



氣相層析/氣相層析質譜/氣相層析串聯質譜基礎原理介紹

Basic principle introduction of GC/GCMS/GCMSMS

博大科學儀器股份有限公司主講人:吳鎮江







**Environment** 







**Forensics** 



# 層析定義

- ◆ 層析法: 利用化合物在兩相間親合係數不同而進行分離的技術
- ▲ 流動相:攜帶樣品流過整個系統的流體 固定相:固定
- ▲不動的相,管柱 (Column) 層析是一種分離技術 層析
- ▲的主要目的是對混合物中的目標物分離和定性定量



Ethyl Paraben

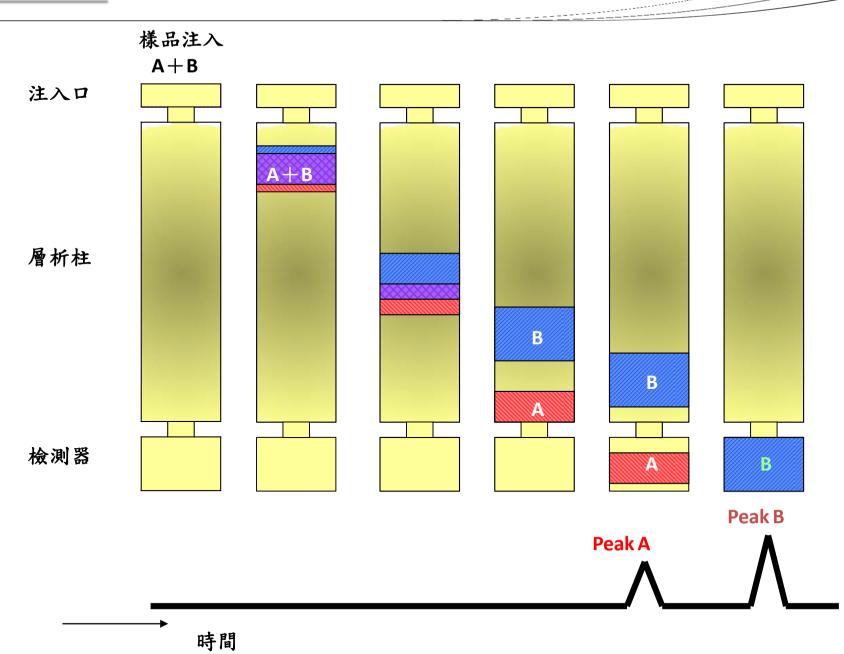
Ethyl Paraben

Propyl Paraben

Butyl Paraben



### 層析原理





# 氣相層析

- ◆ 定義: 以氣體為流動相搭配固定相管柱而進行樣品分離的技術
- ◆ 適合以 GC 技術分析的樣品:
  - 1. 高揮發性
  - 2. 沸點較低
  - 3. 分子量較小
  - 4. 具熱穩定性



# 氣相層析 (Gas Chromatography)

◆ 系統架構:

載氣 (Carry Gas)

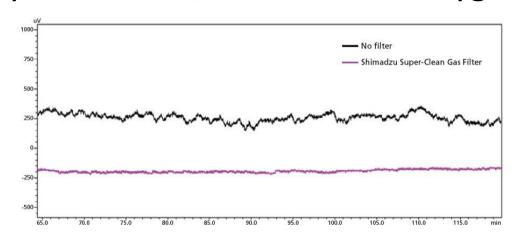
進樣系統 (Sampling System)

分離系統 (Separation System) 偵測器 (Detector)



### 載流氣體 (Carry Gas)

- ◆ 即為系統的流動相
- ◆常用氣體: 氦氣 (He)、氦氣 (N₂)、氫氣 (H₂)或 氫氣 (Ar); 化學 惰性
- ◆ 純度建議: 99.999~99.9999%
- ◆ 須加裝GAS Filter: 去除hydrocarbons, moisture and oxygen







### 載流氣體 (Carry Gas)

- ◆維持在10%以上的鋼瓶氣體保有量
- ◆ 載氣不純所造成的問題:
- 1. 氧的存在導致固定相氧化,損壞管柱改變樣品的遲滯時間(RT)
- 2. 水的存在導致固定相水解損壞管柱
- 3. 有機化合物或雜質的存在導致基線雜訊及樣品訊號拖尾
- 4. 顆粒狀雜質可能使氣體流路控制系統失靈
- 5. 偵測器被汙染



### 進樣系統 (Sampling System)

- ◆ GC樣品特性: 適用於沸點較低、熱穩定性好的中小分子化合物
- ◆ 常見進樣方式

手動進樣 (Manual Injection) 自動進樣 (Auto Injection)











### 進樣系統 (Sampling System)

### ◆ 常見進樣方式

熱裂解進樣 (Pyrolysis Injection)



