

Cromatógrafos SHIMADZU

Dr. Marcelo Del Grande
Sinc do Brasil
mdelgrande@sinc.com.br

GC 2010



- Fast GC
- AFC - Advanced Flow Control (ajustes automáticos de pressão e fluxos de até 970 kPa – 1200 mL/min)
- 20 rampas selecionáveis de temperatura
- GC-2010A pode operar simultaneamente com até 3 detectores e 4 injetores

- Split/Splitless, "PTV-On Column"

- Sistema de controle, aquisição, tratamento de dados é baseado em Sistema Windows NT4.0, 2000 ou XP

Acessórios Opcionais:

- Injetor Automático somente para Líquidos,
- Injetor Automático combinado com "Headspace" e SPME,
- Pirolisador,
- Metanador,
- "Purg & Trap",
- Detectores Especiais,
- SPME manual e Válvulas para Injeção de Gases

GC 2014

- Análises tanto com colunas empacotadas bem como capilares
- controle digital do gás de arraste e 20 rampas de aquecimento
- FID, TCD, ECD, NPD, FPD



- ***Acessórios Opcionais:*** • *Injetor Automático somente para Líquidos,* • *Pirolisador,* • *Metanador,* • *"Purg & Trap",* • *Detectores Especiais,* • *SPME manual e Válvulas para Injeção de Gases*

GCMS-QP2010 Plus



Características do GCMS-QP2010 Plus

1. Sensibilidade mais alta através de nova tecnologia

2. Aquisição de dados de Scan/SIM simultâneo de alta velocidade

3. Compatível com Fast GC/MS

4. Ampla faixa de massa

5. Ajuste automático de tempo de retenção (Method Package)

6. Pesquisa em biblioteca usando índice de retenção

7. Análise simplificado de dados Scan/SIM

8. Relatório personalizável



Sensibilidade mais alta através de nova tecnologia



Abertura frontal da câmara para manutenção fácil

1) Novo design do fonte de íon

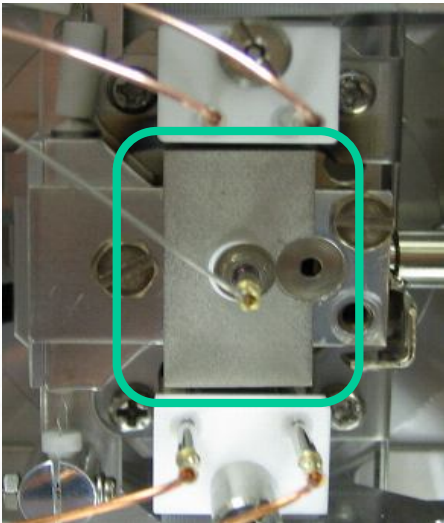
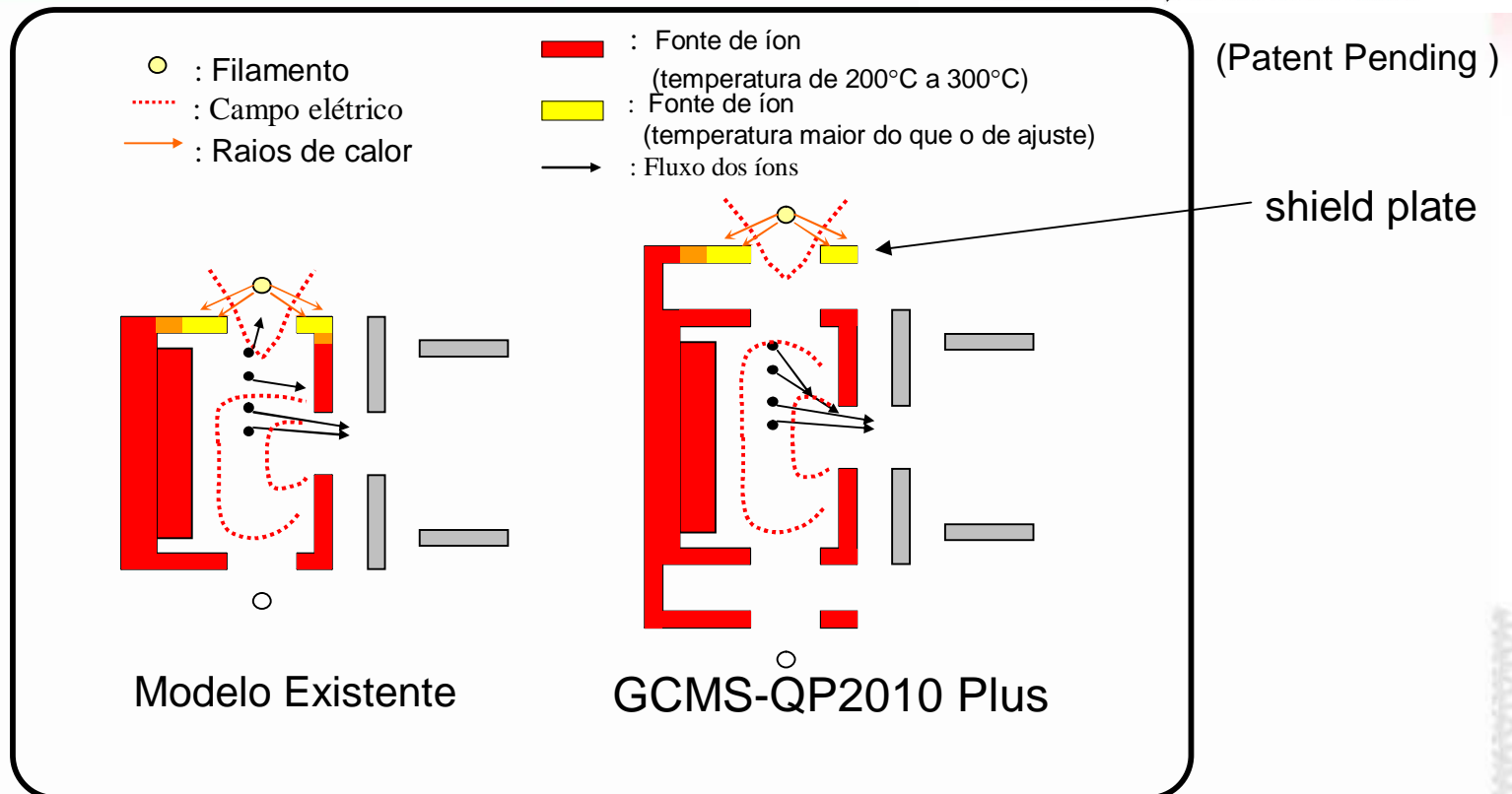
Novo

2) Sistema de vácuo de bombeamento diferencial

Novo

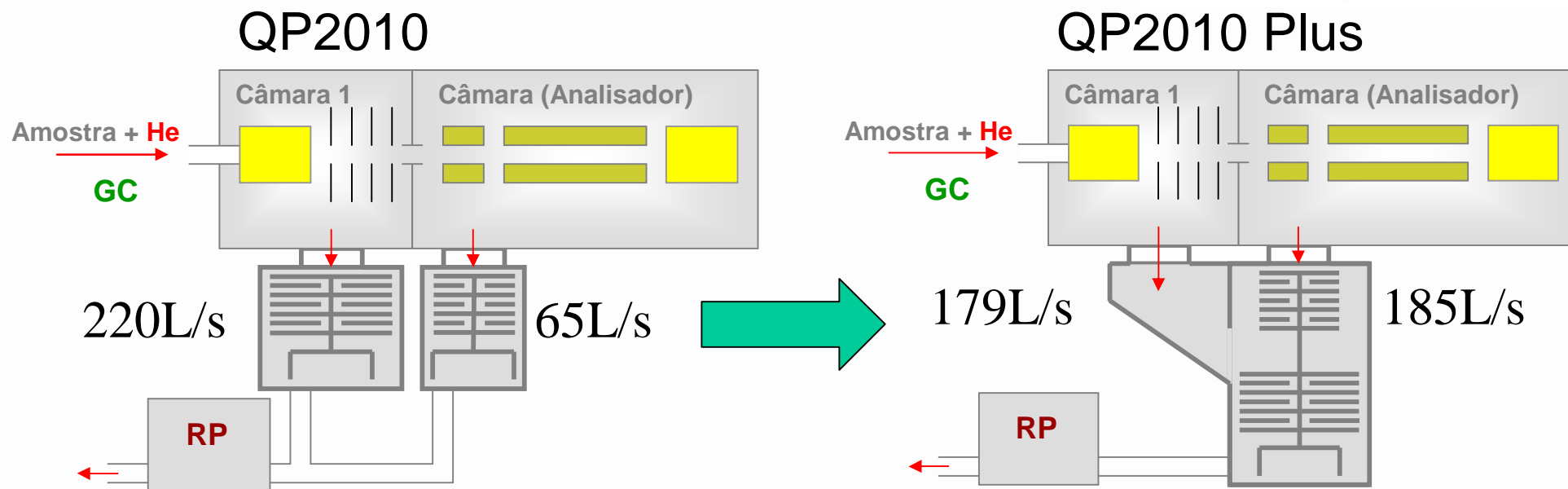
3) Detector equipado com overdrive lens

Novo design da fonte de íon



- O efeito do potencial elétrico do filamento na fonte de íon foi reduzido
- Uniformidade da temperatura dentro da caixa de fonte de íon foi aprimorada

