

A gázkromatográfiás elválasztás sokparaméteres folyamat. Ez az oka annak, hogy többféle beállítási lehetőség mellett is sikeres lehet az elválasztás. A sokfajta kombináció mindegyike esetében ismernünk kellene a megbízható minőségi analízishez a retenció - anyagi minőség kapcsolatokat. Ez szinte megoldhatatlan feladatot jelent a gyakorlatban, s ma már egyre inkább feleslegesnek is tűnik. A gázkromatográfiás elválasztás és a tömegspektrometria, vagy az infravörös spektrofotometria összekapcsolása révén ugyanis az elválasztott alkotók egyértelmű minőségi identifikálása biztosítható. Ezeket a módszert, illetve műszer kombinációkat kapcsolt módszereknek (hyphenated: kötőjellel összekapcsolt, combined: kombinált) is szokás nevezni, mivel a rövidítésükben kötőjellel kapcsolódik egymáshoz a két módszer neve: így GC-MS (gas chromatography - mass spectrometry), gázkromatográfia-tömegspektrometria, vagy GC-FTIR (gas chromatography - Fourier transformed infrared spectrometry), gázkromatográfia - Fourier transzformációs infravörös spektrofotometria. A GC-MS technika napjainkra olyan mértékben elterjedt, hogy speciálisan detektorfunkciót betöltő, ún. molekulaszелеktiv detektorokat (MSD), „mini” tömegspektrométereket fejlesztettek ki, amelyek önálló tömegspektrométerként már nem is használhatók.

A gázkromatográfiás elválasztással más analitikai megoldások is kombinálhatók. Így LC-GC (folyadékkromatográfia - gázkromatográfia) TG-GC (termo-gravimetria-gázkromatográfia), GC-NMR (gázkromatográfia - mágneses mag-rezonancia spektroszkópia), stb. kapcsolások is elképzelhetők. A továbbiakban azonban csak a GC-MS és a GC-FTIR kombinációval foglalkozunk, mivel az MS és az FTIR teszi lehetővé azt, hogy a GC-s elválasztás segítségével teljes értékű minőségi és mennyiségi információt szolgáltató szerves analitikai módszer lehessen.

9.1. A gázkromatográfia-tömegspektrometria (GC-MS)

A szerves vegyületek tömegspektrometriája szinte egyidős a gázkromatográfiával. Már az 1960-as években megpróbálták a két módszer előnyeit egyesíteni. A gázkromatográfia, a kitűnő elválasztás következtében jó mennyiségi elemzést tesz lehetővé, de szegényesebb a minőségi információ tartalma. A szerves tömegspektrometria viszont csak akkor szolgáltat egyértelmű minőségi információt, ha kémiaailag homogén, azaz egykomponensű a minta. Ha sokkomponensű anyagot juttatunk egy tömegspektrométerbe, a kapott tömegspektrum szinte megfejthetlenné válik. Ezért kézen fekvő a kombináció. Ha a gázkromatográfal elválasztott alkotókat külön-külön (időben elkülönülve) a tömegspektrométerbe vezetjük, a tömegspektrumuk segítségével egyértelműen jellemezhetők. Hosszú időn át azonban nagy nehézséget jelentett az a tény, hogy míg a gázkromatográf lényegében atmoszférikus nyomáson működik, a tömegspektrométer csak csökkentett nyomáson (10^{-6} - 10^{-8} kPa). Ez a 8-10 nagyságrendnyi nyomáskülönbség leküzdhetetlennek látszott. Amikor fokozatos nyomáscsökkentő megoldásokkal a két rendszert sikerült összekapcsolni, akkor a töltött kolonnás

gázkromatográfból jövő 30-40 cm³/min sebességgel áramló eluens eltávolítása okozott gondot. A sok eluens ugyanis a tömegspektrométerben ionizálódván olyan ionkoncentrációt jelentett, amely elektromos rövidzárlathoz vezetett. A megoldást a töltött kolonnás GC és a tömegspektrométer összekapcsolásában a különböző dúsító (eluens eltávolító) és nyomáscsökkentő megoldások összeépítése jelentette azzal együtt, hogy az ionterhelés csökkentésére a nagy ionizációs potenciálú He-ot használták vivőgázként. Ezek az ún. interfészek a vizsgálandó molekulák és a He diffúziósebesség-különbségét használták fel arra, hogy a kolonnáról a tömegspektrométerbe jutó gázáram az elválasztott alkotókban dúsabb, illetve a He-ban „szegényebb” legyen, mint amilyen az elválasztást követően volt. A mai gyakorlatból ezek az interfészek, dúsítók (szeparátorok) kiszorultak. A kvarc kapillaris kolonnák elterjedésével ugyanis lehetővé vált, hogy a gázkromatográfiás kolonna közvetlenül is bevezethető az ionforrásba a mechanikai sérülés veszélye nélkül. Az 1-2 cm³/min-os áramlási sebességű He-ot pedig közepes teljesítményű vákuum-szivattyúkkal is el lehet jórészt távolítani az ionforrásból. Természetesen az említett 8-10 nagyságrendnyi nyomáskülönbség a kapillaris GC-MS esetében is jelenthet problémát. Más a helyzet ugyanis a nagy belső átmérőjű és a standard, illetve kis belső átmérőjű kapillarisok működtetésekor. Gyakorlati tapasztalatok alapján, az elvi megfontolásokkal is összefüggésben, a határt a 0,3 mm-es belső átmérőjű, illetve ennél kisebb átmérőjű kolonnák jelentik, amelyeket közvetlenül is csatlakoztathatunk a tömegspektrométerek ionforrásához. A nagy belső átmérőjű, vastagabb filmes kolonnák hatásosságát jelentősen leronthatja a lineáris diffúzió vákuum okozta megnövekedése. Vigyázni kell arra, hogy a kolonnát ne szívja meg a tömegspektrométer, azaz a kolonna végén még atmoszférikus legyen a nyomás, de a tömegspektrométerben már a szükséges 10⁻⁴-10⁻⁶ kPa értéket érje el. Ezért az ionforrást külön is célszerű egy nagyobb teljesítményű vákuumszivattyúval működtetni.

