



使用高解析 GC-MS 設備分析芳香類應用

高解析度的 Pegasus™ 及 ChromaTOF™ 光譜系統

市面上，普遍使用 SIM 或 Scan 類型的 GC-MS 系統，以層析光譜與圖庫比對的方式來解析及定義分析物，分析出來的結果，以 AMDIS 這類型的重疊解析(deconvolution)軟體轉換出來；然而，當分析複雜性或具干擾性材質樣品，特別是像一些食品或芳香類分析，時常會出現波峰包覆(coelution)現象。

Pegasus™ 氣相層析飛行式時間質譜儀(GC Time of Flight Mass Spectrometer)是一套獨特整合所有優點的 GC-MS 系統。**Pegasus** 所使用的 **ChromaTOF™** 軟體，其四維(four dimensions)功能，不但是其他 GC-MS 系統無法做到，並且能讓使用的化學專家們對儀器分析結果，提高更多的信心。四維(four dimensions)功能如下：

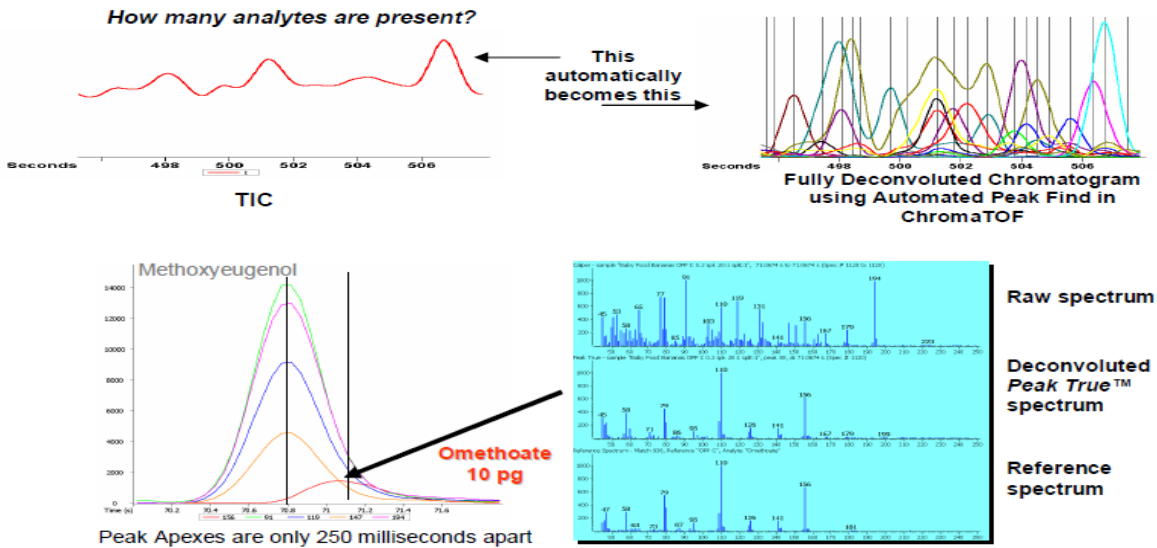
1. 第一維(1st Dimension) GC 分離以 TOFMS 偵測
2. 第二維(2nd Dimension) GC 分離使用包羅萬象的 GCXGC-TOFMS 偵測
3. 全自動波峰辨識(Peak Find™)及重疊解析(Deconvolution)功能軟體整合
4. 質譜分析物辨識

TOFMS 所特別賦與的技術

Pegasus 是一部獨特的**快速掃描(fast scan)**飛行式時間質譜技術，每秒 500 次全範圍掃描速率(500 scans/sec)，可提供層析圖中由每個光點所形成的完整光譜資料，完全不需要使用 SIM 快速掃描技術，就可將所有得到的光譜及離子都完整的呈現出來，也不會像 Quadrupoles 技術，無法從圖譜中自動重疊解析(Deconvolution)並且辨識出包覆(coelution)的光譜。

