



Politechnika Wroclawska

Produkty chemiczne

Ćw. W4.

Oznaczanie składu chemicznego bio-oleju metodą GC-MS

Opracowane przez:

Piotr Rutkowski

Wrocław 2014



Spektrometria mas sprzężona z chromatografią gazową jest techniką analityczną pozwalającą na rozdział oraz analizę jakościową i ilościową wielu klas związków chemicznych. Umożliwia identyfikację śladowych ilości składników występujących w złożonych mieszaninach. Technika ta jest bardzo często stosowana jako narzędzie do identyfikacji składników złożonych mieszanin takich jak paliwa naftowe (benzyny, oleje), ciekłe produkty przerobu węgla (ekstrakty, oleje), oleje pirolityczne (np. bio-oleje), próbki środowiskowe (np. ekstrakty z gleby lub wody).

Piroliza biomasy: wytwarzanie bio-oleju

Otrzymywanie bio-oleju

Proces pirolizy w zależności od stosowanych szybkości ogrzewania dzieli się na pirolizę konwencjonalną (wolną), szybką i błyskawiczną. Dzięki uzyskiwaniu bardzo dużej wydajności oleju (ok. 80% mas.) i ograniczeniu udziału karbonizatu do około 15% mas. proces szybkiej pirolizy biomasy stał się atrakcyjny jako sposób otrzymywania paliw płynnych. Procesy pirolizy można realizować w złożu stałym lub fluidalnym. Pozyskiwane w procesie pirolizy biopaliwa charakteryzują się wyższą wartością opałową w porównaniu z biomasą. Łatwiej je też przechowywać i transportować. Ponadto biopaliwa płynne można spalać w sposób dużo bardziej kontrolowany niż stałą biomasę.

Charakterystyka bio-oleju

Istnieje wiele metod instrumentalnych wykorzystywanych w analizie chemicznej, które umożliwiają uzyskanie zarówno jakościowych, jak i ilościowych informacji o badanej próbce. Do zbadania składu chemicznego bio-oleju wykorzystywane są głównie:

- spektroskopia w podczerwieni (IR),
- chromatografia gazowa sprzężona ze spektroskopią mas (GC-MS),
- spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR).

Bio-olej uzyskiwany w procesie pirolizy zawiera zazwyczaj bardzo dużo tlenu (ok. 30%) i wody. Dotychczasowe badania składu chemicznego bio-olejów wykazały, że ciekłe produkty pirolizy biomasy są mieszaninami złożonymi głównie ze związków tlenowych typu organicznych kwasów, alkoholi, eterów, estrów, ketonów, furanów i fenoli, z małym udziałem węglowodorów. Wynikający z tego hydrofilowy charakter bio-oleju uniemożliwia mieszanie go z produktami ropopochodnymi bez zastosowania dodatków emulgujących. Duża zawartość związków tlenowych wpływa niekorzystnie na jego stabilność i własności korodujące. Z tych względów dąży się do uzyskiwania bio-oleju o niskiej zawartości tlenu. Bio-oleje z obniżoną zawartością tlenu można otrzymywać na drodze hydropirolizy lub hydropirolizy z udziałem katalizatora typu Ni/Mo. Szczególnie ważna z ekologicznego i technologicznego punktu widzenia jest bardzo niska zawartość siarki i chloru w bio-oleju. Niska jest też zawartość metali ciężkich, które koncentrują się w stałej pozostałości po procesie pirolizy biomasy.



Tabela 1. Piroliza biopolimerów. Przemiany biopolimerów i skład chemiczny lotnych produktów