Az elválasztás hatásosságának növelésére irányuló igények miatt elsősorban a 0,3 mm-nél kisebb belső átmérőjű kolonnákat részesítjük előnyben a GC-MS kombinációknál. Mint láttuk, ezek ideálisan illeszthetők. Az ilyen kapcsolat azért is szerencsés, mert a tömegspektrométer érzékeny detektorként szerepel. Sokszor 1-2 nagyságrenddel kisebb mennyiségek is kimutathatók így, mint a már megismert gázkromatográfiás detektorokkal, s ráadásul ez a detektálás univerzális és specifikus is egyszerre.

9.1.1. A GC-MS rendszerek felépítése

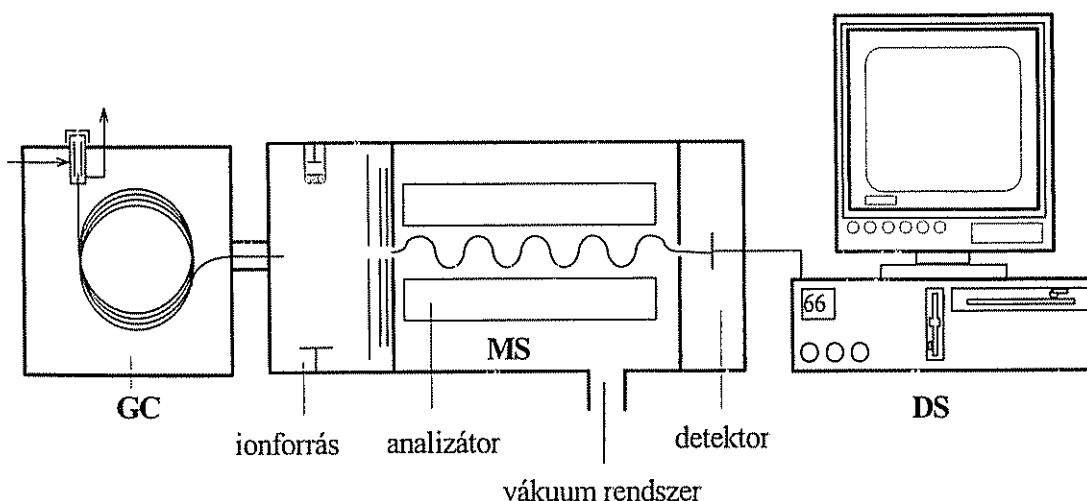
A GC-MS rendszerek korszerű változatai elképzelhetetlenek számítógépes szabályzás és adatfeldolgozás nélkül. Egy ilyen műszerrendszer főbb egységei a következők:

1. kapillaris gázkromatográf
2. a tömegspektrométer a vákuumrendszerrel
3. számítógép.

A 9.1 ábra egy kvadрупól analízátorú GC-MS-DS (DS:data system, adatfeldolgozó rendszer) kombináció vázlatát szemlélteti. A gázkromatográf szerepét már ismerjük, fő feladata a minta alkotóinak a jó elválasztása. A tömegspektrométer végzi az elválasztott alkotók minőségére jellemző tömegspektrum elkészítését. A számítógép szerepe többérettű, mert szabályozza (optimalizálja) a teljes műszerrendszer működését, összegyűjti a mért adatokat, majd segíti az adatok feldolgozását, az eredmények értelmezését, archiválását.

9.1.2. A tömegspektrométerek működése

A tömegspektrometria olyan vizsgálati módszer, amelynél ionos részecskéket választunk el fajlagos tömegük (töltésegységre eső tömegük) szerint csökkentett nyomáson, elektromos, vagy mágneses mezők segítségével. Az elválasztott ionok intenzitását folyamatosan mérjük, s így egy ionáram intenzitás - fajlagos tömeg függvénykapcsolathoz, az ún. tömegspektrumhoz jutunk. Ez a tömegspektrum a minőségi információ alapja, ugyanis nincs két olyan szerves vegyület, amelyeknek a tömegspektruma, pontosabban a legintenzívebb ion intenzitására normált, ún. **karakterisztikus tömegspektruma** azonos lenne.