### 複合式進樣系統 (AOC-6000)

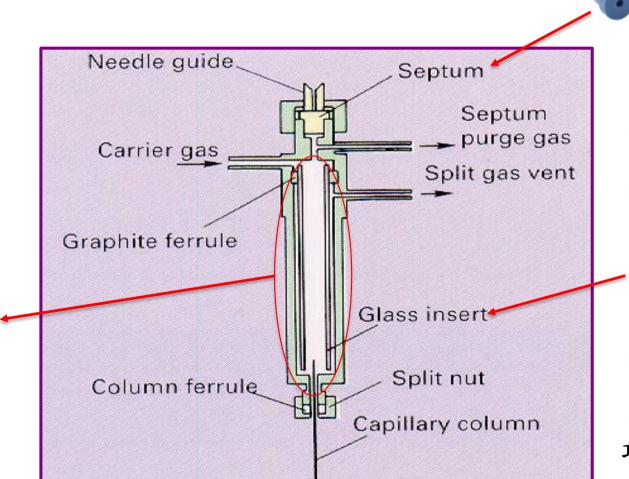


	Function						
Model	Liquid Injection	HS Injection	SPME Injection	Automatic Tool Exchange	Reagent Mixing	OPTIC-4 Liner Exchange	
Entry model	✓	✓	<b>✓</b>				
Standard model	<b>✓</b>	✓	✓	<b>✓</b>		✓	
High-end model	~	~	~	~	~	~	



### 進樣系統 (Sampling System)

◆分流/不分流進樣口 (Split/Splitless Inlet)



功能:密封 進樣、擦拭 進樣針

功能: 樣品氣化室

可調控溫度使樣品氣化

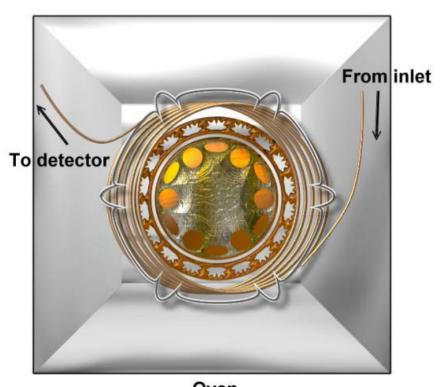


### 分離系統 (Separation System)

◆ **原理**: 在進樣系統氣化的樣品由載氣推進到管柱後,再藉由烘箱 控制溫 度(通常是升溫),讓不同沸點的化合物由管柱分離,依序 進到偵測 器偵測

### 主要構成:

- ◆ 載氣(流動相)
- 管柱(固定相)
- 烘箱



Oven



# 載氣控制模式

- ◆ 恆定流速控制 (使用 Packed column或寬口徑毛細管柱時)
- 不管管柱阻力如何變化, 載氣流速始終恆定 (柱溫變化時系統自動調整壓力)
- ◆ 恆定壓力控制 (通常用於毛細管柱氣體樣品分析)
- 系統給予管柱壓力始終恆定 (柱溫變化時系統自動調整管柱流速)
- ◆ 恆定線性速度控制 (通常用於毛細管柱液體樣品分析)
- 系統控制管柱的平均線性速度維持不變 (管柱阻力變化時柱壓自動調整)



### 管柱 (Column)

- ◆ 即系統之固定相
- ◆ 常見分類: 填充管柱 (Pack column) & 毛細管管柱 (Capillary column)

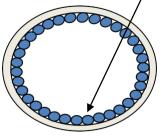
### ◆毛細管柱主要類型

Stationary liquid phase

column wall

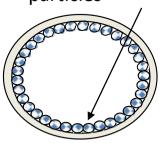
Wall-coated open tubular column (WCOT)

Solid support coated with liquid phase



Support-coated open tubular column (SCOT)

Stationary solid phase particles



Porous-layer open tubular column (PLOT)



### 管柱 (Column)

### ◆ 毛細管柱規格標示:

L: 長度 (m)

ID: 內徑 (mm)

DF: 膜厚 (µm)





# 管柱固定相選擇

- ❖ 選擇與目標化合物極性相近的固定相("相似相溶"原則)
- ◆ --> 峰形和分離變好. 分析非極性化合物—非極性管柱 (e.g. Rtx-1) 分析極性化合物—極性管柱 (e.g. StabilWAX)

### ❖ 按照分析目的選擇固定相

當組分沸點差異大時:

- 非極性柱 (e.g. Rtx-1)

當組分沸點差異不大時,如異構體:

- 極性柱 (e.g. StabilWAX)



# 管柱內徑/長度/膜厚選擇

### ❖ 按所需分離狀況選擇

需要高分離時:

- --> [內徑:細、長度:長」管柱 分 離已足夠,要縮短分析時間時:
  - --> [內徑:粗、長度:短、膜厚:薄」管柱
- ❖ 按分析目的選擇 分析

低沸點化合物時:

- --> [長度:長、膜厚:厚]管柱 分析高沸點化合物時:
- --> [長度:短、膜厚:薄]管柱



# 管柱固定相應用

序號	名稱	固定液名稱	應用領域(Restek GC 應用資料集)
1	Rtx-1	100% dimethyl polysiloxane	空氣樣品、芳香族化合物、氯氟烴類化合物、香精油類、脂肪酸、香味揮發物、香味化合物、烴類、有機磷農藥、氧化物(醚、醇等)、臭氧前體、溶劑、含硫化物、揮發物
2	Rtx-5	5% dimethyl/95% diphenyl polysiloxane	醇類、聯苯胺類、丁基錫類、消毒副產物、氯代烴類、有機 氯農藥、柴油中有機物、成癮藥物、香精油類、汽油中有機 物、鹵代乙酸、鹵代醚類、烴類(易燃物)、亞硝胺類、硝 基芳香烴類、PCBs、基本藥物、酚類、多環芳烴、鄰苯二甲 酸酯類、矽氧烷、溶劑、類固醇類
3	Rtx-624	6% cyanopropylphenyl/ 94% dimethyl polysiloxane	揮發性化合物
4	Rtx-1701	14% cyanopropylphenyl/ 86% dimethyl polysiloxane	丙烯酸酯、甲醛、有機氣農藥、香味化合物、有機磷農藥、 藥物(酸性/中性)、基本藥物、溶劑
5	Rtx-WAX	polyethylene glycol (PEG)	醛類、芳香族化合物BTEX、香精油、FAMEs(酸酯順反化合物)、二醇類、溶劑
6	Stabiwax-DA	CarboWAX polyethylene glycol	脂肪酸(游離)、香味揮發物、有機酸、溶劑 35



# 毛細管柱流量設定



↑內徑 対系流入MS 大流量 ・真空度差

### 柱內徑

0.25 mm

0.32 mm

0.53 mm

### 流量

1-2 ml/min

2-4 ml/min

10-15 ml/min

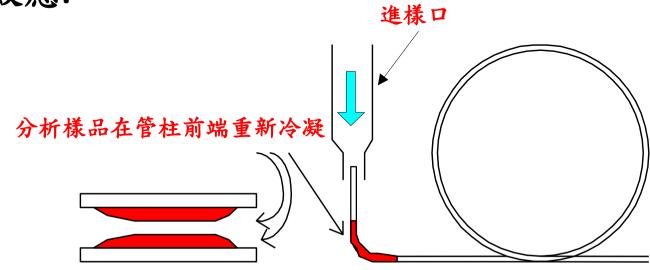
### **GCMS-QP2010 Ultra:**

允許最大流量:15 mL/min (EI方式)



### <u>烘箱 (Oven)</u>

- ◆ 控制管柱環境的主要部件
- ▲ 通常具有穩定恆溫與程式升溫功能 可增加分離效率與提高分
- ▲ 離速度
- ◆溶劑聚集效應:



常用管柱初始溫度:溶劑沸點-10度



### 偵測器 (Detector)

◆由管柱分離的分子藉由偵測器偵測而獲得訊號;可依分析需求 去選擇不一樣的偵測器

### ◆ 常見偵測器:

檢測器	載氣種類	測定濃度	應用
火焰離子 (FID)	氦、氮	數ppm以上	有機化合物
電子捕獲 (ECD)	氪	數ppb以上	有機鹵素 等化合物
火焰光度 (FPD)	氦、氮	約0.1ppm	硫、磷 化合物
火焰熱離子 (FTD)	氦、(氮)	數ppb以上	氮、磷 化合物
熱導 (TCD)	氦、氫、氫、氮	50ppm以上	無機氣體、 有機化合物
阻檔放電離子 (BID)	氦	100 ppb以上	He, Ne以外的所有化合物
質譜 (MSD)	氦	數ppb以上	有機化合物



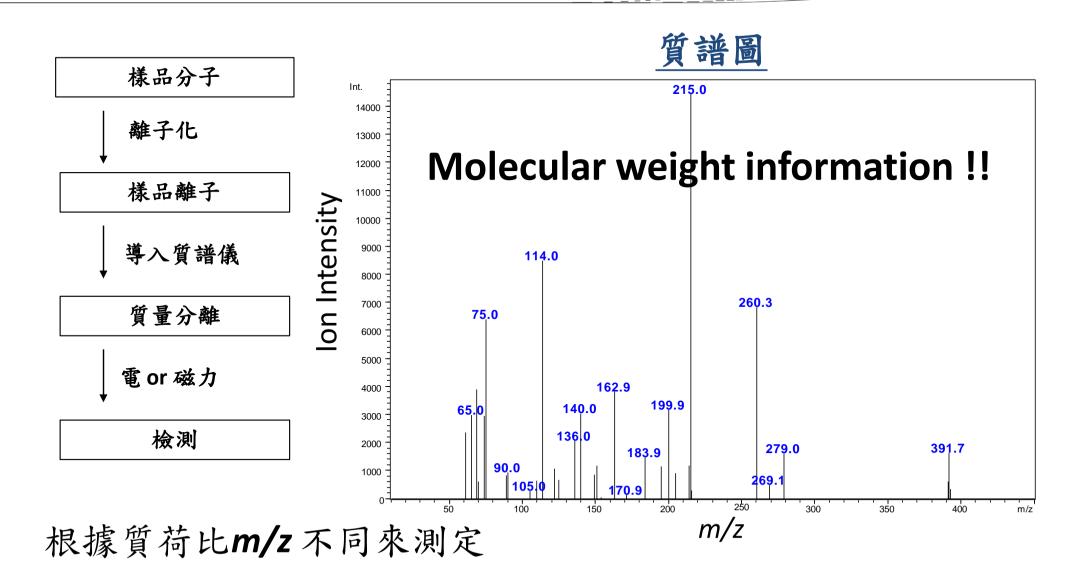
### 偵測器 (Detector)