Material wyjściowy	Temperatura pirolizy [°C]	Reakcje	Skład chemiczny produktów pirolizy
Celuloza	< 200	Polimeryzacja, dehydratacja, reakcje wolnorodnikowe z wytworzeniem jonu karboniowego	Gaz: H ₂ O, CO, CO ₂ Olej: lewoglukoza, oligosacharydy,
	200-500	Polimeryzacja, dehydratacja, kondensacja, reakcje wolnorodnikowe	Gaz: CO ₂ , CO, H ₂ O Olej: węglowodory alifatyczne, małowcząsteczkowe węglowodory aromatyczne, fenole, krezole, 2,5-dwumetylofenol, aldehyd hydroksyoctowy,
	>500	Dehydratacja, dekarbonylacja	Gaz: CO, CO ₂ , H ₂ O, CH ₄ , lotne węglowodory Olej: węglowodory alifatyczne, lewoglukoza, aldehyd hydroksyoctowy, laktony, bezwodniki cukrowe,
Hemiceluloza	<200	Polimeryzacja, powstawanie nowych wiązań eterowych	Gaz: H ₂ O, CO ₂ , CO Olej: małowcząsteczkowe związki karbonylowe, pochodne furanu
	200-500	Polimeryzacja, dehydratacja	Gaz: lotne związki organiczne, H ₂ O, CO ₂ i CO Olej: bezwodniki ksylozy, furfural, 3-hydrokso-2-penteno-1,5- lakton, pochodne furanu, ketony, aldehydy i kwasy
	>500	Dehydratacja polimeryzacja kondensacja	Gaz: CO ₂ , H ₂ , H ₂ O, CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ Olej: węglowodory wyższe, kondensujące, odporne termicznie związki organiczne
Lignina	<200	Dehydratacja,	
	200-500	Polimeryzacja, depolimeryzacja	Gaz: CO ₂ , H ₂ , CO ₂ , CH ₄ , związki małowcząsteczkowe Olej: aldehydy, alkohol cynamonowy, o-hydroksydifenylometan, eter difenolowy, bifenyl, difenol
	>500	Karbonizacja, kondensacja	Gaz: CO, CO ₂ , H ₂ O, CH ₄ Olej: węglowodory alifatyczne, związki karbonylowe, karbonylowe, fenole, alkilobenzeny, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

Poprawa właściwości bio-oleju

Niska stabilność (np. zmieniająca się w czasie charakterystyka lepkościowa), niskie pH, duża zawartość tlenu (nawet 30 % mas.) i wody charakteryzujące bio-oleje otrzymywane w czasie szybkiej pirolizy biomasy wymuszają konieczność poprawy ich własności użytkowych. Do osiągnięcia tego celu zastosowanie znajdują procesy fizyczne takie jak filtracja, dodawanie rozpuszczalników zmniejszających lepkość, odpędzanie lotnych związków z parą wodną. Znacznie większy wpływ na poprawę jakości bio-oleju mają procesy chemiczne, do których należą konwersja katalityczna i procesy wodorowe. Jako katalizatory do procesu konwersji bio-oleju stosuje się zeolity, np. HZSM-5. Dobór odpowiedniego katalizatora procesu konwersji katalitycznej jest podstawowym zagadnieniem podejmowanym przy otrzymywaniu i badaniach ciekłych produktów pirolizy biomasy.

Zastosowanie

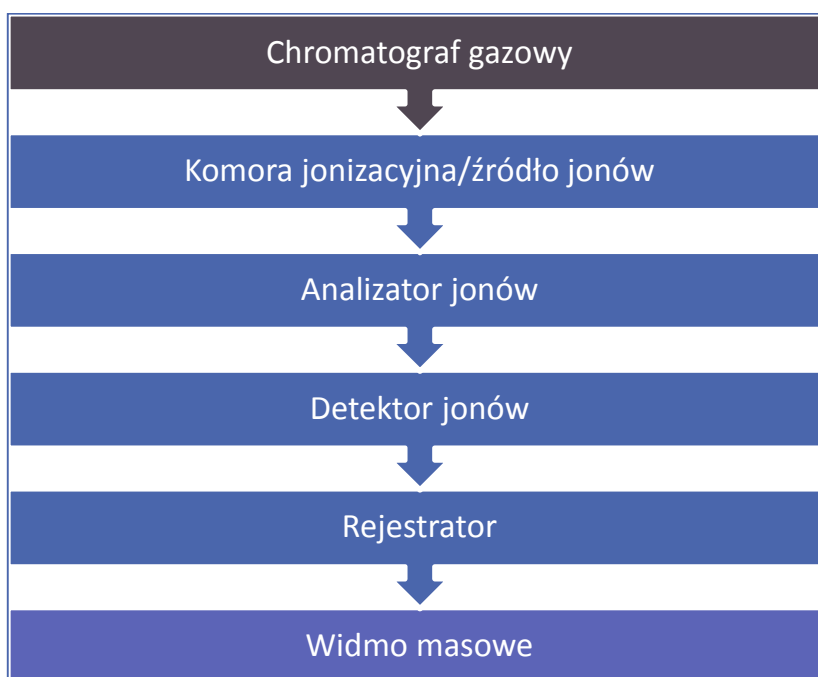
W dalszym ciągu poszukuje się optymalnego, zarówno pod względem technologicznym, jak i ekonomicznym, wykorzystania oleju z pirolizy biomasy. Podejmuje się próby stosowania bio-oleju jako paliwa do wytwarzania energii elektrycznej i ciepłej. Ważny obszar badań nad wykorzystaniem bio-oleju stanowią próby wydzielania z niego chemikaliów i wytwarzania produktów specjalnych. Została opisana metoda wydzielania związków fenolowych z oleju pirolitycznego z biomasy. Ciekawym rozwiązaniem jest BioLime™ – materiał oparty na bio-oleju, zawierający połączenia wapniowo-organiczne. Jest to produkt testowany w procesie spalania węgla jako czynnik wiążący NO_x/SO_x.

