

V. Tècniques d'anàlisi Instrumental

V. INSTRUMENTAL

1. Cromatografia de gasos / Espectrometria de masses

Per tal de determinar els compostos orgànics responsables de la contaminació a l'actualitat es desposa de la cromatografia de gasos / espectrometria de masses (CG/EM), que permet la seva identificació.

Podem dividir el seu funcionament en sis etapes:

1. Separació dels compostos per cromatografia de gasos.
2. Transferència dels compostos a la cambra de ionització de l'espectròmetre de masses.
3. Ionització.
4. Anàlisi de masses.
5. Detecció dels ions mitjançant el multiplicador d'electrons.
6. Adquisició, processament i desenvolupament de les dades per ordinador.

La CG/EM pot emprar-se per detectar i identificar compostos mitjançant temps de retenció i per comparació amb espectres de masses de patrons amb fragments característics de les seves estructures. A continuació es mostra una fotografia de l'aparell utilitzat (*FiguraV.- 1*), i les diferents etapes del seu funcionament (*FiguraV.- 2*).

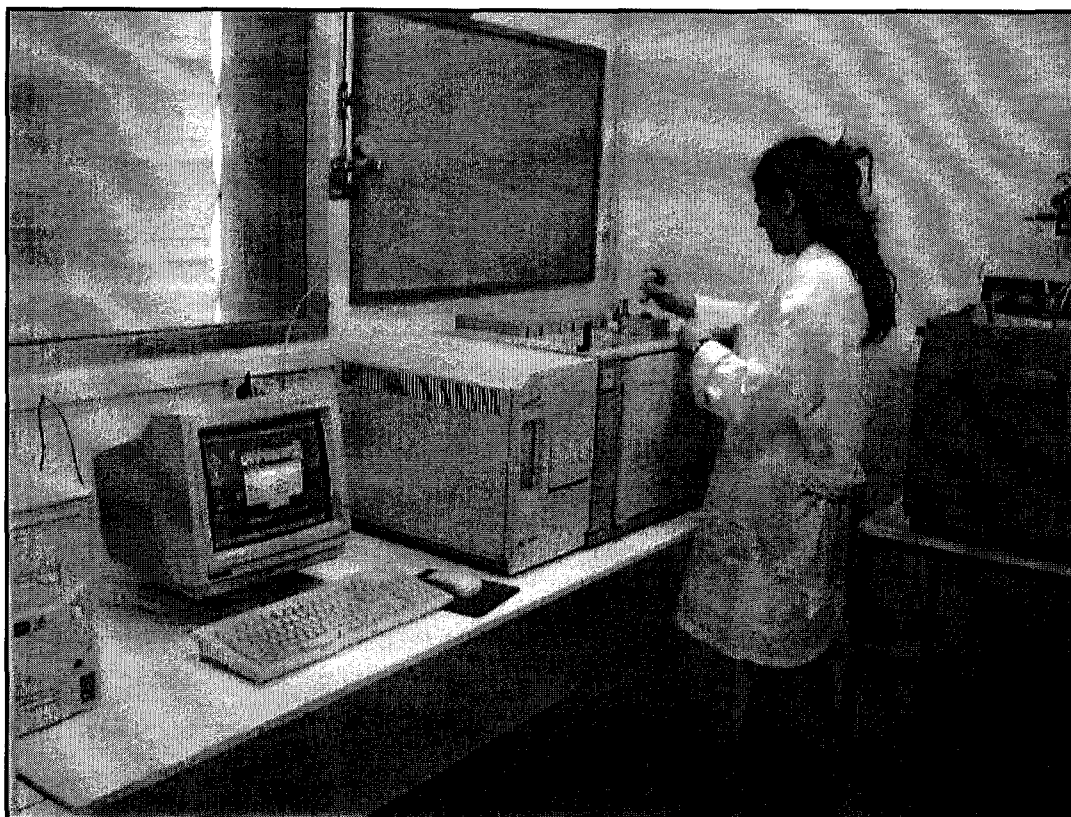


Fig.V.- 1. CG/EM Fisons MD800 utilitzaten l'anàlisi química instrumental.

