



Idrogeno come carrier gas in GC/MS: sostenibilità e accessibilità

Introduzione

L'elio è il gas di trasporto preferito per la gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa (GC/MS) perché affianca a caratteristiche cromatografiche favorevoli un'inerzia ideale per la rivelazione MS. Un carrier inerte esclude la presenza di reazioni indesiderate durante il processo di ionizzazione, garantendo una frammentazione corretta e affidabile degli analiti. La carenza di elio riscontrata negli ultimi anni sta, però, rendendo il suo utilizzo sempre meno sostenibile. La disponibilità limitata ha effetti negativi sia sulla tempistica di approvvigionamento che sui prezzi. Ciò rende questa risorsa sempre meno accessibile e spinge verso la ricerca di alternative praticabili.

L'idrogeno è un eccellente gas di trasporto in GC ed è quindi un ovvio candidato come sostituto. Da un punto di vista cromatografico offre un'eccellente risoluzione e tempi di analisi ridotti, inoltre può essere prodotto tramite l'ausilio di generatori eliminando la necessità di bombole. Ciò porta ad un abbattimento dei costi operativi a lungo termine e garantisce una soluzione più ecologica e sostenibile, in piena sicurezza. La limitata diffusione dell'idrogeno in GC/MS è dovuta al fatto che non si tratta di un gas inerte. Un carrier reattivo può influenzare il processo di ionizzazione per alcuni analiti, portando a una frammentazione non convenzionale e alla formazione di sottoprodotti. Ne risulterebbero spettri non coerenti con le librerie commerciali e di conseguenza un'identificazione meno affidabile. Inoltre, la ionizzazione del gas di trasporto può sopprimere il segnale e diminuire la sensibilità.

Per determinare la reale compatibilità dell'idrogeno con la tecnica GC/MS e ottenere una migliore comprensione dell'impatto giocato dalla chimica degli analiti, è stato eseguito uno studio su diversi gruppi di composti. Questo documento presenta le evidenze sperimentali ottenute e porta l'attenzione sui benefici portati dai più recenti sviluppi tecnologici.

In questa nota applicativa presentiamo l'uso dell'idrogeno come gas di trasporto in GC/MS includendo, accanto a configurazioni consolidate, l'innovativa sorgente Hydrolnert di Agilent Technologies sviluppata appositamente per garantire compatibilità e prestazioni ottimali con l'idrogeno.

Sorgente Hydrolnert Agilent

La sorgente Hydrolnert è una nuova sorgente basata sul design della sorgente Ion Extractor di Agilent ottimizzata in modo specifico per l'uso con carrier idrogeno. Le reazioni indesiderate in sorgente vengono ridotte per mantenere la fedeltà spettrale e consentire l'uso delle librerie spettrali di massa esistenti basate sull'elio.

Vantaggi

La sorgente Hydrolnert consente di:

- evitare interruzioni del lavoro dovute a forniture di elio insufficienti;
- ottenere separazioni più rapide;
- ridurre perdita di sensibilità e anomalie spettrali;
- ridurre al minimo il fermo macchina per la manutenzione del sistema e la pulizia della sorgente ionica.



Composti organici volatili (VOC)

L'analisi di composti organici volatili di varia natura in modalità scan/SIM ha dimostrato un impatto ridotto dell'uso di idrogeno sulla qualità spettrale. Per i composti in esame questa è largamente preservata, con buona corrispondenza rispetto agli spettri di riferimento in elio e alle librerie commerciali, consentendo una traslazione diretta del metodo. Come mostrato in Tabella 1, la risposta di ioni quantificatori e qualificatori non è infatti soggetta a variazioni significative rispetto alla metodologia standard con elio. Nel caso di analisi target di questa tipologia, svolta in modalità SIM con l'ausilio di standard certificati, eventuali discrepanze potrebbero in ogni caso essere agevolmente risolte ottimizzando la selezione degli ioni o il loro rapporto.

