

Espectrómetro de Masas de Resonancia Ión Ciclotrón  
con Transformada de Fourier (FT-ICR) para el Análisis  
online de Compuestos Orgánicos.



# BTrap: FT-ICR-MS

## Compacto y transportable

Laboratorio



Peso: ~150 kg



Mediciones de aire en una unidad purificadora



Prueba motor



Monitorización aire



- Bajo campo magnético: 1T a 1,5T
  - Imán permanente: cilindro Halbach
  - Homogeneidad: % a 0,1 %
  - Celda cúbica: 1.8 cm a 3 cm
  
- Bombas turbomoleculares
- Válvulas pulsadas
- Impacto electrónico e ionización química
  
- Rango masas : 2-300 u
- Resolución masas: 10 000



Imán permanente



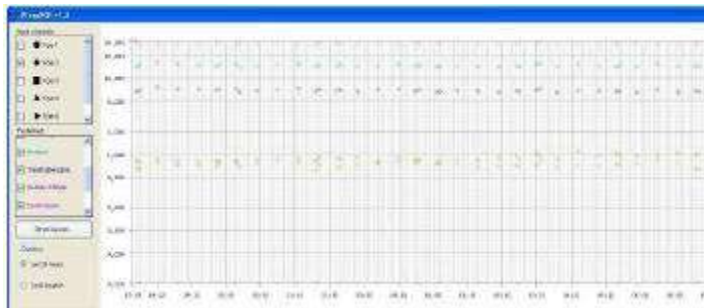
Sistema inyección



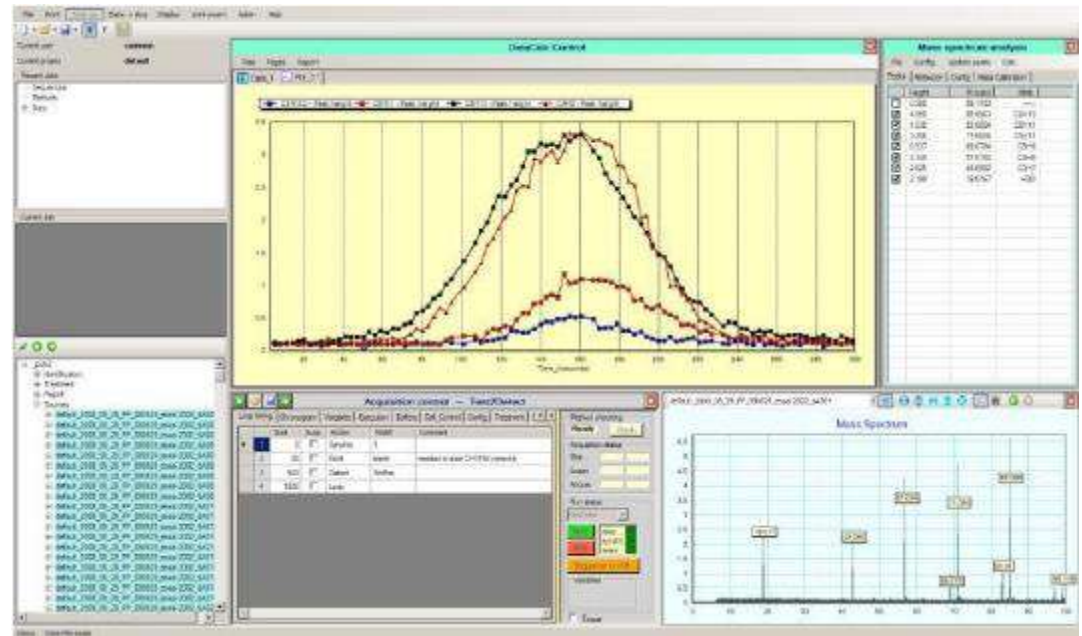
Analizador

# Software intuitivo para los no especialistas

## Diferentes niveles de acceso:



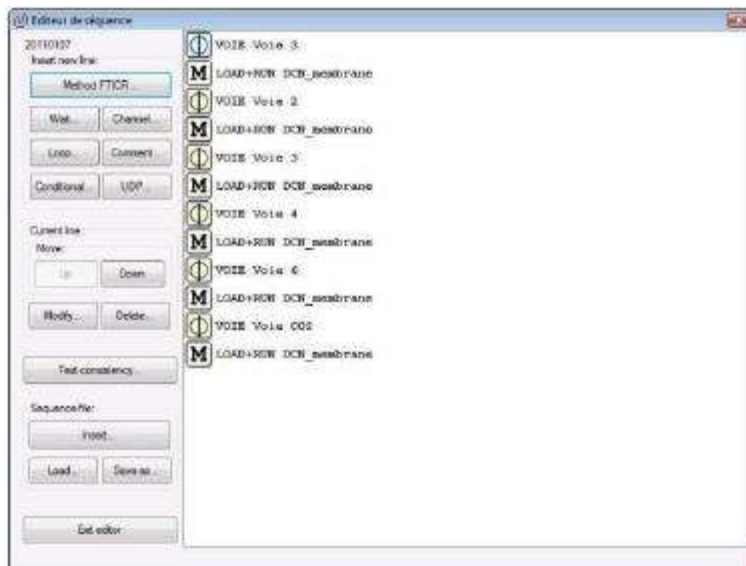
Usuario



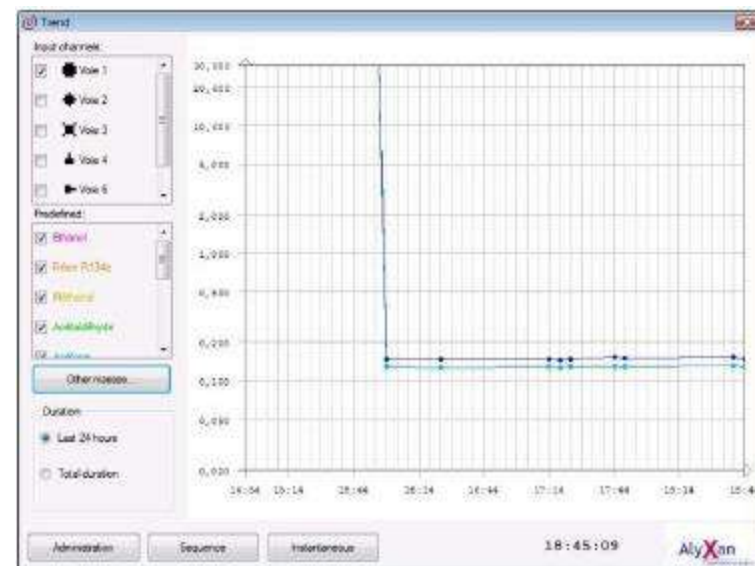
Experto



Varias líneas de muestra se pueden analizar secuencialmente.



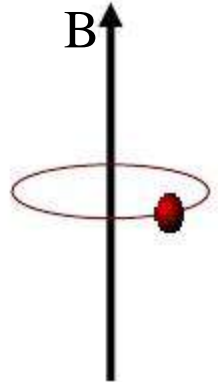
Organización del análisis



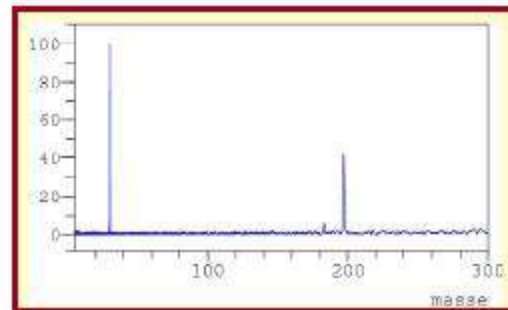
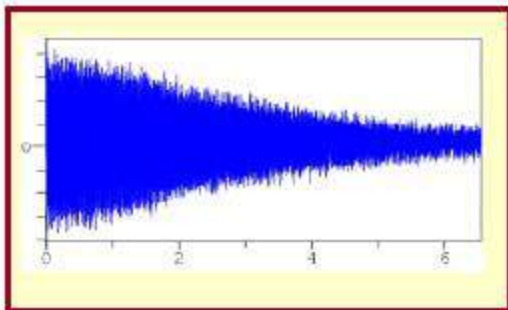
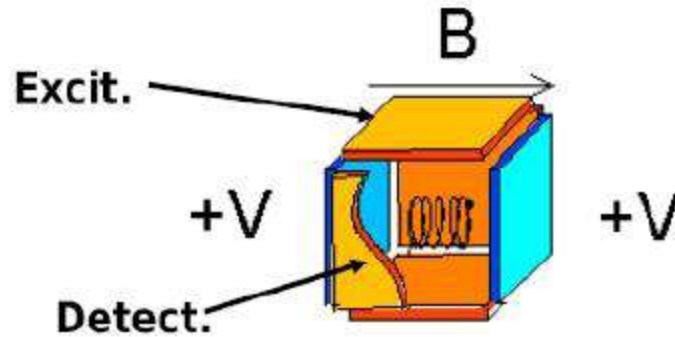
Resultados