高效能的重疊解析及自動波峰辨識

ChromaTOF 是一套簡單操作的強大整合專業軟體，自動重疊解析(Deconvolution)及自動波峰辨識(Peak Find)功能，是需要有 TOFMS 系統配合，才能達到的效果。使用過的客戶都說，他們可以在 Pegasus 這套系統中發現超過 25% 的重要分析物，是在其他 GC-MS 系統中所沒有被發現的，波峰包覆 (coelution) 的分析物都能被自動的找到、重疊解析 (Deconvolution)、顯示出來並且加以辨識。其高效能解析是在 TOF 系統的連續光譜產生中，快速掃描並辨識出明確的波峰。

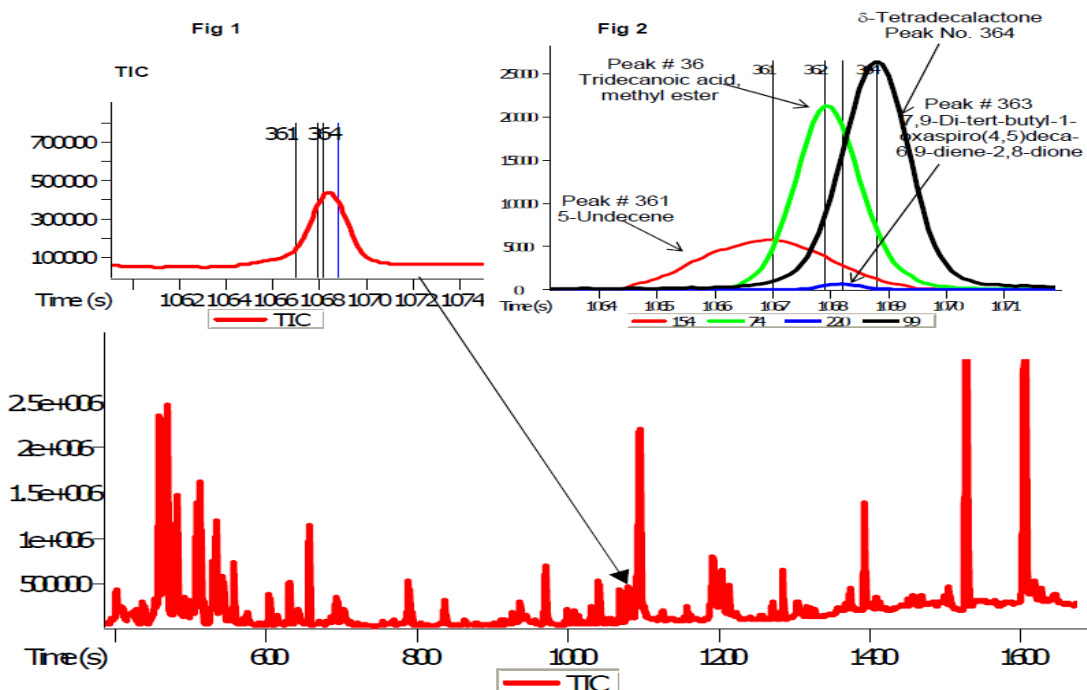


範例說明

奶油起司(cream cheese)中的內酯(lactone)分析，以波峰重疊解析(Deconvolution)功能，可準確的將波峰面積測定出來。

食品分析中，常見芳香化合物有波峰包覆(coelution)的情形發生，通常主要的芳香化合物，即使在最理想的層析條件下，波峰頂端也只可分開出約小於 1 秒的寬度。市售的奶油起司(cream cheese)以 GC-TOFMS 分析，可以在 Fig 1 中看到，以 ChromaTOF 的自動波峰辨識(Peak Find)功能，可清楚的看出有四個化合物存在於總層析圖(TIC)中的某部份位置，ChromaTOF 的自動重疊解析(Deconvolution)功能，將這四個化合物詳細的辨識出來，請見 Fig 2；可以看出來，這些被包覆住的四個芳香化合物出現在短短的 3 秒內。

能夠擁有自動重疊解析(Deconvolution)及自動波峰辨識(Peak Find)的特殊功能，必須具備：1) Pegasus 提供高掃描速率，2) TOF 產生連續性光譜，3) ChromaTOF 專業軟體的優勢。



