

Neue Horizonte für die Gaschromatographie: Ist Wasserstoff eine Alternative zu Helium?

Claind srl

Wasserstoff als Trägergas

Claind, der italienische Hersteller von Generatoren für hochreine Laborgase, ist in Lenno am Comer See ansässig, wo auch die wichtigsten Produkte entwickelt und hergestellt werden. Vor kurzem beauftragte Claind das externe Labor DtoLABS mit der Erstellung einer Studie. DtoLABS ist das einzige *Partner Laboratory* von Agilent Technologies in Italien. Hier werden Forschungsprojekte durchgeführt, Methoden entwickelt und Fortbildungskurse für Anwender und Analysetechniker für angewandte Chemie gehalten. Darüber hinaus ist DtoLABS ein *European Demo Center* von Agilent Technologies, d. h. die Kunden können regelmäßig die Labore besuchen und sich über die jüngsten technischen und analytischen Lösungen am Markt informieren. Auf den folgenden Seiten stellen wir die Ergebnisse der Studie über den Einsatz von Wasserstoff in der Gaschromatographie als Alternative zum Trägergas Helium vor.

Ziele und Methoden der Studie

Zweck dieses Projektes war es, die Wirksamkeit von Wasserstoff als Trägergas zu beweisen, nicht nur in Gaschromatographen (GC) mit Standarddetektoren (FID, NPD, FPP und μ ECD), sondern auch bei GC/MSD-Kopplung.

In der Vergangenheit wurde als Trägergas stets Helium, in einigen Fällen auch Stickstoff eingesetzt. Der Vorteil von Stickstoff ist seine niedrigen Beschaffungskosten, seine Haupt Einschränkung liegt in seiner geringen chromatographischen Effizienz. Helium wird seit jeher als die bessere Wahl betrachtet. Aufgrund seiner allgemein bekannten knapper werdenden Verfügbarkeit, kann jedoch nicht mehr der gesamte Analytik-Markt versorgt werden. Zahlreiche Labore mussten bereits feststellen, dass es für ihre Gaslieferanten immer schwieriger wird, Helium pünktlich und zu erschwinglichen Preisen zu liefern.

Aus diesem Grund wollte Claind feststellen, ob die Umstellung der GC-Instrumente von Helium auf Wasserstoff machbar ist, ins-



Abb. 1: GC 7890A MSD 5975 Triple Axis-Detector mit Probengeber GC Sampler 80 (rechts), Brezza HyGen 200 (links)

besondere wenn die GC-Ausrüstung an einen MSD gekoppelt ist. Für diese Machbarkeitsstudie wurden gaschromatographische Analysen zunächst mit Helium und dann mit Wasserstoff ausgeführt und anschließend beurteilt.

Die für die Studie eingesetzten Geräte waren ein GC 7890A MSD 5975 Triple Axis-Detector und ein Probengeber GC Sampler 80 von Agilent Technologies (Abbildung 1 rechts). Als Wasserstoffgenerator wurde das Modell Brezza HyGen 200 verwendet (Abbildung 1 links).

Qualitative Analyse

Mit der qualitativen Analyse sollte belegt werden, dass die Spektren der mit dem Trägergas Wasserstoff gewonnenen Daten vergleichbar sind mit denen unter Standardbedingungen gewonnenen Daten. Diese Analyse wurde unter Verwendung der „Library Research“ durchgeführt, d. h. mit einer Software, die das Spektrum eines unbekanntes Stoffes mithilfe von Algorithmen mit einer Spektrendatenbank bekannter Stoffe vergleicht. Diese Datenbanken werden

von anerkannten Stellen angelegt. Sie enthalten die Spektren von Tausenden von Verbindungen, die nach der Standardmethode und insbesondere mit Helium als Trägergas gewonnen wurden. Das Spektrum einer unbekanntes Substanz wird mit der Spektrendatenbank verglichen. Die „Library Research“-Software schlägt mögliche Treffer vor. Nach abgeschlossener Suche wird eine Liste von identifizierten Stoffen ausgegeben, denen jeweils ein Anteil in Prozent zugeordnet ist, der die Ähnlichkeit zwischen den Spektren der unbekanntes Substanz und der von der Software angenommenen Substanz wiedergibt. Je näher der Wert bei 100 % liegt, umso zuverlässiger ist die Zuordnung. Im Handel sind verschiedene Spektrenbibliotheken erhältlich, für die vorliegende Studie wurden die Wiley- und die NIST-Spektrenbibliothek verwendet.