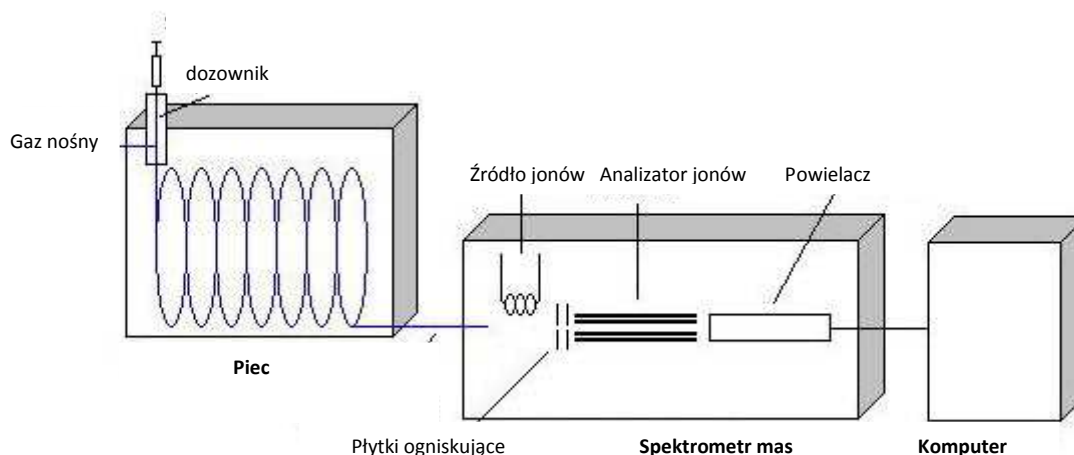
Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas

Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (GC/MS) jest połączeniem dwóch zaawansowanych technik instrumentalnych do analizy związków organicznych. Metoda GC/MS jest najefektywniejszą metodą identyfikacji i oznaczania śladowych ilości lotnych związków organicznych w złożonych matrycach naturalnych. Służy do oznaczania związków organicznych w materiałach biologicznych, żywności, lekach, wodzie i powietrzu. Metoda ta jest szeroko stosowana w laboratoriach zajmujących się monitorowaniem zanieczyszczeń środowiska.

Schemat blokowy GC/MS

W układzie GC/MS chromatograf gazowy służy do rozdzielania mieszaniny na składniki w czasie, które w miarę opuszczania kolumny chromatograficznej są analizowane przez spektrometr mas. Uzyskiwane w trakcie tej analizy widma masowe pozwalają zidentyfikować składniki rozdzielonej mieszaniny. Niewątpliwą zaletą metody GC/MS jest bardzo mała ilość próbki wymagana do analizy. Schemat blokowy układu GC/MS przedstawiono na rys. 1.

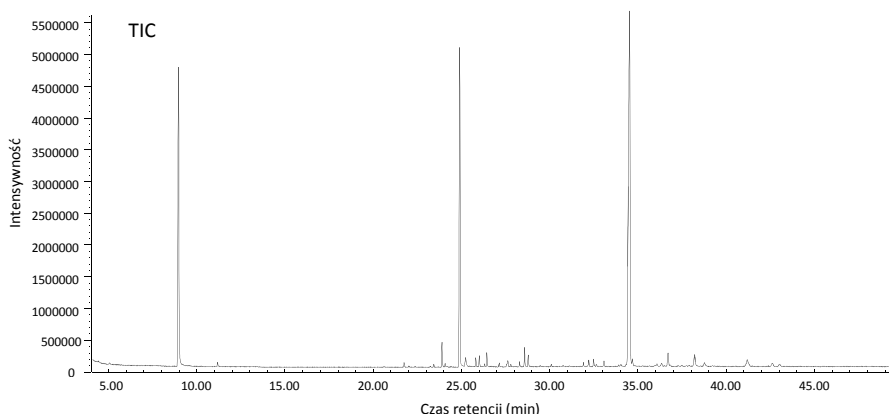




Rys. 1. Ogólny schemat działania chromatografu gazowego ze spektrometrem mas.