包羅萬象的高解析度 GCXGC 系統

包羅萬象的 GCXGC 系統(請別與 heart-cutting 混淆)可提供客戶另一種高解析圖譜的方法選擇，去強化增加波峰數量；以不同靜相管柱(column)相連接成一串，所呈現出來的垂直式二維層析分離圖，可提供更多數量的波峰。每個波峰皆以二個滯留離子時間(retention ion time)定義出來；包羅萬象的 GCXGC 系統與 Pegasus 系統整合，將可成爲一套自動化程序設備。Pegasus 爲一個單位質量分析的 GC-MS 系統，與包羅萬象的 GCXGC 系統搭配，可輕鬆並快速分析至微秒(millisecond)的波峰寬度。

範例說明

大海撈針式的找尋單一化合物；薄荷油(Peppermint Oil)中的清涼劑 WS-3

在芳香化學中，想從複雜性層析圖內找尋一種芳香劑，勢必會面臨到挑戰；即使是使用最佳的重疊解析軟體，找到的波峰數量將是一大問題。在 Fig 1 中所看到的薄荷油 GC-MS 層析圖，是一個高度複雜性、大量干擾分析物相互離子分享，使目標分析物質不易被發現。Fig 2、Fig 3 爲 GCXGC-TOFMS 以相同樣品分析，只篩選出質量數 211 的二維層析圖。可以看出，在第一維(X 軸)展現出來的干擾物下，無法準確的定量出 WS-3，但是從第二維(Y 軸)層析圖中看到，WS-3 順利地從干擾分析物中移開，可以清楚、準確的辨識並且非常容易的定量出來。

WS-3 在歐洲、日本及其他國家禁止使用。

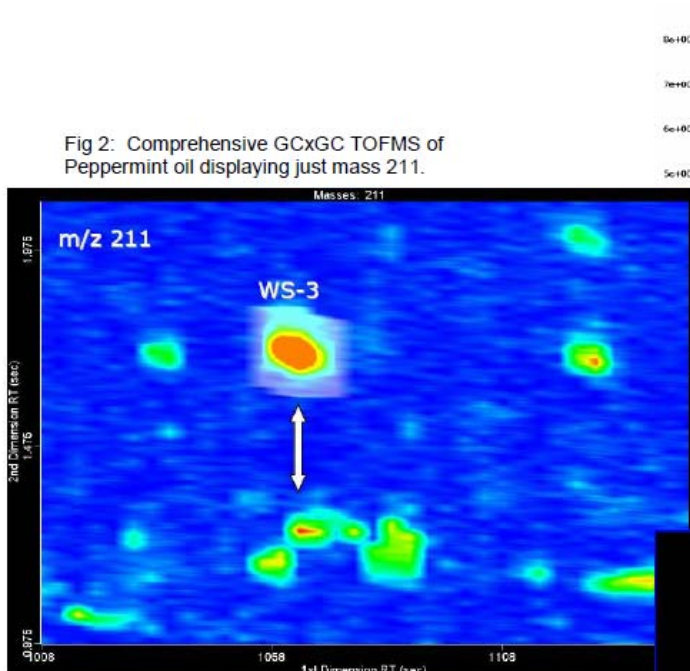


Fig 2: Comprehensive GCxGC TOFMS of Peppermint oil displaying just mass 211.

- X-axis represents first dimension t_R while y-axis represent second dimension t_R
- Peak intensity is represented on a color scale with blue representing baseline and red representing the most intense peaks.

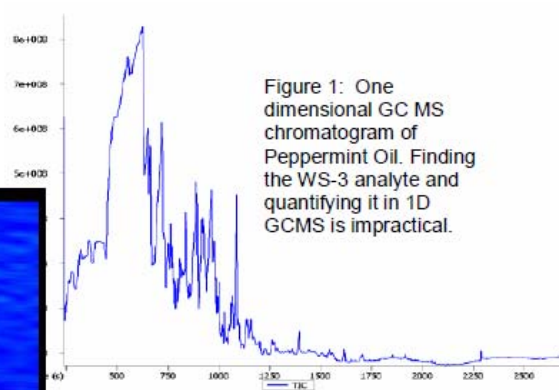


Figure 1: One dimensional GC MS chromatogram of Peppermint Oil. Finding the WS-3 analyte and quantifying it in 1D GCMS is impractical.

