

CHIMICA ANALITICA II

CON LABORATORIO

(AA 2016-17)

8 C.F.U. - Laurea triennale in Chimica

La gas-cromatografia

I composti da analizzare sono vaporizzati ed eluiti attraverso una colonna con l'aiuto di un gas come f.m..

La f.m. è usata soltanto come **gas di trasporto** (***carrier gas***) il che significa che non ci sono interazioni chimiche significative tra analiti e f.m..

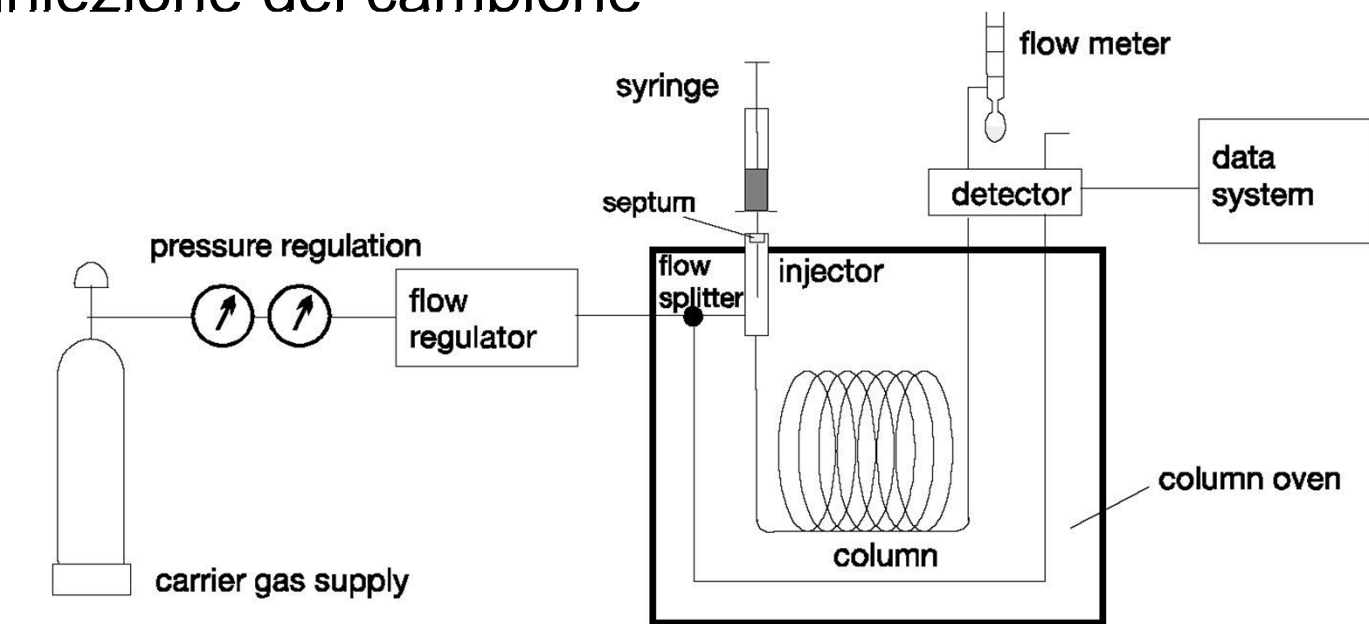
Le f.s. **possono essere liquide** (*partizione L/G -GLC o GC; preponderante per analisi di composti organici*) **o solide** (*adsorbimento - GSC; es. analisi dei gas dell'aria*)

Le analisi gas cromatografiche sono adatte per **analiti volatili, termicamente stabili, non polari, o che possono esser resi tali** da opportune reazioni.

Componenti di un gas cromatografo: la strumentazione

Differenze:

- tipo di carrier gas usato
- Regolatore del gas
- Sistema di iniezione del campione
- Colonne
- Rivelatori



Sistemi di iniezione del campione

Per l'analisi quantitativa la scelta della tecnica e delle condizioni d'iniezione può essere critica.

Campioni liquidi sono iniettati in un sistema GC e il liquido deve essere vaporizzato (o nell'iniettore o nel primo tratto della colonna). Tipi di iniettore per liquidi:

- *split/splitless*
- *on column*
- *programmed temperature injector*

Per gas si impiegano sistemi di iniezione dedicati.

Per colonne capillari i volumi di liquido iniettati variano tra 0,5 e pochi microlitri, ma si possono anche iniettare volumi maggiori.

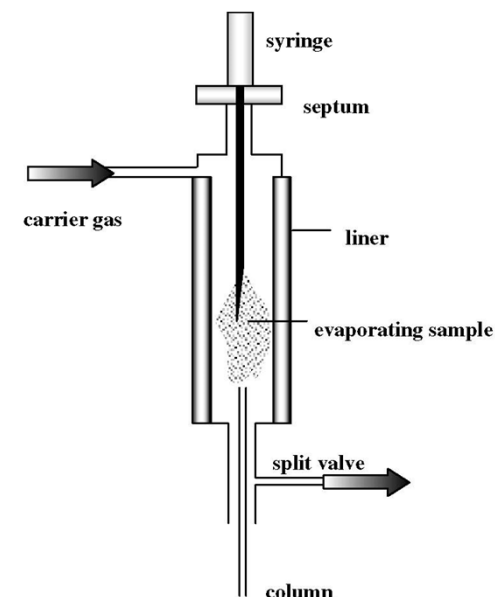
Per colonne impaccate i volumi sono nell'ordine dei microlitri

Iniezione split

Nell'iniezione split solo una parte del campione è trasferita in colonna dal c.g.; la maggior parte è eliminata (*venting*) attraverso una suddivisione del flusso (*split*) verso lo scarico.

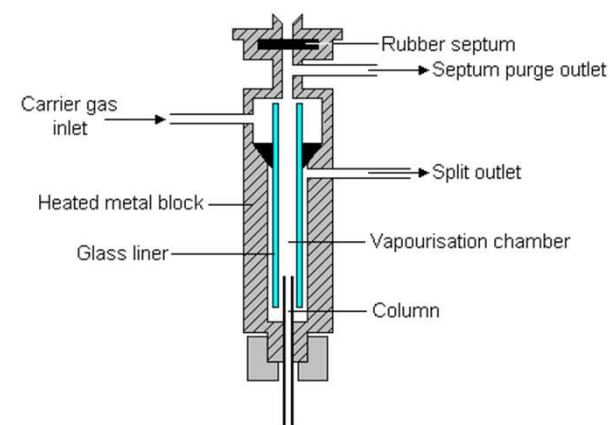
Setto attraversato da siringa (punta obliqua) che inietta il campione in un **liner**; lì evapora il campione. Al fondo dell'iniettore c'è una valvola di splittaggio (ci può essere uno "spurgo" (*purge*) per il setto).

Per un'iniezione split, il campione è iniettato nel liner caldo dell'iniettore, con la valvola di splittaggio aperta. La maggior parte del campione vaporizzato se ne va allo scarico, piccola parte in colonna (20:1 - 100:1, misurato da flussi di c.g.). Quando il solvente è iniettato, 1-2 μL formano 300-1000 μL di vapore, e cambiano la pressione. Il quantitativo di vapore dipende dal volume iniettato e dal tipo di solvente.



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kallner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig.21-10

The split / splitless injector



Iniezione split

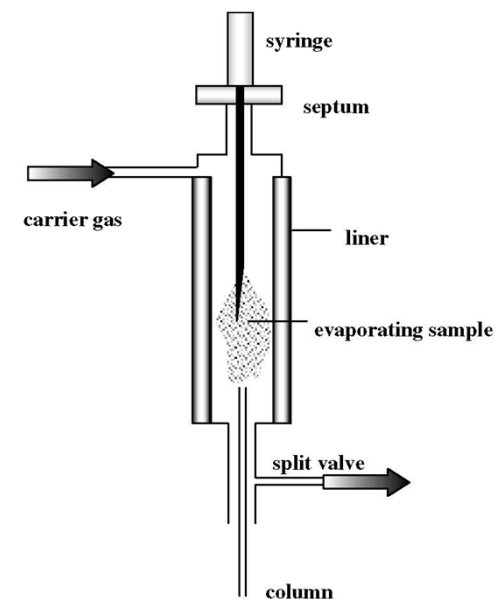
Parametri da ottimizzare/variabili: **T iniettore**, **rapporto di splittaggio**, **volume e impaccamento del liner**, **pressione e velocità di flusso del gas di trasporto**.

T elevata per vaporizzare rapidamente il campione.

Per assicurare un'evaporazione rapida e omogenea del campione in fondo al liner si pone della **lana di vetro deattivata**, per rallentare il liquido iniettato.

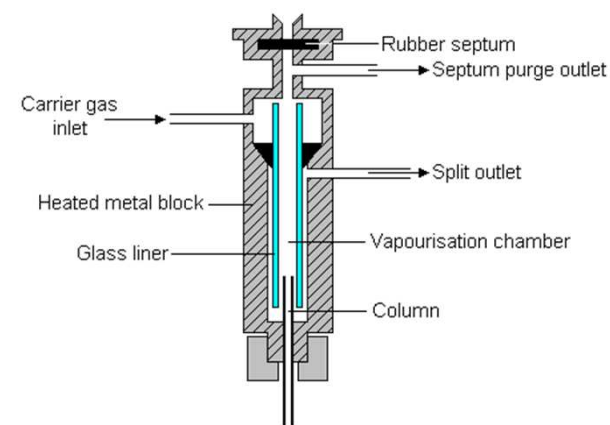
Durante l'iniezione la **T del forno** che contiene la colonna deve esser sufficientemente elevata da **impedire la ricondensazione** del campione vaporizzato.

L'iniettore split genera **picchi affilati** ed è relativamente facile da impiegare; **non è ottimale per le analisi quantitative**, in quanto il rapporto di split cambia anche con piccole variazioni nelle condizioni d'iniezione. **Componenti più volatili son meglio trasferite in colonna** di componenti meno volatili. **Non va bene per l'analisi di tracce.**



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kallner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig-21-10

The split / splitless injector



Iniezione splitless

L'intero campione è trasferito in colonna (**valvola di split chiusa durante l'iniezione**). La valvola è aperta dopo un tempo predeterminato (periodo splitless), che dipende da velocità e pressione del c.g., dal quantitativo di campione, dal solvente. Il trasferimento del vapore di solvente in colonna richiede del tempo, per cui il periodo dev'essere tale da consentire che la maggior parte del campione passi in colonna (anche 40-90 s per 1-2 μL). Poiché il trasferimento dei vapori richiede tempo, la zona in cui si trova il campione è ampia e richiede una riconcentrazione (distingui analiti volatili e poco volatili), semplicemente tenendo la colonna a T relativamente basse, controllando l'eventuale ricondensazione di alcuni analiti.

Problemi: **effetto matrice** e **effetto memoria** ; (1) componenti presenti nella matrice possono disturbare la vaporizzazione (2) nell'iniettore possono rimanere costituenti da iniezioni precedenti.

