

Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών
Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Αέρια Χρωματογραφία-Φασματομετρία Μάζας

ΧΗΜΙΚΟΣ ΙΟΝΙΣΜΟΣ (Θεωρία & Εφαρμογές)

Δρ. Μαρία Αποστολάκη, Καθ/τής Ευριπίδης Στεφάνου

Αέρια Χρωματογραφία - Φασματομετρία μάζας

Gas Chromatography - Mass Spectrometry (*GC-MS*)

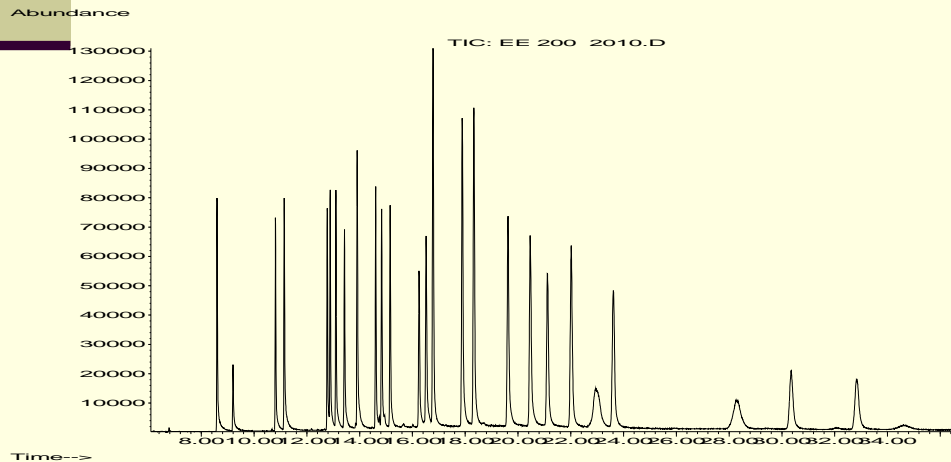
Συνδυασμός δύο σημαντικών αναλυτικών εργαλείων
ποιοτική και ποσοτική σύσταση σύνθετων μιγμάτων



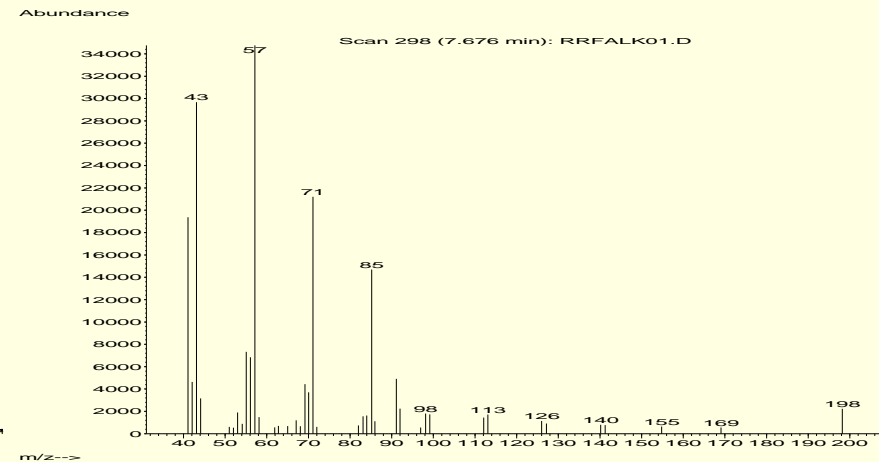
Διαχωρισμός πτητικών και ημι-πτητικών
συστατικών πολύπλοκων δειγμάτων

- Επιβεβαίωση της ταυτότητας των συστατικών
- Προσδιορισμός αγνώστων ενώσεων

χρωματογράφημα

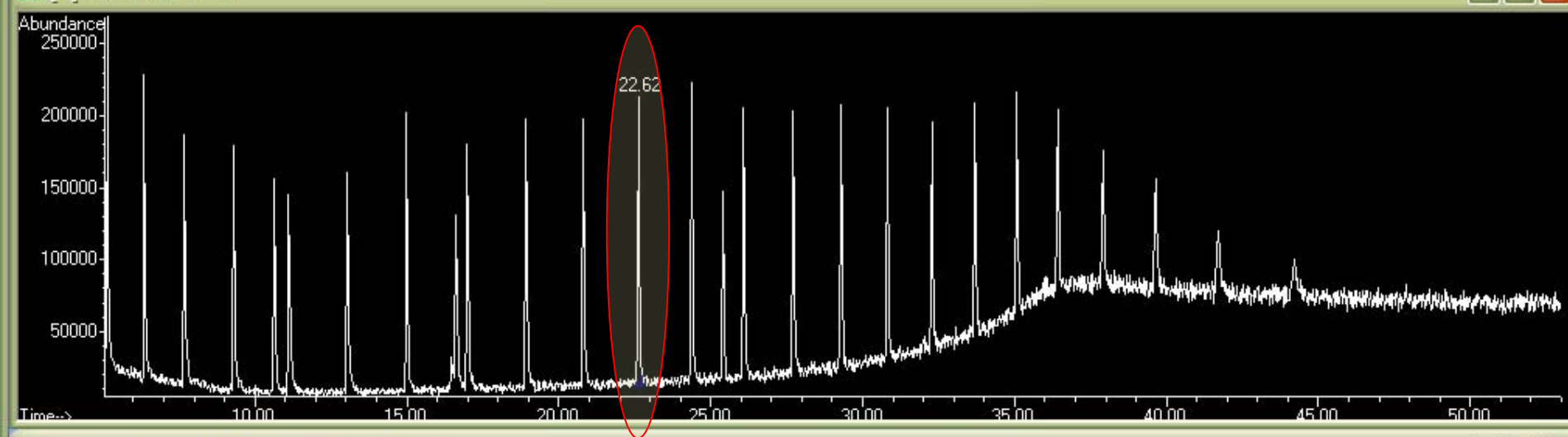


φάσμα μάζας

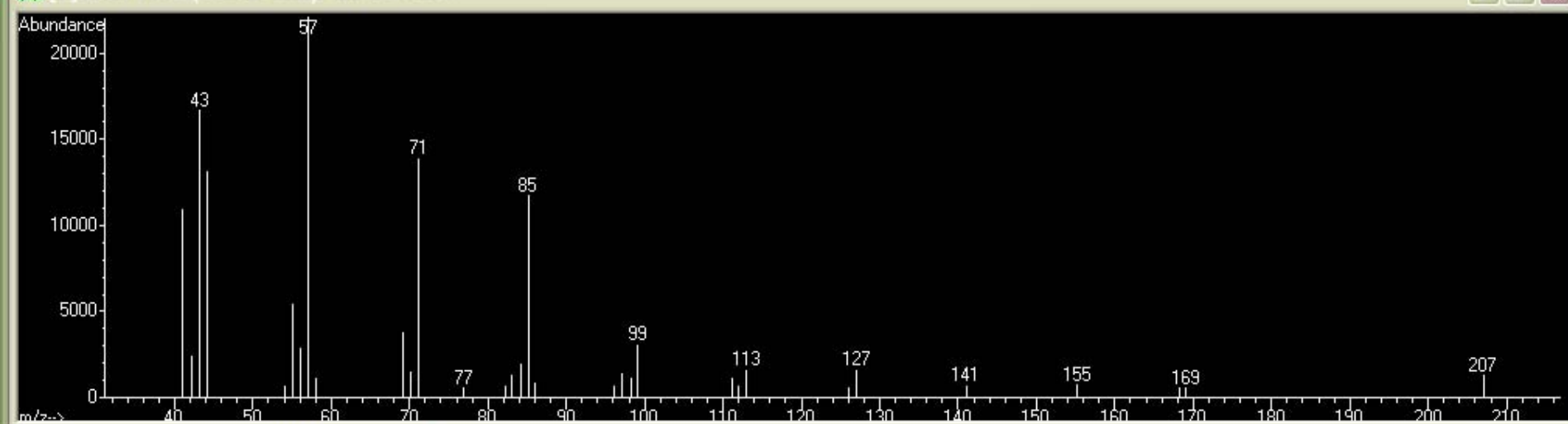




[2] TIC: RRFALK01.D

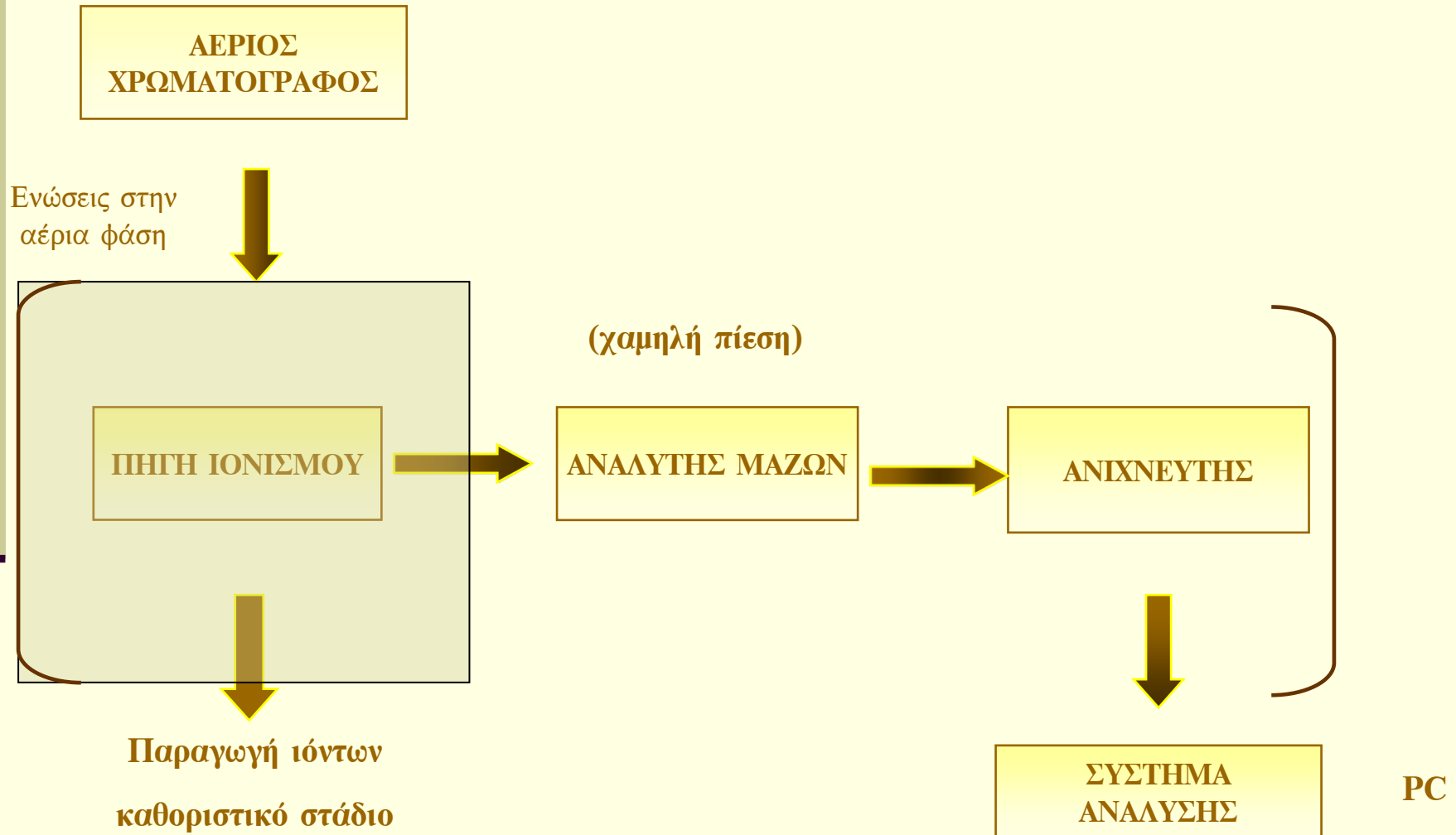


[1] Scan 1994 (22.642 min): RRFALK01.D



Peak R.T. = 22.62 min area = 7410381 height = 201587

ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ-ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ



Πηγές ιονισμού

Σκληρές

(hard ionization sources)

- Προσδίδουν στα μόρια του αναλύτη αρκετή ενέργεια, παραμένουν σε έντονα διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση.
- Η αποδιέγερση περιλαμβάνει επιπλέον σπάσιμο δεσμών και παραγωγή ιοντικών θραυσμάτων



Τα θραύσματα δίνουν χρήσιμες πληροφορίες για τα είδη των δραστικών ομάδων και τη **δομή**



Πηγή Ηλεκτρονικού Ιονισμού (EI)

Μαλακές

(soft ionization sources)

- Προσδίδουν στα μόρια του αναλύτη λίγη ενέργεια προκαλώντας περιορισμένη θραύση
- Το φάσμα μαζών αποτελείται από την κορυφή του μοριακού ιόντος και λίγες μόνο επιπλέον κορυφές.



Ακριβείς πληροφορίες για το **μοριακό βάρος** του αναλύτη

Πηγή Χημικού Ιονισμού (CI)

Χρησιμότητα ηλεκτρονικού και χημικού ιονισμού

Ηλεκτρονικός ιονισμός
(Electron Ionization ή EI)



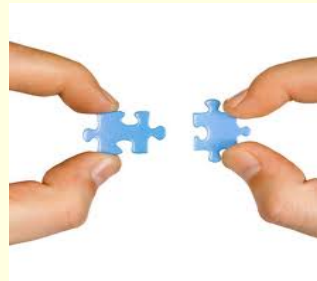
Δομή

Χημικός ιονισμός
(Chemical Ionization ή CI)



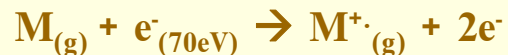
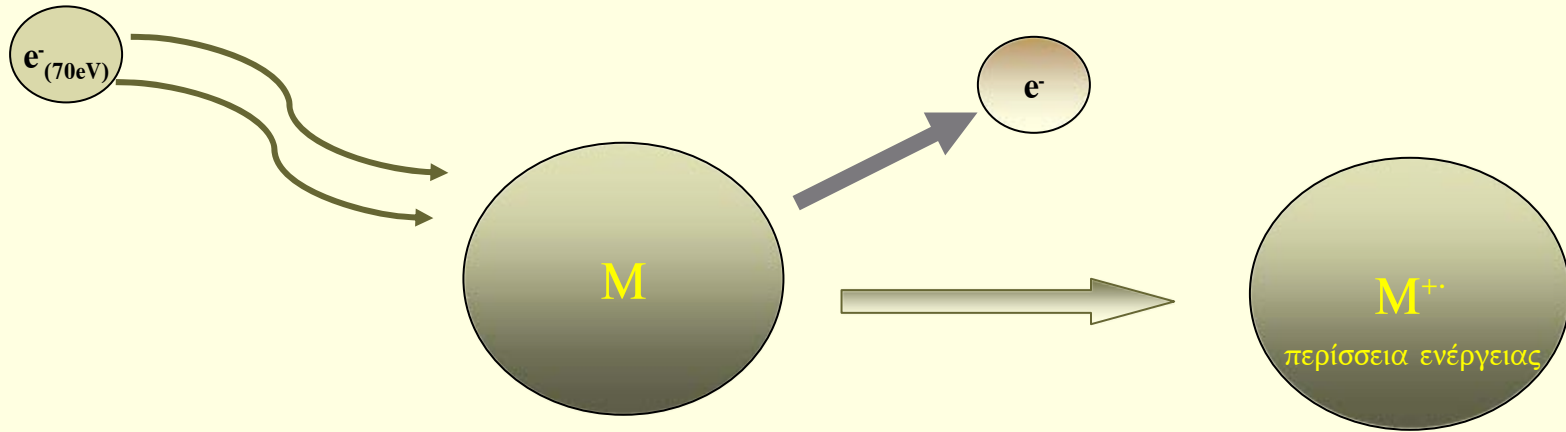
Μοριακό Βάρος

Συμπληρωματικές τεχνικές



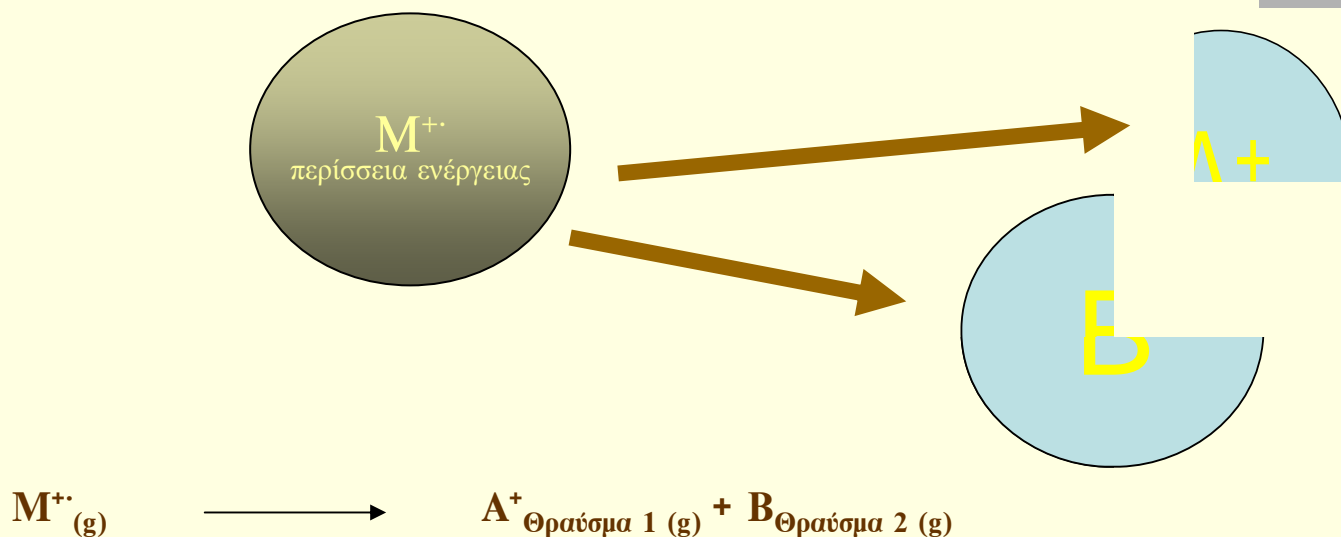
1. Μεγαλύτερη επιλεκτικότητα
2. Υψηλότερη ευαισθησία
3. Διάκριση ισομερών

Ηλεκτρονικός Ιονισμός -«Σκληρός ιονισμός»



- Οι ενέργειες ιονισμού (Ionization energies, IE) για τις περισσότερες οργανικές ενώσεις κυμαίνονται μεταξύ 5-15 eV
- Η ενέργεια των 70 eV είναι πολύ περισσότερη από αυτή που χρειάζεται το μόριο για να ιονιστεί
- Η περίσσεια ενέργειας στο $M^{+\bullet}$ το καθιστά λιγότερο σταθερό

Θραυσματοποίηση του M^+



- Οι πληροφορίες από την θραυσματοποίηση είναι πολύτιμες για τον προσδιορισμό της δομής
- Η γενική χρήση των 70 eV παράγει επαναλήψιμα φάσματα μάζας γεγονός που έχει χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία βιβλιοθηκών φασματικών δεδομένων μαζών
- **Μειονέκτημα:** σε πολλές περιπτώσεις το μοριακό ιόν δεν παρατηρείται καθόλου στο Φάσμα Μάζας!

Μοριακό ιόν - περίσσεια ενέργειας

Η περίσσεια ενέργειας στο μοριακό ιόν το καθιστά ασταθές

Αν το μόριο έπαιρνε λιγότερη ενέργεια (ήπια τεχνική ιονισμού)



μικρότερη θραυσματοποίηση, ευκολότερος προσδιορισμός MB

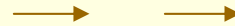
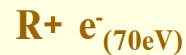
- 1966: οι **Field & Munson** παρατήρησαν ότι όταν κάποια ένωση M βρισκόταν στην πηγή ιονισμού σε υψηλή πίεση, η ένωση σχημάτιζε ιόντα του τύπου $[M+1]^+$

Εισαγωγή ενός αερίου σε πολύ μεγάλη περίσσεια σε σχέση με την ένωσή μας μέσα στην πηγή ιονισμού

Χημικός Ιονισμός

Διμοριακή διαδικασία δύο σταδίων

Στάδιο A: ένα αέριο = «αντιδρόν αέριο» **R** (*Reagent gas*) υφίσταται ηλεκτρονικό ιονισμό σχηματίζοντας ιόντα του τύπου **R⁺**



R⁺

Ηλεκτρονικός Ιονισμός του R

Στάδιο B: τα μόρια του αναλύτη (M) αντιδρούν με τα ιόντα του αντιδρώντος αερίου (R⁺) (*ion-molecule reaction*)



