

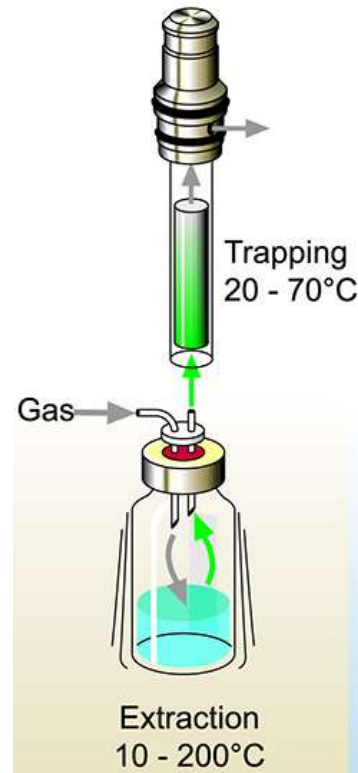
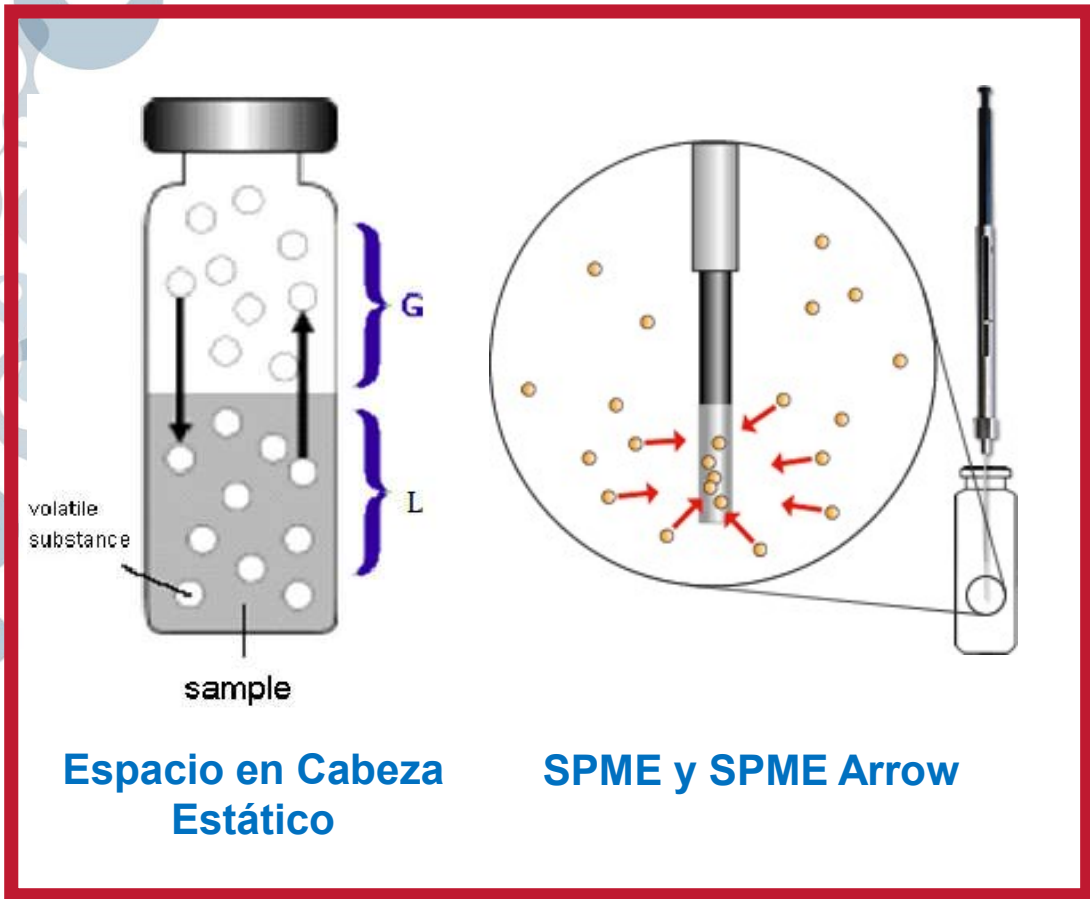
ANALISIS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

M^a Angeles Garrido Lopez
Especialista de Aplicaciones del Grupo Biomaster
magarrido@grupobiomaster.com

Índice

- Espacio de cabeza estático (SHS)
- Enriquecimiento múltiple de muestras de espacio de cabeza(MHSE)
- SPME y SPME ARROW
- MPS-HIT
- ODP-4
- ODI
- Aroma Office 2D

Las principales técnicas para análisis de volátiles

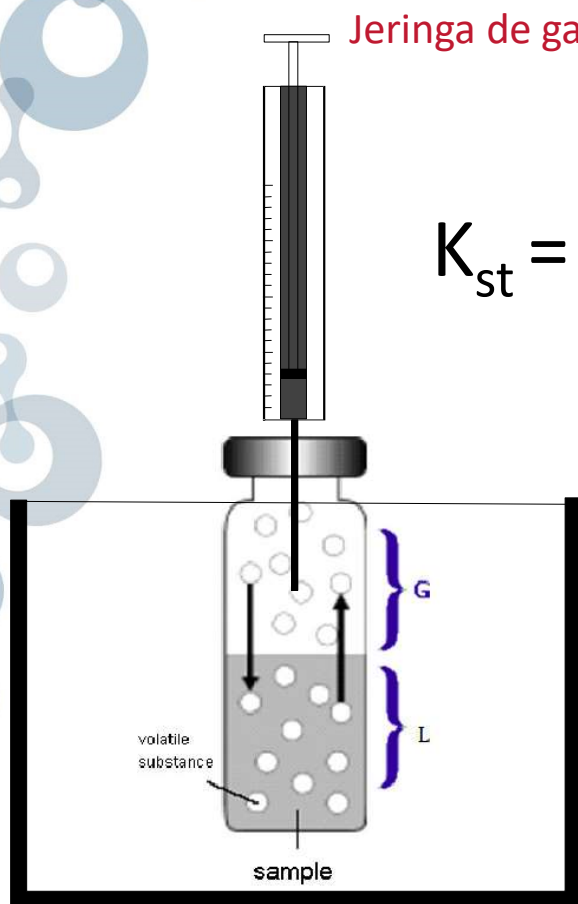


Espacio en Cabeza Dinámico



Twister/TF-SPME - Extracción Sorptiva en Espacio de Cabeza

Espacio de Cabeza Estático (SHS)



$$K_{st} = \frac{[C_v]}{[C_l]}$$

Se toma una alícuota del gas y se inyecta en el GC:

- SSL
- 0.5-1 mL
- Split > 1:5 (muestra llega antes a la columna, picos mas estrechos)

Ventajas:

- Muestra muy limpia
- Poca o ninguna preparación de muestra

Inconvenientes:

- Falta de reproducibilidad si no se automatiza
- Falta de sensibilidad

Baño Termostático T= Cte

Espacio de Cabeza Estático (SHS)

GERSTEL

MAKING LABS WORK

AUTOMATIZACION



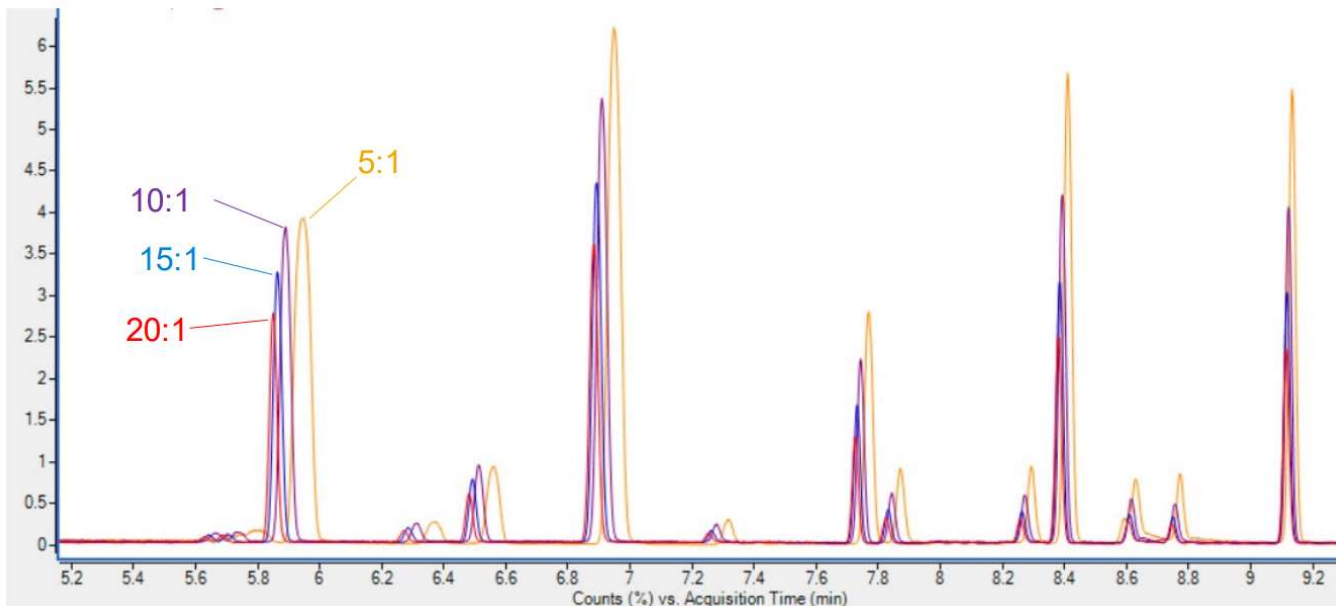
- Jeringas 1, 2.5 y 5 mL
- Control Tª 40-150°C (evitar condensación)
 - > Tª incubacion

Espacio de Cabeza Estático (SHS)

AUMENTO SENSIBILIDAD – Trampa Fría o Adsorbente

Split ratios altos → Picos mas definidos → Perdida de sensibilidad

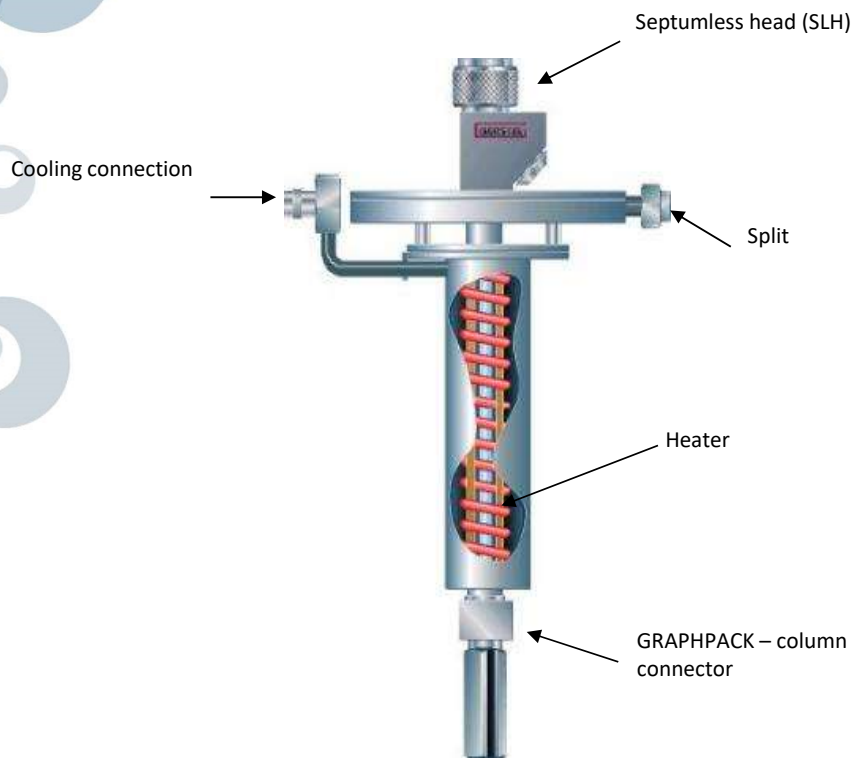
- **NO** inyecta la Fase Gas
- Inyectar columna **SOLO** analitos