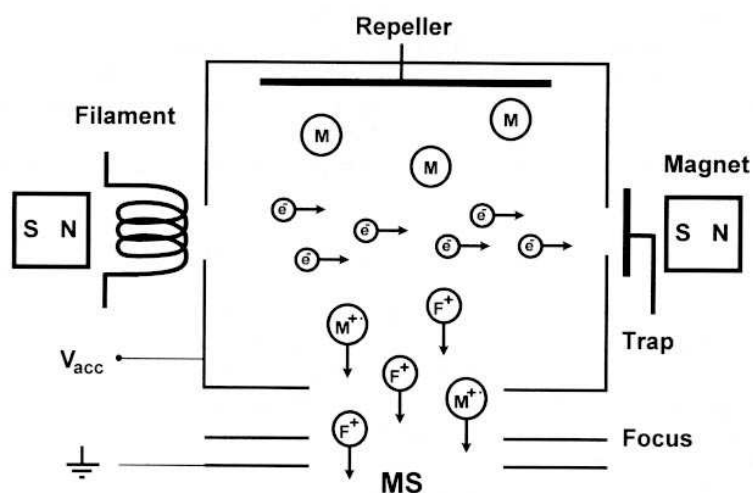
W GC/MS niezbędnym podzespołem jest układ wprowadzania próbki. W opisywanym układzie wprowadzenie próbki do spektrometru odbywa się za pośrednictwem **chromatografu gazowego**, który narzuca jednak pewne ograniczenia. Analizie może być poddana substancja, która w warunkach pracy chromatografu odparuje nie ulegając termicznej destrukcji. Widmo masowe powinno być bowiem obrazem jonizacji i fragmentacji analizowanego związku, a nie produktów jego termicznego rozkładu.

Kluczem do sukcesu w rozdziale mieszaniny jest z jednej strony dobór kolumny chromatograficznej, w której następuje rozdział. Na rozdział ten wpływa zarówno długość kolumny, jak i jej faza aktywna (o różnej polarności w zależności od analizowanej mieszaniny związków). Z drugiej strony niezwykle ważny jest dobór odpowiedniego ogrzewania pieca (w nim znajduje się kolumna), które decyduje o szybkości przepływu składników mieszaniny przez kolumnę. Niemałe znaczenie ma rodzaj i przepływ gazu nośnego, który „przepycha” składniki mieszaniny od dozownika, przez kolumnę aż do detektora (tu: spektrometr mas). W przypadku analizy metodą GC/MS obrazem rozdziału badanej mieszaniny związków jest tzw. Chromatogram całkowitego prądu jonowego (TIC – *total ion current*), rys. 2.



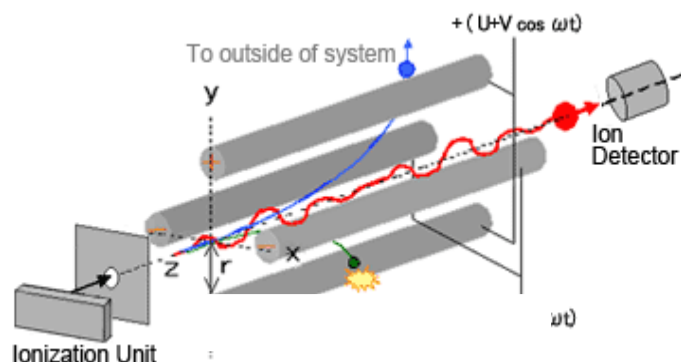
Rys. 2. Chromatogram całkowitego prądu jonowego (TIC) uzyskany w wyniku analizy GC/MS

Po przejściu przez kolumnę, składnik analizowanej mieszaniny wchodzi do **komory jonizacyjnej**, tzw. *źródła jonów*, w którym badane substancje poddawane są procesowi jonizacji. Stosowane są różne metody jonizacji, ale w układach GC/MS najczęściej stosowane jest **metoda jonizacji strumieniem elektronów**, rys. 3. Strumień elektronów jest emitowany przez katodę (filament) i przyspieszany (repeller) w kierunku anody, tzw. pułapki elektronowej (trap), co następuje przez różnicę potencjału pomiędzy elektrodami. W wyniku jonizacji powstaje jon molekularny, o masie m i ładunku z . Może on ulegać dalszemu rozpadowi na naładowane fragmenty, jony o mniejszej masie (F^+). Większość jonów ma ładunek dodatni. Jonizacja strumieniem elektronów powoduje też powstawanie jonów ujemnych (ok. 10%), które są wychwytywane przez ścianki komory jonizacyjnej.



Rys. 3. Źródło jonów – komora jonizacyjna. Jonizacja strumieniem elektronów (e^-) cząsteczki (M) i fragmentacja jonu molekularnego (M^{+*}) z powstaniem jonów o mniejszym stosunku m/z (F^+).