Διμοριακή Διαδικασία

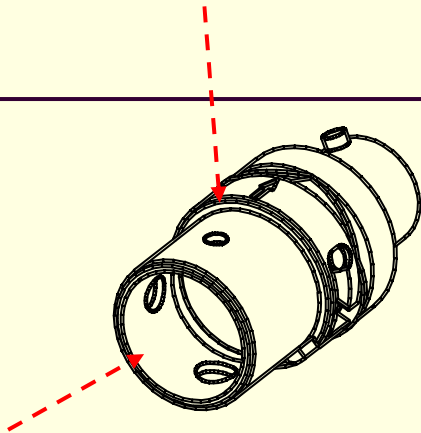
- [M+H]⁺ ■ Πρωτονίων H⁺
- [M+R]⁺ ■ Φορτισμένων ομάδων R⁺
- [M-H]⁺ ■ Υδριδίων H⁻

Positive Chemical Ionization, PCI

- [M]⁻ ■ Ηλεκτρονίων e⁻

Negative Chemical Ionization, NCI

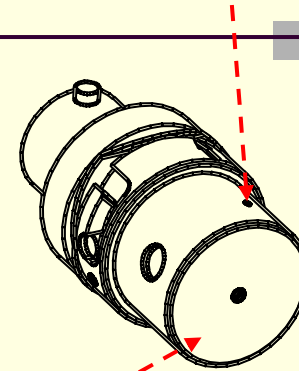
Θάλαμος ιονισμού σε ΕΙ και ΧΙ



Θάλαμος ηλεκτρονικού ιονισμού

10^{-6} - 10^{-5} Torr

Όγκος $\sim 1\text{cm}^3$



Θάλαμος χημικού ιονισμού

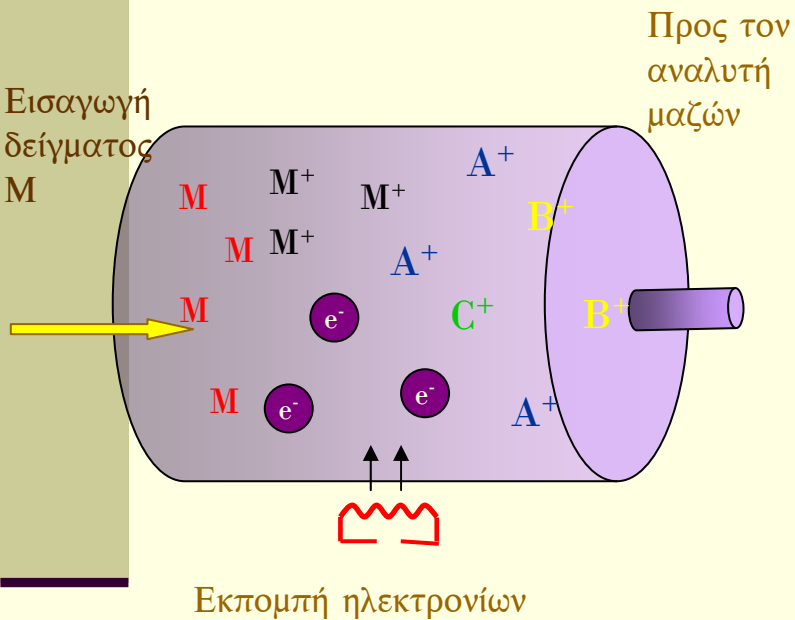
0.1-2 Torr

“κλειστού τύπου”

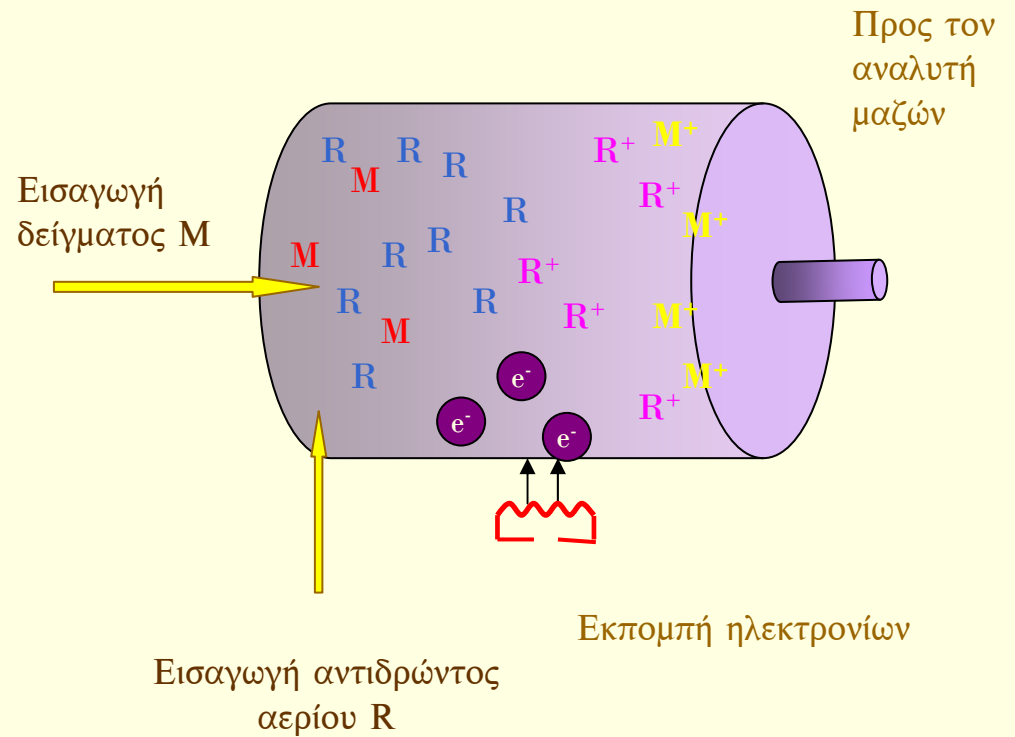
- Μία πηγή χημικού ιονισμού λειτουργεί σε πολύ υψηλότερες πιέσεις σε σύγκριση με την πηγή ηλεκτρονικού ιονισμού.
- Για να επιτευχθεί ικανοποιητικός αριθμός συγκρούσεων των μορίων (M) με τα ιόντα του αντιδρώντος αερίου (R^+) η πίεση μέσα στην πηγή πρέπει να είναι υψηλή.
- Για να αποφευχθεί ο ηλεκτρονικός ιονισμός της ένωσης M, θα πρέπει το αντιδρόν αέριο (R) να βρίσκεται σε υψηλότερη συγκέντρωση.

$$R/M = 10^3-10^4$$

Ηλεκτρονικός - Χημικός ιονισμός



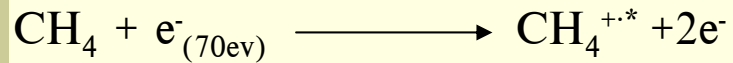
Άμεσος ιονισμός



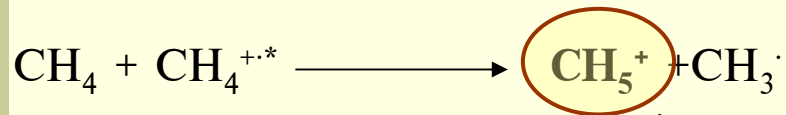
Έμμεσος ιονισμός

Αντιδρώντα αέρια στο θετικό χημικό ιονισμό

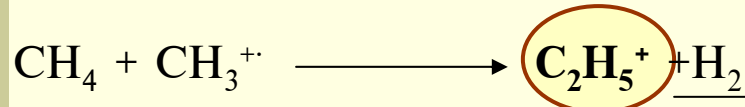
R= Μεθάνιο



Ιονισμός αντιδρώντος αερίου



Σχηματισμός σταθερών ιόντων αντιδρώντος αερίου



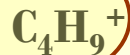
Ιόντα που αντιδρούν με τα
μόρια

R⁺

R=Αμμωνία

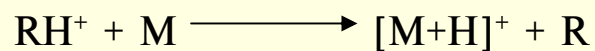


R=Ισοβουτάνιο

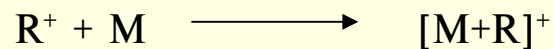


Κύριες διαδικασίες ιονισμού στο θετικό χημικό ιονισμό

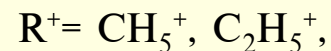
- Μεταφορά πρωτονίου (H^+)



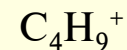
- Αντίδραση προσθήκης



πιο συχνές αντιδράσεις

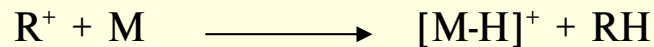


“proton rich” ions

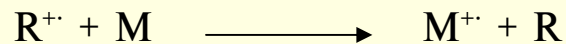


Bronsted οξέα

- Απόσπαση υδριδίου (H^-)



- Ανταλλαγή φορτίου

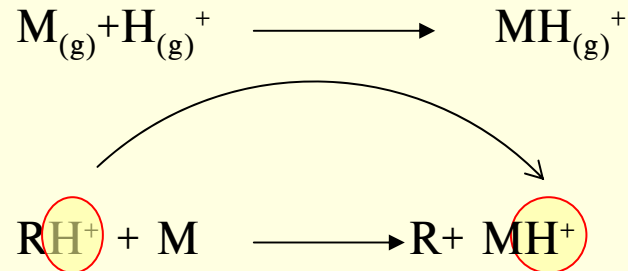


Αντιδρώντα αέρια-Αντιδράσεις

Αντιδρόν αέριο	Ιόντα αντιδρώντος αερίου	Αντιδράσεις	Ψευδομοριακό Ιόν	ΡΑ (kcal/mol)
CH ₄	CH ₅ ⁺ C ₂ H ₅ ⁺	Μεταφορά πρωτονίου Αντίδραση προσθήκης Απόσπαση υδριδίου	[M+H] ⁺ [M+C ₂ H ₅] ⁺ [M-H] ⁺	127
i-C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₉ ⁺	Μεταφορά πρωτονίου Αντίδραση προσθήκης	[M+H] ⁺ [M+C ₄ H ₉] ⁺	195
NH ₃	NH ₄ ⁺	Μεταφορά πρωτονίου Αντίδραση προσθήκης	[M+H] ⁺ [M+NH ₄] ⁺	204

Πρωτονιακή συγγένεια (PA)

- Πρωτονιακή συγγένεια (*Proton Affinity*, PA): η τάση μιας ένωσης στην αέρια φάση να προσλαμβάνει πρωτόνια



- Η μεταφορά πρωτονίου λαμβάνει χώρα μόνο όταν $PA(\text{M}) > PA(\text{R})$

Επιλέγοντας το κατάλληλο αντιδρόν αέριο



1. Μπορούμε να «ελέγξουμε» το βαθμό θραυσματοποίησης
2. Να επιτύχουμε επιλεκτικότητα στα μόρια που ιονίζονται