Vácuo de bombeamento diferencial



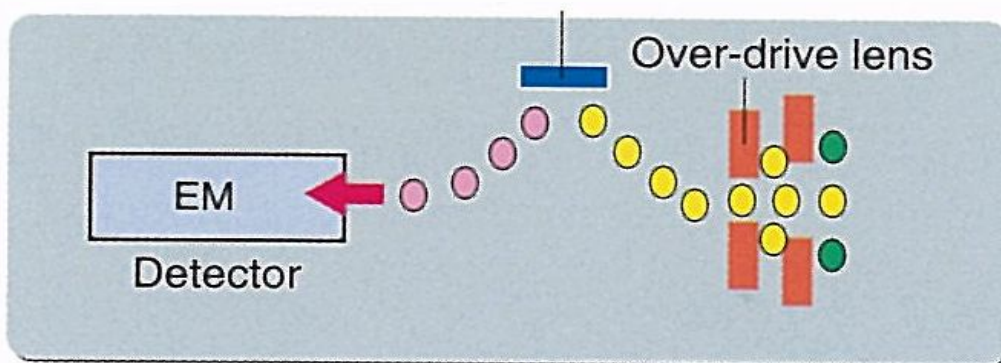
Características

Fluxo máximo da coluna é 15ml/min
Compatível com coluna wide bore

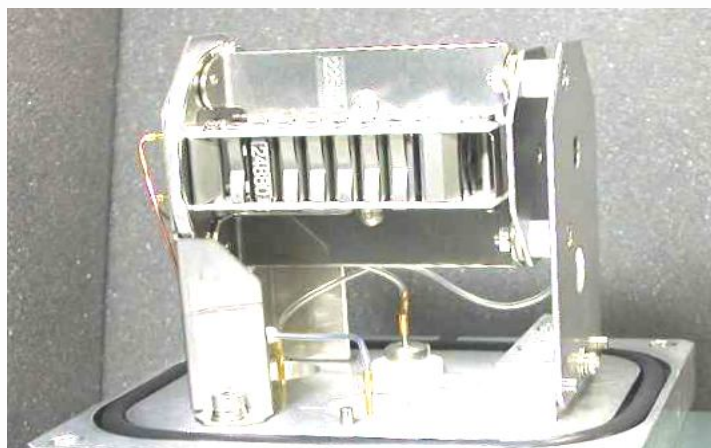


3) Detector equipado com overdrive lens

Patente

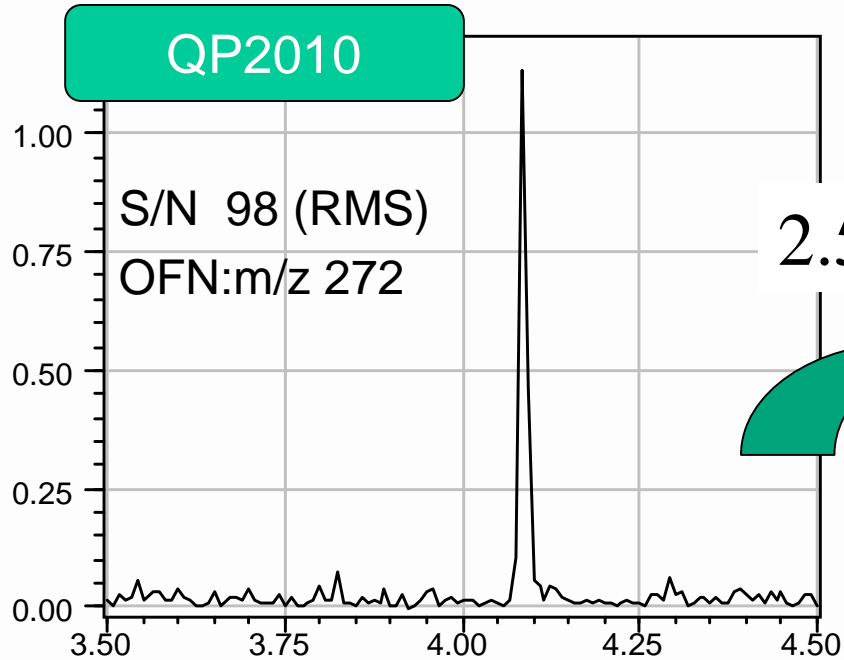


**GCMS-QP2010
&
GCMS-QP2010 Plus**

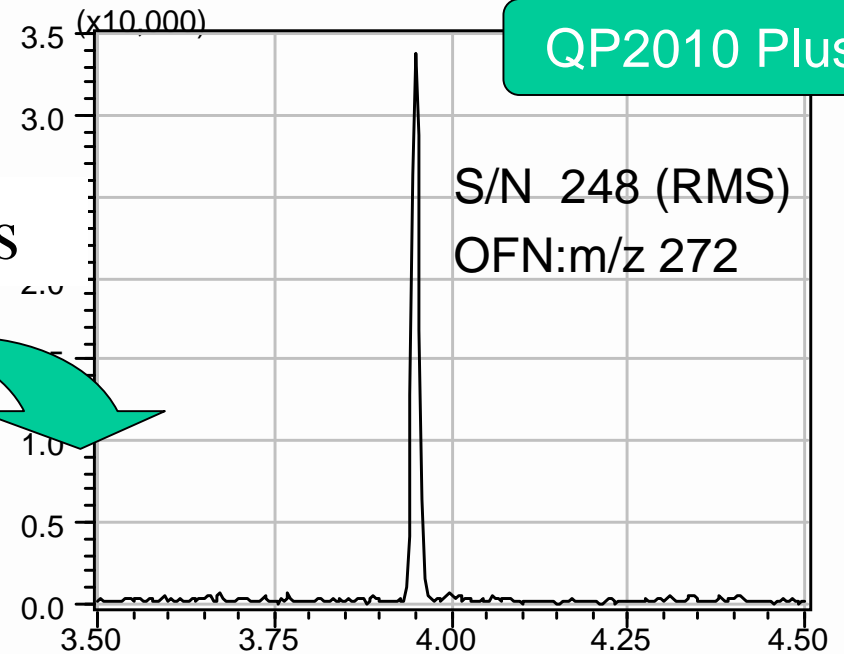


Duas lentes (over-drive lens) são acopladas antes do multiplicador de elétrons para melhorar o S/N diminuindo ruídos produzidos por rápido feixe de elétron do He.

QP2010 vs. QP2010 Plus (OFN)



2.5 vezes



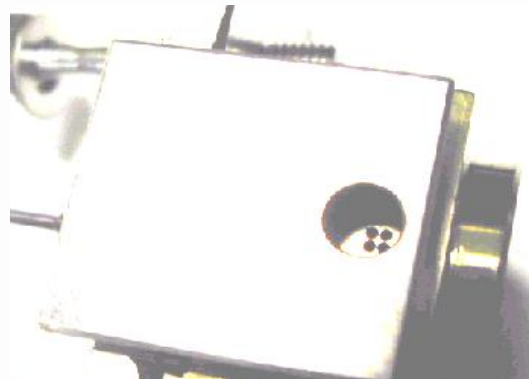
- Especificação no Catálogo
 - S/N > 60

- Especificação no Catálogo
 - S/N > 160

Aprimoramento no NCI

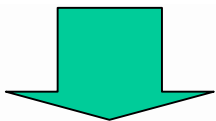
Patente Pendente

OFN 100fg Scan data



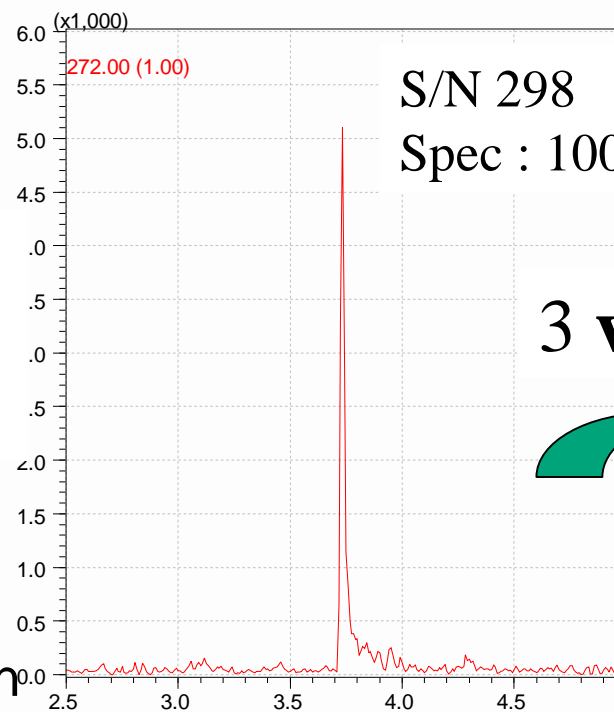
Aumento da corrente de emissão para 150 μ A

Número de abertura para entrada de elétrons: 2 para 4

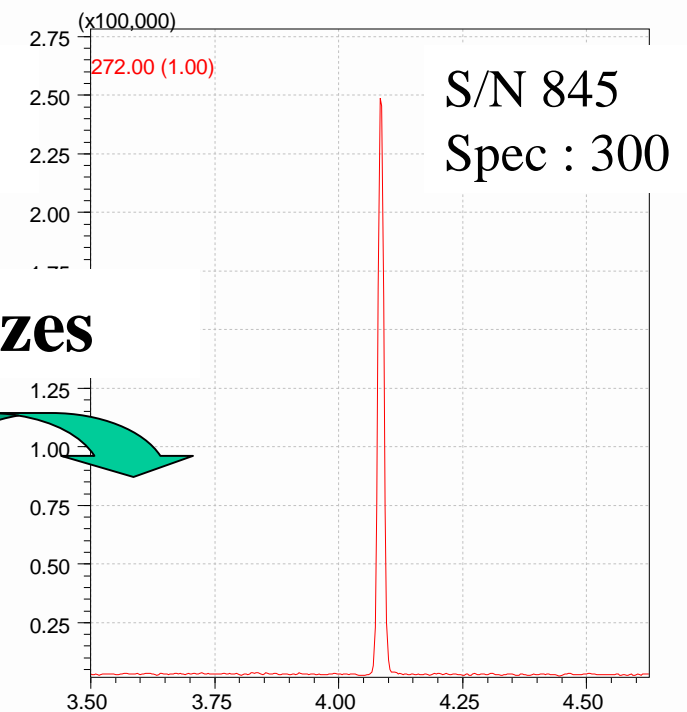


-Distribuição uniforme da temperatura na caixa de íon

-Aumento da produção de íons melhora sensibilidade

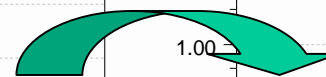


QP2010



QP2010 Plus

3 vezes



2. Aquisição de dados Scan/SIM em alta velocidade

FASST (Fast Automated Scan/SIM Type)

Scan

Vantagem

- Informação qualitativa é obtida através do espectro de massa
- Informação de compostos além dos de alvo é obtida através do espectro de massa

Desvantagem

- Menor sensibilidade comparado ao SIM

SIM

Vantagem

- Sensibilidade excelente comparado ao SCAN

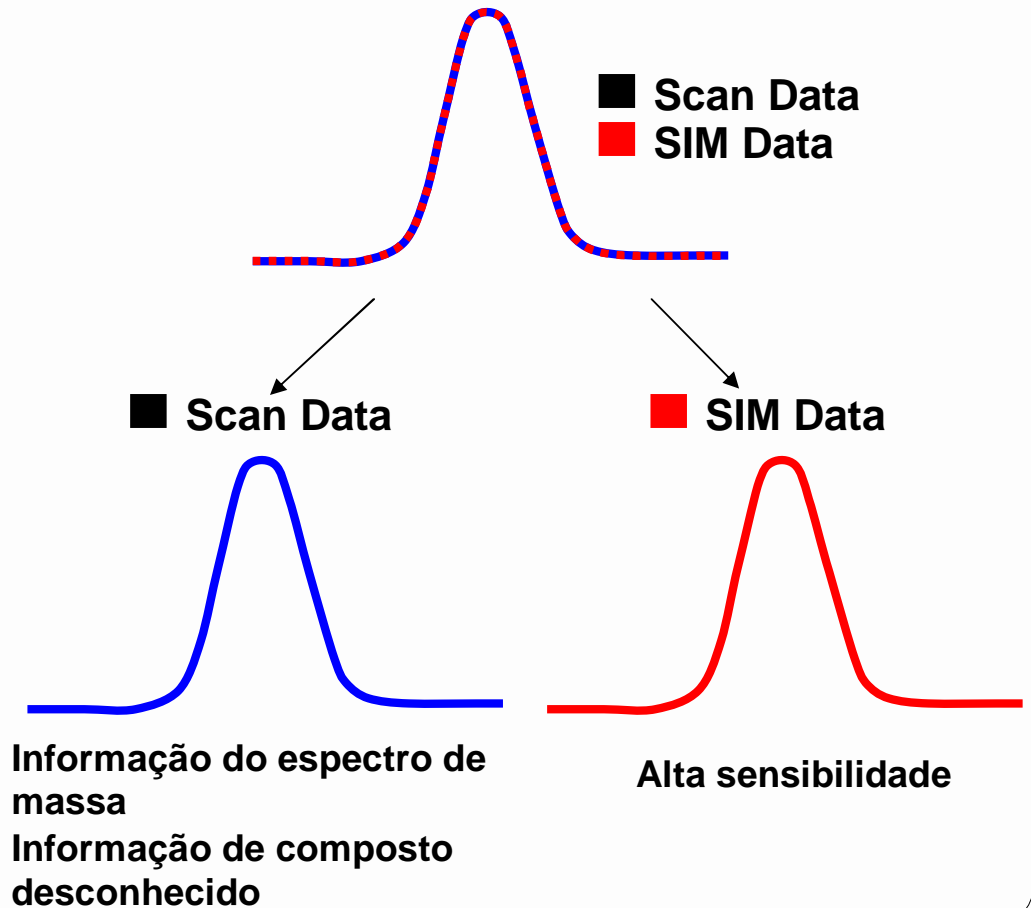
Desvantagem

- Sem informação do espectro de massa. Informação é limitada ao composto alvo.