Cooled Injection System

CIS – Sistema de Inyección en Frío

La interfase con el GC

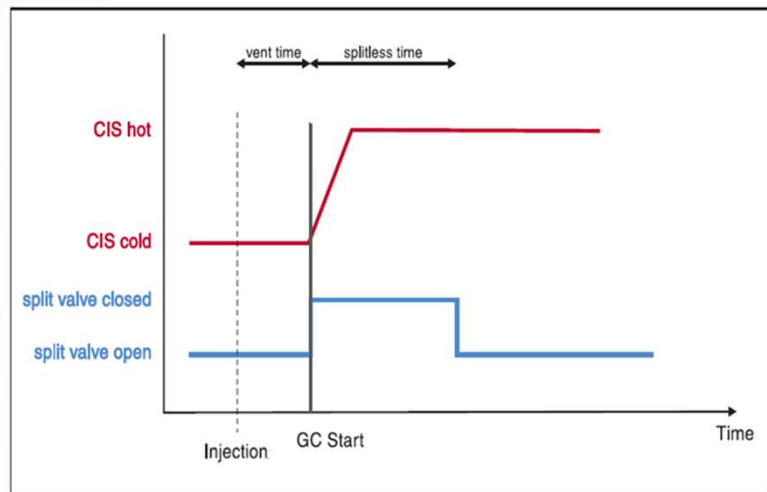


- Split/splitless
- PTV
 - Rango T^a -150°C to +650°C
 - Calentamiento hasta 18 °C/sec
 - On Column Frío
- Atrapa y crioenfoca los analitos
- **Interfase ideal por su bajo volumen y velocidad de calentamiento**

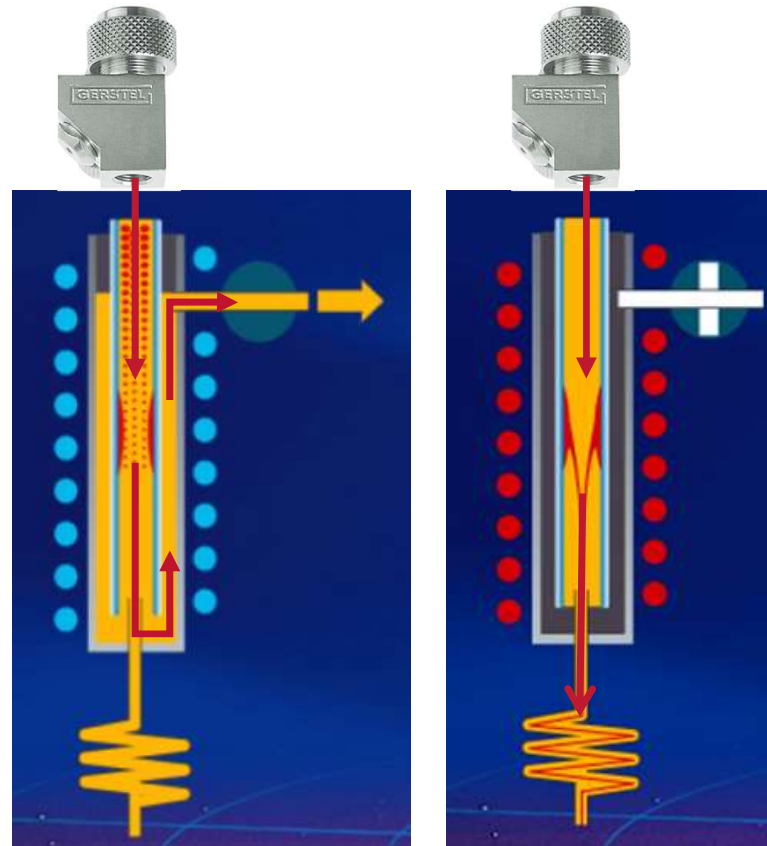
CIS – Sistema de Inyección en Frío

GERSTEL
MAKING LABS WORK

Solvent Venting



- Inyección de la muestra:
 - Frío
 - Línea del Split Abierta
- Tras inyectar la muestra:
 - Calentamiento rápidos 12°C/s
 - Línea Split Cerrada → **SPLITLESS**



Criogénico:

- LN₂, LCO₂, Criostato
- T_a < 10°C

Adsorbente:

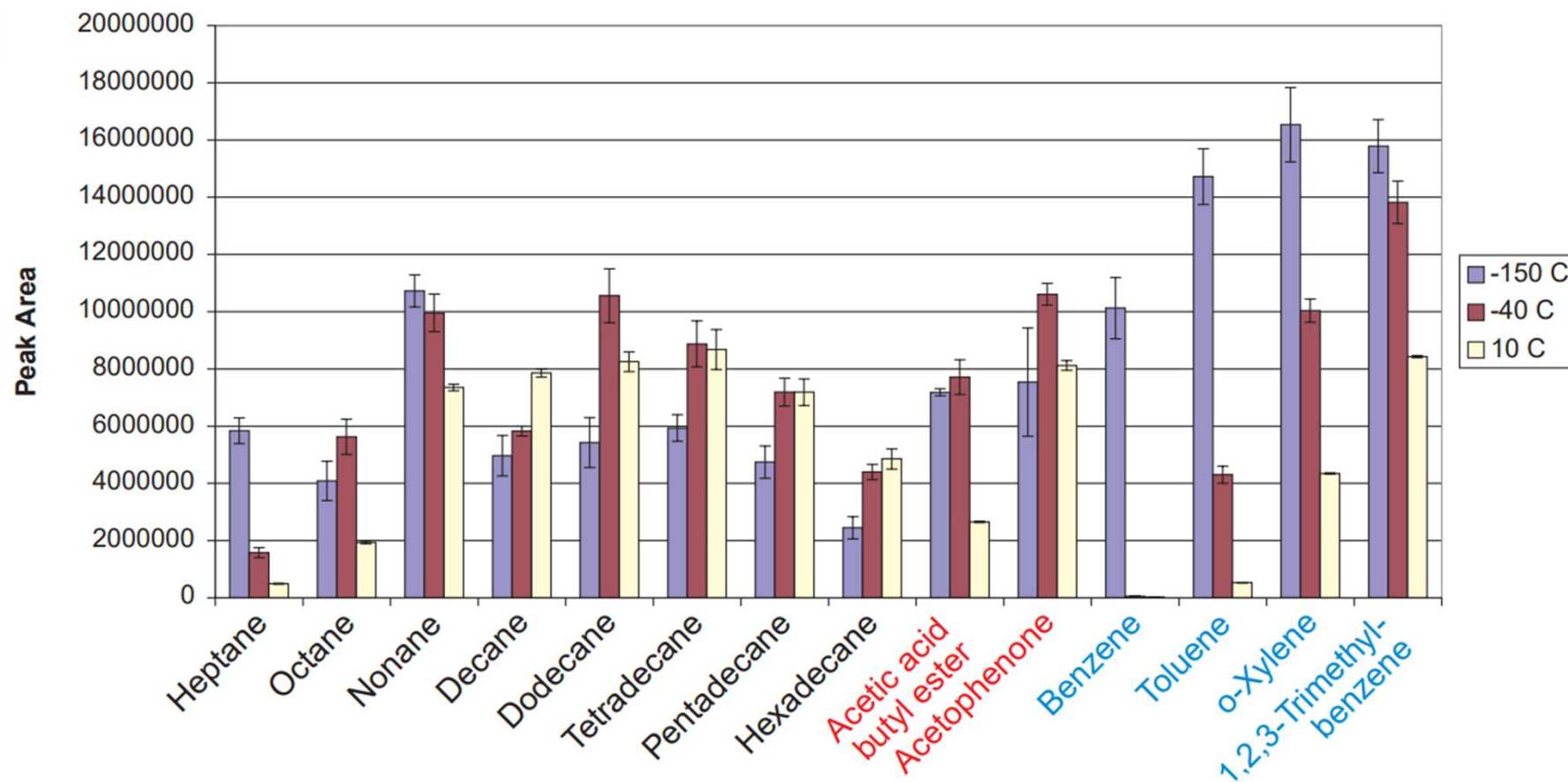
- Liner Tenax, Carbotrap...
- T_a > 10°C

