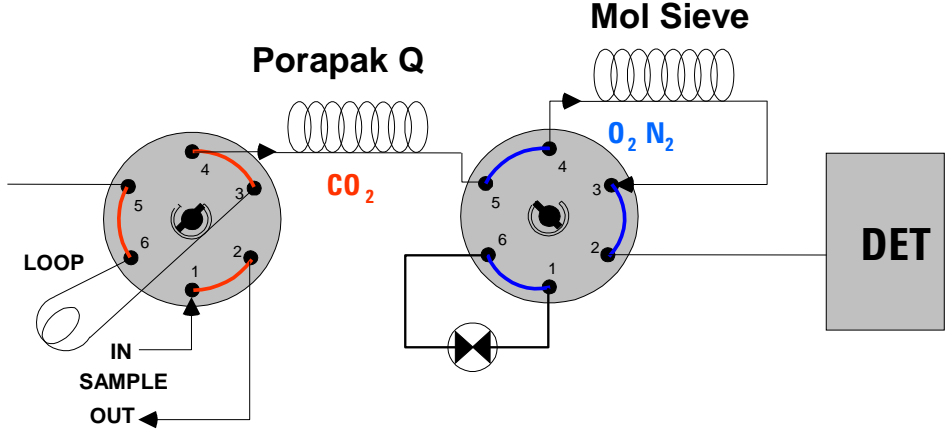
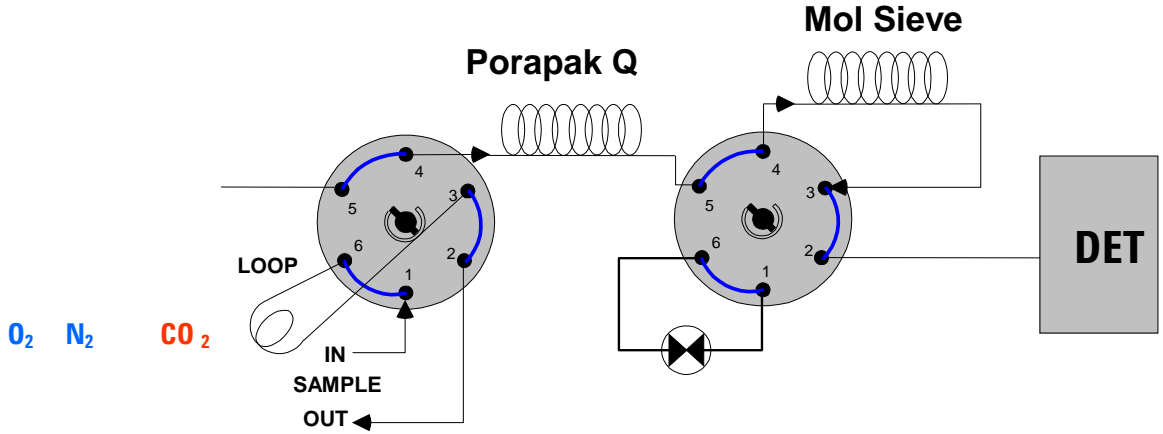
-llenado del loop

-giro de la válvula e inyección



# Ejemplo válvulas

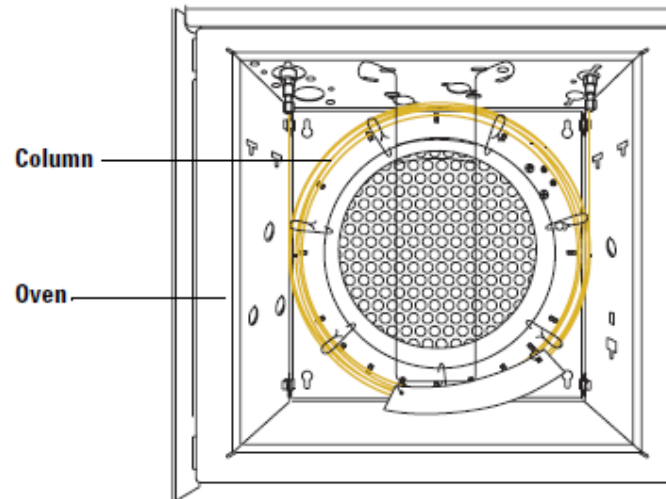
## Column Isolation



### 3) La columna

La columna es dónde tiene lugar la separación.

Está insertada en el horno cromatográfico dónde controlamos la temperatura.



# Separación de los componentes

La separación de la mezcla en componentes individuales tiene lugar en la columna.

Existen muchos tipos de columnas disponibles.

La elección depende de la naturaleza de la mezcla y el tipo de información deseada.



# Como una columna consigue separar los diferentes componentes

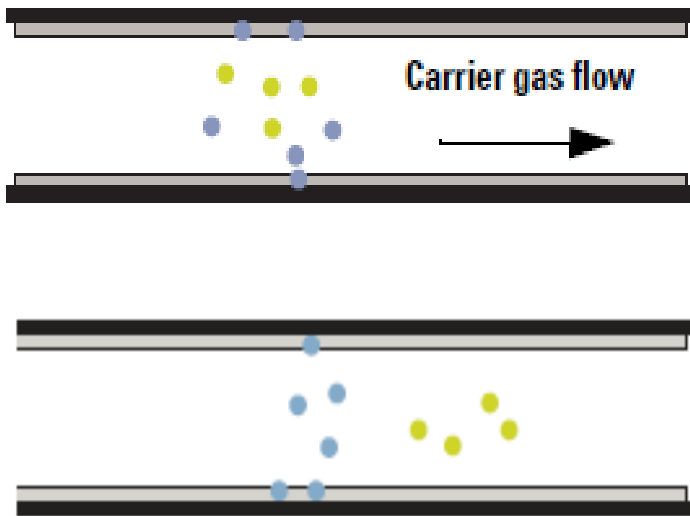
-Columna sin fase estacionaria, tubo vacío

-La muestra se ha movido hacia la derecha debido al flujo del gas portador

-Se ha ensanchado

-Sigue mezclado

## -Columna con fase estacionaria



-La fase estacionaria utilizada retiene (disuelve) los puntos azules

-Los puntos azules se distribuyen entre la fase estacionaria y el gas portador

-El gas portador empuja ambas moléculas hacia el final de la columna

-La muestra se separa en 2 picos

# Principios básicos de la cromatografía

- Un componente se divide entre la fase gas y la fase estacionaria dependiendo de la relativa atracción por las 2 fases
- La atracción puede ser por **solubilidad, volatilidad, polaridad, interacciones química específicas** o cualquier otra propiedad que diferencie un componente de otro.
- El componente se mueve a través de la columna a una velocidad menor que la de la fase móvil. La fuerza de su atracción con la fase estacionaria determinará cuanto menos
- Si diferentes componentes tienen diferentes atracciones serán separados en el tiempo

# Tipos de columnas

## 1) Columnas capilares

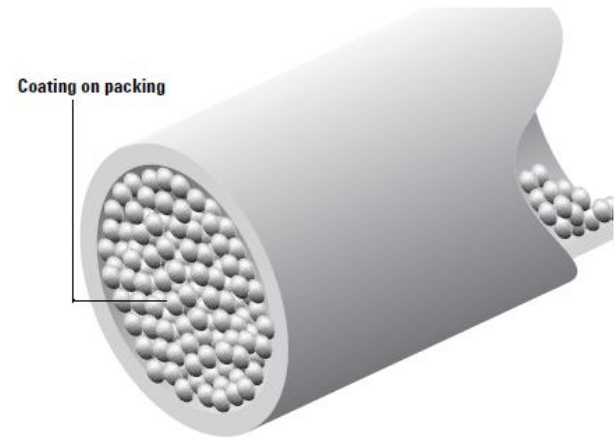
Coating on inside surface



- Es un tubo abierto con la fase estacionaria que recubre la superficie interna. El tubo suele estar hecho de sílice fundida y recubierto de polimida
- Diámetro interno entre 0,1 y 0,5 mm
- Longitud típica de 30 metros ( las hay de 10, de 60, de 100, etc)
- Producen picos muy estrechos. Esto permite la separación de mezclas muy complejas. Por ejemplo, un fuel de automovil puede tener de 400 a 500 picos
- Requieren menos muestra y menos flujos que las columnas empacadas.

## 2) Columnas empacadas

- fase estacionaria empacada en la columna
- suelen ser de metal o de vidrio
- diametros mucho mayores que las capilares,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{8}$  pulgadas
- Más capacidad de muestra
- Ofrecen menos eficacia y menos resolución que las capilares
- En desuso



# Características de la columna

El objetivo de la columna es producir picos estrechos y bien separados de una mezcla multi-componente

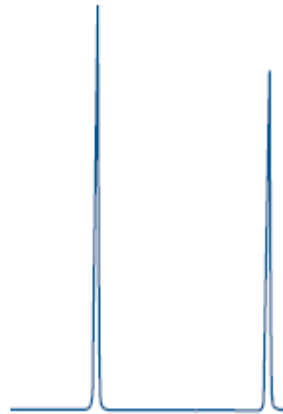
-Eficiencia de la columna( $N$ , número de platos teóricos)

-Cuanto más eficiente es la columna más estrechos son los picos que genera

-La eficiencia es determinada por: **la construcción de la columna** (cuanto menos diametro y fase estacionaria más fina más eficiente)



Low efficiency



High efficiency

**El flujo de gas portador**

# -Rangos de flujos óptimos para mantener la eficiencia

Type	Diameter	Carrier flow rate, mL/min		
		Hydrogen	Helium	Nitrogen
Packed	1/8-inch od	30	30	20
Packed	1/4-inch od	60	60	50
Capillary	0.05 mm id	0.2 to 0.5	0.1 to 0.3	0.02 to 0.1
Capillary	0.1mm id	0.3 to 1.0	0.2 to 0.5	0.05 to 0.2
Capillary	0.2 mm id	0.7 to 1.7	0.5 to 1.2	0.2 to 0.5
Capillary	0.25 mm id	1.2 to 2.5	0.7 to 1.7	0.3 to 0.6
Capillary	0.32 mm id	2 to 4	1.2 to 2.5	0.4 to 1.0
Capillary	0.53 mm id	5 to 10	3 to 7	1.3 to 2.6

## Resolución de la columna

Una columna de alta resolución separa los picos hasta la línea de base. Esto es más fácil si los picos son estrechos.

Cuanto más larga es la columna más resolutive es. La resolución de la columna es proporcional a la raíz cuadrada de la longitud de la columna. Es decir si doblamos el tamaño de la columna obtenemos un 40% más de resolución pero el coste de esta es el doble y el análisis durará el doble.

