

NUOVE FRONTIERE APPLICATIVE

PROGETTO CONGIUNTO SULL'UTILIZZO DI IDROGENO COME CARRIER GAS

CLAIND, AZIENDA LEADER NELLA PRODUZIONE DI GENERATORI DI GAS PURI PER ANALISI, HA INCARICATO DTOLABS DI EFFETTUARE UNO STUDIO SULL'UTILIZZO DELL'IDROGENO IN ALTERNATIVA ALL'ELIO COME GAS CARRIER IN GASCROMATOGRAFIA

DI MICHELE
POZZEBON (*)



■ DtoLABS è l'unico laboratorio che si può fregiare dell'etichetta Partner Laboratory di Agilent Technologies in Italia. Qui si effettuano progetti di ricerca, sviluppo di metodiche e corsi di formazione ad utilizzatori e tecnici di analisi chimica applicata.

Inoltre dtoLABS è un European Demo Center Agilent Technologies, per cui i clienti possono visitare regolarmente il laboratorio ed essere informati sulle ultime soluzioni tecnico-analitiche a disposizione sul mercato.

Claind ha sede a Lenno, sul lago di Como, dove si svolgono le principali attività di sviluppo dei prodotti, e produzione.

Lo scopo di questo progetto è dimostrare che l'idrogeno è impiegabile come carrier, non solo nei GC con rivelatori standard (FID, NPD, FPP e μ ECD) ma anche a GC accoppiati a spettrometri di Massa (MSD).

È da sempre considerato la migliore scelta analitica. Oramai è nota a tutti però la sua minor disponibilità che non consente più di soddisfare l'intero mercato analitico. Molti laboratori hanno infatti verificato che i fornitori di gas, sempre più frequentemente, non hanno possibilità di fornire l'elio in tempi e a costi ragionevoli.

Per tali motivi, Claind ha deciso di verificare la fattibilità della conversione di strumentazione GC da elio ad idrogeno, in particolare su strumentazione GC accoppiata ad uno spettrometro di Massa (MSD).

Per questo studio di fattibilità si è deciso di basarsi su prove oggettive, quindi con l'esecuzione e la valutazione di analisi gascromatografiche utilizzando elio e successivamente idrogeno.

La strumentazione impiegata:

GC 7890A MSD 5975 triple Axis Detector e campionatore GC Sampler 80 di Agilent Technologies.

Il generatore di idrogeno impiegato è un modello Brezza HyGen 200.



Il primo passo svolto per la conversione del sistema analitico da elio ad idrogeno, è stato quello di verificare che questi strumenti siano predisposti all'utilizzo di tale gas carrier.

Inoltre, per motivi precauzionali, anche se non strettamente necessari, sono stati convogliati ad una aspirazione verso l'esterno tutti gli scarichi del GC e del MSD. Si fa notare che tale scrupolo dovrebbe essere intrapreso anche quando si utilizza elio, perché da questi scarichi potrebbero fuoriuscire anche sostanze potenzialmente dannose per gli operatori.

ANALISI QUALITATIVA E ANALISI QUANTITATIVA

Le prove analitiche sono state condotte prendendo in considerazione due aspetti: l'analisi qualitativa e l'analisi quantitativa.

Per quanto riguarda l'analisi qualitativa ci si propone di dimostrare che i dati acquisiti con carrier idrogeno presentano spettri confrontabili con quelli acquisiti in condizioni standard.

Per effettuare tale verifica si è utilizzata la "Ricerca di Libreria", cioè un software che confronta tramite algoritmi lo spettro di una sostanza incognita con un database di spettri di sostanze note.

Questi database sono prodotti da enti riconosciuti che hanno acquisito gli spettri di migliaia di composti in modalità standard ed in particolare utilizzando elio come carrier.

Lo spettro di una sostanza incognita viene confrontato con il database di spettri, il software

"Ricerca di Libreria" proporrà dei possibili riconoscimenti. È anche molto utilizzata la tecnica della ricerca inversa, che effettua cioè il processo inverso spettri del database contro spettro incognito.

La ricerca restituirà una lista di sostanze identificate possibili, ed un valore percentuale che darà indicazione sulla similarità degli spettri dell'incognito e della sostanza ipotizzata dal software. Più vicino al 100% sarà il dato, tanto più affidabile e sicuro sarà il riconoscimento.

Potremo quindi dire che il riconoscimento con un valore tra il 99-90% è ottimo, tra il 89-80% è buono, tra il 79-70% possibile, e sotto il 70% poco probabile.

