

Die verschiedenen GC/MS Techniken im Vergleich: Wann setzen wir welche MS Technik ein?

detecta 04

10. Juni 2004 – Basel

Thomas Läubli

Brechbühler AG

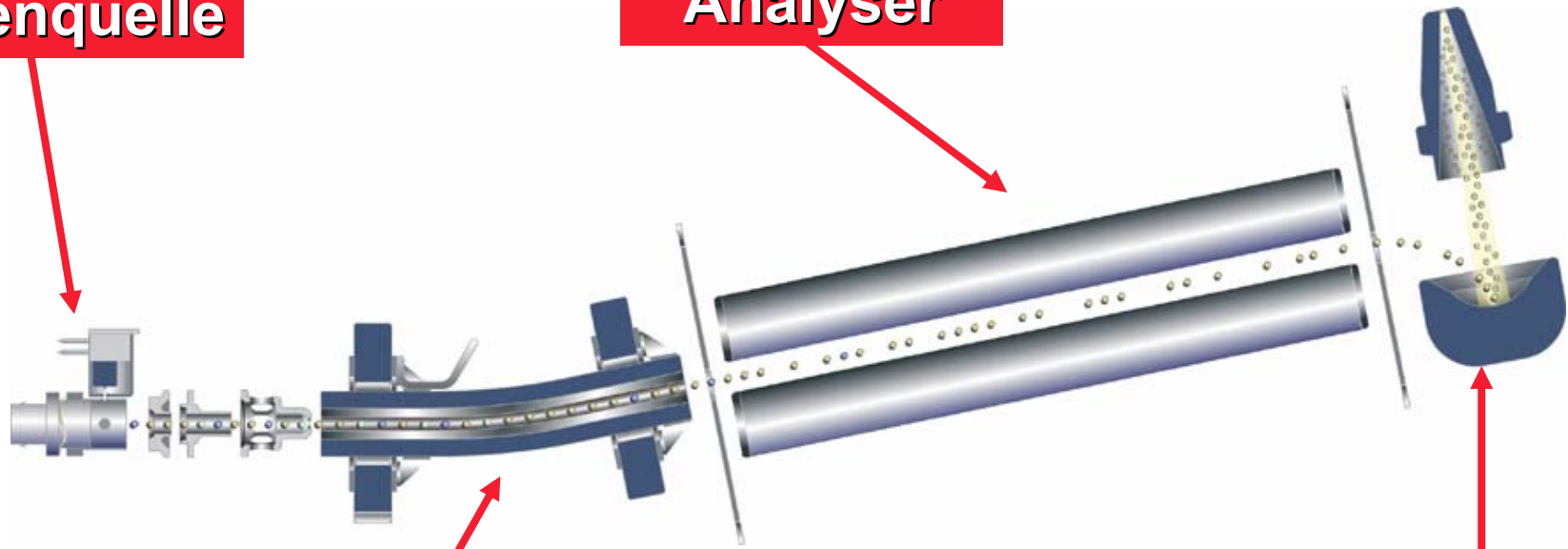
Inhalt

1. Stand der Quadrupol GC/MS
2. Stand der Ion Trap GC/MSn
3. Vergleich Quadrupol – Ion Trap
am Beispiel von Pestizidanalytik
4. Zusammenfassung

Stand der Quadrupol Technik

Ionenquelle

Quadrupol
Analyser



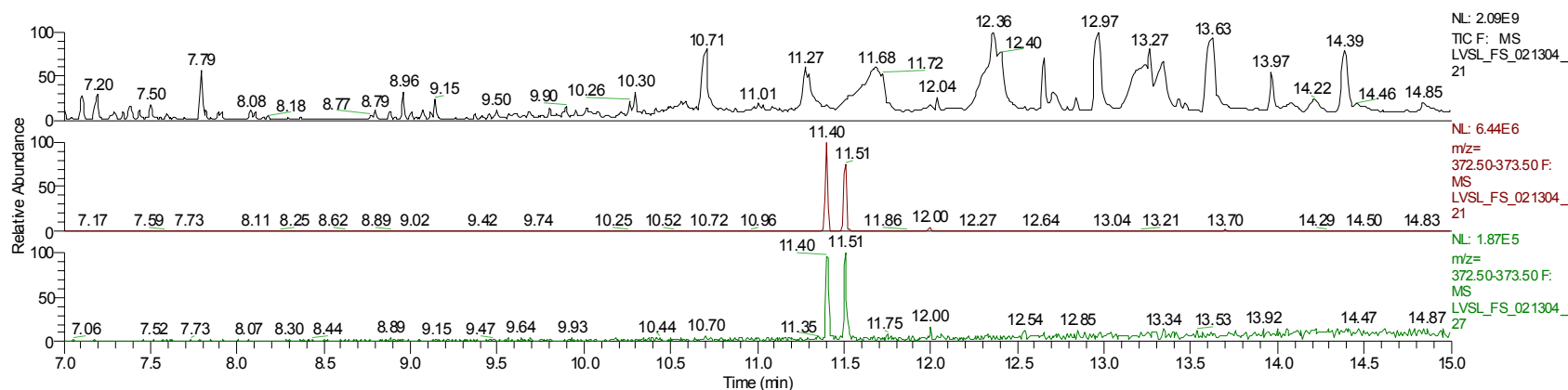
Elimination von neutralem Rauschen aus der Ionenquelle durch Einsatz von gekrümmtem Vorfiter

Detektor

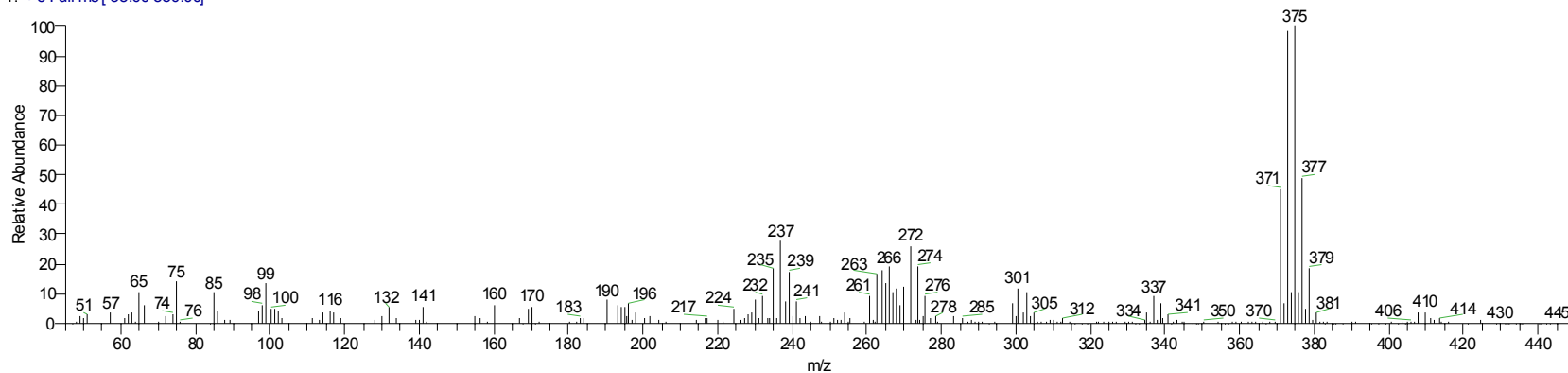
Wichtige Anforderungen an ein modernes Quadrupol GCMS System

- Kompatibel mit allen LVI Injektionstechniken (SSL, OC, PTV)
- Kompatibel mit FAST GC - Fast Scanning (11'000 amu/s)
- Teilweise kompatibel mit GCxGC – schnelle Aufnahmezeiten
- Mehr Information gleichzeitig - Simultane Aufnahme von Full Scan und SIM
- Hohe Empfindlichkeit im Scan und SIM Modus
- Kompatibel mit grossen Molekülen - Massenbereich bis 1000 amu
- Direktprobeneinlass
- Wenig Wartungsaufwand - Einfacher Wechsel von EI auf CI ohne Belüften
- Bedienung als Detektor für die GC – routinetaugliche Bedienung

Komptibel mit LVI Injektionstechniken: Chrysanthemum Tea Spiked Extract 35 ul Injektion: Konzentration: 50pg/ul γ + α -Chlordane