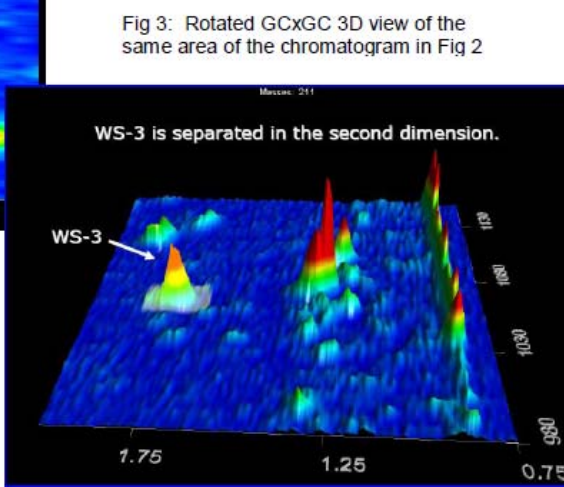
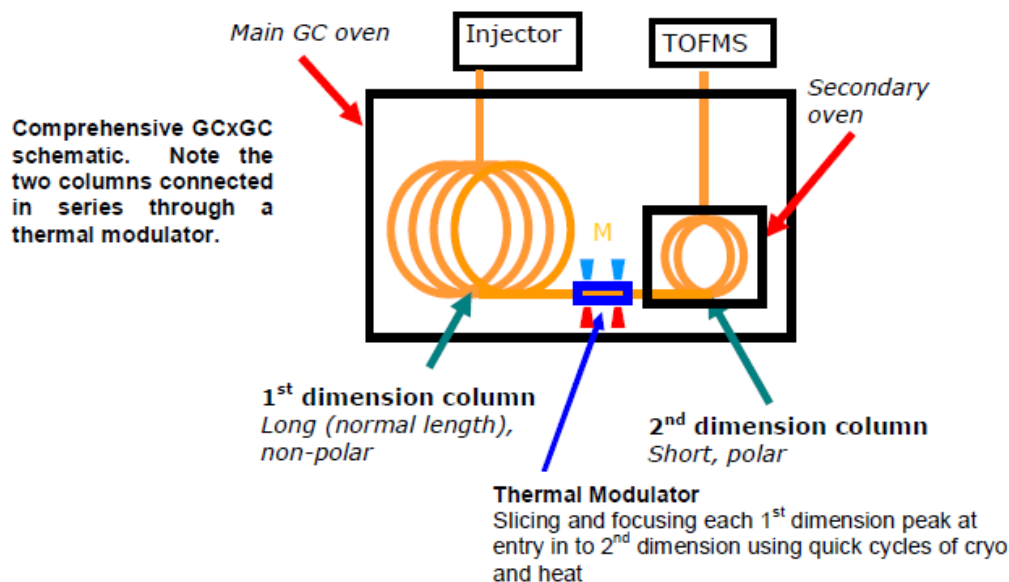


Fig 3: Rotated GCxGC 3D view of the same area of the chromatogram in Fig 2

賦與特別技術的 GCXGC 系統，對於複雜性物質分離，充分地使波峰數量增加；所有光譜圖以垂直式的技術分離開來。包羅萬象的 GCXGC 系統所使用的第二維光譜解析，是利用二種不同靜相管柱(例如：極性及非極性)進行單一分析。LECO 使用的調節器(Modulator)裝置在二種管柱之間，確保所有從第一支管柱流出的分析物質準確的集中再次加熱釋放至第二支管柱。