La sensibilità si è rivelata più critica. In generale si è osservato, come atteso, un aumento della linea di base. Per alcuni composti il segnale rimane invariato, come per esempio i composti aromatici in particolare se non clorurati. Per altri il passaggio a carrier idrogeno porta a una notevole perdita di segnale. È questo il caso dei composti bromurati, che mostrano un importante decremento di risposta. Ciò è verosimilmente dovuto a reazioni secondarie in presenza di gas attivo nella fase di ionizzazione.

Composto	Elio			Idrogeno		
	Qualifier 1	Qualifier 2	Qualifier 3	Qualifier 1	Qualifier 2	Qualifier 3
trans-1,2-Dicloroetilene	89	66		88		
1,1-Dicloroetano	33	15		33	16	
cis-1,2-Dicloroetilene	66	80		66	81	
Cloroformio	67			67		
Benzene						
1,2-Dicloroetano	23			23		
Tricloroetilene	143	66	146	122	66	126
1,2-Dicloropropano	7			7		
Bromodichlorometano	66	12		66	10	
Toluene	154			149		
1,1,2-Tricloroetano	132	66		134	66	
Tetracloroetilene	76	73	130	85	81	129
Dibromoclorometano	76			78		
1,2-Dibromoetano	97	5		98	4	
Clorobenzene	33	44		34	41	
Etilbenzene	41			42		
(m+p) XILENI	153			154		
Stirene	30			33		
Bromoformio	50	13		49	13	
1,1,2,2-Tetracloroetano	67	14		66	13	
1,2,3-Tricloropropano	33			32		
1,4-Diclorobenzene	67			67		
1,2-Diclorobenzene	66	32		67	33	
1,2,4-Triclorobenzene	98	24		98	26	
Esaclo-1,3-butadiene	65	63		64	63	
1,2,4,5-tetraclorobenzene	79			78		

Tabella 1 - Confronto tra carrier elio e idrogeno, rispettivamente, per la risposta degli ioni qualificatori rispetto al segnale dello ione quantificatore (SIM). I risultati sono stati ottenuti con la sorgente Ion Extractor.

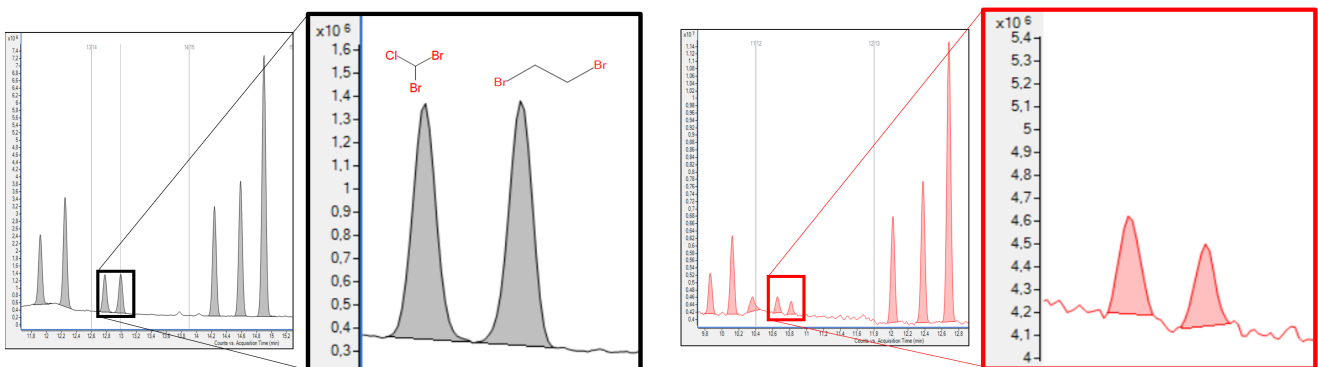


Figura 1 – Dettaglio di cromatogrammi (TIC) del mix VOC con la sorgente Ion Extractor e gas di trasporto elio (nero) e idrogeno (rosso).