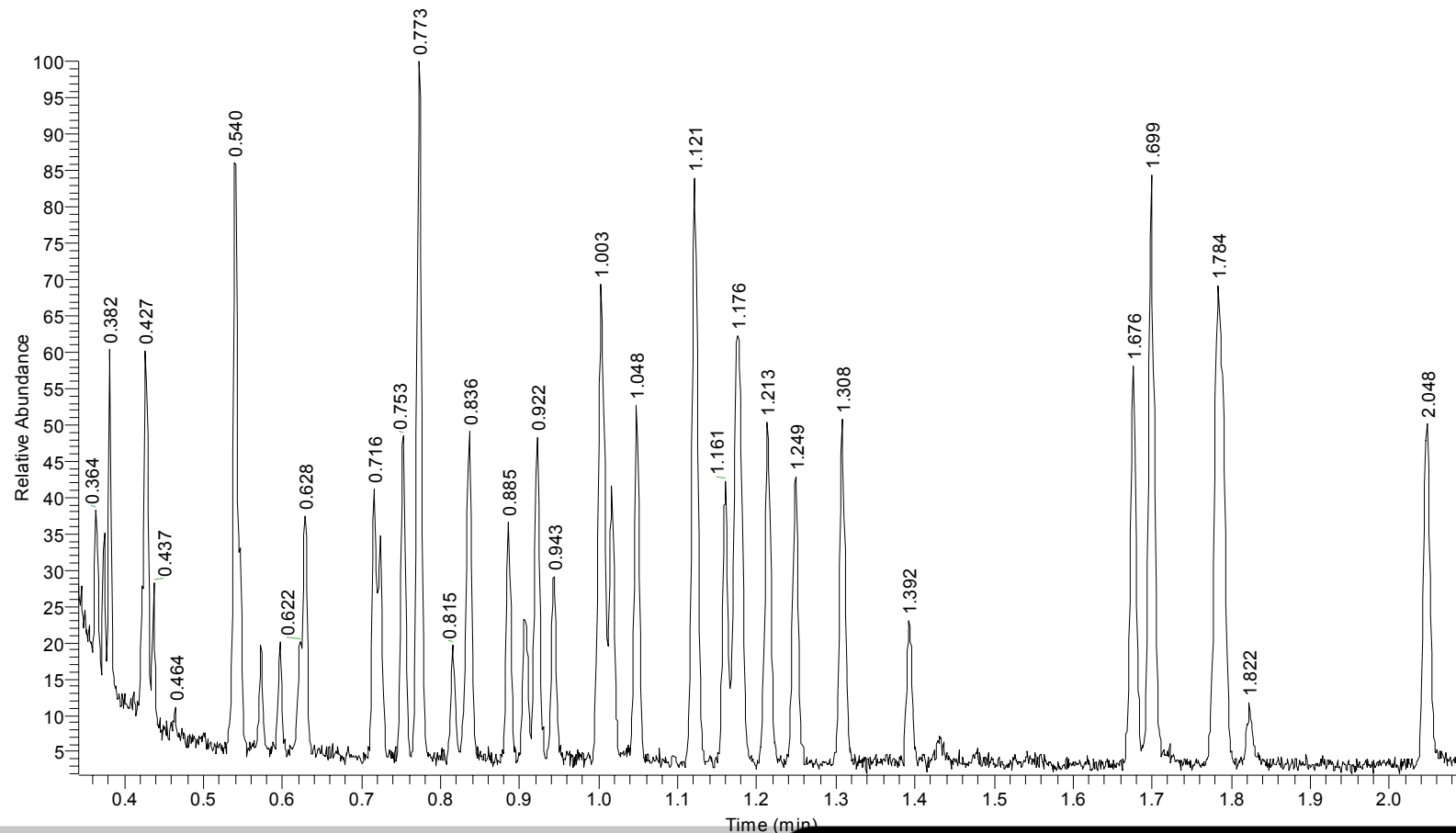
LVSL_FS_021304_21#687 RT: 11.40 AV: 1 SB: 2 11.35, 11.45 NL: 6.53E6
 T: +c Full ms [35.00-550.00]



Kompatibel mit FAST GC
FAST Scanning mit einem Quadrupol GC/MS – VOC Analytik

Über **30** Substanzen aufgetrennt in **2** Minuten
Scanrate 10'000 amu/s

RT: 0.341 - 2.094

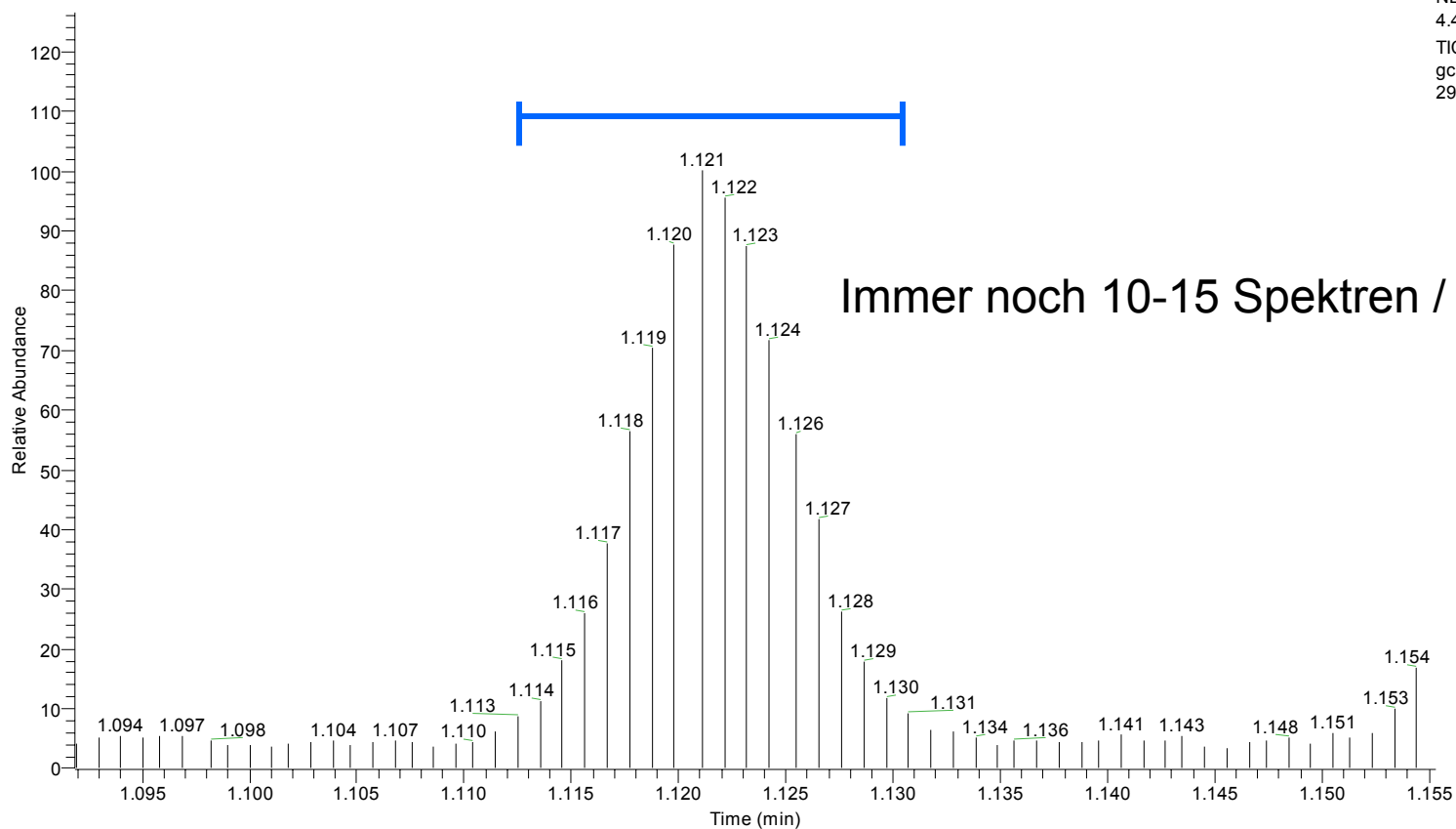


NL:
5.24E6
TIC F: MS
gcms1_ei_
29

Kompatibel mit FAST GC FAST Scanning mit einem Quadrupol GC/MS – VOC Analytik

Peakbreite ca. 900ms

RT: 1.092 - 1.155

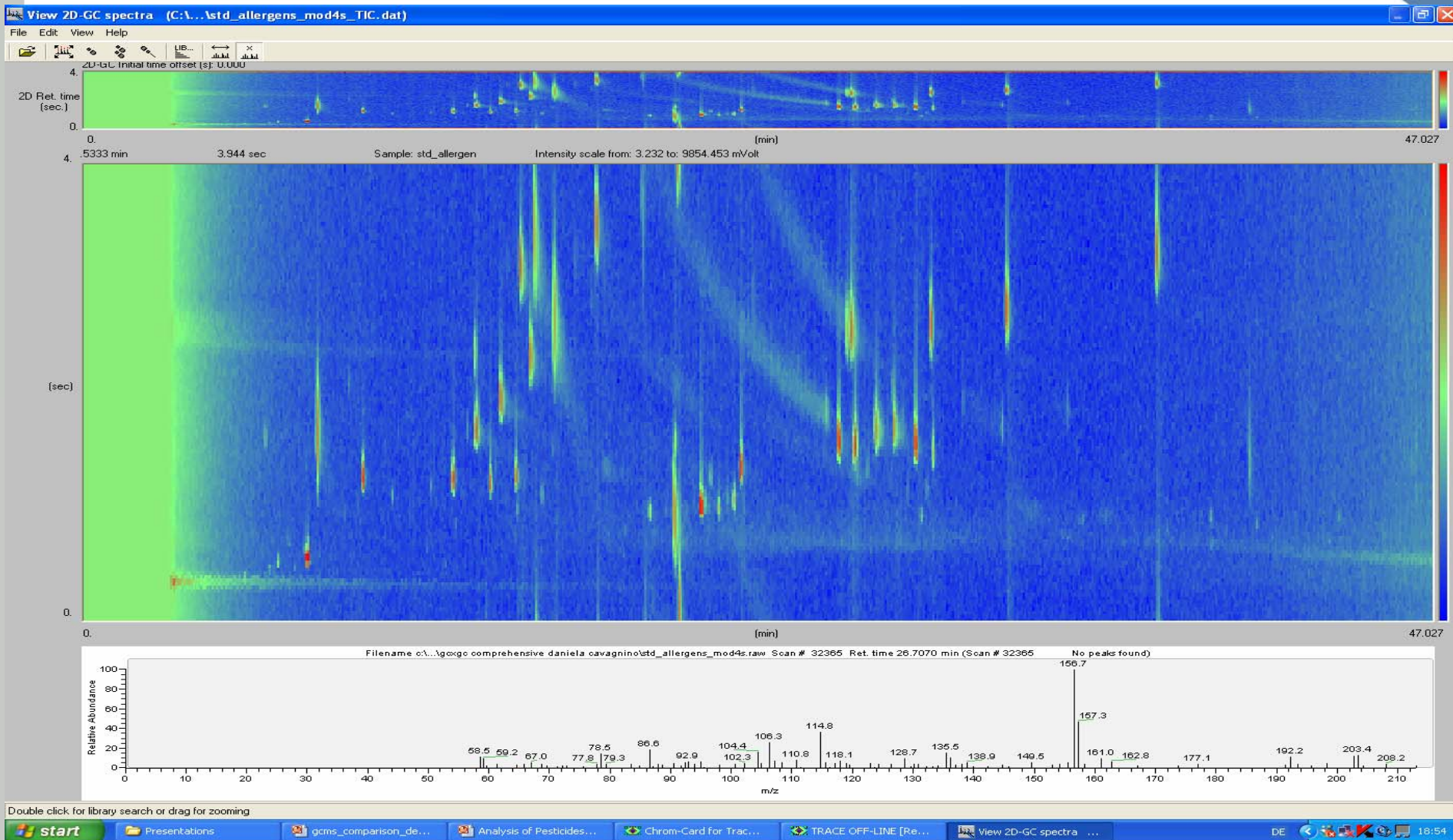


NL:
4.41E6
TIC F: MS
gcms1_ei_
29

Kompatibel mit GCxGC:

Allergenstandard 2D Chromatogram , aufgenommen mit
Quadrupol MS (20 Spektren / Sekunde)

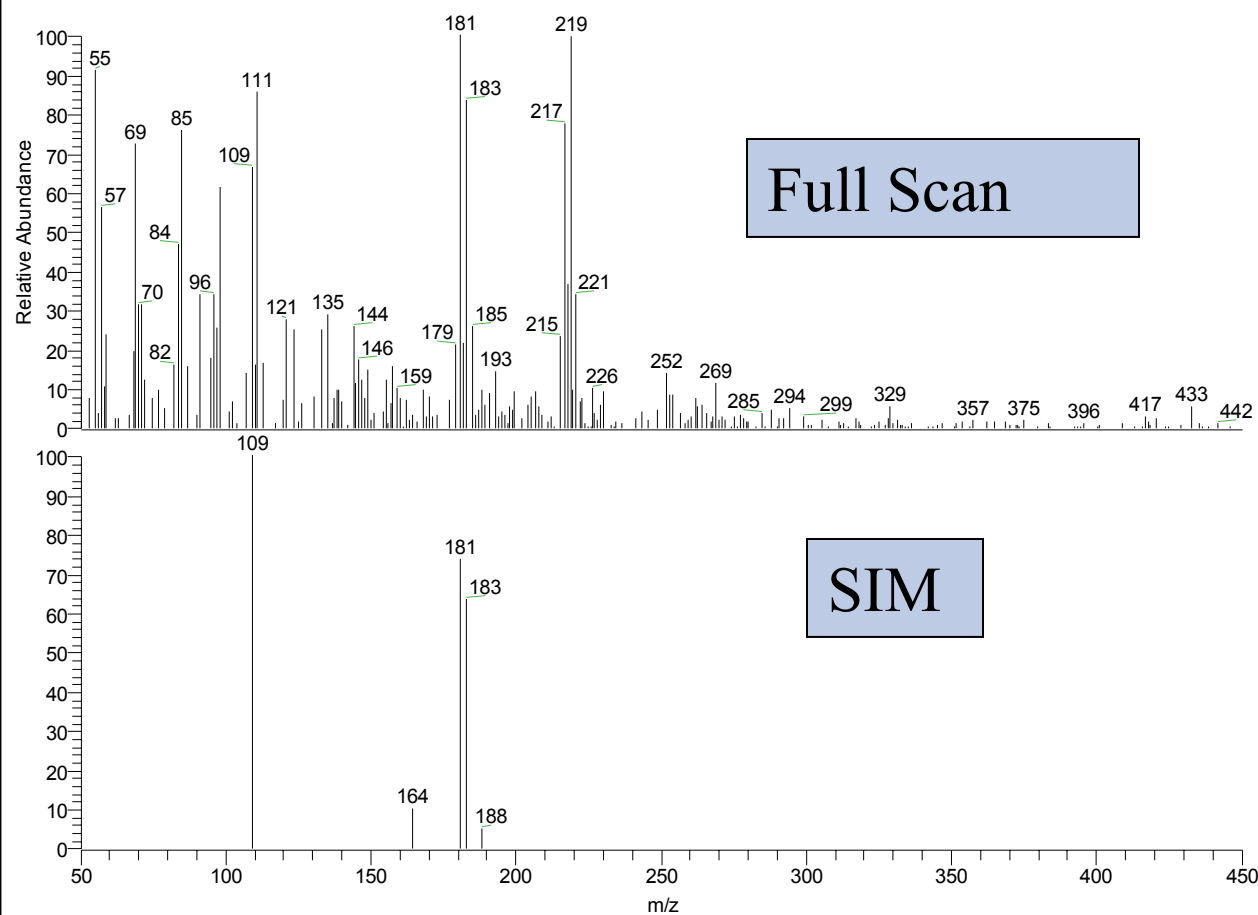
Poster from Ch. Soulier and M. Termonia, presented during 27th ISCC in RIVA del Garda (31.5.-4.6.2004)



Mehr Informationen gleichzeitig: Sequentielle SIM und Full Scan Messung von HCH's in einem Extrakt (Spike: 10 pg/uL)

C:\Xcalibur...IE\Feb19\SEQFSSIM19
extract Spiked (10pg/uL)

2/21/2004 8:26:48 AM

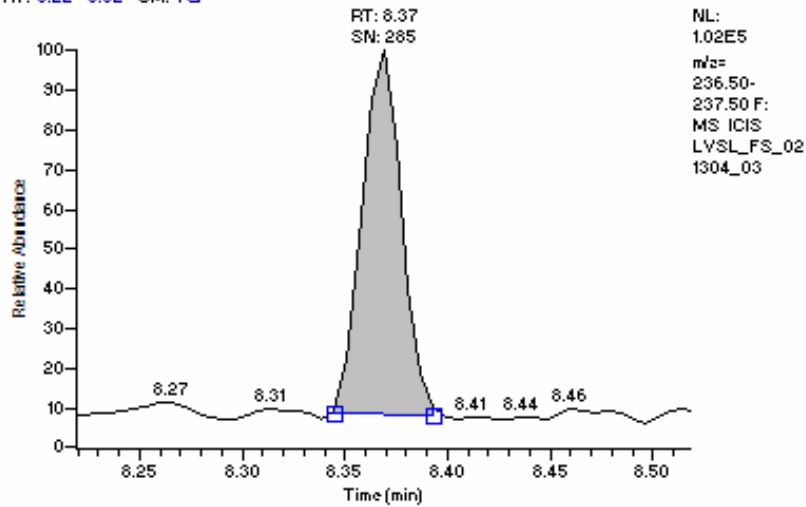


NL: 2.25E4
SEQFSSIM19#1510-1521 RT:
13.43-13.47 AV: 6 SB: 13
13.26-13.38 F: + c Full ms [
50.00-450.00]

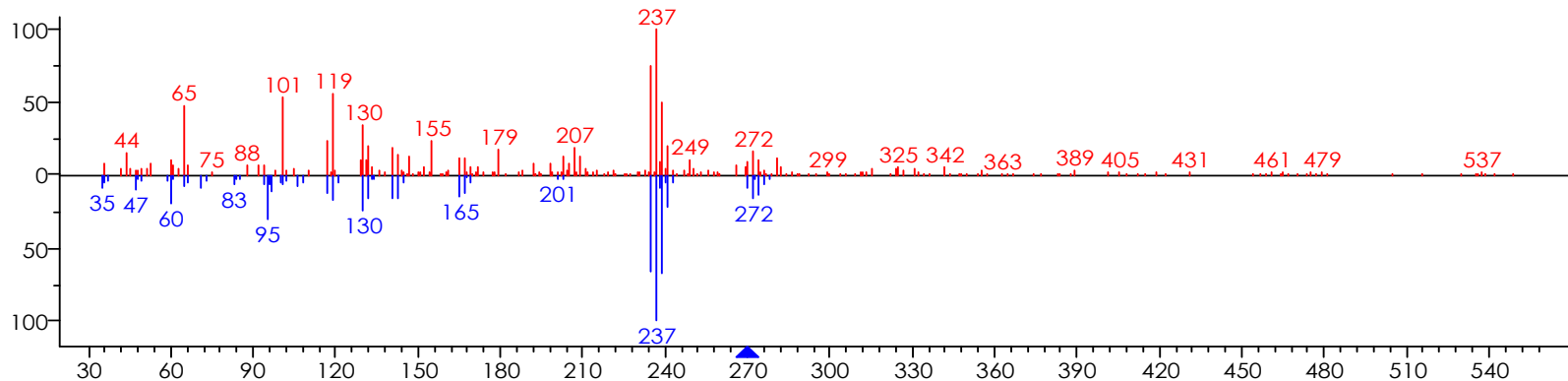
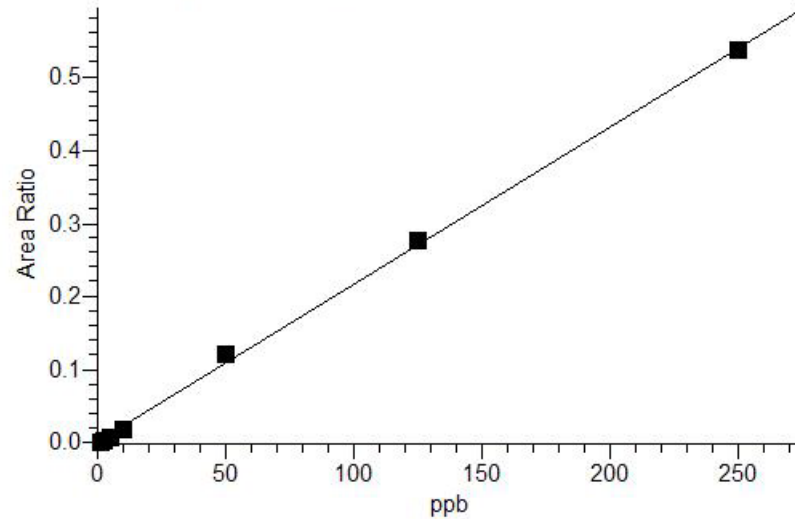
NL: 4.31E4
SEQFSSIM19#1508-1521 RT:
13.42-13.48 AV: 7 F: + c SIMms [
108.80-109.00, 164.00-164.20,
180.70-180.90, 182.80-183.00,
188.00-188.20]