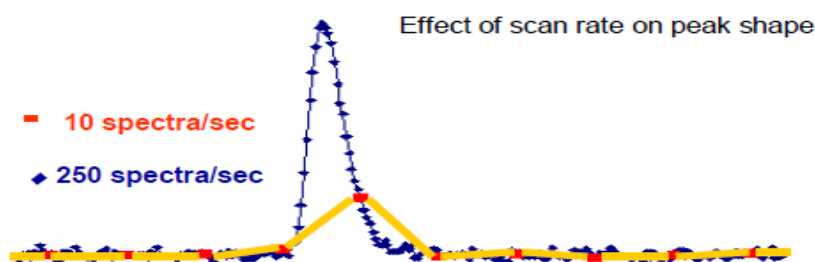


掃描速率將是決定高解析分析的關鍵因素

Pegasus 的絕佳性能，可直接地產生出最靠近波峰的光譜掃描，得到極高的解析度。專家們認為，如需定義出理想的波峰形狀，其靠近波峰的光譜掃描速率不可低於 20 scans/sec，也就是說，如掃描速率大於 40 scans/sec，大約可得到 0.5 秒的波峰寬度，一般 Quadrupole MS 系統，最高的光譜掃描速率都低於 20 scans/sec，只有 GC-TOFMS 才能有這種優勢。

典型化合物的波峰寬度大約數秒(比快速 GC 及 GCXGC 光譜效果差)，複雜性的層析圖通常可發現，有包覆的波峰頂端也只可分開出約小於 1 秒的寬度。一般光譜掃描速率需超過 30 scans/sec 或 50 scans/sec 以上才有能力將包覆波峰分離開來，包羅萬象的 GCXGC 設備光譜掃描速率超過 100 scans/sec，產生的波峰寬度一般都低於 0.25 秒，只有 GC-TOFMS 可以做的到。

Pegasus 所使用的 ChromaTOF 軟體，很容易就可以達到上述的狹窄波峰並且處理包覆的波峰分離，因為，Pegasus 的光譜掃描速率可達 500 scans/sec !



一次同時找出目標分析物及未知物

ChromaTOF 軟體的全範圍光譜掃描功能，將每個掃描出來的資料完整定義，一次就可同時找出目標分析物及未知物。下面所舉例圖可看到，左邊表格是使用**比對**功能，把二個樣品之間的已知物找出來，右邊表格則是顯示出所有未知物。

Peak #	R.T. (s)	Quantification	Type	Group	Match
14	100.701	Unknown 1	Match	Unknowns	914
12	127.718	Unknown 2	Match	Unknowns	926
3	138.9	Nitrate ester 1	Match	Nitrate esters	998
4	141.999	Toluene	Match	VOCs	995
6	175.941	Siloxane 1	Match	Siloxanes	972
7	209.936	Nitrate ester 2	Out of Tolerance	Nitrate esters	996
8	212.362	Styrene	Match	VOCs	930
10	247.626	Benzaldehyde	Match	Minor diagnostics	979
11	248.324	Isocyanatobenzene	Match	Minor diagnostics	954
13	258.807	Phenol	Match	Minor diagnostics	959
14	271.198	Siloxane 2	Match	Siloxanes	999
17	315.217	C2-Styrene 1	Match	VOCs	967
18	319.111	C2-Styrene 2	Not Found	VOCs	934
21	346.467	Nitroacetaldehyde	Match	Nitrate esters	702
22	348.264	Siloxane 3	Match	Siloxanes	927
24	358.747	3-Methylbenzofuran	Match	Minor diagnostics	922
26	366.729	Benzylidenebenzaldehyde	Match	Minor diagnostics	933
29	396.893	Nitroacetone	Match	Minor diagnostics	961
30	402.777	Nitrate ester 3	Match	Nitrate esters	1000
31	404.175	Unknown nitrogen aromatic 1	Match	Unknowns	882
32	409.572	Nitrate ester 4	Match	Nitrate esters	1000
35	412.801	3-Phenyl-2-propenoyl chloride	Match	Minor diagnostics	752
40	424.342	Nitrate ester 4.5	Match	Nitrate esters	942
41	426.738	Nitroglycerin	Match	Nitrate esters	992
50	462.633	Siloxane 4	Match	Siloxanes	969
55	527.277	Butyric acid ester	Out of Tolerance	Minor diagnostics	814
56	535.354	Dichlorobenzene	Match	Major diagnostics	995
58	552.326	Phenacetone	Match	Minor diagnostics	858
59	553.336	Siloxane 5	Match	Siloxanes	778
59	579.504	Phenazine	Match	Minor diagnostics	987
60	591.279	Dichloroformamide	Match	Minor diagnostics	989
61	602.257	Acridine	Match	Minor diagnostics	949
63	605.752	Siloxane 6	Match	Siloxanes	938
65	610.444	N-nitrosocarbazole	Match	Minor diagnostics	917
66	627.916	Ethyl Gallate	Match	Major diagnostics	882
72	645.698	Unknown nitrogen aromatic 2	Match	Unknowns	956
73	649.452	o-Nitrodiphenylamine	Out of Tolerance	Major diagnostics	922
74	652.676	Siloxane 7	Match	Siloxanes	874
75	725.06	p-Nitrodiphenylamine	Out of Tolerance	Major diagnostics	906
86	878.218	p,p'-Dinitrodiphenylamine	Out of Tolerance	Major diagnostics	991