1. Θραυσματοποίηση και πρωτονιακή συγγένεια

- Οι περισσότερες οργανικές ενώσεις έχουν τιμές PA ~170-230 kcal/mole

PA (CH₄) = 127 kcal/mole



Μεγάλη διαφορά PA(M)-PA(CH₄)

Μεγάλη περίσσεια ενέργειας στο πρωτονιωμένο μοριακό ιόν [M+H]⁺

Σημαντική θραυσματοποίηση

PA (NH₃) = 204 kcal/mole



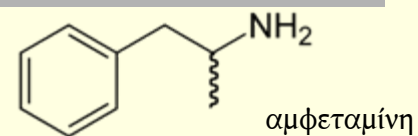
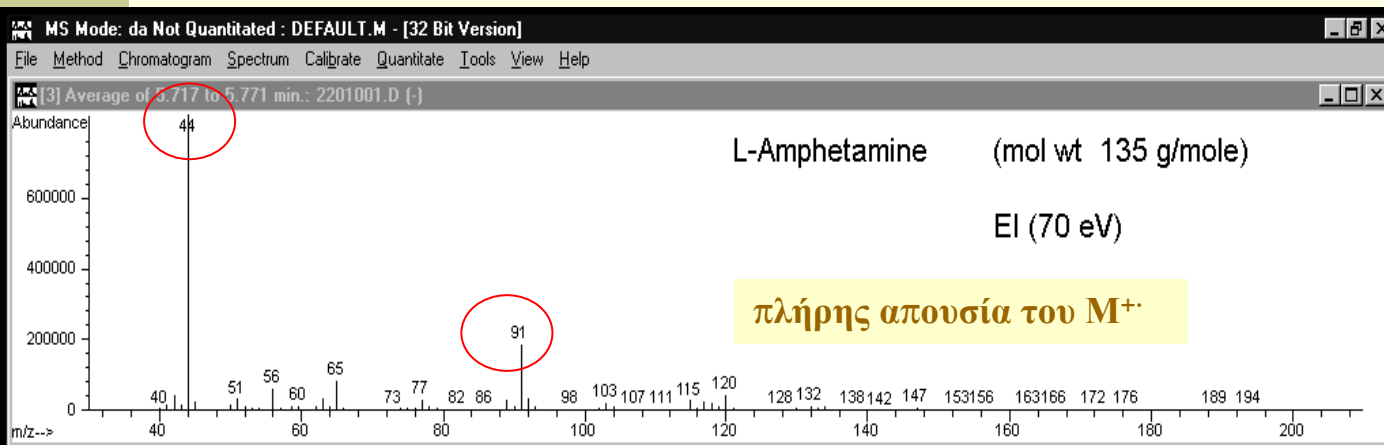
Μικρή διαφορά PA(M)-PA(NH₃)

Μικρή περίσσεια ενέργειας στο πρωτονιωμένο μοριακό ιόν [M+H]⁺

Μικρή θραυσματοποίηση

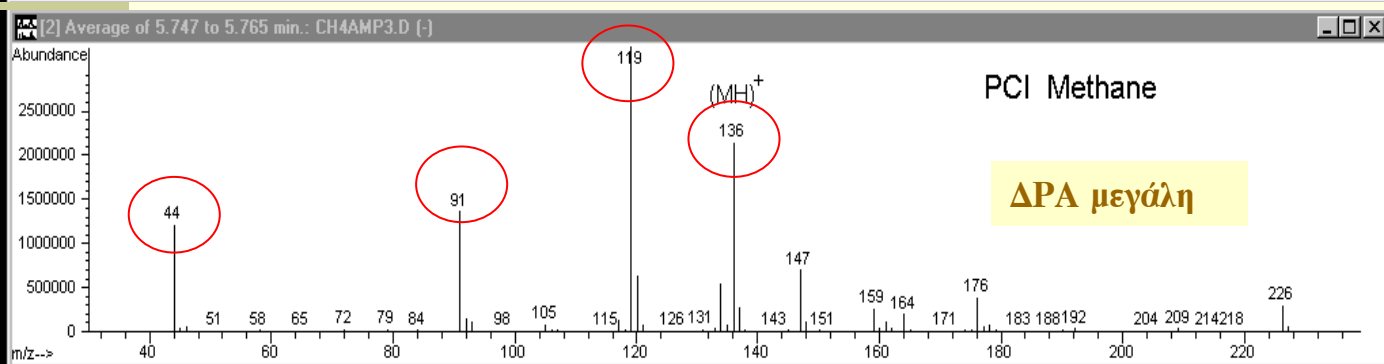
- Η «ηπιότητα» του χημικού ιονισμού εξαρτάται από την πρωτονιακή συγγένεια του αντιδρώντος αερίου και της υπό μελέτη ένωσης

“Μείωση” θραυσματοποίησης από το CH₄ στην NH₃



MW=135

PA >214 kcal/mol

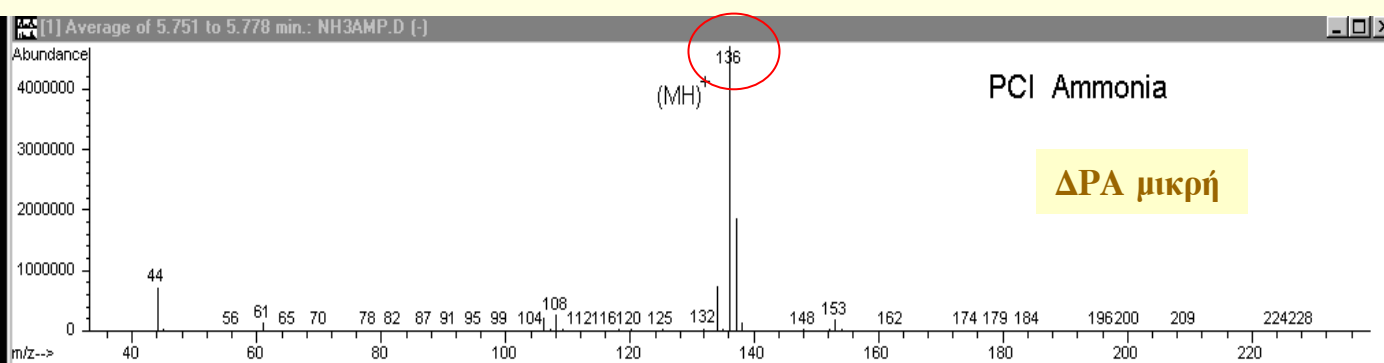


PA (CH₄)=127

PA (αμφ)>214

**Μείωση
θραυσματοποίησης**

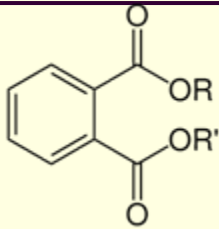
CH₄>C₄H₁₀>NH₃



PA (NH₃)=204

PA (αμφ)>214

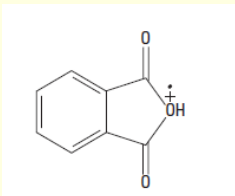
Φθαλικοί εστέρες (Phthalates)



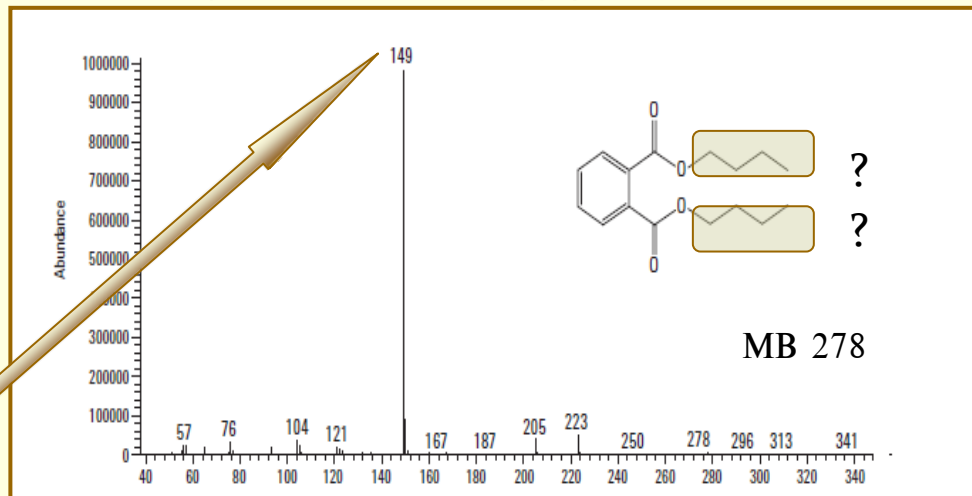
R, R' : αλκυλική ή αρυλική ομάδα

ενδοκρινικοί διαταράκτες
(*endocrine disruptors*)

Για όλους τους φθαλικούς με R, R' : κορεσμένη αλκυλική ομάδα, η πιο άφθονη κορυφή στο ΦΜ σε EI είναι το ιόν με m/z 149



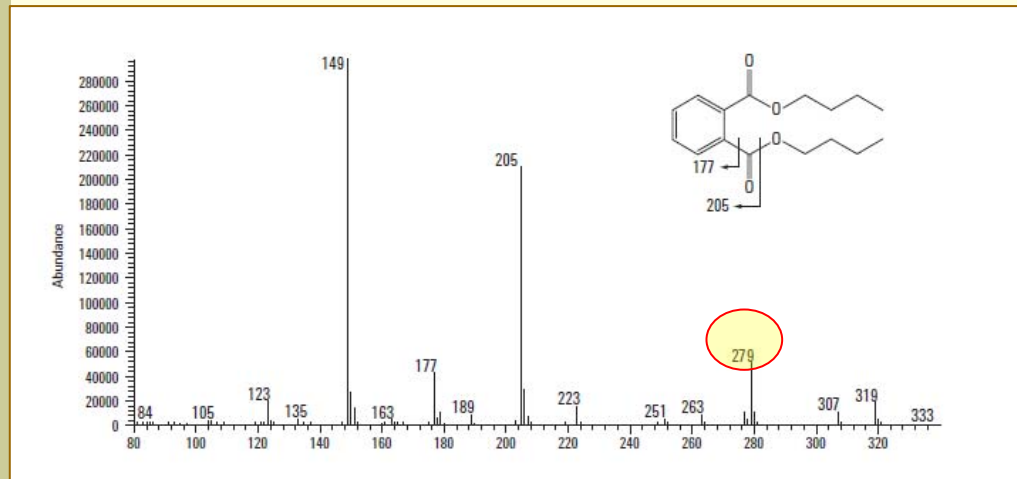
- Διαλκυλικοί ή αλκυλικοί-αρυλικοί εστέρες του φθαλικού οξέος
- Χρησιμοποιούνται κυρίως ως πλαστικοποιητές
- Εκτός από τα πλαστικά είναι συστατικά σε πάρα πολλά είδη καθημερινής χρήσης: καλλυντικά, απορρυπαντικά, οικοδομικά υλικά, χρώματα, μελάνια, κόλλες κ.α.
- Διαφεύγουν από τα πλαστικά γιατί είναι πρόσθετα (δεν συνδέονται χημικά με τα πολυμερή)