Jony powstałe w wyniku jonizacji i fragmentacji są przyspieszane polem elektromagnetycznym, a następnie kierowane poprzez szczelinę ogniskującą do **analizatora** spektrometru mas (tu: aparat kwadrupolowy), gdzie następuje ich rozdział, czyli tzw. analiza. **Analizator kwadrupolowy** (rys. 4) skonstruowany jest z czterech radialnie rozmieszczonych metalowych prętów, do których przeciwległych par przyłożone są jednakowe dwa rodzaje napięć: napięcie stałe i napięcie zmienne o częstotliwości kilku MHz. Częstotliwość ta jest tak regulowana, żeby poprzez analizator przepuszczane były jony o zadanym stosunku m/z . Część jonów (te różniące się od wybranego stosunku m/z lub zakresu m/z) ulegają zubożeniu na ściankach i prętach analizatora. Analizowane jony poruszające się wzdłuż osi z oscylują w płaszczyźnie prostopadłej do tej osi (każdy jon po swoim torze o kształcie sinusoidy) i po opuszczeniu aparatu kwadrupolowego (tzw. filtra masowego) trafiają do detektora.



Rys. 4. Schemat analizatora kwadropolowego (źródło: www.shimadzu.com)

Analizator kwadropolowy, przy niewątpliwych zaletach (prosta budowa, małe wymiary, lekka konstrukcja) posiada też istotne ograniczenia. Pierwsze to zakres m/z analizowanych jonów (do 1000 daltonów), a drugie to niska zdolność rozdzielcza (tzw. jednostkowa), co powoduje, że $m/z=28$ odpowiada kilka różnych jonów, tj. CO, N₂, C₂H₄.

Jony rozdzielone w zależności od masy (formalnie od stosunku masy do ładunku jonu, m/z) trafiają do **detektora**, który wraz z **rejestratorem** jest ostatnim niezbędnym elementem spektrometru. W detektorze mierzone jest natężenie prądu jonowego odpowiadające poszczególnym jonom. Jako detektory w układach GC/MS stosowane są powielacze elektronów (*electron multiplier*). Układ elektrod (dynod) pozwala uzyskać wzmocnienie sygnału rzędu 10^4 - 10^8 . Taki sygnał jest przesyłany do typowego wzmacniacza elektrycznego, a następnie poprzez przetworniki analogowo-cyfrowe trafia do komputera jako sygnał cyfrowy. Komputer przetwarza dane i wyprowadza je w formie znormalizowanych widm masowych. Widmo masowe może być przedstawiane w formie tabelarycznej lub w formie graficznej.

Zwykle w komputerze dostępne są bazy widm masowych (ok. 100-200 tys. widm masowych związków chemicznych). Identyfikacja związku chemicznego polega najczęściej na porównaniu widma masowego otrzymanego w trakcie analizy z widmem z bazy widm. Niejednokrotnie izomery strukturalne mają bardzo zbliżone widma masowe i dodatkowym kryterium ułatwiającym identyfikację związku jest czas retencji (odczytywany z chromatogramu).

Aby jony badanej substancji wytworzone w trakcie jonizacji mogły być ogniskowane w wiązkę i analizowane w analizatorze spektrometru, a także przemieniane w procesie detekcji na wielkości elektryczne możliwe do wzmocnienia i zarejestrowania w formie widma masowego, muszą od momentu powstania aż do detektora (1-2m) przebywać pod obniżonym ciśnieniem. Z tego powodu spektrometry masowe wyposażone są w systemy wytwarzania wysokiej próżni, co najmniej rzędu 10^{-5} tora. Zwykle są to systemy kaskadowe (pompa rotacyjna – próżnia wstępna, pompa dyfuzyjna lub turbomolekularna – próżnia wysoka).

Widmo masowe

Widmo masowe jest obrazem jonizacji i fragmentacji cząsteczki analizowanego związku chemicznego, a tym samym obrazem struktury chemicznej tego związku. Na podstawie widma masowego można wyciągać wnioski o budowie analizowanej substancji.