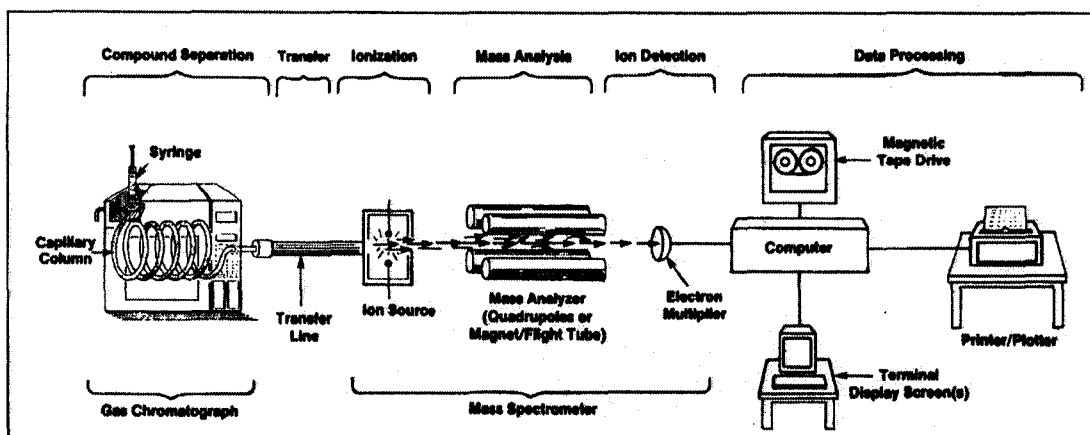


Fig.V.- 2. Diferents etapes de funcionament del CG/EM.

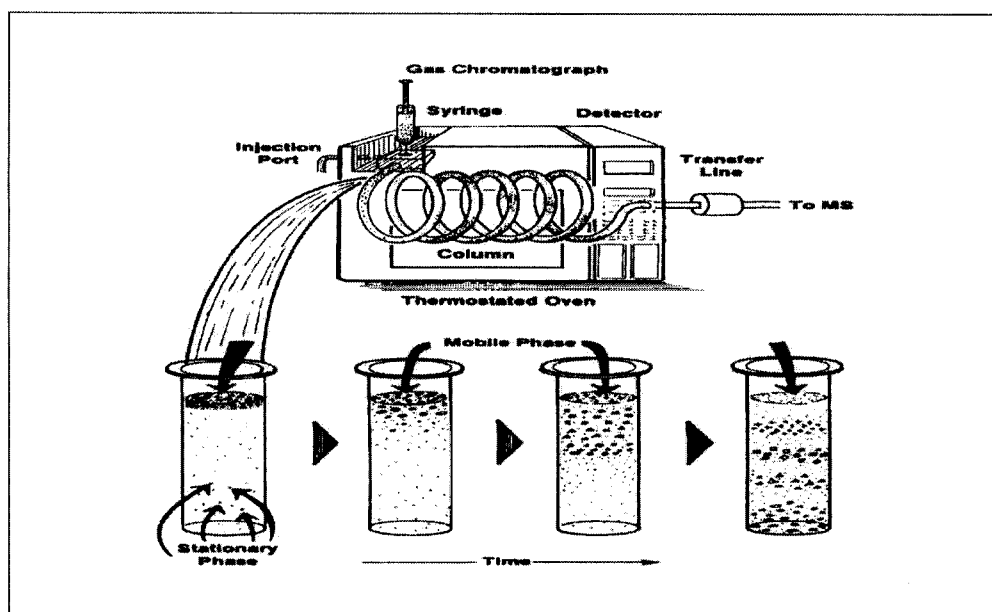
1.1. Cromatografia de gasos amb CG/EM

1.1.1 Separació del compost

S'injecta amb una xeringa una quantitat de la fracció aromàtica dissolta en un dissolvent al cromatògraf de gasos. Les molècules més grans són retingudes per la fase estacionària al cap de la columna, mentre que les petites, i entre elles sobretot el dissolvent, surten les primeres. Cada

injecció de mostra es vaporitza i es mescla amb un gas inert anomenat gas portador (normalment l'heli).

El gas (la fase mòbil) i una mostra travessen la columna, llarga i prima, normalment de 0.25mm de diàmetre intern i 60m de longitud, la superfície interna de la qual es recobreix d'una pel·lícula de 0.25 μ m d'espessor d'un líquid no volàtil, anomenat fase estacionària, habitualment de siloxans (silicones). Els compostos són separats o bé retinguts per la fase estacionària i alliberats cap a la fase mòbil segons la seva volatilitat i afinitat per la fase, (FiguraV.- 3).