## Selectividad de la columna:

Como de bien la columna es capaz de separar 2 componentes que tienen el mismo punto de ebullición. Si la columna tiene baja selectividad los componentes eluirán a la vez.



# Fases estacionarias más usadas:

-Polímeros de polisiloxanos: ej: HP-5

separa compuestos apolares a moderadamente polares ( Boiling Point Columns)

-Polietilenglicol: Columnas WAX

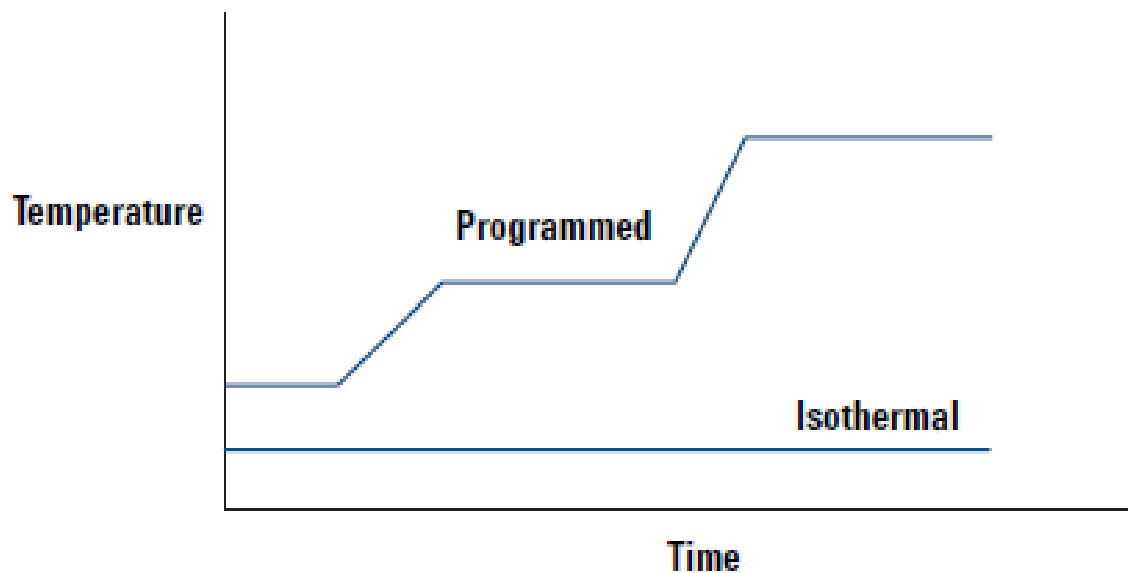
Separa compuestos polares, ácidos, alcoholes etc..( Polarity column)

-Columnas PLOT: Columnas especiales para separar compuestos que son gases a temperatura ambiente

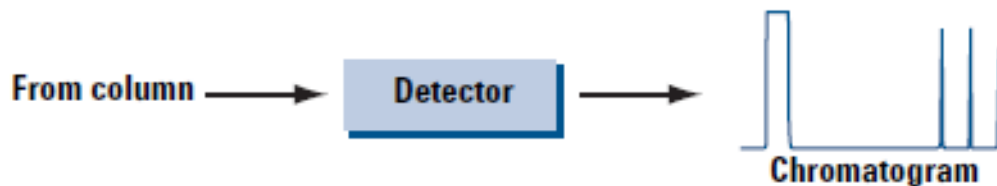


# Temperatura de la columna

- La columna tiene una temperatura mínima ( por debajo solido) y máxima ( por encima, punto de ebullición o degradación)
- La separación depende mucho de la temperatura de la columna. Se hacen rampas de  $T^a$  para acelerar el análisis.



## 4) El detector



Principios de los detectores:

- Producen una señal eléctrica estable ( línea de base) cuando el gas portador puro está en el detector
- Producen una señal diferente cuando diferentes analitos pasan por el detector

# Detectores

Los más usados:

- Detector de conductividad térmica o TCD
- Detector de ionización de llama o FID
- Detector de captura de electrones o ECD
- Detector Nitrógeno Fósforo o NPD
- Detector Fotométrico de llama o FPD
- Detector de Masas o MSD

# Características generales de un detector

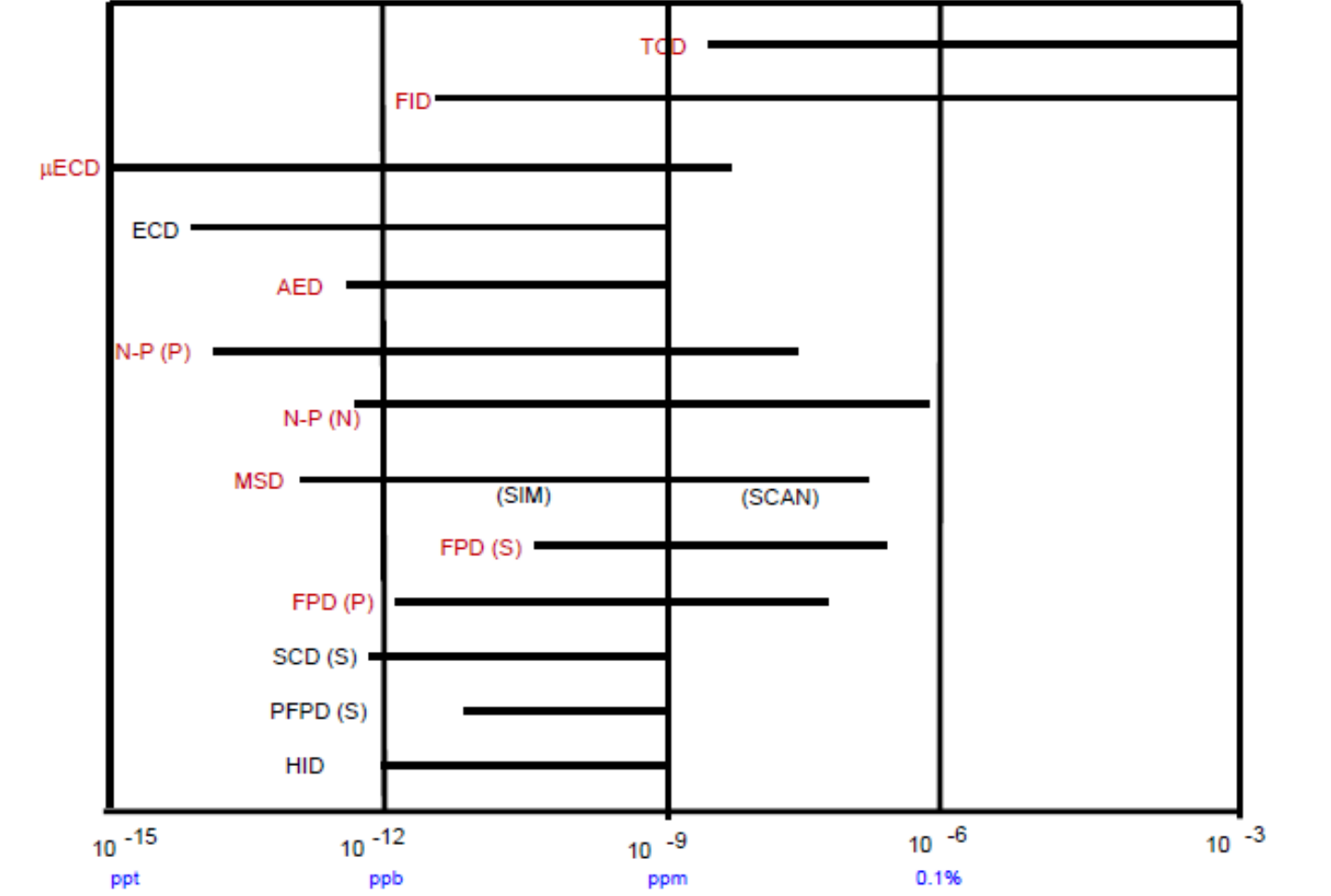
-**Sensibilidad:** la respuesta por cantidad de muestra.

-**Selectividad:** Qué tipo de compuestos darán una respuesta en el detector,

Detectores selectivos y detectores no selectivos

-**Rango dinámico:** El rango de concentraciones en el cual el detector es capaz de dar una buena cuantificación

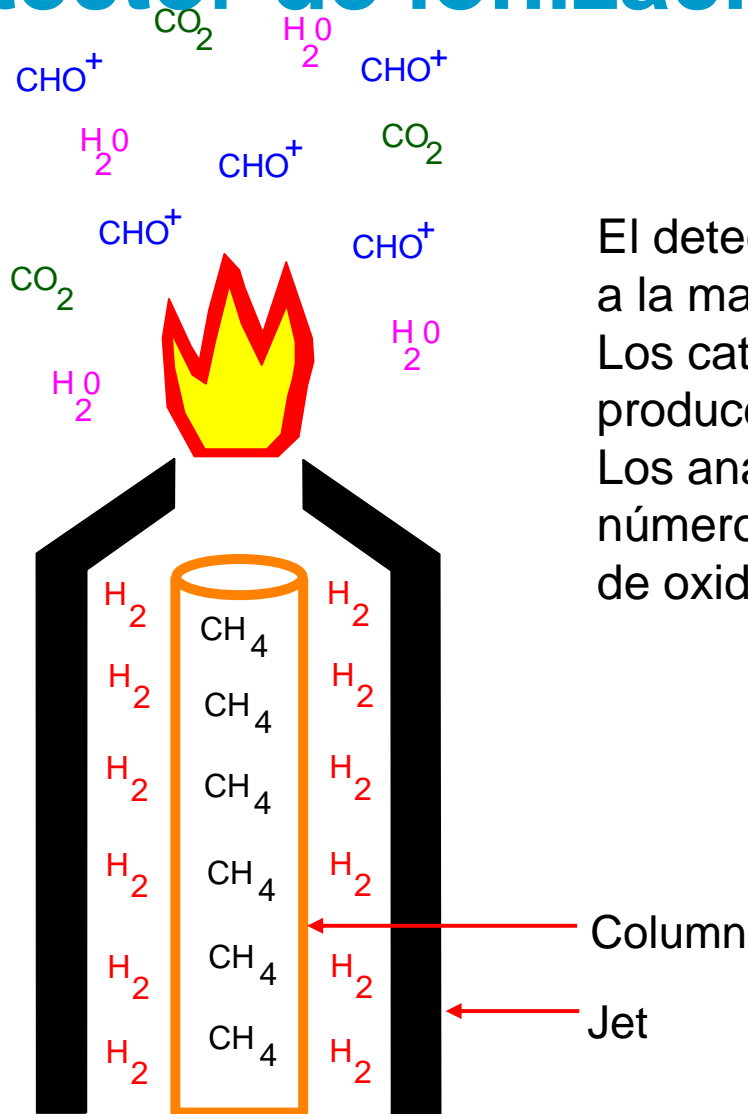
# Rangos de operación



# Condiciones operativas para los detectores

Detector	Muestras típicas	Rango sensibilidad	<u>Vel. Flujo gas (ml/min.)</u>		
			Portador + Hidrógeno	Aux.	
FID	Hidrocarburos	10-100 pg 10 ppb-99%	20-60	30-40	200-500
TCD	Cualquier otra que gas portador	5- 100 ng 10 ppm-100%	15-30	n.a	n.a.
ECD	Organohalógenos Disolventes clorinados & pesticidas	0.05-1 pg 50 ppt-1 ppm	30-60	n.a.	n.a.
NPD	Organonitrógeno & Organofósforo	0.1-10 pg	20-40	1-5	70-100