9.1. ábra: Kvadрупól analízátorú GC-MS-DS (DS: data system, adatfeldolgozó rendszer) vázlata

Ez olyan egyedi, mint az ember esetében az ujjlenyomat. Milyen egységekből épül fel egy tömegspektrométer?

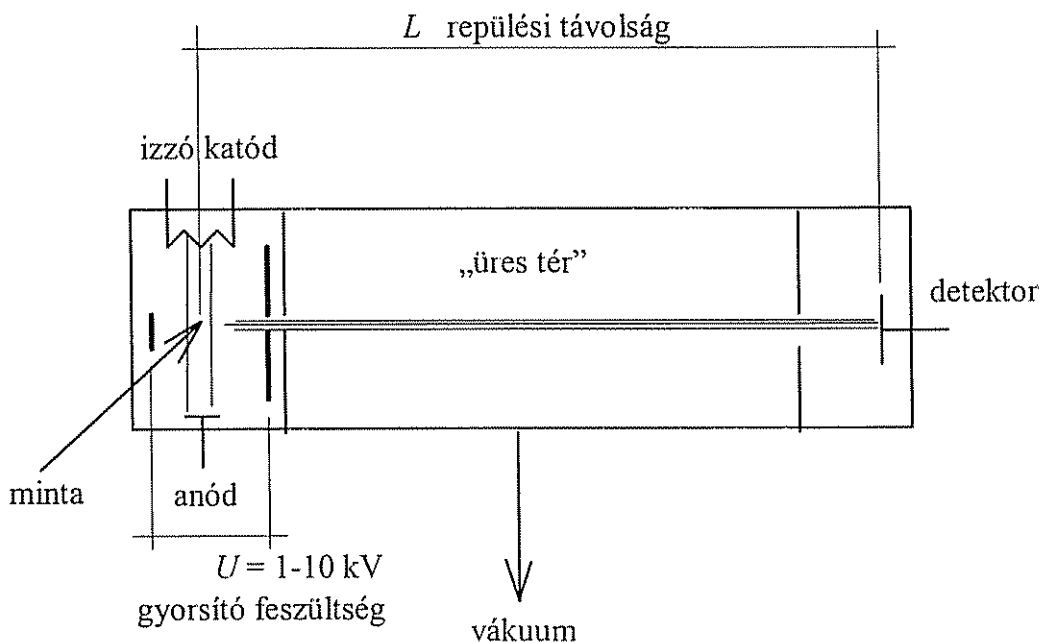
1. Az ionforrás az ionoptikával,
2. az analízátor,
3. a detektor,
4. a vákuumrendszer,
5. szabályozható elektromos, elektronikus rendszerek.

Az **ionforrás** feladata, hogy a vizsgálandó molekulából valamilyen gerjesztő energia (kinetikus, fény, elektromos, kémiai, stb.) segítségével ionokat hozzon létre és ezeket, az ionokat lehetőleg azonos kinetikus energiával, egy nyalábban mozgatva juttassa az analizátorba. A koherens ionnyaláb létrehozását az ún. ionoptika biztosítja, s általában néhány kilovoltos feszültségkülönbség mozgatja a nyaláb ionjait. Az alkalmazott gerjesztési energiától függően többféle ionforrás létezik. A leggyakoribb az elektronüt-közéses (EI: electron impact) ionforrás, amely 50-75 eV energiájú termikus elektronokkal hoz létre ütközési ionizációt gáz fázisban. (Az adatbankokban összegyűjtött tömegspektrumok 95%-a ilyen ionforrással készült.) Ez a gázfázisú ionizáció behatárolja a vizsgálható vegyületek körét is, hiszen ha bomlás nélkül nem párologtatható el az adott vegyület, akkor nem is vizsgálható e módszerrel. Kíméletesebb ionizációs megoldást jelent a kémiai-, a foto-, a lézer deszorpció, az elektromos, stb. ionizáció.

Az **analizátor** választja el az ionforrásból nagy sebességgel érkező ionokat fajlagos tömegük szerint. Az elválasztás többféle elv alapján oldható meg. Így megkülönböztethetünk:

1. repülési idő (TOF: time of flight),
2. elektromos, pl. kvadrupól, radiofrekvenciás, ioncsapda, omegatron, stb.,
3. mágneses analizátorú,
4. elektrosztatikus, illetve
5. kettős fókuszálású tömegspektrométereket.

A 9.2 ábra egy repülési idő tömegspektrométer vázlatát szemlélteti.



9.2. ábra: A repülési idő tömegspektrométer (TOF) elvi vázlata

Az ionforrásban keletkező pozitív töltésű ionokat az ionforrás egy negatív U gyorsítófeszültség bekapcsolásával (pozitív tömegspektrometria) indítja az analizátorba.