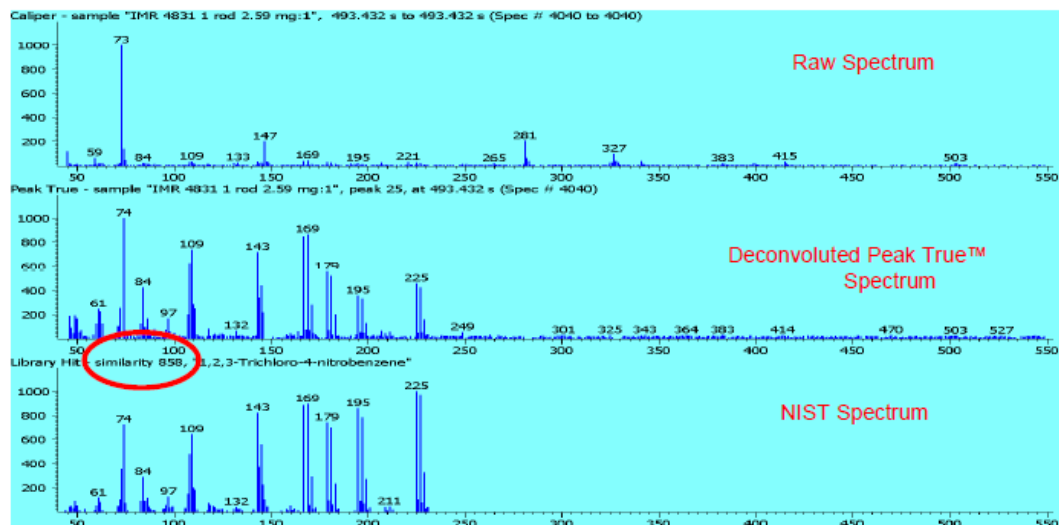
Peak #	R.T. (s)	Name	Type	Similarity	Quant Masses	Area
5	149.860	Benzene, 1-fluoro-2-methyl-	Unknown	927	1.00	95852
9	214.479	Butyrolactone	Unknown	955	86	104046
12	233.713	Urea, (phenylmethyl-)	Unknown	790	77	82941
15	276.18	Nitroglycerin	Unknown	988	46	373286
16	302.757	Acetophenone	Unknown	962	105	138045
19	334.187	1,3-Propanediol, 2-methyl-2-[(tributoxy)methyl], dinitrate (ester)	Unknown	973	46	221750
20	336.094	Phenol, 2-nitro-	Unknown	940	139	27290
23	348.094	Acetic acid, phenylmethyl ester	Unknown	742	138	51732
25	363.050	Naphthalene (page 486 in BAW part 2)	Unknown	873	138	45066
27	367.234	Cyclopentane(Thiophen)	Unknown	949	134	49491
28	380.413	Benzothiazole	Unknown	882	125	26190
29	406.97	5-Indoleone, 7-methyl-, (E)-	Unknown	767	69	254832
34	412.502	1-Hexanene, Nonatyl-	Unknown	870	72	30381
35	413.26	3H-Indene, 1-ethylidene-	Unknown	786	141	35074
37	413.659	Benzonitrile, N-ethyl-	Unknown	894	108	127823
38	420.948	Benzocyclohexatriene	Unknown	768	141	15462
39	423.943	Unknown 1	Unknown	933	89	28210
42	433.627	3-Cyclohexene-1-methanol, 3,3,4-trimethyl-	Unknown	826	93	26672
43	441.814	Benzoic acid, butyl ester	Unknown	878	105	34353
44	443.412	Propionic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester	Unknown	808	71	99027
45	445.209	Benzene, 2-methyl-4-nitro-3-nitroso-	Unknown	801	89	24188
46	447.006	Biphenyl	Unknown	945	154	32570
47	471.866	Benzene, 2-methyl-1,3-dinitro-	Unknown	922	165	126452
48	487.242	Benzene, 2-methyl-1,4-dinitro-	Unknown	872	165	33643
49	490.237	m-Nitrobenzyl ester	Unknown	819	63	80349
51	490.322	Benzene, 1-methyl-2,3-dinitro-	Unknown	857	135	41231
52	501.419	Benzene, 1-methyl-2,4-dinitro-	Unknown	958	89	3230180
53	519.099	2,4-Dinitrobenzaldehyde	Unknown	924	120	51420
54	522.465	Dimethyl Phthalate	Unknown	930	149	114695
57	539.458	Benzophenone	Unknown	929	105	30300
58	613.750	1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl 2-ethylhexyl ester	Unknown	879	149	167792
59	617.832	5-Cyanaphthalene-2-carboxylic acid, 4-octylphenyl ester	Unknown	852	180	30328
60	620.328	Unknown 2	Unknown	993	152	27291
67	629.627	Benzoic acid, 4-(benzyl(piperimino)methoxy)-, methyl ester	Unknown	734	180	23185
68	623.423	Indomethacin, N-desmethyl-	Unknown	745	180	26791
70	633.307	5-(1,1-Dimethyl-5-oxoethyl)-2-methyl-3H-pyridin-3-carboxylic acid, methyl ester	Unknown	609	180	30679
71*	641.994	Dibutyl phthalate	Unknown	982	149	6859131