- ◆ 質譜偵測器 (Mass Spectrometer Detector, MSD)
- ◆ 所需氣體: 氦氣 (載氣) & 氫氣 (碰撞氣體For MS/MS)
- ◆ **偵測原理:**使試樣中的化合物離子化成不同荷質比的帶正電荷離子,進入質量分析器後,利用電場使不同質荷比的離子分離,再將它們分別聚焦到偵測器而得到質譜訊號





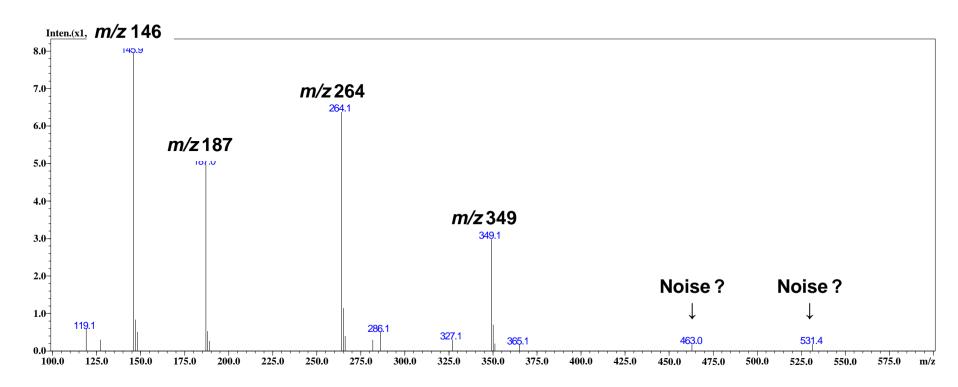
# 質量分析法



m/z : 離子的質量與其電荷數的比



# 質譜圖中可獲得的情報



- 1) 存在m/z 146, 187, 264, 349離子 ·
- 2) 依照 m/z 146, 264, 187, 349的順序, 離子量減少· =離子量多的peak, 相對來說會較安定·

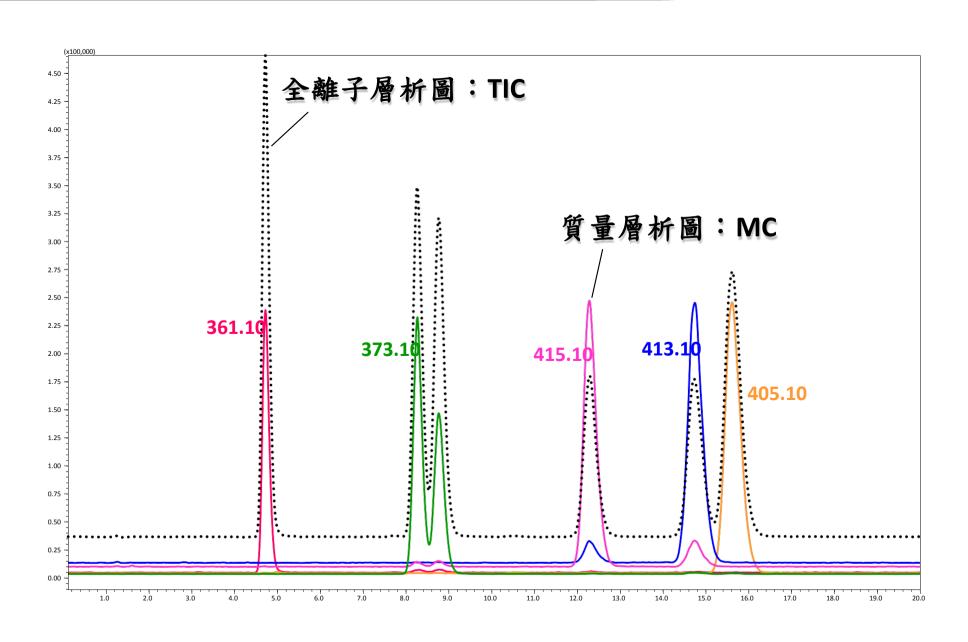
離子強度大 • • • 適合高感度分析注)

注) 感度必須也考慮S/N的 N (Noise)