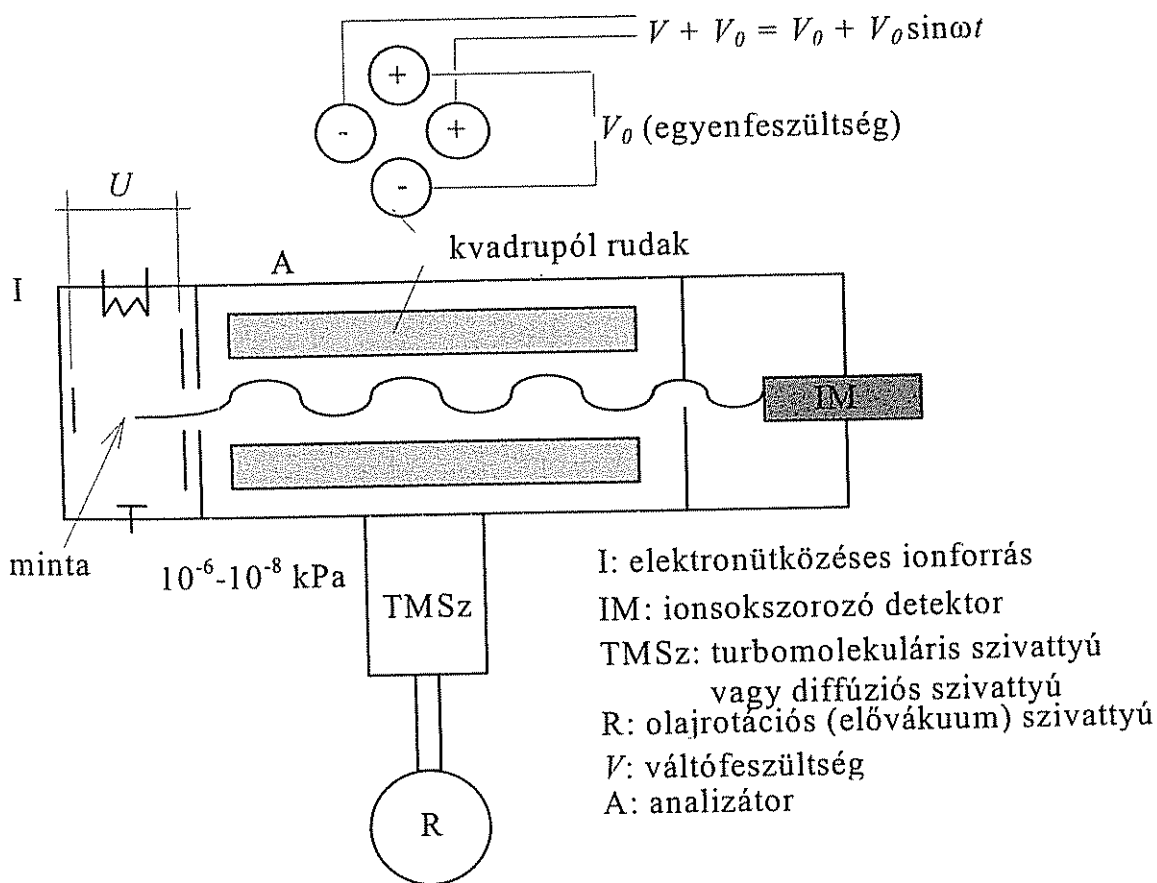
Ha minden töltéshordozó azonos kinetikus energiára tesz szert, akkor egyszeres iontöltés esetén:

$$zU = \frac{1}{2}m_1v_1^2 = \frac{1}{2}m_2v_2^2 = \dots = \frac{1}{2}m_nv_n^2 \quad (9.1.)$$

a különböző tömegű ionok különböző sebességgel (v_1, v_2, \dots, v_n) repülnek, és időben külön-külön érik el a detektort. Az U a gyorsítófeszültség, z a részecske töltése, m a tömege. Ez a repülési idő, tehát:

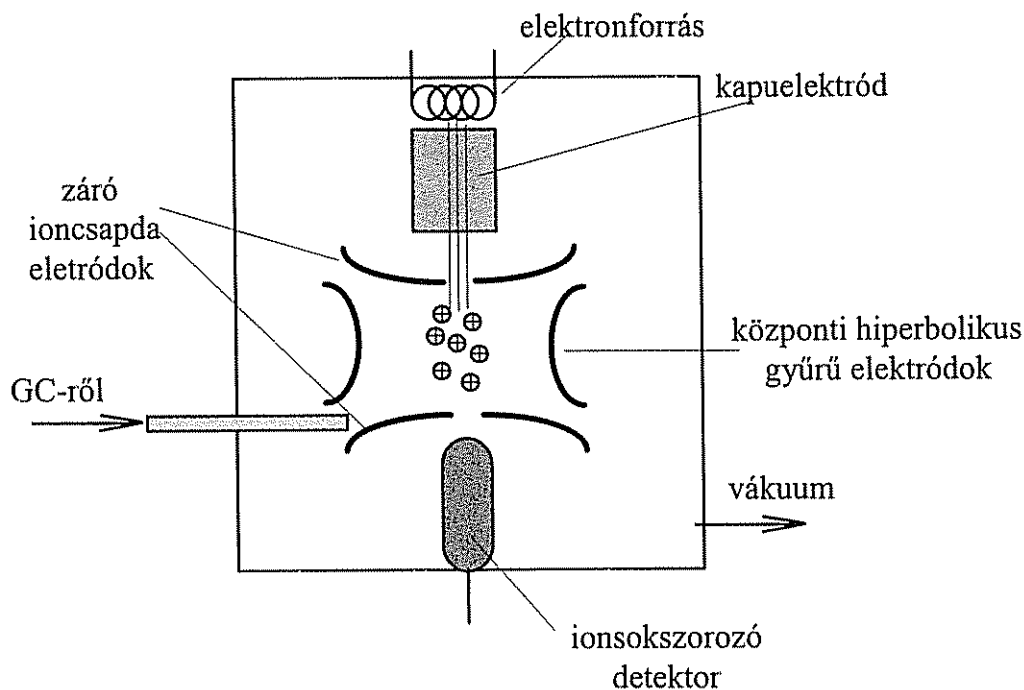
$$t = \frac{L}{v} = L\sqrt{\frac{m/z}{2U}} \quad (9.2.)$$

