



**5975E SQ**  
7820 GC



**5975C SQ**  
7890 GC



**5975T LTM SQ**



**220 IT**  
7890 GC

## Selección de detectores en cromatografía de gases masas



**240 IT**  
7890 GC



**7000 TQ**  
7890 GC



**7200 Q-TOF**  
7890 GC



# CROMATOGRAFÍA DE GASES 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”.

# Técnicas Analíticas Instrumentales

## Cromatografía

- GC – Compuestos no polares volátiles y semi-volátiles
- LC – Compuestos polares/moderadamente polares o compuestos termolábiles

## Detectores

- GC (detectores selectivos, FPD, NPD, ECD) – alta sensibilidad, especificidad pobre
- MS
  - SQ: alta fiabilidad en confirmación espectral, MDL limitado
  - Trampa: Máxima sensibilidad en SCAN, flexibilidad en los modos de Ionización.
  - QQQ: bajos límites de detección para compuestos target en matrices complejas (MRM)
  - TOF/Q-TOF: Espectro completo y exactitud de masa para screening

# Por qué este Mix de MS?

- Por qué un cuadrupolo?
- Por qué full scan vs SIM?
- Por qué una trampa de iones?
- Por qué un tiempo de vuelo?
- Por qué MS/MS?

- Ninguna tecnología es lo mejor en todo perfecto
- Rendimiento vs costes
- Cada tecnología tiene sus beneficios
- Según cambian los requerimientos del mercado, la tecnología va cambiando



# Algunas guías básicas en la selección de un analizador de MS

La elección correcta de un analizador depende de si el objetivo es “**BUSCAR DESCONOCIDOS**” o si es “**CONFIRMAR & MEDIR CONOCIDOS**”.

La elección correcta del analizador depende también de la **COMPLEJIDAD** de la **MATRIZ**.



## Cual es la solución de MS para...

Sólo análisis de target?

Scan o SIM o MS/MS

Análisis de desconocidos?

Scan MS Quad, Trampa o QTOF

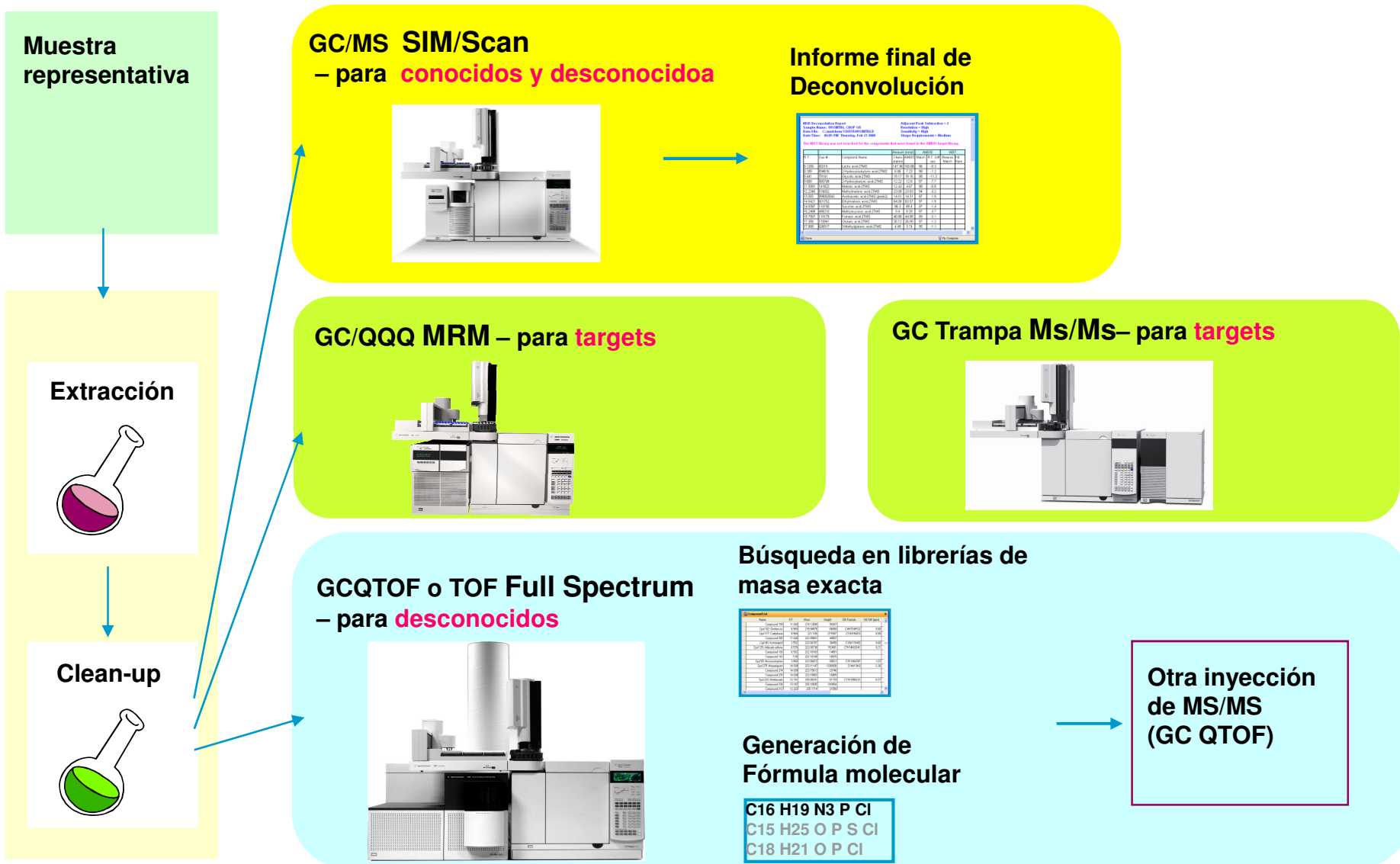
Cómo es la matriz?

Deconvolución o MS/MS

Cual es la preparación de muestra?

Backflush o MS/MS

# Flujo de trabajo: Screen, Confirmación y Cuantificación



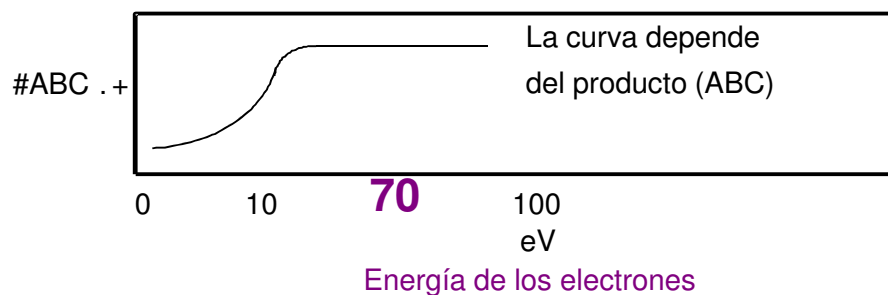
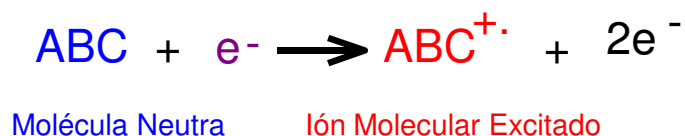
# FUENTES DE IONIZACIÓN EN CROMATOGRFÍA DE GASES MASAS



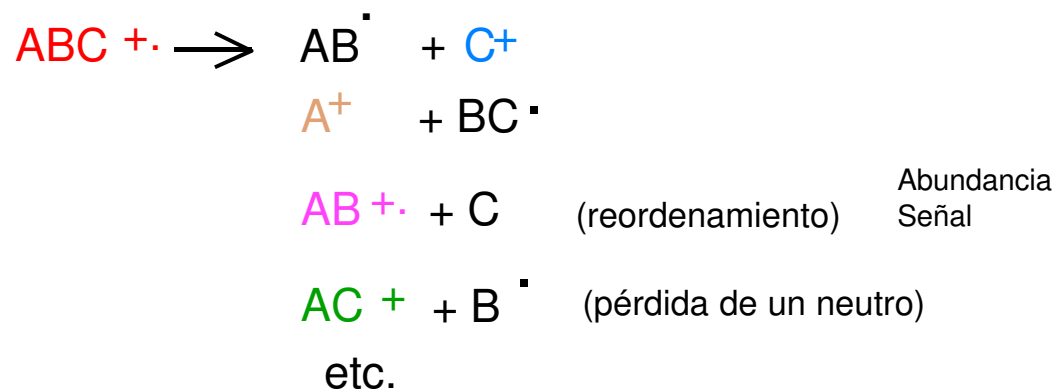


# Proceso de Ionización por Impacto Electrónico (EI)

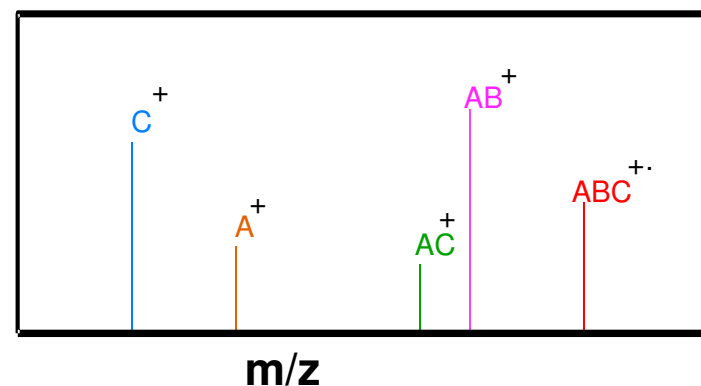
Ionización:



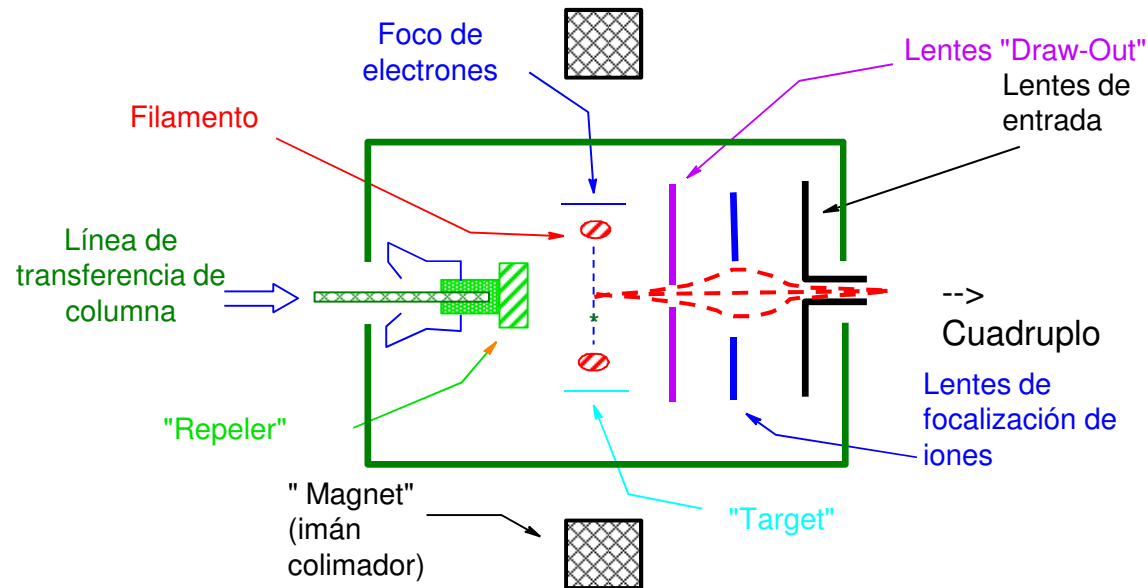
Fragmentación:



Espectro 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

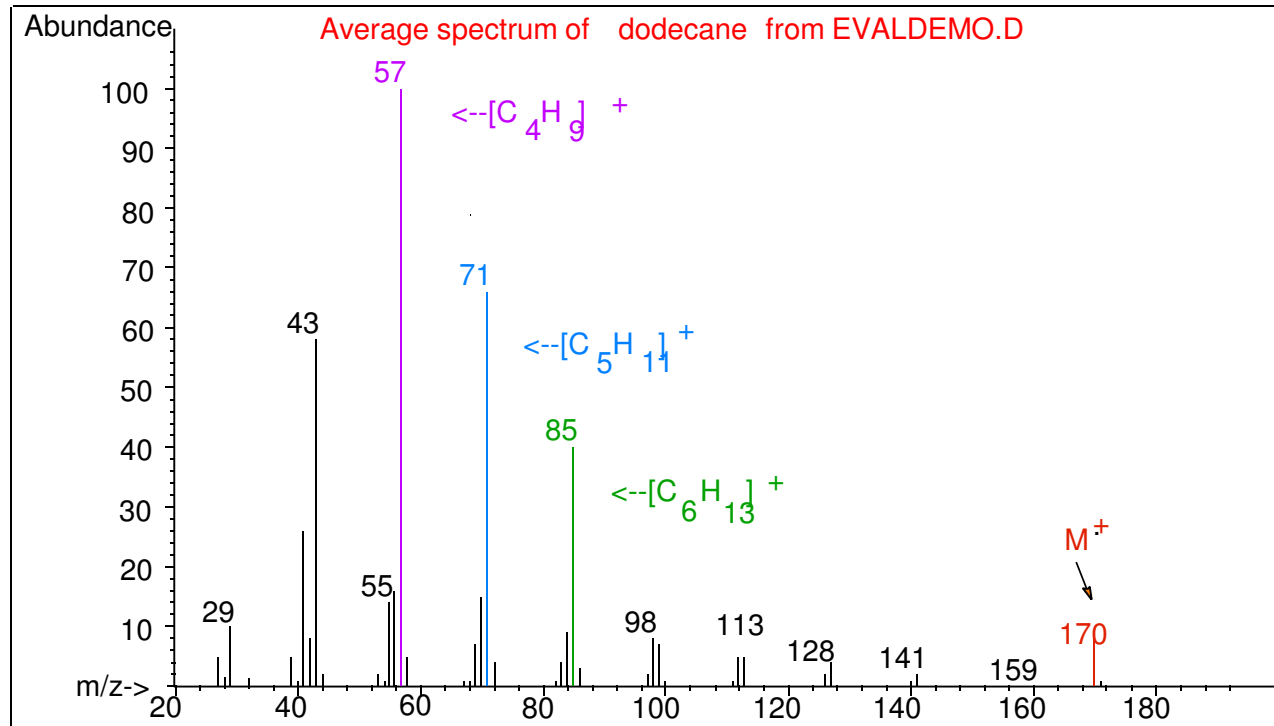
Actúa como apertura de entrada al juego de lentes de focalización

**Lentes de focalización de iones:** Focaliza los iones hacia las lentes de entrada

**Lentes de entrada:** Focaliza los iones hacia el campo del cuadrupolo

# Espectro de Masas de impacto electrónico

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

# ¿Qué es un espectro EI clásico?

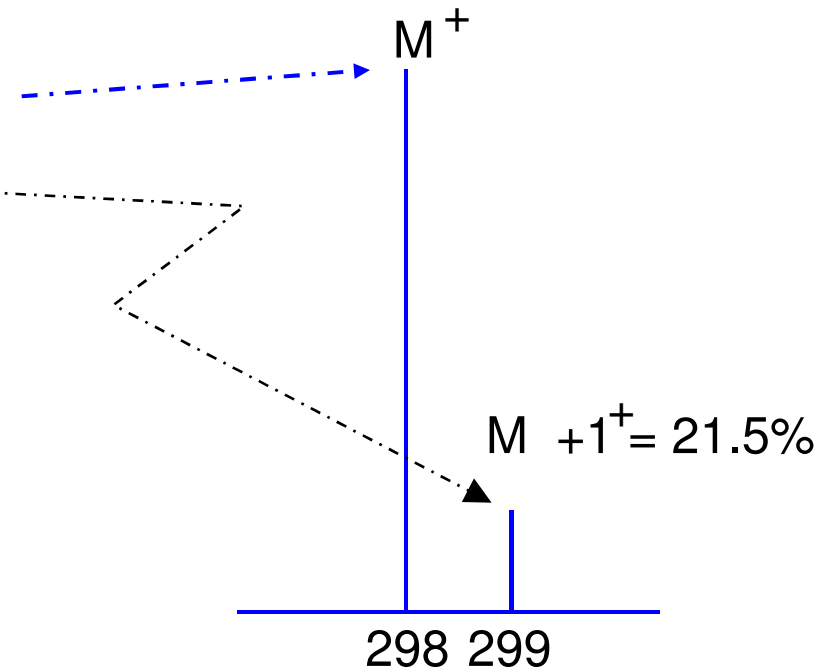
**Metil estearato (C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>) M<sup>+</sup> = 298**  
**ión M+1 = 299**

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.



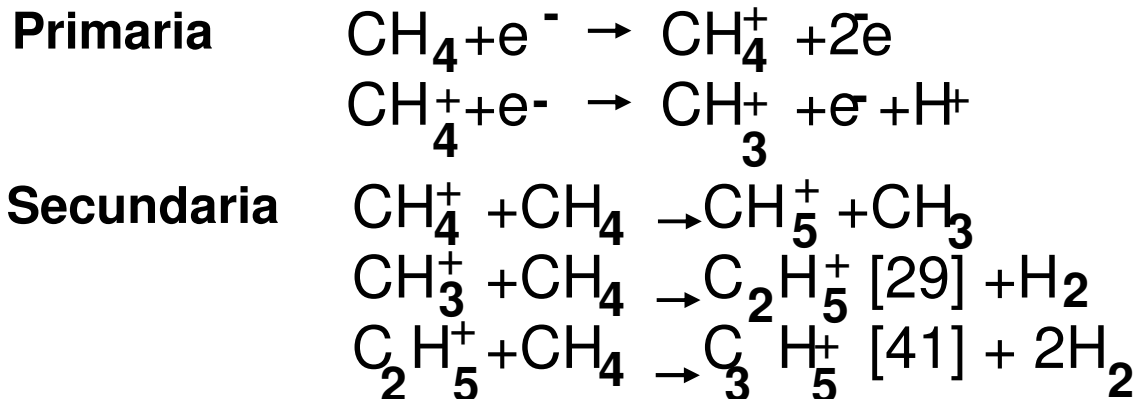
# Ionización Química Positiva (PCI)

- 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.
- 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?

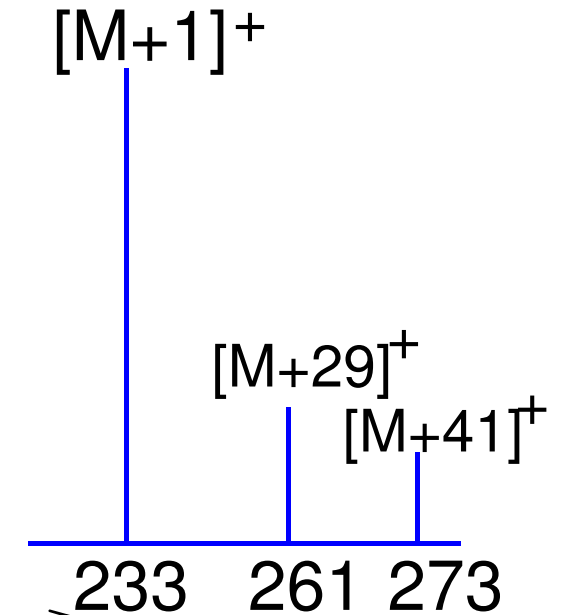
Ionización del fenobarbital [M/z-232] empleando CH<sub>4</sub> como gas reactante

## Formación Iones Reactivos

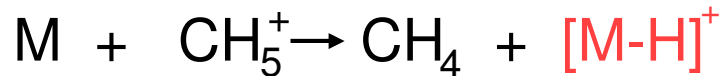


## Reacciones Analito-Gas Reactivo

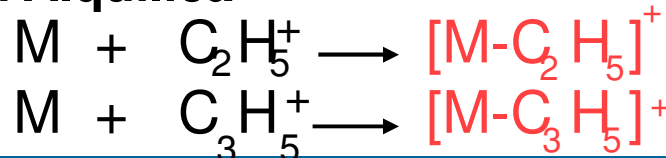
Las moléculas neutras de muestras reaccionan con iones secundarios del gas reactante para formar aductos



### Transferencia de Protones



### Adición Alquílica



# Ionización Química Negativa (NCI)

- “Ionización química negativa por captura electrónica”.
- Primero se forma una nube de electrones con poco exceso de energía (“electrones térmicos”).
- Los “electrones térmicos” son capturados por moléculas de muestra.
- Es necesario un gas amortiguador (que retira energía de los electrones/iones). El metano es el más utilizado.
- Presión de la fuente ~ 0.4 Torr (mayor que en PCI).
- Sólomente ciertos tipos de moléculas son capaces de capturar electrones térmicos (selectividad).
- Extremadamente eficiente para algunas moléculas (sensibilidad).
- Los límites de detección son generalmente muy bajos debido a la falta de respuesta de los contaminantes o de la matriz.
- Usado frecuentemente para análisis selectivos y de alta sensibilidad de compuestos electrofílicos.
- Suele proporcionar el M(-).