# Teoría de Resonancia Ión Ciclotrón con Transformada de Fourier

## Medición de frecuencia en una trampa magnética

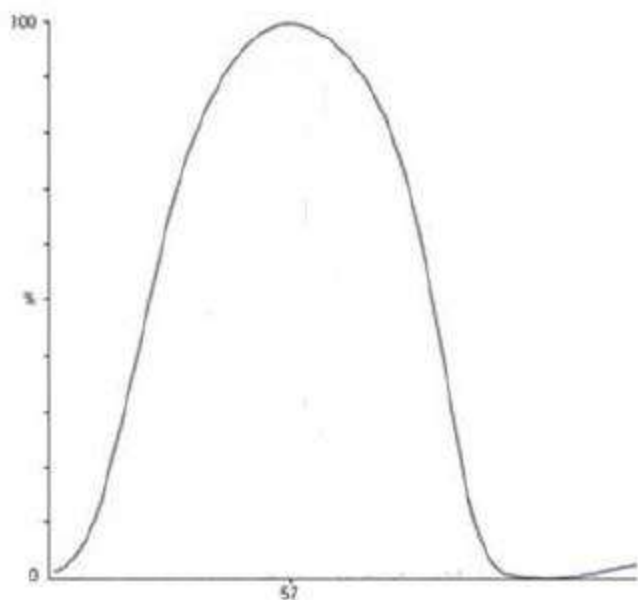


$$\nu_c = \frac{qB}{2\pi m}$$

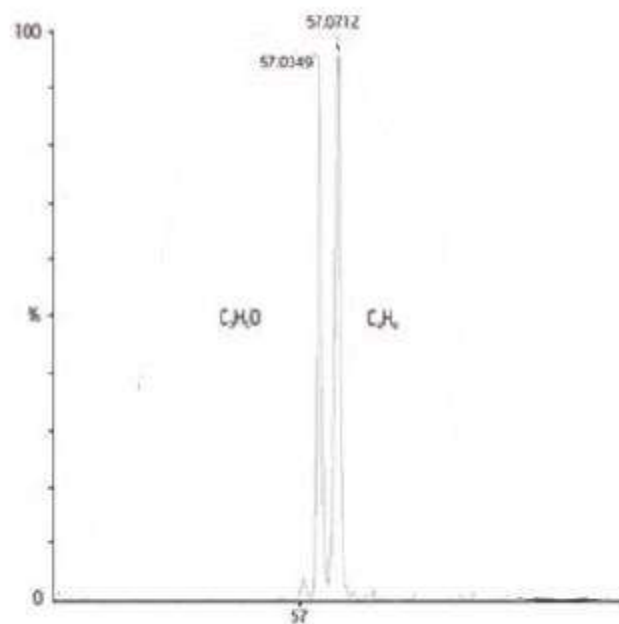




## Alta Resolución Espectrometría de Masas = mejor identificación de los compuestos



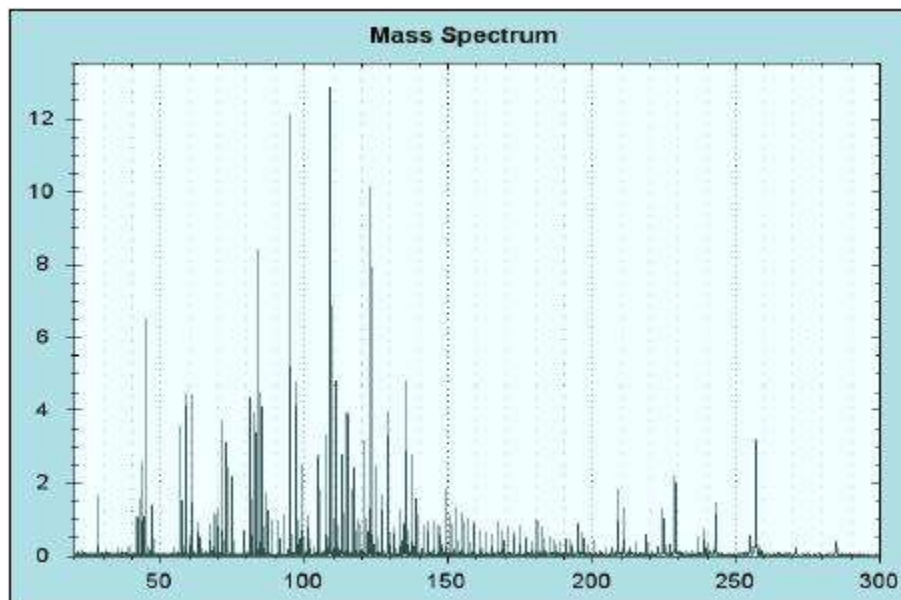
**Baja resolución**  
**Cuadrupolo**  
**¿Qué componentes?**



**Alta resolución**  
**FT-ICR-MS**  
**Separación Isobárica**

**Detección de banda ancha: espectro completo en ~ 1 s.**  
**Aplicación Screening**

Contaminación Hidrocarburos



Varias decenas de compuestos detectados.

## ¿Cómo analizar una mezcla compleja sin una separación por Cromatografía de Gases?

Ionización clásica EI a 70 eV tiene:

- No selectividad → todos los componentes ionizados
- Fragmentación de los componentes
- La calibración es necesaria para la cuantificación

**Ionización Química Selectiva  
+  
Espectrometría de Masas de Alta Resolución**

Basada en la reacción Ion-molécula



Iones positivos o negativos

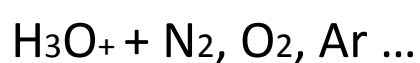
Transferencia de protones, transferencia de carga, Transferencia H, reacciones

Requisitos:

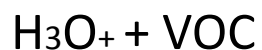
- Selectividad  $\rightarrow$  ninguna reacción con la matriz
- Poca o ninguna fragmentación  $\rightarrow$  mejor identificación
- Constantes de velocidad conocidas  $\rightarrow$  cuantificación

**Medición absoluta: no se necesita calibración.**

## PTRMS (Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry)

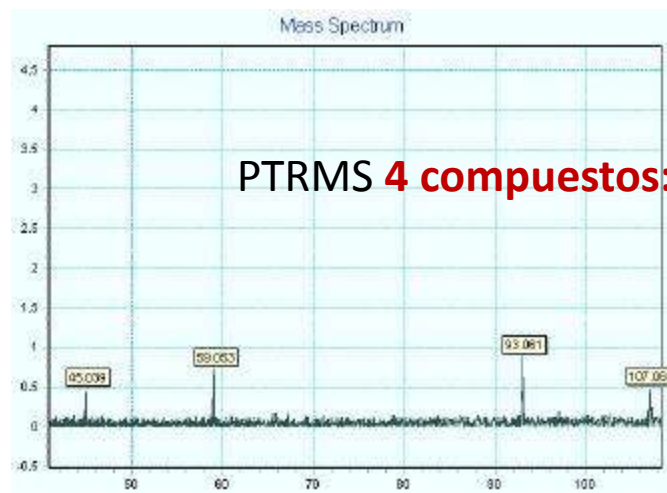
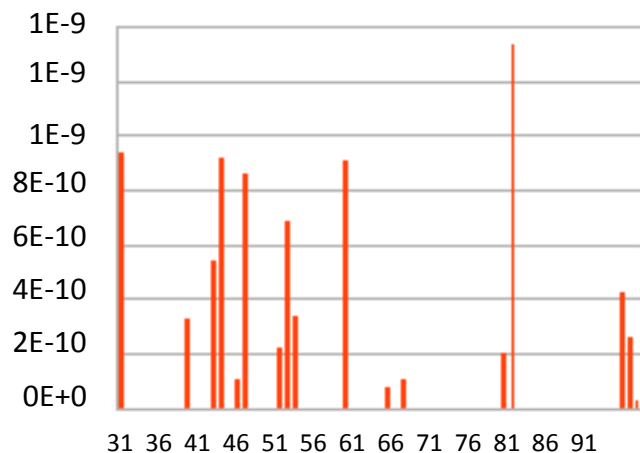