azaz adott ionforrás - detektor távolság (L) és gyorsítófeszültség mellett csak a fajlagos tömeg függvénye. Így a detektorban adott pillanatban mért intenzitás adott ionhoz rendelhető. Ez az analízator nagyon gyors működésű, hiszen egy-egy ion repülési ideje 10^5 - 10^7 s intervallumba esik. Az ionok relatív intenzitása (a legintenzívebb ionok intenzitásának százalékában kifejezett intenzitás) és a fajlagos tömege közötti kapcsolat szolgáltatja a vegyületre jellemző tömegspektrumot. Ez a fajta analízator korábban csak tudományos jelentőségű volt, most azonban egyre inkább reneszánszát éli és fontos szerkezetvizsgálati módszerré válik.



9.3. ábra: A kvadrupól tömegspektrométer vázolata

Az elektromos teret felhasználó analizátoroknak nagyon sok változatát használják fel a tömegspektrometriás gyakorlatban. A GC-MS kombinációkban azonban főként a kvadrupól és az ioncsapda



9.4. ábra: Az ioncsapda analizátorú tömegspektrométer vázlatja

A működés lényege, hogy a kvadrupól teret úgy változtatják, hogy a V/V_0 állandó maradjon. Ezzel lényegében a tér frekvenciája változik. Csak az az ion képes az ionforrásból a detektorba eljutni, amelynek a sajátfrekvenciája azonos a kvadrupól tér pillanatnyi frekvenciájával. Így a mért ionintenzitások relatív értéke és a fajlagos tömeg között ugyanazon kapcsolat, a tömegspektrum készíthető el, mint a repülési idő tömegspektrométer esetében. Ezek a tömegspektrométerek kitűnnek azzal, hogy nagyon kicsi a távolság (sokszor 5-10 cm) az ionforrás és a detektor között, így nagy az analizátor transzmissziója (ionátvitel) és emiatt az érzékenysége is.

Kissé bonyolultabb az ioncsapda (ion trap) analizátorú tömegspektrométer működésének értelmezése. Elvi vázlatát a 9.4 ábra mutatja. Az elektronemitterből érkező elektronok egy kapuelektrodon át 50-80 eV-os energiával jutnak be az ioncsapda elektródok közé, ahová a mintát is bevezetjük. Az elektronokkal való ütközés révén itt a molekulákból ionok keletkeznek. Az ioncsapda elektródok (3 db, egy felső, egy középső és egy alsó speciális profilú, középen lyukas, 8-10 cm átmérőjű gyűrű) egy olyan háromdimenziós teret hoznak létre, amelyben az ionok aperiodikus oszcillációra kényszerülnek, s a csapdában vannak mindaddig, amíg egy axiális amplitúdó moduláció az adott fajlagos tömegű és adott rezgésre képes iont az ionsokszorozó detektorba nem juttatja. Ez a megoldás kis ionvesztéssel jár, így a lehető legnagyobb transzmissziót jelenti. Az egész ioncsapda tömegspektrométer egy kb. 10 cm-es átmérőjű lapos diszkoszra em-

lékeztet. A kis helyigénye, érzékenysége miatt egyre elterjedőben van. Külön előnye az is, hogy könnyen lehet MS-MS kapcsolásában is felhasználni.

A mágneses analizátorú tömegspektrométerek hosszú ideig nehézkes működésűek voltak az elektromágnesek viszonylag hosszú (2-3 s) hiszterézis ideje miatt. Így többnyire csak töltött kolonnás rendszereket csatlakoztattak hozzájuk. Az 1980-as évek közepétől azonban a lágyvasas elektromágneseket (amelyek tömege 1000-2000 kg is volt) lassan felváltotta a laminált, ferrit magos mágnesek használata.