強化定量功能

包羅萬象的 GCXGC-TOFMS 改善定量結果，特別是針對被干擾物包覆分享的波峰及相同離子量的分析物，包羅萬象的 GCXGC 系統，可將包覆住的分析物以及爲了離析包覆干擾物質的目標分析物，允許將其層析圖分開來看。

最佳辨識功能 – 真實波峰(Peak True™)

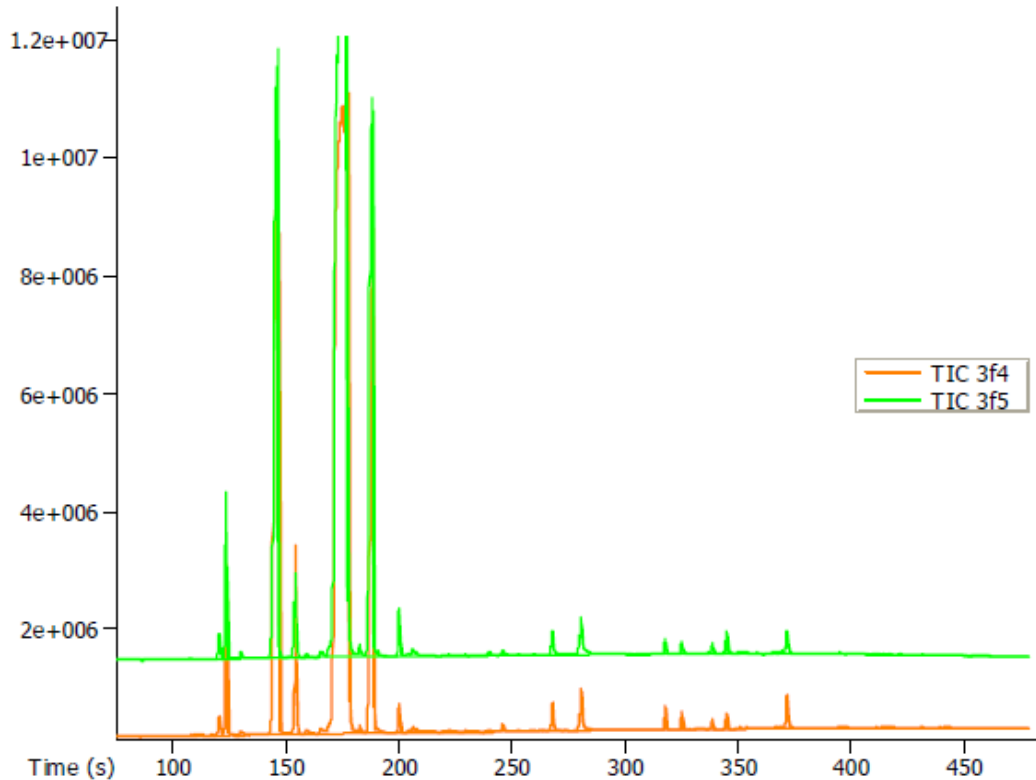
ChromaTOF 軟體不但可以提供高解析度光譜圖，並且還可以**波峰重疊解析**，這就是真實波峰(Peak True™)光譜。所謂真實波峰光譜，事實上是因爲將包覆的離子清楚分離後，與圖庫比對及辨識，可得到更高的準確度。包羅萬象的 GCXGC 系統，對於高複雜性的層析光譜圖，可給予更高的光譜解析度(增多波峰數量)，提高光譜辨識度。