Hohe Empfindlichkeit: Konzentration: 1.25 ppb Hexachlorocyclopentadien

RT: 8.22 - 8.52 SM: 7G

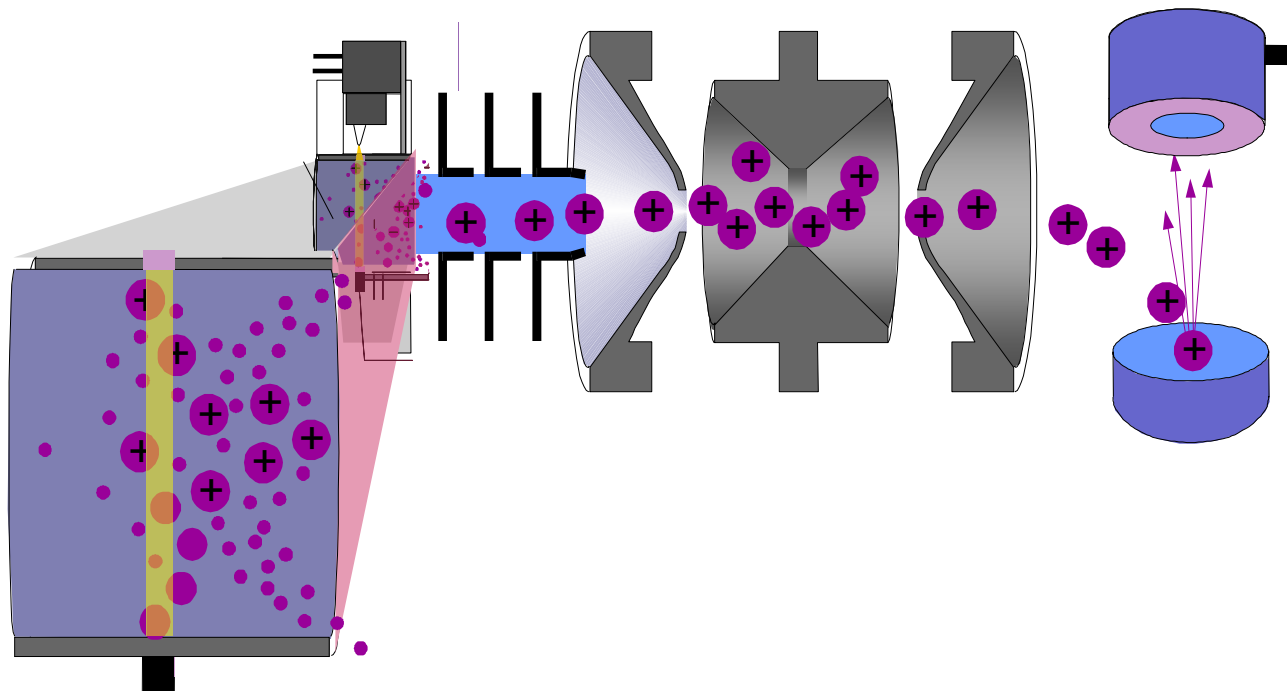


hexachlorocyclopentadiene
Y = 0.000813751+0.00215614*X R² = 0.9990 W: Equal



▲ LVSL_FS_021304_03#226 RT: 8.37 AV: 1 SB: 20 8.27-8.33 , 8.40-8.45 ▼ 1,3-Cyclopentadiene, 1,2,3,4,5,5-hexachloro-

Stand der Ion Trap Technik

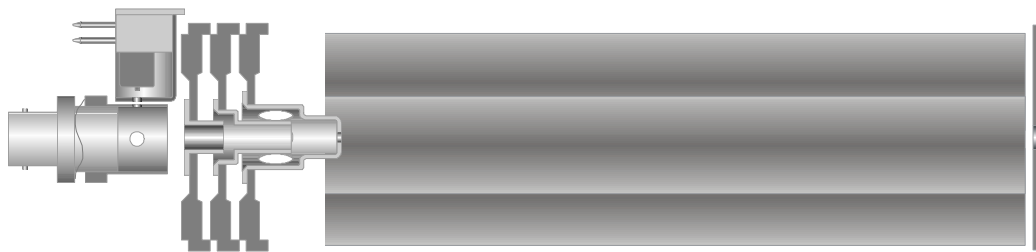


Zusätzliche Anforderungen an ein modernes Ion Trap GCMSn System (im Vergleich mit Quadrupol)

- Sehr hohe Empfindlichkeit im Scan Modus
- Möglichkeit für MS/MS und MSn
- Simultane Aufnahme von MS/MS und Scan

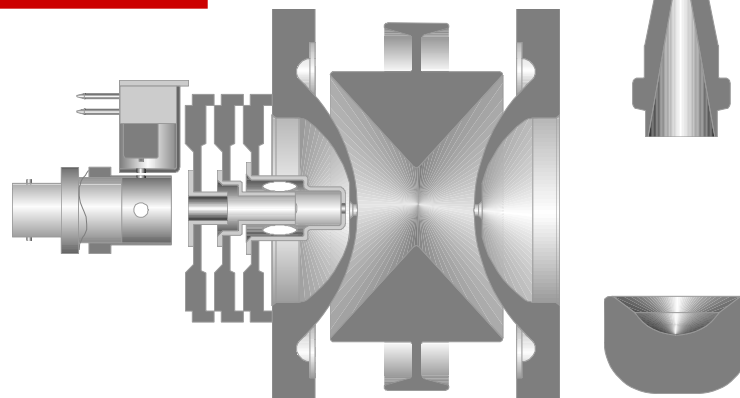
Grundsätzliche Unterschiede zwischen Quadrupol und Ion Trap MS

Quadrupole



Transmits
one m/z ion
at a time

Ion Trap

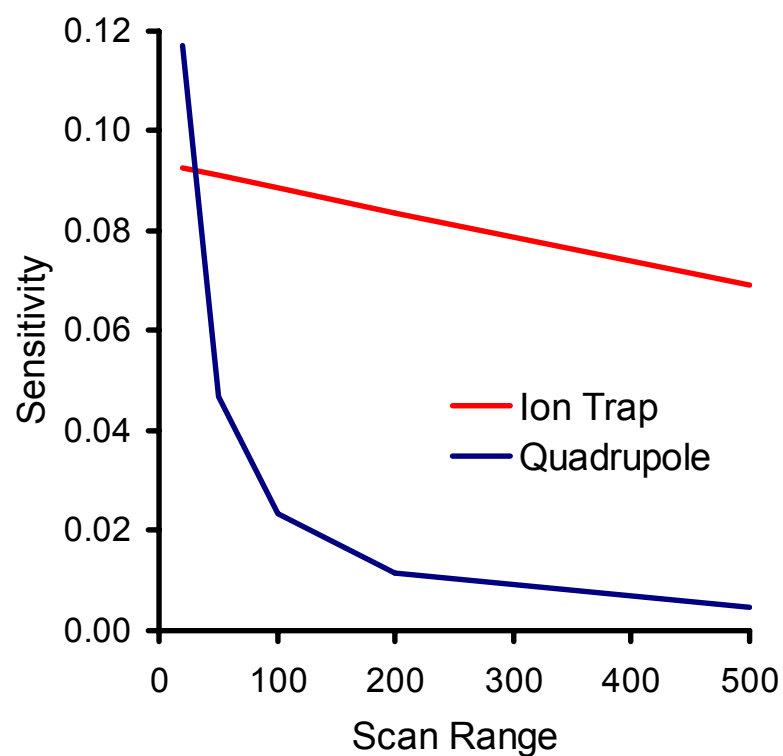


Trap all m/z ions
simultaneously.
Mass-selectively
eject them.