Picchi fantasma.

I liners

http://www.separatedbyexperience.com/documents/Liner_Selection_Guide.pdf

Es. Comparison using a splitless and split liner in a *splitless injection* with a sample of alkanes. Notice how the peak shape and height of the early eluting (more volatile) compounds is severely affected when using the incorrect (split) liner



Figure 1: Thermo Scientific Split Liner 5 mm x 105 mm



Figure 2: Thermo Scientific Splitless Liner 5 mm x 105 mm

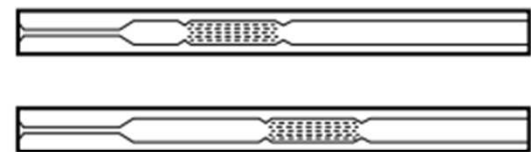


Figure 4: Example of Thermo Scientific Splitless FocusLiners 5 x 105 mm, note the different positions of the quartz wool packing

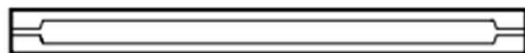


Figure 6: Thermo Scientific liner for TRACE 1300/1310 and Agilent Split/Splitless inlet, Double Taper 4 x 78.5 mm internal dimension (P/N 453A1355)

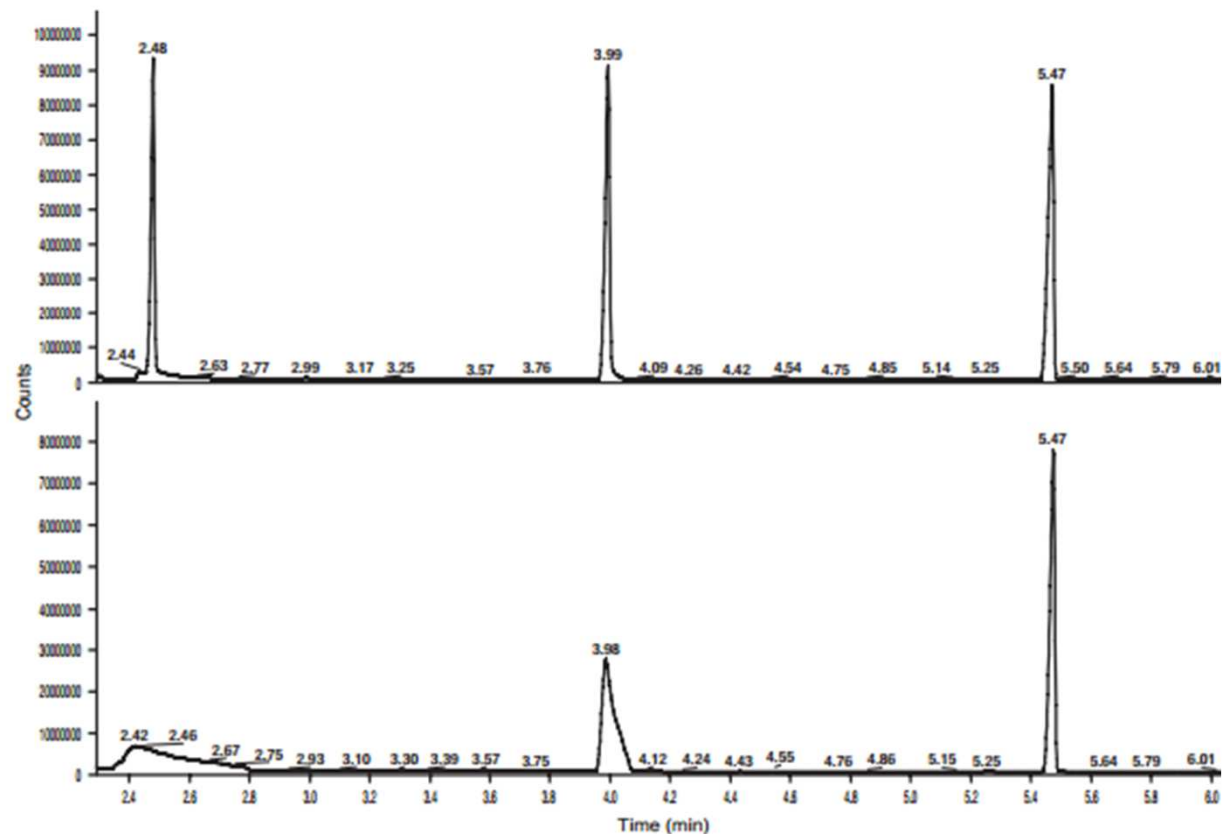


Figure 3: The effect of using the wrong liner in splitless mode (n-alkanes). Top chromatogram, splitless (correct) liner, bottom chromatogram split (incorrect) liner

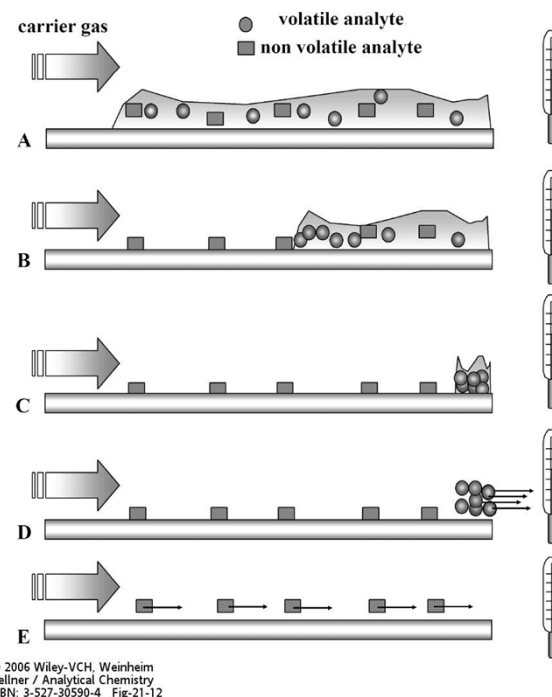
Altri iniettori

- Iniezione a freddo *on column* (minimizzo cross contaminazione con porzione di colonna deattivata in testa)
- *Programmable Temperature Vaporizer*
- iniezione in spazio di testa (SHS e DHS)

Effetti del solvente

- *Solvent trapping*
- *Phase soaking*
- *Band broadening in space*

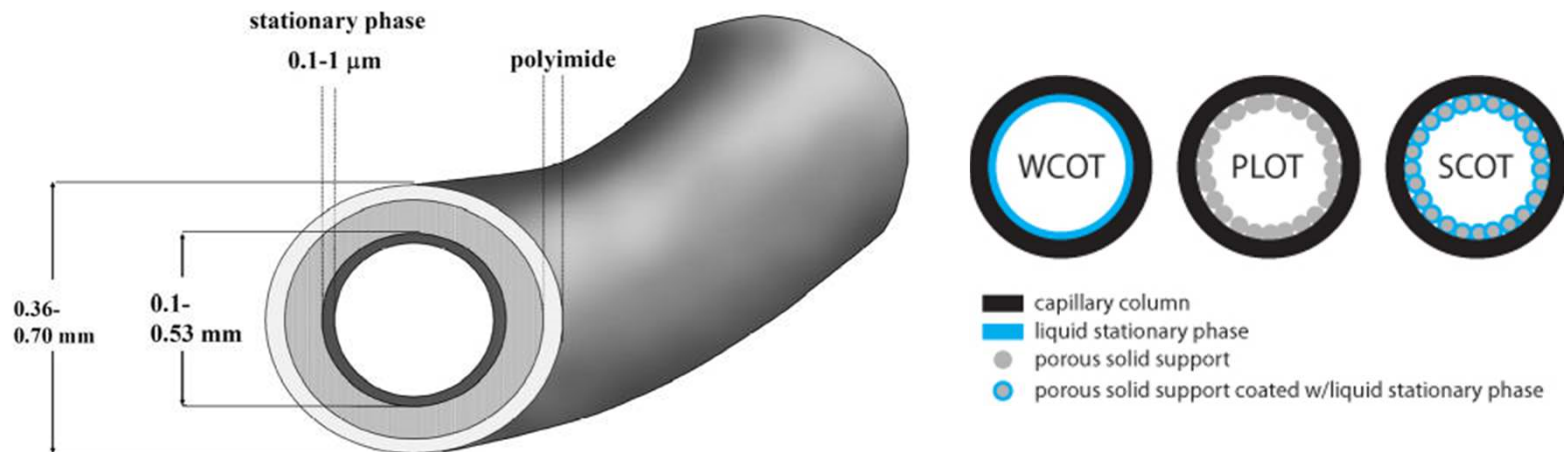
L'intrappolamento sul solvente dipende da (quantità e tipo di solvente (bene i non polari volatili), T forno durante l'iniezione)



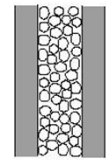
Colonne

Impaccate

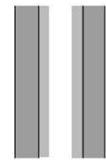
Open tubular (WCOT, SCOT), in silice fusa



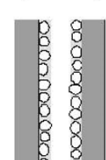
packed column



thin-film capillary



thin-layer capillary



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig-21-1

Poliimide resiste fino a 360 ° C (400° C max),
per T > rivestimento in alluminio; impaccate in inox

parametri	impaccate	WCOT	SCOT
<i>L, m</i>	1-5	1-100	10-100
<i>diametro interno, mm</i>	2-4	0,1-0,75	0,5
<i>Efficienza, N/m</i>	500-1000	1000-4000	600-1200
<i>dimensione del campione, ng</i>	10-10 ⁶	10-1000	10-1000