# ESQUEMA GENERAL DE LOS DETECTORES DE CUADRUPOLO SIMPLE

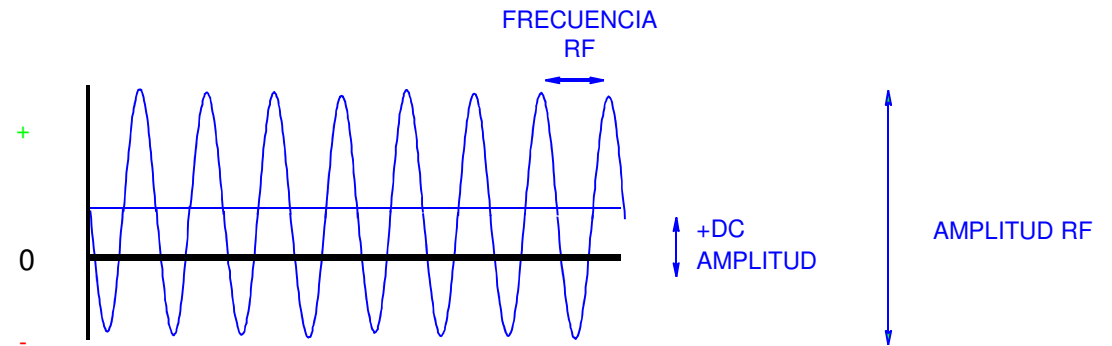
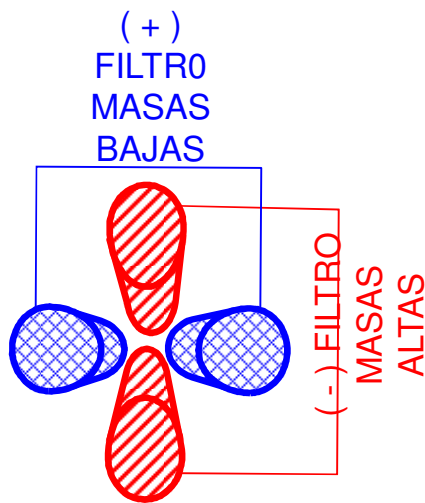






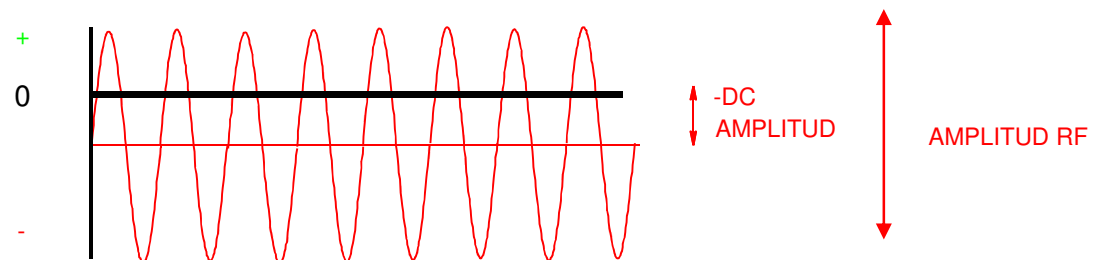
# Analizador-Filtro de Masas de cuadrupolo

ELECTRODOS POSITIVOS



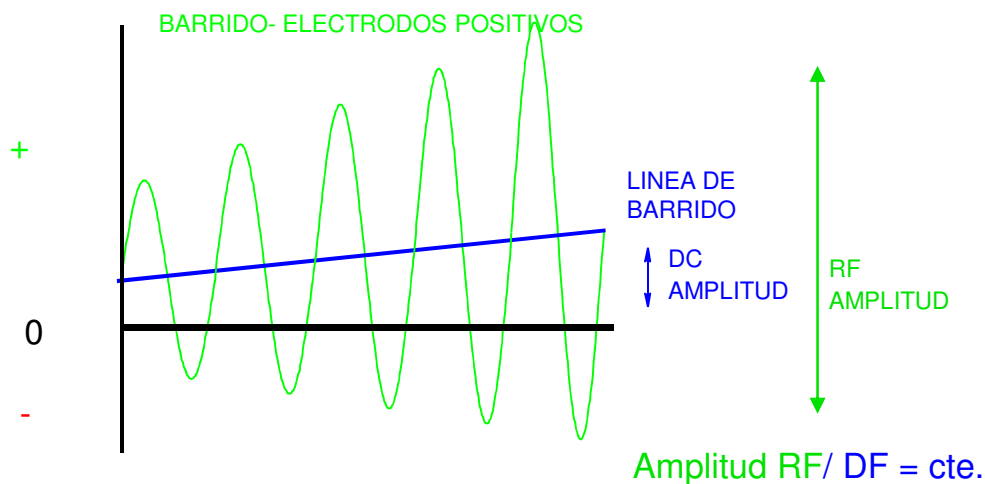
Los voltajes aplicados en ambos pares de electrodos son iguales en magnitud pero de signo opuesto. La magnitud del potencial DC controla la masa seleccionada

ELECTRODOS NEGATIVOS

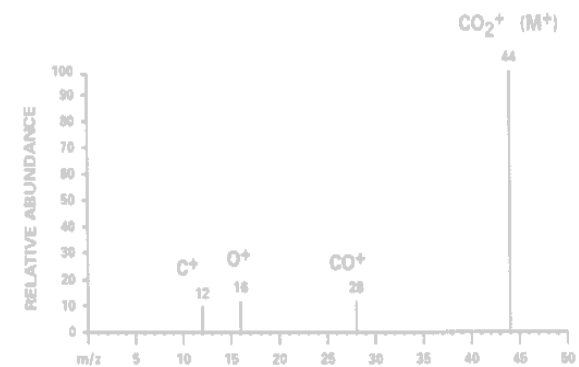


# Barrido de Masas (modo "SCAN") con Cuadrupolo

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. 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,

# MS : Cuadrupolo simple

## VENTAJAS:

### MS

- Robustez, fiabilidad espectral máximas

### Precio

- Solución más económica de MS

## MS : Cuadrupolo simple

### **INCONVENIENTES:**

**Escasa capacidad para trabajar con muestras con alto efecto matriz**

# ESQUEMA GENERAL DE LOS DETECTORES TRAMPA DE IONES

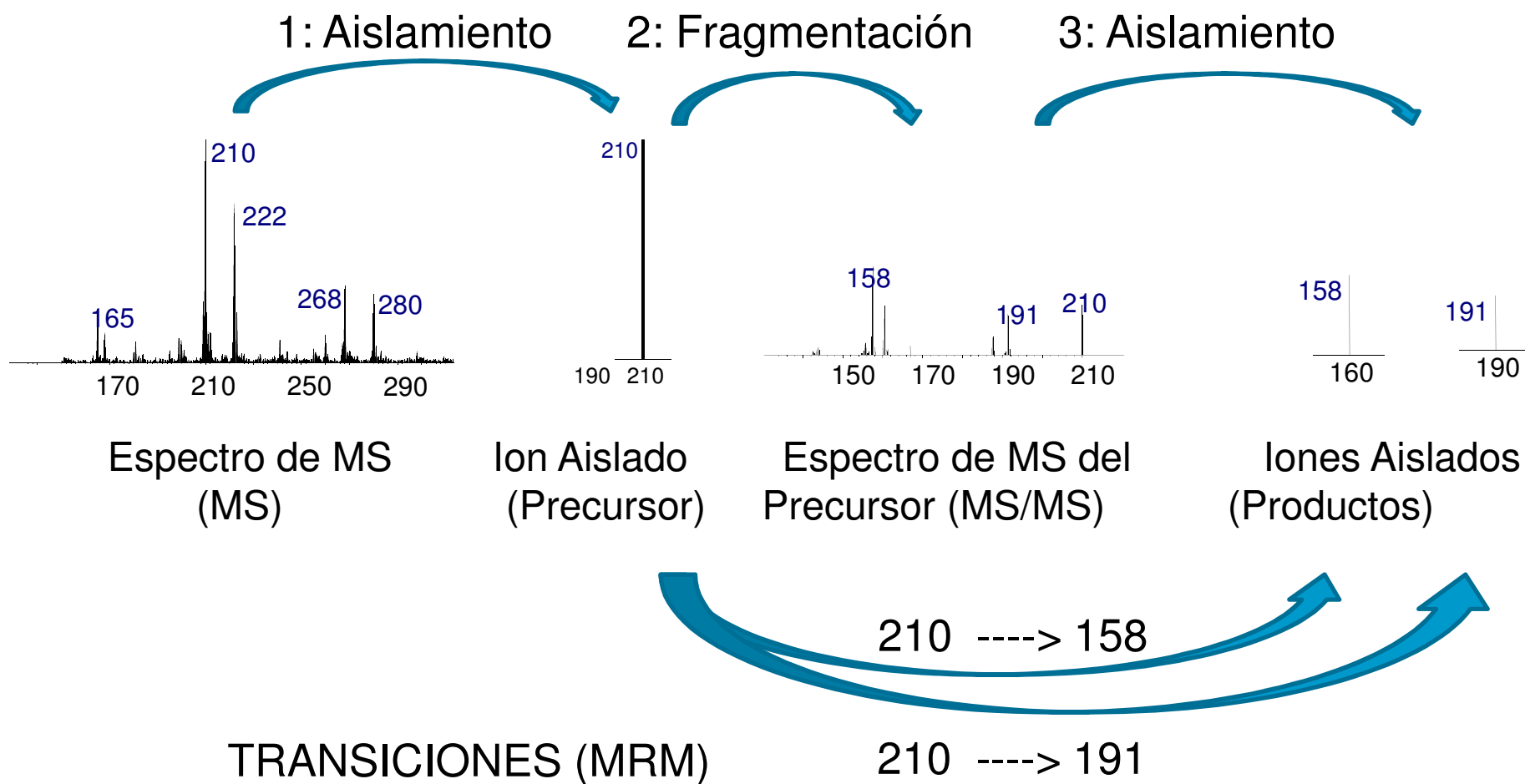


# ¿ Por qué MS/MS ?

- Hoy día, MS/MS es una técnica de rutina y representa una poderosa herramienta analítica para la determinación de ultratrazas en matrices incluso complejas.
- Gran selectividad: eliminación del fondo de la matriz.
- Inigualable sensibilidad.
- Buena calidad espectral: confirmación más fiable
- Información estructural adicional.
- Preparación de muestra más sencilla.