離子質量大 • • • (一般)選擇性高



### 全離子層析圖與質量層析圖





### GCMS圖譜認識

TIC: Total Ion Chromatogram 總離子層析圖

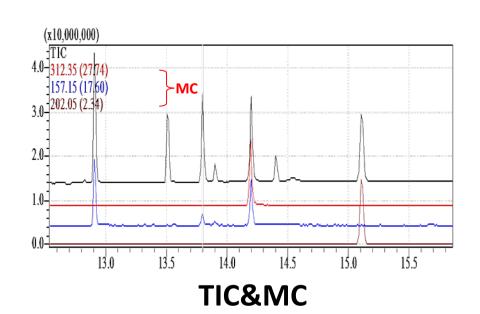
MS: Mass Spectrum

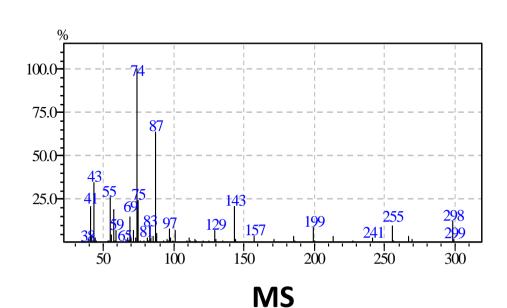
MC: Mass Chromatogram 質譜層析圖

MIC: Mixed Ion Chromatogram 加和離子層析圖

質譜圖

(指定質量數範圍內的"總"離子層析圖)

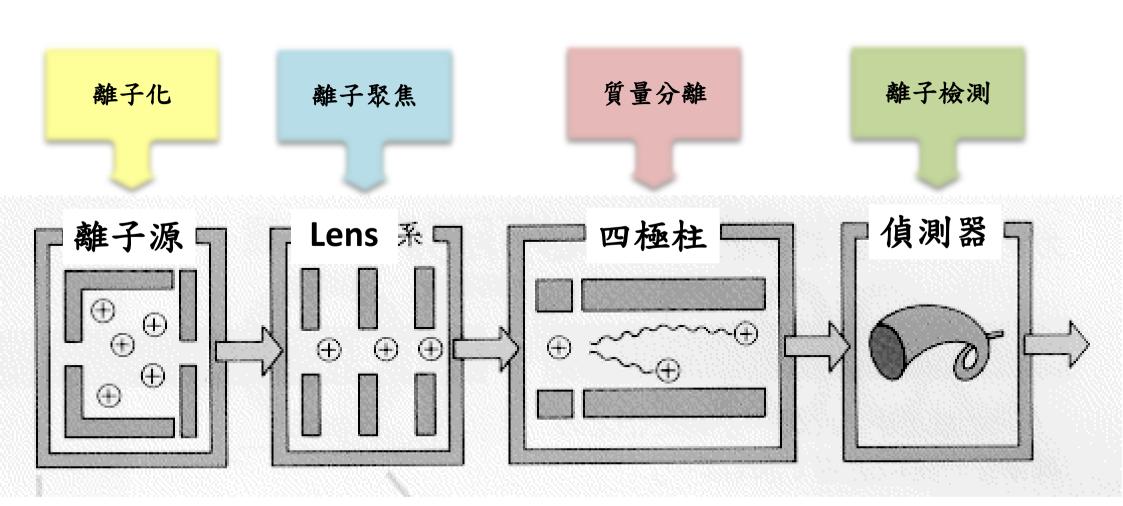






### MS構成

◆目的: 偵測帶電荷之質量片段 (m/z)