CIS – Sistema de Inyección en Frío

GERSTEL

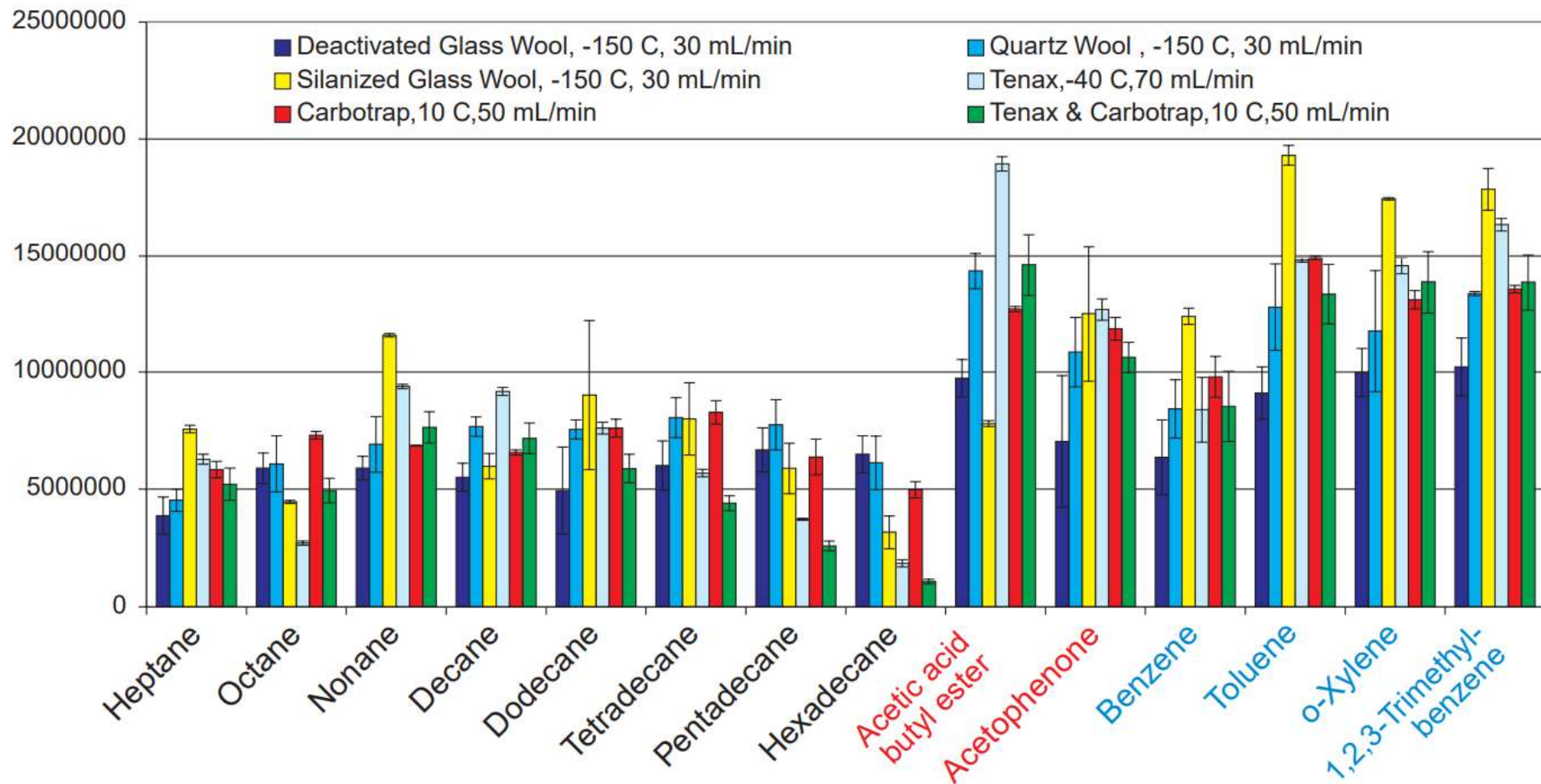
MAKING LABS WORK

Criogénico



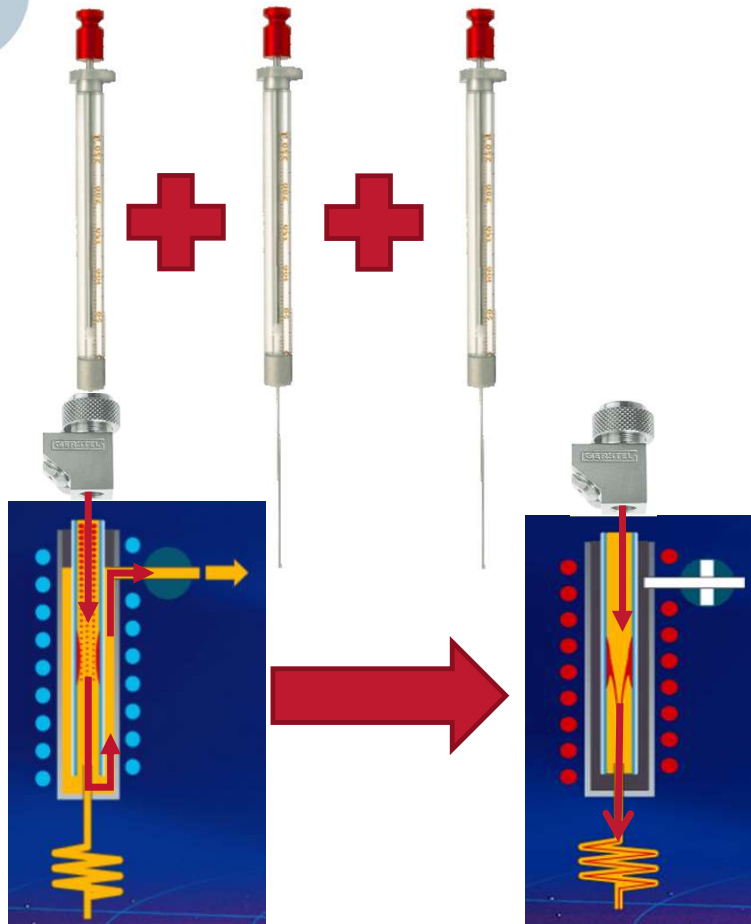
CIS – Sistema de Inyección en Frío

Adsorbente

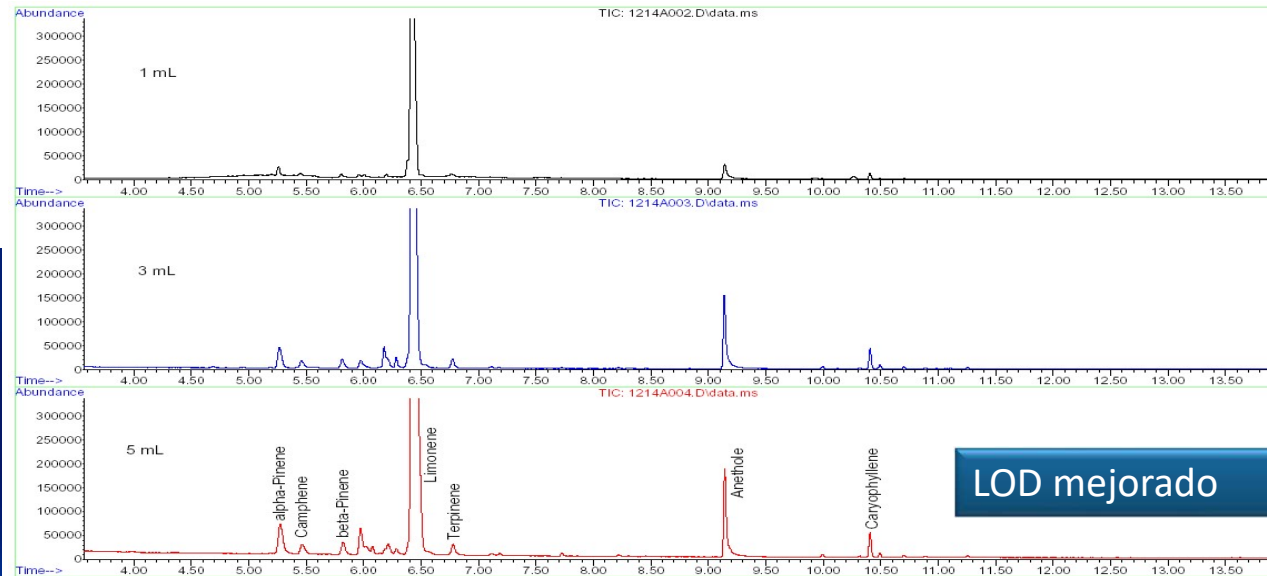


CIS – Sistema de Inyección en Frío

Enriquecimiento múltiple de muestras (MHSE)



- Se toman varias muestras del mismo vial.
- Los análisis se cryo-concentran o se adsorben en el relleno del liner .



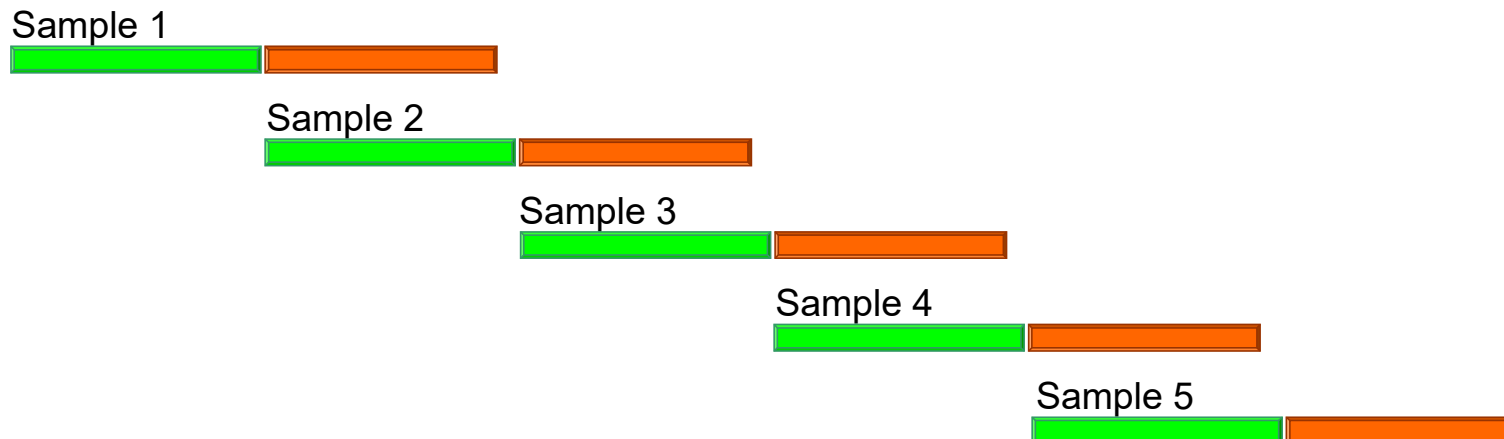
Espacio en Cabeza Estático (SHS)

Aumento de la Productividad: MAESTRO Prepahead

Preparación y análisis de muestra secuencial:



Prep Ahead: Mayor Productividad:



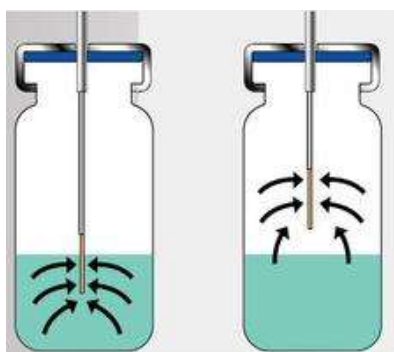
Micro-Extracción en fase solida (SPME)

- Extracción y concentración de analitos selectiva en una película de adsorbente situada en el extremo de una jeringa
- Diferentes materiales de Adsorción y Absorción (PDMS)



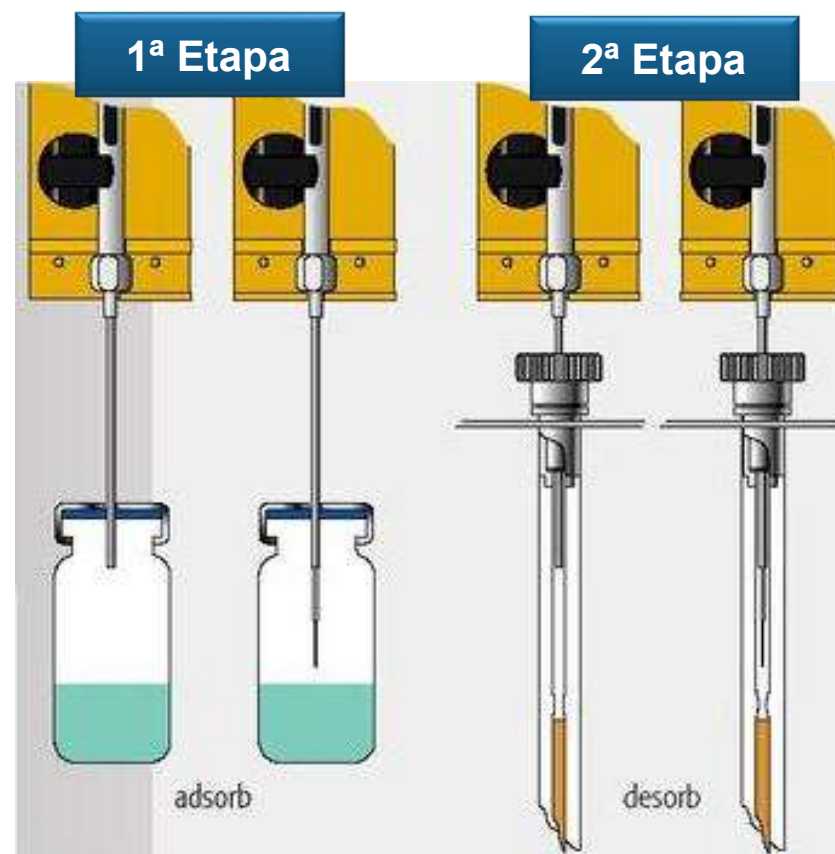
Micro-Extracción en fase solida (SPME)