# ¿Qué significa MS/MS?

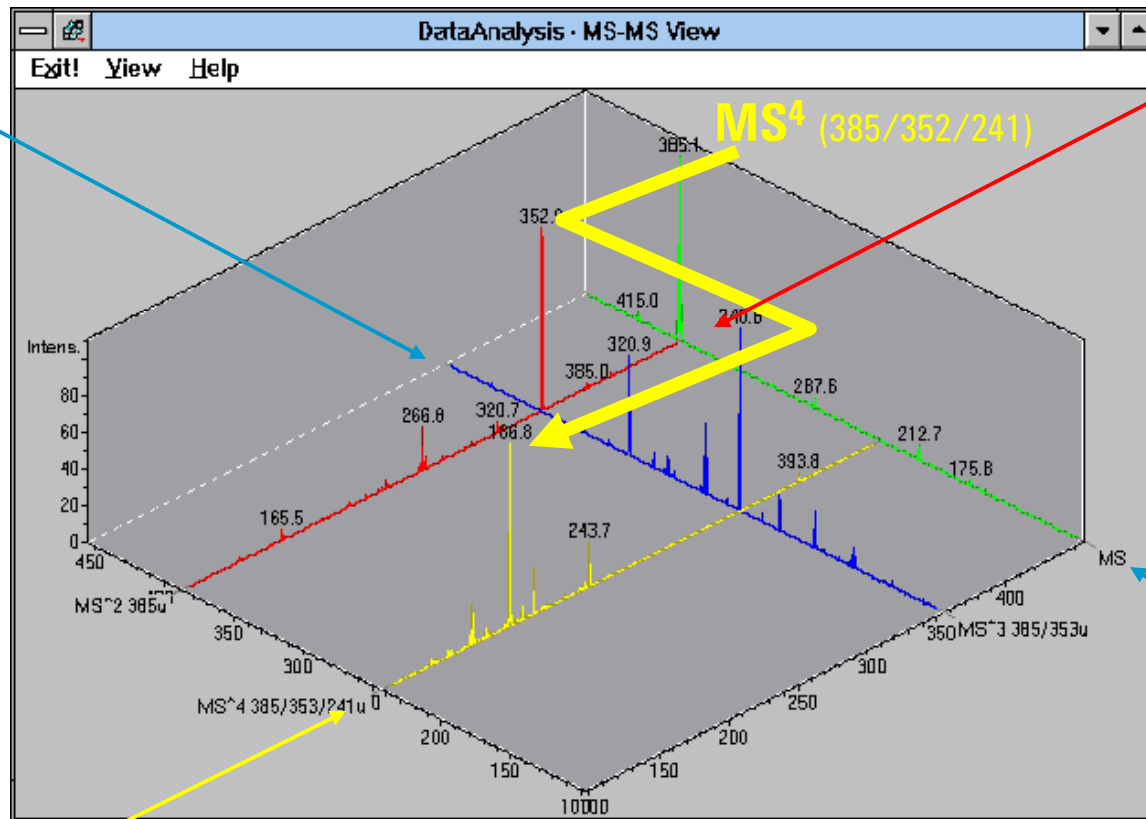


# ¿Qué significa MS<sup>n</sup>?

385 → 352 → 241 → 187  
MS → MS<sup>2</sup> → MS<sup>3</sup> → MS<sup>4</sup>

MS<sup>3</sup> (385/352)

MS<sup>2</sup> (385)



MS<sup>4</sup> (385/352/241)

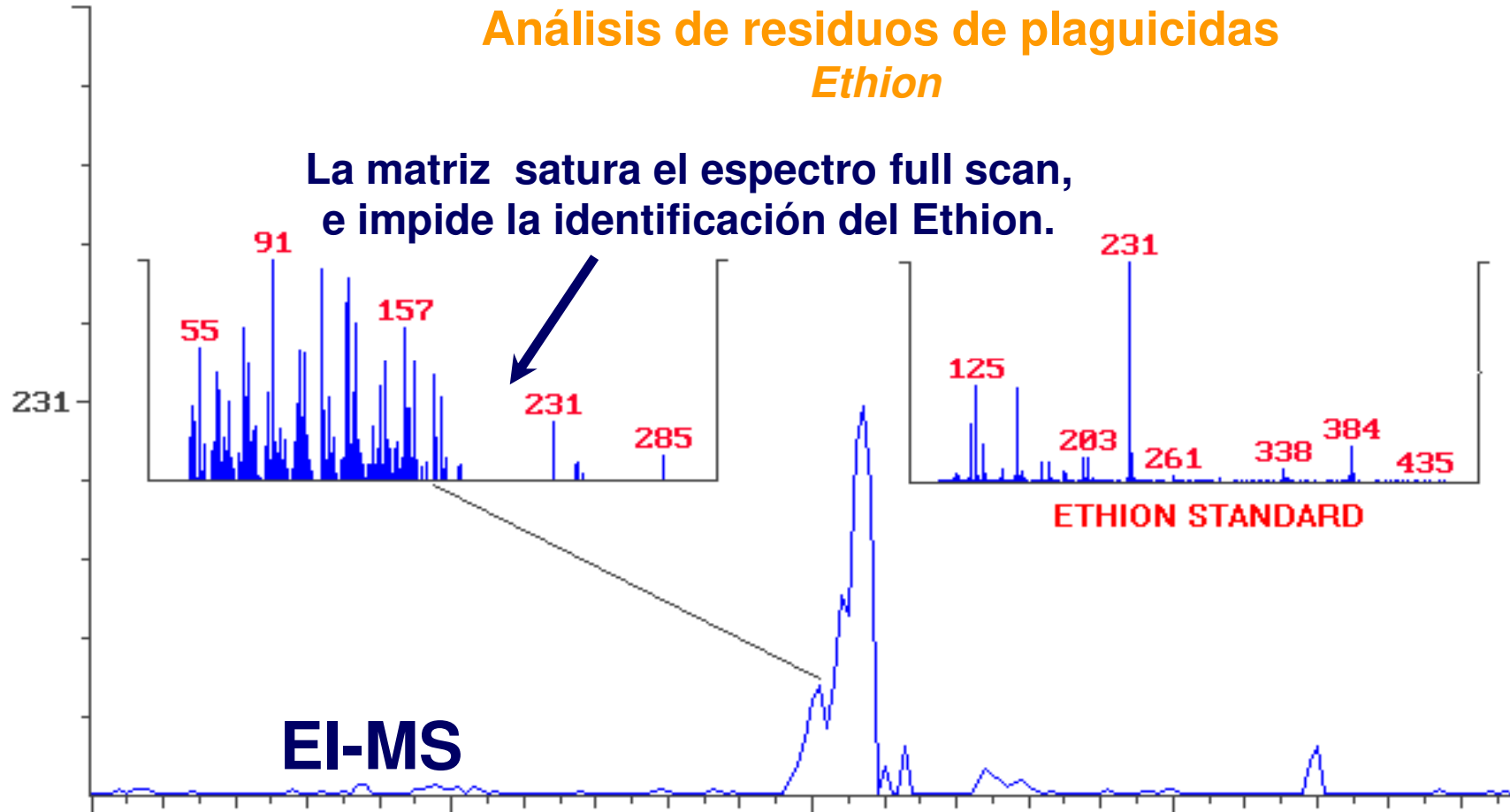
MS<sup>1</sup>



# Matrices complejas: *El fondo confunde en la identificación*

## Análisis de residuos de plaguicidas *Ethion*

La matriz satura el espectro full scan,  
e impide la identificación del Ethion.