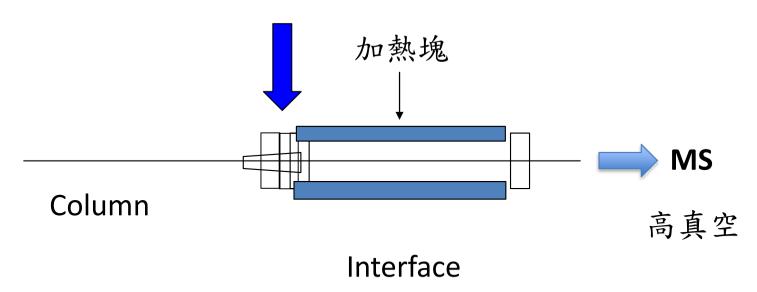




### <u>Interface</u>

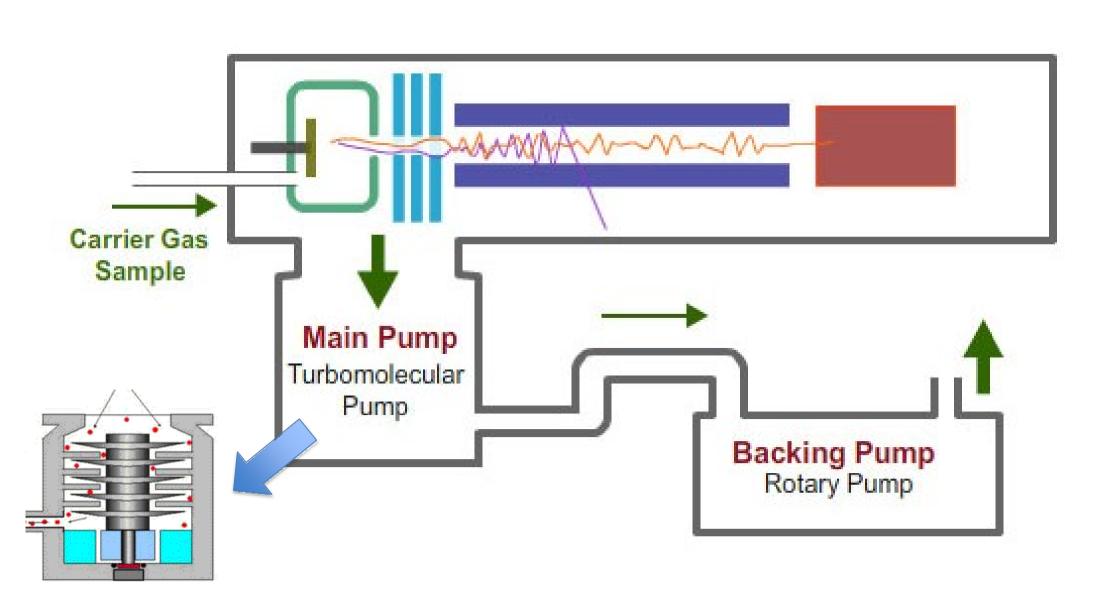
●Interface: GC端與MS端的連接部件

使用石墨墊圈密封(85%Vespel+15%石墨)