Extracción y Concentración de analitos de forma selectiva



Inmersión Head Space

**Posibilidad de
Automatización**

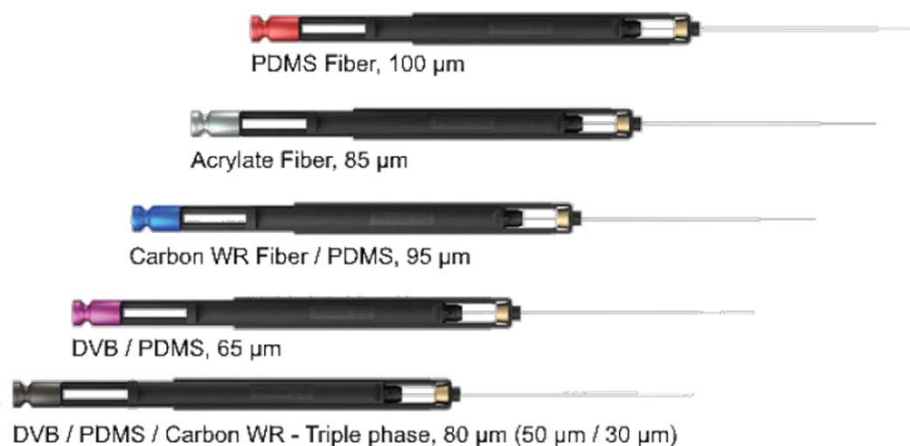


Micro-Extracción en fase solida (SPME)

GERSTEL

MAKING LABS WORK

AUTOMATIZACIÓN



- PDMS (diferentes espesores)
- PDMS/DVB
- Poliacrilato
- Carbon/PDMS
- Triple (DVB/PDM/Carb)

Acondicionamiento Fibra

- En Estación Específica
- En el Portal de Inyección

Derivatización Automática

- Pre-extracción
- Post extracción

Micro-Extracción en fase solida (SPME)

AUTOMATIZACIÓN



PROCESO MANUAL:

- Baja Reproducibilidad (Manual)
- Forma de Pico y Sangrado variables
- Ocupación del operador

AUTOMATIZACION:

- Transferencia eficiente de los analitos
- Mejor forma de pico
- Reproducibilidad
- Acondicionamiento y Derivatización
- Productividad

Micro-Extracción en fase solida (SPME)



Derivatización

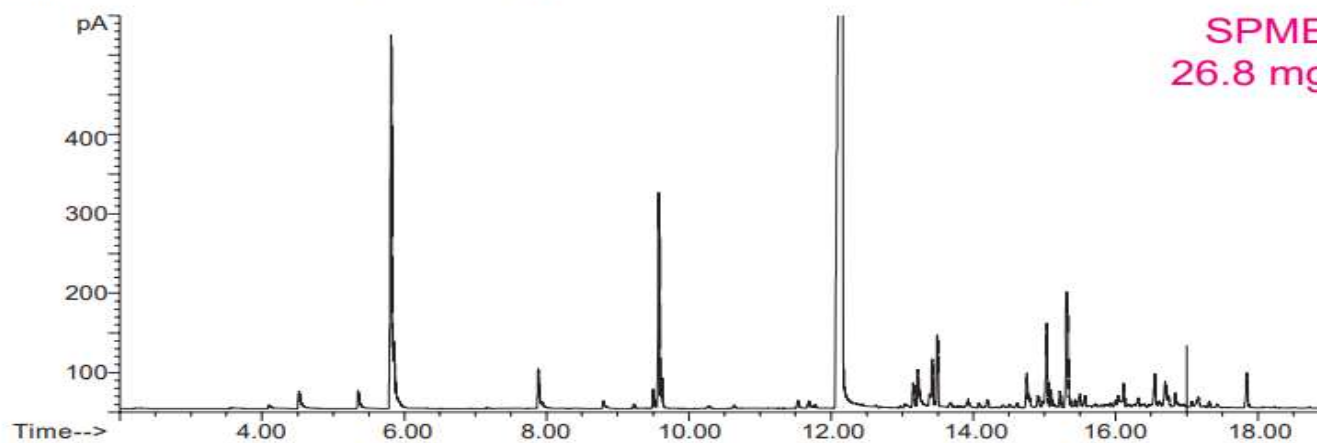
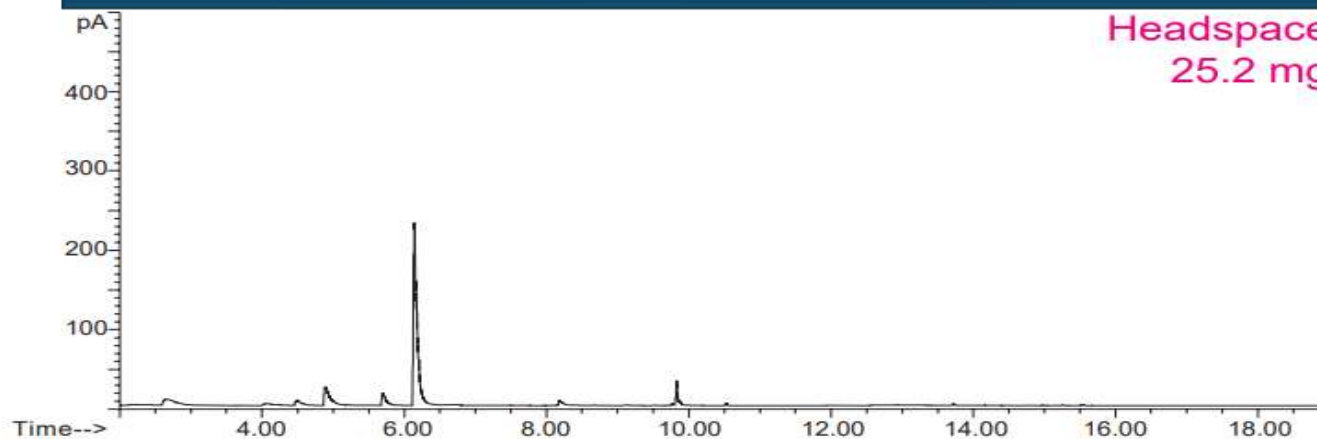
- Aumentar la volatilidad
- Bloquear grupos Reactivos (OH, NH...)
- Aumentar Eficiencia de Ionización (MS)

Antes o Después de la Adsorción

- Reactivo Impregna la Fibra **ANTES** de la extracción → Analitos que no se **EXTRAEN** sin derivatizarlos
- Reactivo Impregna la Fibra **DESPUES** de la extracción → Analitos que no tiene **BUENA RESPUESTA POR MS** sin derivatizarlos

Micro-Extracción en fase solida (SPME)

Té de hierbas seco de canela y manzana



PDMS, 100 μ m

Micro-Extracción en fase solida (SPME)

GERSTEL

MAKING LABS WORK

ARROW

- **Mayor sensibilidad:** el mayor volumen de adsorción
→ 10 veces más sensible.
- **Extracción más rápida:** por la mayor superficie de adsorción
- **Mayor robustez:** por la geometría y el material
- **Gama completa de materiales de adsorción:**

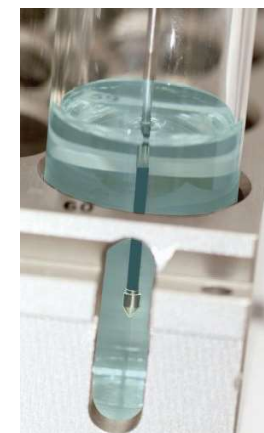
250 µm PDMS SPME Arrow Surface: 63 mm², Volume 12 µL



100 µm PDMS SPME Arrow Surface: 44 mm², Volume 3.8 µL



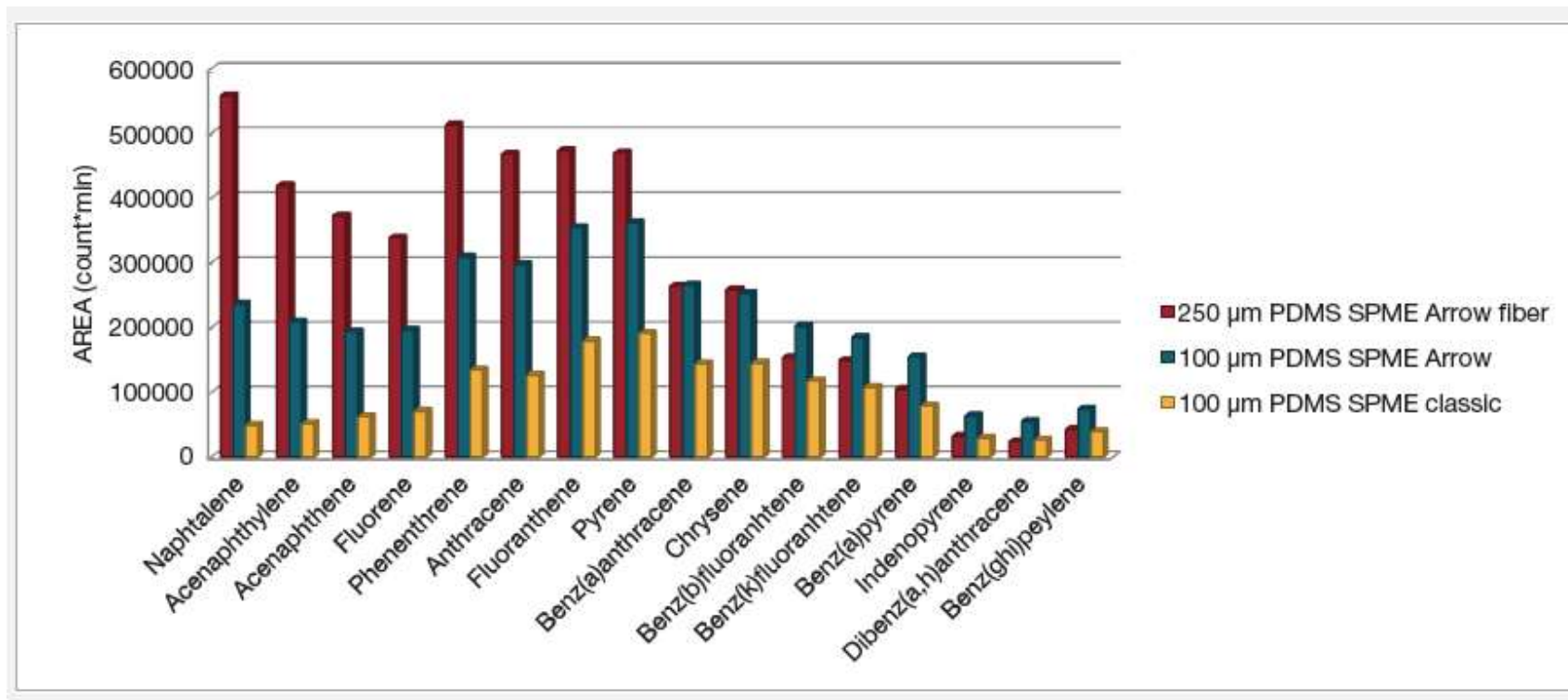
100 µm PDMS SPME Fiber Surface: 9.4 mm², Volume 0.6 µL