# Detector de ionización de llama

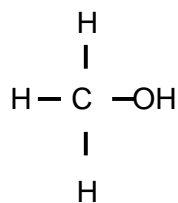
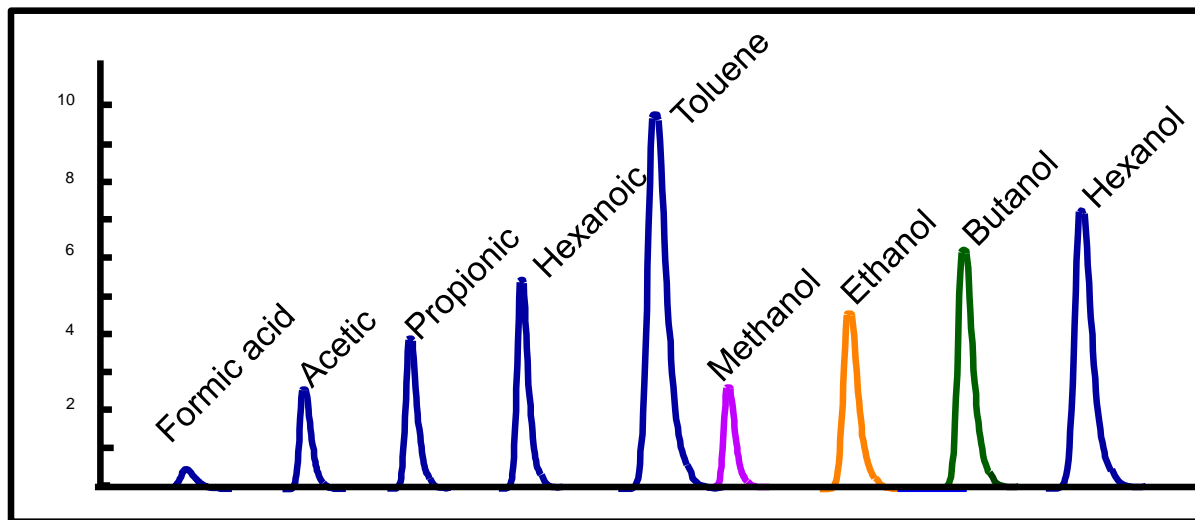


El detector FID es un detector sensible a la masa y destruye ésta. Los cationes generados en la llama producen la señal del detector. Los analitos que tienen el mayor número de carbonos de bajo estado de oxidación producen la mayor señal.

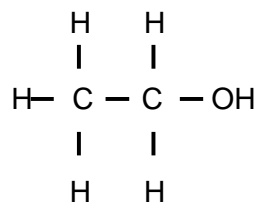


# Respuesta del FID

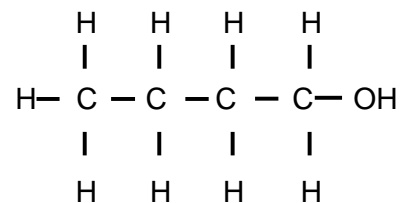
Respuesta  
relativa  
(por  
peso.)



Metanol



Etanol

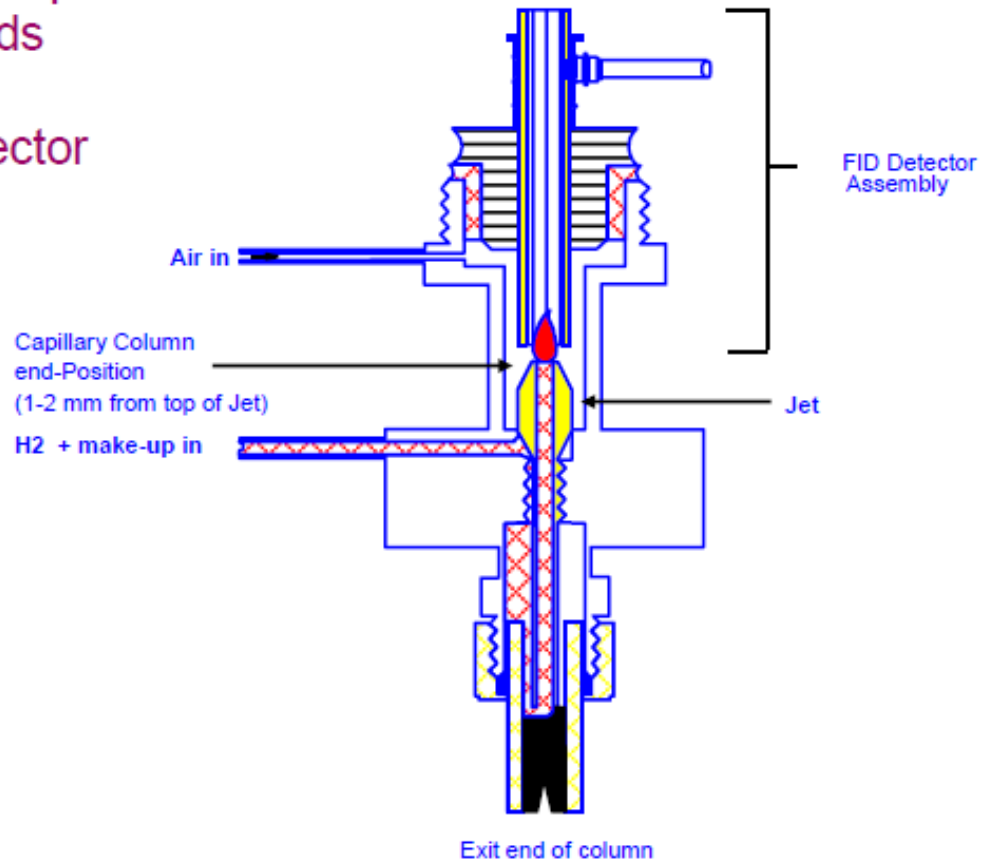


Butanol

La respuesta es proporcional al número de enlaces carbono-hidrógeno.

Nearly universal response to organic compounds

Most popular detector

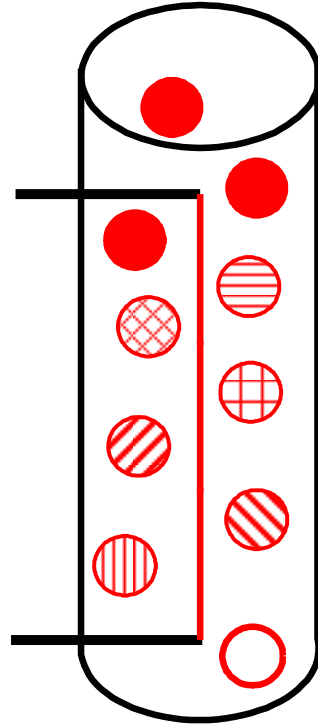


# Aplicaciones típicas de un FID

- Hidrocarburos: Gasolina, Keroseno, impurezas en disolventes
- Compuestos Aromáticos, ALcoholes
- FAME's, perfil de acidos grasos
- etc.....

Es el detector más utilizado

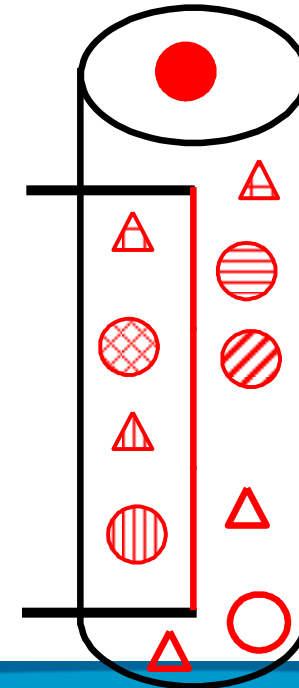
# Detector de Conductividad Térmica



**El TCD es un detector no destructivo**

**El filamento caliente se enfría mediante el flujo del gas portador.**

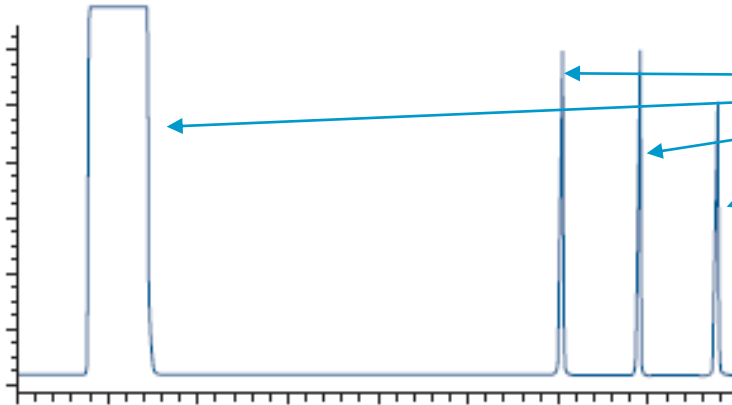
**FLUJO**



**Cuando el gas portador está contaminado con la muestra, el filamento se calienta y produce una señal.**

# Interpretando Cromatogramas

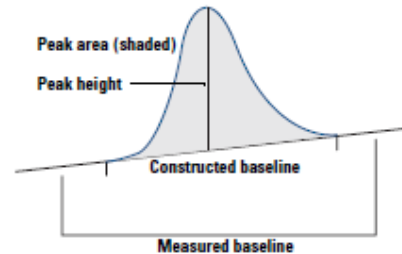
Cromatograma típico:



Cada pico representa un compuesto

Obtenemos la siguiente información:

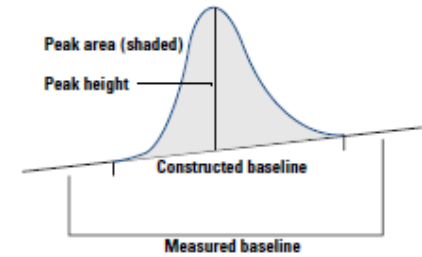
- tiempo de retención
- Area o Altura del pico



# Identificación de picos

- tiempo de retención: es característico de un compuesto en unas condiciones dadas, con un método cromatográfico determinado.
- la información de la muestra limita la posibilidad de compuestos
- Especialmente útil para cuantificación, más que para desconocidos ( aunque hay estrategias de identificación, masas)
- Detectores selectivos (ECD, NPD etc ) o espectrometría de masas

# Cuantificación



-Cuantificamos con el area o con la altura

**-Cuantificación por %:** Calculamos el % de cada uno de los picos respecto al total. Usos en control de calidad o de procesos pero no es útil si queremos la concentración absoluta

**-Cuantificación mediante calibración externa con patrones**

**-Cuantificación con uso de estándar interno y calibración.**

# INTRODUCCION A LA ESPECTROMETRIA DE MASAS ACOPLAMIENTO GC/MS

- La espectrometría de masas es una técnica analítica muy potente utilizada para:
- Identificar compuestos desconocidos.
  - Cuantificar compuestos conocidos.
  - “Elucidar la estructura química de las moléculas”.