FigV.- 3. Separació dels compostos al llarg de la columna

1.1.2 Transferència a la cambra de ionització de l'EM

Com s'observa a la *Figura V.- 2*, és la connexió que hi ha entre el cromatògraf de gasos i l'espectròmetre de masses. Per ell passen els compostos separats cap a la font de ionització.

Abans s'utilitzaven una sèrie de separadors que concentraven l'efluent provinent del cromatògraf, però actualment la majoria dels CG/EM transfereixen directament tot l'efluent a la

font de ionització sense necessitat de separadors. D'aquesta manera s'evita la pèrdua de resolució dels cromatogrames que ocasionaven el fet d'utilitzar separadors.

1.2 Espectrometria de masses amb CG/EM

1.2.1 Ionització

Hi ha tres tipus de ionització en espectrometria de masses:

1. Ionització per impacte d'electrons (IE)
2. Ionització química (IQ)
3. Ionització de camp (IC)

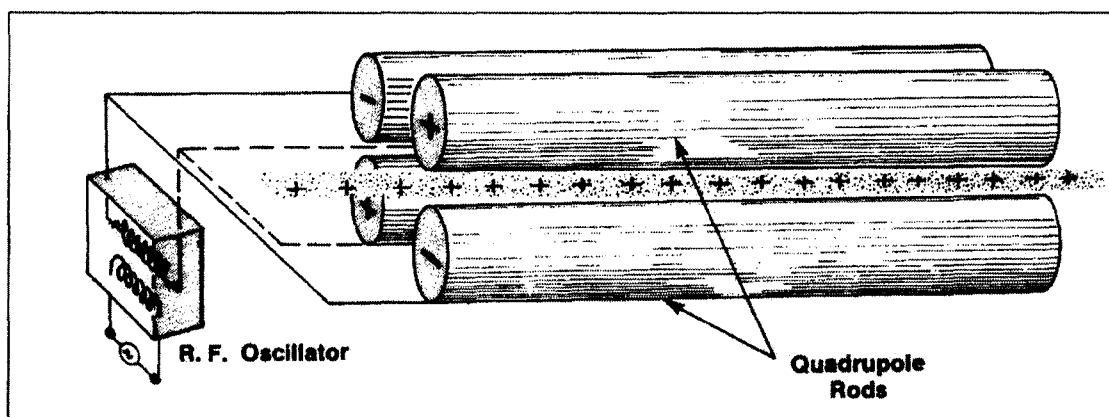
La més usual en CG/EM és l'ionització per impacte d'electrons i és la utilitzada al CG/EM de l'escola i que es descriu tot seguit.

Ionització per impacte d'electrons

A l'ionització IE els compostos eluïts passen directament de la columna a la cambra de ionització de l'espectròmetre on són ionitzats per un feix d'electrons.

Una font d'impacte d'electrons consisteix en generar un feix d'electrons fent passar un corrent (<1 mA) per un filament de reni o de tungstè de 10μ . La resistència del fil fa que aquest es pugui escalfar i, conseqüentment, els electrons s'escapin.

Cada molècula provinent del CG és bombardejada pel feix d'electrons, cosa que causa la formació d'ions moleculars. Els ions formats a la font de l'espectròmetre de masses són analitzats, segons les masses i la càrrega que tenen, utilitzant un EM magnètic o quadrupol (*Figura V.- 4*). En qualsevol cas, els ions positius són detectats per un multiplicador d'electrons.



FigV.- 4. Quadrupol de l'espectròmetre de masses.

El resultat és un espectre de masses de la molècula. La massa de l'ió molecular és de gran utilitat en l'identificació de cada compost analitzat per CG/EM. L'impacte d'electrons és la tècnica de ionització més utilitzada, perquè ens proveeix molta de l'informació necessària per identificar un compost orgànic.

1.2.2 Anàlisi de masses

Els ions són masses analitzades en un feix concentrat dins l'analitzador de masses de manera que només els ions positius d'una determinada relació massa/càrrega (m/z) xoquen contra el detector per a qualsevol instant.