FASST (Fast Automated Scan/SIM Type)

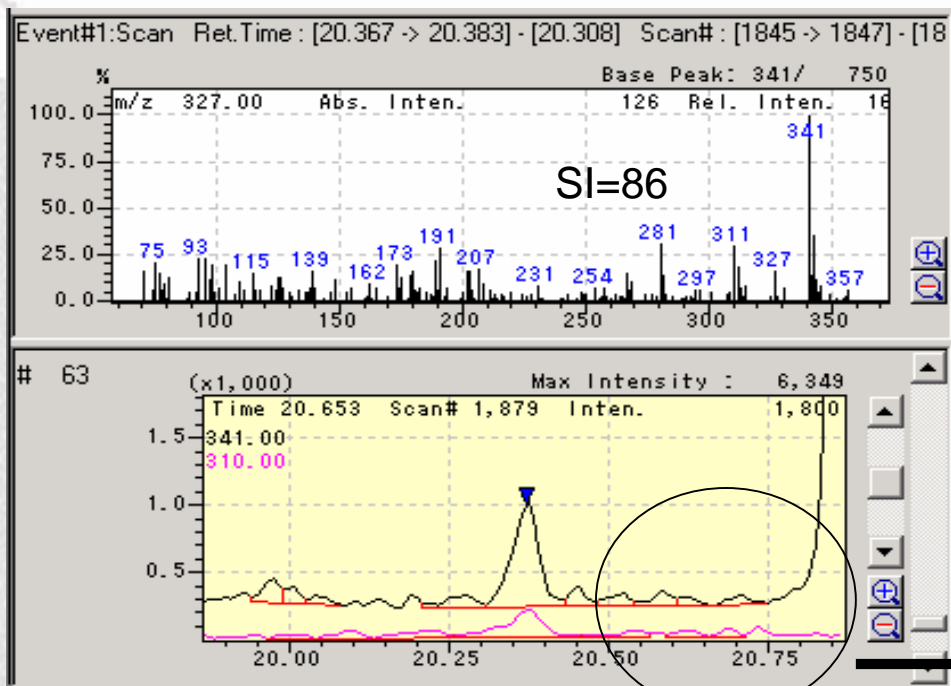
Técnica revolucionária que utiliza vantagens de ambos.

Novo

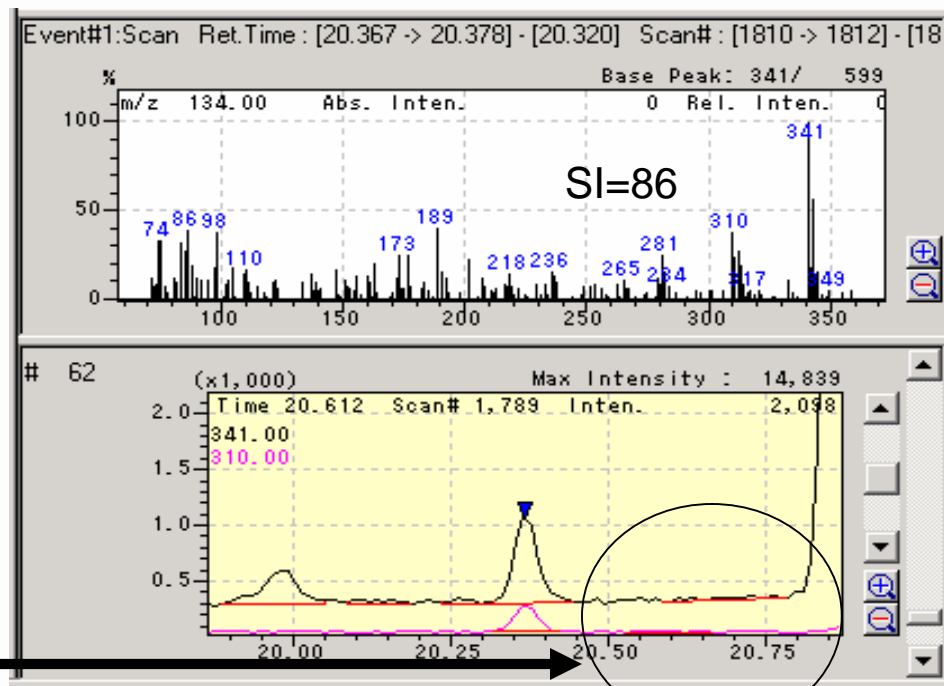


Sensibilidade Aprimorada nas medições SCAN/SIM

Bifenox



Scan Data

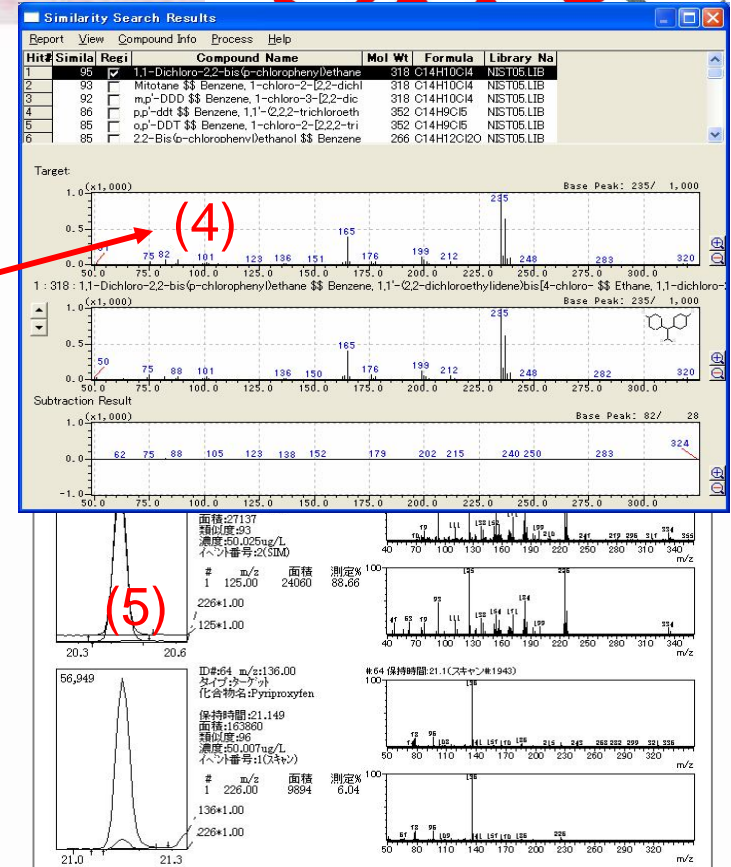
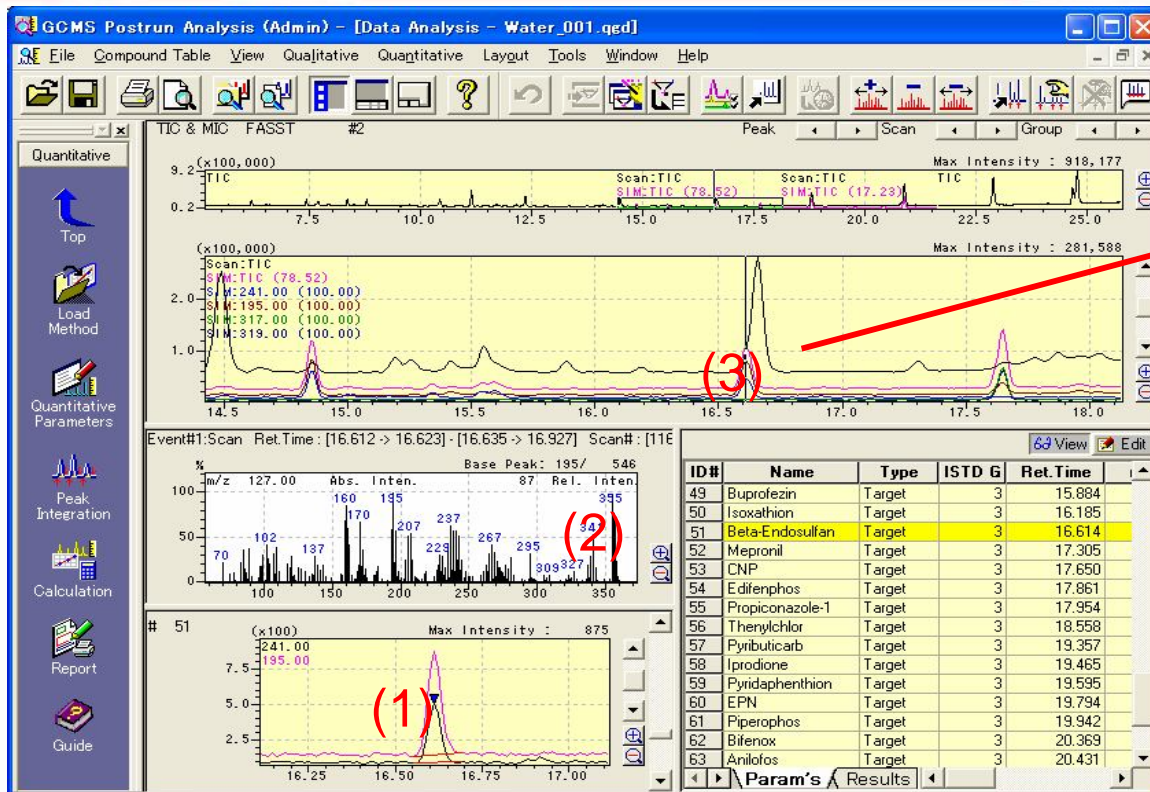


FASST Data

Aumento do S/N

- Mesmo na aquisição simultânea de dados nos dois modos, não ocorre a degradação da sensibilidade usando a tecnologia empregada da série GCMS-QP2010

Função de análise de dados



1. Dados SIM são usados para quantificação de compostos de nível traço.
2. Espectro de massa de dados em scan é exibido para checar identificação
3. Exibe o espectro de massa de compostos desconhecidos além dos de alvo.

4. Possibilidade de usar biblioteca
5. Emissão de relatório
(Todos os dados numa única tela para rápida visualização)

3. Compatível com Fast GC/MS



Carrier Gas : He Prim. Press. : 900-980

Flow Control Mode : **Linear Velocity**

Pressure : 314.6 kPa

Total Flow : 907.4 mL/min

Column Flow : 0.50 mL/min

Linear Velocity : 45.0 cm/sec

Purge Flow : 3.0 mL/min

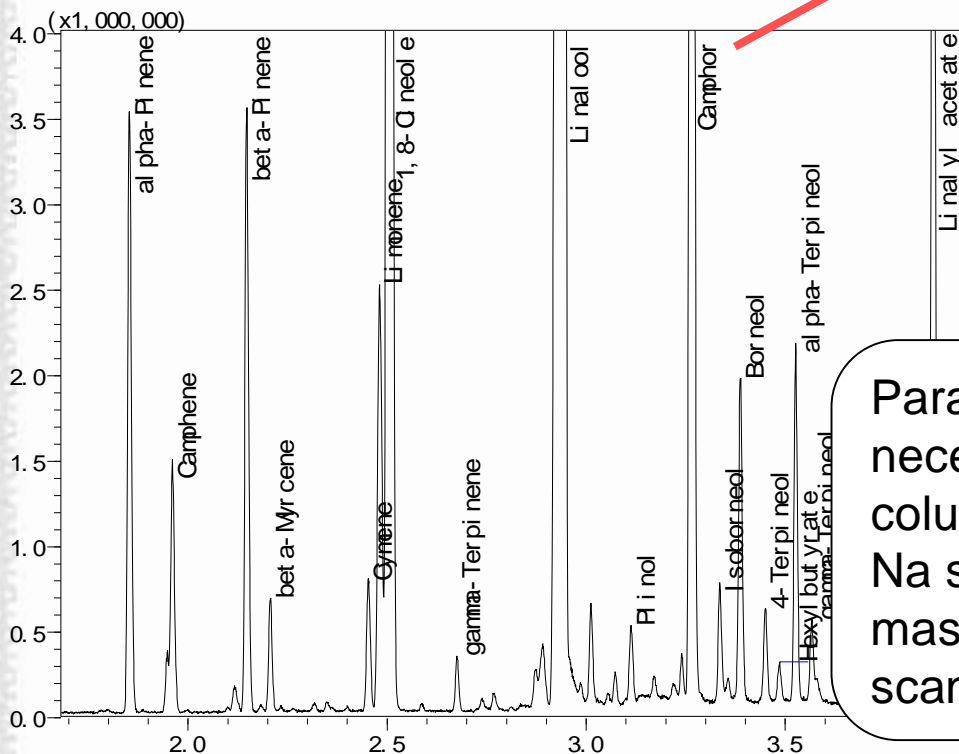
Split Ratio : 1800.0

Program : Column Oven Temperature

Rate	Final Temperature	Hold Time
0	70.0	1.00
1	25.00	180.0
2	50.00	280.0
3	0.00	0.0