6850/MSD



5975E GC/MSD



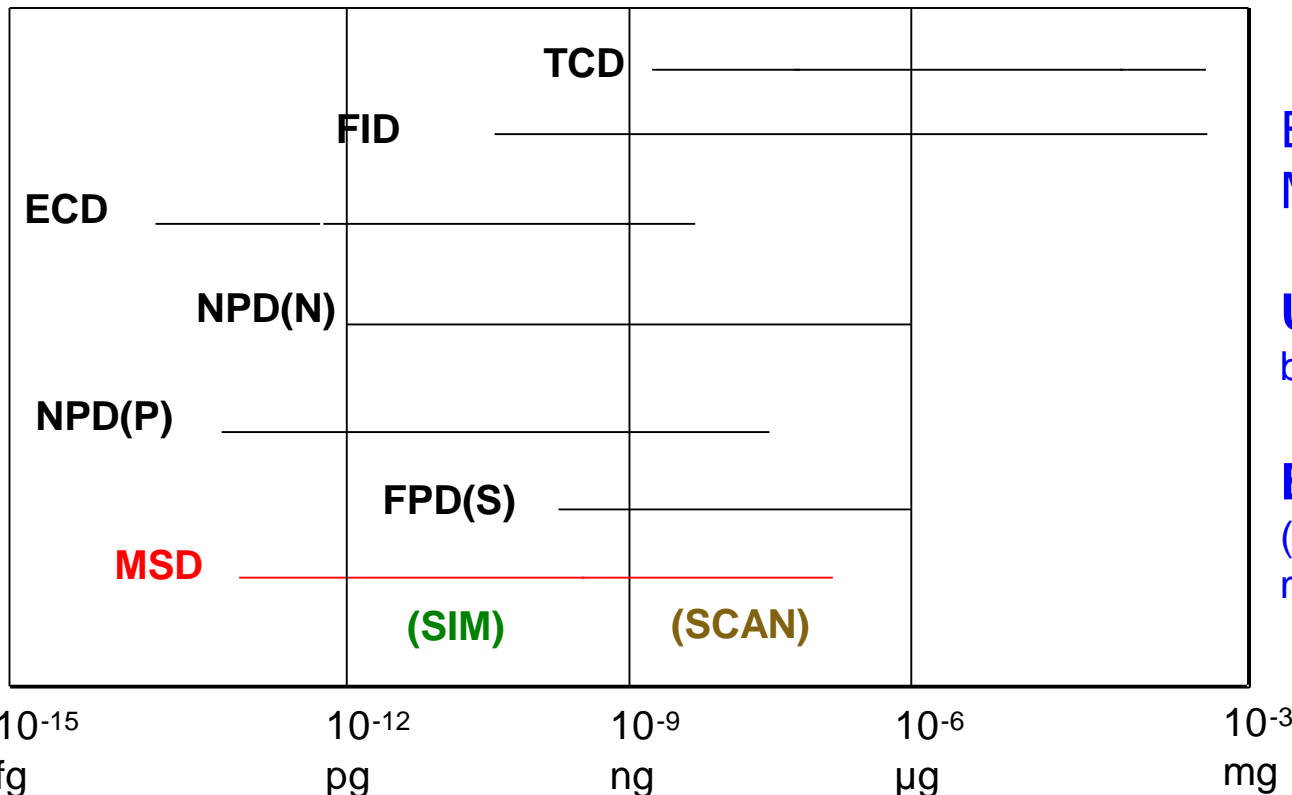
5975 MSD



7000 MSMS



# Comparación Detectores de Cromatografía de Gases



El Detector Selectivo de Masas (MSD) es a la vez:

**Universal** (trabajando con barridos completos - modo SCAN)

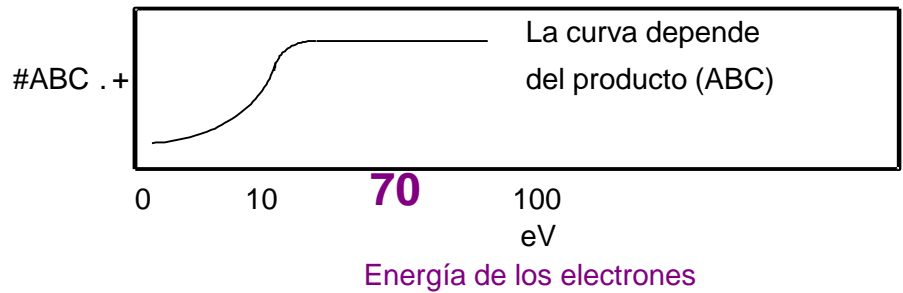
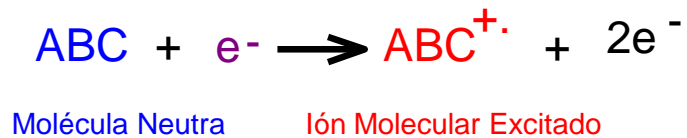
**Específico y muy sensible** (trabajando con iones selectivos - modo SIM)

1ppb = 1 pg / µl

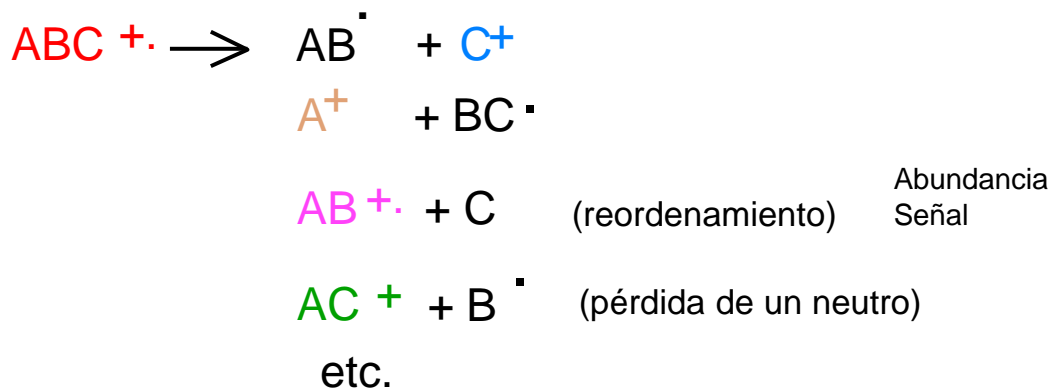
1ppm = 1 ng / µl

# Proceso de Ionización por Impacto Electrónico (EI)

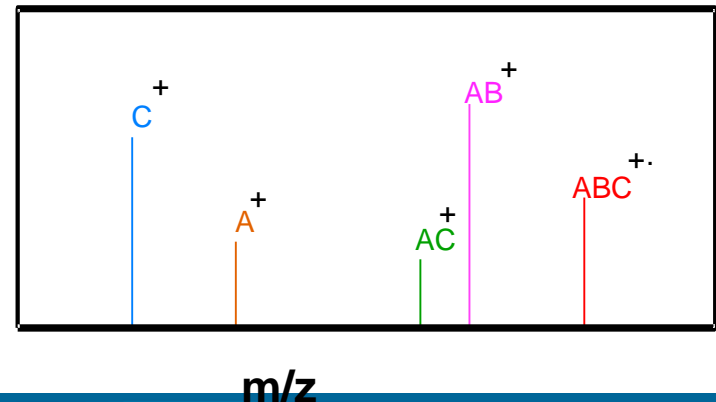
## Ionización:



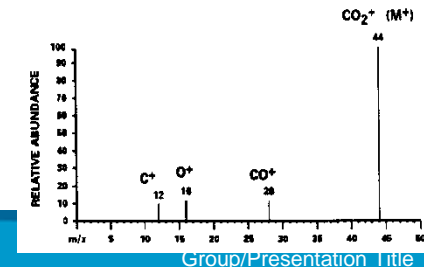
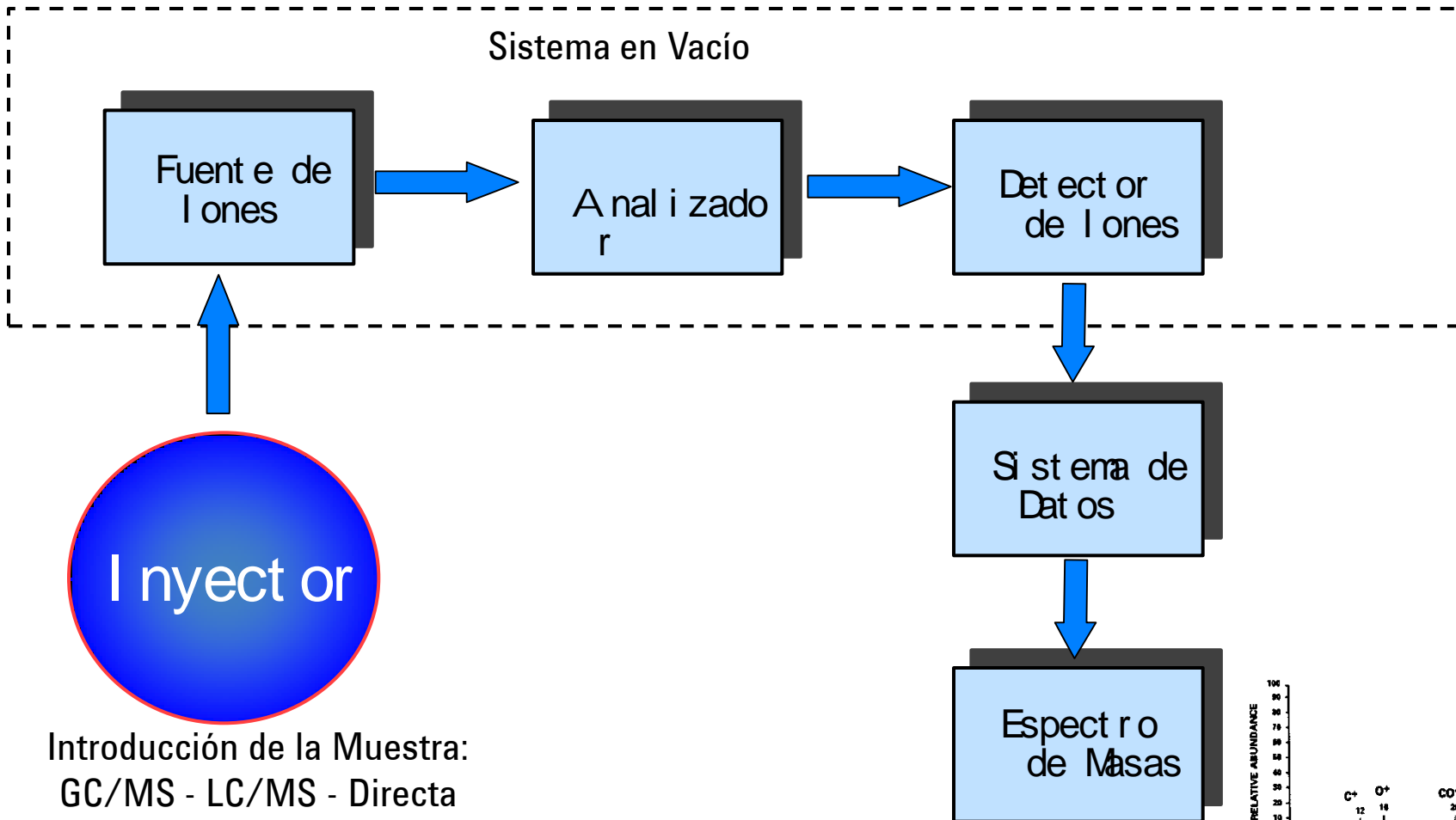
## Fragmentación:



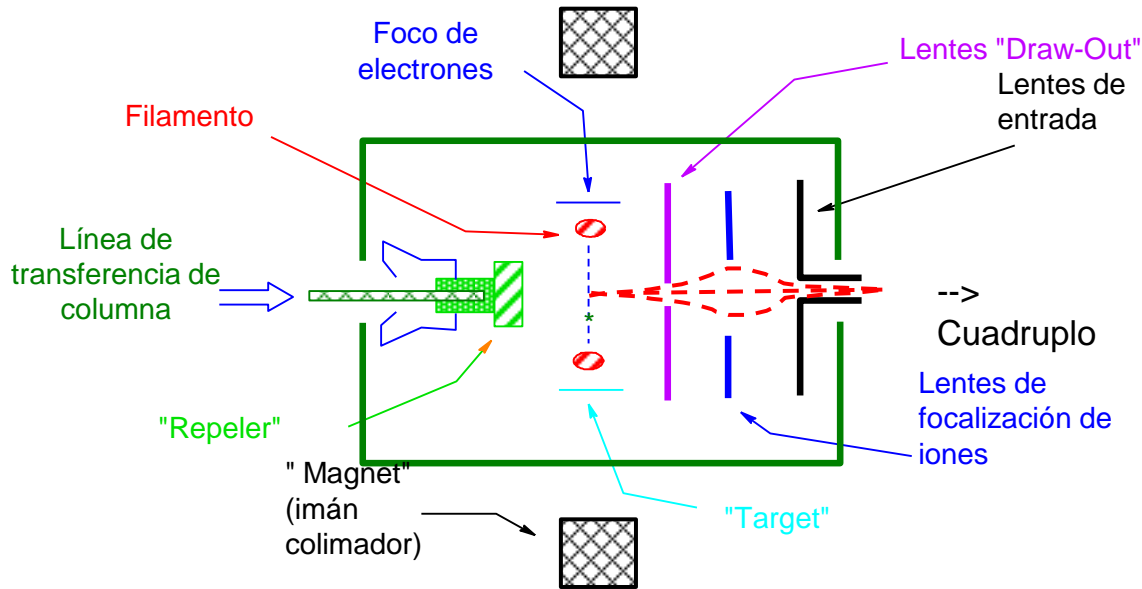
Espectro de Masas



# Diagrama de un Espectrómetro de Masas



# Componentes Fuente de Iones



**Filamento:** Proporciona electrones para la ionización

**Foco de electrones:** "Empuja" los electrones hacia fuente de iones

**Target:** "Atrae" los electrones ionizantes hacia la fuente

**Magnet:** Controla la forma del haz de electrones ionizantes

**Repeller:** "Empuja" los iones formados fuera de la fuente

**Lentes "Draw-Out":**

"Arrastra" a los iones fuera de la fuente

Actúa como apertura de entrada al juego de lentes de focalización

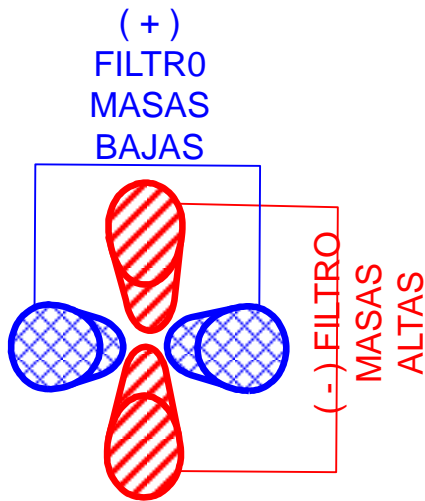
**Lentes de focalización de iones:**

Focaliza los iones hacia las lentes de entrada

**Lentes de entrada**

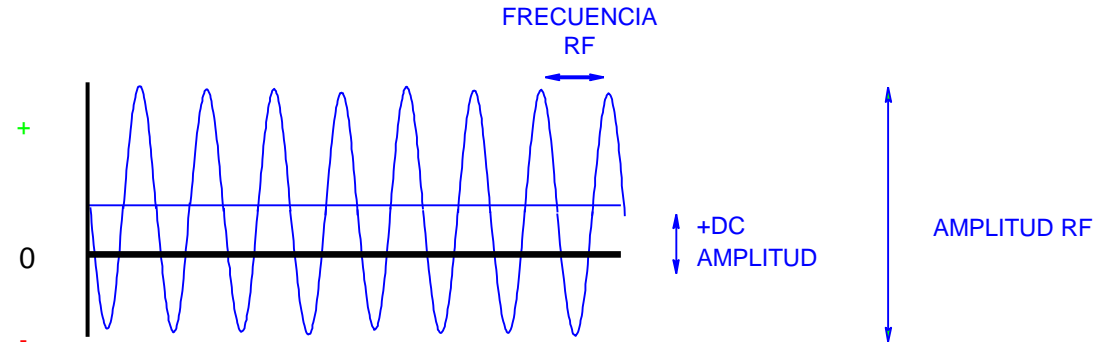
Focaliza los iones hacia el campo del cuadrupolo

# Analizador-Filtro de Masas



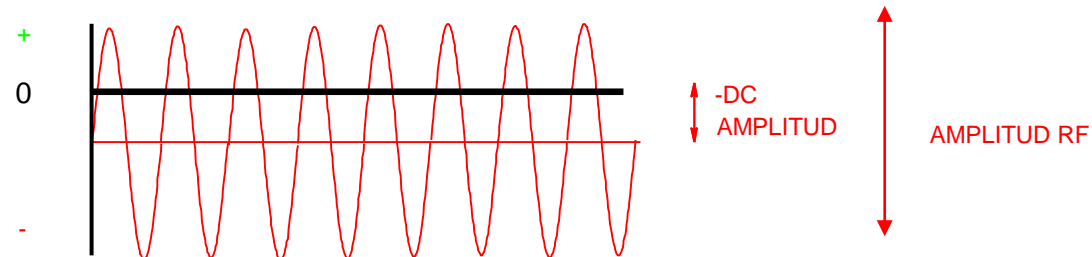
2 pares de electrodos Hiperbólicos ("rods") a los que se aplica una componente de corriente alterna y otra de continua de igual magnitud pero de signo opuesto

## ELECTRODOS POSITIVOS



Los voltajes aplicados en ambos pares de electrodos son iguales en magnitud pero de signo opuesto. La magnitud del potencial DC controla la masa seleccionada

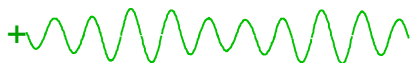
## ELECTRODOS NEGATIVOS



# Filtrado de Masas

## FILTRADO DE MASAS SELECCIONADAS

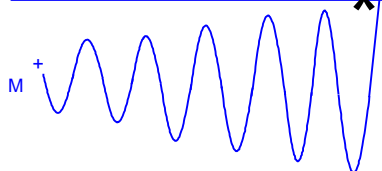
ELECTRODO POSITIVO



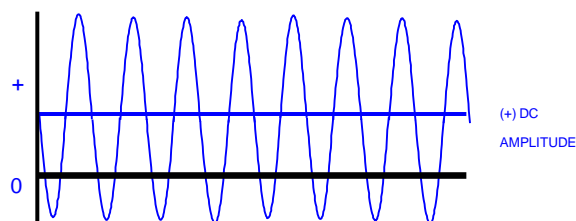
Los iones con una  $m/z$  adecuada oscilan entre los electrodos pero sin llegar a chocar con ellos

## FILTRADO DE MASAS PEQUEÑAS

ELECTRODO POSITIVO



POSITIVE RODS POTENTIAL



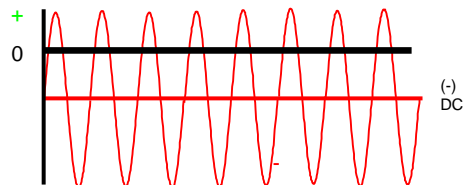
Los iones con una  $m/z$  demasiado baja "resuenan" entre los electrodos positivos, desarrollando una amplitud creciente. Esta amplitud de oscilación va aumentando hasta que es lo suficientemente grande para colisionar con el electrodo positivo