→ Sin reacción      Selectividad



→  $\text{HVOC}^+ + \text{H}_2\text{O}$       Ionización suave

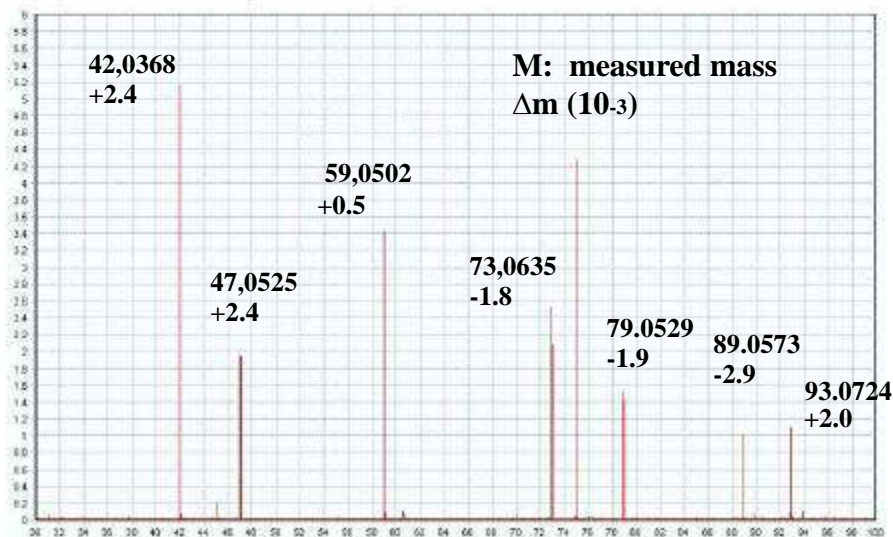
**Ejemplo: acetaldehído, acetona, tolueno, xileno en aire (nivel ppm):**



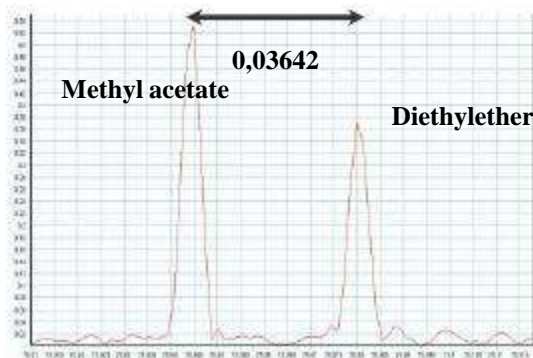
# Aplicación mezclas de compuesto orgánicos

## Mediciones exactas de masa

Name	Formula	Nominal Mass
Acetonitrile	<chem>CH3 C#N</chem>	41
Ethanol	<chem>CCO</chem>	46
Acetone	<chem>CC(=O)C</chem>	58
THF	<chem>C1CCOC1</chem>	72
Diethylether	<chem>CCOCC</chem>	74
Methyl acetate	<chem>CC(=O)OC</chem>	74
Benzene	<chem>C1=CC=CC=C1</chem>	78
Dioxane	<chem>C1CCOCC1</chem>	88
Toluene	<chem>Cc1ccccc1</chem>	92

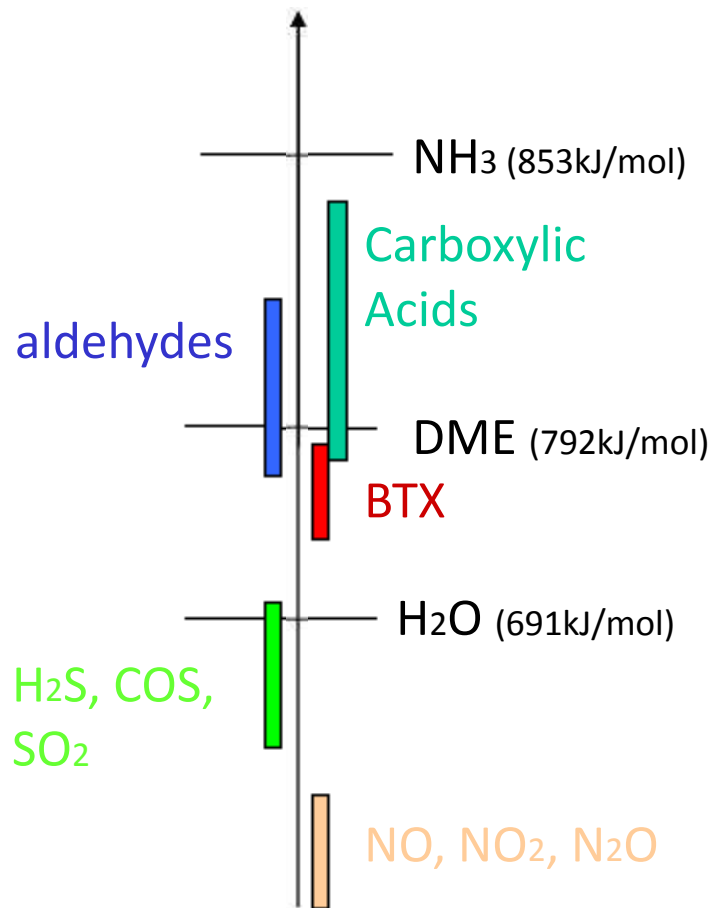


## Separación isobárica



# Reacción de Protonización

Afinidad protón



If  $\text{PA}(\text{M}) > \text{PA}(\text{H}_2\text{O})$

La reacción de transferencia de protones a partir de  $\text{H}_3\text{O}^+$  es adecuada para aromáticos, alquenos, alcoholes, aldehidos, etc.



# ¿Qué compuestos?

## H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

Alquenos  
Aromáticos  
Alcoholes  
Ácidos  
Aldehdos  
Aminas  
....

## O<sub>2</sub><sup>+</sup>

NO  
NO<sub>2</sub>  
  
Alquenos  
Aromáticos  
Alcoholes  
Ácidos  
Aldehdos

## O<sup>-</sup>

Freon R134a  
....  
  
Compuestos de Flúor  
Compuestos de Cloro

- Varios precursores disponibles.
- Biblioteca creada.
- La presencia de agua no es un problema.

## ¿Cómo calcular concentraciones?

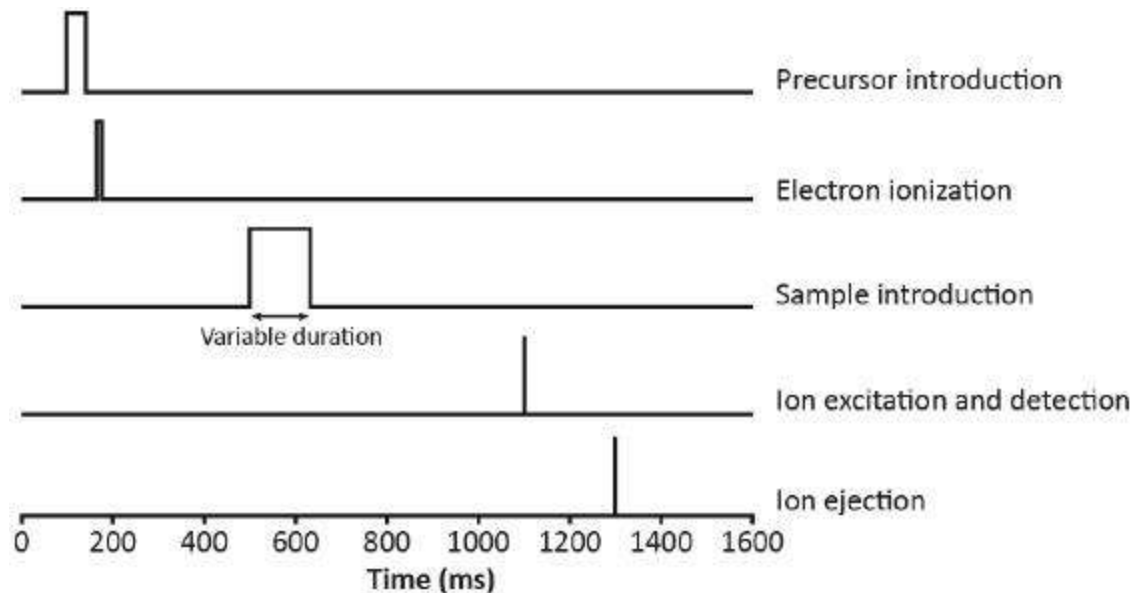
Midiendo el progreso de la reacción



$$[M] = \frac{\ln(H_3O^+) \times (MH^+)}{k_M t (1 - (H_3O^+))}$$

$$\text{a } 300 \text{ K : } X_M (\text{ppm}) = \frac{10^6 [M]}{P(\text{torr}) \times 3.21 \times 10^{16}}$$

**Todas las operaciones son dirigidas por pulsos en el instrumento: gas, producción de electrones, tiempo de reacción, excitación/detección.**