Total Program Time : 8.40 min

Column Name : Rtx-5 Thickness : 0.10 um Length : 10.0 m Diameter : 0.10 mm



Similarity Search Results

Hit#	Simila	Regi	Compound Name	Mol Wt	Formula	Library Na
1	97	<input checked="" type="checkbox"/>	Camphor \$\$ Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one, 1,7,7-trimethyl-	152	C10H16O	NIST05.LIB
3	96	<input type="checkbox"/>	4(1H)-Pyridone \$\$ gamma-Pyridone \$\$ 4(1H)-Pyridone	95	C5H5NO	NIST05.LIB
4	96	<input type="checkbox"/>	Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one, 1,7,7-trimethyl-	152	C10H16O	NIST05.LIB
5	93	<input type="checkbox"/>	Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one, 1,7,7-trimethyl-	152	C10H16O	NIST05.LIB

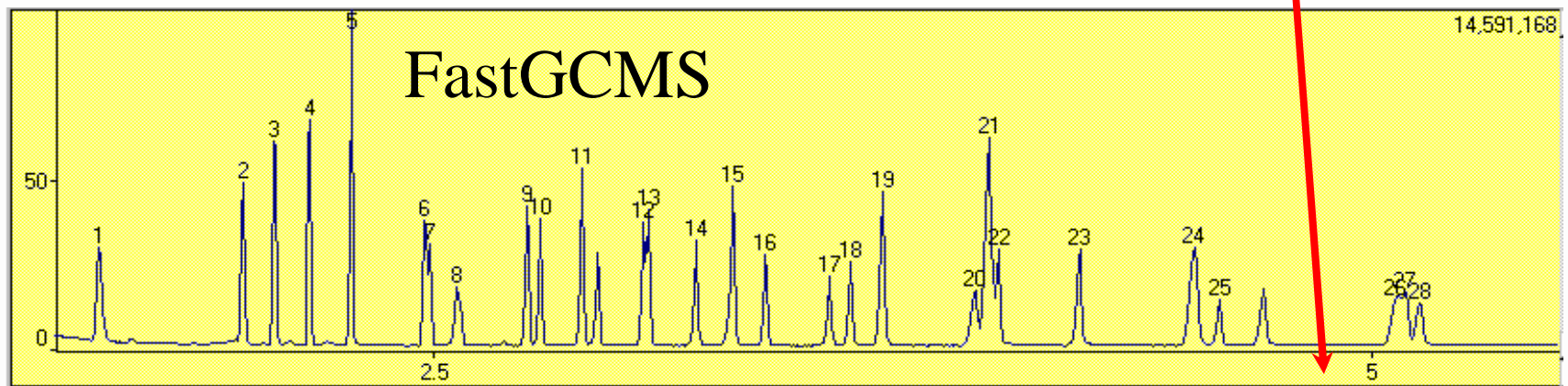
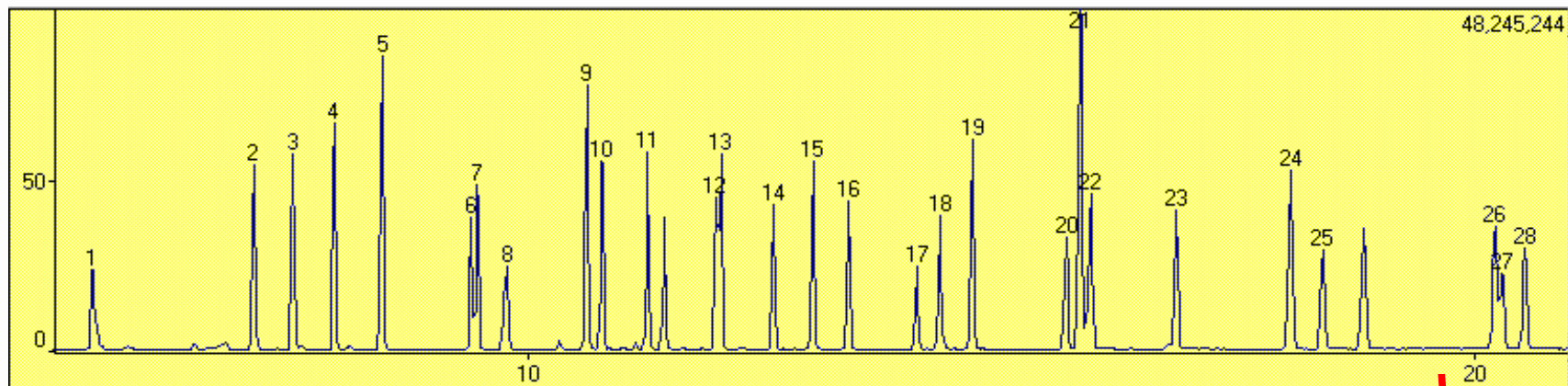
Target:

1 : 152 : Camphor \$\$ Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one, 1,7,7-trimethyl- \$\$ Root bark oil \$\$ Spirit of camphor \$\$

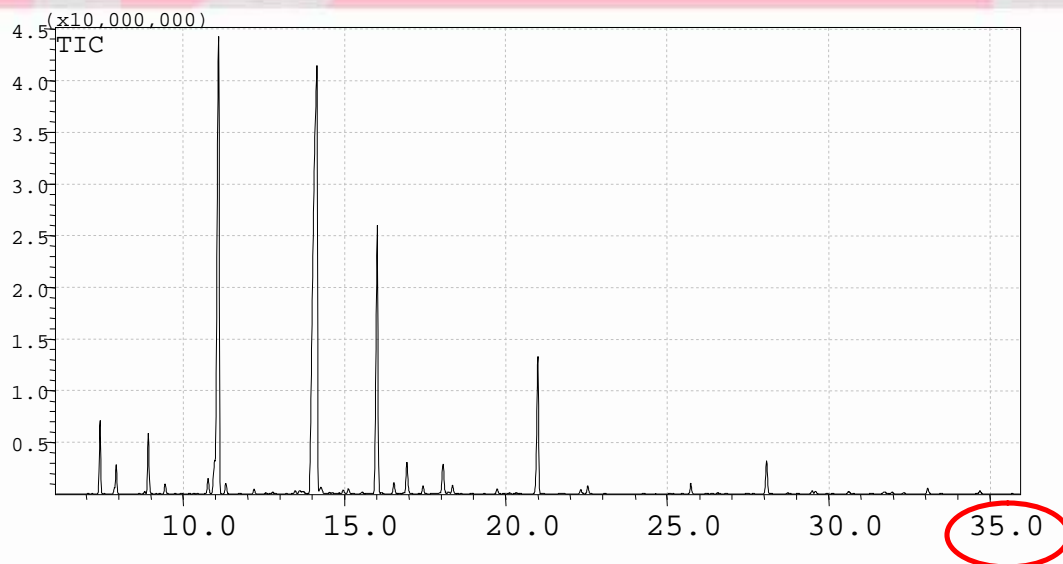
Subtraction Result

Para executar análise no Fast GC/MS, é necessário sistema AFC que é compatível com coluna narrow bore e aquisição de dados rápidos. Na série GCMS-2010, pode-se obter espectro de massa de alta qualidade mesmo na velocidade de scan de 10,000amu/sec.

Fast GC/MS



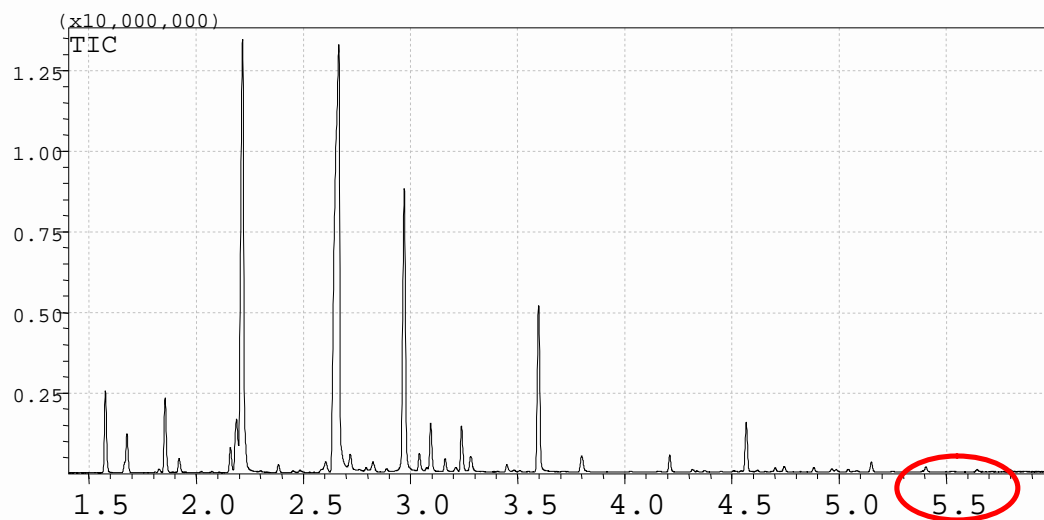
Conventional X Fast-GCMS



Sample: Lavender oil

Column :

Rtx-5MS (30m, 0.25mm I.D. df=0.25um)

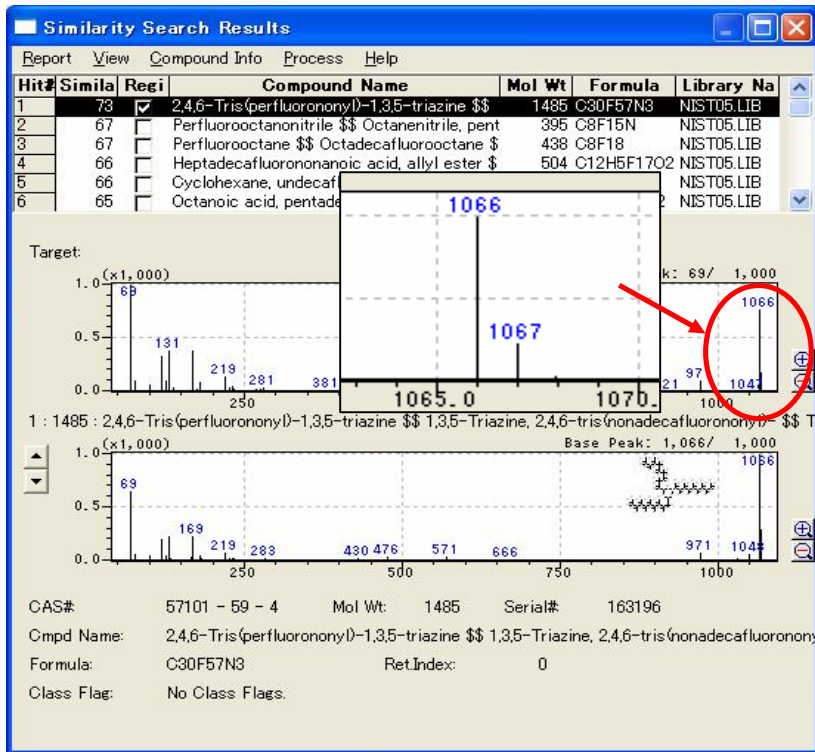
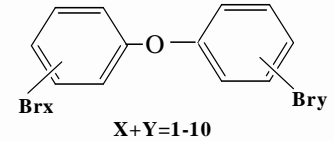


Column :

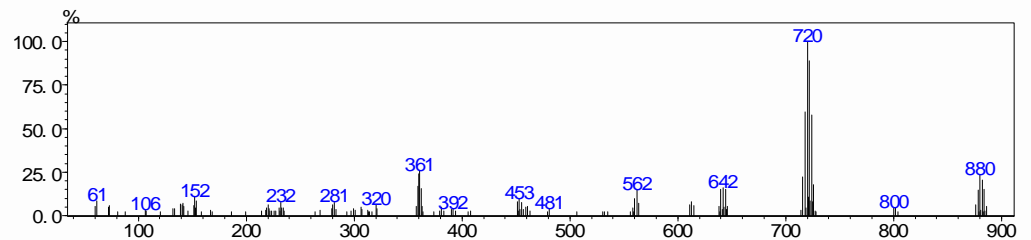
Rtx-5 (10m, 0.1mm I.D. df=0.1um)