Siloxane ions dominate the raw (caliper) mass spectrum compared to the deconvoluted Peak True spectrum resulting in a high confidence library hit of 850

比對功能可簡單並且快速的進行樣品間比較

ChromaTOF 軟體中的比對功能，是一個獨特的設計，可幫助在食品及芳香應用分析時，簡單並且快速地在分析樣品間看出差異性。比對功能可覆蓋多個層析圖，用來比較出樣品之間，不論是定性或定量方面的差異，下圖所展現的二個覆蓋層析圖，為二種芳香樣品之間的比較。



下列表格為所選擇出的二個分析物不同濃度的比對表。有一個為參考樣品(Reference sample)，TYPE 欄位的顯示分類，可快速的看到該分析物的類別：

- **Match**：表示該分析物符合使用者所定義的濃度
- **Out of Tolerance**：表示該分析物不符合所預期的濃度
- **Contaminant**：表示該分析物在參考樣品中未出現
- **Not Found**：表示該分析物不在參考樣品及分析樣品中出現

Peak #	Name	Type	Analyte Typ	Area	Concentratio	Quantificatio	R.T. (s)	Area %	Unique
	Camphor/New	Not Found	Analyte			Camphor			
20	á-Pinene	Match	Analyte	1287595	109.29	á-Pinene	146.964	83.833	121
45*	Limonene	Out of Tolerance	Analyte	64946	37.43	Limonene	173.914	4.2285	85
76	1-Octanol	Out of Tolerance	Analyte	13383	128.60	1-Octanol	193.514	0.87134	56
87	Decanal	Out of Tolerance	Analyte	3405.3	12.47	Decane	207.914	0.22171	57
87	Decanal	Match	Analyte	57822	98.43	Nonanal	207.914	3.7647	57
87	Decanal	Out of Tolerance	Analyte	104269	406.49	Decanal	207.914	6.7887	57
128	Dodecane	Out of Tolerance	Analyte	4493.2	60.78	Dodecane	251.164	0.29254	57

總結：為何 TOFMS 適合於食品、芳香及香味分析

Pegasus TOFMS 所賦予的特別技術，可提供下列實質上的優點：

- 只要分析一次，就可同時找到目標分析物與未知物。
- 最快速的掃描速率；全範圍 **500 scans/sec** 掃描速率，即使是非常狹窄的波峰寬度，都可以輕易的將波峰重疊解析出來。
- 極佳的動態範圍；寬廣的 **6 階**動態範圍，即使是被覆蓋在大干擾物下的目標分析物，也可被定量及波峰重疊解析出來。
- 連續光譜產生
- 可快速提供高解析度的包羅萬象 **GCXGC** 系統
- 為高分析產量的快速 **GC** 系統

LC TOFMS

LECO Unique™ LC TOFMS 也有上述相似的優點。



Pegasus GC TOFMS



Unique LC TOFMS