Die Daten wurden unter den in Tabelle 1 aufgelisteten apparativen Bedingungen gewonnen. Unter den genannten Bedingungen wurden Standardlösungen injiziert und Chromatogramme gewonnen, die anschlie-

ënd in der Spektrenbibliothek gesucht wurden.

Tabelle 2 enthält die Verbindungen, ihre CAS-Nr. und den Prozentwert der Erkennung (Qual.). Sämtliche Analyten weisen eine optimale Erkennung und demnach spektrale Bestätigung auf (Abbildung 3 und 4).

Bei der Analyse der deuterierten Verbindungen fällt auf, dass Toluene-d8 optimal erkannt wird, während die Verbindung 1,2-Dichloroethane-d4 weder von der Nist- noch von der Wiley-Bibliothek erkannt wird. Diese Nichterkennung lässt sich dadurch erklären,

dass die Verbindung nicht in der Datenbank enthalten ist.

Um diese Studie zu vervollständigen, wurde ebenfalls die Fragmentationsanalyse eines als Beispiel dienenden Aldehyds ausgewertet. Hinsichtlich ihrer Fragmentierung könnte diese Stoffklasse aufgrund einer möglichen Reaktion auch im GC-Injektor sehr empfindlich auf den Wechsel des Trägergases reagieren.

Es wurde trans-2-Hexenal (CAS-Nr. 6728-26-3) gewählt, dessen Erkennung bei 94 % lag (Abbildung 5 und 6). Auf der Grundlage der

Ergebnisse kann bestätigt werden, dass sich die mit dem Trägergas Wasserstoff gewonnenen Spektren mithilfe der Spektrenbibliothek analysieren lassen und optimal erkannt werden. Der Einsatz des unterschiedlichen Trägergases hat keine Auswirkung auf die Fragmentierung der Substanzen in der Ionenquelle des Massenspektrometers und auf die korrekte Erkennung der Spektren mittels Analyse.

Tabelle 2: apparative Bedingungen der qualitativen Messung

Injection Volume	1µl
Front MM Inlet Mode	Split
Split Ratio	25.01.00
Column	Mod. Agilent J&W 122-1334 DB-624 30m x 250µm x 0,25µm
In	Front MM Inlet H ₂ Out Vacuum Flow 2mL/min carrier H ₂ (Pressure 6,4psi – Velocity 76,1cm/sec)
Tune File	stune.u
Acquisition Mode	Scan
Scan range	25 – 310 amu
MS Source	230°C

Tabelle 2: eingesetzte Verbindungen

Verbindung	CAS	Qual.
Bromoforn	75-25-2	95%
Chlorobenzene	108-90-7	97%
1,2-Dichlorobenzene	95-50-1	98%
Trans-1,2- Dichlorobenzene	156-60-5	97%
Naphtalene	91-30-2	97%
Toluene	108-88-3	94%
1,2,3-Trichlorobenzene	87-61-7	99%
Trichloroethylene	79-01-6	99%
4-Bromofluorobenzene	460-00-4	94%
Dibromofluoromethane	1868-53-7	91%
1,2-Dichloroethane-d4	17060-07-0	9%
Toluene-d8	2037-26-5	95%