Ezek az elektromágnesek gyorsan képesek a mágneses tér változtatására és hiszterézis nélkül, gyorsan vesztek el a mágnességüket a gerjesztő áram megszűnésével. Így a spektrumfelvétel gyorsan ismételtető. Ennek ellenére ma már nemigen használnak a GC-MS rendszerekhez csak mágneses analizátorú készüléket. A mágneses eltérítés lényege, hogy az ionforrásból zU elektromos energiával „kilőtt” ionok, amelyek kinetikus energiáját a 9.1-es összefüggés írja le, v sebességgel egy B mágneses indukciójú térbe kerülve, a Lorenz-féle erő hatására kör pályára kényszerülnek, azaz:

$$z\nu B = \frac{mv^2}{R}, \quad (9.3.)$$

ha a 9.1 összefüggést felhasználjuk ($zU=mv^2/2$) és R -t, a pálya sugarát kifejezzük akkor:

$$R = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2mU}{z}}, \quad (9.4.)$$

vagyis $U=\text{konst.}$ mellett, ha az elektromágnes gerjesztő áramából a B -t változtatjuk, mindig más fajlagos tömegű ion jut el R mentén az ionforrásból a detektorba. A mágneses eltérítést az elektrosztatikus eltérítéssel együtt az ún. kettős fókuszálású tömegspektrométerekben használják. Ezek a készülékek a pontos tömegmérést teszik lehetővé és elsősorban molekulaszervezet vizsgálati célokat szolgálnak. Az ionforrás és a detektor közötti nagy távolság miatt sok ion vész el (kicsi a transzmisszió), így kevésbé érzékeny a megoldás, és ritkábban kapcsolják gázkromatográfhoz.

A detektor fő feladata az, hogy az egyes ionok számával arányos intenzitású jelet szolgáltatson. A legelterjedtebben ion-, vagy fotosokszorozó detektorokat használunk. Az ionsokszorozók (ionmultiplierek) esetében a felfogó elektródra becsapódó ionok elektronemissziót váltanak ki, ezek az elektronok a szemben elhelyezkedő elektródra csapódva szekunder elektronemissziót hoznak létre. Ha elég sok elektródot (többnyire 16 párat) helyeznek szembe egymással, akkor a szekunder emissziók miatt sokszorozódó elektronok nagyobb ionáramot szolgáltatnak, mint a becsapódó egyetlen ion. A fotomultiplierek működésekor a fény vált ki elektronemissziót, de a további „erősítési” folyamat az előzővel egyezik. A fotosokszorozó alkalmazásakor az elválasztott ionokat egy szcintillációs ernyőre üktöztetve kapjuk a becsapódó ionnal ekvivalens fotont, amely aztán a sokszorozó folyamatban résztvesz. Ennek a megoldásnak az az előnye, hogy nem közvetlenül egy szerves ion kerül a sokszorozó dinódájára (első felfogó elektród) és így nem szennyeződik el a detektor. Az ilyen detektor élettartama jóval nagyobb

mint az ionsokszorozóké. Erősítővel tovább erősítve kapjuk az ionok számával arányos intenzitású jeleket a tömegspektrumban.

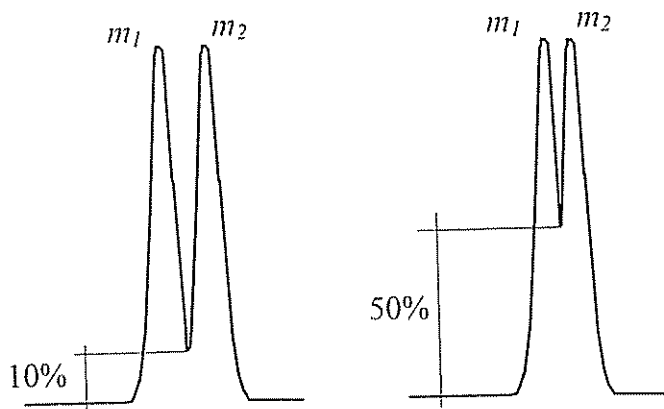
Lényeges eleme a tömegspektrométerek működésének a vákuumot biztosító, többnyire legalább kétfokozatú vákuumrendszer. Az első fokozatot többnyire olajrotációs szivattyú biztosítja, amely atmoszférakusról 3 nagyságrendnyi nyomáscsökkenést hoz létre. Ez biztosítja az olajdiffúziós, vagy turbomolekuláris szivattyúzás elővákuumát. A végvákuum 10^{-6} - 10^{-8} kPa, amelyet a korszerű rendszerekkel néhány óra alatt el lehet érni és folyamatosan biztosítani lehet. Erre szükség is van, mivel az ionforrásban keletkező ionoktól várjuk, hogy a tömegspektrum jellegét megszabják. Ez csak akkor biztosítható, ha a primer, monomolekuláris folyamatokban keletkező ionok a gyorsítást követően egymással reakcióba nem léphetnek. Ehhez van szükség a nagyvákuumra, amelynek adott hőmérsékleten olyannak kell lennie, hogy a részecskék szabad úthossza nagyobb legyen, mint az az út, amit a keletkezésüktől a detektálásukig (elhalásukig) kénytelenek megtenni.

A tömegspektrométerek elektromos, elektronikai rendszere nagyon összetett, többfunkciós. Mindenekelőtt az ionizációhoz szükséges gerjesztési energiát, az ionok nyalábokba rendezését (fókuszálás), gyorsítását, elválasztását és intenzitás mérését kell biztosítani. Ezek olyan, egymással is összefüggő elektromos szabályzási és mérés technikai feladatot jelentenek, amelyek összehangolását számítógépekkel oldják meg. Sok készülékben el is különül az alkalmazott számítógépes rendszerek szabályozó és adatkezelő funkciója.