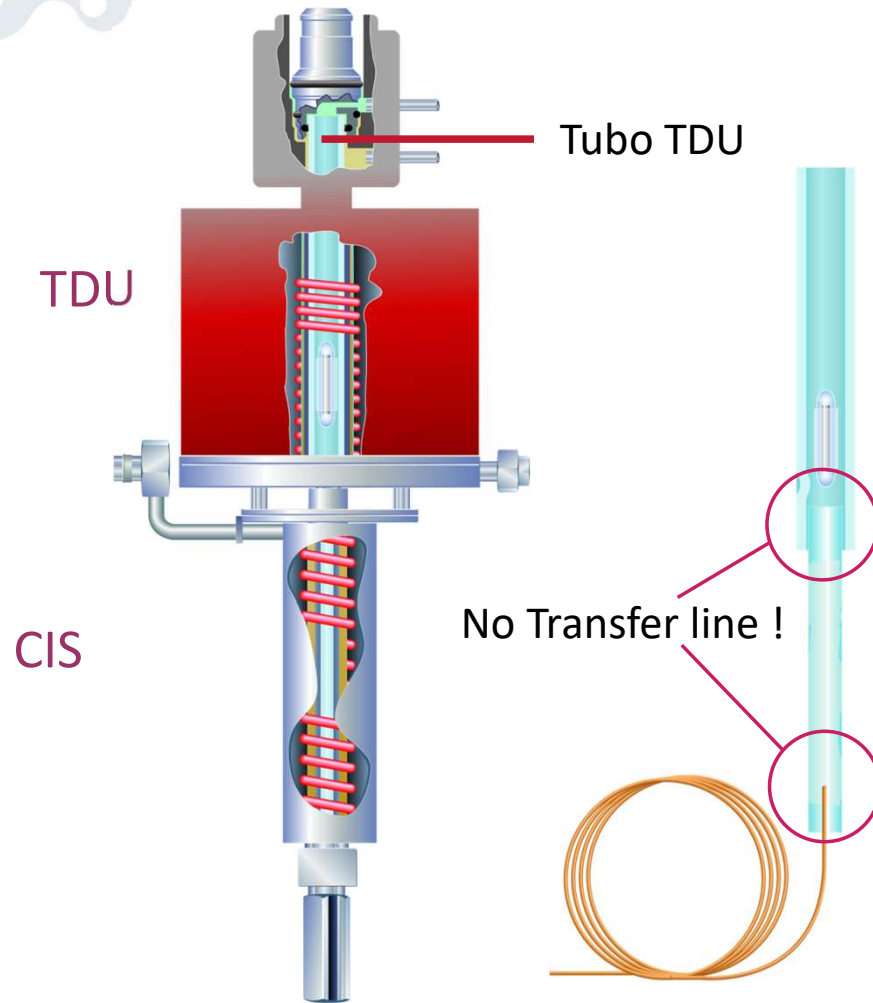
SPME Arrow	Analytes	MW	Polarity	Equilibration
Polyacrylate SPME Arrow 100 µm, 1.1 mm	Polar semivolatiles and phenols	80-300	Polar	Absorption
Carbon WR / PDMS SPME Arrow 120 µm, 1.1 mm	High Volatiles, Light compounds	30-225	Non-polar	Absorption
DVB / PDMS SPME Arrow 120 µm, 1.1 mm	Polar compounds, amines and alcohols	60-300	Bipolar	Absorption
DVB / Carbon WR / PDMS SPME Arrow 120 µm, 1.1 mm	All-round, odors and flavours	30-300	Bipolar	Adsorption
PDMS SPME Arrow 100 µm, 1.1 mm	Volatiles, medium and nonpolar semivolatiles	60-275	Non-polar	Absorption
Carbon WR / PDMS SPME Arrow 120 µm, 1.5 mm	Gases and low molecular weight compounds	30-225	Non-polar	Adsorption
DVB / Carbon WR / PDMS SPME Arrow 120 µm, 1.5 mm	All-round, odors and flavours	30-300	Bipolar	Adsorption
DVB / PDMS SPME Arrow 120 µm, 1.5 mm	Polar volatiles, amines and alcohols	60-300	Bipolar	Adsorption
PDMS SPME Arrow 100 µm, 1.5 mm	Volatiles, medium and nonpolar semivolatiles	60-275	Non-polar	Absorption

Micro-Extracción en fase solida (SPME)

ARROW

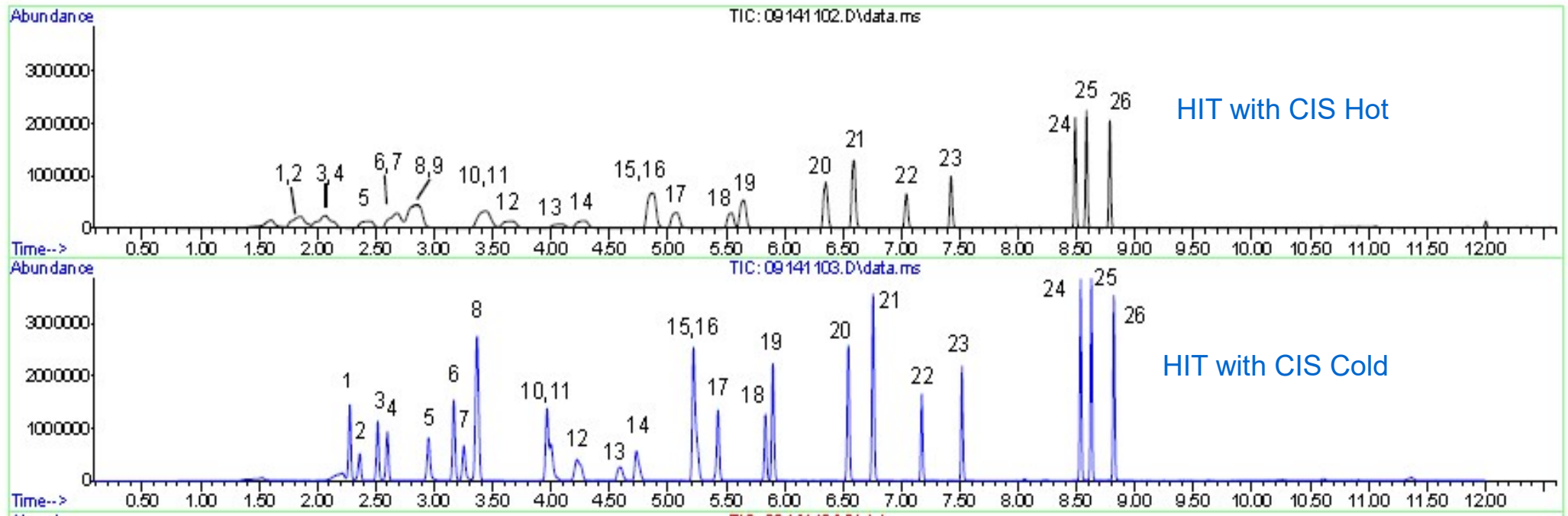


MPS-HIT: Hot Injection and Trapping



- Se pueden realizar inyecciones SHS y SPME
- TDU Caliente
- CIS Frío
- Permite atrapar/reenfocar los analitos volátiles de la fibra
 - Estrechar los picos iniciales
 - Incrementar la sensibilidad
- Permite cambiar rápidamente de desorción térmica a SPME o SHS sin retirar la TDU

MPS-HIT: Hot Injection and Trapping



Peak #1 = 1,1-Dichloroethene

Peak #26 = 1,2-Dichlorobenzene

ODP-4

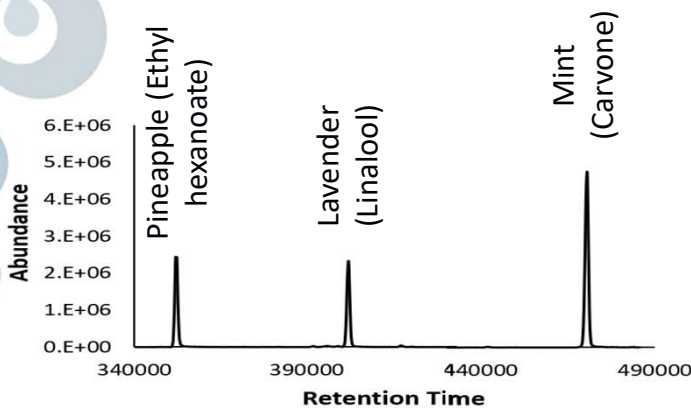


GERSTEL
MAKING LABS WORK

Olfactory Detection Port

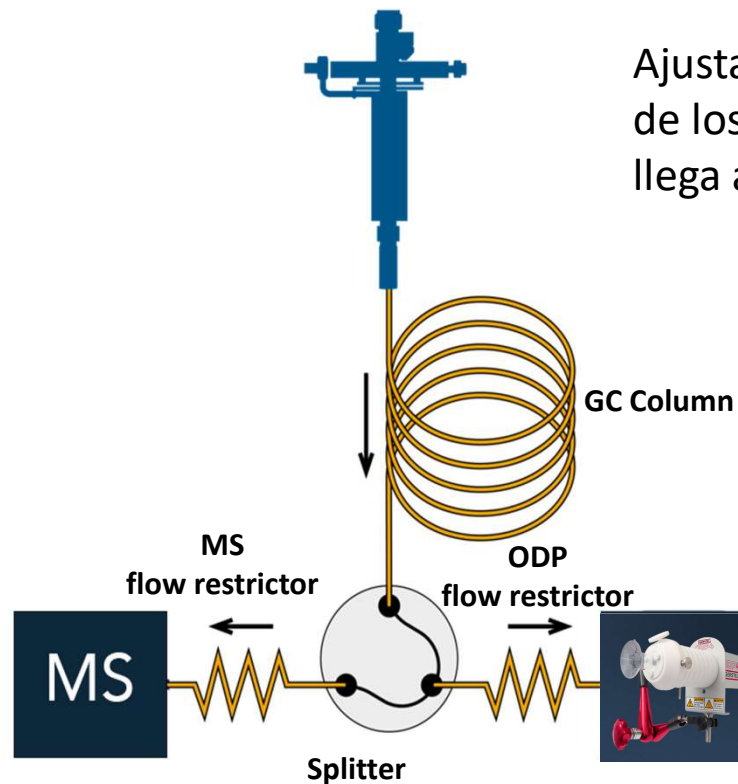
Detector Olfativo (ODP)

Vincula el análisis GC-MS a la detección sensorial para estudiar compuestos sensorialmente activos:



El flujo de salida de la columna se divide en 2: una parte va a al MS y otra al ODP.