Ελάχιστες πληροφορίες για την ταυτότητα του φθαλικού εστέρα

Φθαλικοί εστέρες (Phthalates) σε Χημικό ιονισμό

Με τη χρήση χημικού ιονισμού είναι εφικτή η ταυτοποίηση των φθαλικών εστέρων μέσω του MB



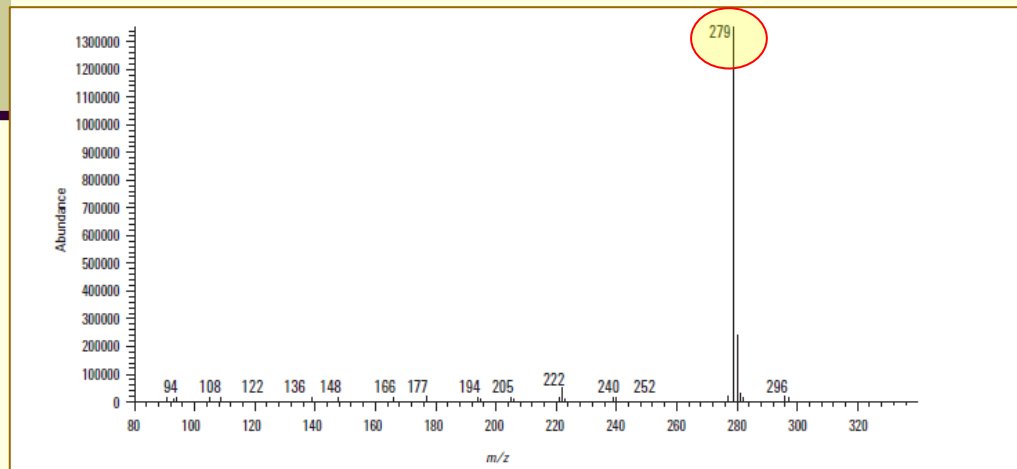
di-n-Butyl Phthalate (MB=278)

Χημικός ιονισμός με **μεθάνιο**:
το $[M+H]^+$ είναι εμφανές αλλά η
θραυσματοποίηση σημαντική
(ΔΡΑ μεγάλη)

Χημικός ιονισμός με **αμμωνία**:
το $[M+H]^+$ το μόνο σημαντικό ιόν
(η θραυσματοποίηση είναι ανύπαρκτη)
(ΔΡΑ μικρή)

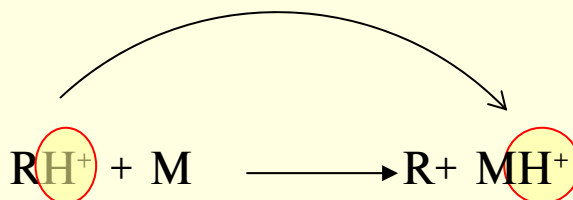


Εφικτή η διαφοροποίηση φθαλικών
διαφορετικού μοριακού βάρους



2. Επιλεκτικότητα-πρωτονιακή συγγένεια

- Με κατάλληλη επιλογή του αντιδρώντος αερίου, μόνο εκείνες οι ενώσεις με PA μεγαλύτερες της PA του αντιδρώντος αερίου θα πρωτονιωθούν.



$$\text{PA}(\text{M}) > \text{PA}(\text{R})$$

- Αν $\text{PA}(\text{M}) < \text{PA}(\text{R})$ τότε η ένωση M δεν πρωτονιώνεται



Η ένωση M δεν εμφανίζεται στο χρωματογράφημα

- Η αμμωνία λόγω της υψηλής πρωτονιακής συγγένειας μπορεί να πρωτονιώσει πολύ μικρό αριθμό οργανικών ενώσεων.

Επιλεκτικότητα - πρωτονιακή συγγένεια

Ένωση	PA (kcal/mole)
Μεθάνιο	127
Αιθάνιο	142
Αιθυλένιο	162
Βρωμομεθάνιο	163
Μεθανόλη	183
Οξεικό οξύ	188
Αιθανόλη	189
Διμεθυλαιθέρας	191
Ισοβουτάνιο	195
Ακετόνη	197
Αμμωνία	204
Διαίθυλ-σουλφίδιο	205
Ανιλίνη	210
Διμέθυλ-φορμαμίδιο	211
Μεθυλαμίνη	214
Τριμεθυλαμίνη	225

PA (M) > 127

Μεταφορά πρωτονίου από το μεθάνιο: σχεδόν σε όλες τις ενώσεις (*universal reagent gas*)

PA (M) > 195

Μεταφορά πρωτονίου από το ισοβουτάνιο: περισσότερο επιλεκτική

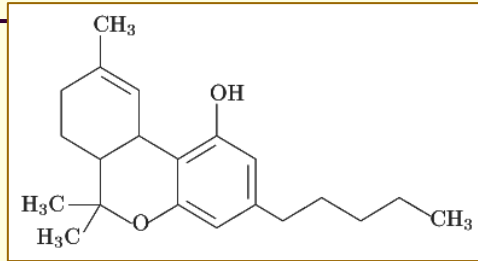
PA (M) > 204

Η πιο επιλεκτική μεταφορά πρωτονίου από την αμμωνία

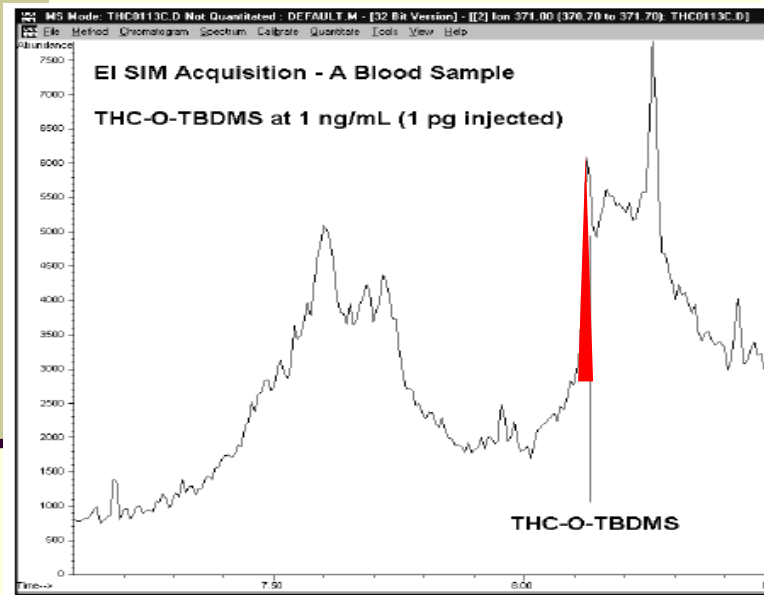
Επιλεκτικός ιονισμός ενώσεων

- Τετραϋδροκανναβινόλη (THC)

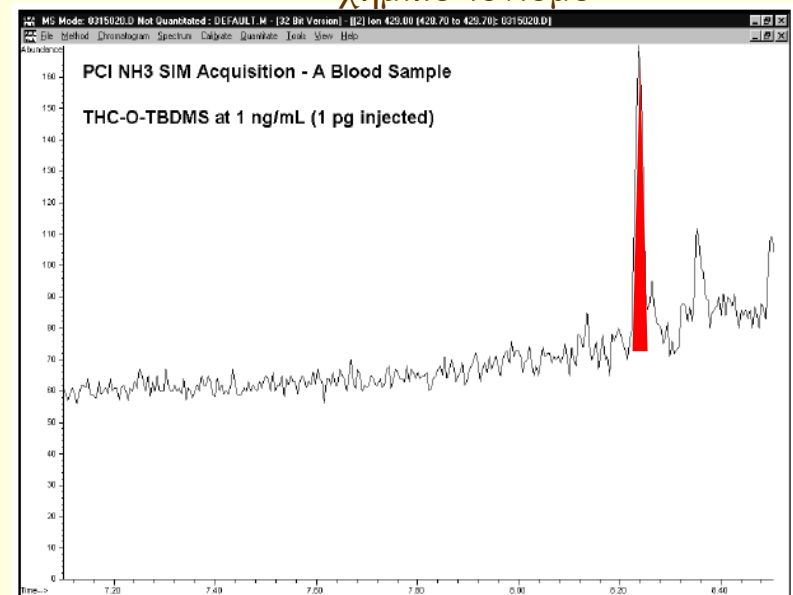
Χρωματογράφημα σε ηλεκτρονικό ιονισμό



Χρωματογράφημα σε αμμωνιακό χημικό ιονισμό



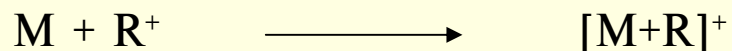
- Δύσκολος ο ποσοτικός προσδιορισμός: βασική γραμμή (baseline) με υψηλή διακύμανση λόγω παρεμποδίσεων



- Σημαντική μείωση θορύβου, η αμμωνία δεν πρωτονιώνει τις παρεμποδίσεις

Αντίδραση προσθήκης

Αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης: σύνδεση ολόκληρου ιόντος του R^+ με το μόριο του αναλύτη



M: πολικά μόρια και εκείνα που μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς H

$[M+R]^+$ ιόντα προσθήκης (**adduct ions**)

Αντίδραση πρωτονίωσης



Αντίδραση προσθήκης

αν $PA(M) \approx PA(R)$

$[M+H]^+$, $[M+R]^+$

αν $PA(M) > PA(R)$

$[M+H]^+$

αν $PA(M) < PA(R)$

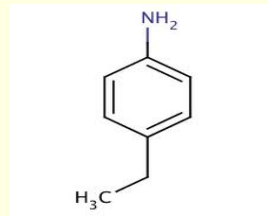
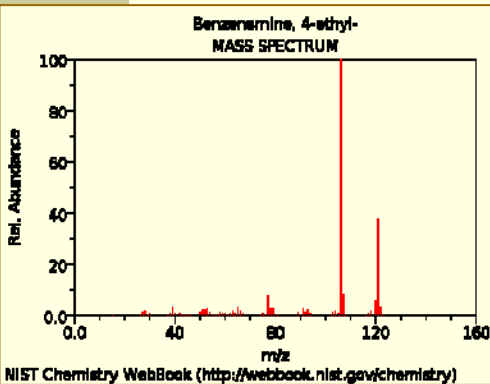
$[M+R]^+$