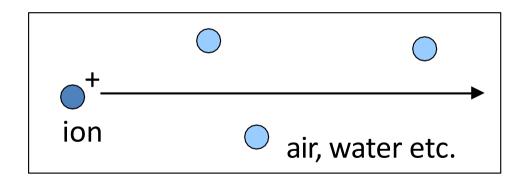
# 真空系統



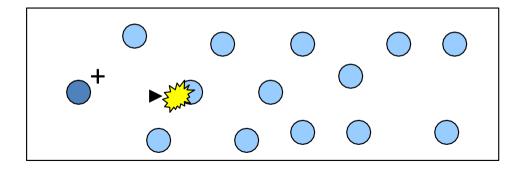


# 真空系統

離子如果與空氣中的氮分子或氧分子碰撞,將會失去電荷, 為了使離子保持離子狀態到達檢測器,高真空環境為必須的 條件



低真空





### 離子化 (Ionization)

- ●樣品分子在離子源中離子化
- ●對GCMS來說,主要有三種離子化方法

# Electron Ionization

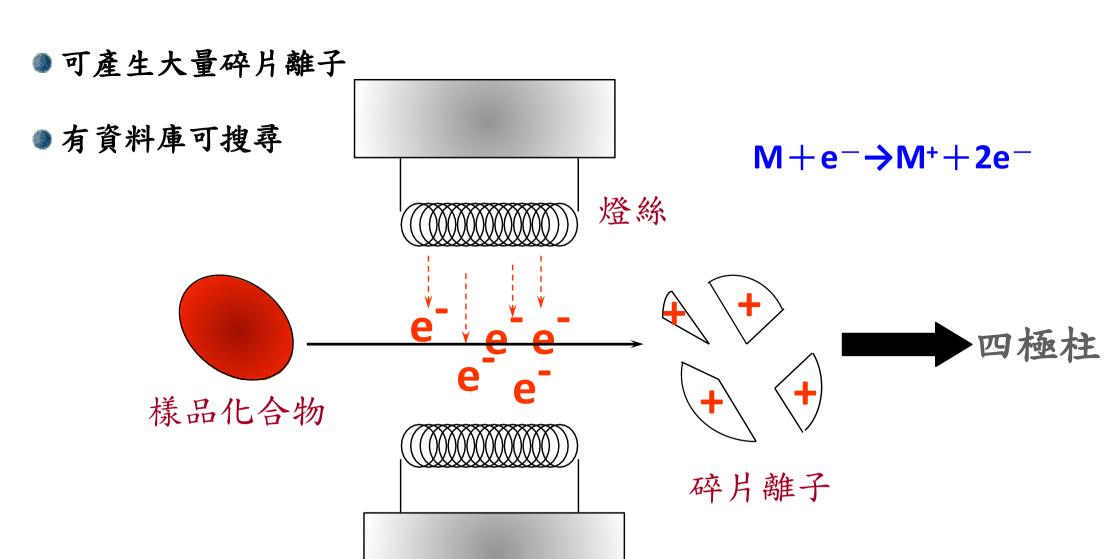
Positive Chemical Ionization

Negative Chemical Ionization



# 電子撞擊遊離法 (Electron Ionization, EI)

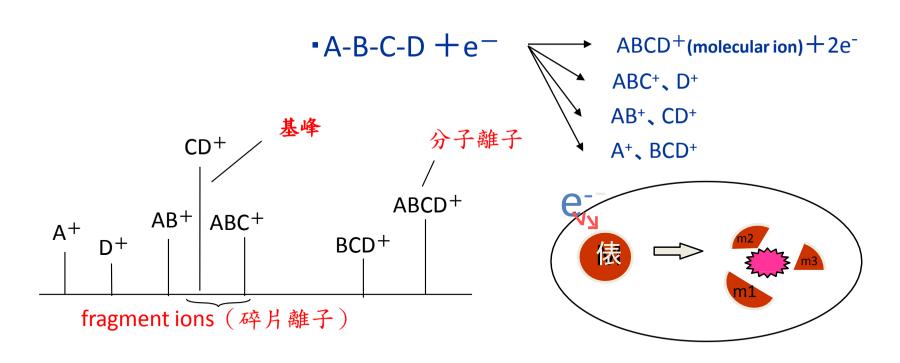
●最常用的離子化方法





### 電子撞擊遊離法 (Electron Ionization, El)

●分子受到電子 (70 eV) 撞擊, 在較低能量的化學鍵處發生斷裂



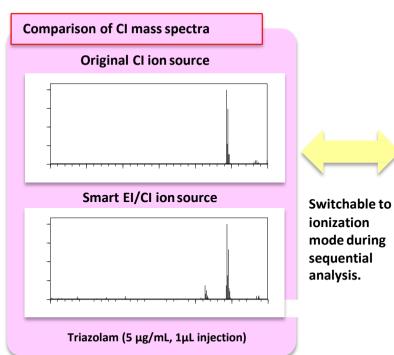
每一化合物具有特定的質譜圖: 用於化合物識別(定性)(資料庫檢索)



### **Smart El/Cl Ion Source**

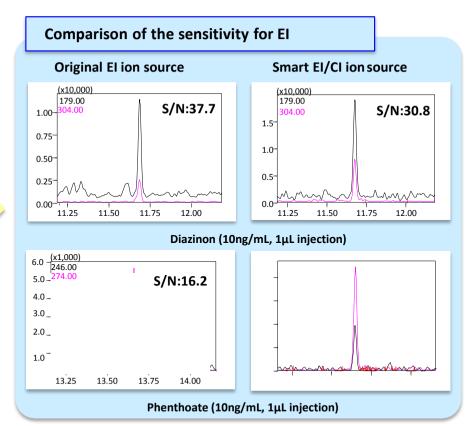


# 可輕易獲取定性分析所需的相關資訊!



• EI/CI 切換無需更換離子源

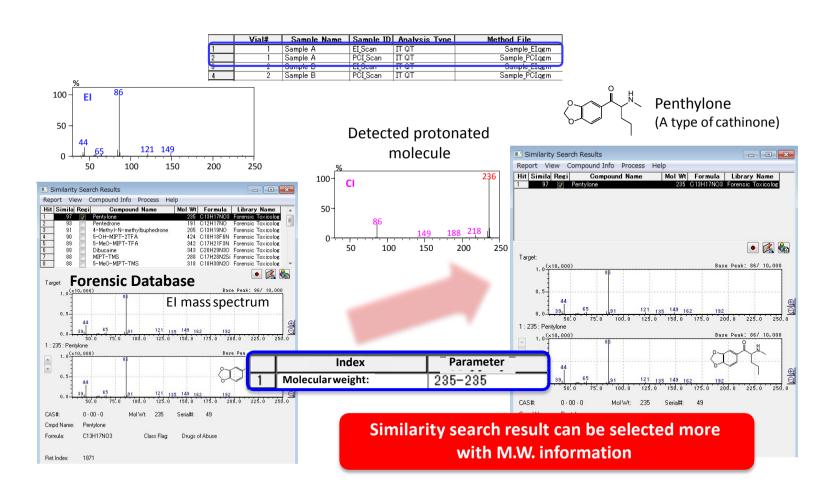
- · 感度近似於獨立的EI離子源
- 可獲取完整分子量及質量碎片的相關資訊





### **Smart El/Cl Ion Source**

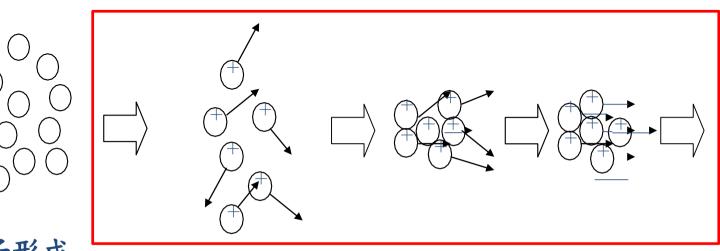
"Quick-Cl":可於同一批次分析設定EI&CI的分析方法,無需更換離子源即可獲取EI&CI的結果!