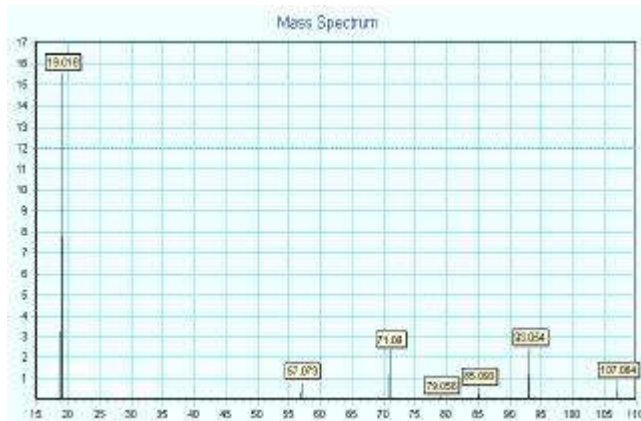
# Análisis en tiempo real



Pocos segundos



Molecule	Concentration (ppm)
Butene	180
Pentene	431
Benzene	26
Hexene	94
Toluene	374
Xylene	137



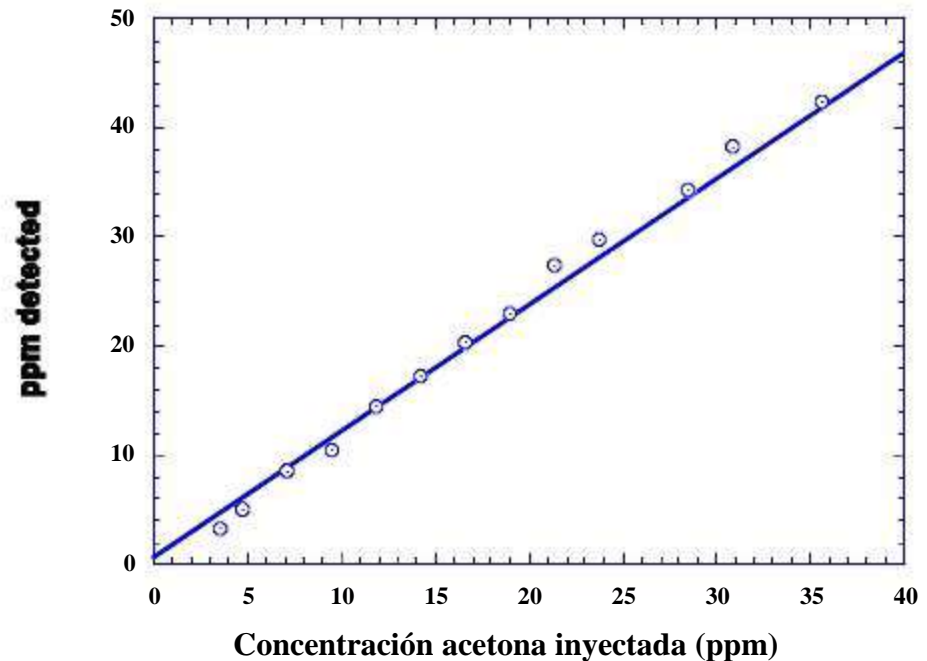
Detected m	Assigned	Delta m	Formula
u	u	u	
19,0177	19,0184	-0,0007	H3O
57,0733	57,0704	0,0028	C4H9
71,0895	71,0861	0,0034	C5H11
79,0582	79,0548	0,0034	C6H7
85,0927	85,1017	-0,009	C6H13
93,0539	93,0704	-0,0166	C7H9
107,0839	107,0861	-0,0022	C8H11



$$k = 4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$$

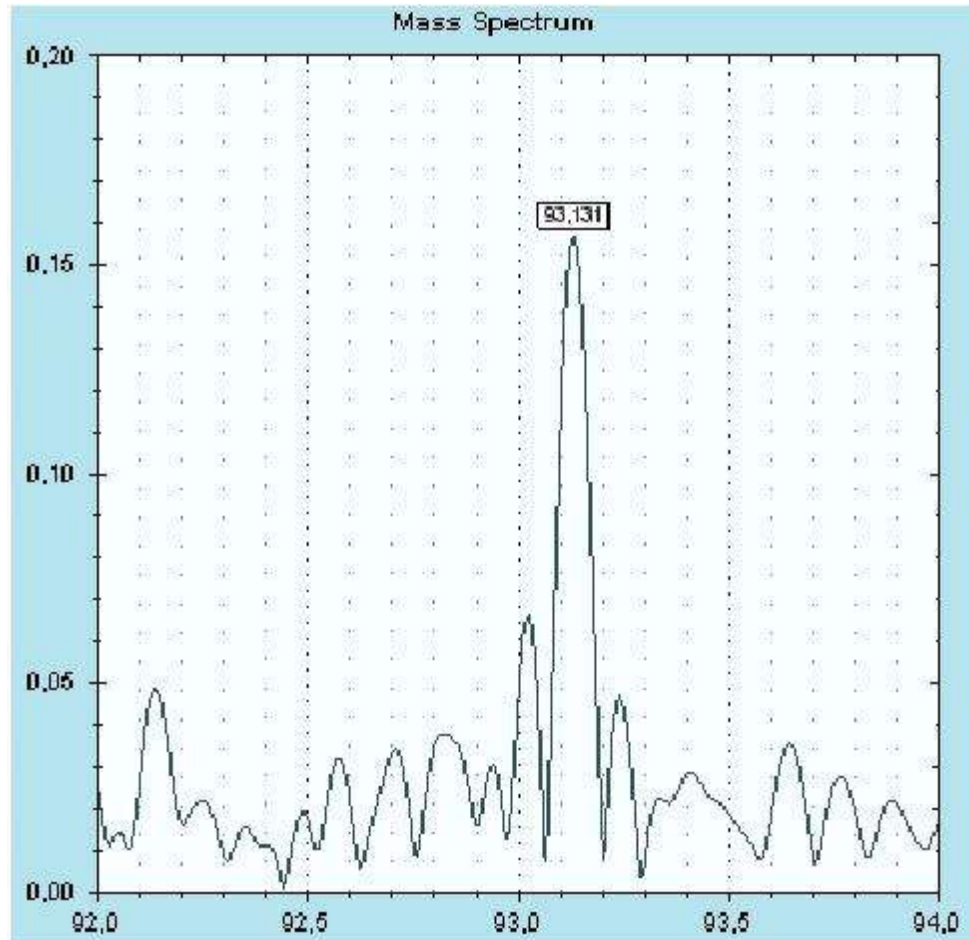
## Sin calibración:

las concentraciones son  
calculadas desde  
la relación de conversión



La cuantificación es lineal desde 100% a ppm

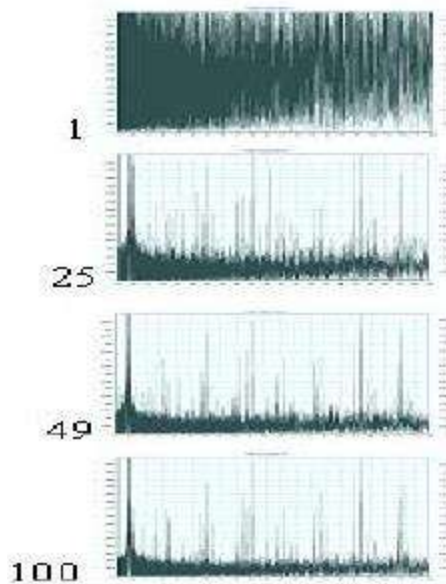
# Sensibilidad: inyección directa



**Tolueno 300 ppb, tiempo respuesta 1s**

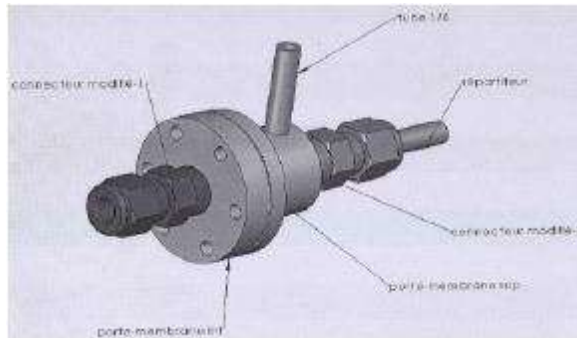
**200 ppb en 1 s:  
independiente del número de componentes detectados**

## Acumulación



**~ 40 ppb en 25 s**

## Membrana Portal Espectrometría Masas



**PolyDiMethylSiloxane (PDMS)**

**ppb, sub ppb ~ minuto**

- **Detección de banda ancha:** espectro completo en un segundo.
- **Alta resolución:** determinación de la fórmula molecular.
- Trampa iónica:  $MS_n$ :
  - identificación de **iones isómeros** (CID, ion...).
  - se pueden utilizar **muchos iones precursores**:  $O_2^+$ ,  $CF_3^+$ ,  $NO^+$
- No hay agrupaciones de agua  $H_3O^+(H_2O), \dots \rightarrow$  detección de **VOCs en agua.**