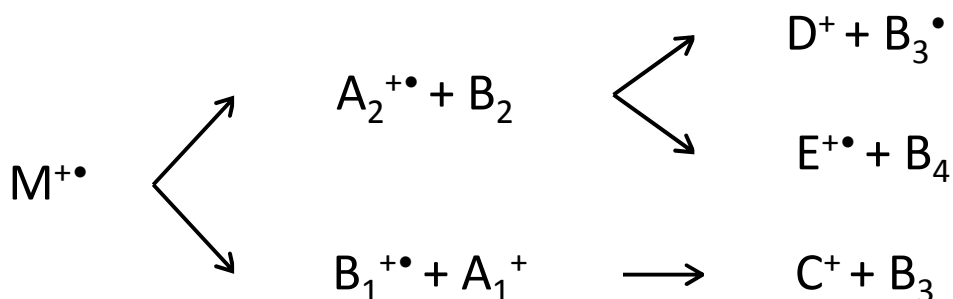


Jak powstaje widmo masowe?

Cząsteczka badanego związku ulega **jonizacji**, a wówczas tworzy się jon molekularny ($M^{+\bullet}$). Najczęściej stosowaną metodą jonizacji jest bombardowanie próbki strumieniem elektronów. Zderzenie elektronu z cząsteczką powoduje wybitcie z niej elektronu wg schematu:



Z obojętnej cząsteczki powstaje kation rodnikowy jako tzw. jon molekularny. Jon molekularny przejmuje część energii kinetycznej od bombardującego elektronu i dzięki niej może ulegać rozpadowi z powstaniem jonu fragmentacyjnego i cząstki obojętnej. Jeśli jon fragmentacyjny posiada wystarczająco dużo energii wewnętrznej, to może rozpadać się dalej tworząc nowe jony fragmentacyjne, jak to przedstawia poniższy schemat:



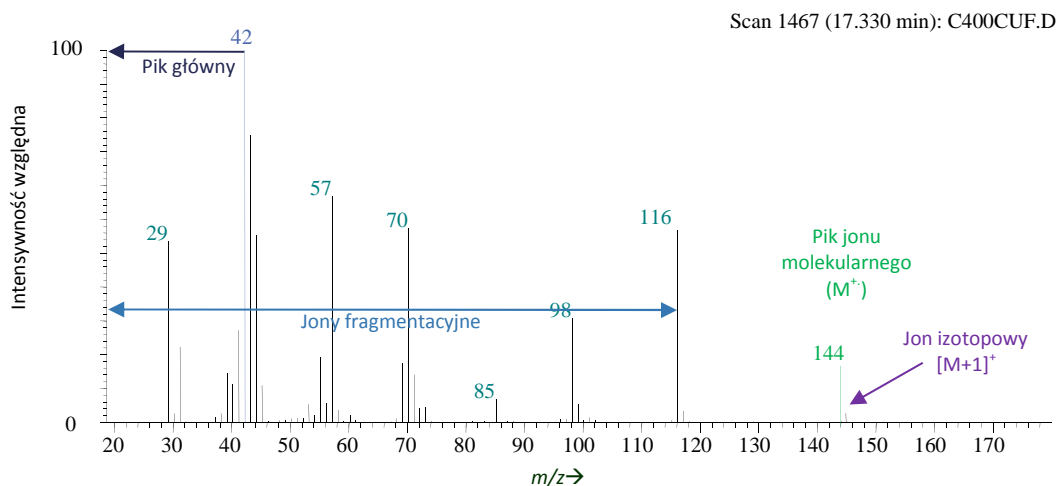
Taki proces rozpadu, nazywany **fragmentacją**, trwa dopóki jony fragmentacyjne mają energię wewnętrzną potrzebną do rozerwania wiązań. Jony fragmentacyjne mogą być kationami i kationami rodnikowymi, a cząstki obojętne (m_0) mogą być rodnikami lub cząsteczkami obojętymi.

Spektrometr mas jest zaprojektowany tak, aby rozdzielał i mierzył masy jonu molekularnego i jonów fragmentacyjnych na zasadzie różnic w stosunku masy do niesionego przez jon ładunku (m/z). Na ogół są to jony jednododatnie, a więc m/z jest równy masie jonu.

Ważne: Widmo masowe nie przedstawia przebiegu fragmentacji jednej cząsteczki, lecz jest średnim obrazem szeregu fragmentacji jonów, które zachodzą w określonym czasie, przy określonej energii jonizacji.