## FILTRADO DE MASAS ALTAS

ELECTRODO NEGATIVO



NEGATIVE RODS POTENTIAL

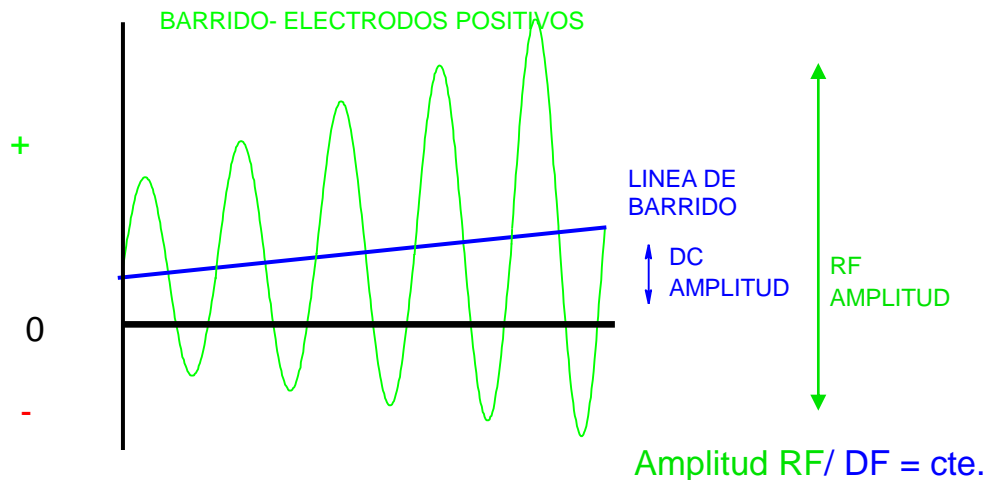


AMPLITUDE

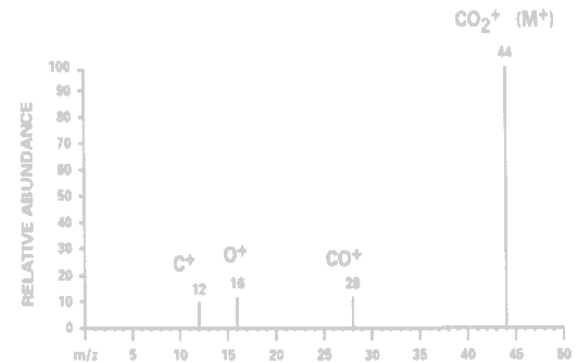
Los iones con  $m/z$  excesiva desarrollan demasiado momento y no pueden ser controlados por el campo eléctrico oscilante colisionando con el electrodo negativo

# Barrido de Masas (modo "SCAN") con Cuadrupolo

Para barrer un rango de masas, los potenciales de DC y RF aplicados al cuadrupolo han de ser variados, para variar las masas que son filtradas. Esto se efectúa con una rampa del potencial de DC mientras se mantiene la misma proporción RF/DC. La relación entre los potenciales RF y DC es la llamada LINEA DE BARRIDO.

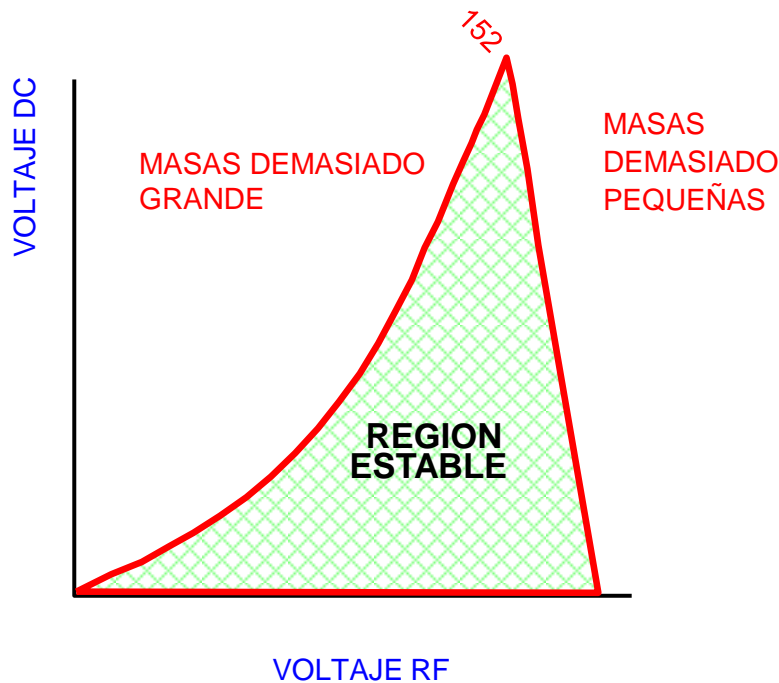
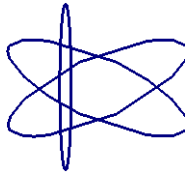


## TRABAJO EN MODO SCAN

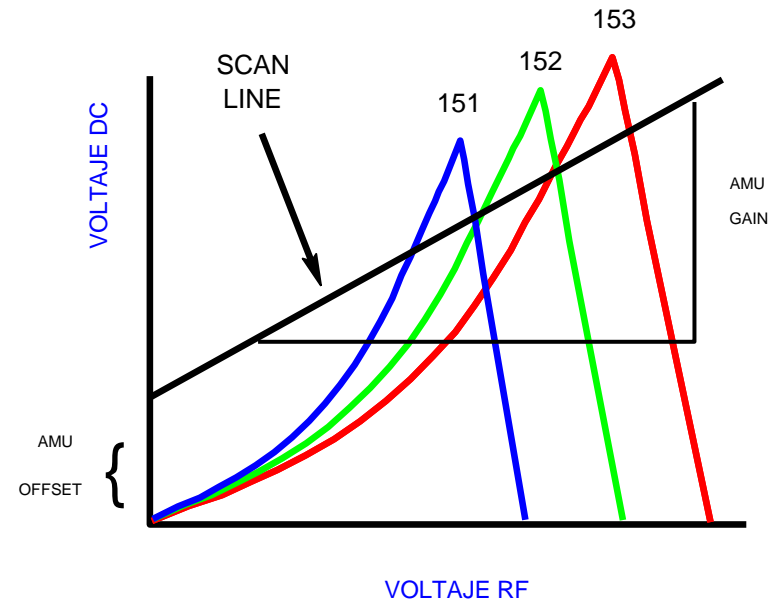


La magnitud del potencial DC controla la masa seleccionada, el SCAN LINE determina la resolución de masas. Ambas variables son calibradas durante el proceso de sintonizado "tuning".

# Diagramas de Estabilidad de Mathieu



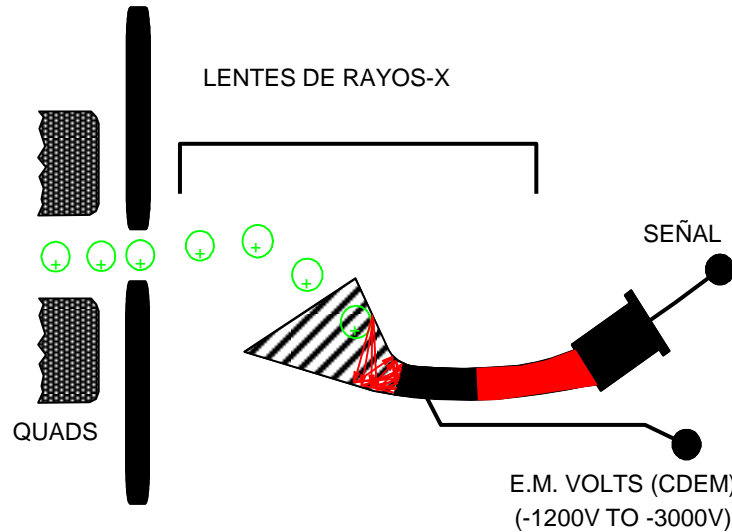
## RESOLUCION DE MASAS EN CUADRUPOLO



RESOLUCION DE MASAS se ajusta a través del AMU GAIN (pendiente) y del AMU OFFSET (intercepción).



# Detector de Iones: Electromultiplicador



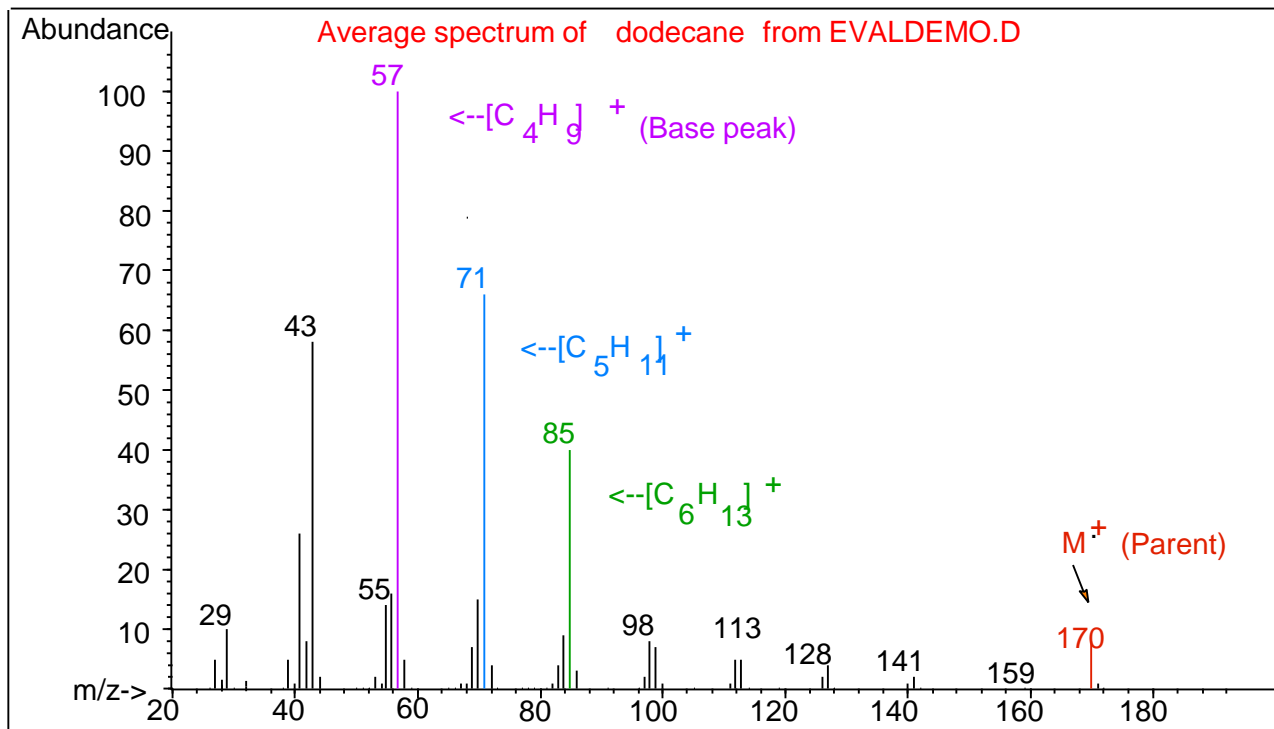
Los multiplicadores son capaces de aumentar la corriente por un factor de 1,000,000 pero el rango de trabajo típico es de 100,000.