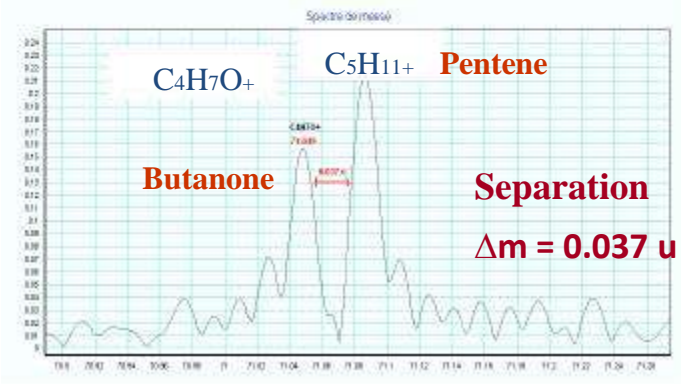
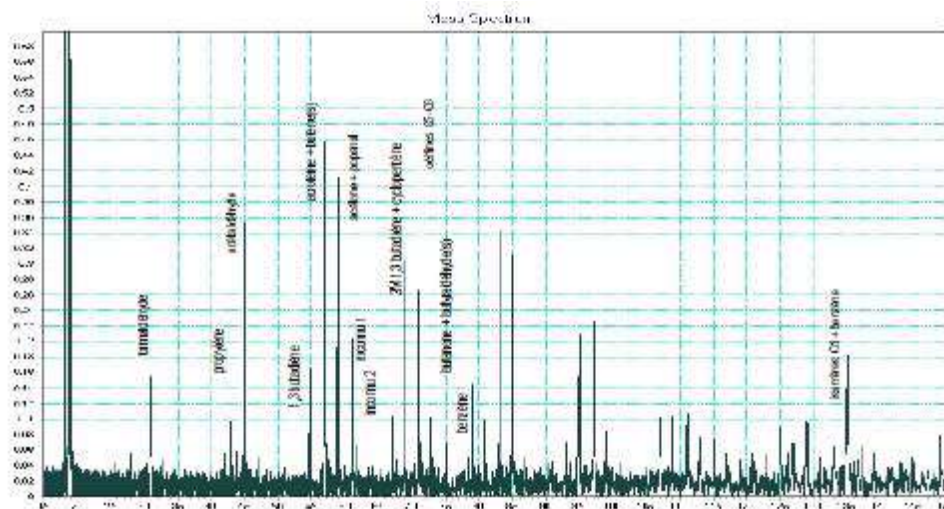
- Emisiones de escape de coches
  - Degradación de material orgánico
  - Mediciones de contaminación en interiores
  - Investigación académica
- 
- Emisiones industriales
  - Disolventes residuales
  - Monitorización del proceso



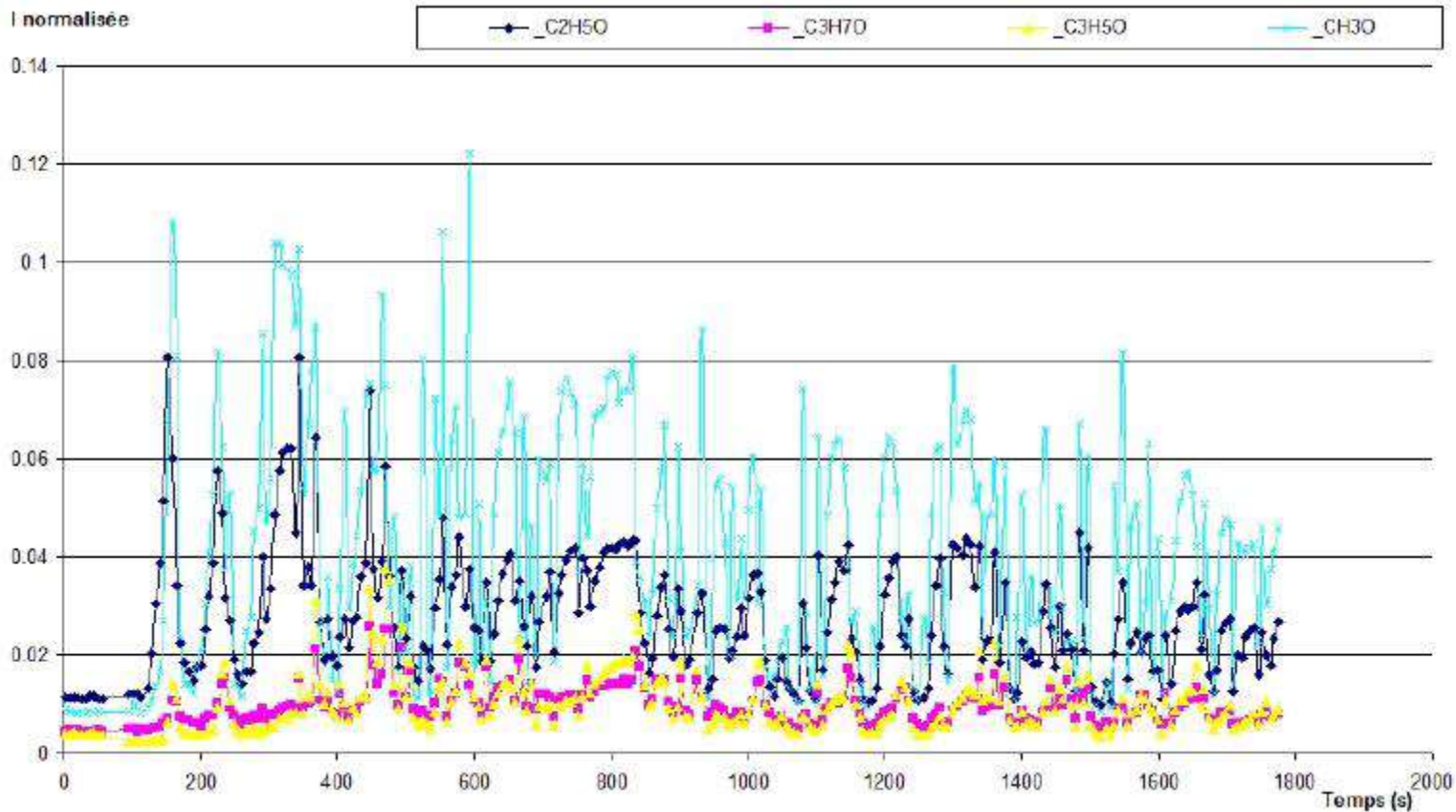
# Emisiones de escape de coches

## Comprobación de motores para biocombustibles

**Objetivo** : mediciones en línea de compuestos  
Compuestos reglamentados (NH<sub>3</sub>, NO) o compuestos no reglamentados (VOCs).  
La alta resolución es importante para separar:  
O (15.9949 u) y CH<sub>4</sub> (16.0313u).