Sample Extract

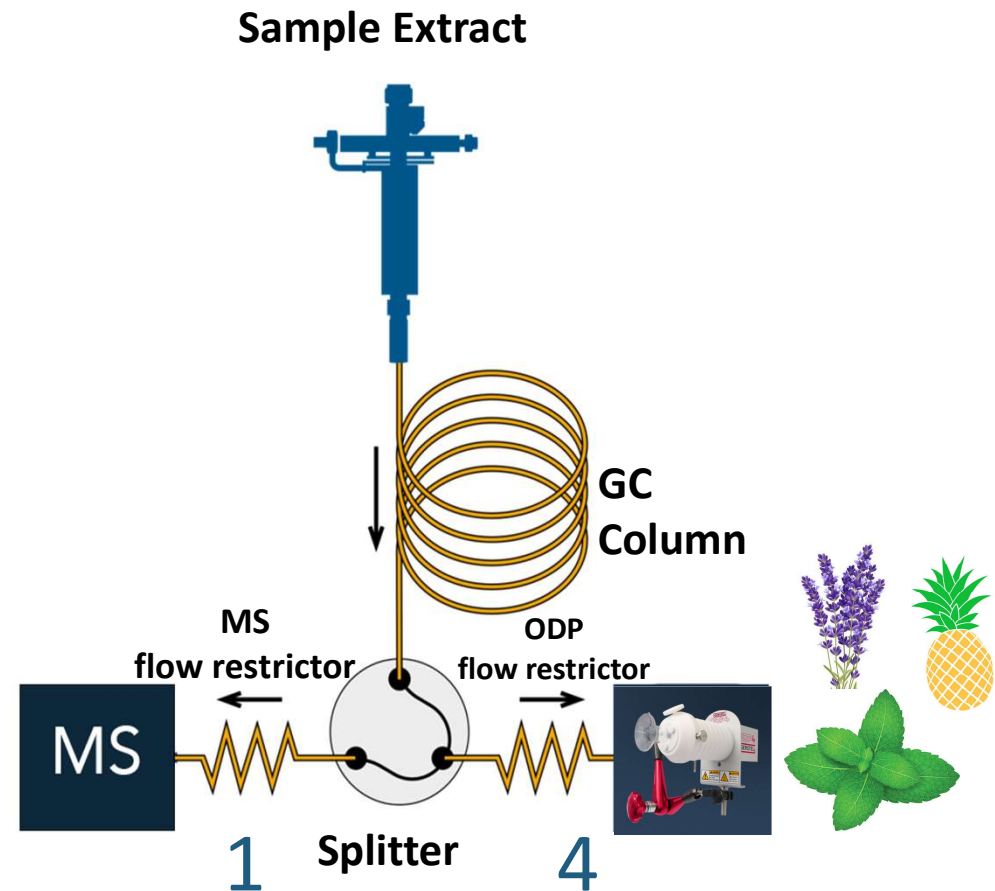


Ajustando la longitud y diámetro de los capilares → compuesto llega al mismo t al ODP y al MS.



Detector Olfativo (ODP)

- El ODP es poco sensible para aromas y fragancias → cantidad importante de muestra en su canal. Una división entre 2/1 y 4/1 (ODP/Det) es frecuente.
- El ODP resta sensibilidad al MS por lo que no es recomendable que se instale en un equipo sobre el que se estén realizando análisis cuantitativos o de alta sensibilidad



Detector Olfativo (ODP)

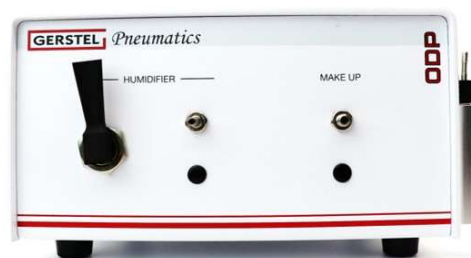


Detector Olfativo (ODP)

Linea transferencia
flexible



Humidificación del gas
de make-up



Soporte del brazo
ajustable

Apoyo para la
Nariz

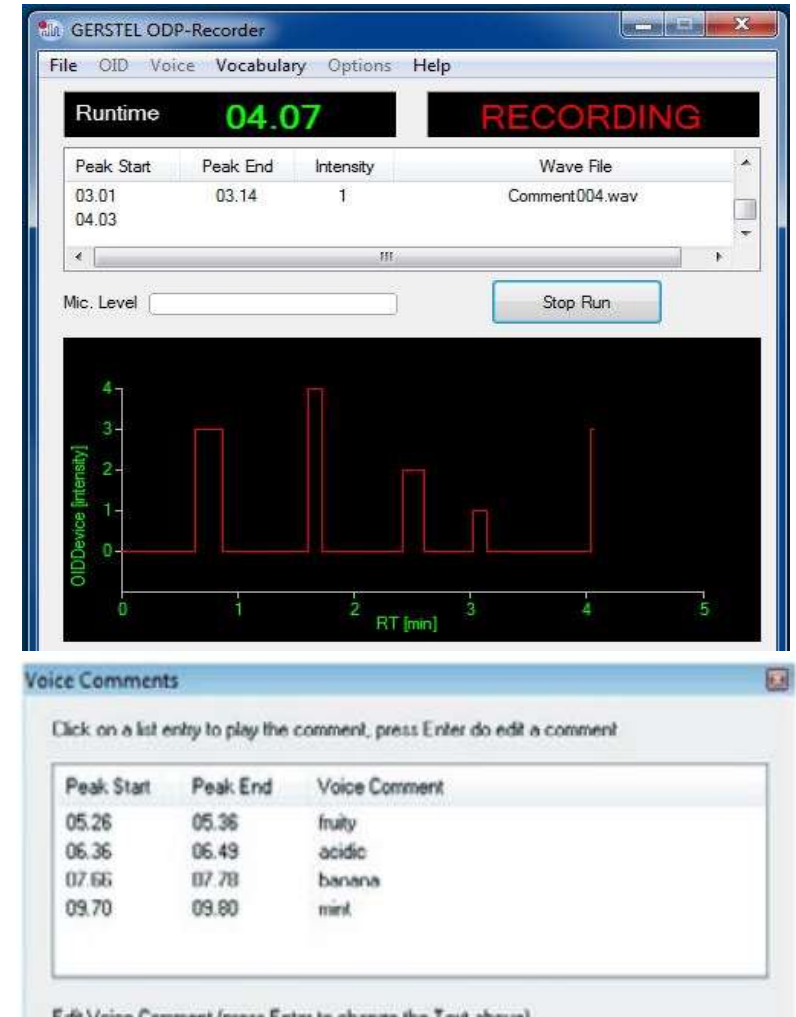


Superficie de
PTFE de baja
temperatura

Detector Olfativo (ODP)



El usuario huele y pulsa el botón de intensidad. Incluso puede indicar con la voz la identificación del olor (“naranja”, “cuero”, “humedad”...)



Detector Olfativo (ODP)

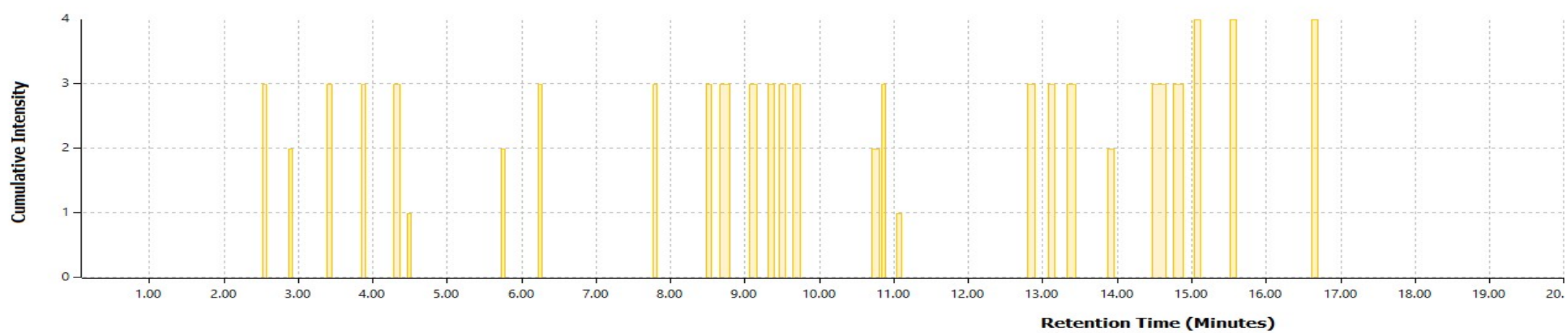
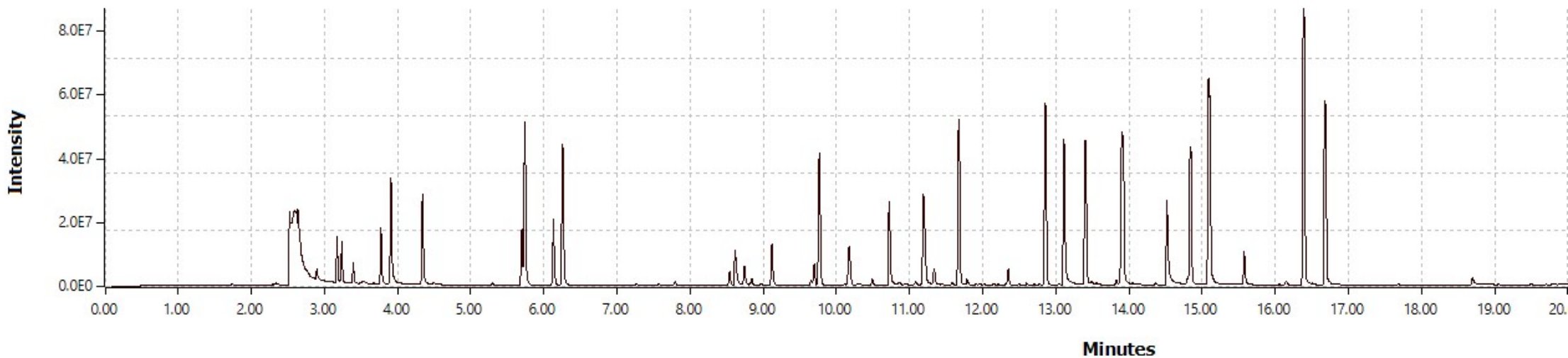
GERSTEL

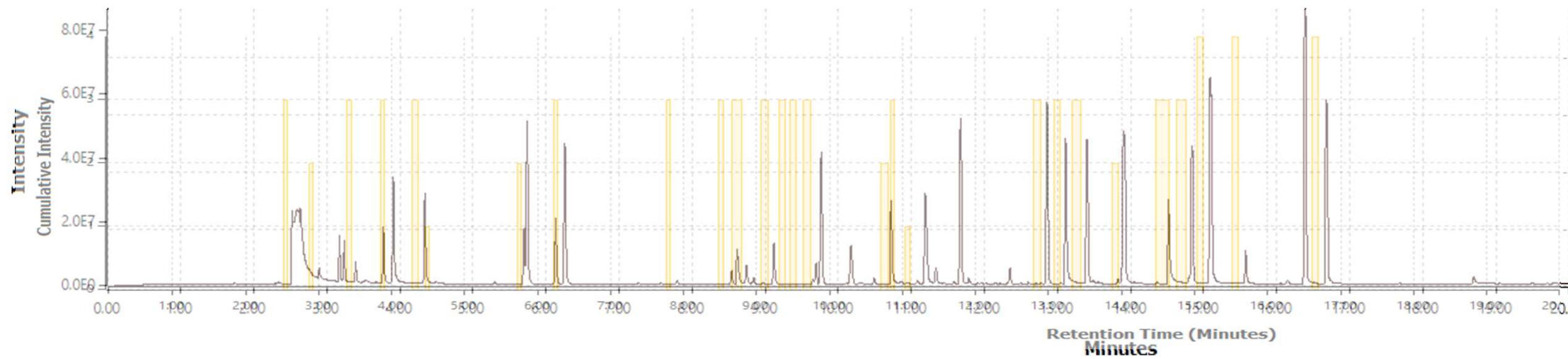
MAKING LABS WORK



- Realizar múltiples recolecciones de la misma región a lo largo de una serie de inyecciones para aumentar la cantidad de los analitos atrapados
- Reinyectar los compuestos atrapados en la trampa con una fase estacionaria diferente para separar los compuestos coeluyentes