El tamaño de la señal (y ruido) es función del voltaje del EM, cuanto mayor es el voltaje mayor es la señal.

El EM tiene un tiempo de vida finito. Este tiempo de vida es función de la corriente de salida, cuanto mayor es ésta, menor es el tiempo de vida del EM.

# Espectro de Masas

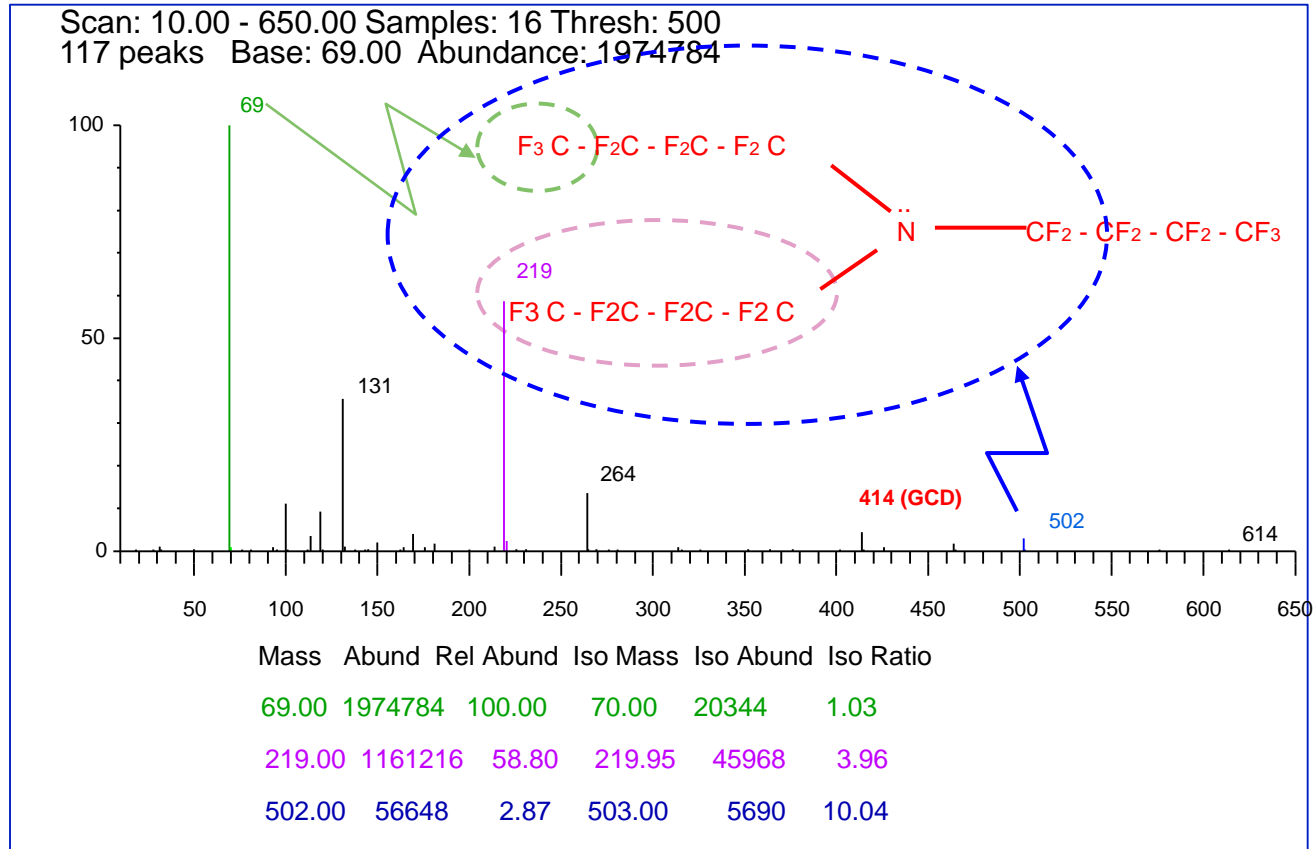
Dodecano : C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> (M=170)



- Ión Molecular (M<sup>+</sup>): pérdida de un electrón
- Pico Base: ión más abundante del espectro

# Sintonizado con PFTBA

## Espectro Perfluorotributylamine (PFTBA)



# ¿Qué es un espectro EI clásico?

**Metil estearato (C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>) M<sup>+</sup> = 298**  
**ión M+1<sup>+</sup> = 299**

Contribución isotópica del carbono:

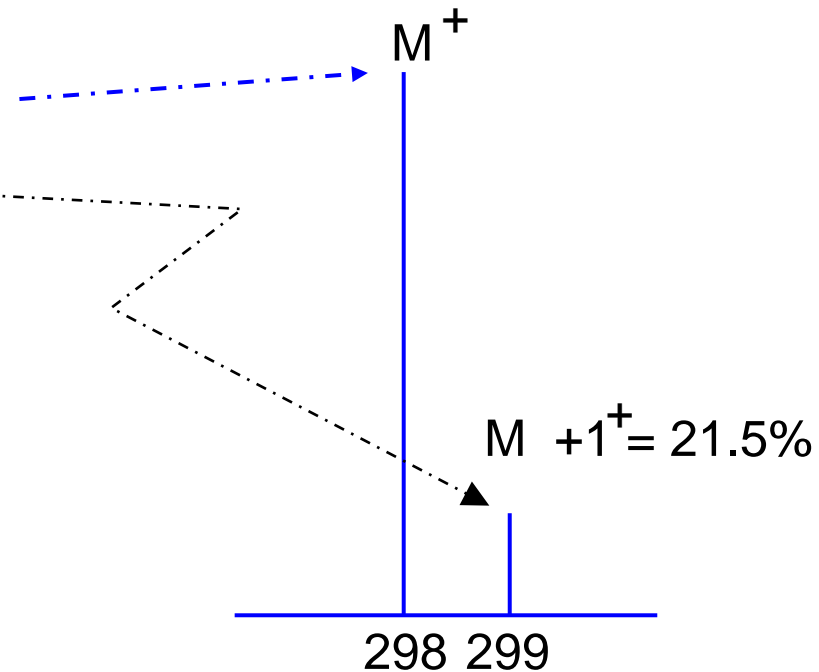
C19 x 1.1% de C<sup>13</sup> = 20.9%

Contribución isotópica del deuterio:

H38 x 0.015% de D = 0.6%

**Contribución isotópica total = 21.5%**

Los espectros clásicos de EI deben proporcionar picos isotópicos con relaciones respecto al ion molecular muy cercanas a los valores teóricos.



# Ionización Química Positiva (PCI)

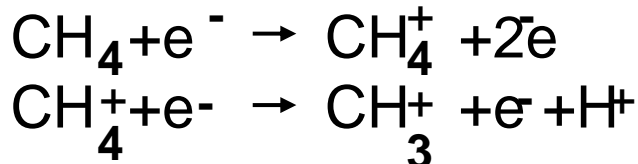
- Forma **iones a partir del “gas reactivo”** por bombardeo con electrones.
- Los iones del gas reactivo sufren reacciones con moléculas de la muestra produciéndose iones de la misma.
- La ionización química (CI) es **mucho más suave que la ionización por impacto electrónico (EI)**, por lo que se **produce menos fragmentación**.
- El **gas reactivo más común es el metano**, que produce iones con prácticamente cualquier molécula de muestra.
- Otros gases reactivos (isobutano, amoníaco) son más selectivos y producen incluso menos fragmentación.
- Presión de la fuente ~ 0.2 Torr.
- Los límites de detección son generalmente elevados debido al fondo del gas reactivo (metano).
- Es el método más frecuentemente utilizado para determinar pesos moleculares de compuestos.
- Con **metano se forma: M+1, M+29; M+41. Muy útil para asegurar M.**
- Con amoníaco se suele formar el M+1 y el M+18. Es muy selectivo (aminas).
- Con isobutano sólo suele obtenerse el M+1.

# ¿Qué es un Espectro CI clásico?

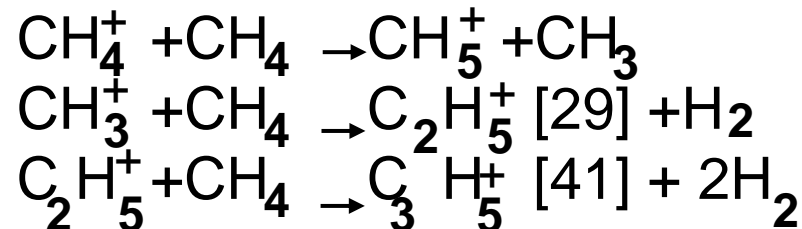
Ionización del fenobarbital [M/z-232] empleando CH<sub>4</sub> como gas reactante

## Formación Iones Reactivos

Primaria



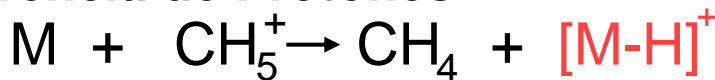
Secundaria



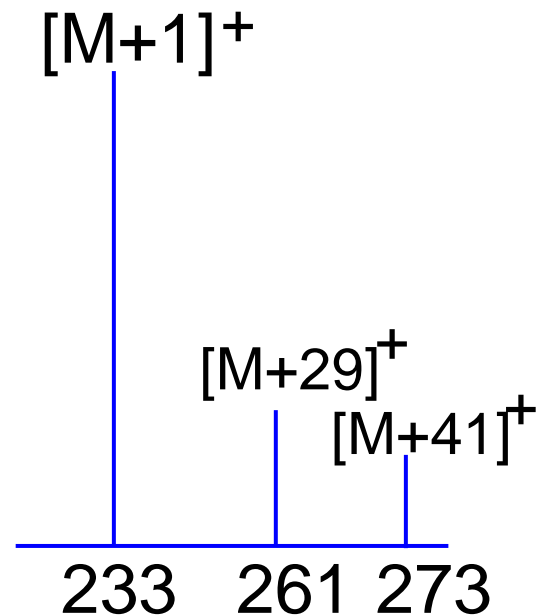
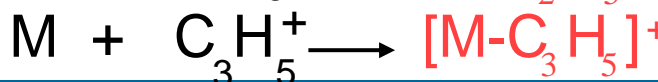
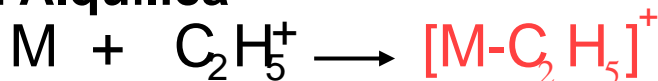
## Reacciones Analito-Gas Reactivo

Las moléculas neutras de muestras reaccionan con iones secundarios del gas reactante para formar aductos