Εξαρτάται από πίεση και θερμοκρασία

Διάκριση ισομερών με χημικό ιονισμό

Διαφορετική αναλογία των $[M+R]^+$ και $[M+H]^+$ που παρουσιάζουν ισομερείς ενώσεις επιτρέπουν τη διάκρισή τους

- Διαφορετική πρωτονιακή συγγένεια
- Διαφοροποίηση ως προς τις θέσεις των πολικών ομάδων

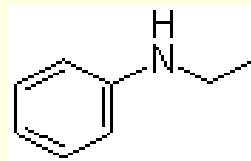
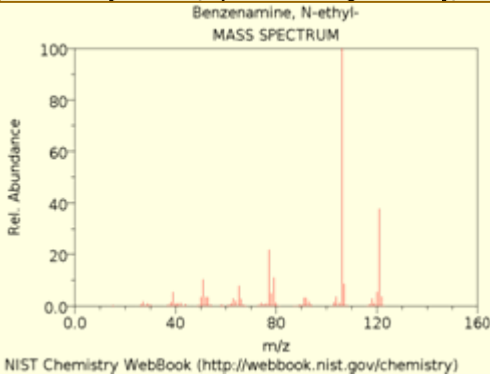


$[M+H]^+$

$[M+NH_4]^+$

p-ethylaniline

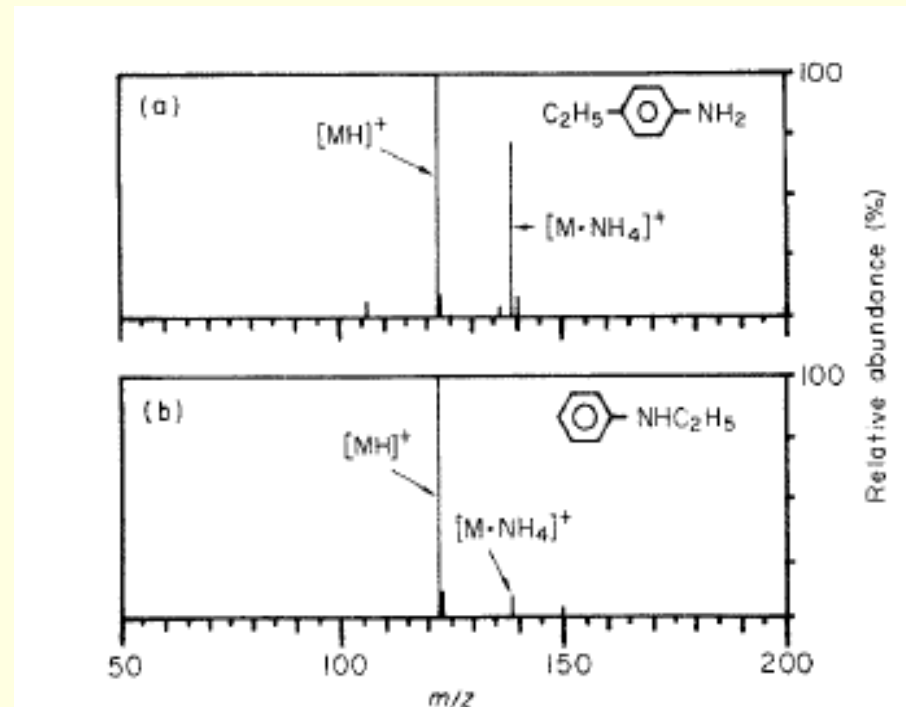
PA = 211,4



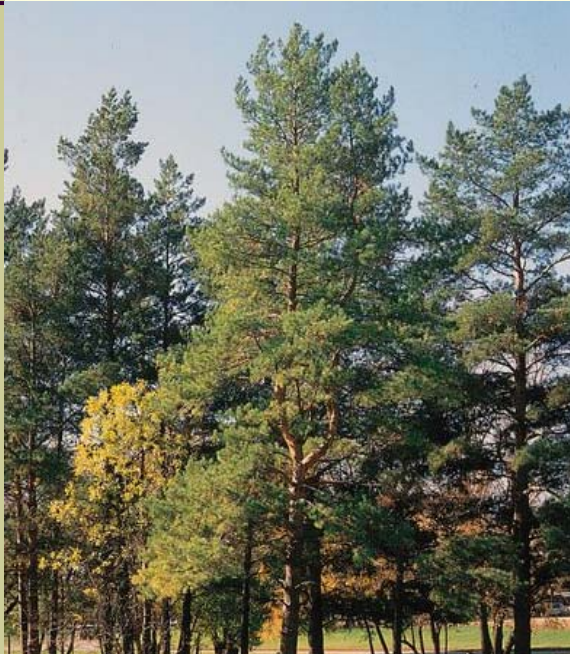
$[M+H]^+$

N-ethylaniline

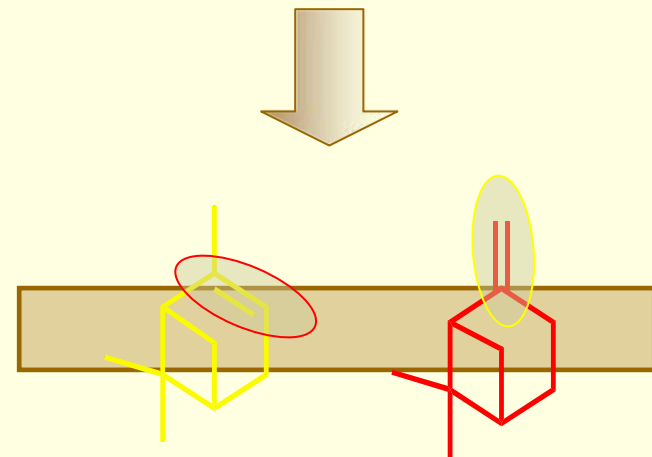
PA = 220,6



Εφαρμογή αμμωνιακού χημικού ιονισμού για την ταυτοποίηση αγνώστων τερπενοειδών ενώσεων στην ατμόσφαιρα




- Τα φυτά εκπέμπουν ένα πλήθος πτητικών οργανικών ενώσεων (τερπένια)



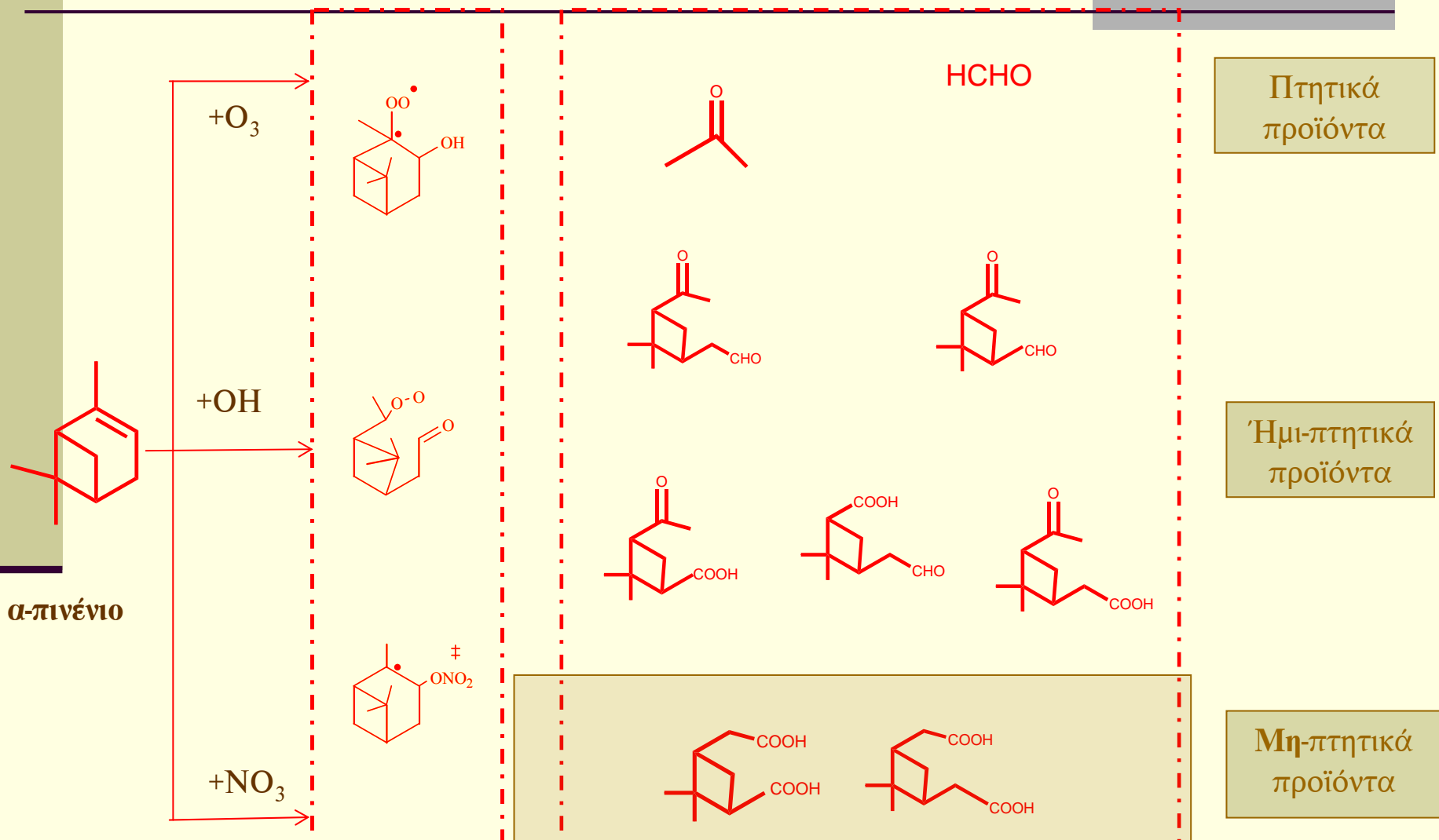
α-πινένιο

β-πινένιο

Υψηλή δραστικότητα με τα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας λόγω της ακόρεστης δομής τους

Παραγωγή πλήθους ενώσεων μεγάλου εύρους πτητικότητας  Τερπενοειδείς ενώσεις

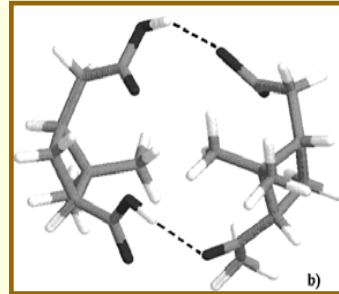
Προϊόντα από την οξείδωση του α-πινενίου