Detector Olfativo (ODP)





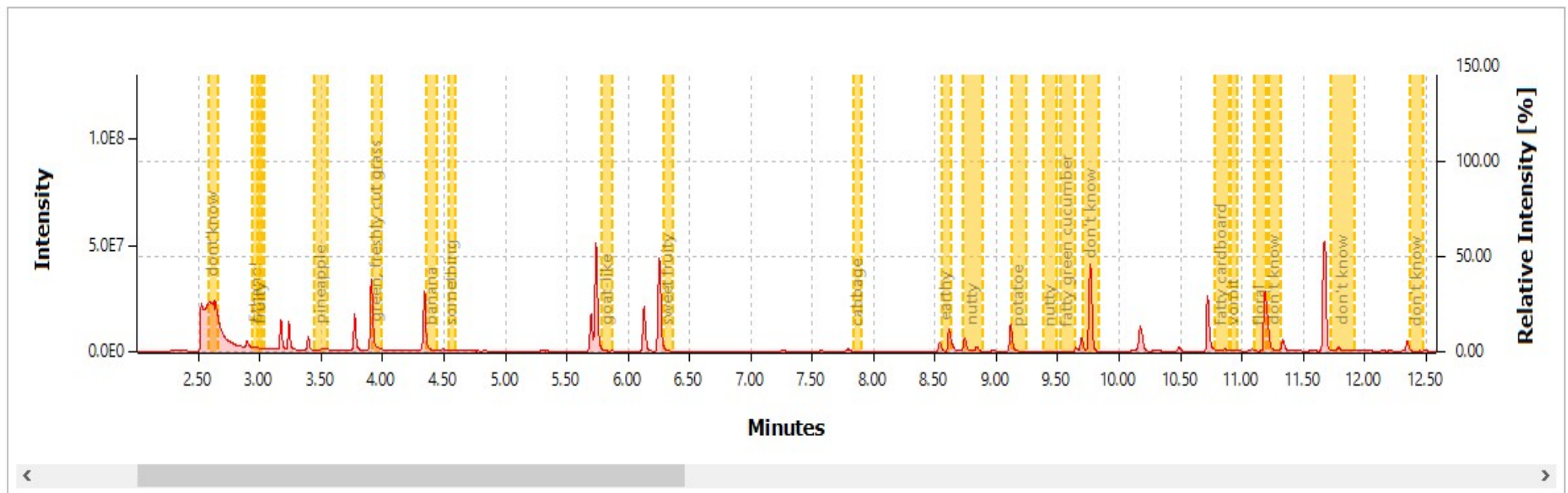
Interpretador de Datos Olfativos (ODI)

Interpretador de Datos Olfativos (ODI)



MAKING LABS WORK

- ODI importa los datos registrados con el ODP (con comentario) y el cromatograma del MS.
- Muestra el cromatograma, el olfactograma y las impresiones sensoriales de una muestra superpuestos.



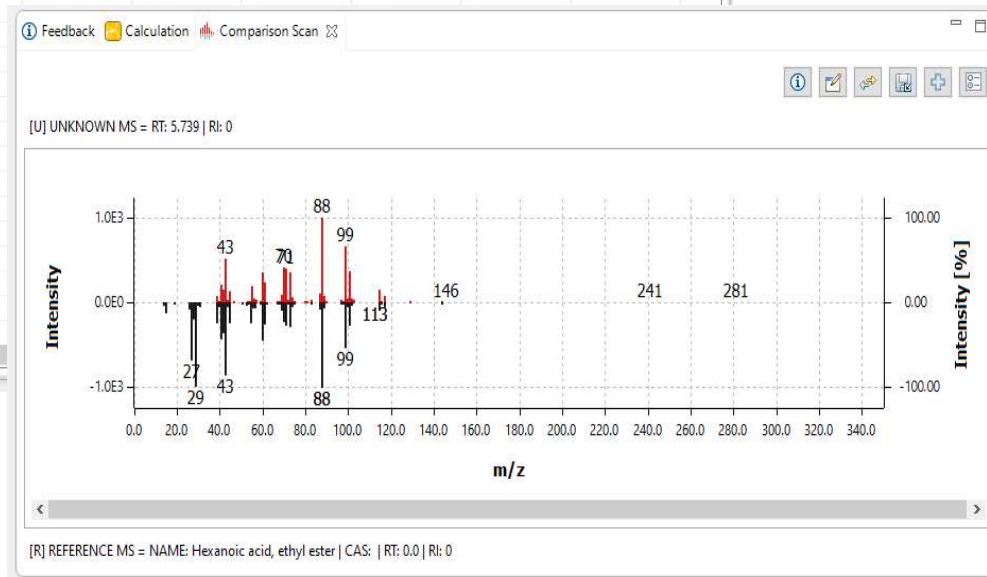
Interpretador de Datos Olfativos (ODI)



1. Análisis del Cromatograma GC-MS

- Se realiza la deconvolución, integración e identificación de los picos del cromatográficos con el software NIST-AMDIS.

V...	R...	Name	CAS	Match Factor	Reverse Factor	Match Factor ...	Reverse Factor ...	Probability	Formula	SMILE
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Hexanoic aci...	123-66-0	93.300	93.500	0.000	0.000	84.620		
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Hexanoic aci...	123-66-0	93.200	93.300	0.000	0.000	84.620		
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Hexanoic aci...	123-66-0	92.100	92.300	0.000	0.000	84.620		



RT (min)	Name	Area	Area Percent
1.736		1709252	0.009
2.281		3322777	0.018
2.336		14141988	0.076
2.522	Succinic acid-2,2,3,3-d4 [M+H-H2O]+ QT...	299242945	1.614
2.593	Ethanol	112467286	0.606
2.897		122257396	0.659
3.173	Isobutyl acetate	167071376	0.901
3.238	.alpha.-Pinene	171626419	0.925
3.393	Butanoic acid, ethyl ester	79367436	0.428
3.544		26231716	0.141
3.673		3624501	0.020
3.773	Acetic acid, butyl ester	238692321	1.287
3.908	Hexanal	550627931	2.969
4.341	1-Butanol, 3-methyl-, acetate	417051944	2.249
4.490		11773385	0.063
5.302		10772526	0.058
5.698	Hexane, 1,1-diethoxy-	245957026	1.326
5.739	Hexanoic acid, ethyl ester	831591613	4.484
6.129	Styrene	320528673	1.728
6.256	Acetic acid, hexyl ester	765606927	4.128
6.897		1795191	0.010
7.046		1725699	0.009
7.121		769892	0.004
7.205		1143603	0.006
7.262		9085549	0.049
7.574		8283371	0.045
7.793		19578060	0.106
7.913		138033	0.001

Interpretador de Datos Olfativos (ODI)



MAKING LABS WORK

2. Alineación cromatograma con olfatograma

- Se alinea el cromatograma con el olfatograma aplicando un Offset (RTs) determinado



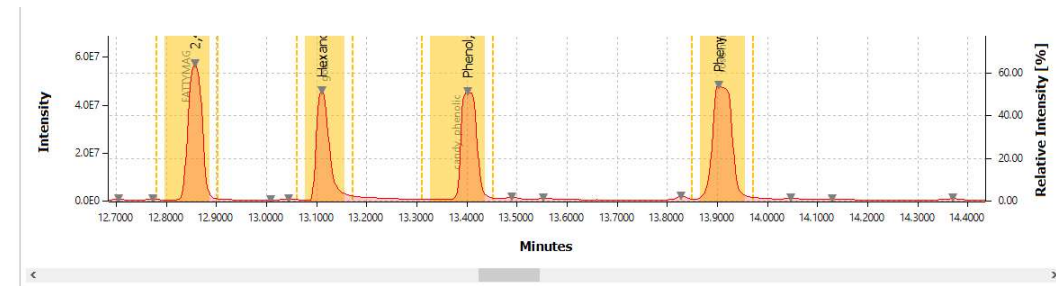
ODI Results | Scan Chart | Chromatogram Overlay

Measurement: Flavour_mix_Jupp - Edit is disabled.

Dilution: 1:1

Offset [s]: 0

Start RT [min]	Stop RT [min]	Offset RT [s]	Intensity	Start RI	Stop RI	Dilution	Name	Comments	V...	Panelist
12.880	12.970	0	3	1645.391	1648.683	2.000	FATTYMAG		✓	ABC
13.160	13.240	0	3	1655.633	1658.559	2.000	goat		✓	ABC
13.410	13.520	0	3	1664.777	1668.800	2.000	candy, phenolic		✓	ABC
13.950	14.040	0	2	1684.528	1687.820	2.000	rose honey		✓	ABC



ODI Results | Scan Chart | Chromatogram Overlay

Measurement: Flavour_mix_Jupp - Edit is disabled.