Empfindlichkeit – Full Scan

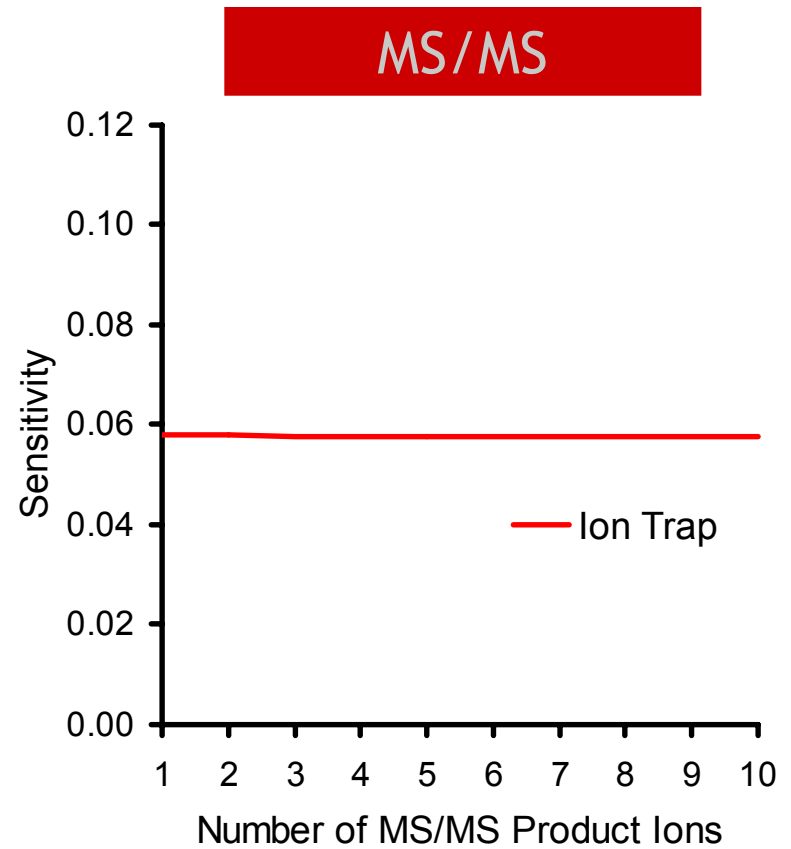
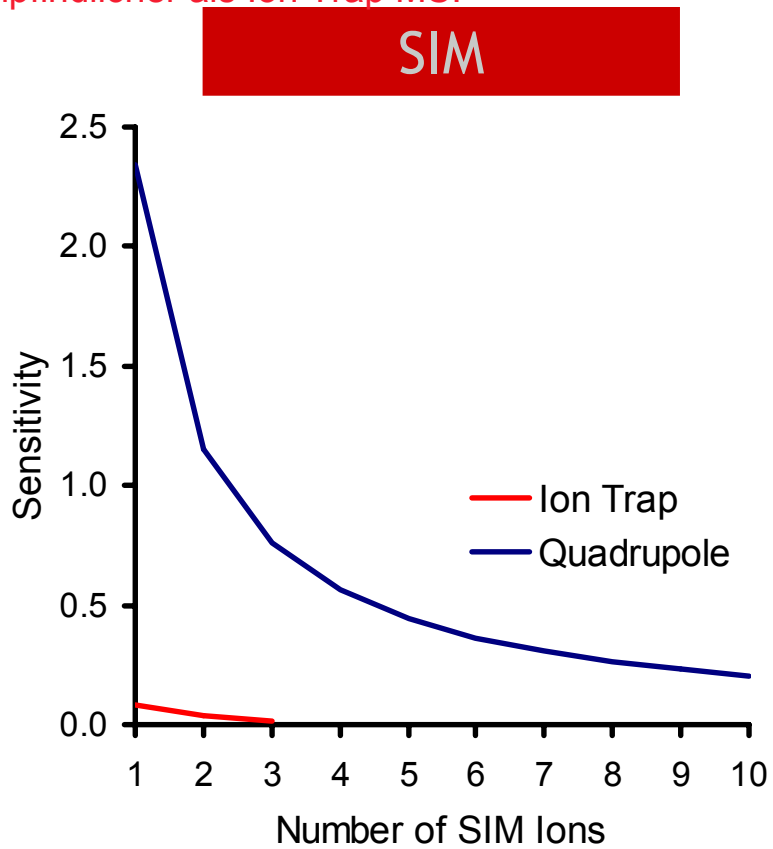
Im Full Scan Modus sind Ion Traps empfindlicher als Quadrupol Systeme

Full Scan MS

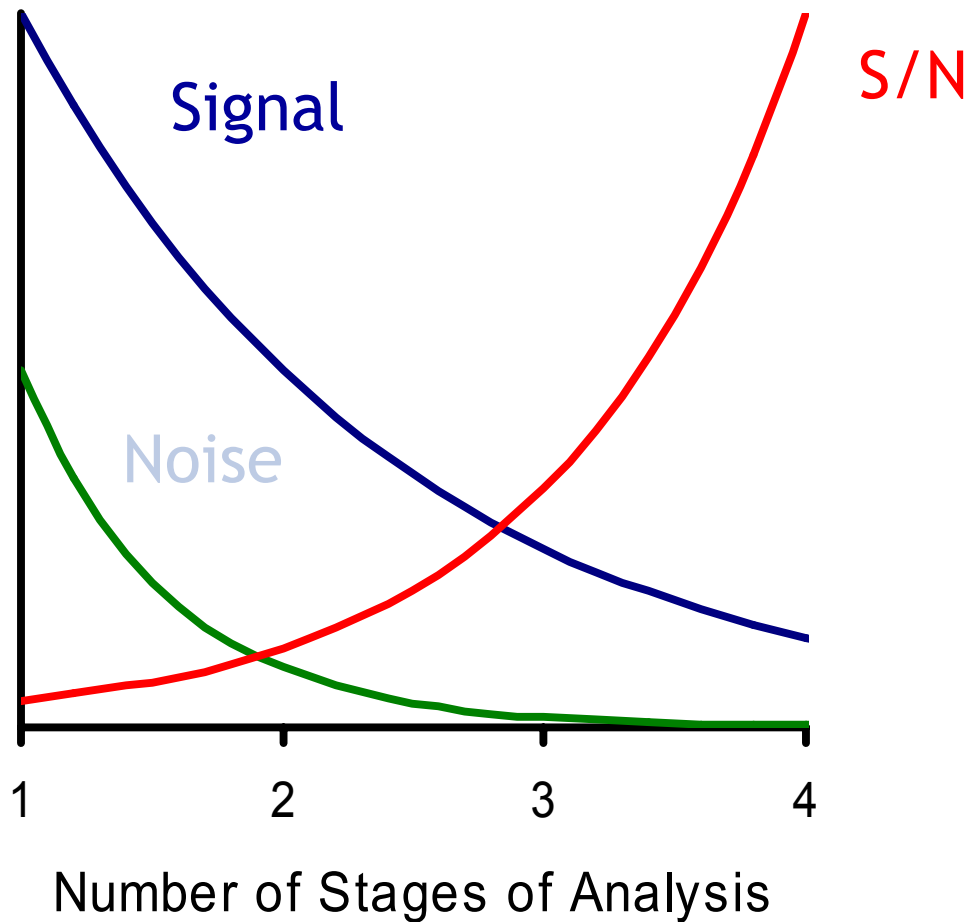


Empfindlichkeit - SIM

Im SIM Modus sind Quadrupol MS empfindlicher als Ion Trap MS.