Μη πτητικές τερπενοειδείς ενώσεις και σωματίδια

Σε δασικές περιοχές αποδείχθηκε η συσχέτιση των τερπενοειδών οξέων και του σχηματισμού νέων σωματιδίων

Kavouras et al., (1998), Nature, 395 (6703): 683-686



➤ διμερές πινικού-πινικού οξέος

αιωρούμενα σωματίδια,



Δευτερογενή οργανικά
αερολύματα

■ Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

Ασθένειες του
καρδιοαναπνευστικού

■ Επιπτώσεις στο κλίμα

Απορρόφηση & σκέδαση
ηλιακής ακτινοβολίας

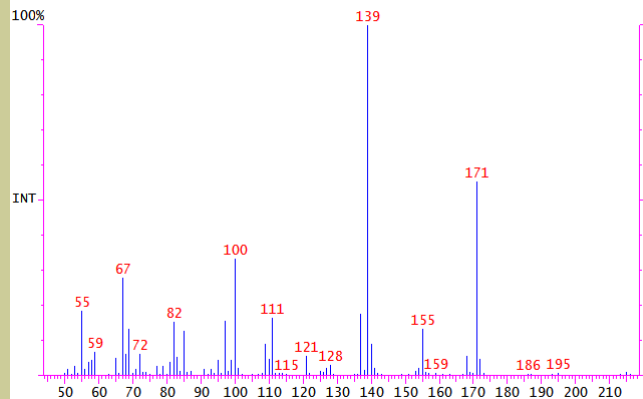
Μεταβολή στις ιδιότητες των
συννέφων



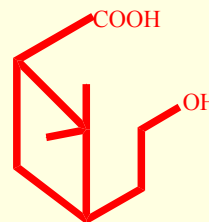
Σημαντική η ταυτοποίηση της δομής αγνώστων μη-πτητικών τερπενοειδών ενώσεων

Αμμωνιακός χημικός ιονισμός-προσδιορισμός MB

Spectrum Plot C:\...\GCQ CH ION\SA038EI 09/21/06 11:34:33
 Comment: 1.6 ul TERESA sample SA 038 Electron Ionization
 Scan No: 950 Retention Time: 23:53 RIC: 1028217 Mass Range: 44 - 218
 # Peaks: 290 Base Pk: 139 Ioniz: 1807 us Int: 196907 100.00% = 196907

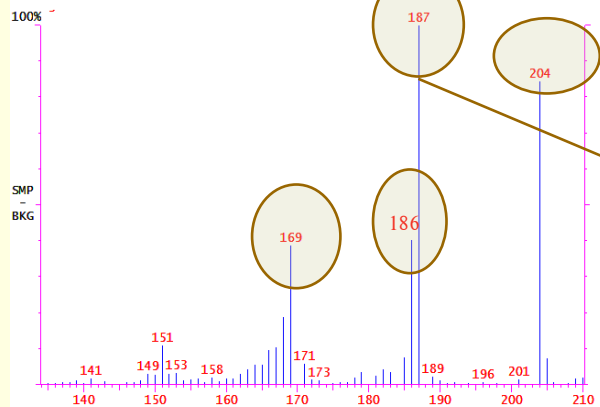


GCQ Finnigan- EI mass spectrum



3-(2-υδροξυ-αίθυλ)-2,2-διμέθυλ-
κυκλοβουτανο-καρβοξυλικό
οξύ

Spectrum Plot C:\...\GCQ CH ION\SA038PCI 09/21/06 15:37:09
 Comment: 1.6 ul TERESA sample SA 038 NH3 PCI
 Scan No: 948 Retention Time: 23:51 RIC: 476163 Mass Range: 52 - 498
 # Peaks: 261 Base Pk: 187 Ioniz: 4899 us Int: 147084 100.00% = 147084



GCQ Finnigan- NH₃ CI mass spectrum

Ιόν	m/z
[MNH ₄] ⁺	204
[MH] ⁺	187

MB =186

m/z=186

[MNH₄-H₂O]⁺

m/z=169

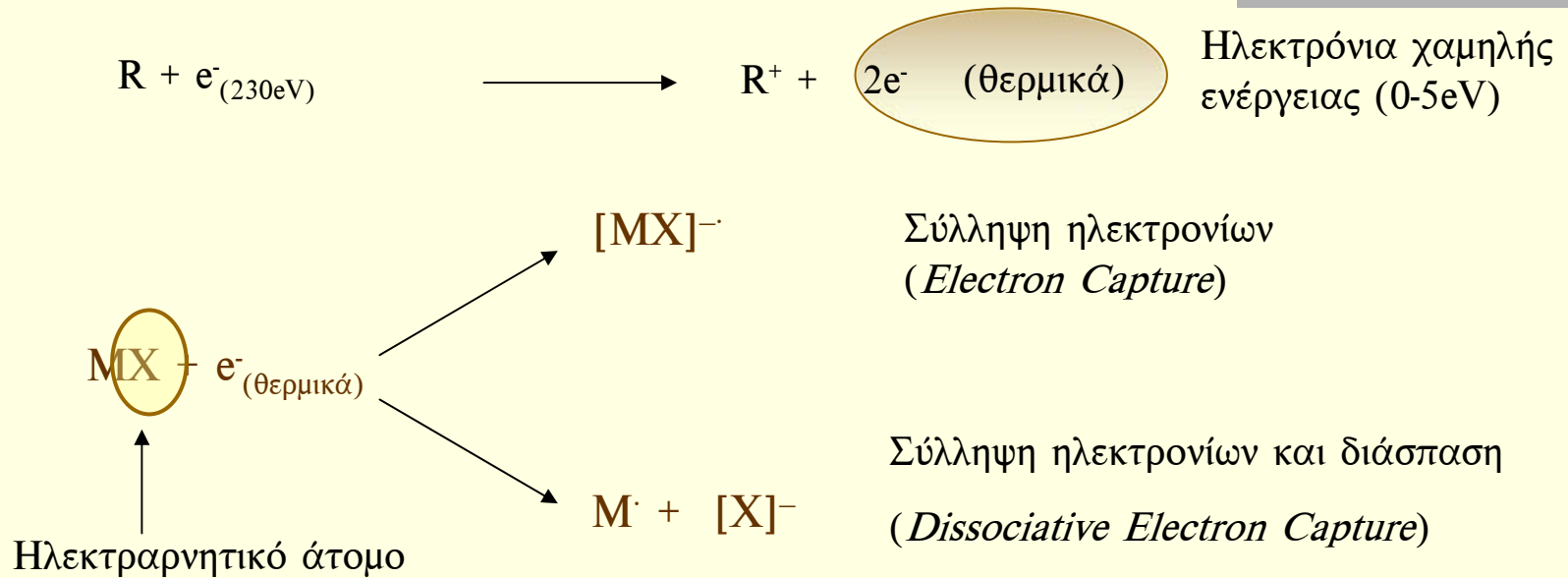
[M-OH]⁺

Υδροξυ-ομάδα

Σύγκριση αντιδρώντων αερίων

Αντιδρόν αέριο	Αντιδρώντα ιόντα	Χαρακτηριστικά
CH_4	CH_5^+ , C_2H_5^+	Ιονίζει τις περισσότερες ενώσεις Συνήθως παράγει ιόντα $[\text{M}+\text{H}]^+$ και σε μικρότερο βαθμό $[\text{M}+\text{C}_2\text{H}_5]^+$ Σημαντική θραυσματοποίηση
$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$t\text{-C}_4\text{H}_9^+$	Δεν ιονίζει όλες τις ενώσεις (πιο επιλεκτικό από το μεθάνιο) Συνήθως παράγει $[\text{M}+\text{H}]^+$ και $[\text{M}+\text{C}_4\text{H}_9]^+$ Τα προϊόντα από την αντίδραση προσθήκης είναι πιο άφθονα σε σύγκριση με το μεθάνιο Λιγότερη θραυσματοποίηση
NH_3	NH_4^+	Μηδαμινή θραυσματοποίηση Πολικές ενώσεις δίνουν $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ Βασικές ενώσεις δίνουν $[\text{M}+\text{H}]^+$ Μη πολικές και μη βασικές ενώσεις δεν ιονίζονται

Αρνητικός Χημικός Ιονισμός



Το αντιδρόν αέριο συνήθως αναφέρεται ως **ρυθμιστικό αέριο** (buffer/moderating gas).

1. επιβραδύνει τα e^-
2. σταθεροποιεί τα αρνητικά ιόντα μέσω κρούσεων

• Στον αρνητικό χημικό ιονισμό αντιστρέφεται η πολικότητα του δυναμικού στον αναλυτή μαζών και του απωθητή ιόντων, ώστε να ανιχνεύονται τα αρνητικά ιόντα

Αρνητικός χημικός ιονισμός - Εφαρμογές

• υψηλή
επιλεκτικότητα

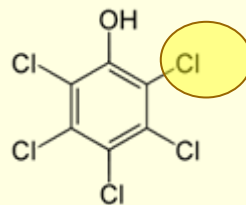
- ο σχηματισμός αρνητικών ιόντων προϋποθέτει την παρουσία ηλεκτραρνητικών ατόμων

• υψηλή
ευαισθησία

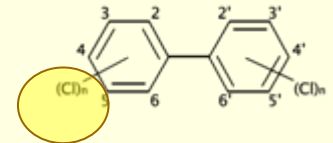
- Μείωση στο σήμα του θορύβου: S/N υψηλότερο

10-1000 φορές υψηλότερη ευαισθησία σε σύγκριση με το θετικό χημικό ιονισμό

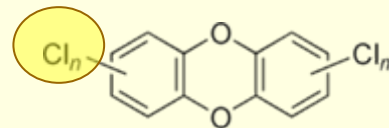
- Χλωριωμένα φυτοφάρμακα



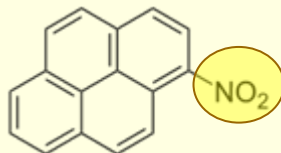
- Πολυχλωριωμένα διφαινυλία



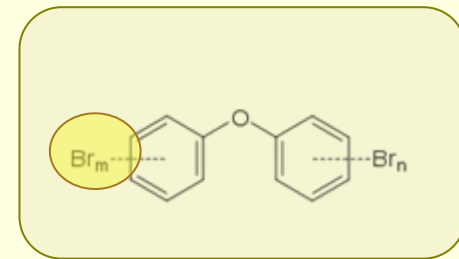
- Πολυχλωριωμένες διβένζο-p- διοξίνες



- Νίτρο-ΠΑΥς



- Πολυβρωμιωμένοι διφαιλυαιθέρες

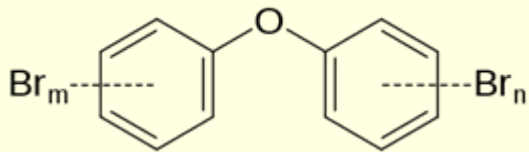


PBDEs (PolyBrominated Diphenyl Ethers)

Παρουσία Br: καθιστά τις ενώσεις κατάλληλες για σύλληψη ηλεκτρονίων σε αρνητικό χημικό ιονισμό



Ανίχνευση σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις



- Συνθετικές οργανικές ενώσεις
- Πολλά διαφορετικά μέλη, ανάλογα με τον αριθμό και τη θέση των βρωμίων (209)
- $(n+m)=1-10$

• Χρησιμοποιούνται ως επιβραδυντικά πυρκαγιών



ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές π.χ.
ΗΥ, τηλεοράσεις, οθόνες, κ.α.