Dilution: 1:1

Offset [s]: -5

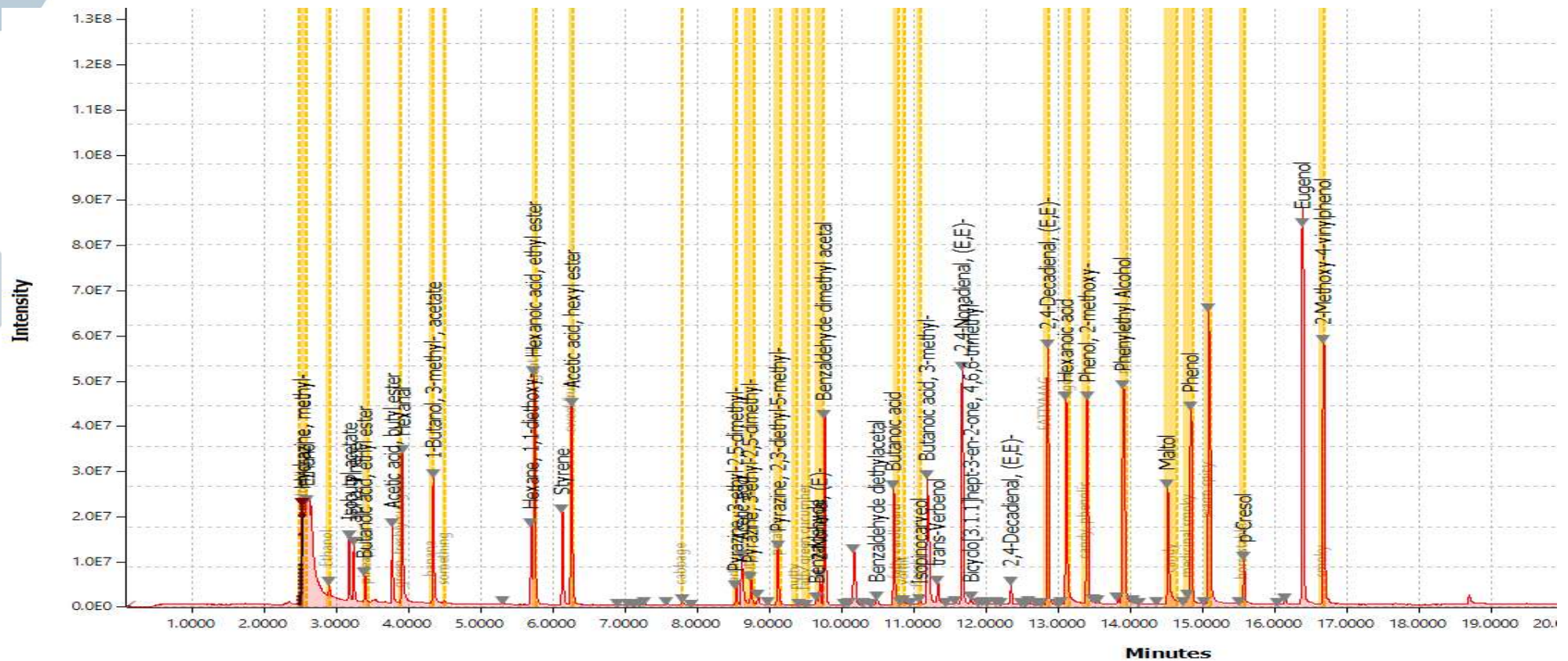
Start RT [min]	Stop RT [min]	Offset RT [s]	Intensity	Start RI	Stop RI	Dilution	Name	Comments	V...	Panelist
12.880	12.970	-5	3	1645.391	1648.683	2.000	FATTYMAG		✓	ABC
13.160	13.240	-5	3	1655.633	1658.559	2.000	goat		✓	ABC
13.410	13.520	-5	3	1664.777	1668.800	2.000	candy, phenolic		✓	ABC
13.950	14.040	-5	2	1684.528	1687.820	2.000	rose honey		✓	ABC

Interpretador de Datos Olfativos (ODI)



MAKING LABS WORK

3. Resultado del Análisis



Interpretador de Datos Olfativos (ODI)

4. Creación tabla resumen

The screenshot displays the Gerstel ODI software interface with several panels:

- Chromatogram:** Shows a chromatogram for 'Flavour_mix_Jupp' with peaks labeled: Hexane, 1,1-dichloro Hexane, Styrene, and Acetic acid.
- Peak List (Top Left):**

A...	Type	RT (min)	Area	Name	S/N
✓	PEAK	5.698	0	Hexane, 1,1-di...	835.43
✓	PEAK	5.739	0	Hexanoic acid...	2754.4
✓	PEAK	6.129	0	Styrene	1253.2
✓	PEAK	6.256	0	Acetic acid, he...	2852.5
- ODI Results (Bottom Left):**

Start RT [min]	Stop RT [min]	Offset RT [s]	Start RI	Stop RI	Intensity
5.800	5.860	-4	1385.382	1378.738	2
6.300	6.360	-4	1330.011	1323.367	3
- ODI Description (Bottom Middle):**

Name	CAS	Match Factor	Reverse Factor	Probabilit
Hexanoic acid, ethyl ester	123-66-0	93.300	93.500	84.620
Hexanoic acid, ethyl ester	123-66-0	93.200	93.300	84.620
- Summary Table (Bottom Right):**

RT	RI	Aroma Compo...	CAS	Odor Quality	ABC
4.503	0.000			something	1.000RT: 4.503D
5.763	1382.060	Hexanoic acid...	123-66-0	goat-like	2.000RT: 5.763D
6.362	1335.690			nutty	3.000RT: 6.263D
7.803	1463.123			cabbage	3.000RT: 7.803D
8.533	1554.793			earthy	3.000RT: 8.533D
8.743	1581.164			nutty	3.000RT: 8.743D
9.123	600.000			potatoe	3.000RT: 9.123D
9.373	600.000			nutty	3.000RT: 9.373D
9.518	600.000			fatty green cu...	3.000RT: 9.518D
9.708	600.000			don't know	3.000RT: 9.708D
10.773	600.000			fatty cardboard	2.000RT: 10.773D
10.873	1600.000			vomit	3.000RT: 10.873D
11.088	1600.000			floral	1.000RT: 11.088D
11.208	1600.000			don't know	1.000RT: 11.208D

A callout box labeled "Copiar y pegar" (Copy and paste) points to the 'Hexanoic acid, ethyl ester' entry in the ODI Description table, which is highlighted in orange in the original image.

Aroma Office 2D

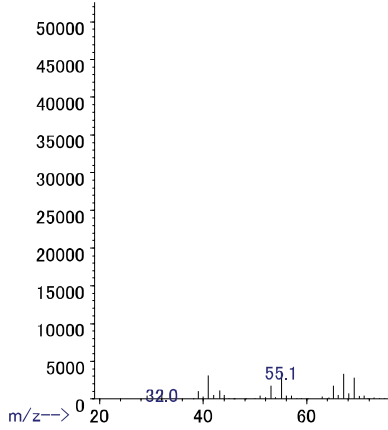
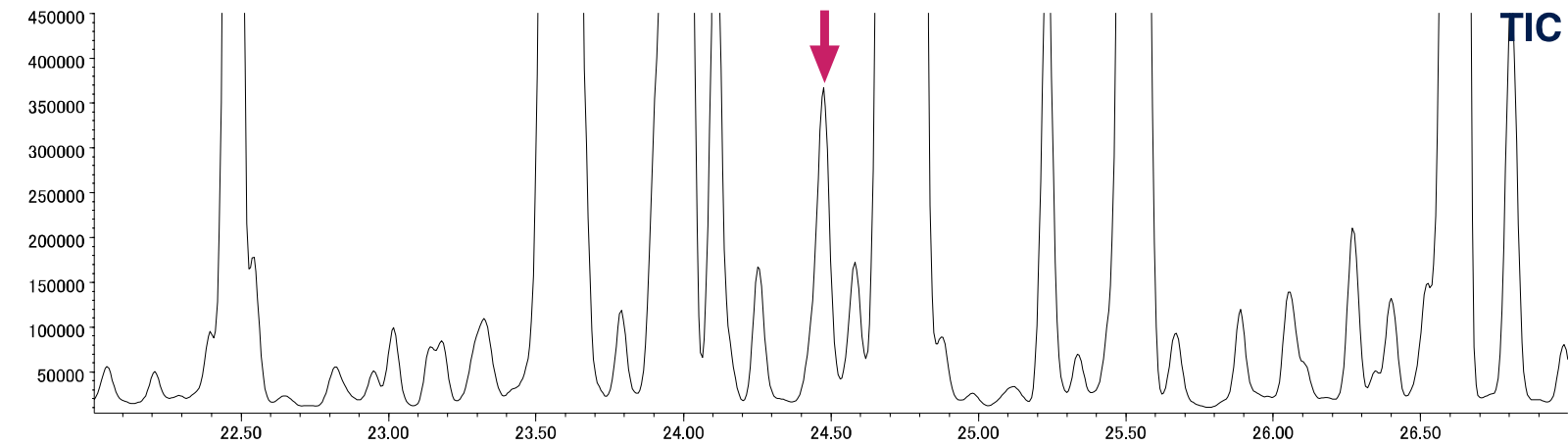
- Aroma Office es una completa base de datos para la identificación de compuestos aromáticos.
- La identificación se realiza empleando el Espectro de Masas y el Índice de Retención (RI)
 - RI > 10000 compuestos
 - Espectro de MS > 116.000 compuestos

¿Por qué el RI?

- El tiempo de retención de un compuesto depende en gran medida de diversos parámetros cromatográficos (tipo de columna, presión de cabeza, temperatura, programa del horno, tipo de gas, etc.)
- No es posible comparar los tiempos de retención de distintos instrumentos y laboratorios.
- Utilizar índices de retención en lugar de tiempos de retención
- Compensar parámetros variables y eliminar escalas y unidades

Aroma Office 2D

Identificación por MS + RI



Lib-Result(AromaOffice 2D)

Search Result | Capture List

Peak Info RT : 24.475 RI : 1722 Area : ** Area% : **

Hit	RI-Diff	Name	RI	MW	Formula	CASNo	Library	Character
1	94	.alpha.-Gurjunene \$\$ 1H-Cycloprop[e]azulene, 1	0	204	C15H24	000489-40-7	WILEY275.L	<input type="checkbox"/>
2	94	VALENCENE	0	204	C15H24		WILEY275.L	<input type="checkbox"/>
3	93	0,10,11,11-TETRAMETHYL-TRICYCLO[6.3.0.1(2	0	204	C15H24	000489-39-4	WILEY275.L	<input type="checkbox"/>
4	93	.delta.-Cadinene \$\$ Naphthalene, 1,2,3,5,6,8a-h	0	204	C15H24	000483-76-1	WILEY275.L	<input type="checkbox"/>
5	93	EPIZONAREN \$\$ Naphthalene, 1,2,3,7,8,8a-hex	0	204	C15H24	041702-63-0	WILEY275.L	<input type="checkbox"/>
6	93	.alpha.-Elemene \$\$ Cyclohexene, 6-ethenyl-6-m	0	204	C15H24	005951-67-7	WILEY275.L	<input type="checkbox"/>
7	93	Valencene \$\$ Naphthalene, 1,2,3,5,6,7,8,8a-oct	0	204	C15H24	004630-07-3	WILEY275.L	<input type="checkbox"/>

Navigation buttons: << >> Option Add Entry Edit Entry Capture Merge Detail U-DB Ent AromaSearch Aroma-DB Close

Aroma Office 2D

Бúsqueda por aroma

The screenshot displays the Aroma Office 2D software interface. The window title is "AromaOffice 2D". The main area is titled "Aroma Office 2D Comprehensive Software for Aroma Analysis". On the left, there are three search categories: "Aroma Compound 1D", "Aroma Compound 2D", and "Odour Character". The "Odour Character" category is selected. The search criteria section includes fields for Name, CAS No (3658-80-8), Formula, and Character, each with "And" and "Not" options. A "類似スペル検索" (Similar Spelling Search) button is present. Below the criteria, there are "Free Word" and "Column" fields, and a "RI" field set to "15". A "検索" (Search) button and a "初期化" (Reset) button are also visible. The search results section shows "検索件数: 54" (Search Results: 54) and a table of results. A central image of an onion is shown, with red lines indicating its association with the search results. The table lists the following results:

Character	Name
<input type="checkbox"/> 0: onion	
<input type="checkbox"/> 0: onion soup	
<input type="checkbox"/> 0: onion-like	
<input type="checkbox"/> 0: over-ripened cheese	
<input type="checkbox"/> 0: potato	
<input type="checkbox"/> 0: pungent sulfur	
<input type="checkbox"/> 0: putrid	
<input type="checkbox"/> 0: roasty	

At the bottom, there are buttons for "検索条件に追加" (Add to Search Criteria) and "検索" (Search).

¿PREGUNTAS?