A különböző tömegspektrométerek eltérő teljesítőképességűek, ugyanakkor a felhasználás céljától függően is más-más tulajdonságaikat kell előnyben részesítenünk. Röviden tekintsük át azokat a legfontosabb jellemzőket, amelyek alapján egy-egy tömegspektrométer működése, adott feladatra való alkalmassága megítélhető. Ezek:

1. felbontóképesség,
2. tömegtartomány,
3. felvételi sebesség,
4. kimutatási határ,
5. ionátviteli határfok,
6. hőmérséklettartomány.

A felbontóképesség itt azt jelenti, hogy adott tömegtartományban két egymás melletti, eltérő tömegű ion mennyire különböztethető meg egymástól, illetve a két szomszédos ion által szolgáltatott elektromos jel mennyire ismerhető fel. Az egyes ionok szolgáltatott ionáram a kromatográfiás jelekhez hasonlóan haranggörbe jellegű. Teljes a felbontóképesség, ha a két görbe között az intenzitás az alapvonalig csökken. Általában azonban megelégszünk a 10 %-os, vagy az 50 %-os völgyig elválasztott ionintenzitásokhoz tartozó felbontással is. Így a felbontóképességet meg szokás adni 10 % és 50 %-os elkülönülés esetén is (9.5. ábra).



9.5. ábra: A tömegspektrometriás jelek megkülönböztetése 10%-os és 50%-os völgy esetében

Mindkét esetben a felbontóképesség (R_s):

$$R_s = \frac{m}{m_2 - m_1} = \frac{m}{\Delta m}, \quad (9.5.)$$

ahol m a mérendő tömegszám, Δm a mérhető (vagy mérendő) tömegkülönbség. Ha pl. a nagyságrendileg 100-as tömegszámú szerves molekulák ionjait legalább 0,01-os tömegegységre meg akarjuk különböztetni egymástól, akkor a felbontóképesség:

$$R_s = \frac{100}{0,01} = \frac{100}{100,01 - 100,00} = \frac{100}{100,00 - 99,99} \geq 10^4, \text{ azaz legalább}$$

10.000-es felbontóképességre van szükség. Azokat a készülékeket, amelyek felbontóképessége $R_s > 10^4$, nagy felbontóképességű, amelyeké $R_s < 10^4$, kis felbontóképességű tömegspektrométereknek nevezzük. A nagy felbontóképességű készülékek mind főként kettős fókuszálású tömegspektrométerek és ezek szerkezetvizsgálatot tesznek lehetővé. Ehhez ugyanis a megbízható elem-összetétel ismerete elengedhetetlen, ezt pedig legalább a tömeg második tizedes jegyének a pontos ismeretében van csak módunk megbízhatóan kiszámítani.

A kis felbontóképességű ($R_s < 10^4$) készülékek többnyire 1000-2000 felbontóképességgel rendelkeznek. Ez azt jelenti, hogy $R_s = 1000$ esetén $m = 100$ mellett $\Delta m = 0,1$, azaz ekkora tömegkülönbség még egyértelműen mérhető. A karakterisztikus tömegspektrum felvételéhez ennél nagyobb R_s nem is szükséges, hiszen a szerves molekulákban a legkisebb elemi tömeg egység különbség mindig legalább 1-hez közeli (a H tömege 1,007892) érték, vagy ennél nagyobb. Az analitikai készülékek mind kis felbontóképességűek. Így a kvadrupól MS felbontóképessége 1500-2500, az ioncsapdáé 1000-2000 (A TOF készülékeké is 1000-2000).

A tömegtartomány a töltéshordozók elválasztását biztosító erőter nagyságának (és megvalósítható gyorsító feszültségnek) a függvénye. Általában analitikai célú készülékeknél 10-1000 dalton.

A felvételi sebességnek analitikai szempontból van meghatározó jelentősége. Ahhoz ugyanis, hogy egy-egy kromatogramcsúcsban megjelenő alkotóról annyi tömegspektrumot készíthessünk, amelyek integrált ionáram intenzitása a kromatogramcsúcsot visszaadja, legalább 10 „mintát” kell venni, azaz egy csúcsról legalább 10 tömegspektrumot kell felvenni. Ez azt jelenti, hogy egy 4-5 s alatt lefutó csúcs esetében 0,4-0,5 s-onként kell tömegspektrumot készíteni. Ezt a legtöbb ma használatos tömegspektrométer biztosítani is tudja. Általában 0,1-1 s a spektrum felvételi (scan) „sebesség”. Egy-egy kromatogram elkészülése során felvett spektrumok mért ionáram összegeinek eredményeként kapjuk az ún. teljes ionáram kromatogramot (TIC: total ion chromatogram), amely lényegében egy univerzális ionizációs detektor által mért kromatogrammal egyenértékű, de minden molekulát szelektíven érzékelő jelsorozat. Ezért nevezték el a csak gázkromatográfiás célra használható tömegspektrométereket MSD (mass selective detector: tömeg szelektív detektor), azaz molekulaszzelektív detektoroknak. Miután minden molekula külön-külön tömegspektruma alapján megkülönböztethető, tehát a detektor szelektív, ugyanakkor univerzális is, mivel minden molekula szolgáltat értékelhető jelet.