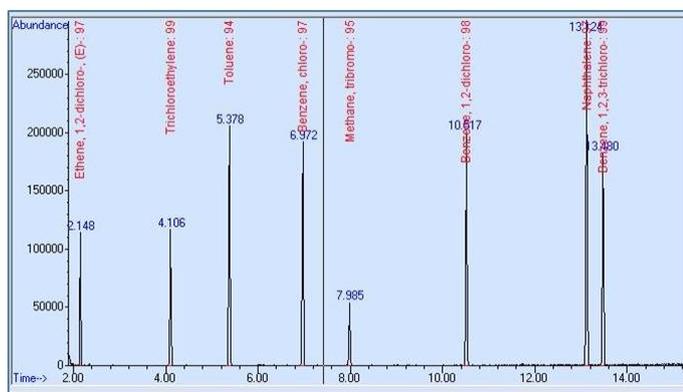


Abb. 3

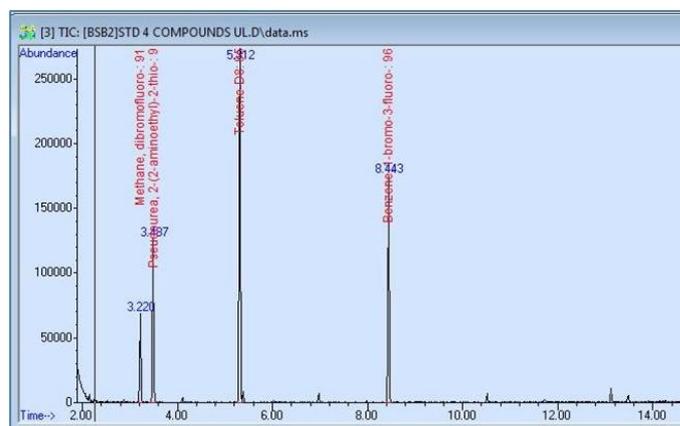


Abb. 4

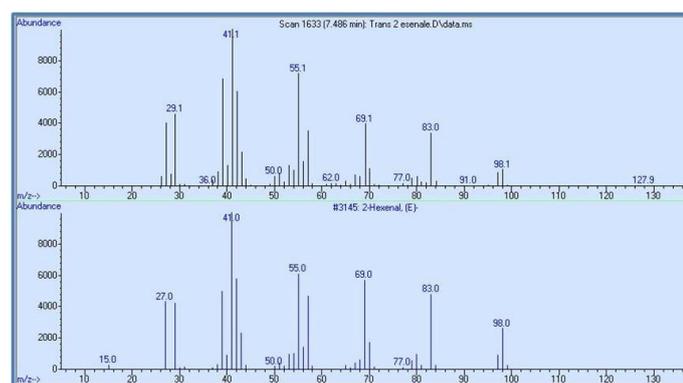


Abb. 5

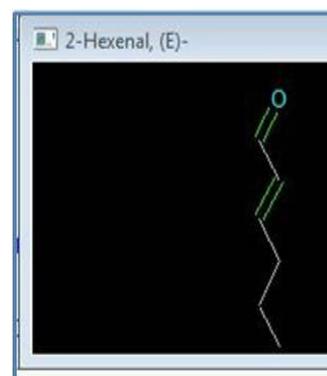


Abb. 6

Quantitative Analyse

Für die quantitative Analyse hingegen wurde die Analyse der polyzyklischen aromatischen Verbindungen (PAK) beurteilt. Hierfür wurden unter Standardbedingungen Chromatogramme dieser Verbindungen in unterschiedlichen Konzentrationen gewonnen, um Eichgeraden zu bestimmen, zunächst mit Helium und anschließend mit Wasserstoff als Trägergas.

Die apparativen Bedingungen für beide Vorgehensweisen sind in Tabelle 3 dokumentiert.

Tabelle 3: apparative Bedingungen der quantitativen Messung

Injection Volume	1 µl
Front MM Inlet Mode	Splitless
Column	Mod. Agilent CP 8982: VF-17ms 30m x 250 µm x 0,25 µm
In	Front MM Inlet H ₂ Out Vacuum
Tune File	dftpp.u
Acquisition Mode	SIM
MS Source	300°C
MS Quad	150°C

Zwischen den beiden Vorgehensweisen wurde an der Methode lediglich eine Variation angewandt (Tabelle 4).

Tabelle 4: Variation der Messbedingungen

Helium =	1,35 ml/min (velocity 42,8 cm/sec)
Wasserstoff =	2 ml/min (velocity 76,5 cm/sec)

Für die Bestimmung der Eichgeraden wurden die Lösungen in der Konzentration 1 µg/l, 2,5 µg/l, 5 µg/l, 10 µg/l und 20 µg/l PAK in Hexan injiziert.

Das Ergebnis der Chromatographie mit Wasserstoff war ausgezeichnet: Dies ist aus einigen für gewöhnlich kritischen Trennungen von PAKs ersichtlich (Abbildung 7 bis 9).