Els dos mètodes principals emprats per analitzar el feix d'ions utilitzen imants o barres quadrupols. Els espectròmetres de masses magnètics utilitzen lents electrostàtiques que enfoquen el feix d'electrons cap a un camp magnètic al voltant d'un tub corbat.

Es pot veure aquest analitzador de masses electrostàtic a la *Figura V.- 5*.

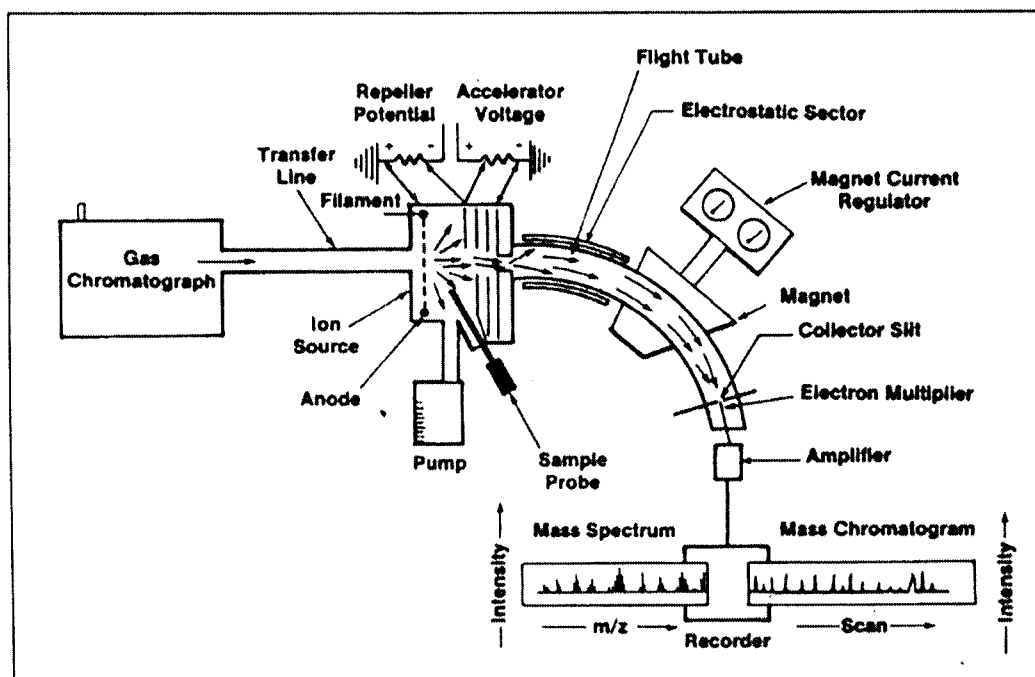


Figura V. - 5. Analitzador de masses electrostàtic.

Els espectròmetres de masses de quadrupols utilitzen quatre barres que actuen de pols. Mitjançant una variació del corrent a l'interior de les barres, el feix d'ions pot ser escanejat (*Figura V.- 6*), per bé que solen ser de baixa resolució.

Es defineix la resolució en espectrometria de masses com el quocient entre la massa i la diferència en masses entre dues masses adjacents que l'instrument sigui capaç de separar completament.

1.2.3 Detecció d'ions

El detector mesura ions de relació m/z 50 a 500 cada 1,5 segons. La detecció consecutiva dels ions a partir de les molècules de la mostra, suposant que es tracti d'una substància pura, produeix l'espectre de masses d'aquesta substància, que és diferent per a cada compost químic, i que constitueix una identificació pràcticament inequívoca del compost analitzat. Cada pic, que representa un o més compostos provinents del CG, produeix una distribució de masses d'ions.

Cal distingir bé entre un espectre de masses i un cromatograma de masses, ja que en això es basa l'anàlisi en espectrometria de masses. Un espectre de masses representa la relació m/z enfront la resposta a un número de scan constant, mentre que un cromatograma de masses representa els números de scan enfront la resposta a una relació m/z constant.

En aquest procés, l'espectròmetre de masses, a més a més de proporcionar-nos espectres, actua com a detector cromatogràfic quan registre el corrent iònic total generat a la font d'ions. La seva representació gràfica enfront del nombre de scan constitueix el cromatograma o TIC (corrent total d'ions), (*Figura V.- 6*).