La nuova sorgente HydroInert, sviluppata appositamente per garantire compatibilità con carrier idrogeno, è stata testata con ottimi risultati. Una panoramica è riassunta in Tabella 2, le figure 2 e 3 riportano degli esempi di picchi. Come si può osservare, l'implementazione di questa tecnologia riesce, con successo, a limitare gli affetti secondari indesiderati e permette di raggiungere prestazioni consistenti a quelle di riferimento. Queste evidenze sperimentali supportano che l'impiego della sorgente HydroInert è auspicabile in combinazione con l'idrogeno per garantire prestazioni ottimali e quindi il raggiungimento degli obiettivi analitici, in particolare per bassi livelli di concentrazione.

Tabella 2 - Sensibilità per VOC appartenenti a diverse classi chimiche ottenuta con carrier idrogeno con una sorgente classica e la nuova HydroInert.

La risposta è normalizzata rispetto ai risultati ottenuti con elio.

Composto target	Sorgente Ion Extractor	Sorgente HydroInert
Aromatici		
Benzene	92%	93%
Toluene	95%	89%
Clorobenzene	101%	82%
Etilbenzene	95%	105%
(m+p) XILENI	97%	78%
Stirene	98%	101%
media	96%	91%
Aromatici Clorurati		
1,4-Diclorobenzene	96%	83%
1,2-Diclorobenzene	96%	83%
1,2,4-Triclorobenzene	82%	65%
1,2,4,5-tetraclorobenzene	70%	66%
media	86%	74%
Alifatici Bromurati		
Bromodichlorometano	50%	112%
Dibromoclorometano	39%	88%
1,2-Dibromoetano	56%	80%
Bromoformio	38%	96%
media	46%	94%
Alifatici Clorurati		
trans-1,2 Dicloroetilene	80%	73%
1,1-Dicloroetano	78%	109%
cis-1,2-Dicloroetilene	80%	79%
Cloroformio	71%	111%
1,2-Dicloroetano	99%	160%
Tricloroetilene	82%	91%
1,2-Dicloropropano	78%	102%
1,1,2-Tricloroetano	69%	96%
Tetracloroetilene	70%	68%
1,1,2,2-Tetracloroetano	63%	105%
1,2,3-Tricloropropano	69%	118%
Esacloro-1,3-butadiene	47%	73%
media	74%	99%