4. Ampla faixa de massa

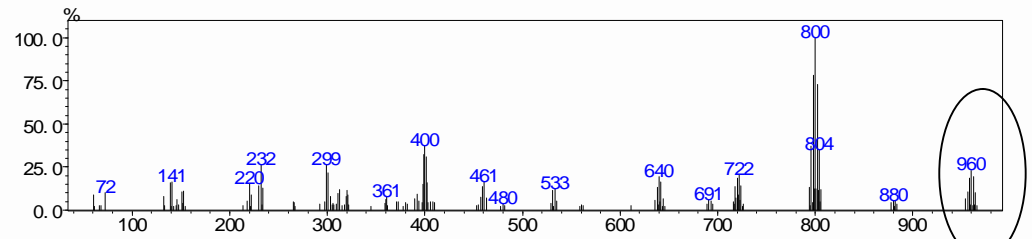
- $m/z : 1.5 = \cancel{1024} 1090$



Tris(perfluorononyl) – S -triazine

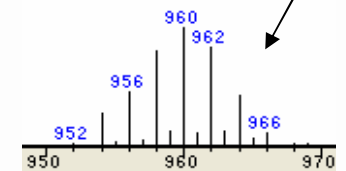


Nonabromodiphenylether (BDE-206)



Decabromodiphenylether (BDE-209)

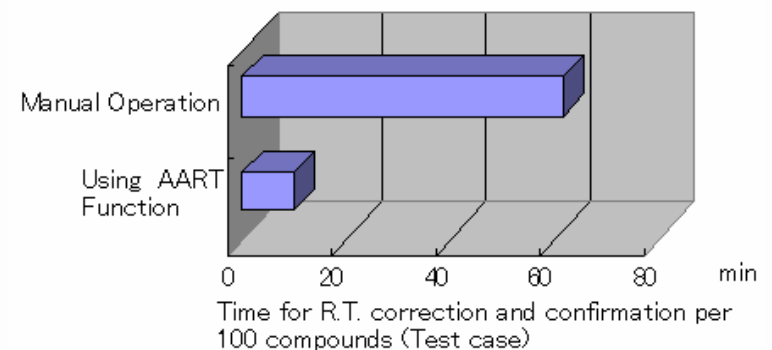
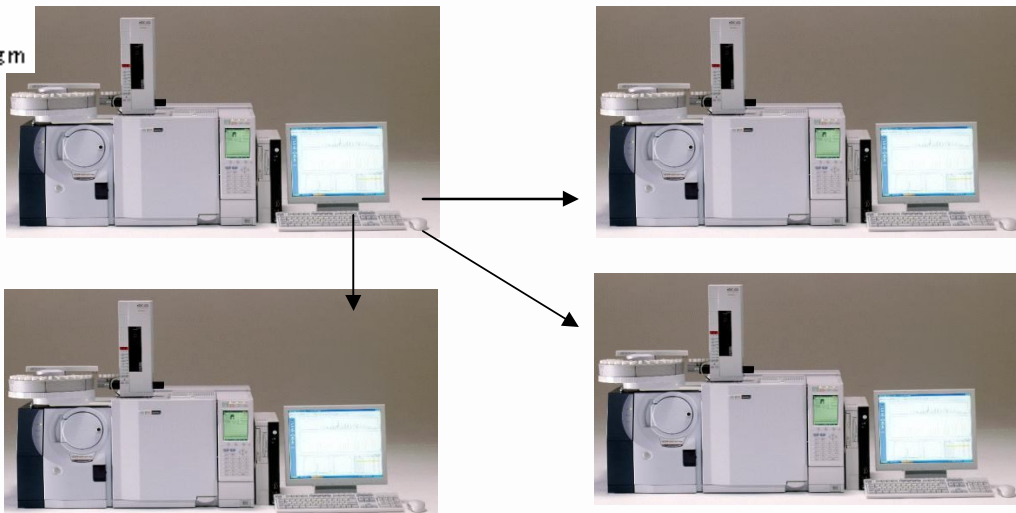
Medição exata de massa
 mesma na faixa mais alta



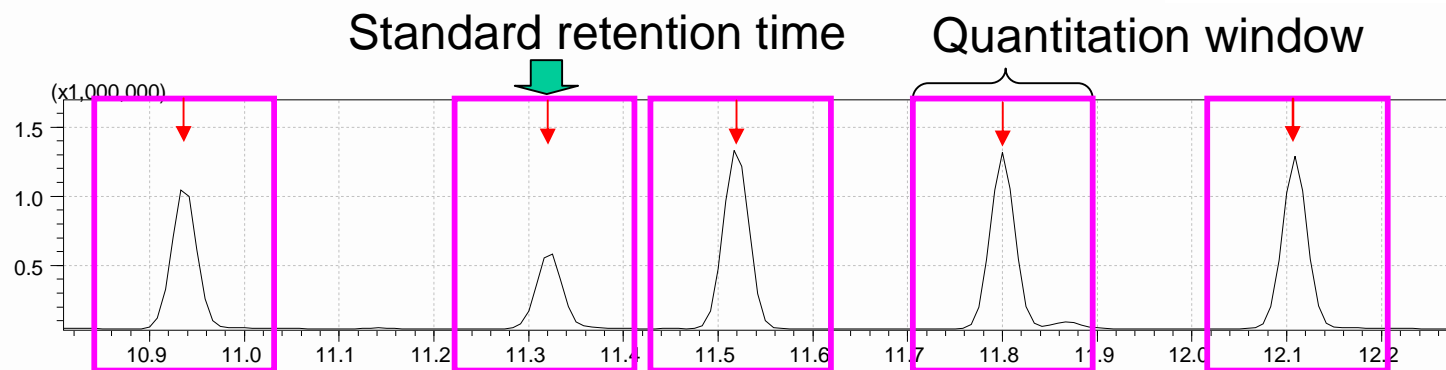
5. Automatic Adjustment of Retention Time (AART)

Substituição ou corte da coluna capilar causa mudança no tempo de retenção. Usando a função AART, o tempo de retenção no arquivo de método pode ser facilmente e rapidamente atualizado.

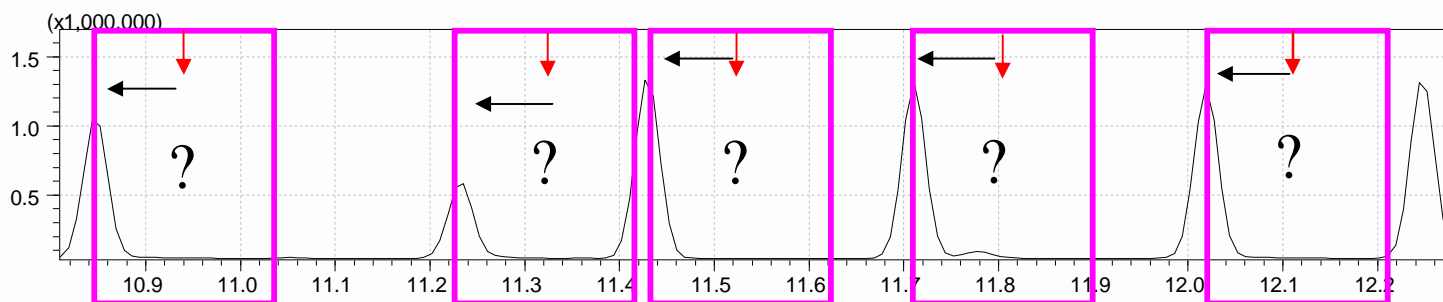
- O AART é função de modificação de tempo de retenção
- Tempo necessário para operação é reduzido de 60 a 10 min usando AART
- Arquivo de método é facilmente adaptável para todos os GCMS QP2010 Plus usando AART



Automatic Adjustment of Retention Time (A



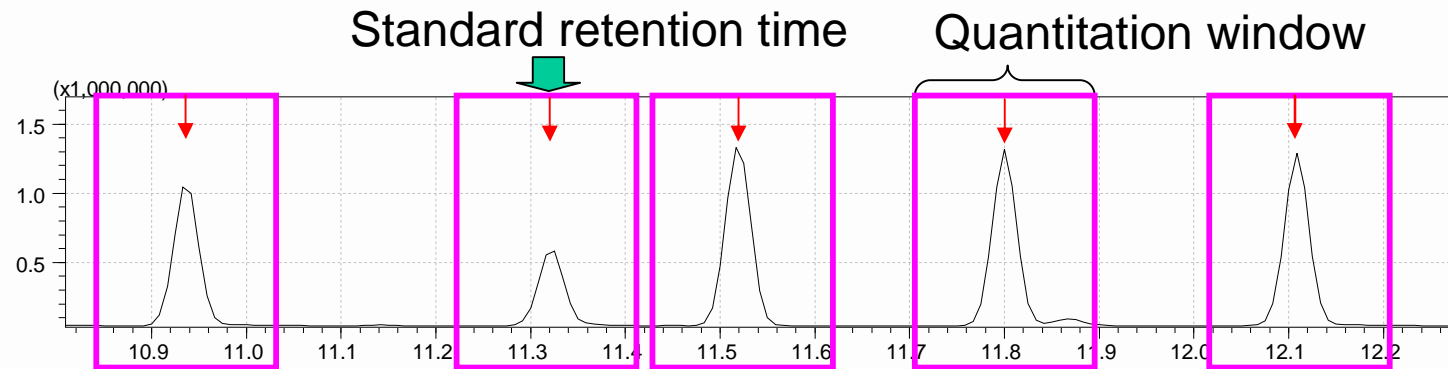
Removing the contaminated part of capillary column for maintenance.
Column length is short



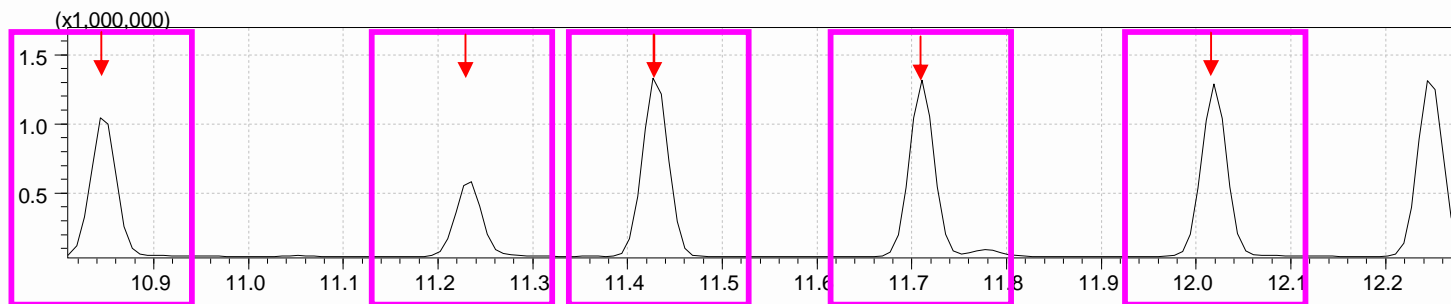
The retention time becomes shorter.

The data can not be processed properly.