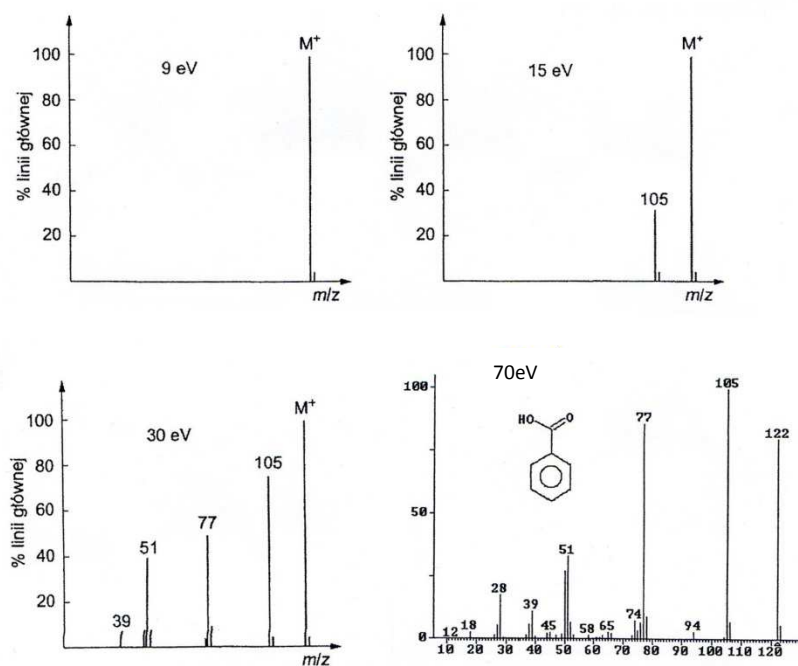
Rodzaje jonów

Widmo masowe przedstawiane w formie graficznej zawiera szereg linii obrazujących zależność intensywności/natężenia prądu jonowego (oś rzędnych) od stosunku masy jonu do jego ładunku (oś odciętych). Najczęściej przedstawia się je w formie znormalizowanej. Podstawowy sposób definiowania intensywności polega na obraniu najintensywniejszego pasma widma i przypisaniu mu 100% intensywności (**pik główny**). Wtedy intensywności pozostałych pasm wyrażane są w odniesieniu do piku głównego, tzw. pasma podstawowego, rys.5.



Rys. 5. Widmo masowe. Podstawowe rodzaje jonów obserwowanych na widmie masowym.

Jon molekularny (M^+) powstający z cząsteczki związku bezpośrednio w procesie jonizacji poprzez oderwanie elektronu znajduje się w ostatniej grupie pasm obserwowanych na widmie masowym. Jego masa odpowiada masie cząsteczkowej analizowanego związku chemicznego. **Intensywność tego pasma zależy od energii jonizacji**, rys 6. Przy zastosowaniu niskiej energii jonizacji, jon molekularny jest zwykle wyraźny, o znacznej intensywności, często występując jako pasmo podstawowe. Zwiększanie energii jonizacji skutkuje wzrostem nadmiaru energii wymaganej do jonizacji cząsteczki, a tym samym wywołuje to proces rozpadu jonu molekularnego, czyli fragmentację. Powstają **jony fragmentacyjne**, a w skrajnym przypadku rozpad jonu molekularnego jest całkowity.



Rys. 6. Wpływ energii jonizacji na stopień fragmentacji związku chemicznego (kwas benzoesowy).



W przypadku większości pierwiastków w stanie naturalnym stwierdzono występowanie izotopów. Jako że spektrometr mas mierzy stosunek masy do ładunku, izotopy te będą widoczne na widmie masowym. Za jonem molekularnym występują piki **jonów izotopowych** ($M+1$, $M+2$,...) zwykle o znacznie mniejszej intensywności, co pozwala wnioskować o składzie izotopowym badanego związku chemicznego.

Najbardziej rozpowszechnionym izotopem węgla jest ^{12}C , ale naturalny węgiel zawiera też ^{13}C , którego naturalna zawartość w węglu wynosi 1,08%.

Przykład 1: metan (CH_4)

Na widmie masowym obserwowany jest pik jonu molekularnego $M^{+\bullet}$ o $m/z=16$ ($^{12}\text{CH}_4$), a za nim występuje pik jonu izotopowego $[M+1]^{+\bullet}$ o $m/z=17$ ($^{13}\text{CH}_4$). Wzajemny stosunek tych dwóch pików wynosi około 99:1, a więc jest zgodna z rozpowszechnieniem obu izotopów węgla w przyrodzie.