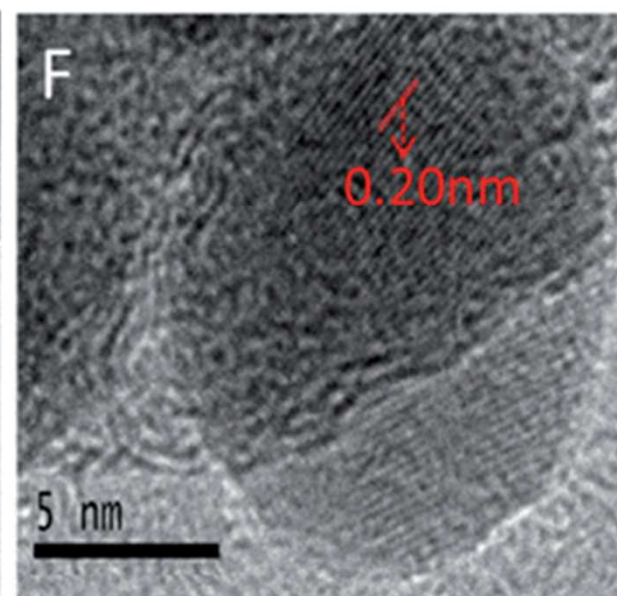
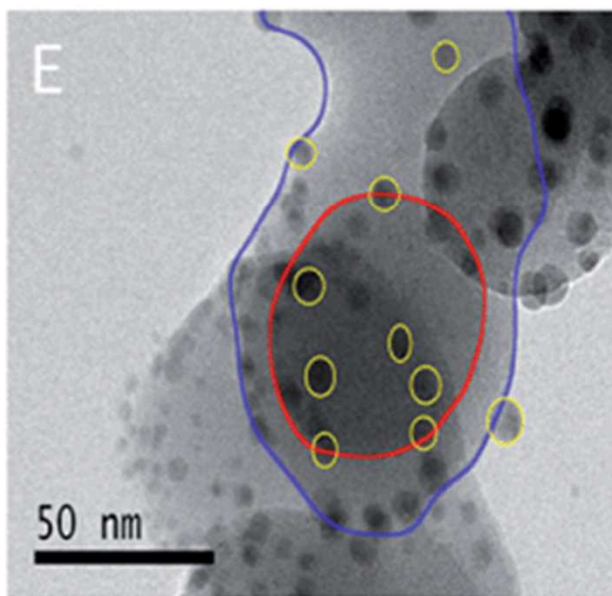
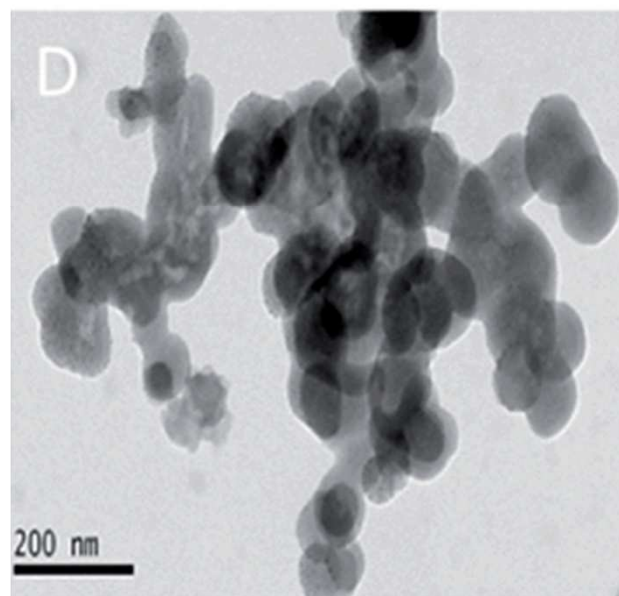
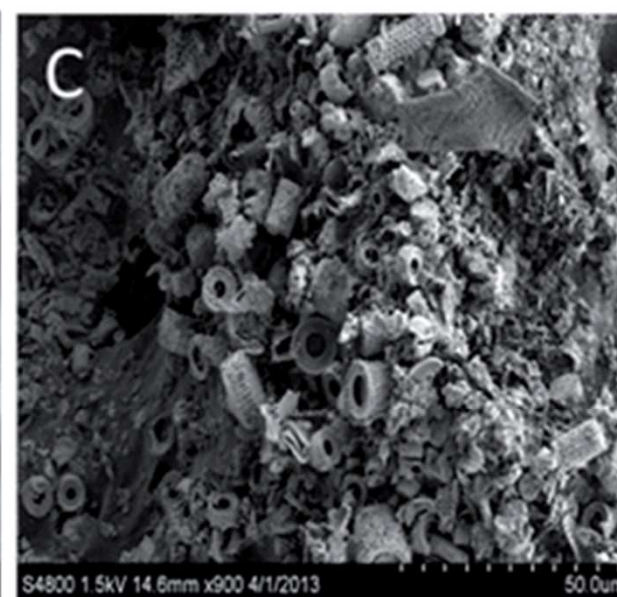
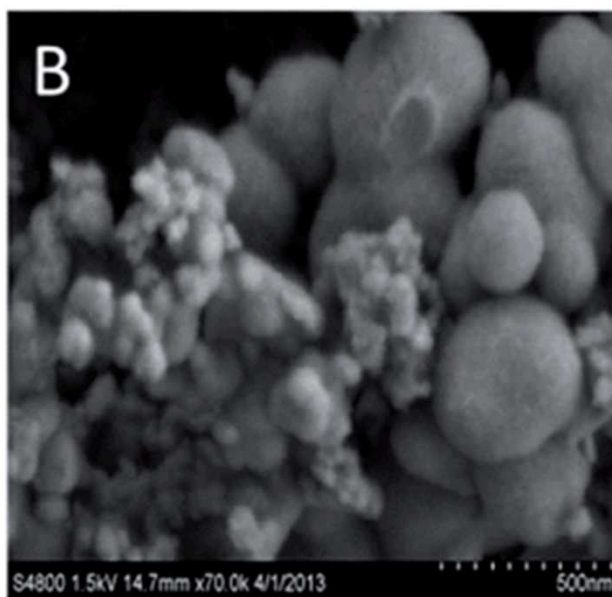
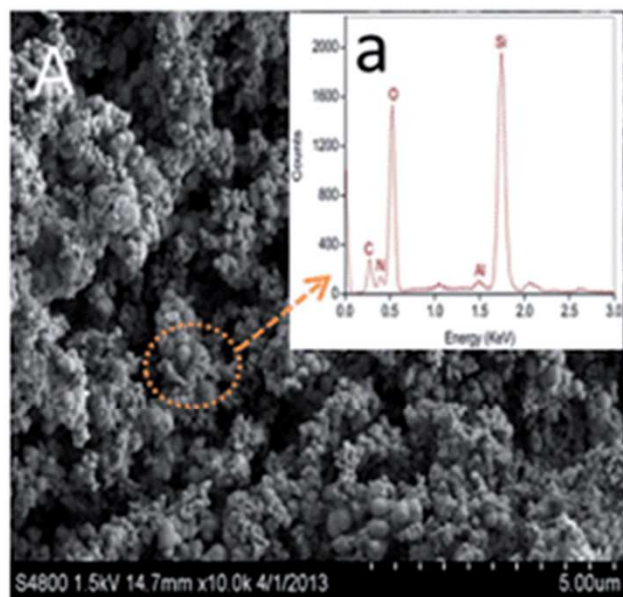
Fasi stazionarie

Elevato N, buona selettività e capacità di carico (spessore del coating) sono prerequisiti per colonne efficienti.

Nelle **colonne impaccate** con $L > 20$ m si ha caduta di pressione; \rightarrow corte e $N < 10000$.

Golay ha introdotto nel 1958 le colonne capillari, con L fino a 100 m e passaggio libero del gas (N fino a 100 000)

F.s. per colonne impaccate: supporto poroso rivestito da liquido altobollente o adsorbente solido per GSC. Materiale ideale per GLC è costituito da particelle sferiche omogenee inerti, termicamente e meccanicamente stabili, con area superficiale specifica di $0,5-4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (dimensioni 150-250 μm , 100-60 mesh). Si impiega la diatomite (o terra di diatomee) costituita da scheletri silicei di alghe microcellulari, trattati; composizione è 90% acido silicico amorfo).

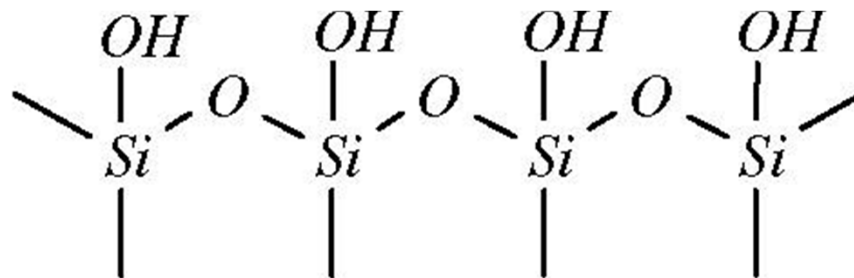


DOI: 10.1039/C4RA03190C

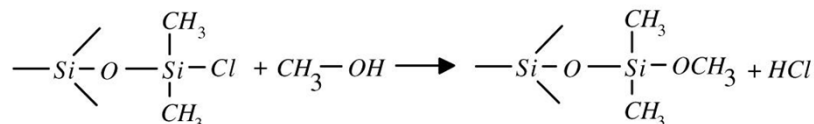
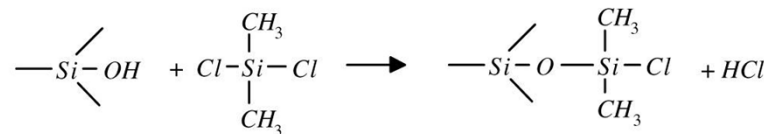
Fasi stazionarie per colonne capillari: WCOT e SCOT

Nelle SCOT, thin layer capillary, si può impiegare la Diatomite. T.l.c. hanno maggior capacità di carico (c'è più fase stazionaria attiva), ma minor efficienza.

Il materiale delle colonne è silice fusa da quarzo purificato. Bisogna eliminare gruppi silanolo, deattivando le superfici (adsorbirebbero gruppi polari)

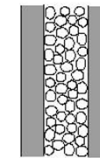


© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig-21-17

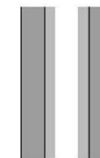


© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Chart-21-07

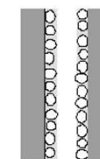
packed
column



thin-film
capillary



thin-layer
capillary



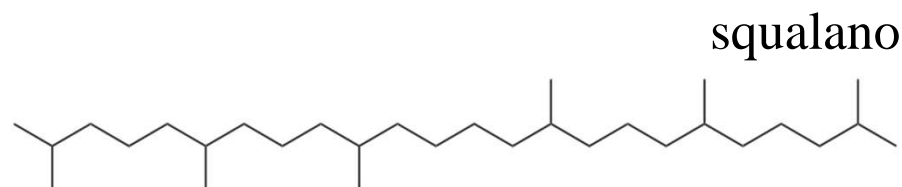
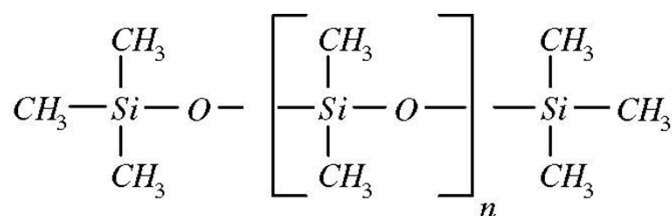
© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig-21-1

fase

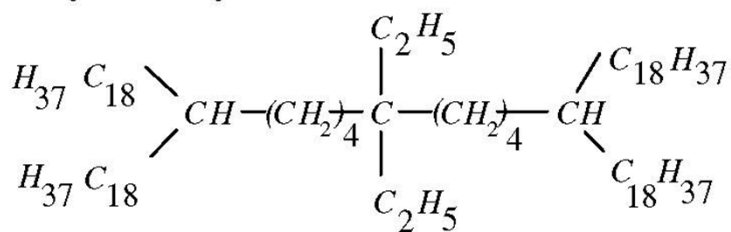
Metil silossano (OV-1 SE-30)
 Squalano
 Apolan 87
 Fenil silossano (OV 22)
 Ciano propil silossano (OV 255)
 polietilen glicol (Carbowax)

temperatura polarità

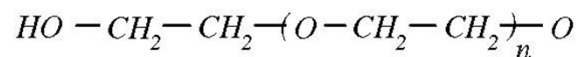
20-325 non polare
 20-150 non polare
 50-300 non polare
 60-240 media polarità
 60-240 alta polarità
 50-255 polare