Automatic Adjustment of Retention Time (AART)



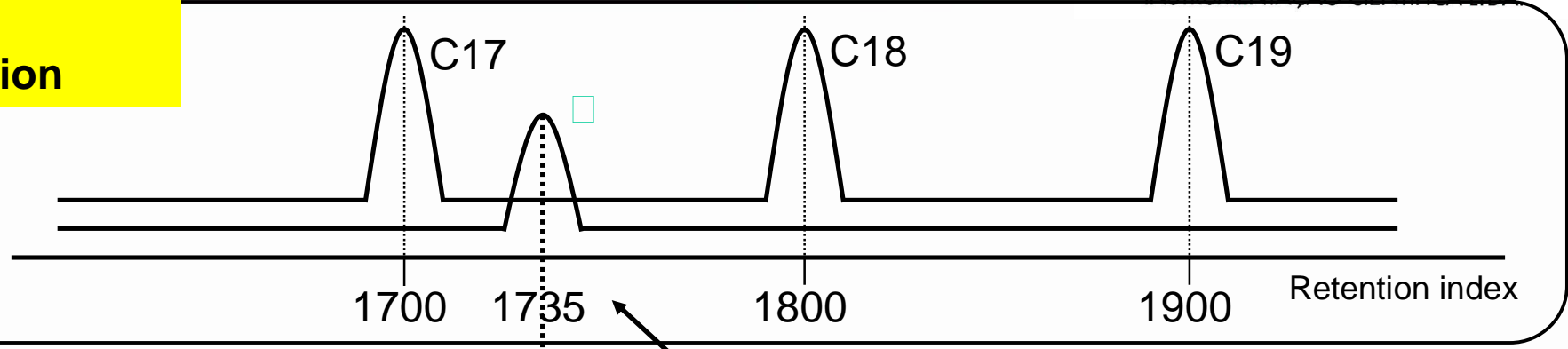
SHIMADZU AART function



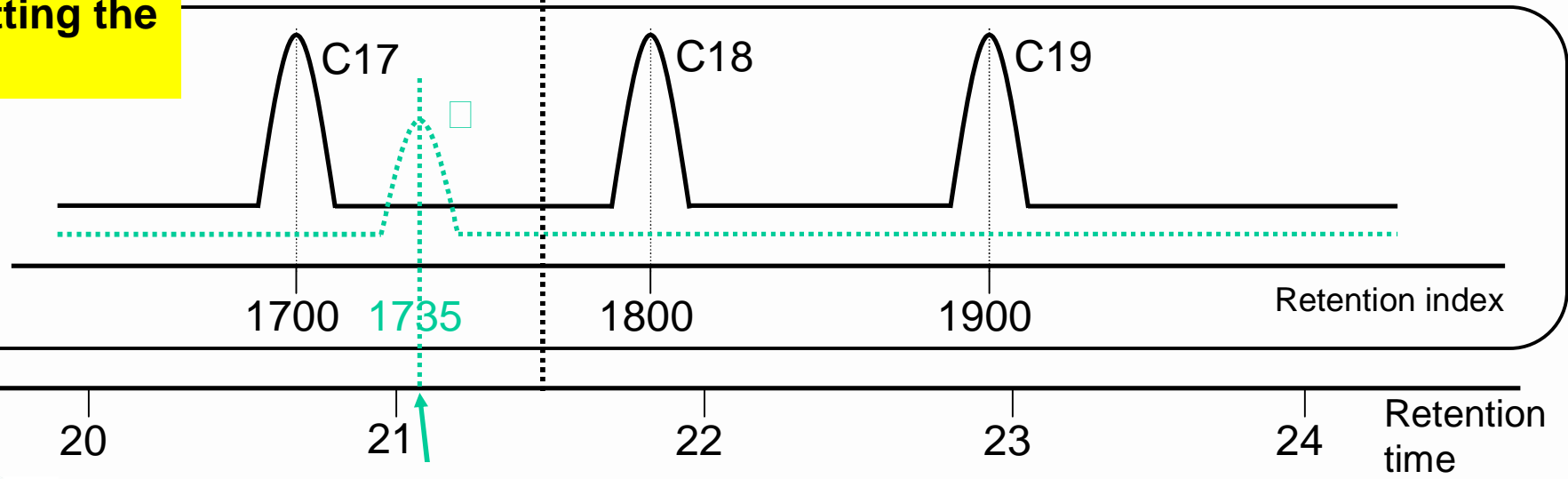
AART : Automatic Adjustment of Retention time

Principle of Retention Time Adjustment

Method information



After cutting the column



□ □ Target compound

Libraries Options

1. NIST/EPA – 190.825 compounds
2. Wiley – 338.323 compounds
3. Pesticides – 318 EI and 173 CI/NCI compounds
4. Drogas – 4.366 compounds
5. Customized
- 6. FFNSC – 1.156 compounds (Exclusive library)**

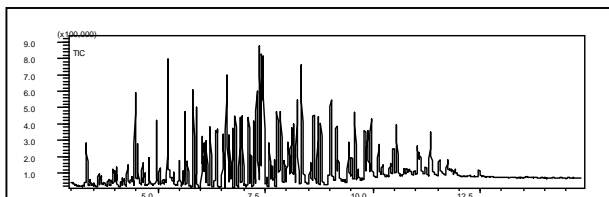
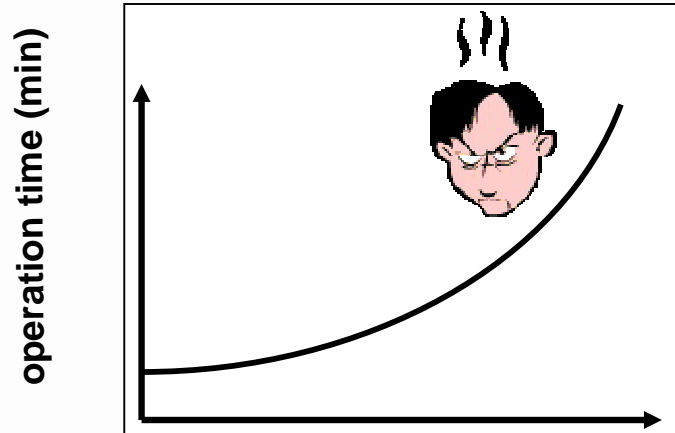
Method Package

- Situação Atual

Verificação espectral e confirmação

Confirmação do tempo de retenção

Input de número de massa medido



Method Package



Informação
do composto

Ajuste Automático de Tempo
de Retenção (AART) !



Ajuste de tempo

Pronto para iniciar a análise!

Pesquisa em Biblioteca usando índice de retenção

Pesquisa em biblioteca usando índice de retenção

Identificação mais fácil reduzindo candidatos (por ex.: isômeros)

- * Índice de retenção de cada pico é automaticamente calculado baseado na medição de n-alcenos
- * O critério de pesquisa usando índice de retenção é ajustado de acordo com valor de referência (por ex.: tolerância de +/- 5)

- Usando AART, não requer nenhuma preparação especial



GCMS-QP2010 Plus

- **Alta Sensibilidade**
 - - OFN 1pg S/N > 160
- **AART** (Automatic Adjustment of Retention Time)
 - Reduz drasticamente o tempo de preparação antes das análises
- **Method Package** (Aplicação da função AART)
 - Fornece solução para análise

Aplicações

Petrochemical

- Aroma in gasoline
- Alcohols in gasoline
- Hydrocarbons

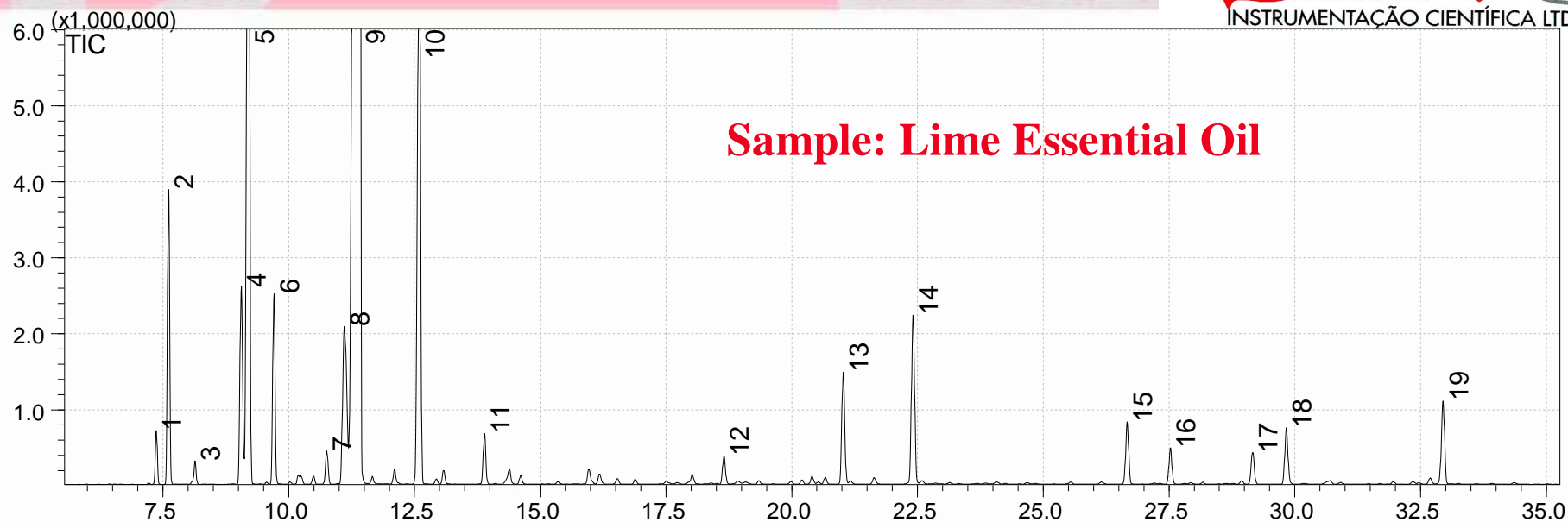
Flavor&Fragrances and Natural Products

- Essential oil
- Fast analysis

Drugs

- Benzodiazepines

Analysis of Lime Oil

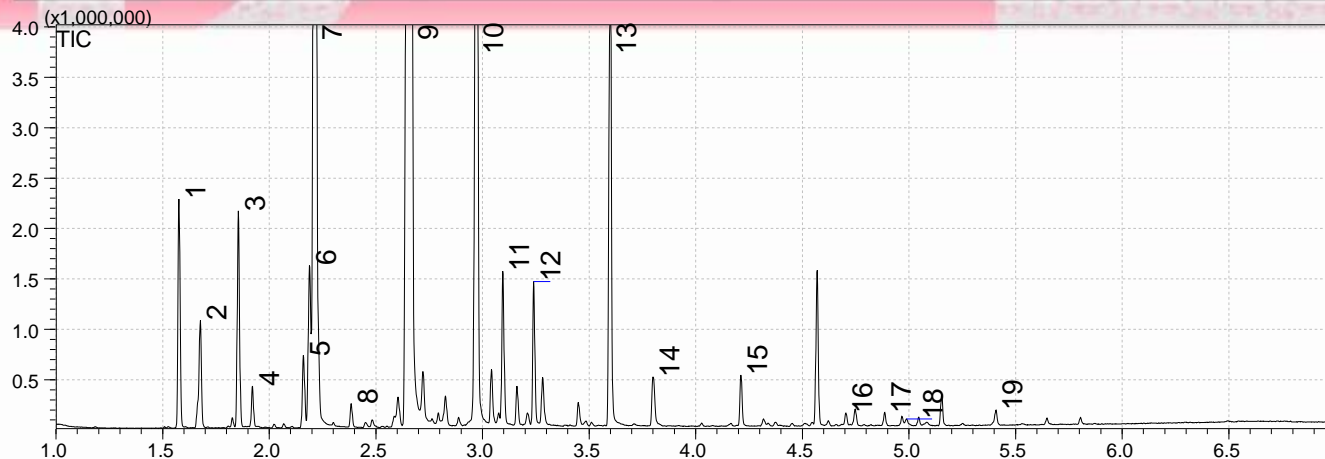


ID	RT	RI	Compound Name
1	7.367	926	alpha- Thujene
2	7.608	933	alpha- Pinene
3	8.142	947	Camphene
4	9.058	973	Sabinene
5	9.208	977	beta- Pinene
6	9.708	991	Myrcene
7	10.758	1017	alpha- Terpinene
8	11.108	1025	Cymene
9	11.408	1032	Limonene

ID	RT	RI	Compound Name
10	12.6	1059	gamma- Terpinene
11	13.892	1089	Terpinolene
12	18.65	1192	alpha- Terpineol
13	21.025	1243	Citral
15	26.667	1366	Neryl acetate
16	27.525	1385	Geranyl acetate
17	29.167	1423	Valencene
18	29.833	1438	alpha- trans- Bergamotene
19	32.95	1512	beta- Bisabolene

Identification Using FFNSC Library in Fast-GC/MS

**Sample :Lavender
 Essential Oil**



In case of Fast-GC/MS, The retention index shifts approximately 20 comparing with conventional GC/MS.