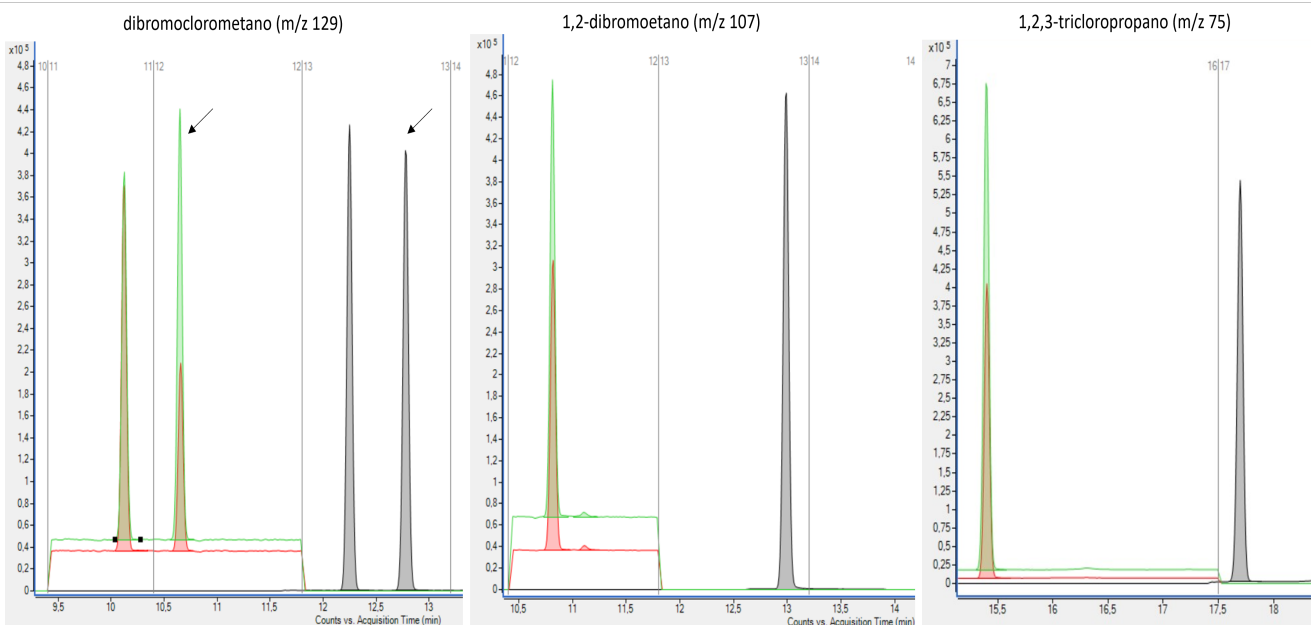


Figura 2 – Esempi di picchi (SIM) per ioni quantifier con gas di trasporto elio (nero) e idrogeno con sorgente Ion Extractor (rosso) e HydroInert (verde).

Allergeni

In Figura 3 si mostrano i cromatogrammi ottenuti per gli standard di 22 allergeni, composti la cui determinazione è richiesta in quanto normati in diverse tipologie di prodotti (cosmetici, fragranze, etc.). Il passaggio all'idrogeno permette di ridurre la durata dell'analisi e allo stesso tempo migliorare la separazione risolvendo delle co-eluzioni. La fedeltà spettrale con la sorgente Hydrolnert è pienamente conservata per tutti gli analiti, permettendo un'identificazione affidabile tramite ricerca con libreria commerciale.