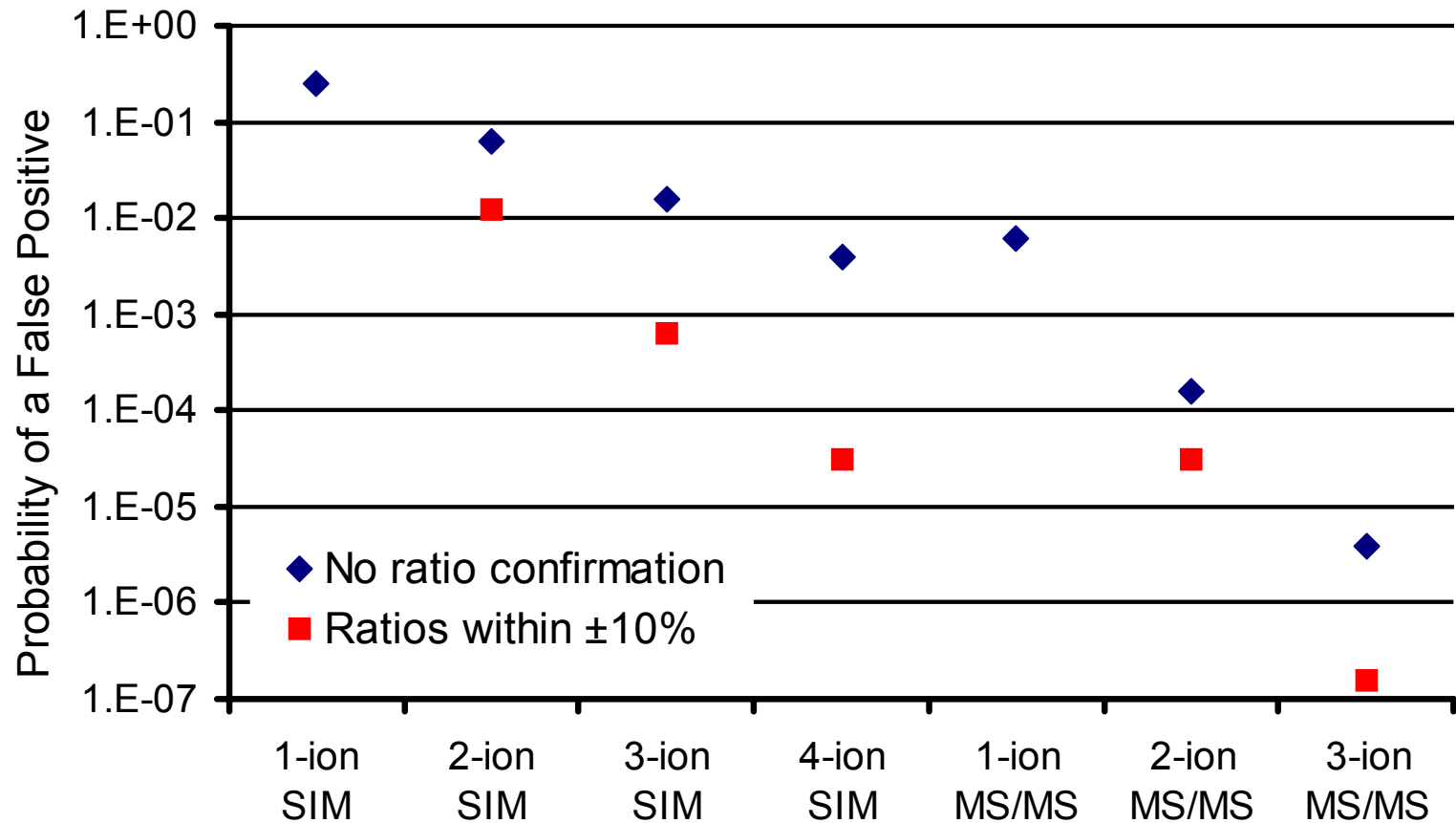


Tandem MS erhöht die Selektivität und Empfindlichkeit



Cooks, R.G.; Busch, K.L. *J. Chem. Educ.* 1982, 59, 926-933

Selektivität erhöht Sicherheit eines Befundes

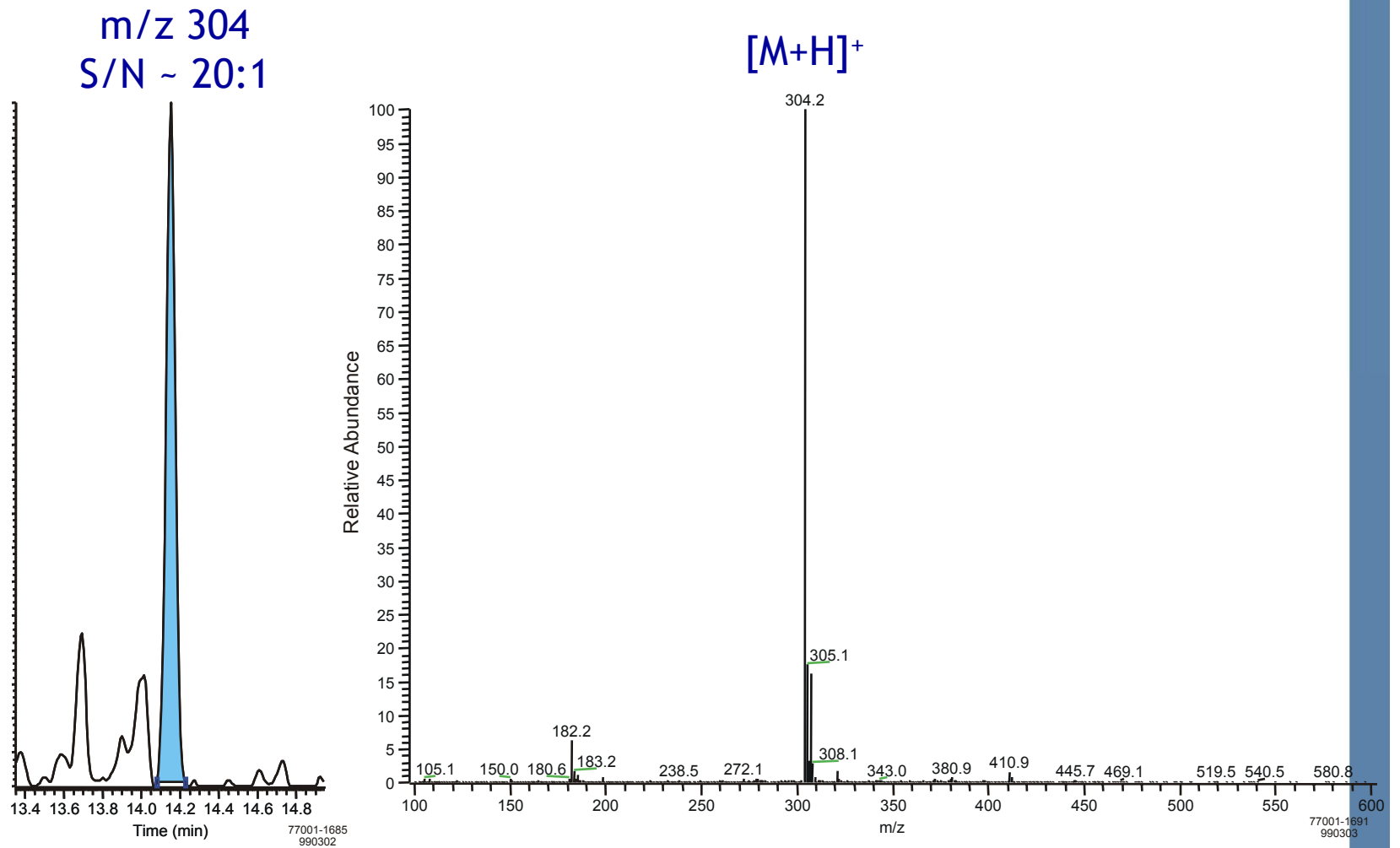


* Assuming 10 coeluting compounds

GC/MS

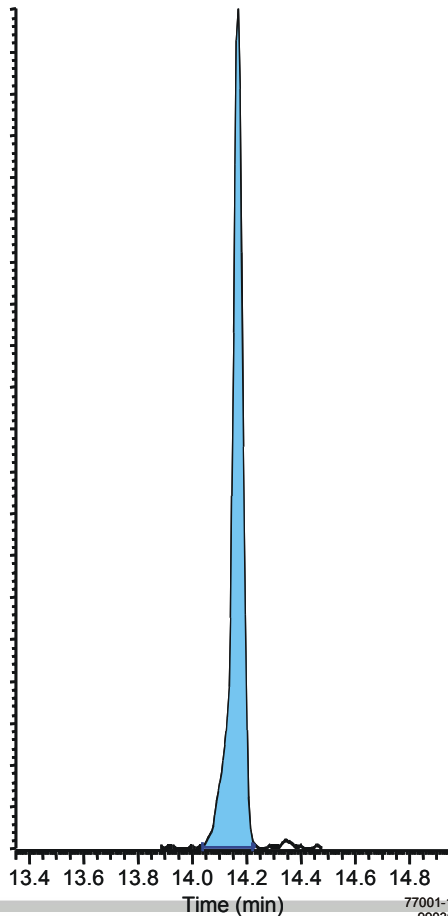
GC/MS/MS

Bestimmung von Kokain in Urin mit PCI-GC/MS

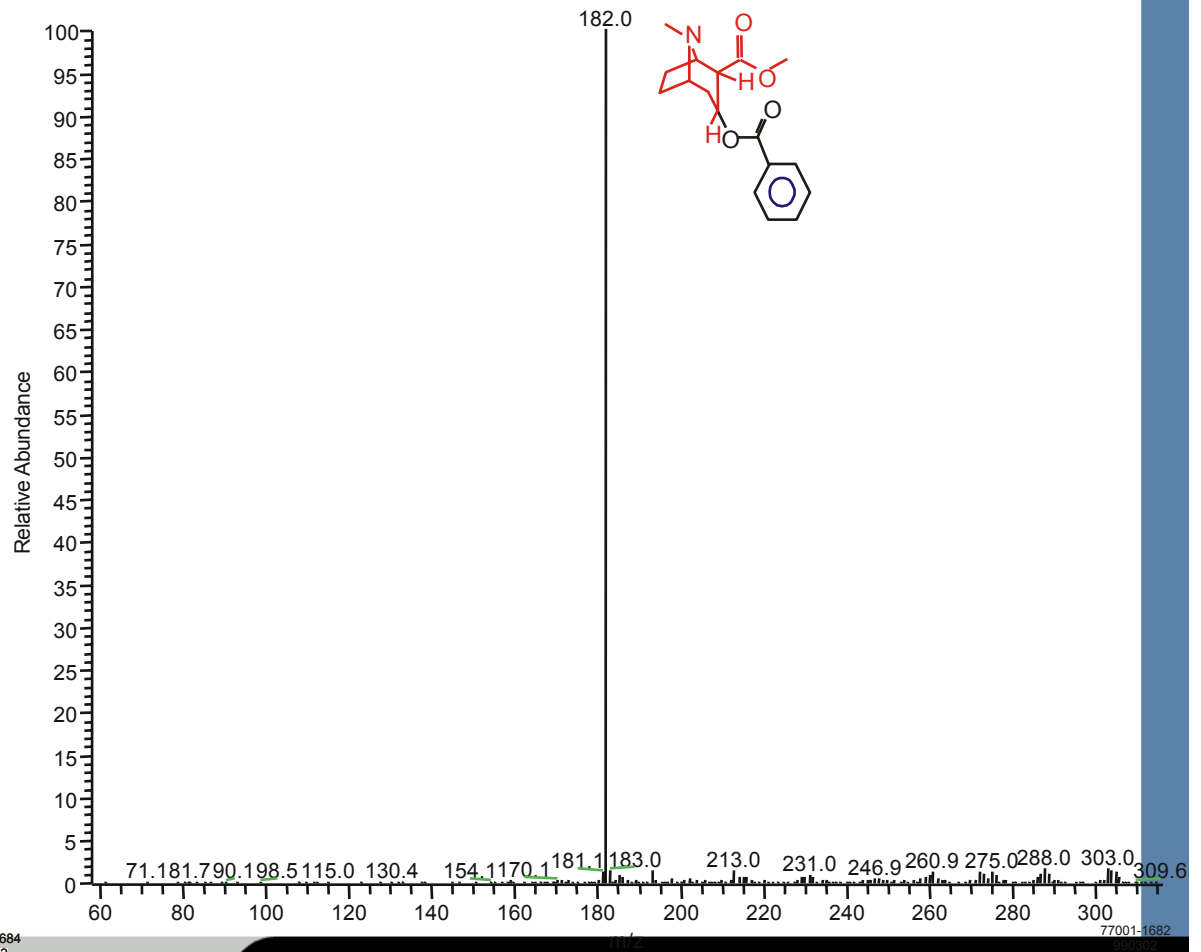


Bestimmung von Kokain in Urin mit PCI-GC-MS/MS

m/z 182
S/N ~ 200:1

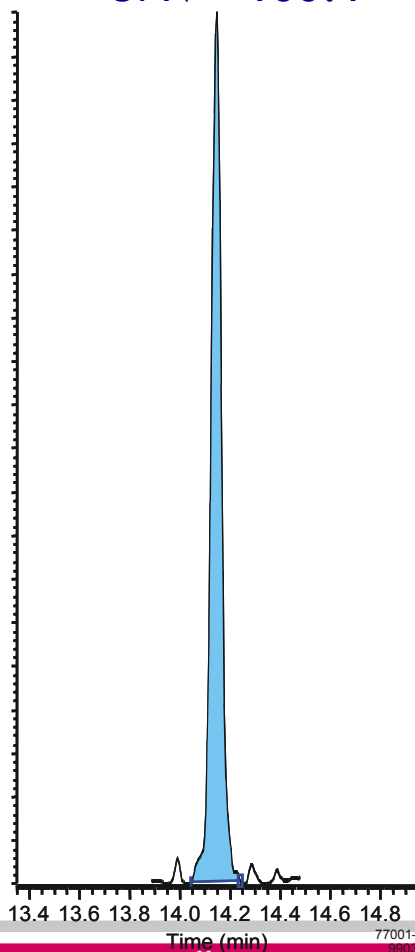


304 -> 182

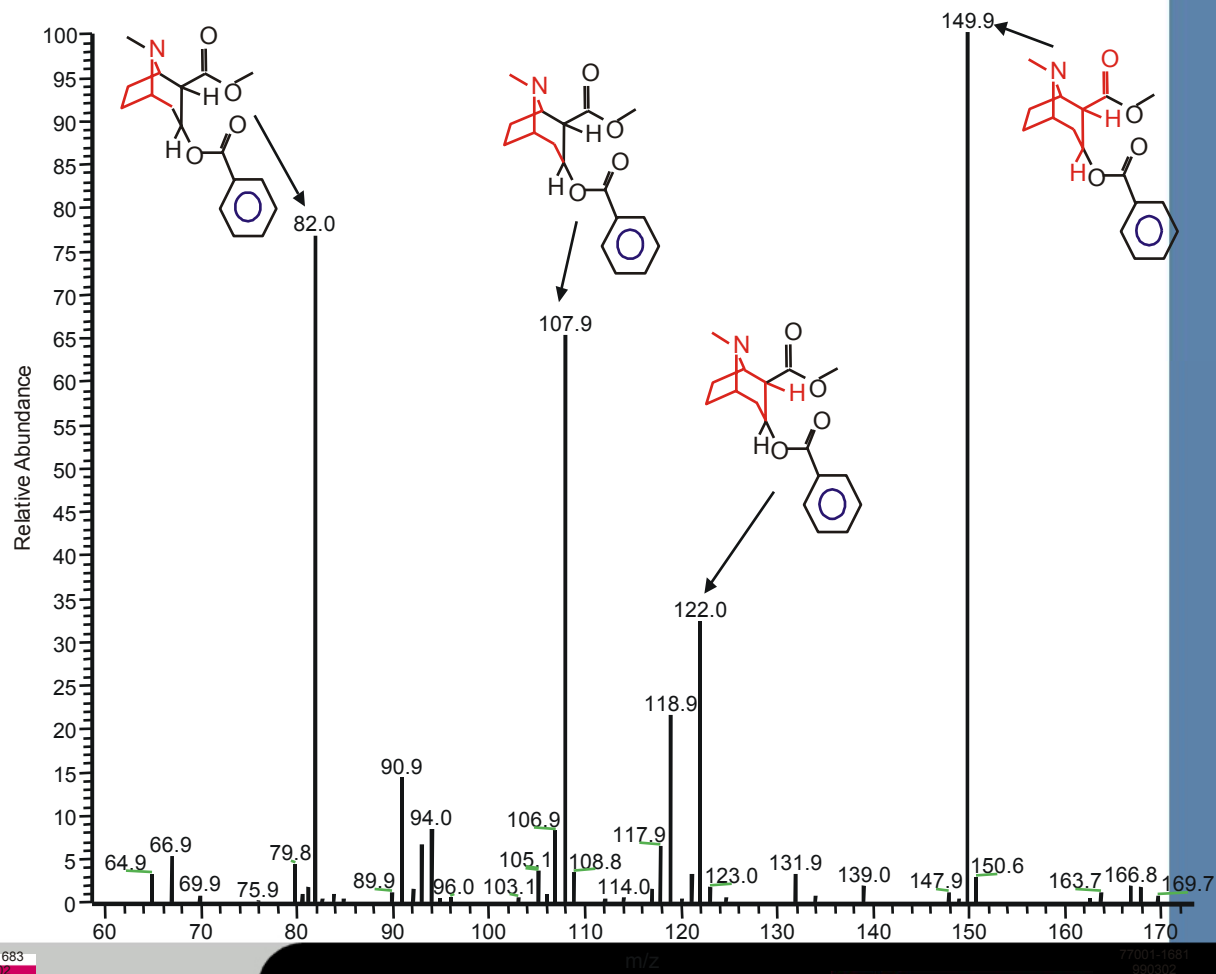


Bestimmung von Kokain in Urin mit PCI-GC-MS/MS/MS

m/z 150
S/N ~ 100:1

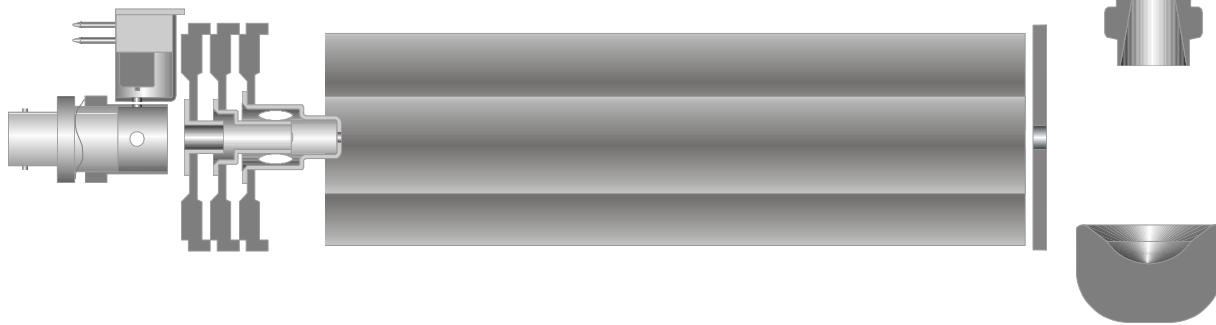


304 -> 182 -> 150

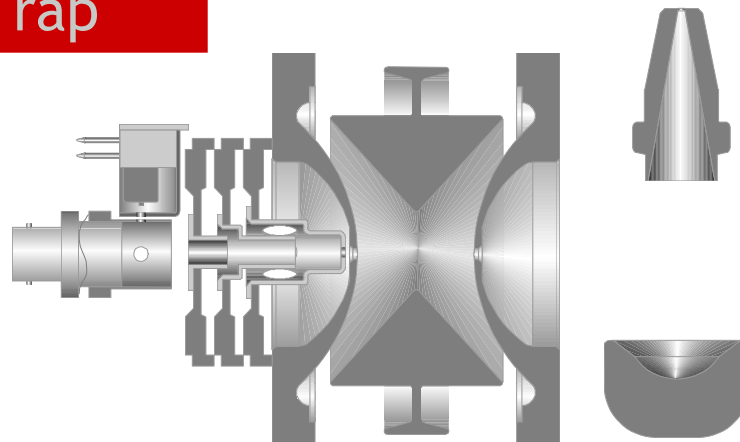


Vergleich Quadrupol und Ionenfalle: Pestizide in Gemüseextrakt