The retention index allowance in fast-GC/MS is needed to set more extensive than in conventional-GC/MS.

ID	Compound Name	Fast				Conventional
		RT	Actual RI	Register RI	Error	Error
1	alpha- Pinene	1.577	938	933	5	-2
2	Camphene	1.677	954	953	1	-6
3	beta- Pinene	1.855	983	978	5	-3
4	Myrcene	1.922	993	991	2	-1
5	Cymene	2.160	1030	1024	6	0
6	Limonene	2.188	1034	1030	4	-2
7	Eucalyptol	2.217	1039	1032	7	0
8	gamma- Terpinene	2.385	1064	1058	6	0
9	Linalool	2.668	1108	1101	7	3
10	Camphor	2.973	1156	1149	7	-3
11	Isoborneol	3.095	1175	1165	10	-8
12	alpha- Terpeneol	3.240	1199	1198	1	-7
13	Linalyl acetate	3.600	1260	1250	10	7
14	Bornyl acetate	3.800	1294	1285	9	2
15	Neryl acetate	4.212	1368	1361	7	4
16	(Z)- beta- Farnesene	4.703	1462	1454	8	3
17	Germacrene D	4.887	1497	1480	17	4
18	beta- Bisabolene	4.988	1518	1508	10	3
19	Caryophyllene oxide	5.408	1605	1587	18	1

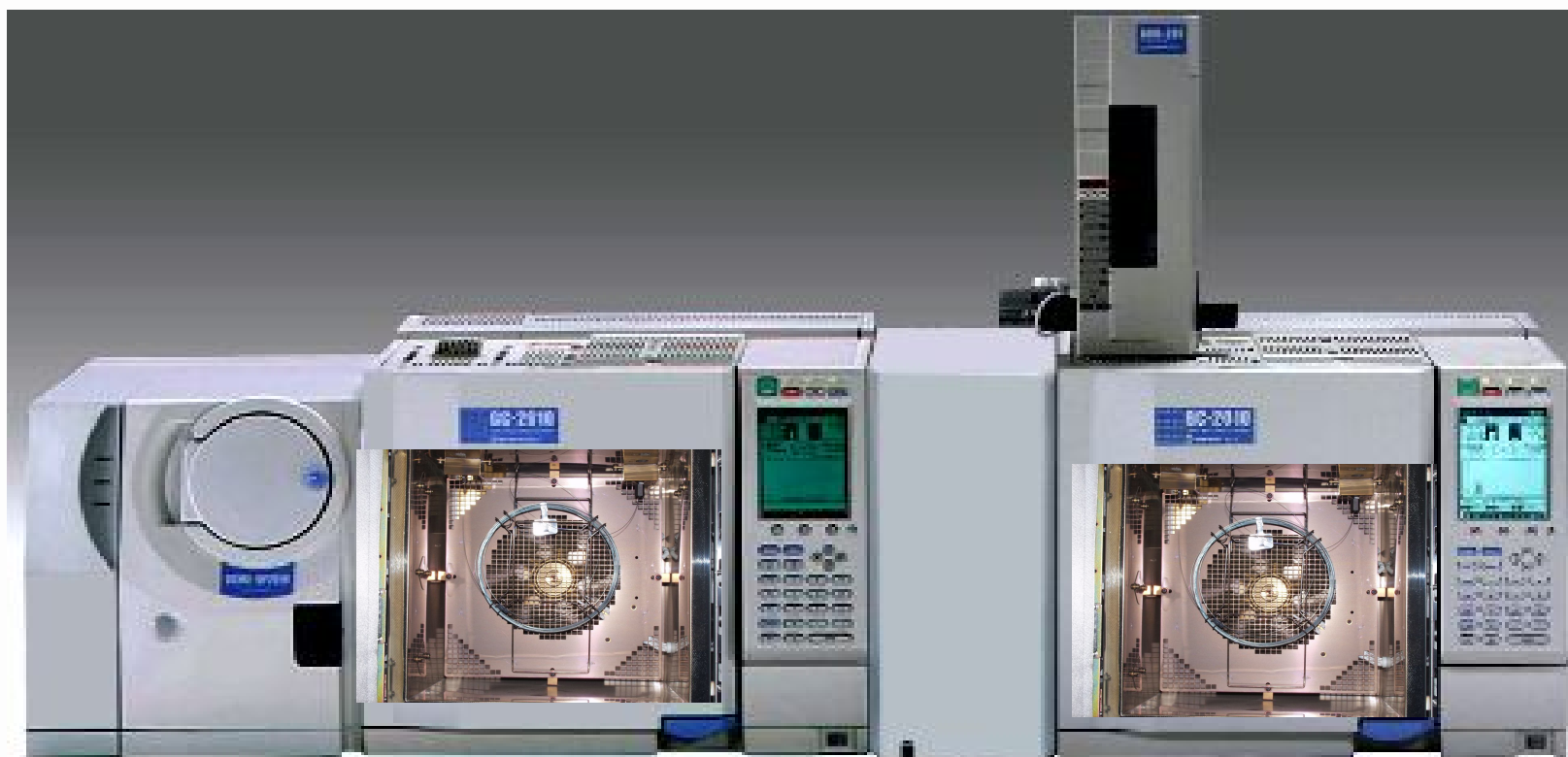
Benzodiazepines and Metabolites

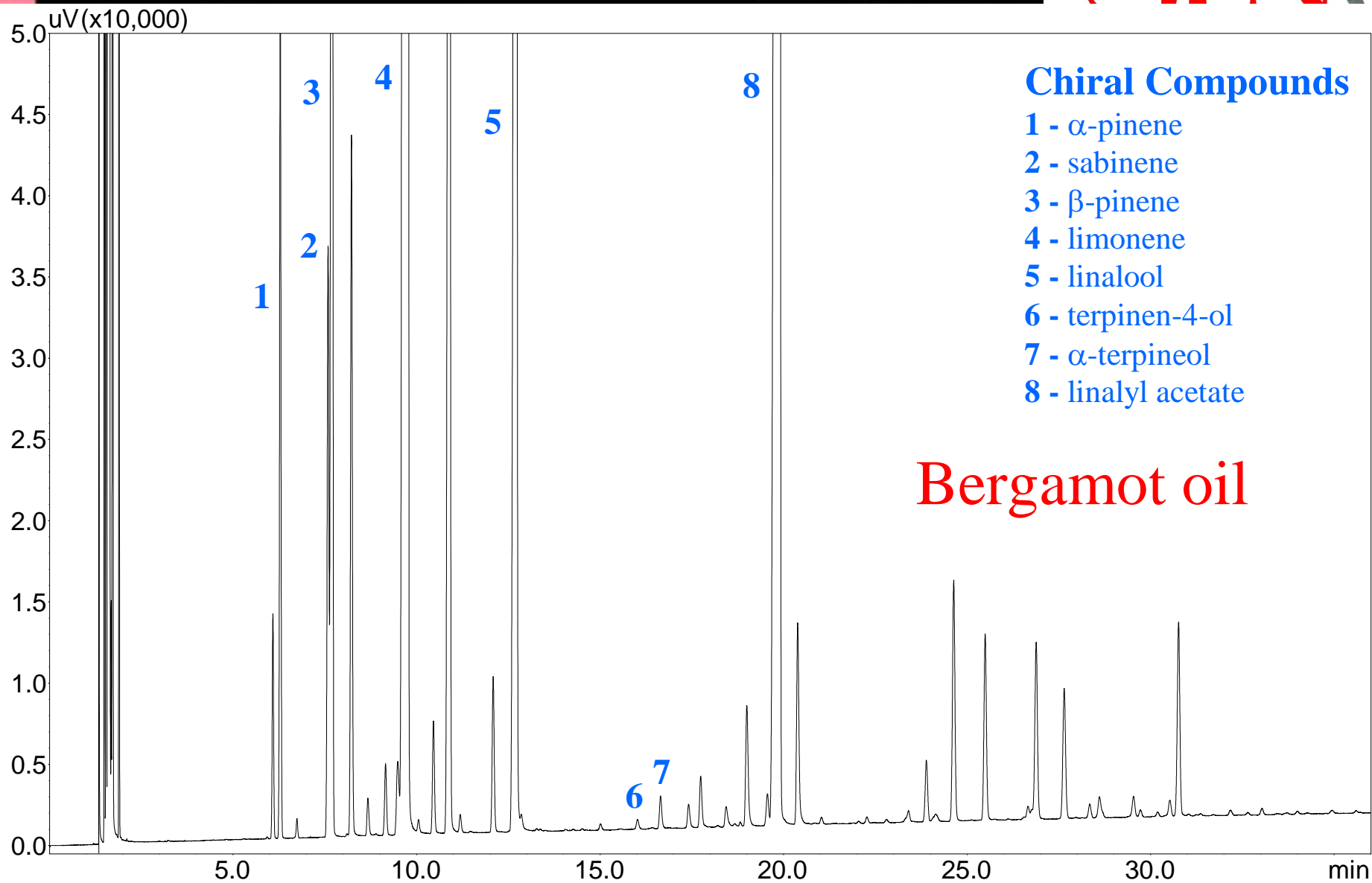
Alprazolam <i>α</i> -Hydroxyalprazolam	Estazolam M-□ M-□	Medazepam Desmethyldiazepam Oxazepam
Bromazepam 3-OH ABBP	Etizolam 1-Hydroxyetizolam <i>α</i> -Hydroxyetizolam	Mexazolam Delorazepam
Brotizolam a-Hydroxybrotizolam 4-Hydroxybrotizolam	Fludiazepam Desalkylflurazepam	Nimetazepam 7-Aminonimetazepam 7-Acetamidonimetazepam
Chlordiazepoxide Desmethyldiazepam Oxazepam	Flutazolam 1-Ethanolflurazepam	Nitrazepam 7-Aminonitrazepam
Clobazam N-Desmethyloclobazam	Flutoprazepam Desalkylflurazepam	Oxazepam Oxazolam Desmethyldiazepam Oxazepam
Clonazepam 7-Aminoclonazepam 7-Acetamidoclonazepam	Flunitrazepam [3-Hydroxyflunitrazepam] 7-Aminoflunitrazepam [7-Acetamidoflunitrazepam]	Prazepam 3-Hydroxyprazepam Oxazepam
Clorazepic acid Desmethyldiazepam Oxazepam	Ethyl loflazepate Desalkylflurazepam	Quazepam Desmethyldiazepam M-4
Clotiazepam Desmethylclotiazepam Y-10247	Flurazepam 1-Ethanolflurazepam Desalkylflurazepam	Temazepam Oxazepam
Delorazepam	[Haloxazolam]	Triazolam <i>α</i> -Hydroxytriazolam
Diazepam Desmethyldiazepam Oxazepam	RAZ-609 Lorazepam	

Black: Benzodiazepine Blue: Benzodiazepine metabolites [] shows the compounds which are not included in this study due to low sensitivity