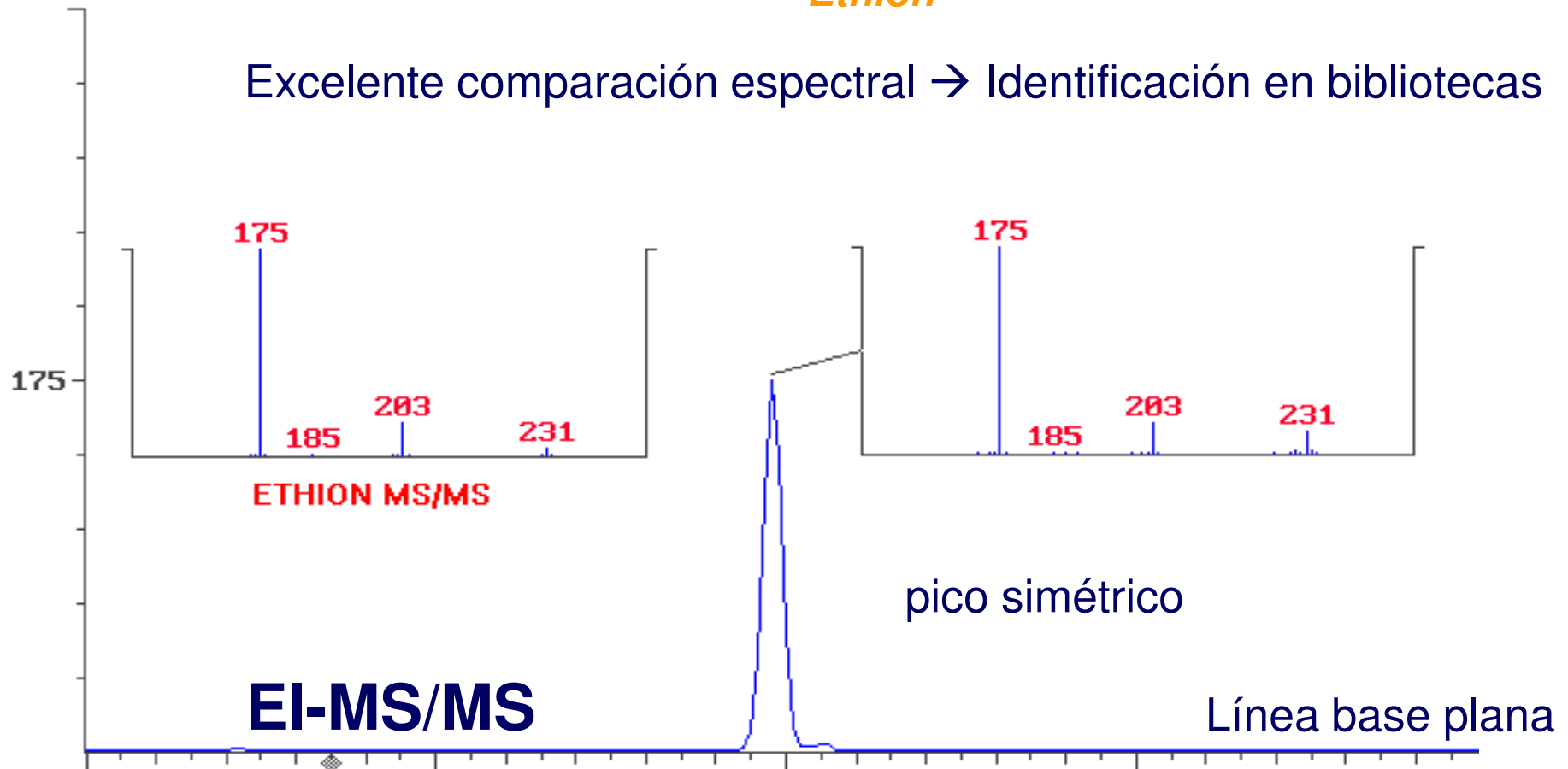
# MS/MS: Eliminación del fondo

## *Resultados definitivos*

### Análisis de residuos de plaguicidas

#### *Ethion*

Excelente comparación espectral → Identificación en bibliotecas



# ¿Es más sensible MS/MS que SIM?

Con patrones o matrices limpias

**NO**

Con matrices complejas

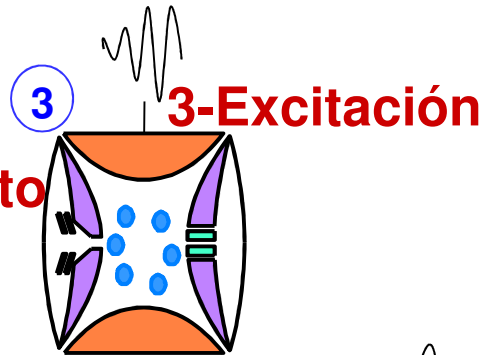
**SI**

**MS/MS proporciona más selectividad y mayor poder de confirmación**

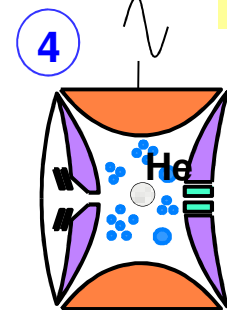
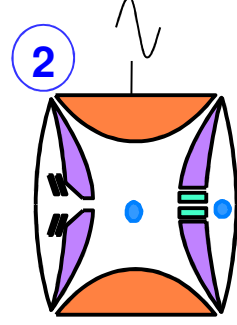
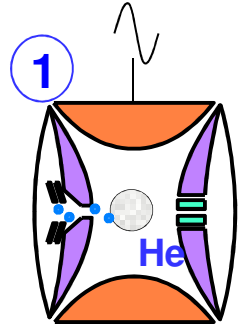
# MS/MS : Trampa de Iones

En una Trampa el proceso de transmisión de Iones de "Fuente a Detector" es un proceso discontinuo

**2-Aislamiento Ión Precursor**

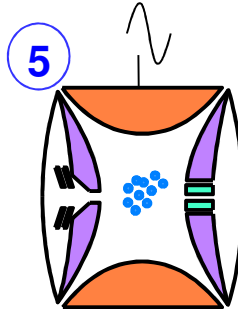


La energía de Fragmentación se aplica selectivamente. Sólo la recibe el Ión Precursor o rango de iones que interese fragmentar

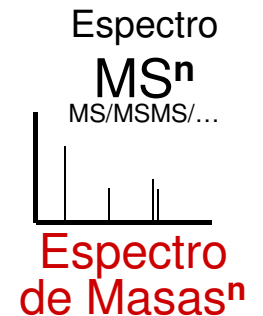
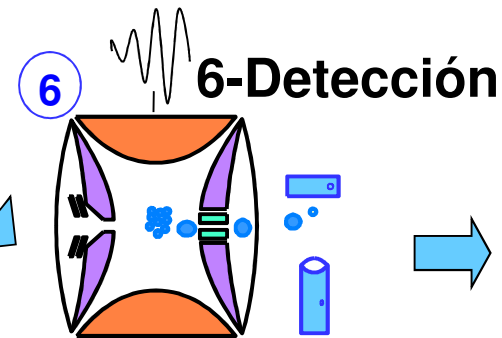


**4-Fragmentación**

(C.I.D.: Disociación Inducida por Colisión (con helio) del ión precursor)

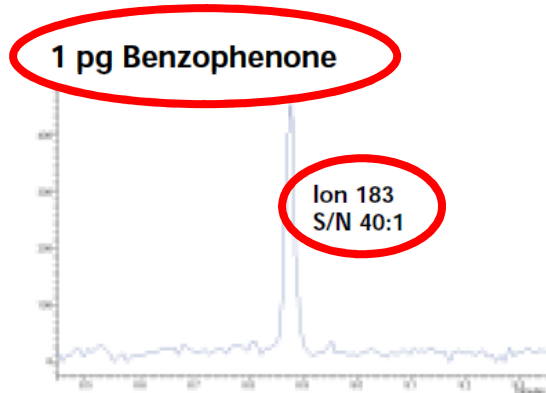


**5-Acumulación de Fragmentos**



# Ionización Química en trampas

Sensible

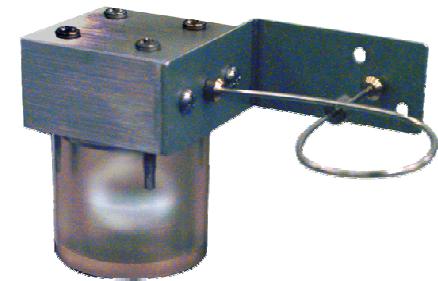


Liquid CI Reagents

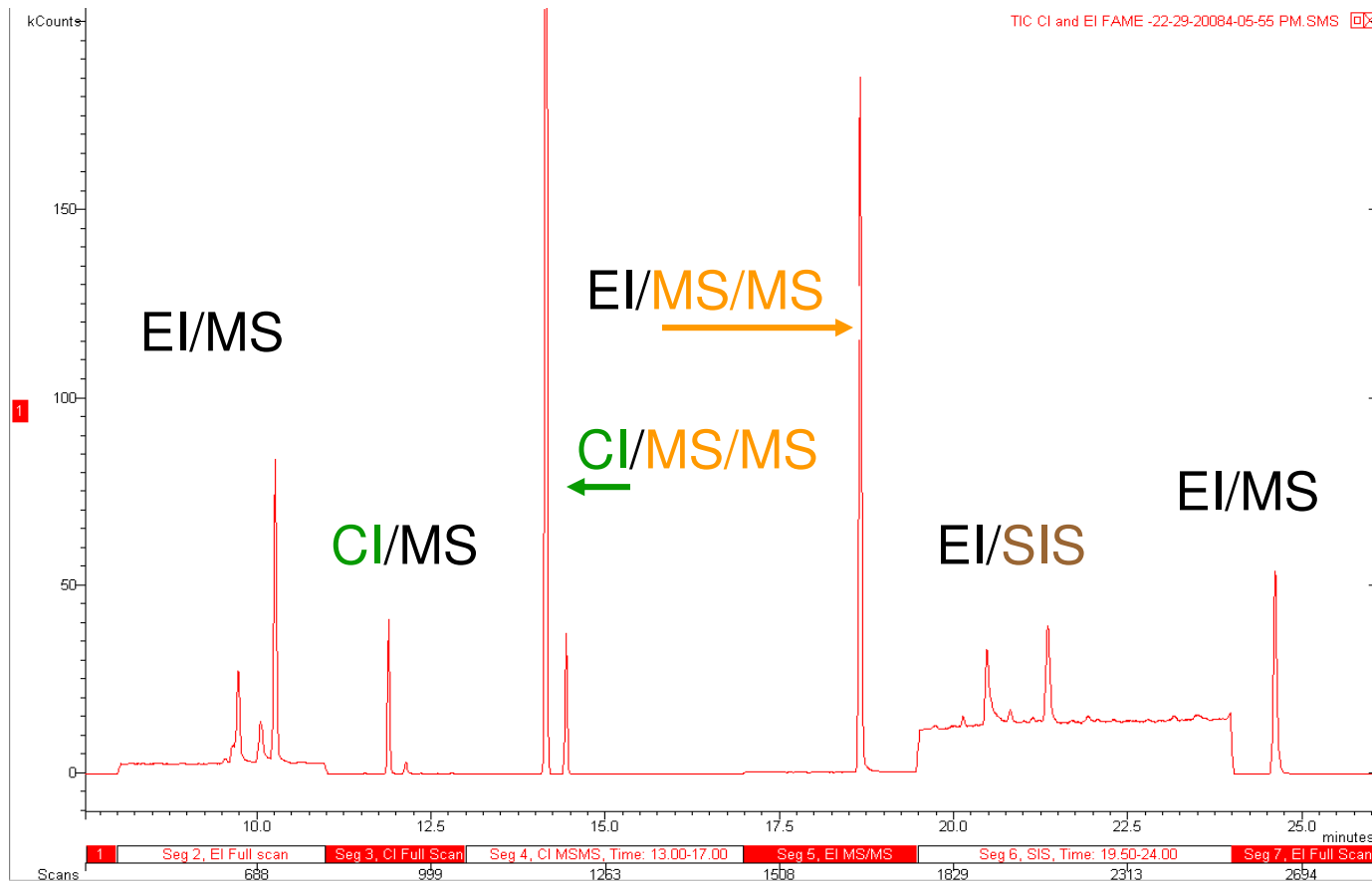


Flexible

	Segment Description	Start (min.)	End (min.)	Low Mass (m/z)	High Mass (m/z)	Ionization Mode	Ion Preparation
1	FIL/MUL DELAY	0.00	3.00	40	650	None	None
2	EI	3.00	8.00	40	350	EI Auto	None
3	MeOH CI	8.00	10.00	40	300	EI Auto	None
4	EI/MSMS	10.00	12.00	100	350	EI Auto	MS/MS
5	CI/MSMS	12.00	15.00	40	350	EI Auto	MS/MS