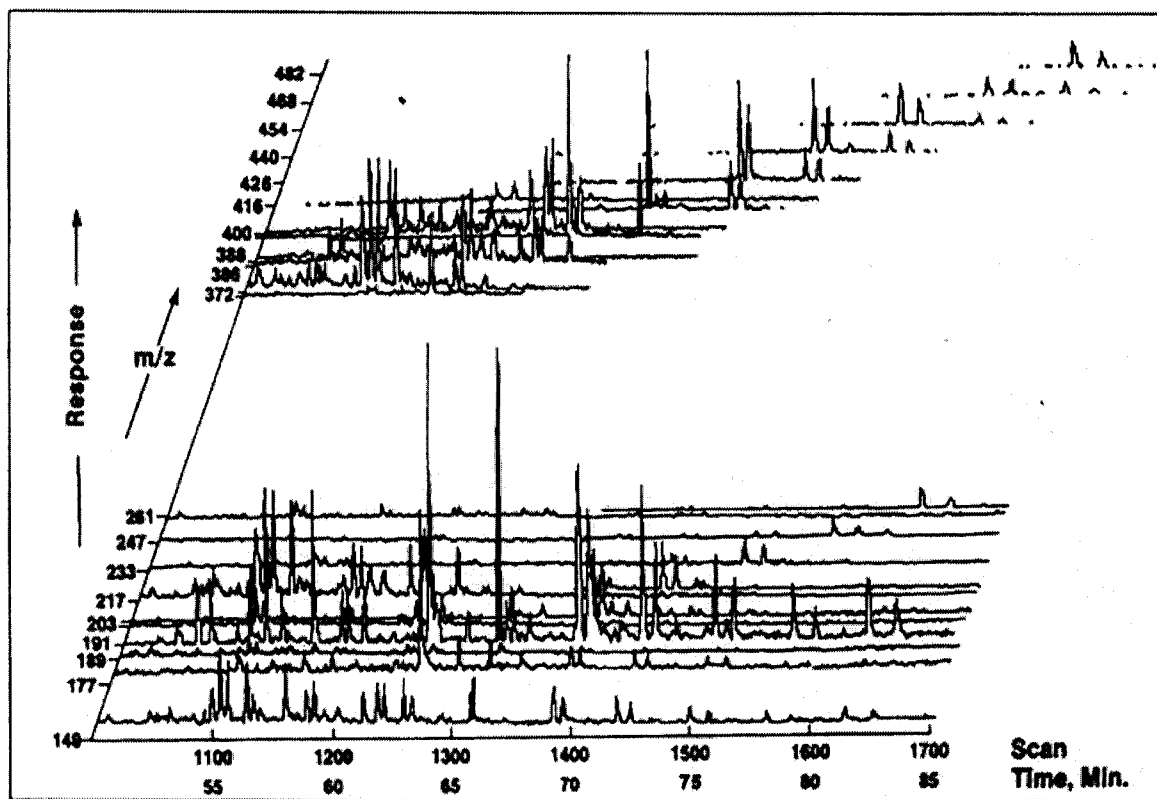


Figura V.- 6. Representació tridimensional del principi d'anàlisi en EM.

1.3 Processament de les dades i calibratge

Cal un ordinador per emmagatzemar i processar la gran quantitat de dades que es generen durant l'anàlisi per CG/EM. Per fer un escombrat de la mostra calen uns 70 minuts. Durant aquest temps, l'espectròmetre de masses recorre els fragments d'interès cada 1,5 segons. Per tant, per a cada mostra es generen 2800 espectres de massa (70 minuts a 60 segons per minut i 1,5 segons per scan).

L'ordinador compta amb una biblioteca de 50.000 espectres de masses de compostos coneguts, i identifica l'espectre de la mostra per comparació amb els que disposa, mostrant per la pantalla els tres espectres que més s'assemblen al compost, i donant la probabilitat en % que ho sigui.

Un cop adquirida la informació d'una mostra a l'ordinador es pot tractar com convingui: podem obtenir cromatogrames de masses o espectres, que es poden identificar o quantificar.

Tots els sistemes de CG/EM necessiten un calibratge periòdic de l'escala m/z mitjançant compostos estàndards, tal com l'heptacosa.