Polydimethylsiloxanes

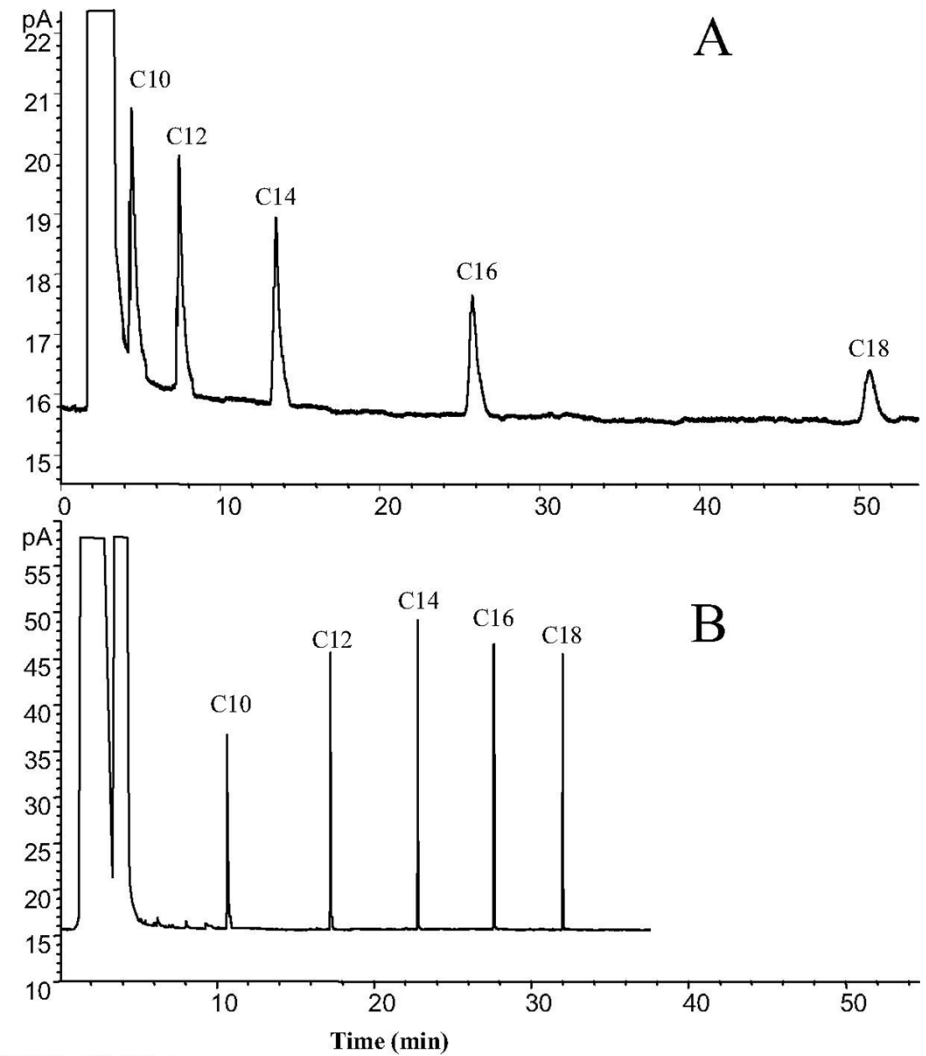


Apolan-87

<http://delloyd.50megs.com/moreinfo/gcphases.html>


Polyethylene glycol

(A) Isoterma a 175 °
(B) Temperatura
programmata



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig-21-22

Cromatografia di adsorbimento GSC

- PLOT (porous layer open tubular)

famiglia	nome commerciale	T max	area superficiale specifica	applicazioni
	Chromosorb A			
diatomite	Gaschrom	400	0,5-4	supporto per GLC
silica gel	PORASIL	400	1,5-500	genreale
carboni attivi		400	1300	gas inorganici
polistirene	Chromosorb B	275	50-800	bassi pesi molecolari
copolimeri	PORAPAK P, Q,T	250	100-600	sostanze polari
teflon	Chromosorb T	250	7-8	sostanze estremamente polari

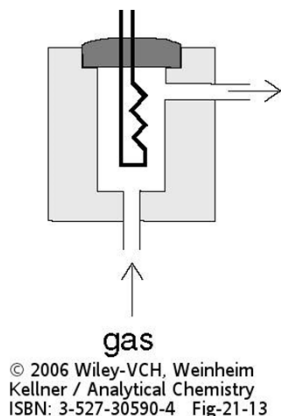
Rivelatori

Thermal Conductivity Detector (TCD) e Flame Ionization Detector (FID) sono detector universali. Lo spettrometro di massa (MS) è sempre più impiegato in virtù della possibilità di identificare i composti di picchi incogniti. Esistono ulteriori detector (es. spettroscopici)

RIVELATORI	specie rilevate	LOD	area lineare
TCD	non specifico	$10^{-8} \text{ g mL}^{-1}$	10^4
FID	specie contenenti CH	$10^{-13} \text{ g s}^{-1}$	10^7
ECD	gruppi elettroaffini	$10^{-14} \text{ g s}^{-1}$	5×10^4
TID	P	$10^{-15} \text{ g s}^{-1}$	10^5
	N	$10^{-14} \text{ g s}^{-1}$	
FPD	P	$3 \times 10^{-13} \text{ g s}^{-1}$	10^5
	N	$2 \times 10^{-11} \text{ g s}^{-1}$	

Rivelatori

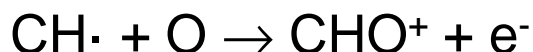
TCD: in presenza dell'analita al rivelatore, si ha riduzione della conducibilità termica del c.g. (He o H_2). Le conducibilità termiche di He o H_2 sono 6 - 10 x maggiori di quelle di vapori organici



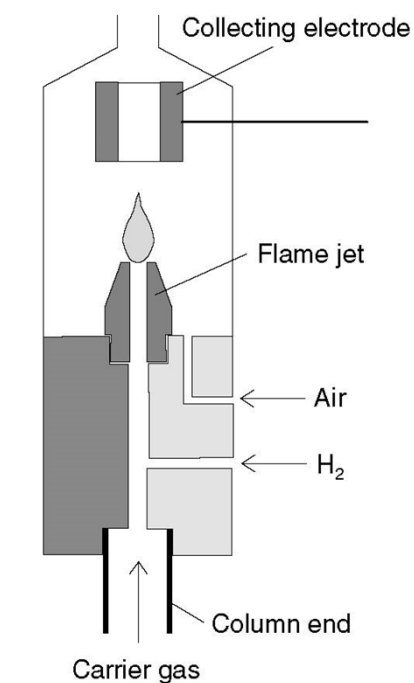
Filamento cambia resistenza in paragone con Filamento non esposto a campione (simile a Ponte di Weathstone) ; letture proporzionali alla concentrazione. E' aspecifico (risponde a specie organiche e inorganiche) e poco sensibile, ma è "non distruttivo".

Rivelatori

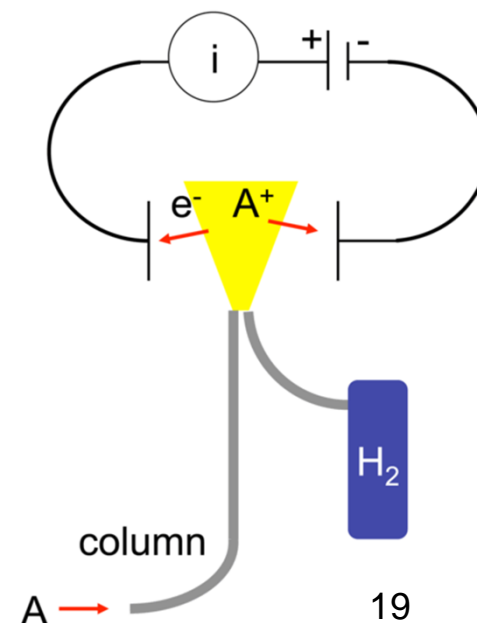
FID: cambio della conducibilità elettrica in una fiamma alimentata da idrogeno, in un campo elettrico, quando questa è alimentata da composti organici. I composti organici sono pirolizzati (frammentati) e ossidati:



Sensibile per CH e CC,
poco per CO, COH,
gruppi amminici o alogeni.
Il detector risponde al
numero di C per unità di tempo.
LOD basso e ampio
intervallo di linearità; distruttivo



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig-21-14



Rivelatori

ECD: *l'electron capture detector* usando un emettitore β (Ni o trizio) crea una corrente costante di ioni e elettroni nel c.g.;

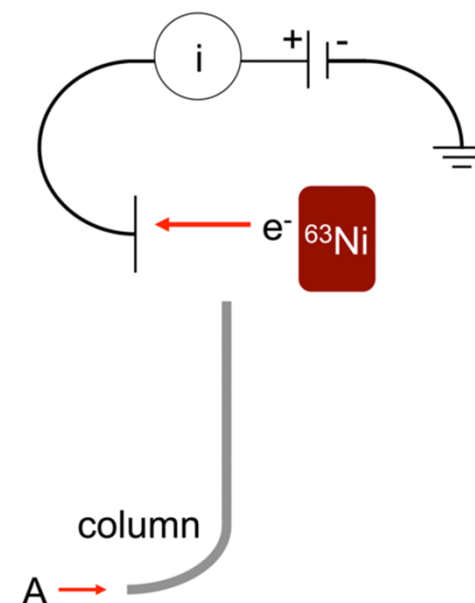
In presenza di un analita che contenga gruppi con significativa affinità elettronica, si ha diminuzione rilevabile della corrente (alogeni, perossidi, chinoni, nitro-gruppi).

Es. pesticidi clorurati. ECD è insensibile a ammine, alcoli e idrocarburi.

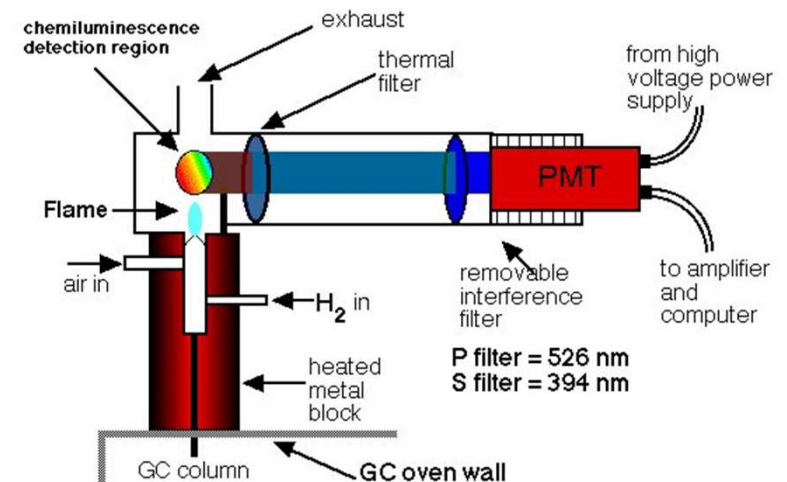
Altri detectors:

Detector termoionico (TID o **NPD**) molto sensibile per N e P.