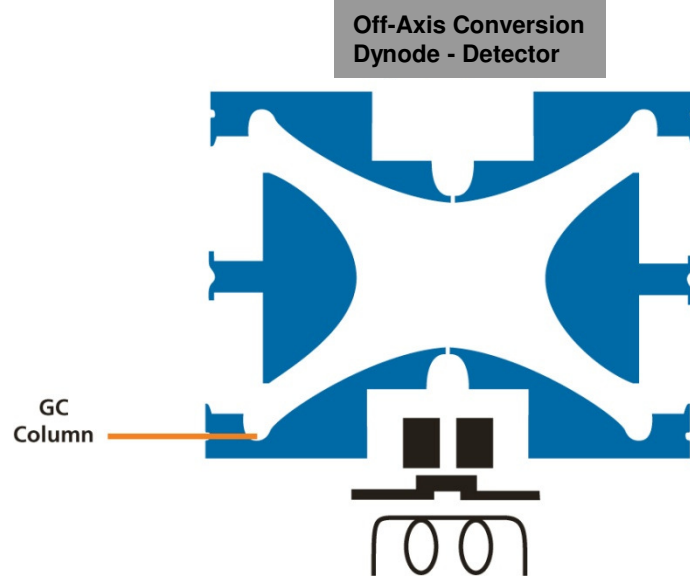
# Ionización Química en trampas



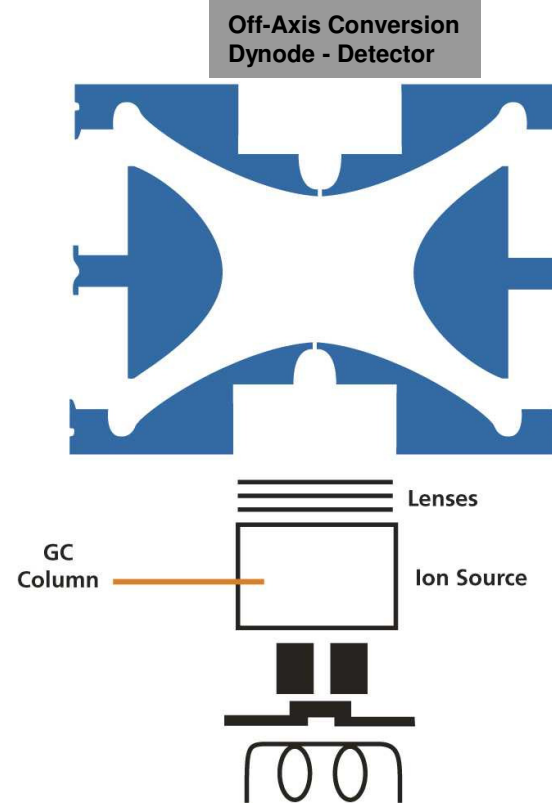
Diferentes modos de ionización (EI y CI) y opciones de Scan (Full scan, MS/MS y SIS) en el mismo run.

# Ionización interna y externa

## Internal Ionization



## External Ionization



# ESQUEMA GENERAL DE LOS DETECTORES DE TRIPLE CUADRUPOLO



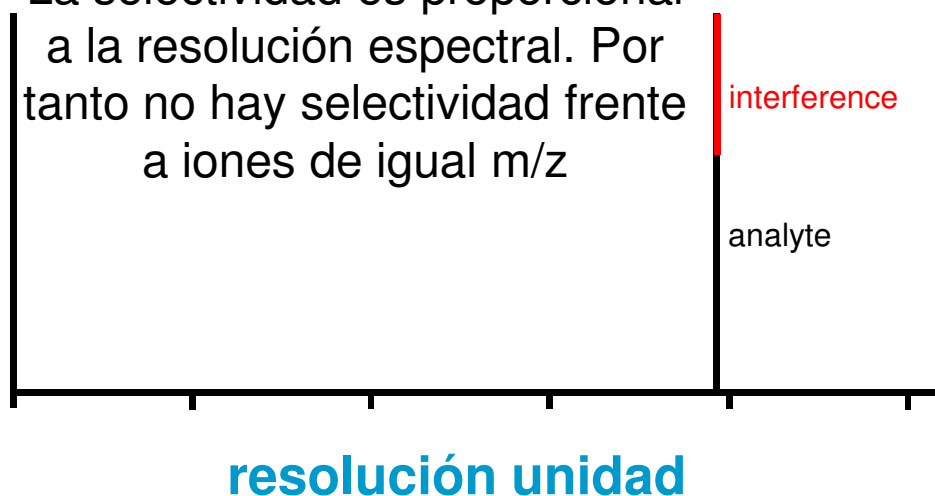


# Ventajas del trabajo en MS/MS

## Mejor selectividad que en SIM

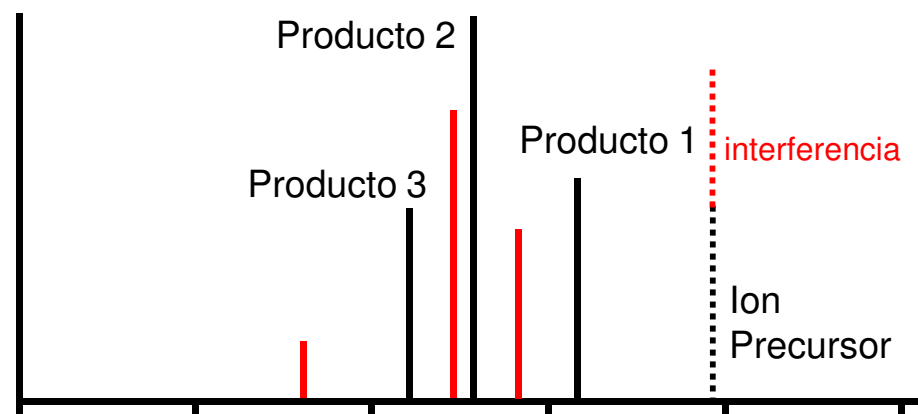
### EI-SIM

La selectividad es proporcional a la resolución espectral. Por tanto no hay selectividad frente a iones de igual  $m/z$



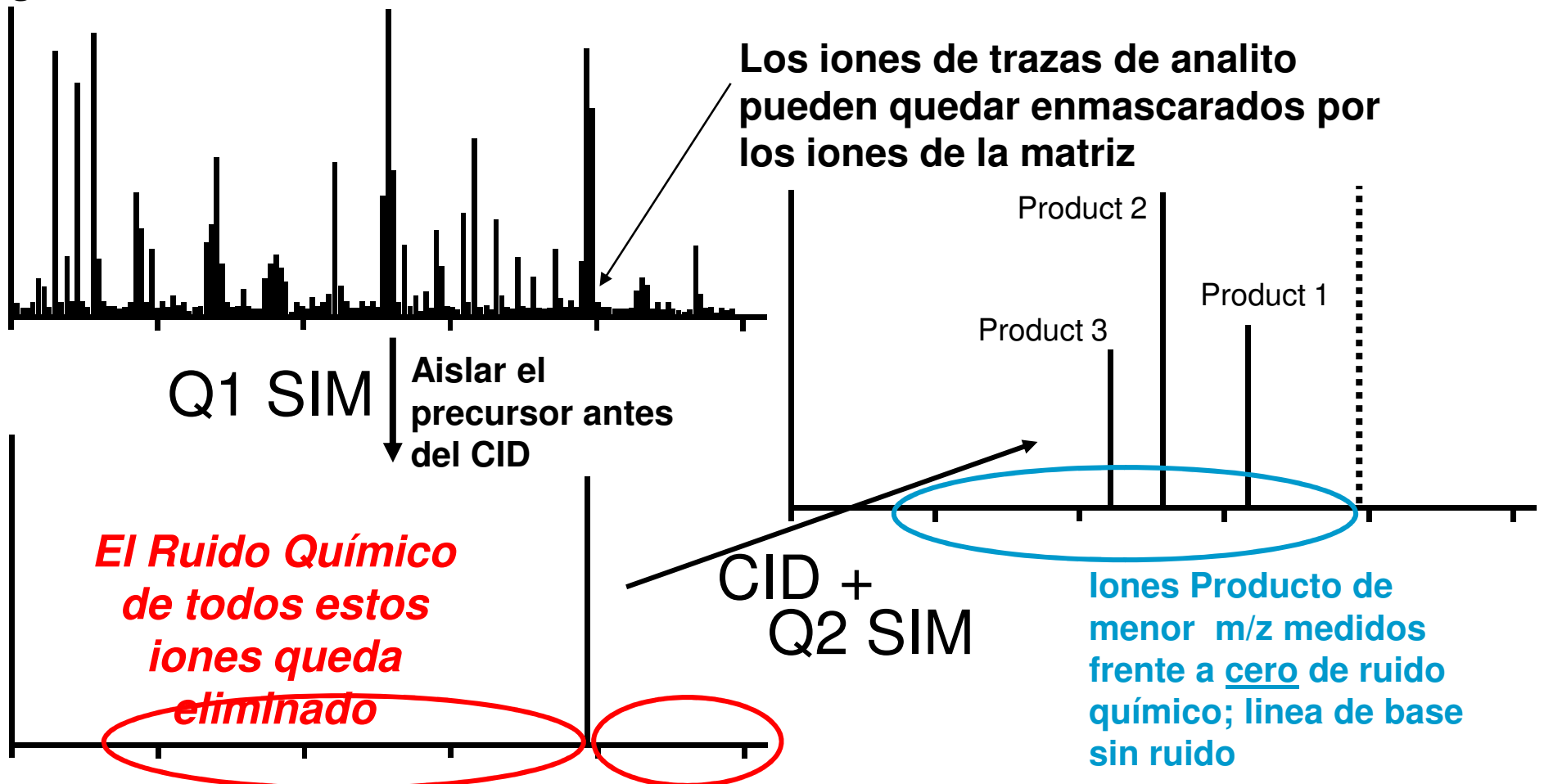
### EI-MS/MS

La selectividad para el **precursor** es igual que en SIM. Hay una alta probabilidad de que al menos un ion **producto** sea diferencial entre el compuesto de interés y la interferencia