Przykład 2: dekan ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$)

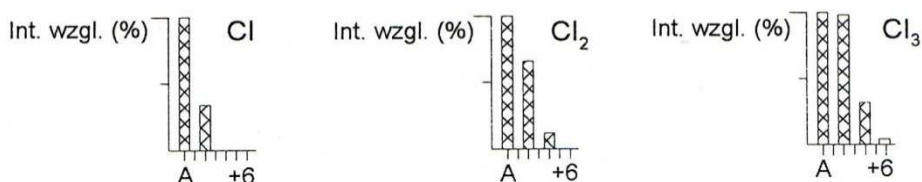
Na widmie masowym obserwowany jest pik jonu molekularnego $M^{+\bullet}$ o $m/z=142$ ($^{12}\text{C}_{10}\text{H}_{22}$), a za nim występuje pik jonu izotopowego $[M+1]^{+\bullet}$ o $m/z=143$ ($^{12}\text{C}_9\text{C}^{13}\text{H}_{22}$), którego pik będzie stanowił $10 \times 1,08\% = 10,8\%$ intensywność jonu molekularnego. Im większa liczba atomów węgla w cząsteczce, tym większe jest prawdopodobieństwo wbudowania w nią izotopu ^{13}C zamiast ^{12}C . Rośnie też prawdopodobieństwo wbudowania do takiej cząsteczki dwóch atomów ^{13}C , przez co jony $[M+2]^{+\bullet}$ stają się coraz bardziej znaczące. Jony izotopowe $[M+3]^{+\bullet}$ i dalsze, mają mniejsze znaczenie, bo prawdopodobieństwo jednoczesnego wbudowania kilku atomów ^{13}C w cząsteczkę jest mniejsze.



Z punktu widzenia spektrometrii mas pierwiastki takie jak wodór, azot, tlen, jod, fosfor można traktować jako monoizotopowe. Należy zwrócić uwagę na fakt, że siarka, chlor i brom charakteryzują się występowaniem w znacznych ilościach izotopów różniących się o dwie jednostki. W przypadku siarki główny izotop ^{32}S występuje w ilości ok. 95%, a ^{34}S w ilości ok. 4,2%. Chlor występuje w postaci ^{35}Cl (75,5%) i ^{37}Cl (24,5%), a brom w postaci ^{79}Br (50,5%) i ^{81}Br (49,5%). Dzięki temu można dość łatwo określić liczbę atomów siarki, chloru i bromu w badanej cząsteczce, bo pojawiają się silne charakterystyczne pasma $[\text{M}+2]^+$ i $[\text{M}+4]^+$ i dalsze. Obrazuje to poniższy przykład i rys. 7.

Przykład 3: związki chloroorganiczne

	CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3
M^+	$\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ m/z=50, int. wzgl.=100%	CH_2Cl_2 m/z=84 int. wzgl.=100%	CHCl_3 m/z=118, int. wzgl.=100%
$[\text{M}+2]^+$	$\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ m/z=52, int. wzgl.=32,40%	$\text{CH}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ m/z=86, int. wzgl.=64,80%	$\text{CH}^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ m/z=120, int. wzgl.=97,19%
$[\text{M}+4]^+$		$\text{CH}_2^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ m/z=88, int. wzgl.=10,50%	$\text{CH}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ m/z=122, int. wzgl.=31,49%
$[\text{M}+6]^+$			$\text{CH}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ m/z=124, int. wzgl.=3,40%



Rys. 7 Intensywności względne pasm dla jonów zawierających w swych składach atomy 1-3 chloru

Tryby pracy GC/MS

Analizator GC/MS może pracować w trybie *scan* lub *SIM* (*selective ion monitoring*). W trybie *scan* spektrometr skanuje cały zakres mas, a w trybie *SIM* rejestruje natężenie prądu jonowego jedynie wybranych jonów, o masach charakterystycznych dla wybranych grup związków. Metoda *SIM* jest szczególnie przydatna, gdy badany składnik występuje w bardzo małych ilościach.



Wykonanie ćwiczenia

W trakcie zajęć studenci zapoznają się a metodą wytwarzania bio-oleju z biomasy metodą pirolizy. Uzyskany bio-olej będzie poddany analizie GC/MS w celu określenia składu chemicznego. Na podstawie widm masowych i czasów retencji zidentyfikowane zostaną wybrane związki chemiczne wchodzące w skład bio-oleju.

Szczegóły wykonania ćwiczenia zostaną podane w formie instrukcji stanowiskowej.

Literatura:

- R. Zakrzewski, Niektóre aspekty termicznego rozkładu drewna i wybranych surowców lignocelulozowych, Poznań 2001
- M.Ściążko, H. Zieliński, Termochemiczne przetwórstwo węgla i biomasy, Wydawnictwo Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla i Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Zabrze-Kraków 2003
- W. Szczepaniak, Metody instrumentalne w analizie chemicznej, PWN, Warszawa 2002
- A.S. Płaziak, Spektrometria masowa związków organicznych , Wyd. Naukowe UAM 1997
- R.A.W. Johnstone, M.E. Rose, Spektrometria mas, PWN, Warszawa 2001
- www.shimadzu.com