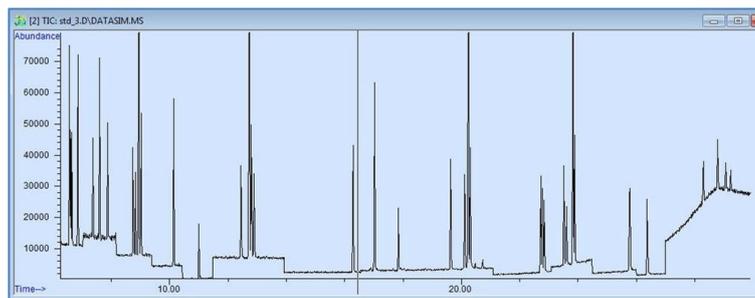


Abb. 7: Chromatogramm der Messung mit Trägergas Wasserstoff

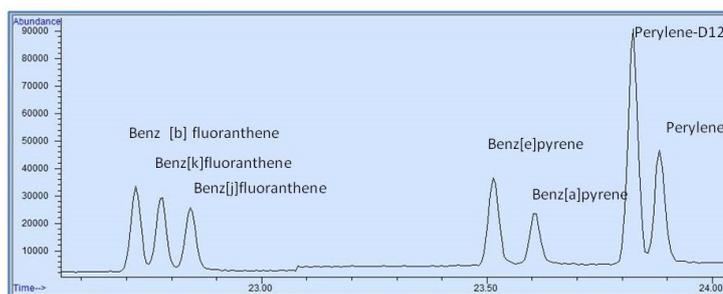


Abb. 8: Ausschnittsvergrößerung I

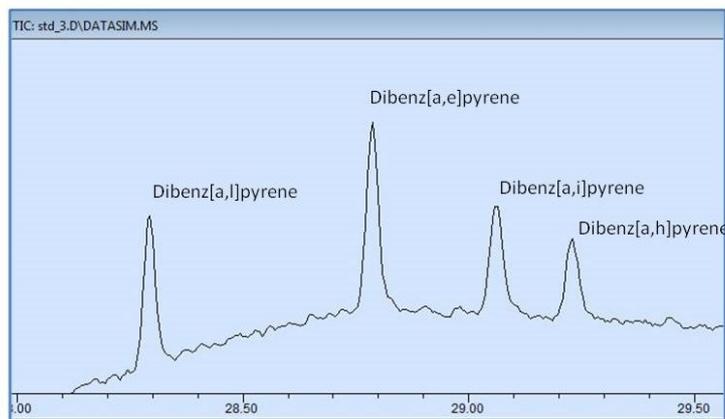


Abb. 9: Ausschnittsvergrößerung II

Die mit den zwei Verfahrensweisen eingeregneten Eichgeraden wurden anhand einiger relevanter PAKs miteinander verglichen: Naphthalene, Acenaphthylene, Fluorene, Benz[a]pyrene, Dibenz[a,l]pyrene (Abbildung 10 bis 14).