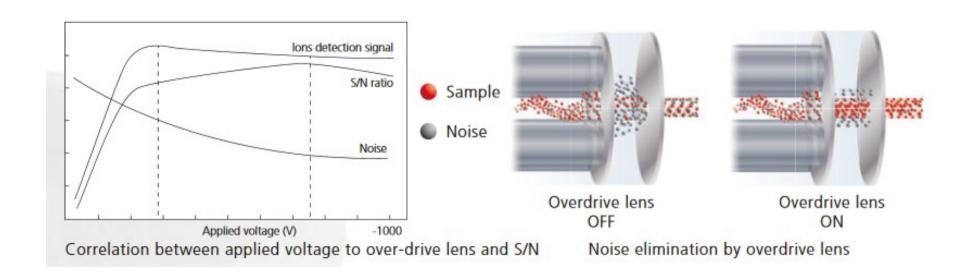
### Lens系統的功能

### 使離子集中(向中央集中)



往質量分離部

### 離子形成

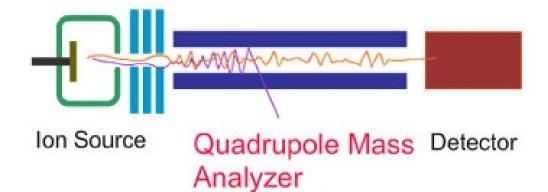




### **GCMS**

QP type Mass Spectrometer

Mass analyzer

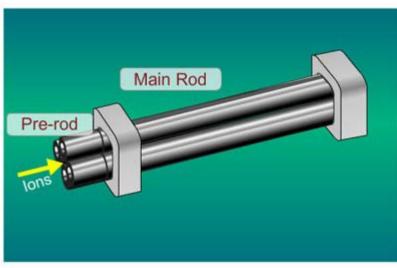


Sample ionization

Mass Separation

Ion Detection







# 質譜儀獲取數據的運作模式

# Scan

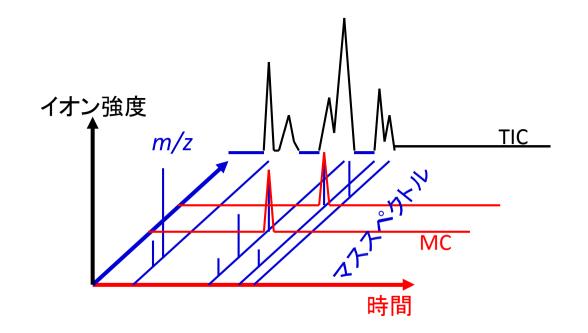
SIM (Single Ion Monitoring)

MRM (Multiple Reaction Monitoring)



### Scan Mode

- \*單一方向掃描四極桿電壓
- ●檢測指定m/z範圍的離子
- ●可得到MS圖譜 →可得到分子量情報,也可做定性,構造解析
- ●在測定m/z範圍內,測定後也可得到MS層析圖譜



MS圖譜m/z 軸表示相對離子強度

### 全離子層析圖 (TIC)

所有離子在一定時間內的加總之合 對時間描繪出的層析圖

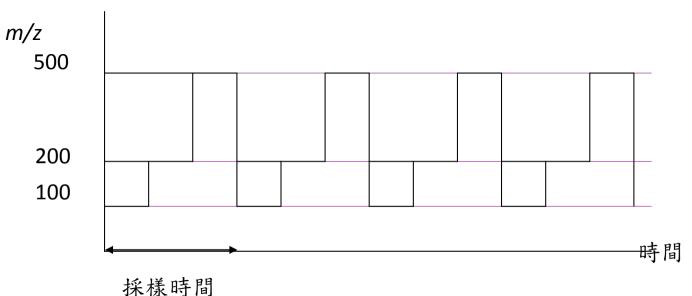
### MS層析圖 (MC)

特定m/z離子對時間所描繪出的層 析圖



### **SIM Mode**

- •只檢測目的m/z的離子
- •靈敏度比Scan模式高
- •可縮短測定間隔,增加測定點,得到良好層析圖
- •可得到高感度,高再現性等高精度peak 高度與面積值





# MS的調整 (Tuning)

### 所有調整都可利用軟體完成

❖靈敏度調整

❖解析度調整

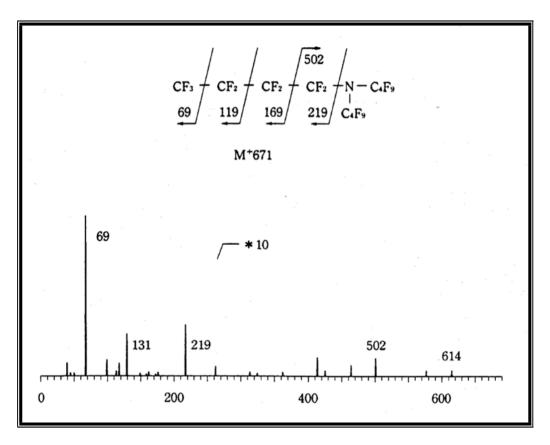
❖質量數校正

❖相對強度校正



### Tuning 標準品- PFTBA

$$CF_3 - CF_2 - CF_2 - N - C_4F_9$$
 $C_4'F_9$ 



	relative
m/z	intensity
69	100.0
131	26.0
219	32.0
414	2.0
502	2.0
614	0.4



### Tuning report 注意項目

- Detector voltage stabilizes at 1.5kV or below after auto tuning
- Value of FWHM for m/z 69,219,502 (Default: 0.6) within
   ± 0.1 utolerance
- ●The peak intensity of m/z 502 must be 2% of m/z 69 or higher after auto tuning for QP (1% for TQ)
- Auto tuning results show PFTBA peaks (m/z 69, 131, 219, 264, 414, 502, 614) m/z within ± 0.1 u



# Thanks for Your Attention~