I fattori che possono influenzano questo dato sono il rumore di fondo, lo spurgo della colonna ed eventuali coeluzioni. E' inoltre possibile uno scarso valore di riconoscimento se lo spettrometro di massa non è calibrato correttamente (Tuning) oppure se nella sorgente le frammentazioni non possono essere riprodotte nella modalità con cui sono acquisite le librerie (El in condizioni Standard).

Esistono varie Librerie in commercio, ma per questa valutazione abbiamo utilizzato la NIST e la WILEY.

Nelle condizioni sopra riportate sono state iniettate ed acquisite delle soluzioni di standard su cui poi è stata eseguita la ricerca di libreria.

LE CONDIZIONI STRUMENTALI IN CUI SONO STATI ACQUISITI I DATI SONO:

Injection Volume:	1 μ l
Front MM Inlet Mode:	Split
Split Ratio:	25 :1
Column:	mod. Agilent J&W 122-1334
DB-624	30 m x 250 μ m x 0.25 μ m
In:	Front MM Inlet H2 Out: Vacuum Flow 2 mL/min carrier H2 (Pressure 6.4 psi - Velocity 76.1 cm/sec)
Tune File:	stune.u
Acquisition Mode:	Scan
Scan range:	25 - 310 amu
MS Source:	230 C
MS Quad:	150 C

COMPOSTO	CAS	QUAL
Bromoform	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	91-20-3	97%
Toluene	108-88-3	94%
1,2,3-Trichlorobenzene	87-61-6	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%

In questa tabella sono riportati i composti, il relativo CAS number e la relativa percentuale di riconoscimento (Qual).

Tutti gli analiti hanno un ottimo riconoscimento e quindi conferma spettrale.

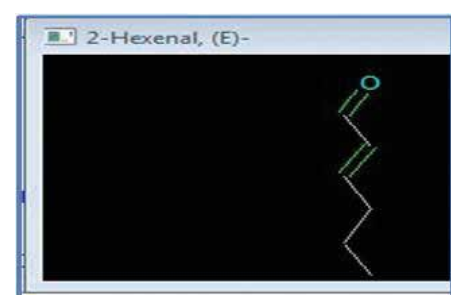
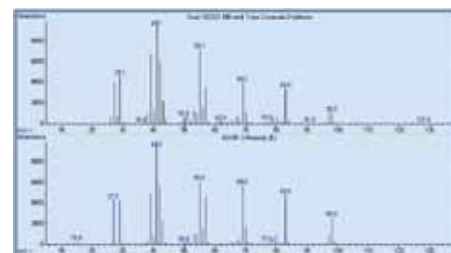
Analizzando i deuterati, si nota che il Toluene-d8 è ottimamente riconosciuto, mentre il composto 1,2 Dichloroethane-d4 non viene riconosciuto dalla ricerca di libreria, sia utilizzando la libreria Nist, sia utilizzando la Wiley. La motivazione di questo non riconoscimento è spiegabile col fatto che tale composto non è presente in tali database.

Per completare questo studio si è anche valutata l'analisi della frammentazione di una aldeide presa ad esempio. Questa classe di composti potrebbe essere una molto sensibile al cambio di carrier nella loro frammentazione, ciò per una possibile reazione anche nell'iniettore del GC.

Abbiamo quindi scelto la 2 trans esenale (CAS 6728-26-3) che ha dato un riconoscimento del 94%.

Per concludere questa analisi, possiamo affermare che gli spettri ottenuti con carrier Idrogeno sono analizzabili tramite ricerca di libreria con riconoscimenti ottimi.

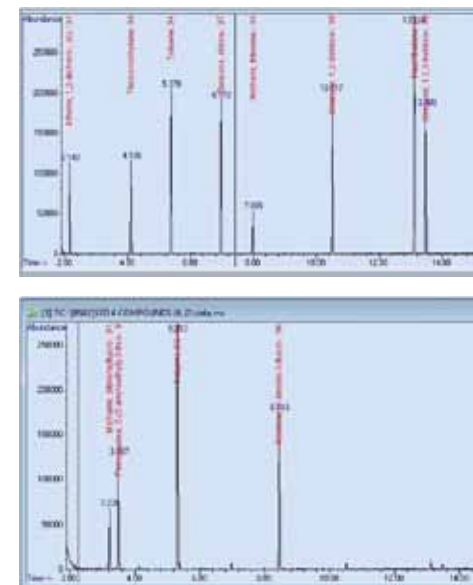
L'impatto del differente carrier non influenza la



frammentazione delle sostanze nella sorgente dello spettrometro di massa e quindi il corretto riconoscimento tramite analisi degli spettri.