Naftalene

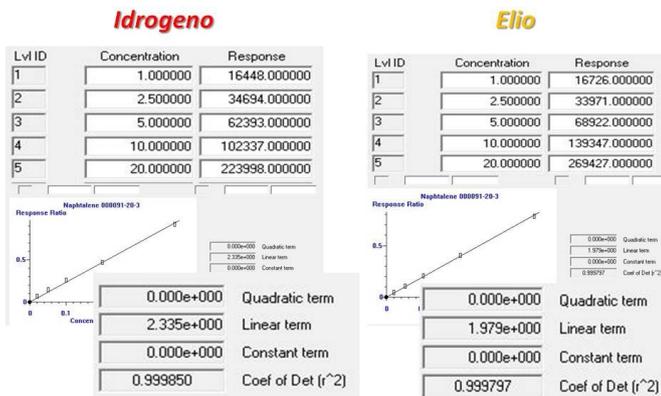


Abb. 10

Fluorene

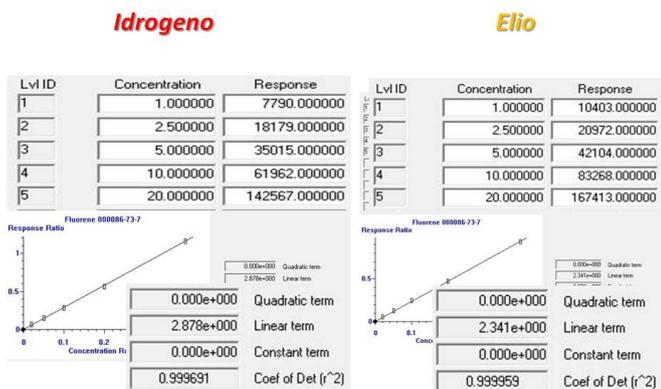


Abb. 12

Acenaphthylene

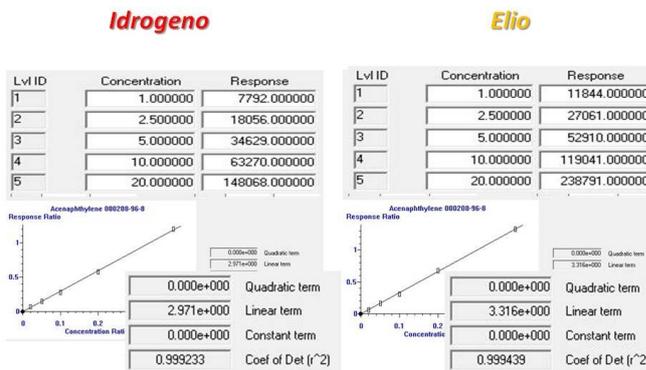


Abb. 11

Benz[a]pyrene

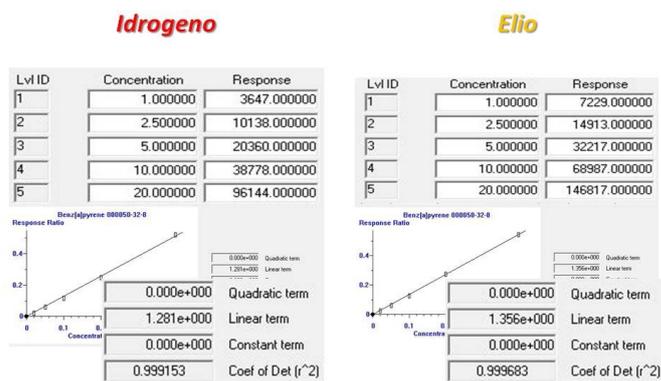


Abb. 13

Dibenz[a,l]pyrene

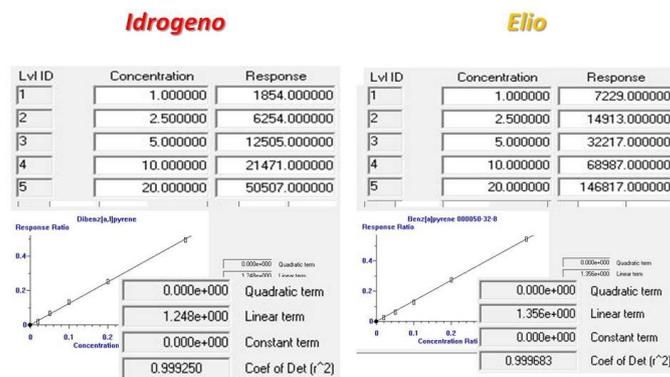


Abb. 14

Die mit den Trägergasen Wasserstoff (ital.: Idrogeno) und Helium (ital.: Elio) erhaltenen Eichgeraden waren grundsätzlich miteinander vergleichbar. Im gleichen Konzentrationsintervall lässt die lineare Antwort des Systems in beiden Fällen die Ermittlung von Geraden mit einer exzellenten linearen Regression zu.

Dagegen lässt sich eine Abnahme der absoluten Werte des Antwort-Signals feststellen. Auch die Beurteilung des Signal/Rausch-Verhältnisses scheint die Verringerung um das etwa 2- bis 3-fache zu bestätigen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Effizienz der Turbomolekularpumpen bei der Abführung von Wasserstoff aus dem Analysator im Vergleich zu Helium geringer ist.

Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass der Wechsel des Gases unvermeidlich zu unterschiedlichen Druckparametern am Säulenkopf führt, da bei der Verwendung unterschiedlicher Gase ebenfalls unterschiedliche Drücke für den gleichen Fließwert an der Säule erforderlich sind. Insbesondere ist beim Wechsel von Helium auf Wasserstoff, unter gleichen apparativen Bedingungen, der an der Säule anliegende Druck geringer. Es ist zu überprüfen, ob dies durch den Injektor steuerbar ist.