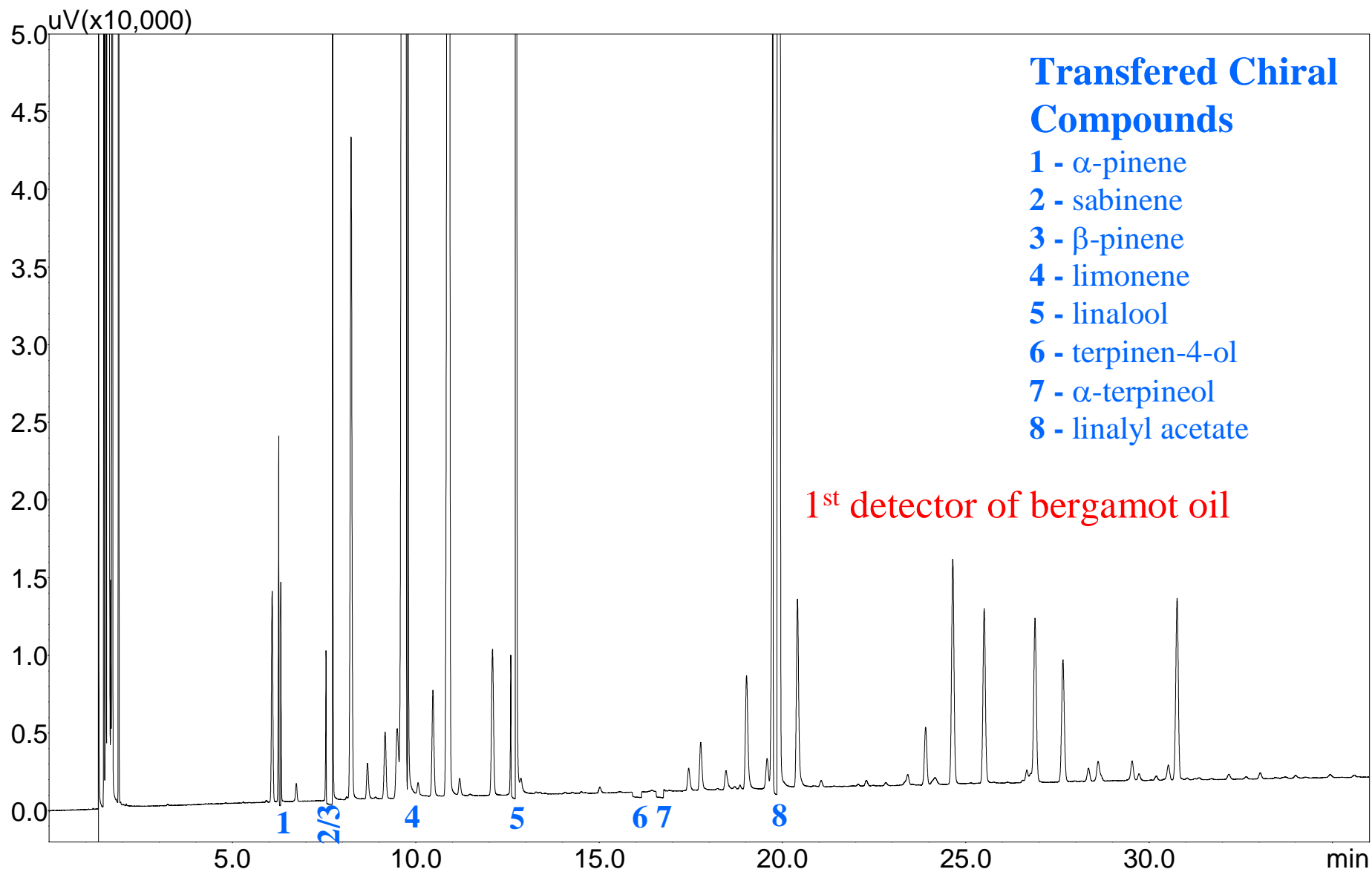
Special Configuration

Comprehensive GCXGCMSq (MDGCMS)





MDGCMS

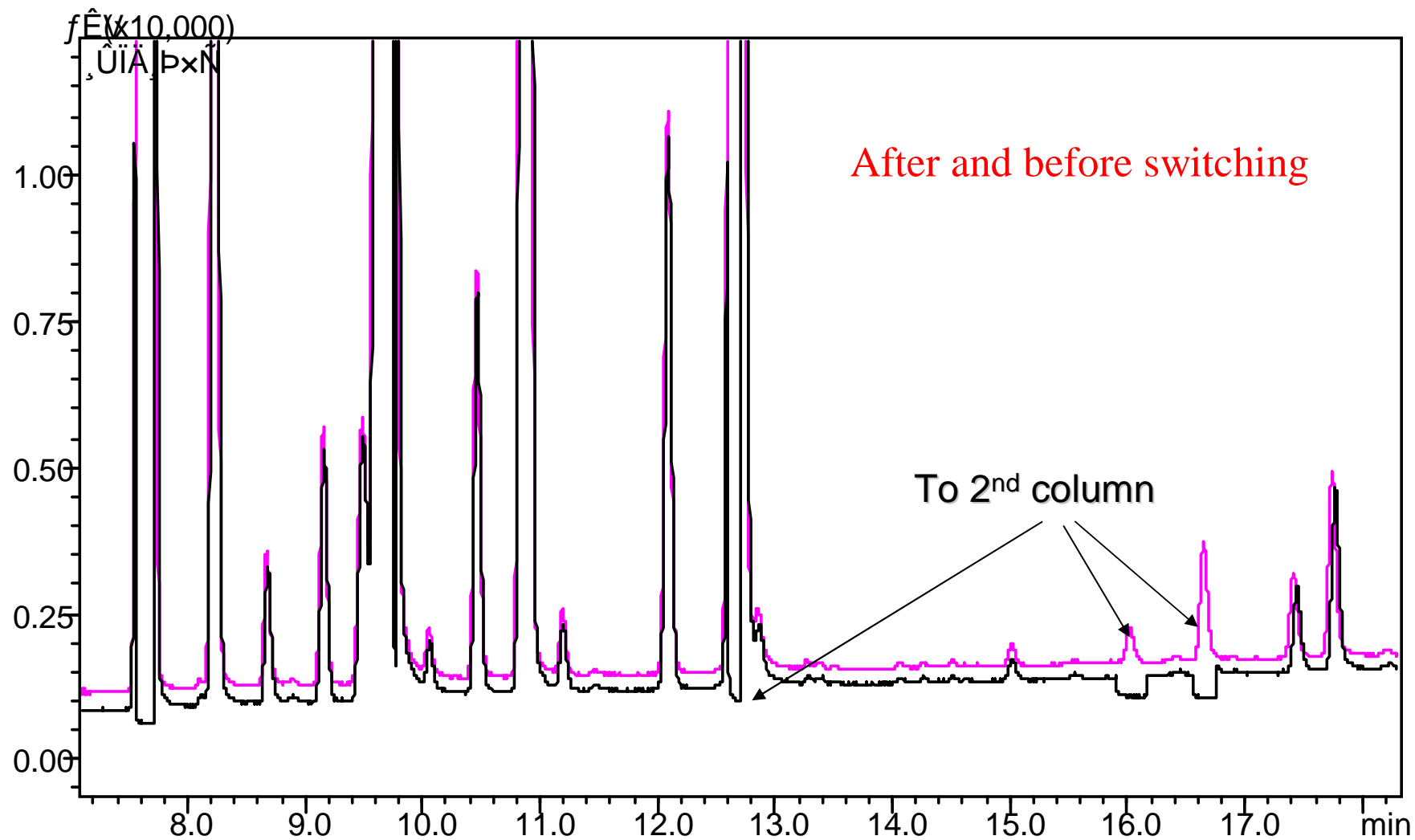


Transferred Chiral Compounds

- 1 - α -pinene
- 2 - sabinene
- 3 - β -pinene
- 4 - limonene
- 5 - linalool
- 6 - terpinen-4-ol
- 7 - α -terpineol
- 8 - linalyl acetate

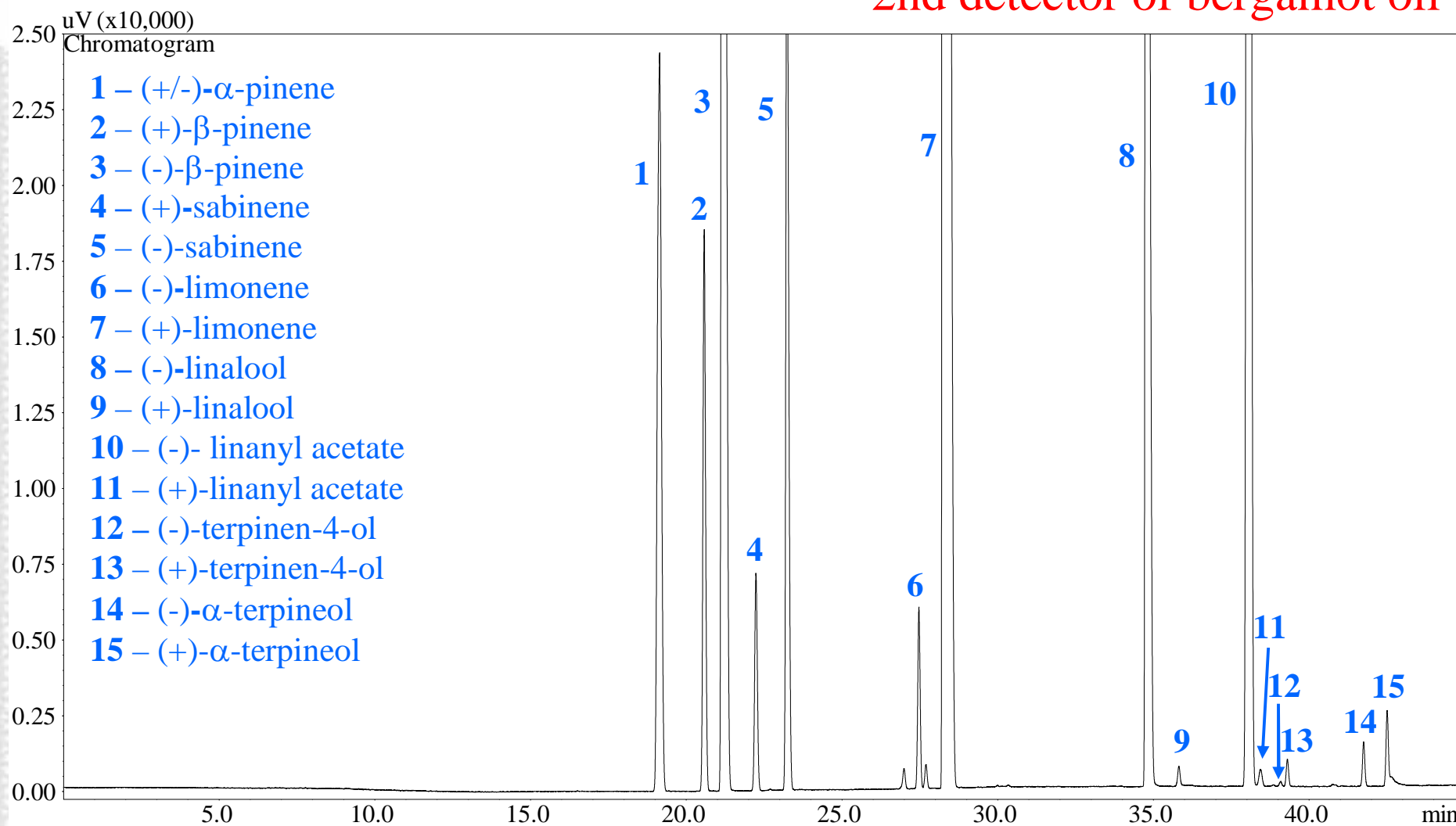
1st detector of bergamot oil

MDGCMS



MDGCMS

2nd detector of bergamot oil



Summary Applications

- It is important to use an appropriate system for getting efficient data when you use GC/MS.

	Environmental	Food	Medical / Pharmaceutical	Polymer	General Chemical Products
Headspace-GC/MS system	VOC in water	Flavor Water analysis	Residual solvents Water analysis	Evolved gas	Evolved gas
Purge & Trap GC/MS system	VOC in water	Water analysis	Water analysis		
SPME-GCMS system	Pesticides	Flavor Special componets		Evolved gas	Evolved gas
Pyrolizer-GC/MS system				Pyrolysis Evolved gas additives □	Evolved gas
Direct inlet system			Drug	Evolved gas	Evolved gas

Main Specifications

Specifications	GCMS-QP2010 Plus (Newly available)
GC	GC-2010
Ionization mode	EI/PCI/NCI
Ionization Voltage	10 ~200 eV
Emission Current	5uA ~250uA
Mass range	1.5 – 1090 m/z
Evacuation system	179L/s + 185L/s Dual inlet differential vacuum system
Maximum column flow rate	15mL/min
Sensitivity (OFN 1pg for EI) (BEN 100pg for CI) (OFN 100fg for NCI)	EI: S/N □ 160 CI: S/N □ 150 NCI: S/N □ 300
Scan Speed	10,000 u?sec
MS Interface Temperature	100 to 350°C
Ion source temperature	100 to 300°C
SIM	64 channels x 128 groups
AART	Standard
FASST	Standard

Obrigado pela atenção!!!