Prendendo in considerazione invece l'aspetto quantitativo, è stata valutata l'analisi dei composti policiclici aromatici.

Abbiamo proceduto ad acquisire cromatogrammi di standard di tali composti a varie concentrazioni per costruire delle rette di calibrazione, prima utilizzando elio e successivamente idrogeno.



Sono state iniettate le soluzioni per costruire le rette di calibrazione alla concentrazione 1 - 2.5 - 5 - 10 - 20 µg/L di IPA in soluzione di Esano.

La cromatografia ottenuta con Idrogeno è ottima, e lo si evince da alcune separazioni di IPA di solito critiche.

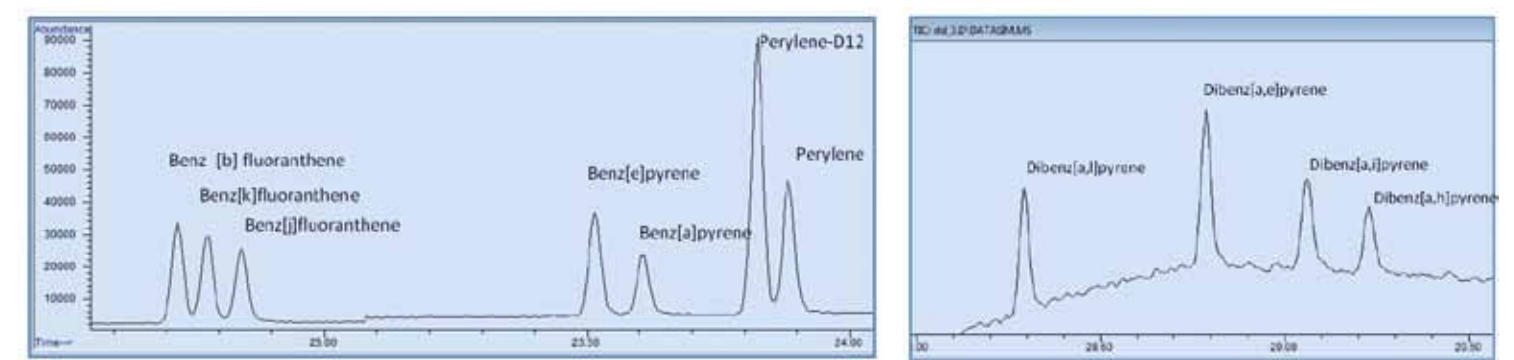
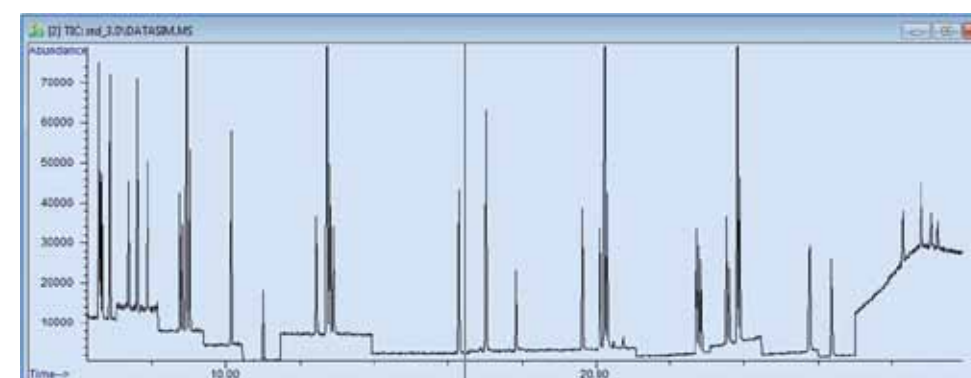
Le rette ottenute nelle due modalità sono state quindi confrontate, scegliendo alcuni IPA significativi: Naftalene, Acenaphthylene, Fluorene, Benz[a]pyrene, Dibenzo[a,h]pyrene.