στην παραγωγή επίπλων, ταμπλώ
αυτοκινήτων, στρωμάτων, μαξιλαριών κ.α.

Μίγματα με 6-10 άτομα βρωμίου

Μίγματα με 4-6 άτομα βρωμίου

PBDEs: παραγωγή και χρήσεις

• Η παραγωγή των PBDEs άρχισε το 1970

Στόχος

πρόληψη της ανάφλεξης των συσκευών

οι στατιστικές δείχνουν μείωση των θανάτων από πυρκαγιές

- στην Ε.Ε. 20% τα τελευταία 10 χρόνια
- στις ΗΠΑ 44% το διάστημα 1981-2001

Τοξικότητα & ιδιότητες αντιστάθμισαν τα οφέλη

υψηλή λιποφιλία:

τάση να συσσωρεύονται στους λιπώδεις ιστούς

Ανθεκτικότητα:

στη χημική & βιολογική αποικοδόμηση

Μπορούν να επαυξηθούν σταδιακά στη διατροφική αλυσίδα (βιοσυσσώρευση)

Παραμένουν για αρκετό διάστημα στο περιβάλλον προσφορημένα στα σωματίδια, στο έδαφος, στα ιζήματα

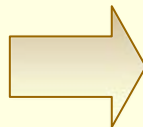
Τρόποι έκθεσης και τοξικότητα

■ Έχουν βρεθεί σε διάφορα περιβαλλονικά και βιολογικά δείγματα, όπως στον αέρα, το έδαφος, σε ιζήματα, σε θαλάσσια θηλαστικά, σε αυγά πουλιών, στο μητρικό γάλα, στον ορό του αίματος κ.α.

Τρόποι εισόδου στον ανθρώπινο οργανισμό

- κατανάλωση μολυσμένης τροφής ή νερού
- εισπνοή
- μέσω του πλακούντα
- μέσω του θηλασμού

Πειράματα σε ποντίκια έχουν δείξει ότι προκαλούν



- νευρολογικά προβλήματα
- όγκοι στο ήπαρ
- διατάραξη της ορμονικής λειτουργίας θυρεοειδούς αδένα (T₄) (Ορμονικοί διαταράκτες)

Απαγόρευση της χρήσης των PBDEs

Η νέα λίστα των «ανθεκτικών οργανικών ρυπαντών» (Persistent Organic Pollutants - POPs), περιλαμβάνει και τα PBDEs

- **2004:** οδηγία της ΕΕ απαγορεύει την παραγωγή και χρήση των εμπορικών μιγμάτων penta- και octa-BDEs
- **2008:** απόφαση του Δικαστηρίου των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων απαγορεύει και τη χρήση του μίγματος των deca-BDEs

	Συγκέντρωση σε $\mu\text{g m}^{-3}$		
	Μέση τιμή	Ελάχιστη	Μέγιστη
Γραφεία	127	52	590
Ίντερνετ καφέ	205	19	10.848
Κατοικίες	8	3	15
Εξωτερικοί Χώροι	18	7	128
Καμπίνες αυτοκινήτων	396	0,4	2.644

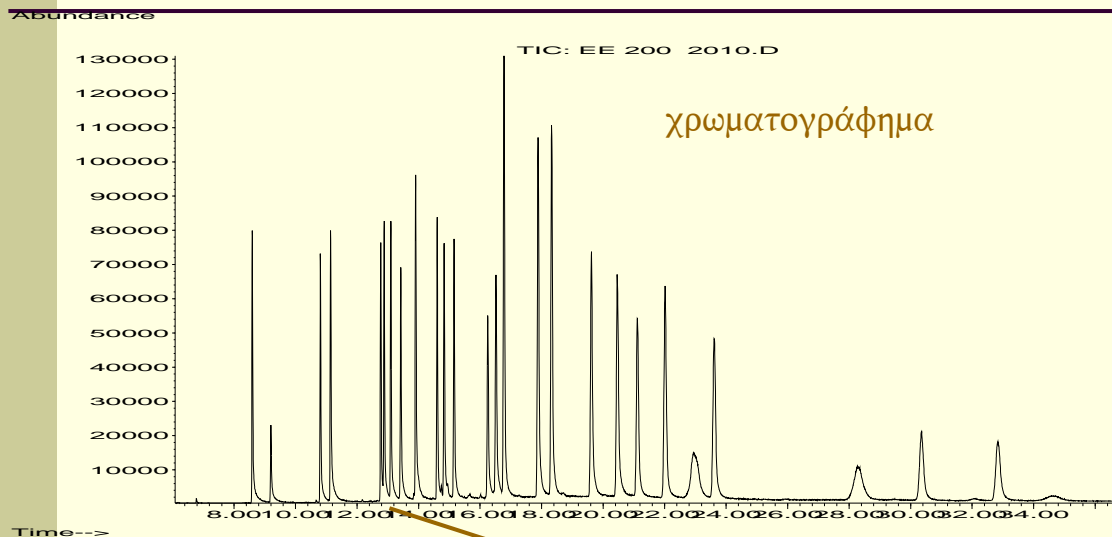
Mandalakis et al.,(2008). Environ Pollut 155 (2): 375-382

Mandalakis et al.,(2008), Environ Sci Technol 42 (17): 6431-6436

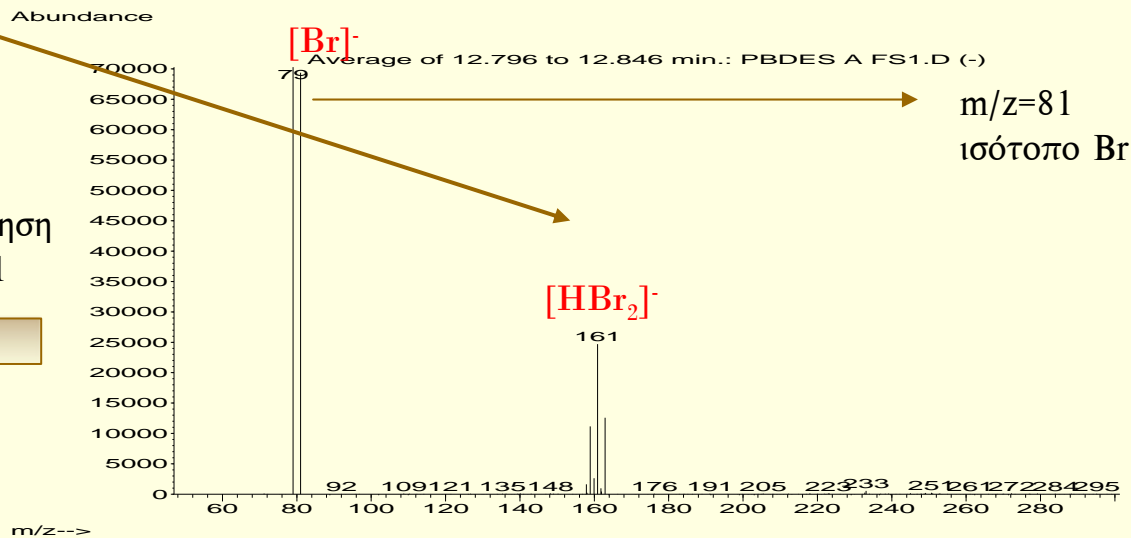
Οι απαγορεύσεις χρήσης στις ανεπτυγμένες χώρες δεν αποκλείουν τη χρήση τους στην παραγωγή πλαστικών σε τρίτες χώρες. Τα PBDEs επιστρέφουν μέσω των εισαγόμενων προϊόντων στην Ευρώπη και στις ΗΠΑ



Μίγμα πολυβρωμιωμένων διφαινυλαιθέρων σε αρνητικό χημικό ιονισμό



Ανάλυση σε GC-MS Agilent 6890 - 5973inert σε αρνητικό χημικό ιονισμό με ρυθμιστικό αέριο μεθάνιο



m/z=81
ισότοπο Br

Παρακολούθηση
m/z=79,81

1. Υψηλή επιλεκτικότητα

2. Εξαιρετικά χαμηλά όρια
ανίχνευσης:

122-208 fg (10^{-15} g)

Σύγκριση ηλεκτρονικού-χημικού ιονισμού

■ Πληροφορίες για τη δομή

EI > PCI = NCI

NIST Library 130.000 φάσματα μάζας
Wiley Library 310.000 φάσματα μάζας

Δύσκολο να εξηγηθεί η
θραυσματοποίηση

■ Επιλεκτικότητα

NCI > PCI >> EI

πολύ επιλεκτικός

καθολικός

■ Ευαισθησία

NCI > EI ~ PCI

Προτεινόμενη βιβλιογραφία

1. Munson B. (2000) “Development of chemical ionization mass spectrometry” International Journal of Mass Spectrometry, **200**(1-3): 243-251
2. Keough, T. and DeStefano, A.J. (1981) “Factors Affecting Reactivity in Ammonia Chemical Ionization Mass Spectrometry” Organic Mass Spectrometry **16**(12): 527-533
3. Harrison A.G. (1983). “Chemical Ionization Mass Spectrometry” Boca Raton, FL: CRC Press
4. Agilent Technologies: “Ionization Methods in Gas Phase Mass Spectrometry”, Operating Modes of the 5973Network Series MSDs
5. George C. and Prest H. (2001) Agilent Application note 5988-2244 “A new approach to the Analysis of Phthalate Esters by GC/MS”
6. Watson J.T. and Sparkman O.D. (2007) ”Introduction to Mass Spectrometry, Instrumentation, Applications and Strategies for Data Interpretation” John Wiley & Sons, Ltd