### Transferencia de Protones



### Adición Alquílica

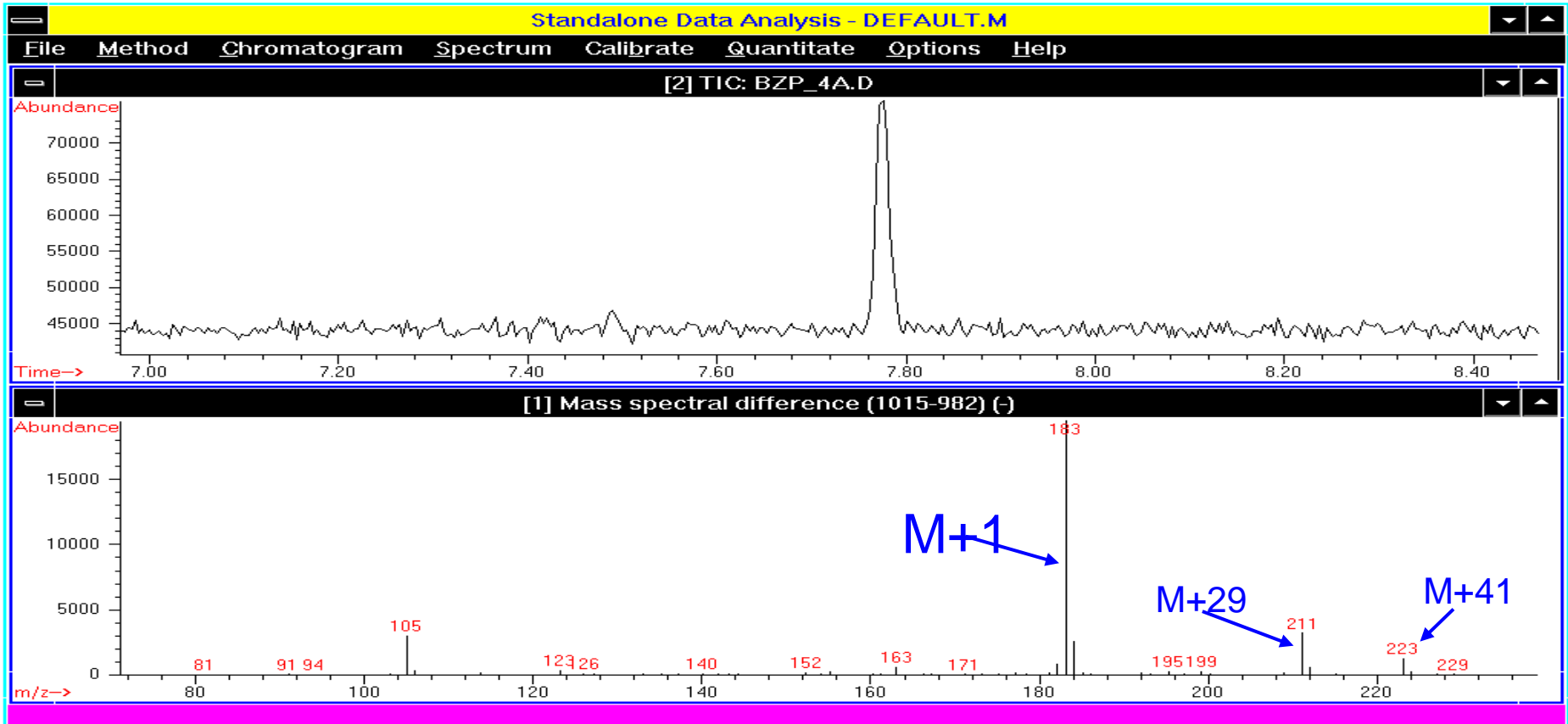


$$m/z = M + 1$$

$$m/z = M + 29$$

$$m/z = M + 41$$

# 100 pg de Benzofenona PCI en Modo SCAN

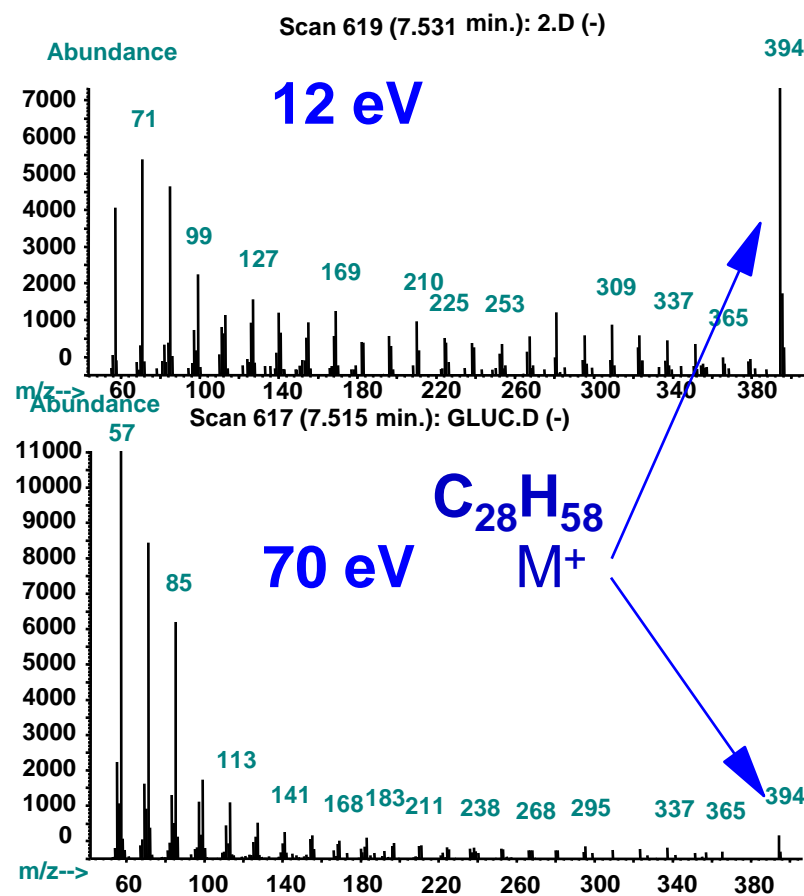


La PCI facilita la detección del ión molecular

# Voltaje de Ionización Variable (5-240 eV)

## Beneficios:

- Los voltajes pequeños proporcionan una menor fragmentación general y por otro lado incrementan el ion molecular en relación a la ionización estándar a 70eV.
- Los voltajes pequeños proporcionan ionización selectiva [ej...: aromáticos en alcanos].
- Los voltajes altos con CI son también posibles y proporcionan una mayor sensibilidad.



La reducción del eV facilita la localización del ion molecular





# Obtención de información

El proceso para conseguir el password es el siguiente:

Acuda a la página de Agilent. ([www.chem.agilent.com](http://www.chem.agilent.com))

Pinche en el botón de Register

Siga los pasos que le indique el navegador

Finalmente adquiera su clave de acceso (password)

Una vez tenga la clave de acceso:

Acuda a [www.chem.agilent.com](http://www.chem.agilent.com)

Luego:

Haga clic en Login

Introduzca su nombre y password

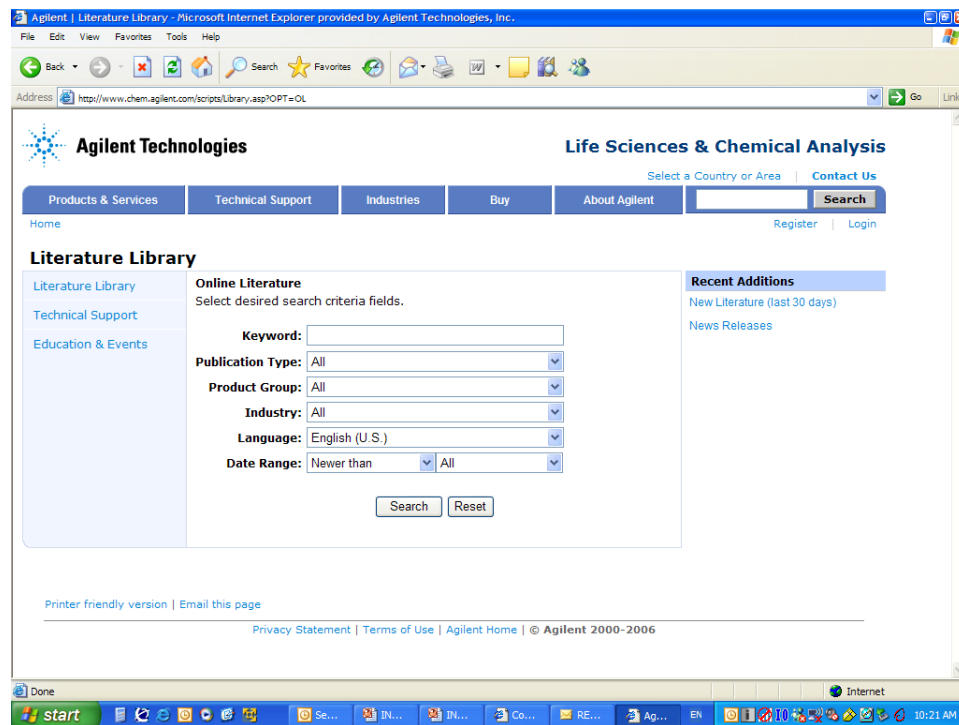
De nuevo en la pagina inicial entre en Literature Library – Online Literature

Una vez en Library introduzca un keyword (por ejemplo: PAH)

Introduzca un tipo de publicación (por ejemplo: Application)

Rellene el resto de campos si lo considera necesario

Haga clic en Search



The screenshot displays the Agilent Literature Library website. The browser window title is "Agilent | Literature Library - Microsoft Internet Explorer provided by Agilent Technologies, Inc.". The address bar shows the URL "http://www.chem.agilent.com/scripts/Library.asp?OPT=OL". The page features a navigation menu with "Products & Services", "Technical Support", "Industries", "Buy", "About Agilent", and a search box. The main content area is titled "Literature Library" and includes a sidebar with "Literature Library", "Technical Support", and "Education & Events". The "Online Literature" section prompts users to "Select desired search criteria fields." and provides input fields for "Keyword", "Publication Type" (set to "All"), "Product Group" (set to "All"), "Industry" (set to "All"), "Language" (set to "English (U.S.)"), and "Date Range" (set to "Newer than" and "All"). There are "Search" and "Reset" buttons at the bottom of the search criteria section. The footer includes links for "Printer friendly version" and "Email this page", along with "Privacy Statement", "Terms of Use", "Agilent Home", and "© Agilent 2000-2006".

# RESUMEN: Ventajas del acoplamiento GCMS

- Operación robusta
- Identificación y confirmación
- Sensibilidad y Especificidad
- Facilidad de Uso
- Tecnología asequible



1971



7000B GCMSMS



5975 GCMS

# ¡GRACIAS!