LE CONDIZIONI STRUMENTALI PER ENTRAMBE LE MODALITÀ SONO

Injection Volume:	1 ul
Front MM Inlet	Splitless
Column :	mod. Agilent CP8982: VF-17ms 30 m x 250 µm x 0.25 µm
In:	Front MM Inlet H2 Out: Vacuum
Tune File :	dftpp.u
Acquisition Mode:	SIM
MS Source:	300 C
MS Quad:	150 C
Scan range:	25 - 310 amu
MS Source:	230 C
MS Quad:	150 C

L'unica variazione che si è apportata al metodo tra le due modalità di acquisizione sono:

Elio =	1,35 ml/min (velocity 42,8 cm/sec)
Idrogeno =	2 ml/min (velocity 76.5 cm/sec)



Il confronto tra le rette di taratura ottenute con carrier idrogeno contro quelle dell'elio sono sostanzialmente confrontabili.

In entrambi i casi la linearità della risposta del sistema permette la costruzione di rette con una ottima regressione lineare, nello stesso intervallo di concentrazione.

Si può notare una riduzione della risposta in termini assoluti delle aree, inoltre la valutazione del segnale/rumore sembra confermare una riduzione dello stesso di circa 2-3 volte.

Questo è imputabile al fatto che le pompe turbomolecolari hanno meno efficienza nel evacuare l'idrogeno rispetto all'elio, dalla zona dell'analizzatore.

Altra considerazione è che il cambio di gas comporta inevitabilmente dei parametri diversi di pressione alla testa della colonna, poiché lo stesso valore di flusso applicato alla colonna richiede pressioni diverse utilizzando gas diversi.

In particolare, passando nelle stesse condizioni strumentali da Elio ad idrogeno, la pressione applicata alla colonna è inferiore e bisognerà valutare se sia gestibile dall'iniettore. Per fare un esempio con una colonna da 30m e 250 µm, con il forno colonna a 50°C collegata al vuoto (lo spettrometro di massa lavora in condizioni di vuoto), per un flusso di idrogeno di 1 ml/min servirà una pressione di meno di 1 PSI (~ 0.07 bar), non gestibile dal sistema GC.

Inoltre bisogna anche considerare che per l'equa-

zione di Van Deemter, la miglior velocità lineare per idrogeno è superiore rispetto all'elio.

Per quanto riguarda lo spettrometro di massa, ed in particolare la gestione del vuoto, generalmente i limiti di flusso della gestibilità dalle pompe sono dimezzati, utilizzando idrogeno. Ad esempio, se il flusso massimo sostenibile da un MSD è 4 ml/min con elio, con idrogeno sarà 2 ml/min.

Per questi motivi, utilizzando idrogeno, è auspicabile utilizzare colonne capillari con diametri e lunghezze inferiori, come ad esempio colonne con lunghezza di 20 metri e diametro interno di 180 µm, invece dei più comuni 30 metri e 250 µm.

Con questo cambio di colonna ed utilizzando idrogeno come carrier gas, avremo che la pressione alla testa della colonna sarà più elevata ed otterremo anche un minor apporto di gas nell'analizzatore, per cui un maggior grado di vuoto e quindi una migliore sensibilità.

Come valutazioni finali possiamo affermare che:

- È stata dimostrata la validità del progetto promuovendo l'idrogeno come carrier nel GC MSD
- Tale dimostrazione è stata eseguita su strumentazione di serie, predisposta dal produttore, per gestire l'idrogeno quale carrier gas ed è equipaggiata delle dotazioni di sicurezza adeguate
- La migrazione di metodi di analisi già impiegati

utilizzando elio, è possibile effettuando la scelta della colonna capillare adeguata.

- La sicurezza del laboratorio e degli operatori deve essere sempre considerata, anche se la serie HyGen grazie agli allarmi e ai sistemi di attuazione di cui è dotata consente di ottenere una sicurezza garantita.

HyGen: generatore di carrier gas

La soluzione sviluppata da Claind dati gli investimenti fatti sulla verifica della possibilità di impiego dell'idrogeno come carrier gas e sull'identificazione dei vantaggi ottenibili rispetto all'elio, è HyGen, un generatore di Idrogeno Carrier Gas per GC e GCMSD.

HyGen soddisfa tutte le necessità emerse dall'impiego dell'Idrogeno Carrier Gas:

- Sicurezza, interruzione del carrier nel caso di perdite nel forno con possibile switch su gas inerte;
- Purezza UHP per ottenere un'analisi pulita ed affidabile;
- Interfaciabilità del generatore con il sistema di elaborazione dati.

La serie HyGen è affiancata dalla linea Brezza alla quale appartengono gli altri generatori per gascromatografia ZeroAir e NiGen.

(*) L'autore opera in seno a DtoLABS

www.claind.it