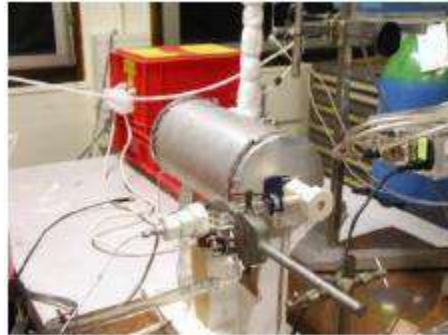


# Comprobación de motores: Artemis (Euro 6)



Monitorización rápida emisiones de VOCs

## Objetivos: pueden acoplarse diferentes instrumentos



Analizador termo gravimétrico  
Horno  
e- acelerador  
Fuente de luz

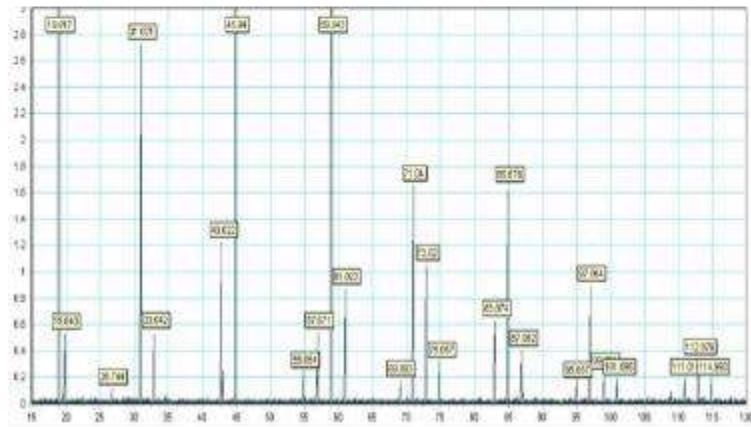
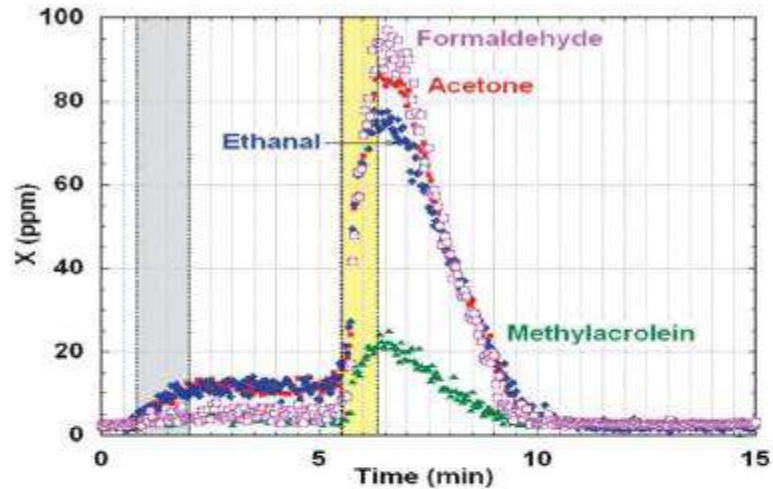
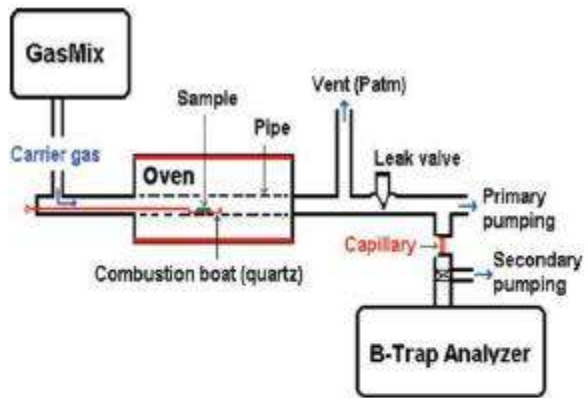
## Transferencia de compuestos



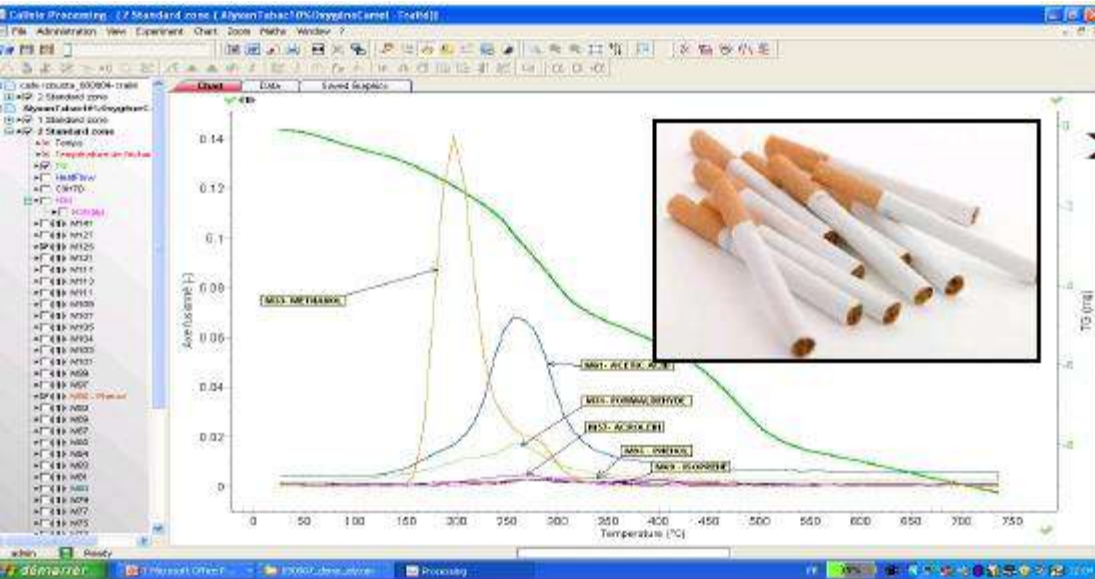
- Línea transferencia PFA/ Peek/ Acero inoxidable
- Calentamiento  $T^{\circ} < 180^{\circ}\text{C}$  (PFA) /  $> 180^{\circ}\text{C}$  (acero inoxidable)
- Filtración de partículas  $> 0,5 \mu\text{m}$
- Gas portador: aire,  $\text{N}_2$ , Ar,  $\text{O}_2$ ,...
- Relación de flujo:  $\sim 10 \text{ mL/minute}$

# Degradación de material orgánico Oxidación térmica Polipropileno

Emisiones de VOC desde materiales → contaminación en interiores

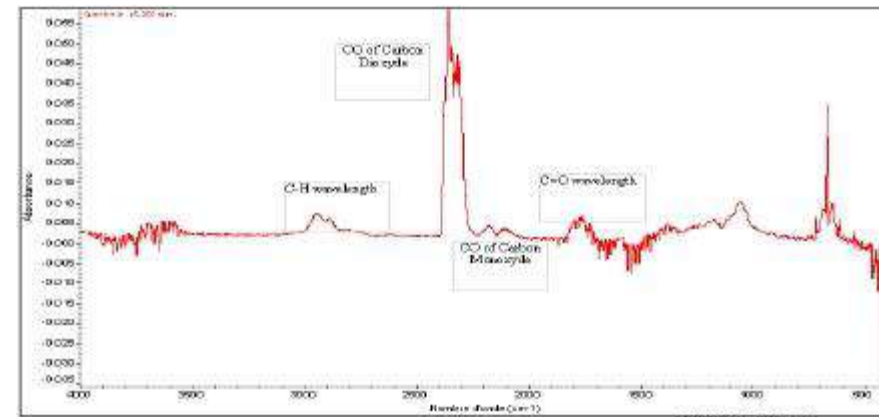
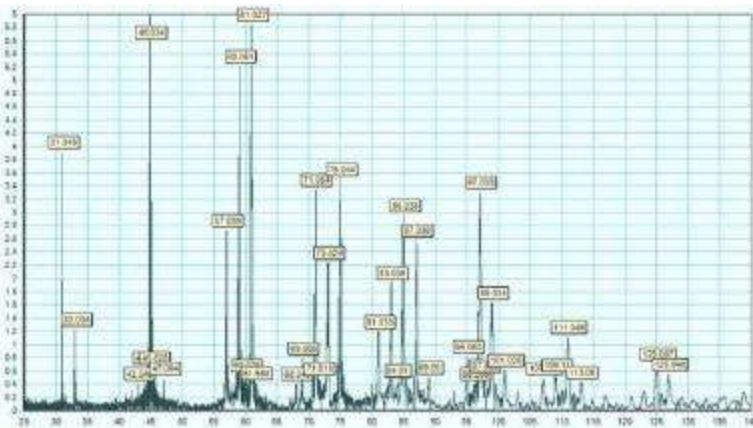