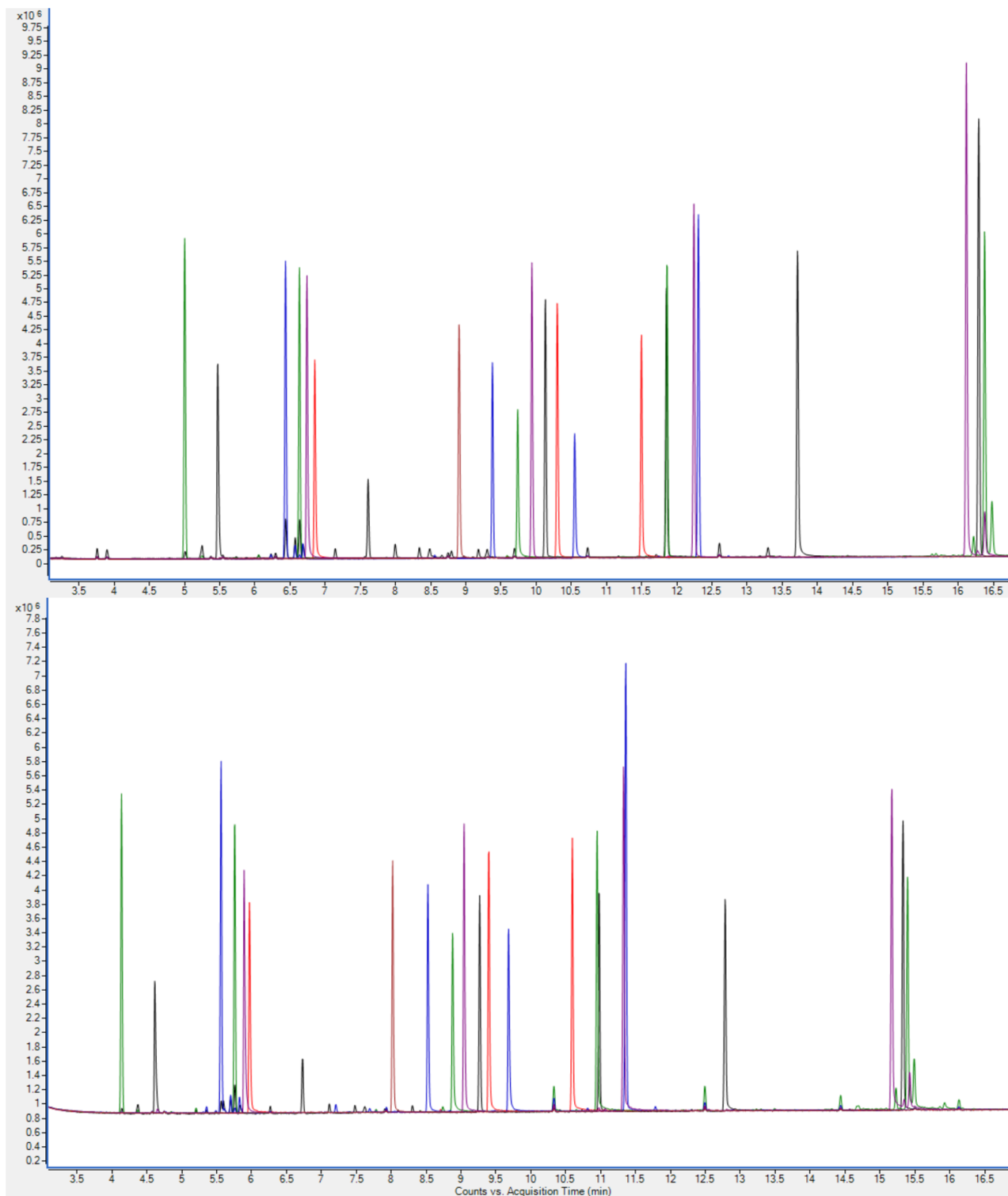
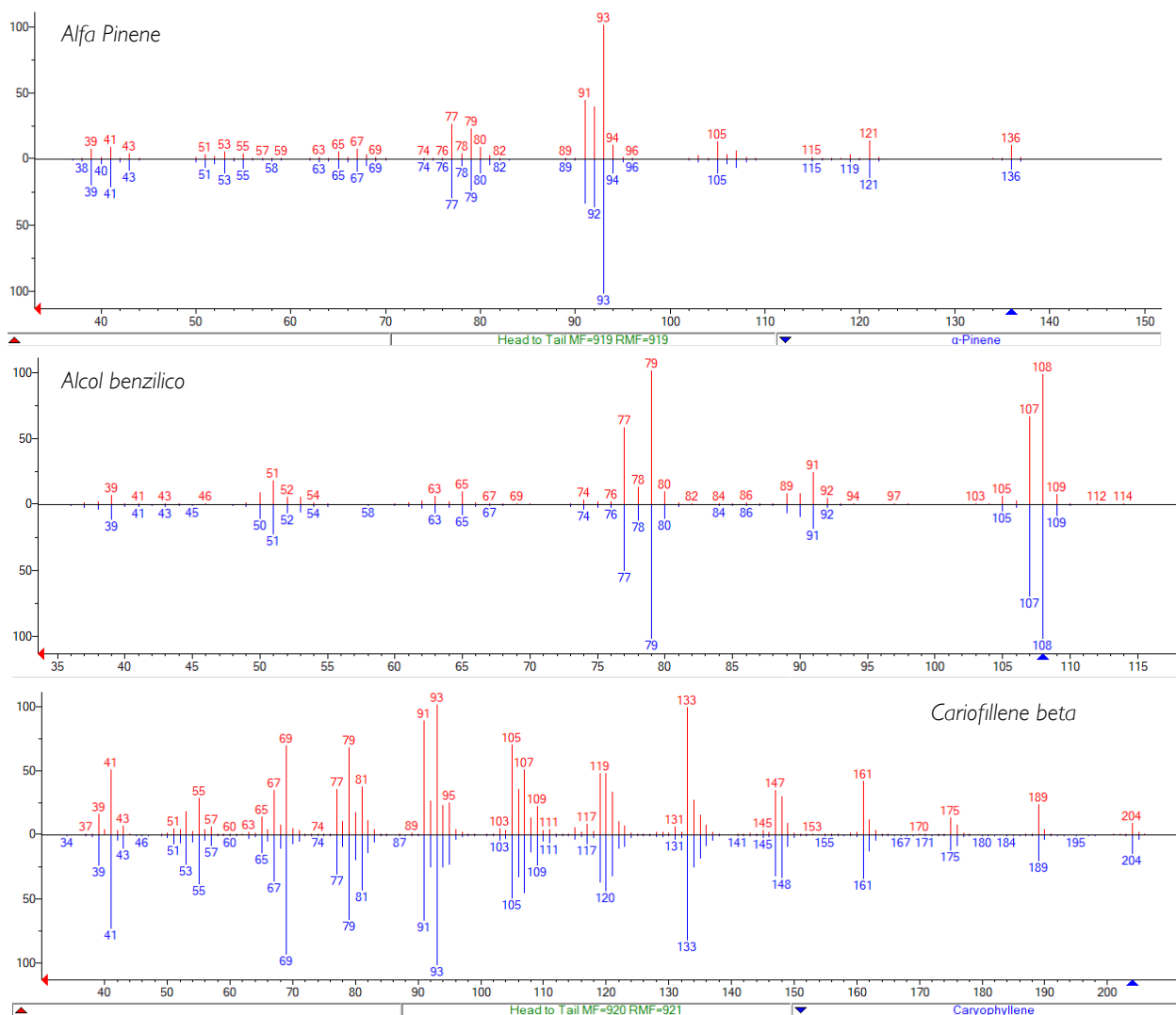