Quadrupole



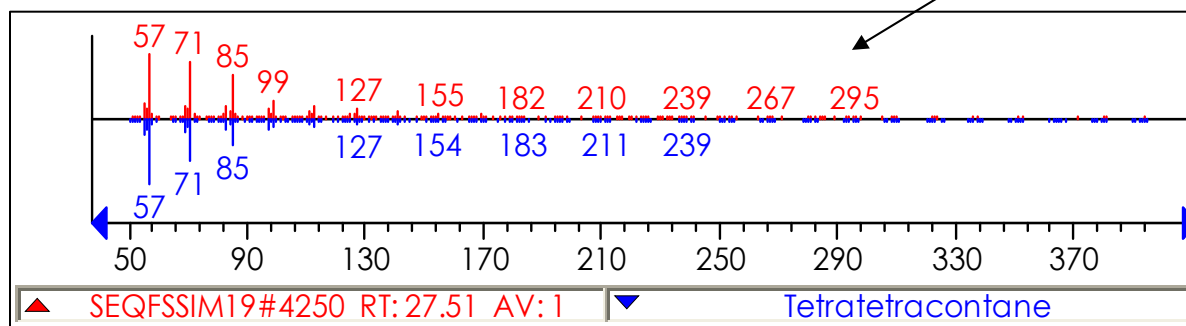
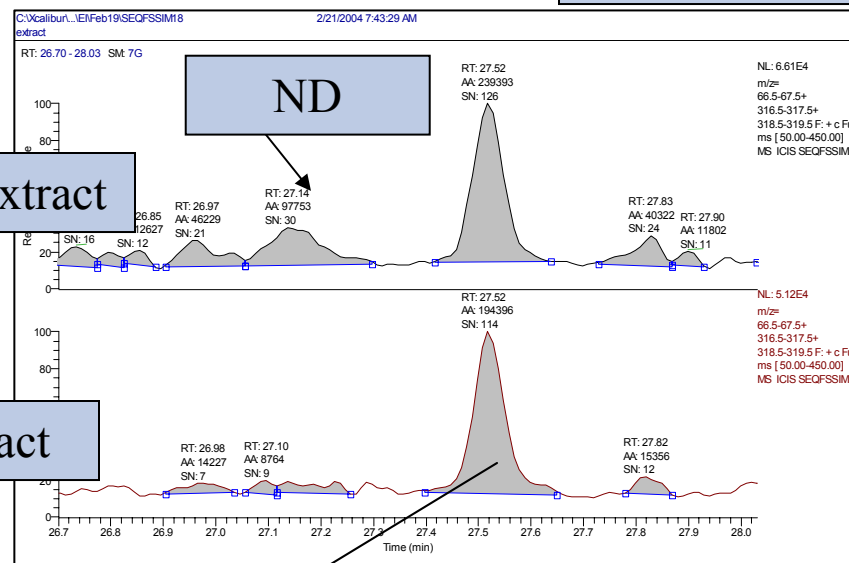
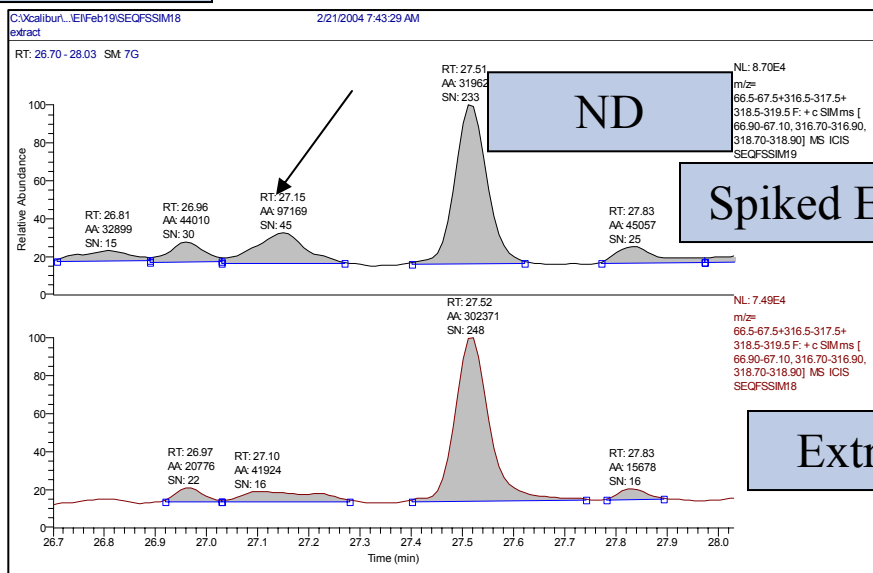
Ion Trap



Quadrupol GC/MS: Endrin Keton 10pg/uL

SIM

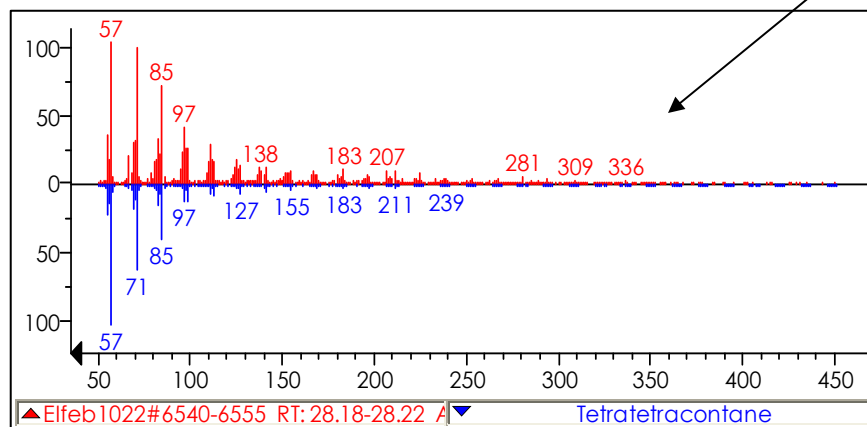
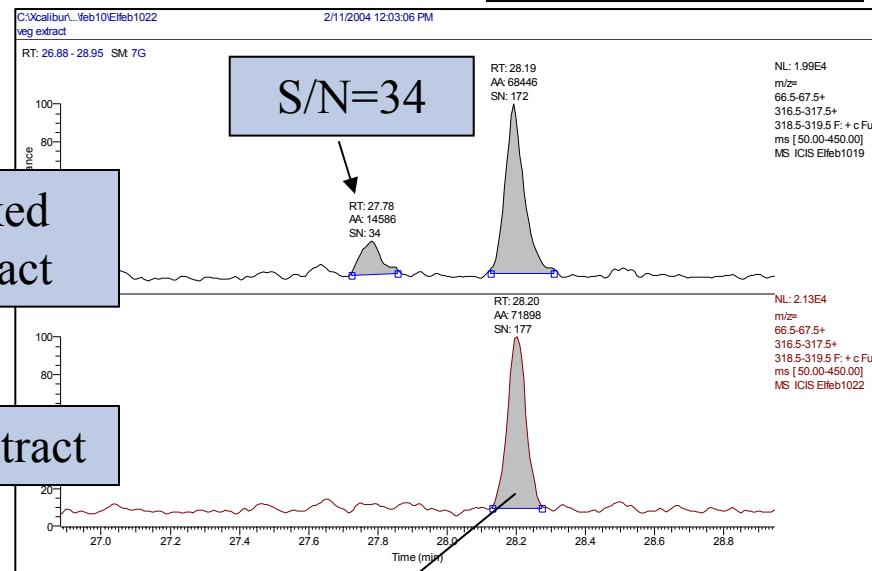
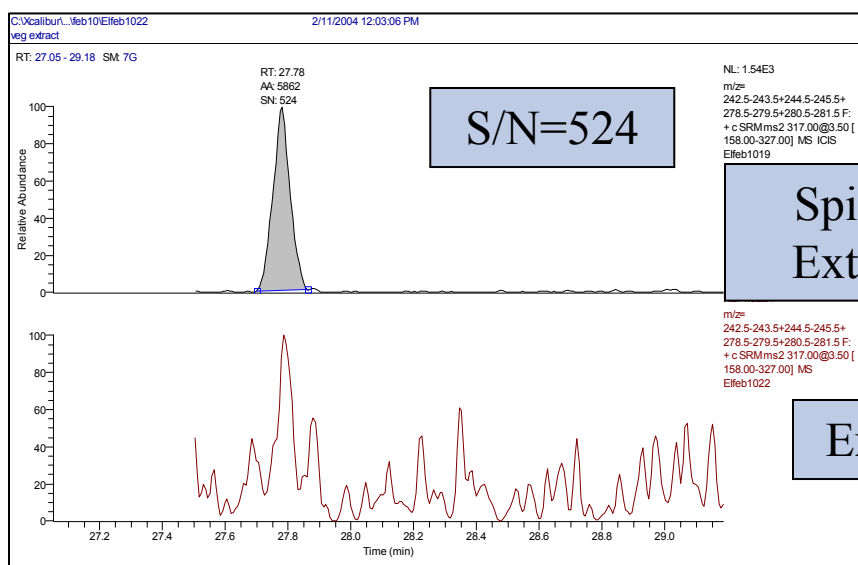
Full Scan



Ion Trap GC-MS/MS: Endrin Keton 10pg/ul

MS/MS Isolates

Full Scan



Pestizide in Gemüseextrakt: Vergleich der Resultate

Technik	nd*	Falsch Positiv	Recovery <50%	Recovery >150%
Quad Scan	2	0	3	5
Quad SIM	1	8	4	6
Trap Scan	0	0	0	4
Trap MS/MS	0	0	0	0

Quadrupol oder Ion Trap?

- **Quadrupol GC/MS**
 - Einfacher zu bedienen
 - Linearität 10^4 - 10^5
 - Abtastrate 10-20 Spektren/s
 - < 5% RSD im ppb Bereich
 - Mangelnde Selektivität
 - Max. MS/MS (Triplequad)
 - Triple Quad rel. Teuer
 - Falsch Positive Resultate möglich
 - Ideal für unbekannte und Targets in Kombination mit guter Probenaufarbeitung
- **Ion Trap GC/MSn**
 - Etwas komplexer in der Bedienung
 - Linearität bis 10^4
 - Abtastrate ca. 5 Spektren/s
 - 5 % RSD im ppb Bereich möglich
 - Selektivität lässt sich erhöhen
 - MS/MS und MSn (n=5)
 - Ion Trap MS/MS ist rel. Preiswert
 - Keine Falsch Positive Resultate
 - Ideal für Target Analyse in komplexer Matrix
 - Ideal für Strukturaufklärung (MSn)

Zusammenfassung

- Quad und Trap GCMS haben heute einen sehr hohen Stand der Entwicklung erreicht.
- „Ein GCMS für Alles“ gibt es nicht.
- Quadrupol GCMS ist und bleibt das „Arbeitspferd“.
- Ion Trap GCMS ist bestechend wenn es um Selektivitätsgewinn geht.
- Beide Techniken werden routinemässig von GC Labors eingesetzt.