# Degradación de material orgánico Tabaco



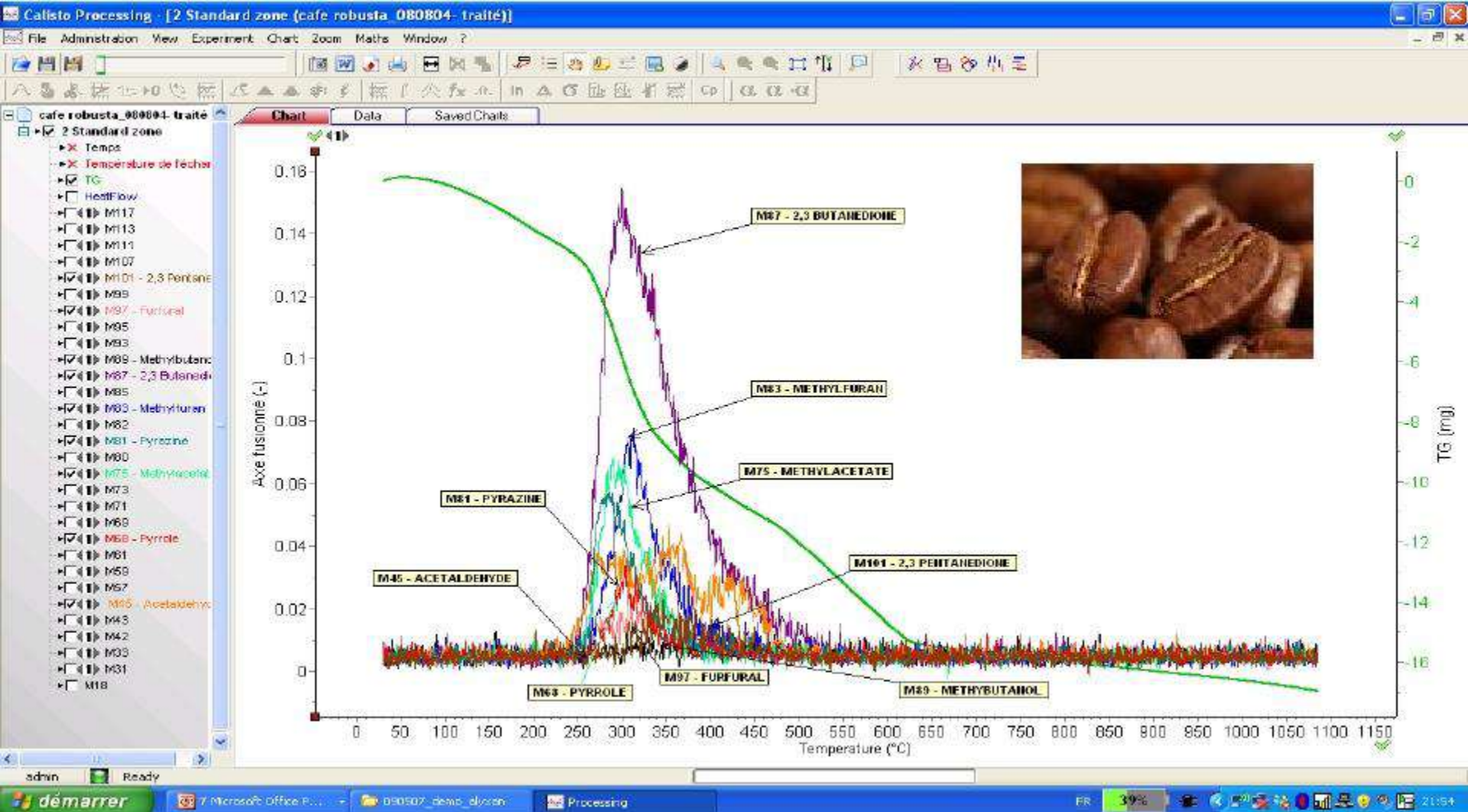
**Atribución directa de la fórmula molecular de cada componente presente en el gas.**

**Respuesta longitud de onda específica:  
C-H (alcanos, aromáticos); O-H (alcoholes, agua); C=O (aldehidos, quetonas, grupos ácidos)**



# Degradación de material orgánico

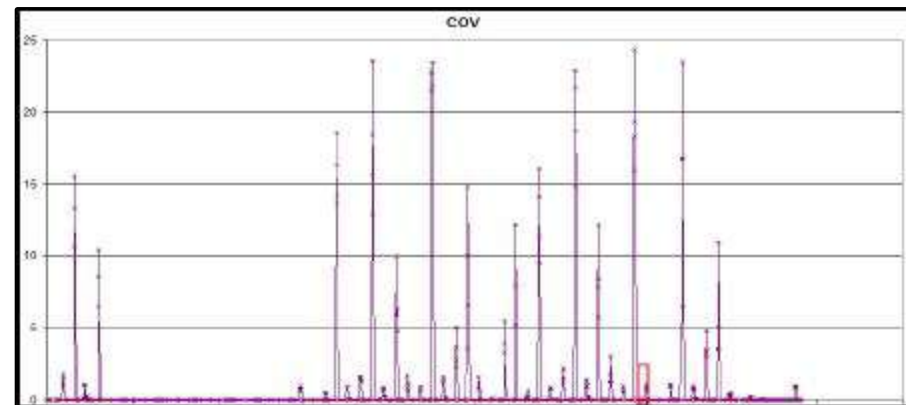
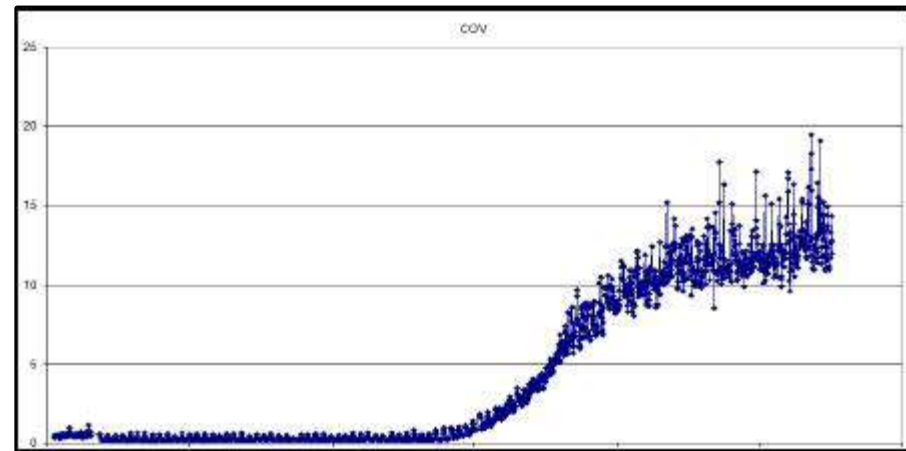
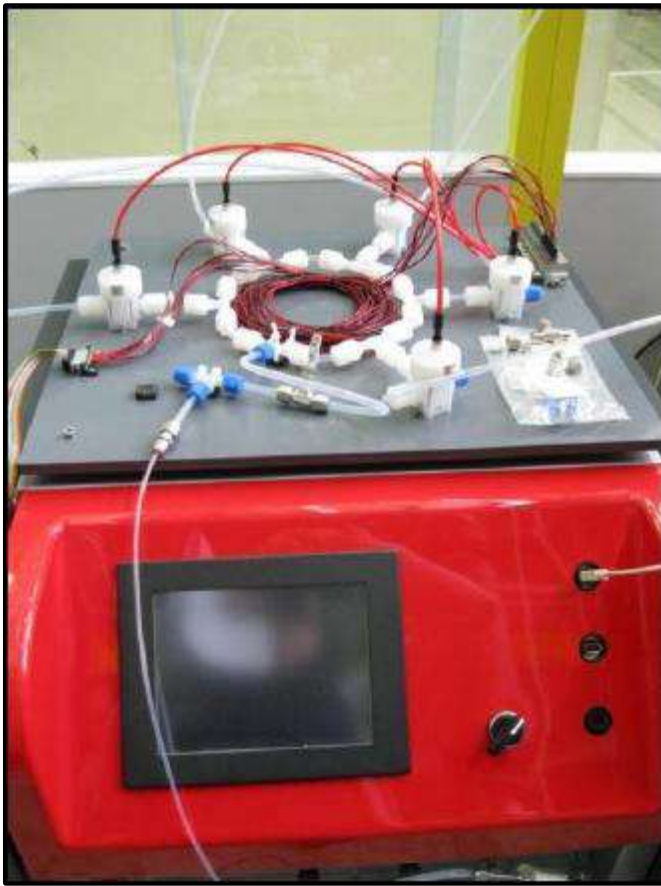
## Aplicación Alimentos: Café tostado



# Mediciones de contaminación en interiores

Mediciones de descontaminación en el equipo.

**Mediciones durante 35 días, 6 puntos de muestreo.**



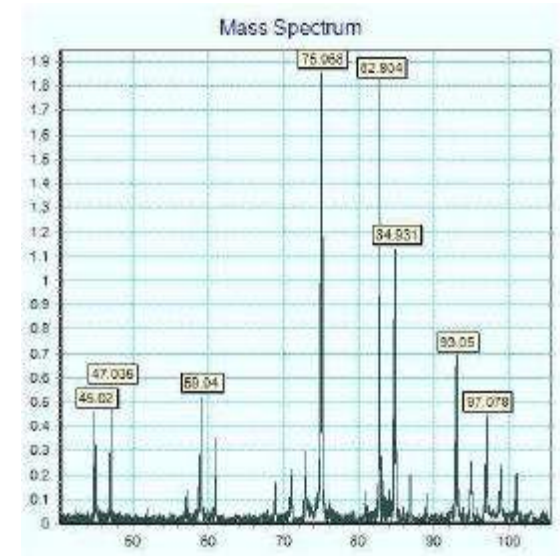
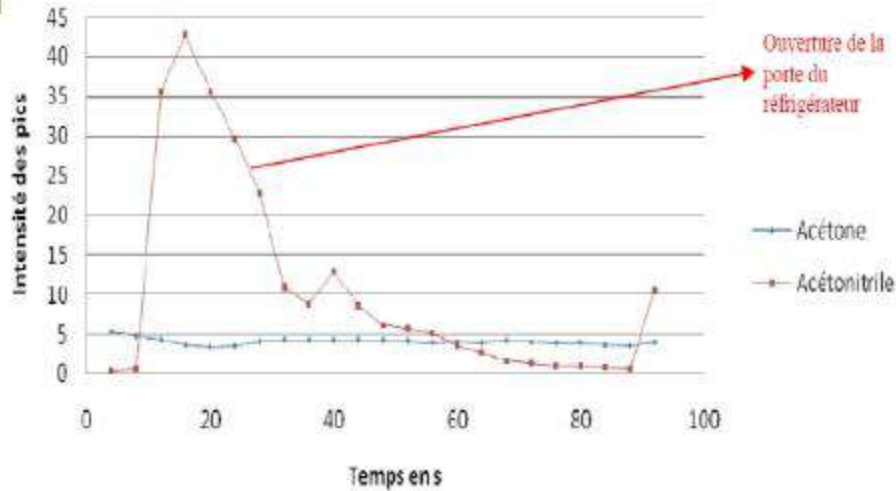