Spettroscopici: **FPD** (misura emissione a 526 nm per P, a 394 nm per S); **AED**, Emissioni specifiche per N,P,S,C,Si,Hg, Br, Cl, H,D,F e O; **MS** con CGC (bassi flussi)

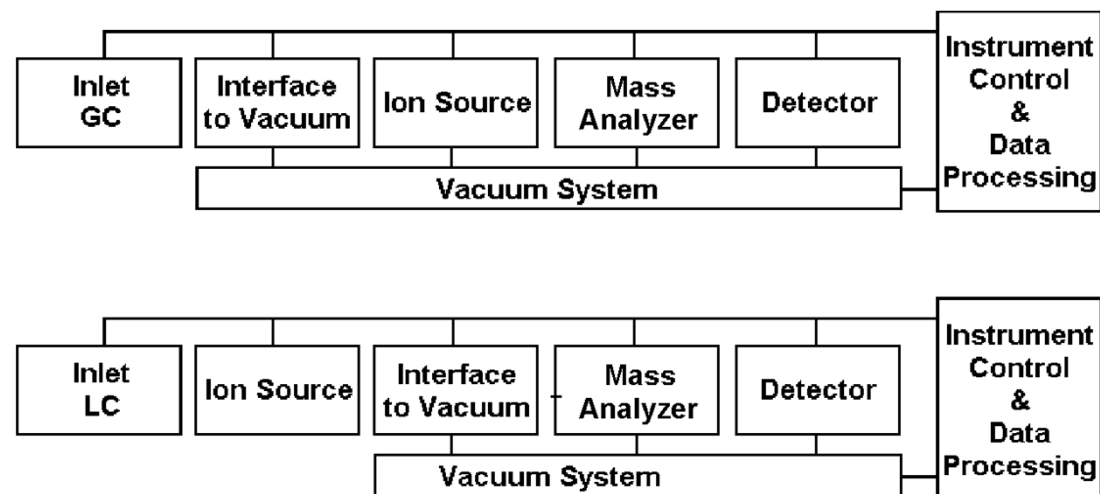


- Il **rivelatore fotometrico a fiamma (FPD)** utilizza un tubo fotomoltiplicatore per rilevare linee spettrali dei composti bruciati in una fiamma. I composti eluiti dalla colonna vengono portati in una fiamma alimentata da idrogeno che eccita elementi specifici nelle molecole, e gli elementi eccitati (P, S, alogeni, alcuni metalli) emettono luce a lunghezze d'onda caratteristiche . La luce emessa viene filtrata e rilevata da un tubo fotomoltiplicatore. In particolare , le emissioni del fosforo sono a circa 510 - 536nm e quelle dello zolfo a 394nm.



- Il **rivelatore azoto - fosforo (NPD) o rivelatore termoionico specifico (TSD)** è un tipo di rivelatore usato in gascromatografia , in cui viene utilizzata l'energia termica per ionizzare un analita . Si tratta di un tipo di rivelatore termoionico a fiamma (FTD). Con questo metodo , azoto e fosforo possono essere selettivamente rilevati con una sensibilità che è 10^4 volte maggiore di quella per il carbonio. Viene utilizzata una concentrazione di gas di idrogeno appena al di sotto del minimo richiesto per l'accensione. Un *bead* di rubidio o cesio, è montato sull'ugello, infiamma l'idrogeno (agendo cataliticamente) e forma un plasma freddo. L'eccitazione dei metalli alcalini produce l'emissione di elettroni, che vengono rilevati come una corrente tra un anodo e catodo nella camera. All'uscita di azoto o fosforo dalla colonna si ha una variazione della corrente.

Gli spettrometri di massa accoppiati a sistemi cromatografici sono strumenti costituiti da cinque blocchi



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig-25-04-01

(1) introduzione del campione, (2) ionizzazione dell'analita, (3) analisi della massa, (4) rilevazione e (5) elaborazione dell'informazione

E' comune la necessità di un alto vuoto ($\sim 10^{-6}$ torr) (nb: se HPLC si parte da pressioni molto alte (10^5 torr))

*Kellner, 2004 (capitolo 25.4 organic MS, capitolo 24.6 inorganic MS)*²²

La **spettrometria di massa** è una tecnica analitica che si basa sulla

- generazione di ioni gassosi dalle molecole (o atomi) di analita
- separazione di ioni secondo il rapporto massa/carica (m/z)
- rivelazione di ioni

Le differenze tra i tipi di spettrometro di massa consistono nei diversi modi per svolgere queste tre funzioni

- Lo *spettro di massa* è un diagramma della relativa abbondanza degli ioni in funzione del loro rapporto massa/carica

Lo spettrometro di massa più usato è un ***filtro di massa a quadrupolo***, equipaggiato con una sorgente di ioni a impatto elettronico e un moltiplicatore di elettroni, direttamente accoppiato a un GC con colonne capillari.

I costituenti sono separati nel GC e trasferiti come sostanze pure in forma gassosa o di vapore alla sorgente ionica del MS.

Sorgente ionica, analizzatore di massa quadrupolare ed elettro-moltiplicatore stanno in un sistema di vuoto (tipicamente 10^{-3} - 10^{-5} torr, generati da pompa turbomolecolare)

A User's Guide to Vacuum Technology

https://books.google.it/books?id=9aNaUW-q4ygC&pg=PA387&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false



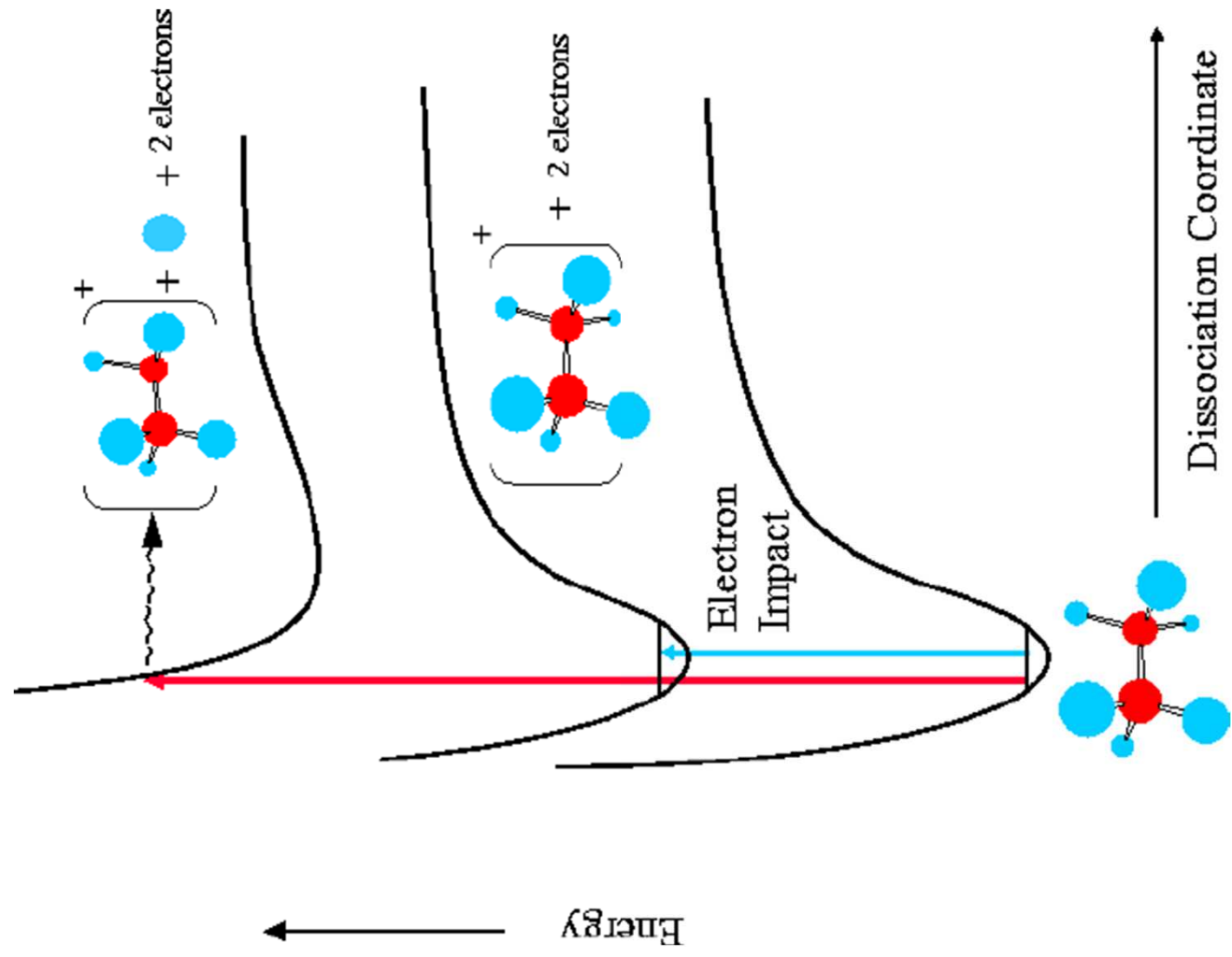
Ionizzazione elettronica

Il vapore di analiti è soggetto a *bombardamento con elettroni* emessi da un filamento riscaldato di W o Rh. Mentre la maggior parte degli elettroni sono deflessi e altri causano l'eccitazione elettronica delle molecole dell'analita, *alcune eccitazioni causano la completa rimozione di un elettrone da una molecola* di analita → radicale catione



Lo ione $M^{+\bullet}$ è *noto come ione molecolare* poiché il suo m/z corrisponde alla massa M dell'analita.

Si producono prevalentemente ioni a singola carica e si trasferisce energia allo ione molecolare generato. *Gli ioni prodotti hanno una distribuzione di energia interna, che dipende dall'energia dell'analita e dalla distribuzione di energia degli elettroni.* L'energia massima trasferibile è la differenza tra quella degli elettroni (tipicamente 70 eV) e quella di ionizzazione dell'analita (6-10 eV).