Figura 3 – Cromatogramma (TIC) con carrier elio su Ion Extractor (sopra) e idrogeno su Hydrolnert e confronto (sotto). Ordine di eluizione: α -Pinene, Benzaldeide, α -Terpinene, Limonene, Alcol benzilico, Aldeide salicilica, Terpinolene, Mentolo, Metil-2-ottinoato, Citronellolo, Carvone, Linalil acetato, Aldeide cinnamica, Idrossicitronellale, Eugenolo, (E)- β -Damascenone, Geranil acetato, β -Damscone, β -Cariofillene, Amil salicilato, Esil-cinnamaldeide, Benzil benzoato.

Tabella 3 – Identificazione tramite libreria NIST di allergeni target con carrier idrogeno e sorgente Hydrolnert.

Allergene	Match Factor	Reverse Match Factor
Benzaldeide	938	942
Terpinolene	927	936
Linalil acetato	906	907
Geranil acetato	903	918
Amil salicilato	917	918
Benzil benzoato	939	942
Aldeide salicilica	924	926
Aldeide cinnamica	916	925
Eugenolo	952	952
α -Pinene	919	919
Limonene	941	941
Citronellolo	939	946
(E)- β -Damascenone	903	930
α -Terpinene	908	908
Metil-2-ottinoat	923	946
Idrossicitronellale	904	904
β -Cariofillene	920	921
Alcol benzilico	950	950
Carvone	918	949
β -Damscone	921	924
Esil-cinnamaldeide	925	932
Mentolo	937	939

Figura 4 – Esempi di spettri acquisiti con carrier idrogeno e sorgente Hydrolnert e confronto con libreria commerciale.



Diversi oli essenziali sono stati analizzati con carrier idrogeno, in Figura 5 viene riportato un tracciato a titolo esemplificativo. Lo screening dei profili cromatografici ha permesso la determinazione degli allergeni sotto indagine nonché l'identificazione di numerosi composti in modalità untargeted con buon riscontro in termini di compatibilità con la libreria NIST avvalorata dall'utilizzo degli indici di ritenzione lineare come ulteriore conferma.