## VOC's en el entorno de trabajo: laboratorio de química orgánica

Laboratorio de Destilación



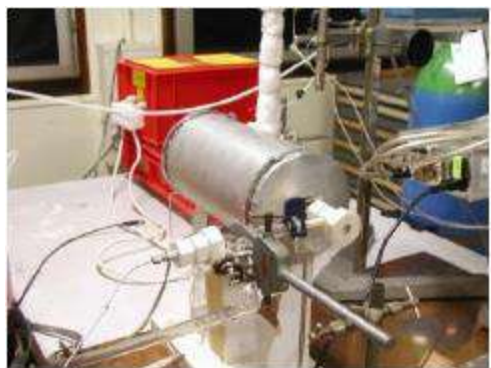
Apertura puerta frigorífica



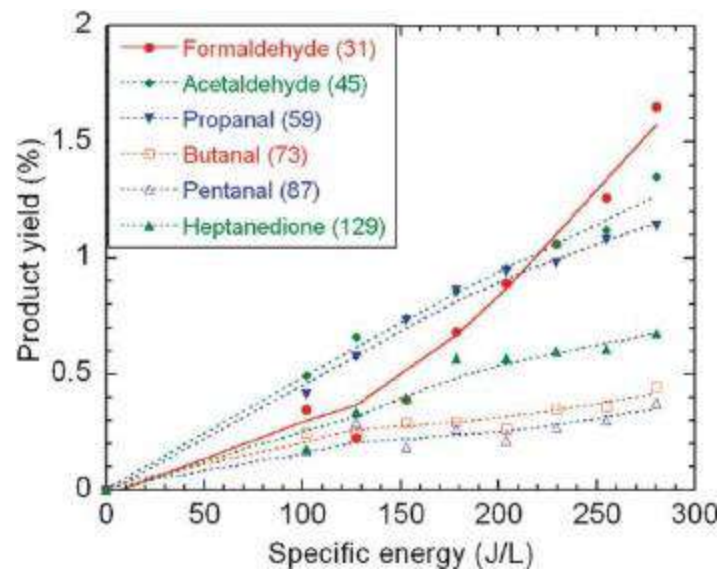
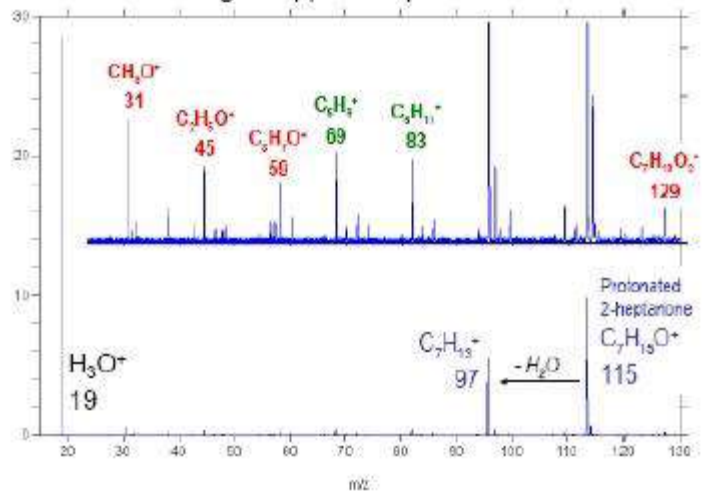
COV	Masse sur le spectre	Formule brute possible [M+1]	Concentrations moyennes en ppb
Acétaldéhyde	45.02	C2H5O	332
Ethanol	47.035	C2H7O	155
Acétone	59.04	C3H7O	210
Diéthyléther	75.068	C4H11O	126
Toluène	93.05	C7H9	62
Cyclohexène/Cyclohexane méthylène/ Norbornane/Cycloheptène	97.078	C7H13	N.O.

# Validación de un sistema de descontaminación por plasma

## Monitorización para la eliminación de contaminantes por proceso de plasma: 2-heptanona



Descarga Barrera Dieléctrica (DBD)



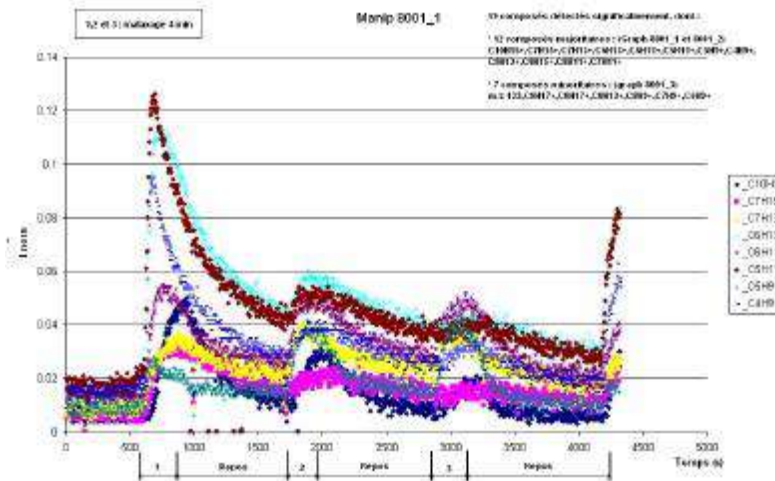
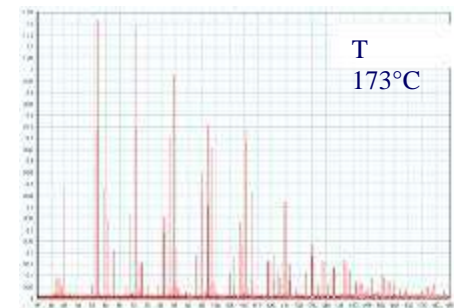
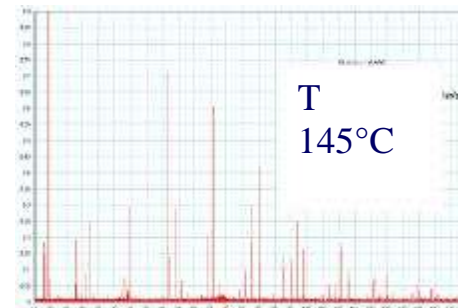
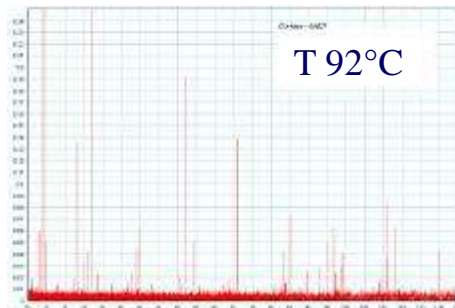
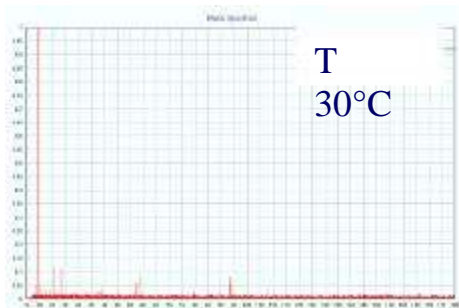
Conversión 2-heptanona en aire: 300 ppm concentración inicial, modo excitación ac)

Espectro de masas del efluente desde descarga 20 kV en Aire con 200 ppm 2-heptanona



# Aplicación Industrial Headspace de asfalto caliente

Los productos de asfalto caliente pueden desprender vapores irritantes  
Análisis en tiempo real, variando en cada etapa la mezcla y la temperatura



## **El acoplamiento de MS con Ionización química es muy adecuado para el análisis en tiempo real de compuestos orgánicos volátiles**

- Análisis en tiempo real (1s a 1min)
- Amplia detección de banda
- Análisis Cuantitativo
- On site

### **Aplicaciones:**

- Mediciones ambientales
- Degradación de materiales
- Contaminación en interiores
- Procesos industriales