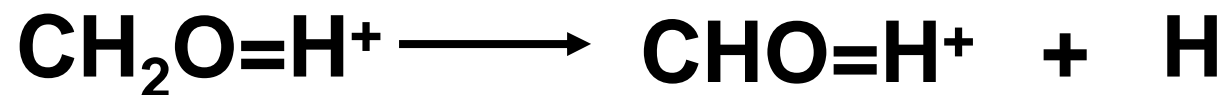
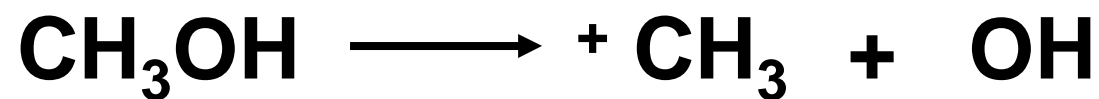
Ionizzazione elettronica

L'eccesso di energia interna e il carattere radicalico dello ione origina dissociazioni unimolecolari che generano ioni frammento, la cui distribuzione è unica per ciascuna specie chimica. Reazioni di frammentazione tipiche comprendono la formazione di un frammento ionizzato e la perdita di un radicale R^\bullet o di una specie neutra N :

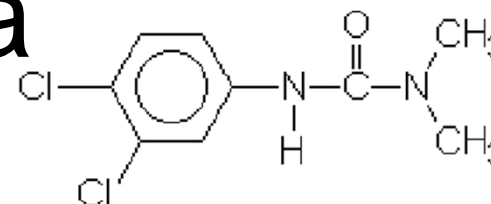


Le frammentazioni in EI sono molto riproducibili (Kellner 25.4.3)

EI Fragmentation of CH₃OH



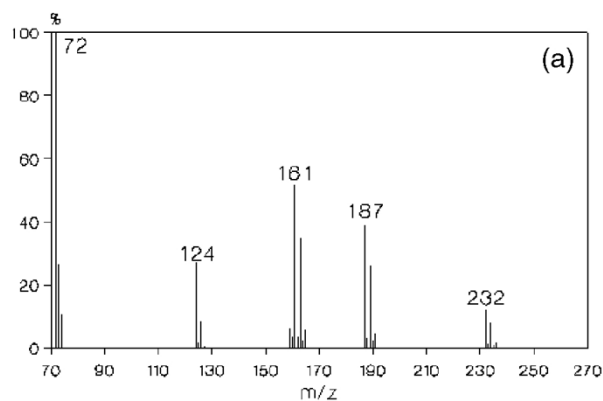
Ionizzazione elettronica



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 chart-25-04_07

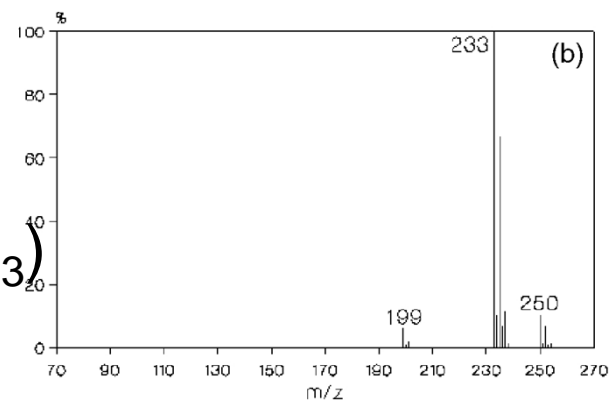
Es. spettro del diuron (N-diclorofenil -N',N' -dimetil urea)

EI



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig-25-04-02a

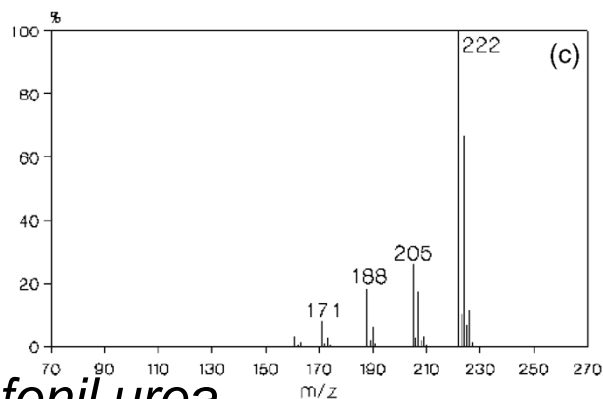
CI
(NH₃)



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig-25-04-02b

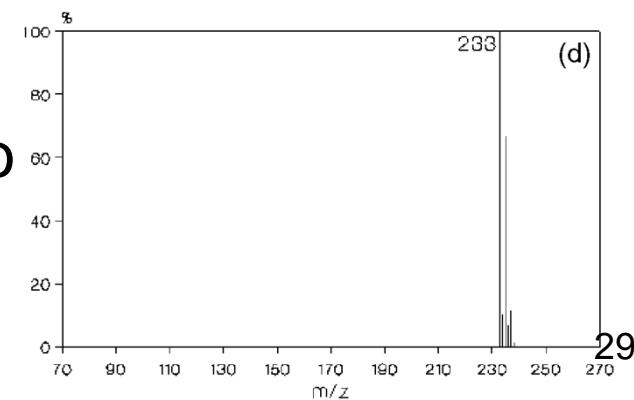
CI
(NH₃)
DCPU

N-diclorofenil urea



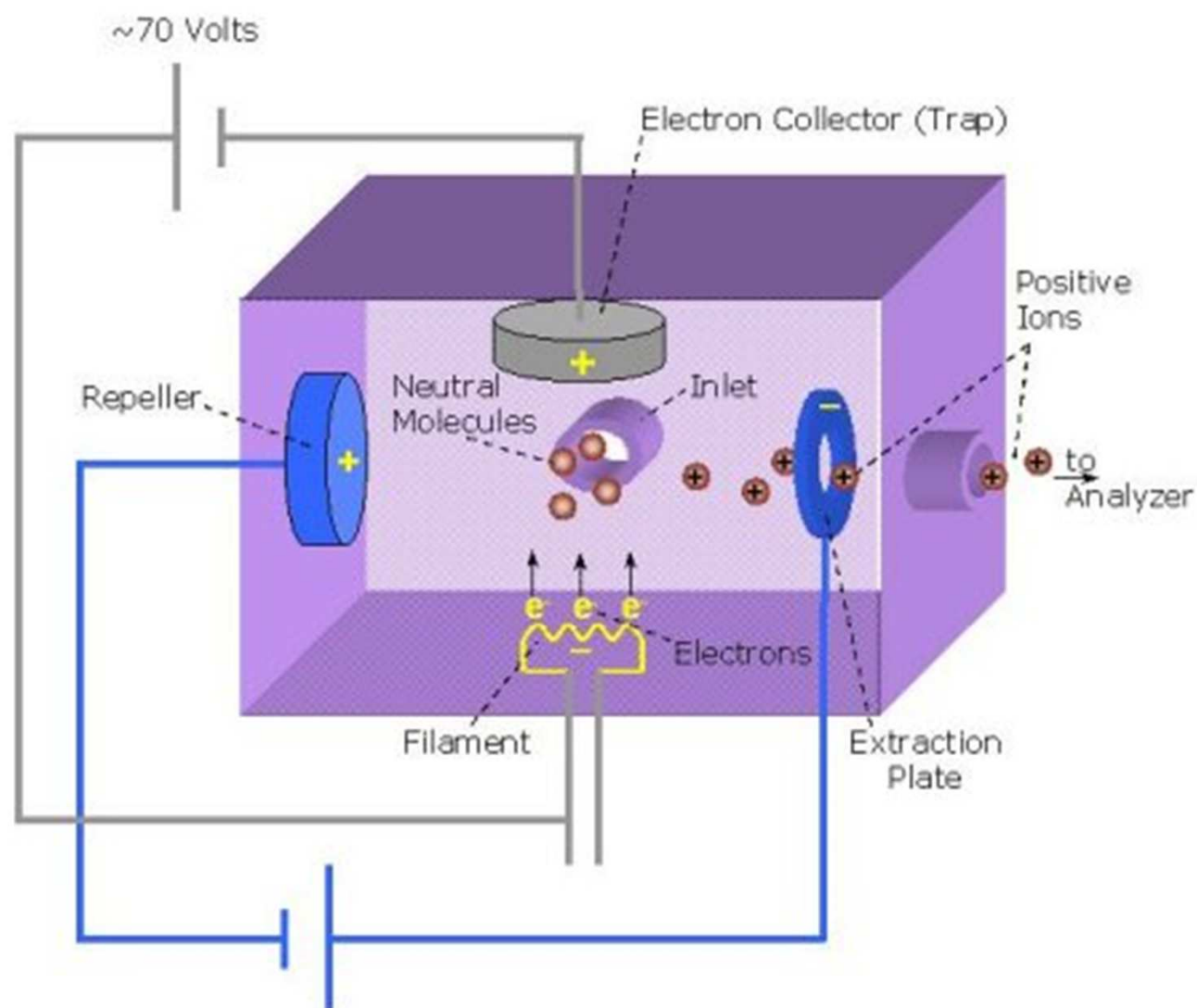
© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig-25-04-02c

Thermo
spray



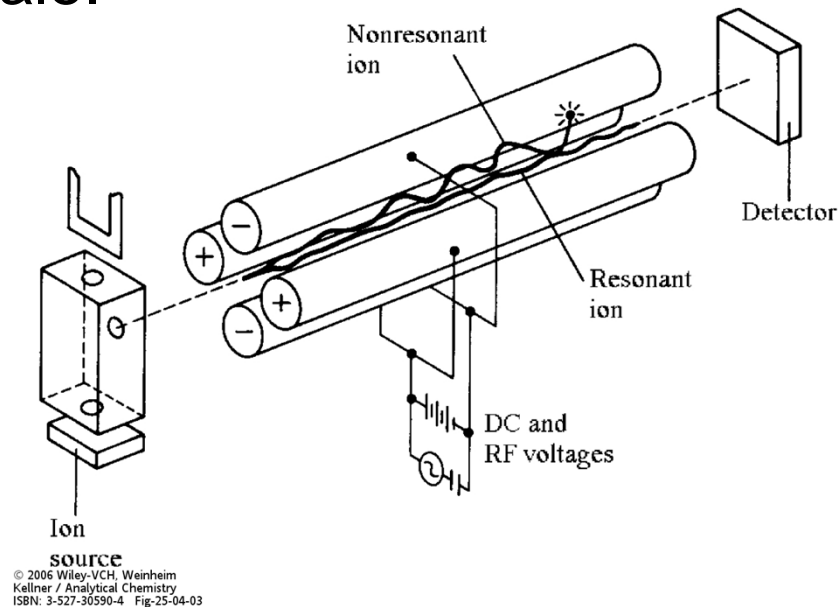
© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig-25-04-02d

Electron Impact Ionization Source



Analisi di massa quadrupolo

Ioni generati dalla sorgente ionica sono estratti elettrostaticamente e introdotti in un analizzatore di massa (filtro) a quadrupolo. È un dispositivo che consiste di quattro barre di acciaio con sezione circolare o iperboliche, posizionate parallelamente con disposizione radiale.