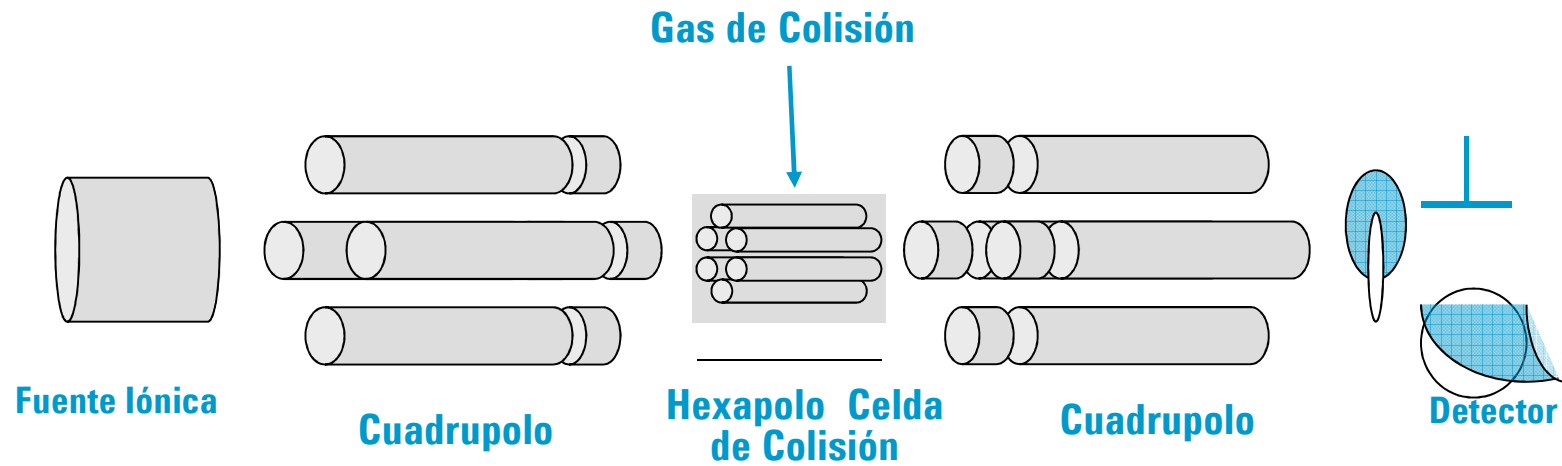


# MS/MS Elimina el “Ruido Químico”

El: el espectro del analito puede incluir iones de la matriz, sangrado de columna, gases, etc.

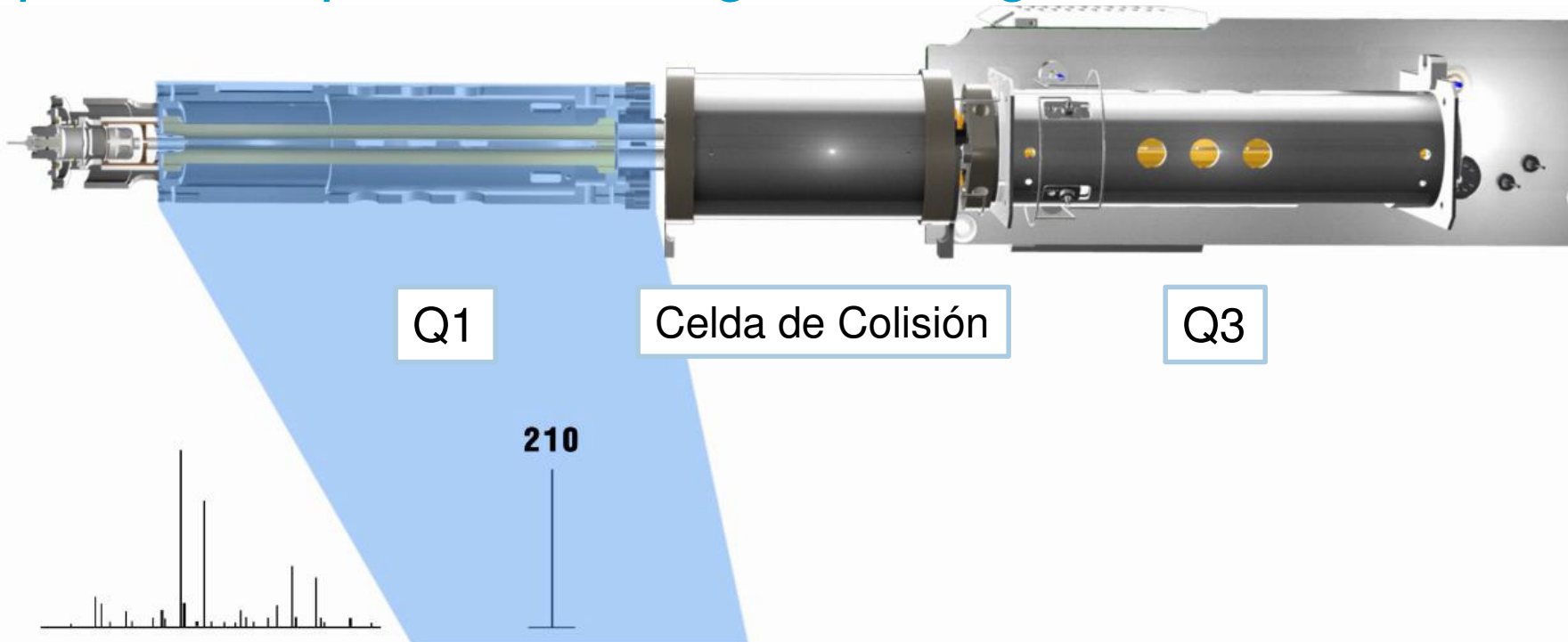


# ESQUEMA GCQQQ



# 7000 Series Cuadrupolo MS/MS

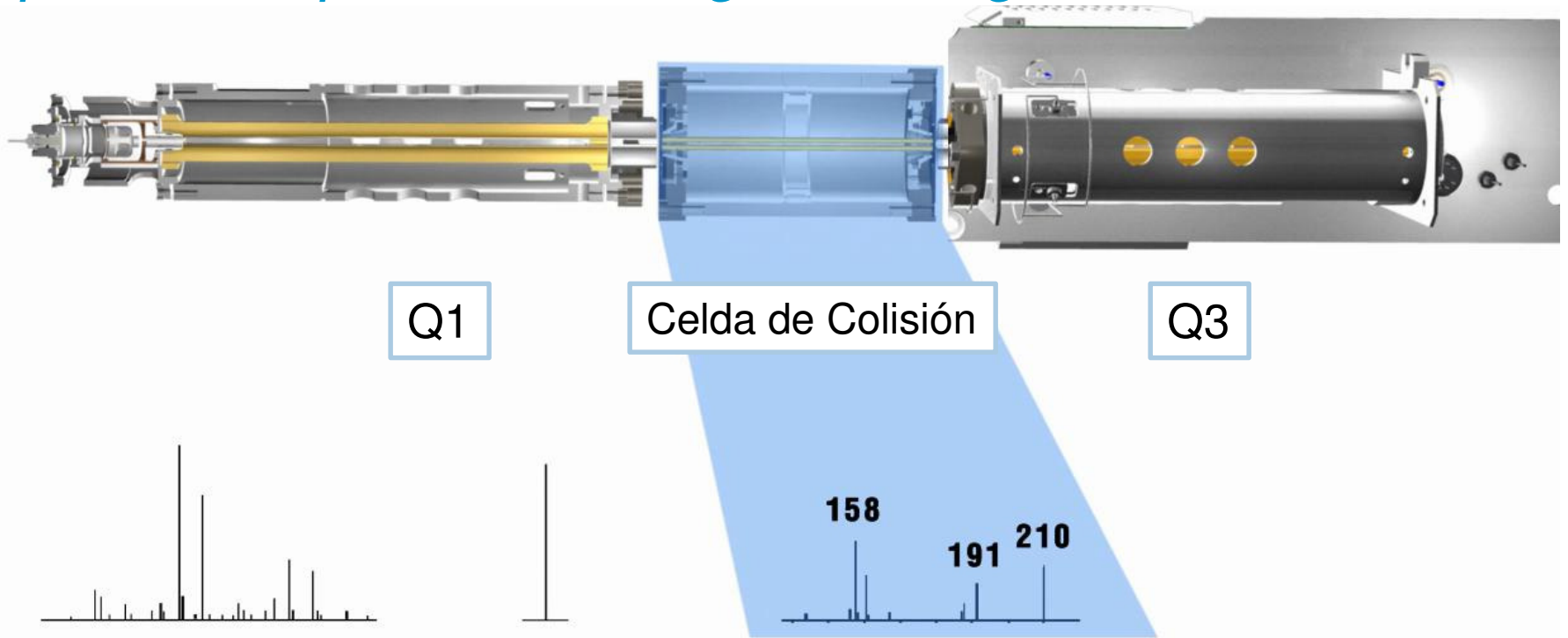
*Optimizado para cromatografía de gases*



Q1 filtra todas las masas permitiendo únicamente el paso del ion precursor  $m/z$  210