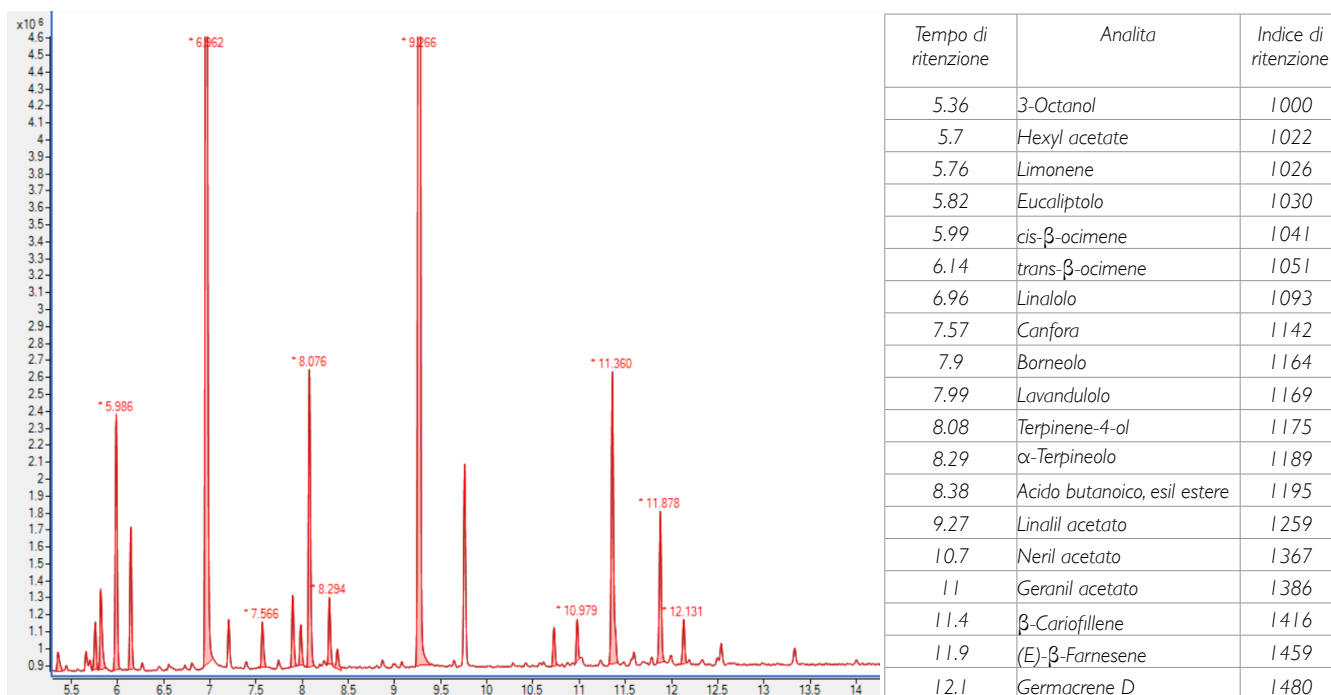


Figura 5 – Cromatogramma (TIC) con idrogeno su sorgente HydroInert di un olio essenziale di lavanda ed esempi di identificazioni

L'approccio untargeted richiede particolare attenzione in quanto non è possibile escludere a priori che alcune classi chimiche possano soffrire di frammentazione non convenzionale e quindi ridotta fedeltà spettrale. Ciò può rendere meno affidabile il processo di caratterizzazione, senza informazioni preliminari sulla composizione chimica delle matrici sotto esame. I risultati ottenuti nell'ambito di questo studio sono molto incoraggianti e supportano in modo convincente i benefici portati dalla sorgente HydroInert per garantire buona compatibilità della tecnica GC/MS col carrier idrogeno.

Conclusioni

Sebbene l'elio rimanga il gas di trasporto preferito in GC/MS, l'idrogeno si dimostra una valida alternativa in molti ambiti applicativi. È stato osservato che, come previsto, le prestazioni dipendono dalla tipologia delle molecole in esame. In alcuni casi, l'uso dell'idrogeno ha un impatto sulle analisi, alterando la qualità spettrale o diminuendo la sensibilità; in altri, le prestazioni restano coerenti con l'elio. Un componente chiave per garantire un sistema performante è la nuova sorgente HydroInert, progettata per l'uso dell'idrogeno. Le evidenze sperimentali ottenute mostrano benefici significativi, a supporto della sua capacità di ridurre effetti secondari indesiderati.