QuickTime™ and a
decompressor
are needed to see this picture.

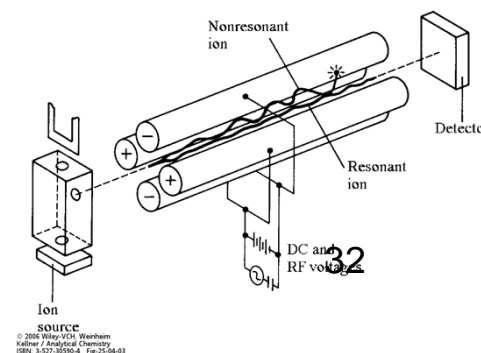
<https://www.youtube.com/watch?v=aYOCb6GnXio>
<https://www.youtube.com/watch?v=qxPb9vFWdgo>

Due barre opposte hanno un potenziale applicato di $(U+V\cos(\omega t))$ e le altre due barre un potenziale di $-(U+V\cos(\omega t))$, dove U è un voltaggio in corrente continua e $V\cos(\omega t)$ è un voltaggio in alternata (t è il tempo, $\omega=2\pi/T$, frequenza angolare, T periodo o distanza tra massimi dell'onda).

Il potenziale AC la cui frequenza $\omega/2\pi$ è nella regione delle radiofrequenze (MHz) rinforza e sovrasta quella in DC. Gli ioni sono introdotti in questo campo quadrupolare da un potenziale di accelerazione di 10V. Iniziano a oscillare in un piano perpendicolare alla direzione della lunghezza delle barre, attraversando il campo quadrupolare.

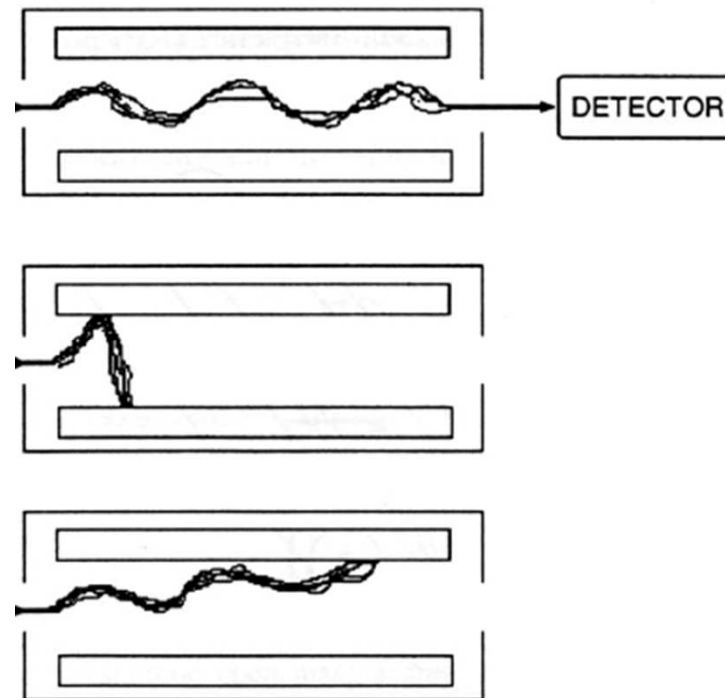
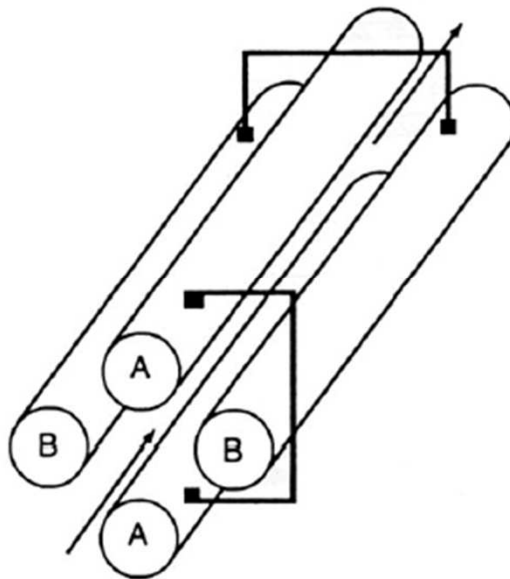
I voltaggi applicati influenzano la traiettoria degli ioni che viaggiano lungo il cammino di volo centrato tra le quattro barre (asse del quadrupolo). Per determinati voltaggi DC e AC, solo ioni con un certo rapporto m/z passano attraverso il filtro quadrupolare e tutti gli altri sono deviati/lanciati fuori dal loro percorso originario.

Uno spettro di massa si ottiene monitorando gli ioni che passano attraverso il filtro a quadrupolo al variare dei voltaggi sulle barre.



- Le traiettorie degli ioni di un particolare m/z sono stabili e riescono ad attraversare il quadrupolo fino al detector, mentre per le altre le oscillazioni si amplificano e collidono sulle barre.

- Quadrupole analyzer



Il principio generale di funzionamento del filtro a quadrupolo può essere visualizzato qualitativamente come segue:

- gli *ioni (più) leggeri* (m/z basso) sono in grado di seguire la componente alternata del campo. Per la direzione X, quegli ioni staranno in fase con la guida in radiofrequenza, acquisiranno energia dal campo e *oscilleranno con ampiezze crescenti finché incontrano una delle barre e si scaricano. Quindi la direzione X è un filtro di massa “passa alto”* solo le masse elevate saranno trasmesse all'altra estremità del quadrupolo senza colpire gli elettrodi X.
- D'altra parte nella direzione Y gli *ioni pesanti saranno instabili a seguito dell'effetto defocalizzante della componente continua DC*, ma alcuni ioni più leggeri saranno stabilizzati dalla componente alternata AC, se la sua entità è tale da correggere la traiettoria comunque l'ampiezza tenda a quando l'ampiezza tende a crescere. Quindi la direzione Y è un filtro di massa “passa basso” solo le masse basse saranno trasmesse all'altro capo del quadrupolo senza colpire gli elettrodi Y. ***Con una scelta adeguata del rapporto RF/DC, le due direzioni assieme danno un filtro di massa*** che è capace di risolvere le masse atomiche individuali.

La stabilità delle traiettorie dai valori è determinata dal parametro A che dipende dal potenziale della corrente continua e da Q che dipende dal potenziale in corrente alternata:

$$A = (8zeU) / (mr_0^2 \omega^2)$$

$$Q = (4zeV_0) / (mr_0^2 \omega^2)$$

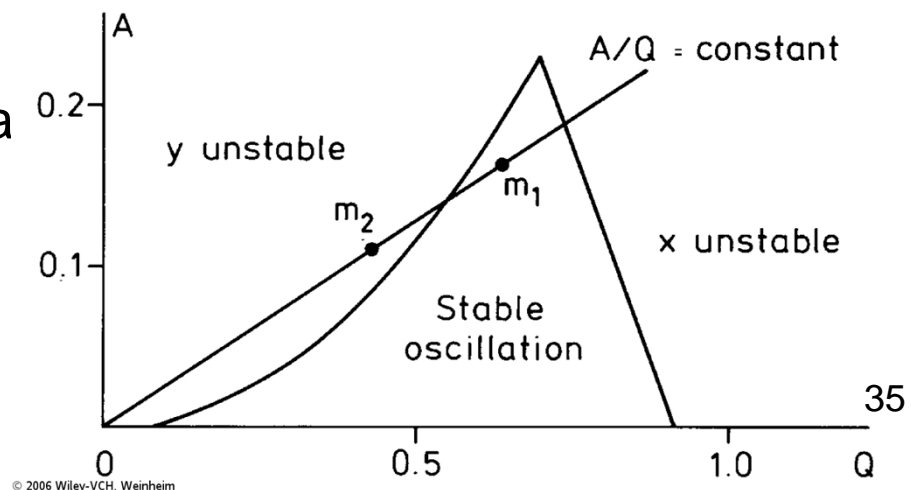
m è la massa dello ioni, e r_0 è il raggio del campo quadrupolare.

Il diagramma A vs Q è il diagramma di stabilità e indica per quali valori di A e Q si ottengono traiettorie stabili.

Ioni di differenti m/z possono esser trasmessi attraverso il quadrupolo fino al detector variando i potenziali AC e DC (mentre la frequenza di oscillazione è mantenuta costante). Per effettuare una scansione ad esempio tra 1 e 500 m/z, tipicamente U varia tra 0 e 300 V, e V_0 tra 0 e 1500 V. Per far passare ioni, ci si pone a un A/Q costante e si variano

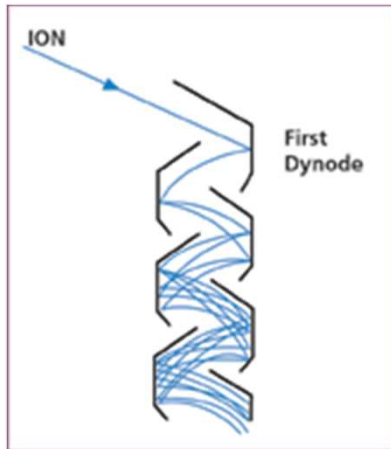
A e Q

Usualmente la risoluzione è unitaria



Elettro-moltiplicatore

La rivelazione di ioni tramite un elettromoltiplicatore si basa sull'emissione di elettroni secondari, generati dalla collisione di particelle energetiche su un'opportuna superficie. Gli elettroni secondari possono essere moltiplicati a seguito di impatti successivi su superfici opportunamente disposte.



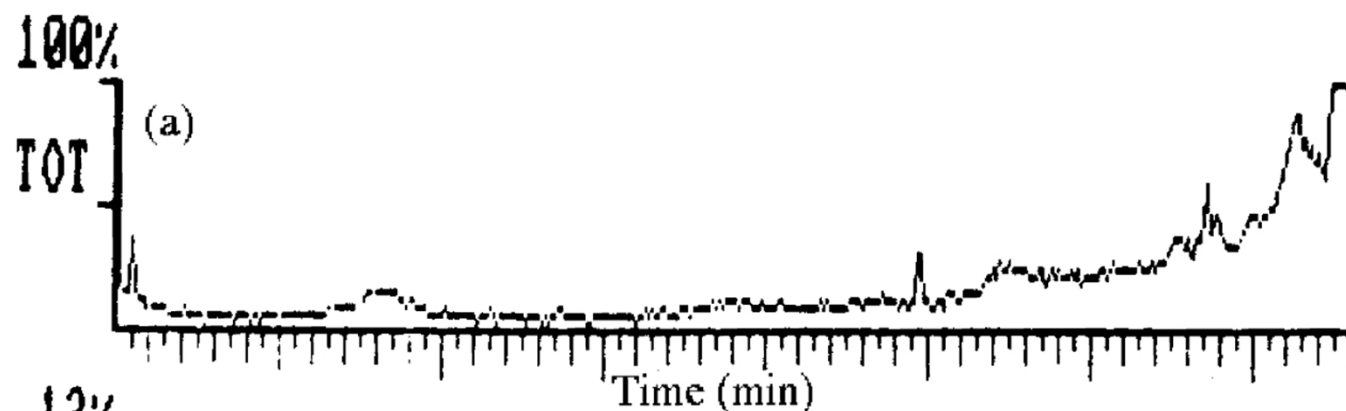
1) E.m. a dinodi discreti

1) 12-20 dinodi in rame-berillio, connessi elettricamente; 2) o *channel multiplier* è costituito da un tubo curvo, a forma di imbuto, arricchito in piombo (*lead doped*) ("corno"). Il voltaggio applicato ai termini del tubo crea un campo uniforme lungo la lunghezza del tubo; gli elettroni secondari sono accelerati nel tubo per causare collisioni successive con le pareti interne. Il guadagno tipico di un e.m. è 10^6 .