Auf der Grundlage der van-Deemter-Gleichung gilt es ebenfalls zu berücksichtigen, dass die optimale Fließgeschwindigkeit für Wasserstoff höher liegt als die für Helium (Abbildung 15).

Im Hinblick auf das Massenspektrometer und insbesondere auf das Vakuum-Management halbieren sich beim Einsatz von Wasserstoff im Allgemeinen die von den Pumpen steuerbaren Fließgrenzen. Aus diesem Grund sollten bei der Verwendung von Wasserstoff kürzere Kapillarsäulen mit geringerem Durchmesser eingesetzt werden.

Durch diesen Austausch der Säule erhöht sich bei der Verwendung von Wasserstoff als Trägergas der Druck am Säulenkopf, es gelangt weniger Gas in den Analysator, was ein höheres Vakuum und eine höhere Empfindlichkeit zur Folge hat.

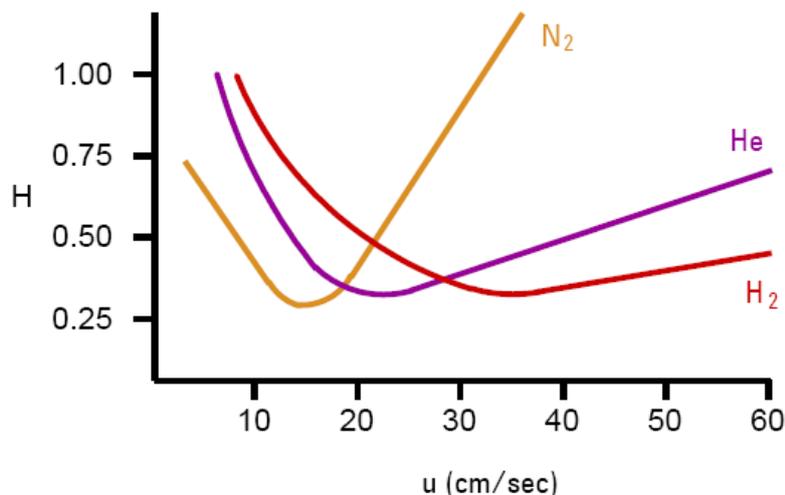


Abb. 15: Vergleich der optimalen Fließgeschwindigkeiten [u] nach van-Deemter

Vielversprechende Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse der Studie lassen folgende Schlussfolgerungen zu:

- Die Wirksamkeit von Wasserstoff als Trägergas bei der GC/MSD konnte belegt werden.
- Dieser Beleg wurde mit serienmäßig hergestellten Instrumenten ausgeführt, die vom Hersteller für den Einsatz von Wasserstoff als Trägergas vorbereitet und mit angemessenen Sicherheitsvorkehrungen ausgestattet worden waren.
- Die Umstellung von bereits unter Einsatz von Helium angewandten Analysemethoden ist möglich, sofern eine passende Trennsäule gewählt wird.
- Die Sicherheit des Labors und der Anwender muss immer berücksichtigt werden: die Alarmer und Schaltsysteme der Serie HyGen von Claind gewährleisten die volle Sicherheit der Mitarbeiter und der Räumlichkeiten.

HyGen: Trägergas-Generator

Die von Claind entwickelte Lösung zur Verwendung von Wasserstoff als Trägergas und dessen Vorteile gegenüber Helium heißt HyGen: ein Wasserstoff-Generator für die GC und GC/MSD.

HyGen erfüllt alle Anforderungen, die sich beim Einsatz von Wasserstoff als Trägergas stellen:

- Sicherheit mit Unterbrechung der Trägergaszuführung im Fall von Lecks im Ofenraum und möglicher Umschaltung auf Inertgas;
- UHP-Qualität für saubere und zuverlässige Analysen;
- Anschlussmöglichkeit des Generators an das Datenverarbeitungssystem.

Die Serie HyGen wird durch die Linie Brezza ergänzt, der die Generatoren für die Gaschromatographie ZeroAir und NiGen angehören.