A kimutatási határ a kis mennyiségek meghatározásánál alapvető fontosságú. A GC-MS módszer, illetve a tömegspektrométeres mennyiségmérés ma már vezető szerepet tölt be a szerves vegyületek elemzésében. A napi analitikai gyakorlatban a legtöbb készülékkel pg, vagy fg (femtogramm) mennyiségek már megbízhatóan meghatározhatók.

Az ionátviteli hatásfok (a transzmisszió) analitikai célú készüléknél az érzékenység, illetve a kimutatási határ szempontjából lényeges. Ha ugyanis ez a hatásfok rossz, sok ionvész el, akkor a kimutatási határ is romlik (növekszik). Általában ha rövid az ionforrástól a detektálásig megeendő út hossza, akkor a transzmisszió megfelelő és így a kimutatási határ is kicsi. Ha „sok ionvész el” az ionforrás és a detektor között, akkor az „érzékenység” lecsökken. A kvadrupól és az ioncsapda tömegspektrométerek transzmissziója általában 70-80%, míg a kettős fókuszálású, „hosszú” tömegspektrométereké legfeljebb 40-50%, amely a felbontóképesség növelésével tovább csökken. Analitikai szempontból azért is fontos a lehető legnagyobb transzmisszió, mert a tömegspektrométerbe bekerülő molekulák ionizációjának hatásfoka (az EI ionforrásban) általában 10% körüli. Ha az így keletkező és detektált ionok száma még tovább csökken esetlegesen a nagy ionvesztés miatt, akkor az analízis kimutatási határa nagyon leromlana. Emiatt részesítjük előnyben a kvadrupól és az ioncsapda tömegspektrométereket a mágneses készülékekkel szemben.

Az ionforrásban megvalósítható hőmérséklet, illetve hőmérsékleti munkatartomány sem közömbös az analízis szempontjából. A sokféle lehetséges megfontolás mellett az a döntő, hogy a vizsgálandó alkotónak az ionizáció bekövetkeztéig gáz fázis-

ban kell maradnia. (Az EI ionforrás ún. „gázionforrás”) Ezt a legtöbb készülék ionforrása 25-350 °C, illetve 25-450 °C között biztosítani tudja. A problémát esetenként a 350 °C-os felső határ jelentheti akkor, ha még ennél is csak magasabb hőmérsékleten elpárologtatható alkotókat kell vizsgálnunk.

9.1.3. A tömegspektrum, mint információforrás

Mindenekelőtt ismételten le kell szögeznünk, hogy a különböző tömegspektrométerekkel készült ún. tömegspektrumok egyértelműen jellemzik az adott szerves molekulát akkor, ha elektronütközéses ionforrással készült a spektrum, 50-80 eV energiájú ionizáló elektronokkal és az ún. normált (karakterisztikus) spektrumokat készítjük el (a legtöbb szoftver automatikusan ezt adja meg). Ezek a tömegspektrumok hordozzák azt a minőségi, szerkezeti információt, amely egy adott molekulát egyértelműen jellemez. Hogyan kaphatjuk meg ezt az információt? Hogyan tudhatjuk meg, hogy az adott kromatogramcsúchhoz tartozó tömegspektrum milyen vegyületet reprezentál? Ennek két lehetséges útja van:

1. a mérés során kapott tömegspektrum és ismert vegyületek, ismert tömegspektrumainak az összehasonlítása,
2. a mérés során kapott tömegspektrum „megfejtése”, ismert szabályok alapján történő értelmezése.

Az első esetben természetesen rendelkezniünk kell olyan adatbázissal (adatbankkal), amely minél több vegyület karakterisztikus tömegspektrumát tartalmazza és olyan kereső programmal, amely a mért spektrumot az adatbankban lévőekkel össze tudja hasonlítani, s a hasonlóságot valamilyen módon jellemezni (SI: similarity index, hasonlósági index). A nagy mértékű hasonlóság sem jelent mindig azonosságot, ezért a GC-MS technikával foglalkozóknak is meg kell ismerkedniük a tömegspektrumok megfejtésének, értelmezésének az elvi alapjaival. Ez annál inkább elkerülhetetlen, minél inkább olyan területek analízisére vállalkozik valaki, ahol nem állnak rendelkezésre már mások által mért spektrumok. Azt sem szabad figyelmen kívül hagyni, hogy akár 50.000-60.000, akár 100.000-300.000 spektrumot is tartalmaz egy tömegspektrometriás adatbank, még egy nagyságrenddel nagyobb azon szerves vegyületek száma, amelyek vizsgálata potenciális kihívást jelenthet. Ezért a spektrumfejtés alapszabályainak a megismerése a legtöbb gyakorlati feladat megoldásához nélkülözhetetlen lehet. A továbbiakban ezért áttekintjük az elektronütközéses ionforrásban lejátszódó legfontosabb ionkémiai folyamatokat és megismerkedünk néhány hasznos, a gyakorlatban jól használható szabállyal is.

9.1.3.1. Az elektronütközéses ionforrásban lejátszódó ionkémiai folyamatok

A tömegspektrumban megjelenő és az adott molekulára jellemző ionok döntő többsége az ionforrásban keletkezik. A 9.6. ábrán a 2-metil-butanal, míg a 9.8. ábrán a 3-