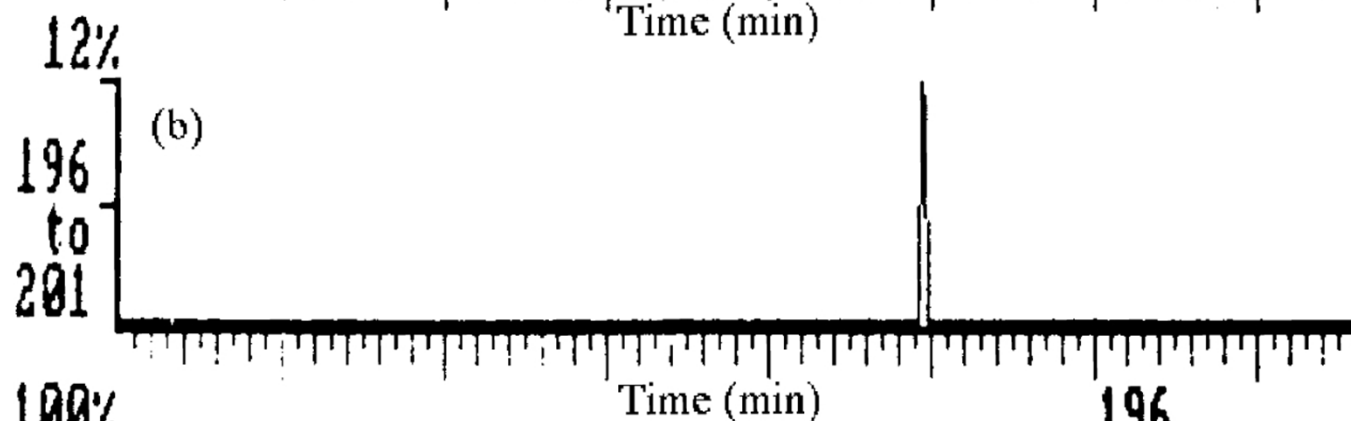
Gestione dei dati

Lo spettrometro di massa quadrupolare durante l'acquisizione dei dati varia i potenziali dei campi in corrente continua e in corrente alternata secondo un rapporto fisso, in modo da far passare in successione ioni nell'intervallo m/z tra 1.6 e 800 amu fino al detector (e.m.). Una scansione è fatta in un secondo circa (per l'Agilent 5973 la velocità di scansione massima è 5200 amu/sec con step 0.1 amu (5975c Scanning Speed: up to 12,500 u/s)), e ciascuna scansione, cioè le intensità degli ioni come funzione di m/z , è salvata sul computer per una successiva elaborazione dei dati.

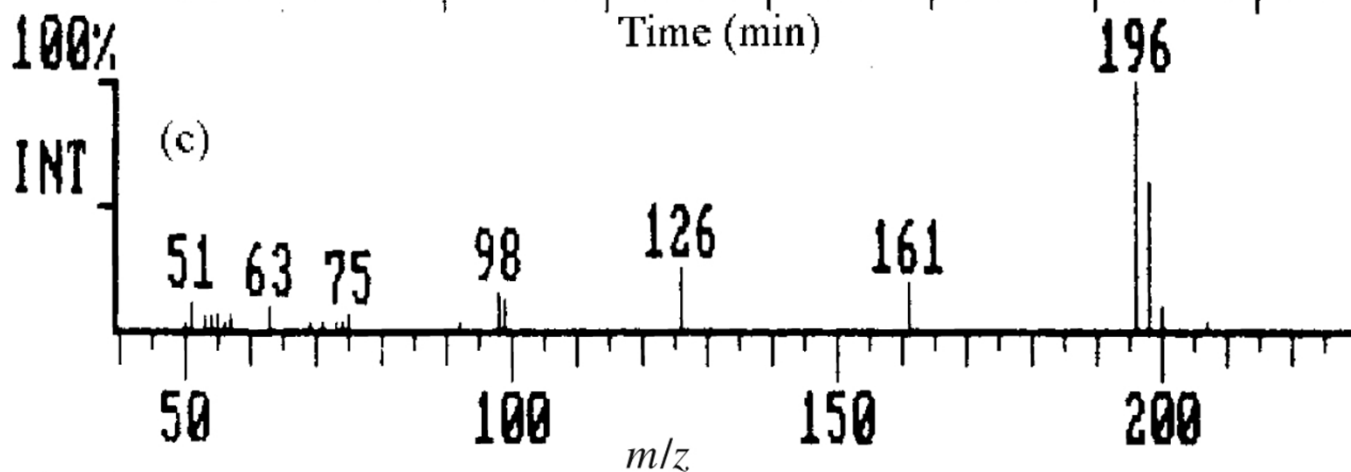
Si ottiene un array tridimensionale di dati, con intensità dello ione, m/z , e tempo o numero di scansione come tre dimensioni.



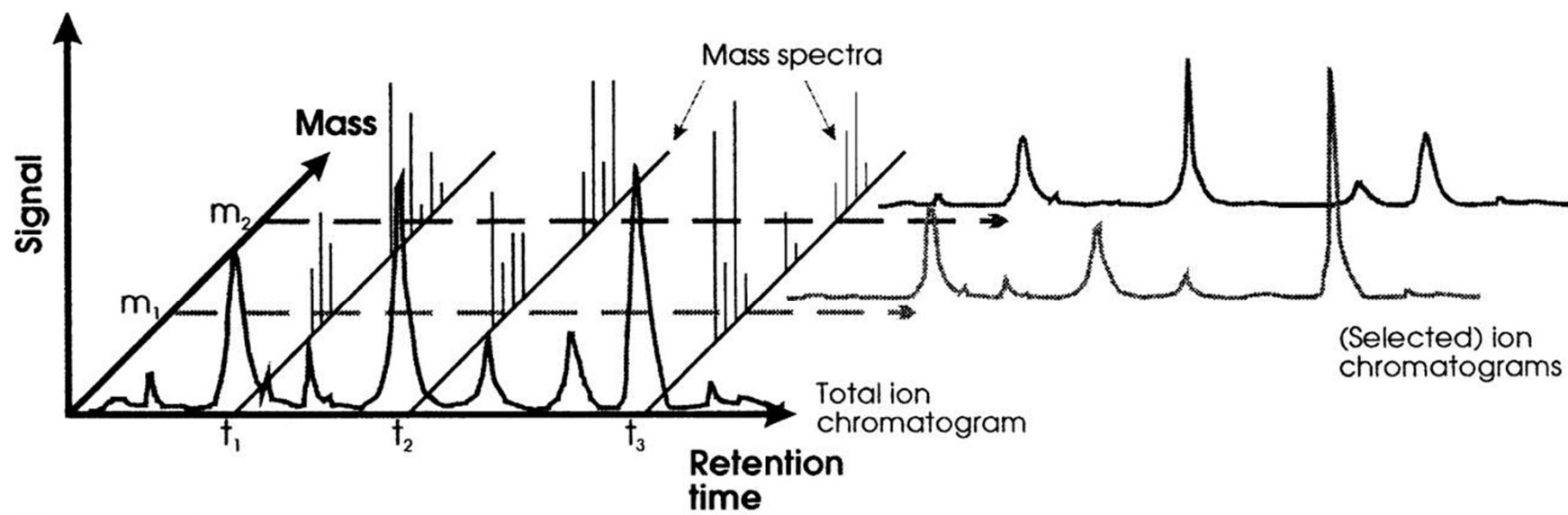
Total ion current



Cromatogramma
a massa
selezionata



Spettro di massa



La gestione dei dati può esser condotta in modi diversi:

Il *total ion chromatogram* (TIC): le intensità degli ioni di ciascuna scansione sono sommare indipendentemente da m/z dello ione e le intensità sommate, cioè la corrente ionica totale è riportata come funzione del tempo o del numero di scansione (questo cromatogramma corrisponde a quello a ottenuto in GC con un FID).

Il *cromatogramma di massa*: le intensità di uno o più ioni con m/z selezionati è riportata come funzione del tempo o del numero di scansione.

Lo *spettro di massa*: per ciascuna scansione, l'intensità dello ione può esser riportata in funzione di m/z . Gli spettri di massa possono essere confrontati per via informatica con librerie di spettri di massa (NIST 11 contiene spettri di oltre 200.000 sostanze organiche).

Monitoraggio di ioni selezionati (*Selected Ion Monitoring* - SIM)

Si è assunto finora che lo strumento lavorasse in modalità di scansione, acquisendo una serie di spettri completi. Tale modalità viene impiegata in particolare nell'analisi di campioni di composizione incognita e in maniera "non supervisionata". Quando lo spettrometro di massa è usato come rivelatore selettivo e sensibile per l'analisi quantitativa di molecole predefinite, un numero limitato di ioni è interessante. Si impiega conseguentemente la modalità *Selected Ion Monitoring* - SIM, in cui lo strumento seleziona un particolare m/z per un periodo, poi si sposta su un altro m/z per un altro periodo e così via. Non si registrano spettri completi, ma i dati possono esser visualizzati come cromatogramma di massa. Il vantaggio è che il sistema non perde tempo a rilevare ioni irrilevanti, e un maggior tempo di acquisizione a un m/z definito consente di ottenere migliori rapporti segnale/rumore e conseguentemente migliori limiti di rilevabilità/maggiore sensibilità.

Limiti dello spettrometro di massa quadrupolare accoppiato al GC

Molto usato, strumento versatile e potente, ma:

1. Soltanto analiti volatili sono analizzabili in GC-MS, escludendo composti a elevata polarità, ionici e/o macromolecolari
2. La ionizzazione è limitata a composti con sufficiente tensione di vapore e stabilità
3. Le reazioni di frammentazione unimolecolare in EI possono oscurare la presenza dello ione molecolare, specie per i composti meno stabili, impedendo la determinazione della massa molecolare
4. Si ottengono informazioni solo dalla massa nominale in un intervallo limitato di m/z

Per superare tali limitazioni si sono sviluppati un numero di approcci diversi per l'introduzione del campione, la ionizzazione dell'analita, l'analisi delle masse, la rivelazione dello ione