# 7000 Series Cuadrupolo MS/MS

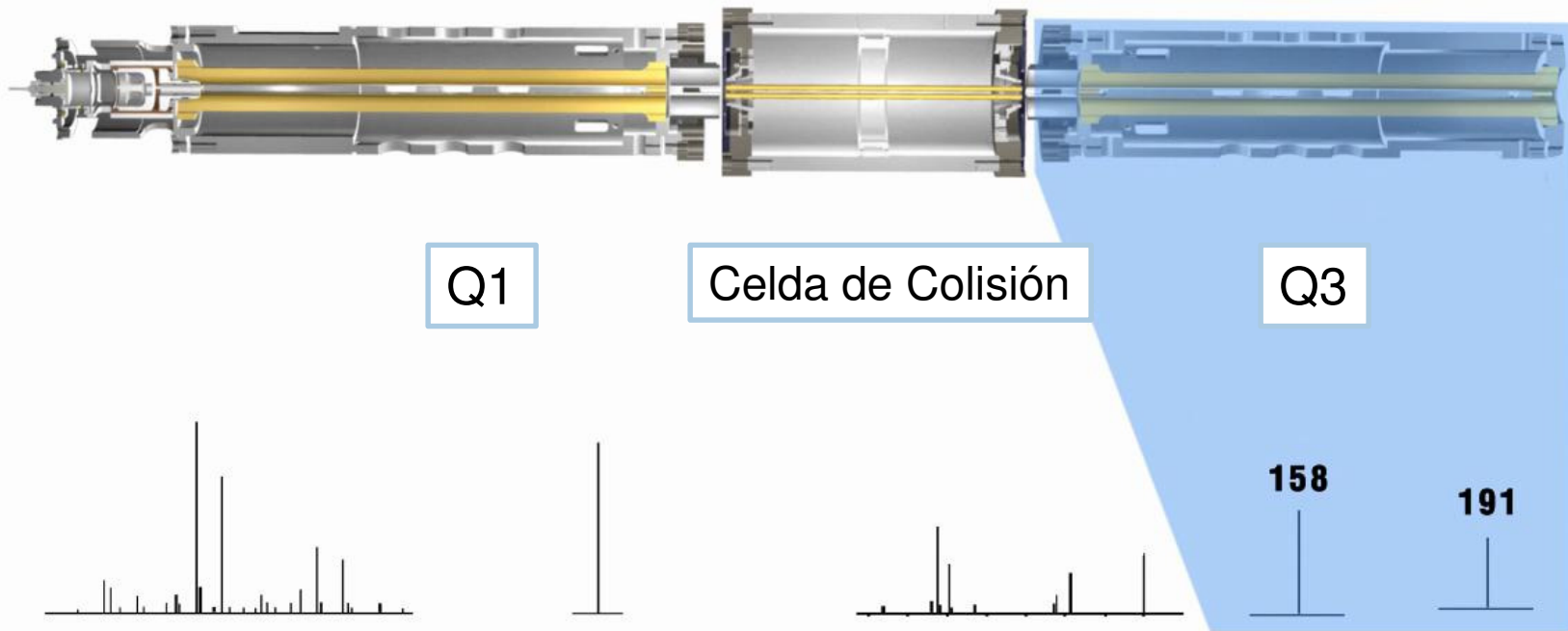
*Optimizado para cromatografía de gases*



En la celda de colisión se produce la disociación del ión seleccionado en iones producto

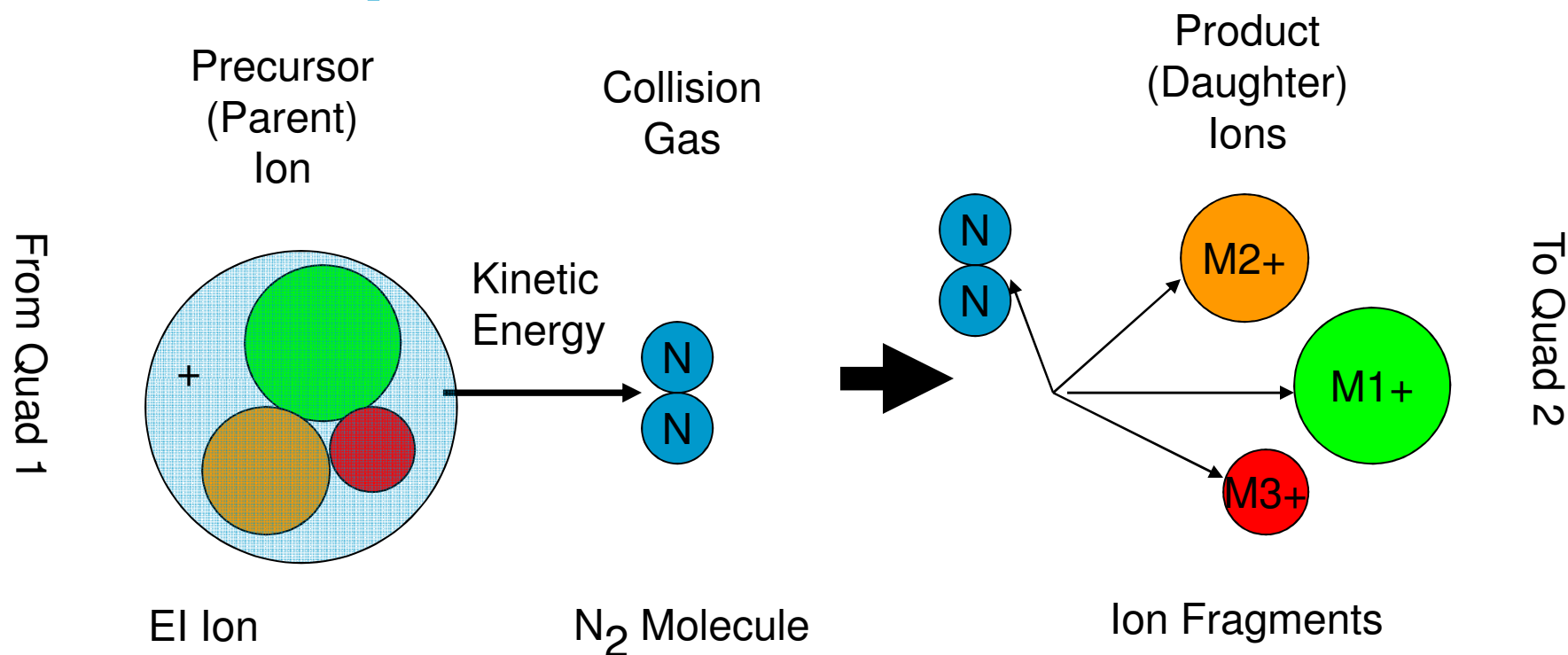
# 7000 Series Cuadrupolo MS/MS

*Optimizado para cromatografía de gases*



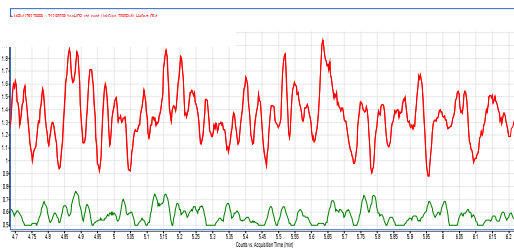
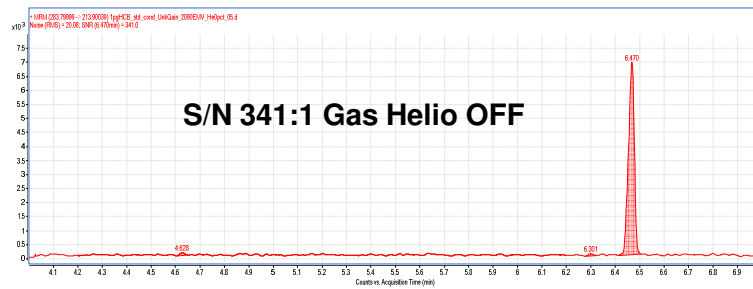
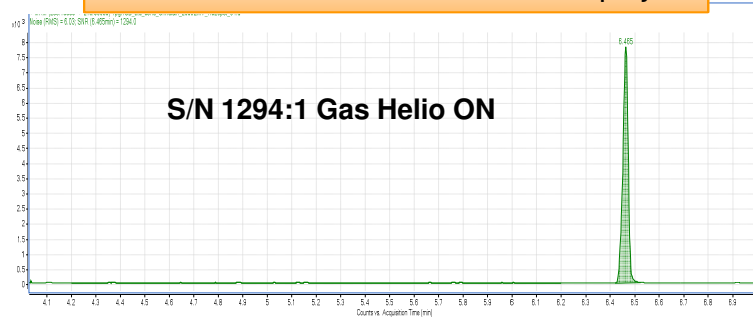
En Q3 se monitorizan al menos dos de los iones característicos generados correspondientes al compuesto de interés. Uno con finalidad cuantitativa y el otro con finalidad cualitativa

# MS/MS – Proceso de disociación Inducida por Colisión (CID)



# Desarrollo en la celda de colisión

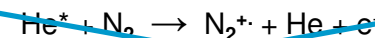
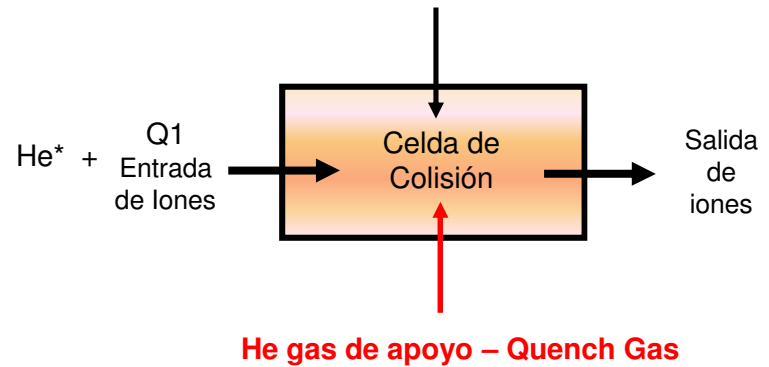
Hexaclorobenceno en matriz compleja



Comparación de niveles de ruido generados

Eliminación de partículas metaestables de Helio de alta energía en la celda de colisión

1 ml/min N2 Gas de colisión





# MS/MS : Triple Cuadrupolo

## VENTAJAS:

### MS/MS en el ESPACIO (Proceso continuo)

- capacidad de realizar MS/MS de muchos compuestos simultáneos (MULTIRESIDUO)

### MAYOR SELECTIVIDAD (Celda de colisión)

- El proceso de rotura genera MAS FRAGMENTOS para elegir

### ALTA SENSIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD

- RSD's menores
- Límites de Detección mas bajos

### BAJO MANTENIMIENTO

- Fuente de Ionización externa

# MS/MS : Triple Cuadrupolo

## INCONVENIENTES:

Solo MS/MS no MS<sup>N</sup>

- Solo pueden obtenerse dos etapas de MS

No adecuados para la elucidación estructural

Precio

- Más Caros que las Trampas de Iones

# ESQUEMA GENERAL DE LOS DETECTORES DE TIEMPO DE VUELO (Tof y Qtof)



ERROR: stackunderflow  
OFFENDING COMMAND: ~

STACK: