



Использование водорода в качестве газа-носителя ГХ-МС

Аннотация

В данном документе даны рекомендации по использованию газа-носителя водорода для ГХ-МС Хроматэк. В качестве источника водорода рассматривается генератор водорода «Кристалл Ультра» с устройством регенерации фильтров (далее - УРФ). Даны аспекты безопасности, режимов, чувствительности. В качестве примера рассмотрен анализ пестицидов.



Введение

Гелий – достаточно дорогой газ. Кроме того, в некоторых регионах мира его практически невозможно приобрести. По этой причине всё более актуальным становится использование более дешевого и доступного водорода в качестве газа-носителя для ГХ-МС. Также, водород имеет преимущество перед гелием с точки зрения эффективности хроматографического разделения. Переход на водород не представляет сложностей для детекторов ПИД, ЭЗД и других. Однако повышенная реакционная способность водорода накладывает определенные требования и ограничения при работе с МСД.

Меры безопасности

Водород – легковоспламеняющийся газ. Его накопление в закрытом помещении, внутри МСД или ГХ могут вызвать пожар или взрыв. Рекомендации по безопасному использованию водорода даны в Руководстве по эксплуатации на МСД.

ГХ-МС Хроматэк полностью совместим с газом-носителем водородом.

Для сигнализации о накоплении водорода в термостате хроматографа СКБ Хроматэк выпускает Устройство определения утечки водорода, которое может:

- сигнализировать об утечке, если концентрация водорода в термостате ГХ превысила 4000 ppm,
- отключить ГХ от источника водорода, если концентрация водорода в термостате ГХ превысила 10000 ppm.

Выбор источника водорода

Основные требования по чистоте водорода: содержание водорода >99.999%, важно минимальное содержание воды и кислорода. Несмотря на то, что один баллон дешевле, чем один генератор водорода, длительная эксплуатация генератора в целом более дешевая и безопасная.

Причины более высокой безопасности генератора:

- поток ограничен (300 мл/мин), с помощью генератора, в отличие от баллона, невозможно заполнить помещение водородом;
- низкое давление (400 кПа) снижает взрывоопасность;
- хранимое количество водорода невелико (1л), в случае разгерметизации в помещение попадет лишь небольшое количество водорода, в отличие от баллона.

Для обеспечения ГХ-МС водородом надлежащего качества СКБ Хроматэк производит генератор водорода «Кристалл Ультра». Устройство является

безопасным, а чистота газа – достаточной для работы с ГХ-МС. УРФ в составе генератора обеспечивает дополнительную глубокую очистку газов и автоматическую регенерацию фильтров. Таким образом, генератор водорода производит водород высокого качества, не требуя обслуживания в течение длительного времени. Также в УРФ есть встроенное устройство автодолива, которое автоматически заполняет генератор водорода водой. Это также снижает участие оператора и особенно удобно при круглосуточной работе оборудования.

Технические характеристики генератор водорода «Кристалл Ультра» с УРФ

Содержание водорода	99.9995%
Содержание кислорода	0,2 ppm
Давление	400 кПа
Расход водорода	300 мл/мин
Объем водорода	1 л
Ёмкость бака для воды	10 л
Время работы с одной заправкой при максимальном расходе	72 ч

Рекомендации по подключению водорода

1. При работе с водородом требования к чистоте трубок выше, чем при работе с гелием, т.к. водород более интенсивно «вымывает» загрязнения из трубок по сравнению с гелием.
2. При работе генератора водорода с УРФ «Кристалл Ультра» нет необходимости использовать фильтры-ловушки.
3. Если поток по каналу сброса превышает 50 мл/мин, рекомендуется вывести его со штуцера РРГ за пределы помещения или в вытяжку.

Рекомендации при работе с водородом

Водород не является инертным газом. Поэтому во избежание нежелательных химических реакций в испарителе рекомендуется:

- задавать минимально возможную температуру испарителя;
- использовать ввод с программированием давления (pulsed injection) для уменьшения времени нахождения пробы в испарителе;

- применять программируемый испаритель для холодного ввода пробы;
- использовать лайнеры с сужением внизу, чтобы свести к минимуму контакт пробы с металлическим упором лайнера, по возможности использовать ультра-инертные лайнеры;
- исключить использование дихлорметана и дисульфида углерода в качестве растворителей, чтобы предотвратить образование кислот при температуре испарителя более 280°C.
- при проведении количественного анализа следует учитывать, что при переходе с гелия на водород для некоторых веществ (например, для полярных компонентов, нитроароматики, фталатов):

- относительное СКО может ухудшиться;

-зависимость интенсивности сигнала от концентрации может с линейной поменяться на квадратичную;

Очистка водородом перед началом работы

При первом включении комплекса на водороде присутствует высокий фон, который постепенно снижается. Этот процесс возникает как после запуска нового прибора, так и после работы на гелии. Повышение фона вызвано реакцией загрязнений с ионами (протонами), образующимися при электронной ионизации водорода. Загрязнения переходят в летучее состояние и откачиваются вакуумной системой. Таким образом, происходит очистка источника ионов с помощью водорода. Само по себе наличие водорода в источнике ионов не приводит к его очистке, необходима ионизация. Поэтому для очистки катод должен быть включен.

В процессе очистки наиболее заметны ионы с м/з 78, 91, 105, которые принадлежат ароматическим углеводородам.

Для ускорения процесса очистки необходимо после достижения рабочего вакуума в программе "МСД-Настройка" задать температуру источника ионов 350°C, включить сканирование (в любом диапазоне), отключить питание динода и умножителя (убрать соответствующие галочки) и оставить в этом состоянии на время от 2 до 12 часов. Также для ускорения очистки можно увеличить поток водорода через колонку до 2-3 мл/мин.

Данная процедура также помогает улучшить форму пиков.

Проведение анализа

Рассмотрим работу ГХ-МС Хроматэк 5000 с газом-носителем водородом на примере анализа пестицидов

Последовательность действий

1. Подключить водород к хроматографу
2. Включить ГХ-МС.
3. В Конфигурации Панели управления выбрать тип газа-носителя «Водород».
4. Передать метод.
5. Дождаться выхода на готовность.
6. Провести очистку источника ионов МСД водородом.
7. Провести стандартную настройку МСД.

Оборудование и материалы

- Газовый хроматограф Хроматэк-Кристалл 5000 с МСД
- Генератор водорода с УРФ «Кристалл-Ультра»
- Колонка CR-5ms (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), Cat. # 6.904.652
- Проба: смесь хлор-, азот- и фосфорорганических пестицидов, концентрация 5 ppm.

Режим анализа

Хроматограф	
Время анализа	32,1 мин
Колонка	
Поток газа-носителя	1 мл/мин
Деление потока	Без деления
Температура колонки	
Изотерма 1: 50 °С	2 мин 40 °С/мин
Изотерма 2: 140 °С	0 мин 6 °С/мин
Изотерма 3: 250 °С	0 мин 12 °С/мин
Изотерма 4: 280 °С	7 мин
Порт ввода	
Температура	275 °С
МСД	
Температура источника ионов	250 °С
Температура переходной линии	300 °С
Начало сканирования	4 мин
Ток эмиссии	20 мкА
Усиление детектора	100000
Диапазон сканирования	45-450 а.е.м.
Длительность скана	0,2 с

Объём пробы 1 мкл. Как с гелием, так и с водородом поток через колонку составляет 1 мл/мин. Поэтому линейная скорость гелия 36.1 см/с, а водорода – 51.1 см/с. В результате с водородом анализ короче на 2 минуты.

Результаты и их обсуждение

Примеры хроматограмм приведены на рисунках 1 и 2.

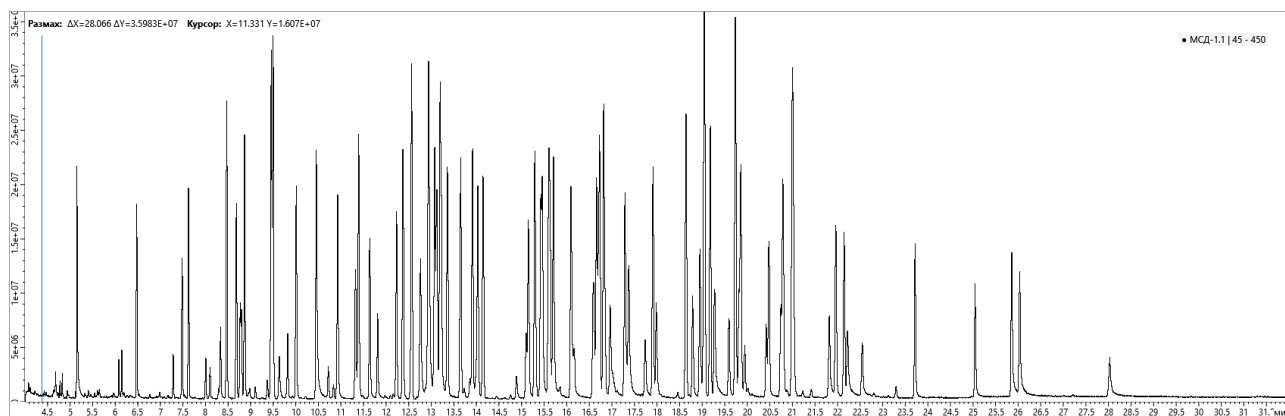


Рисунок 1. Газ-носитель гелий

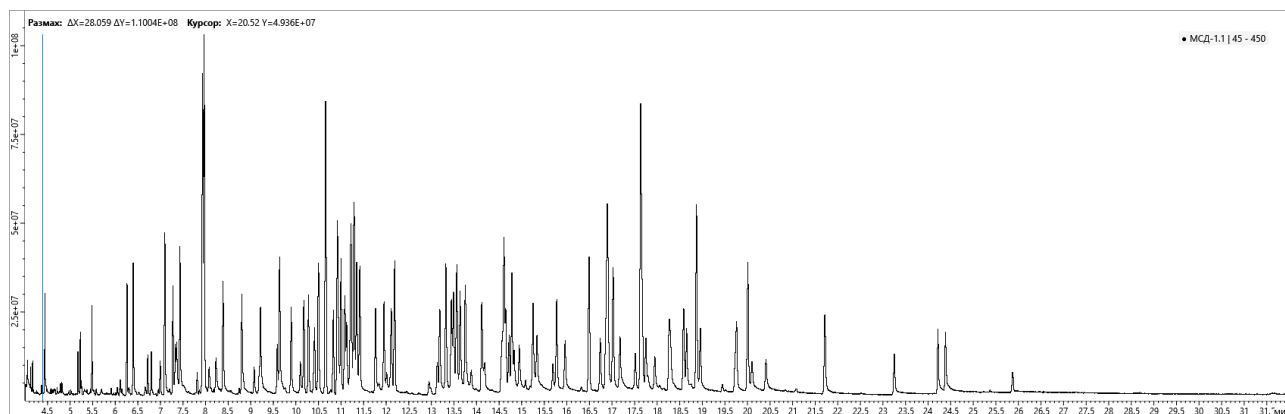


Рисунок 2. Газ-носитель водород

Из-за разной скорости газа-носителя порядок выхода некоторых компонентов изменился.

Качество разделения и форма пиков достаточно хорошие как на гелии, так и на водороде.

Интенсивность пиков на водороде немного выше, фон также выше.

Идентификация компонентов

В таблице 1 приведена информация по 78 пестицидам пробы для сравнения параметров Match и R.Match, характеризующих качество идентификации.

Таблица 1

№	RT He, МИН	RT H ₂ , МИН	Компонент	He		H ₂		He-H ₂	
				Match	R.Match	Match	R.Match	Match	R.Match
1	5,16	4,44	Diisopropyl methylphosphonate	943	954	918	953	25	1
2	6,48	5,49	Dichlorvos	904	904	858	866	46	38
3	7,29	6,11	Oxydisulfoton	738	862	637	742	101	120
4	7,48	6,26	Hexachlorocyclopentadiene	885	887	711	742	174	145
5	7,63	6,4	Eptam	948	952	927	931	21	21
6	8,47	7,1	Diisocarb	936	937	926	927	10	10
7	8,69	7,28	Vernolate	938	938	924	926	14	12
8	8,77	7,34	Etridiazole	921	939	886	914	35	25
9	8,87	7,43	Pebulate	915	915	905	907	10	8
10	9,46	7,94	Chloroneb	929	939	929	945	0	-6
11	9,64	8,09	Tebuthiuron	922	943	891	894	31	49
12	10,01	8,39	Molinate	949	963	935	965	14	-2
13	10,46	8,81	Diethyltoluamide	933	934	897	908	36	26
14	10,93	9,22	Propachlor	933	935	838	846	95	89
15	11,32	9,59	Ethoprophos	886	886	873	887	13	-1
16	11,39	9,64	Cycloate	909	910	916	918	-7	-8
17	11,64	9,9	Chlorpropham	912	913	831	842	81	71
18	11,82	10,1	Trifluralin	885	885	762	763	123	122
19	12,23	10,42	Phorate	922	931	862	867	60	64
20	12,37	10,5	α-HCH	940	951	887	890	53	61
21	12,57	10,66	Hexachlorobenzene	958	959	926	927	32	32
22	12,93	11,09	Simazine	858	870	851	883	7	-13
23	12,77	11,13	Atraton	822	831	898	900	-76	-69
24	13,08	11,23	Atrazine	883	898	874	914	9	-16
25	13,13	11,22	β-HCH	903	903	756	814	147	89
26	13,2	11,35	Propazine	636	839	834	846	-198	-7
27	13,36	11,42	γ-HCH	945	949	827	836	118	113
28	13,65	11,77	Propyzamide	949	951	881	920	68	31
29	13,92	11,96	Tetrachloroisophthalonitrile	942	943	834	843	108	100
30	14,03	12,12	Disulfoton	809	838	670	716	139	122
31	14,15	12,19	δ-HCH	940	950	903	903	37	47
32	15,11	13,13	Metribuzin	867	871	866	871	1	0
33	15,16	13,19	Acetochlor	898	898	834	834	64	64
34	15,3	13,32	Vinclozoline	805	851	768	851	37	0

№	RT He, МИН	RT H ₂ , МИН	Компонент	He		H ₂		He-H ₂	
				Match	R.Match	Match	R.Match	Match	R.Match
35	15,43	13,45	Alachlor	916	916	867	867	49	49
36	15,46	13,49	Simetryn	872	879	884	888	-12	-9
37	15,61	13,56	Heptachlor	674	680	855	858	-181	-178
38	15,61	13,64	Ametryn	881	881	824	824	57	57
39	15,71	13,75	Prometryn	841	849	867	885	-26	-36
40	16,1	14,12	Terbutryn	916	920	919	923	-3	-3
41	16,17	14,19	Bromacil	874	876	896	898	-22	-22
42	16,6	14,56	Metolachlor	897	898	860	869	37	29
43	16,66	14,61	Chlorpyrifos	874	876	874	875	0	1
44	16,73	14,65	Aldrin	838	838	855	855	-17	-17
45	16,7	14,73	Cyanazine	818	819	851	854	-33	-35
46	16,82	14,79	DCPA	879	887	891	891	-12	-4
47	16,85	14,84	Parathion	857	858	827	840	30	18
48	16,97	14,95	Triadimefon	873	876	831	835	42	41
49	17,29	15,26	Diphenamid	929	929	909	921	20	8
50	17,38	15,34	MGK 264 Isomer 1	893	896	860	878	33	18
51	17,74	15,69	MGK 264 Isomer 2	875	878	863	865	12	13
52	17,91	15,78	Heptachlor epoxide	904	906	918	921	-14	-15
53	17,99	15,97	Clofenvinfos	855	868	839	896	16	-28
54	18,64	16,49	trans-Chlordane	925	925	788	802	137	123
55	18,8	16,74	Tetrachlorvinphos	874	877	782	782	92	95
56	18,95	16,92	Butachlor	846	846	804	810	42	36
57	19,05	16,9	cis-Chlordane	846	848	790	822	56	26
58	19,19	17,03	trans-Nonachlor	896	896	880	881	16	15
59	19,28	17,18	Napropamide	876	879	789	829	87	50
60	19,6	17,52	Profenofos	879	884	822	823	57	61
61	19,74	17,64	p,p'-DDE	936	945	880	949	56	-4
62	19,86	17,67	Dieldrin	833	833	849	850	-16	-17
63	19,95	17,95	Oxyfluorfen	832	853	787	788	45	65
64	20,42	18,29	Nitrofen	842	862	716	761	126	101
65	20,48	18,27	Endrin	915	922	698	698	217	224
66	20,79	18,59	Endosulfan	773	776	894	902	-121	-126
67	20,75	18,66	Chlorobenzilate	886	888	875	878	11	10
68	21	18,88	p,p'-DDD	781	846	895	897	-114	-51
69	21,03	18,96	Ethion	914	919	821	841	93	78
70	21,96	19,76	Endosulfan sulfate	925	925	886	892	39	33
71	22,15	20,01	p,p'-DDT	911	932	832	838	79	94
72	22,23	20,1	Hexazinone	903	911	853	863	50	48
73	22,55	20,41	Tebuconazole	907	916	872	889	35	27
74	23,72	21,72	Methoxychlor	884	889	863	866	21	23
75	25,05	23,25	Fenarimol	923	926	897	904	26	22
76	25,86	24,22	Permethrin	921	922	850	852	71	70
77	26,04	24,39	trans-Permethrin	917	918	854	859	63	59
78	28,03	25,88	Fluridone	926	939	905	923	21	16

Как на гелии, так и на водороде качество идентификации достаточно хорошее. Значения Match/R.Match на гелии немного выше, но во многих случаях это вызвано недостаточным разделением компонентов. Например, на водороде не разделены Nitrofen и Endrin, поэтому для обоих этих компонентов качество идентификации сильно упало по сравнению с гелием. По этой же причине для некоторых компонентов на гелии качество идентификации ниже, чем на водороде. Только в нескольких случаях (см. следующий раздел) снижение Match/R.Match на водороде вызвано изменением спектра.

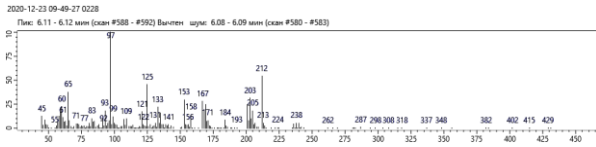
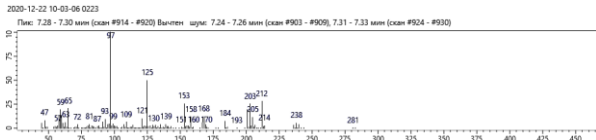
Из 78 компонентов 48 имеют разницу Match/R.Match между гелием и водородом меньше

50. Еще 17 имеют разницу Match/R.Match между гелием и водородом от 50 до 100. Но даже несмотря на такую разницу, все компоненты на водороде идентифицированы правильно.

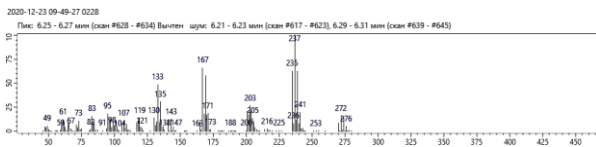
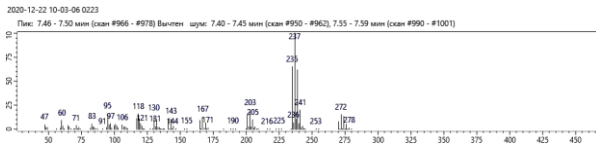
Примеры спектров на гелии и водороде

Ниже приведены примеры спектров на гелии (верхний) и водороде (нижний) для веществ, наиболее подверженных изменению. В таблице 1 эти вещества имеют разницу Match/R.Match на гелии и водороде больше 100.

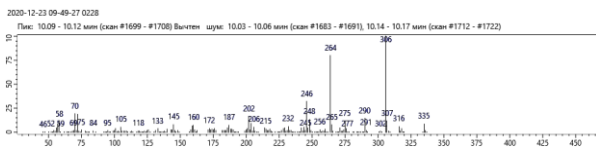
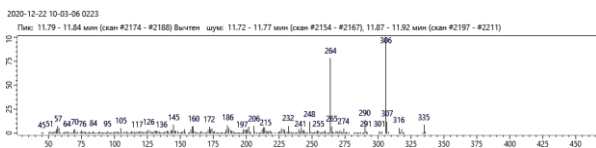
Oxydisulfoton



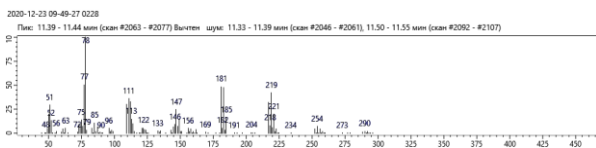
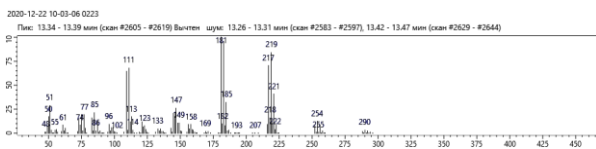
Hexachlorocyclopentadiene



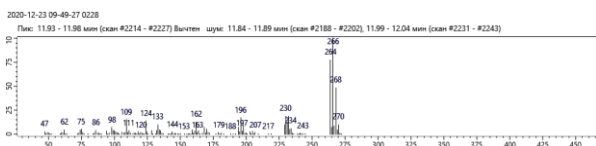
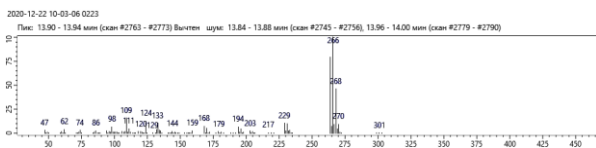
Trifluralin



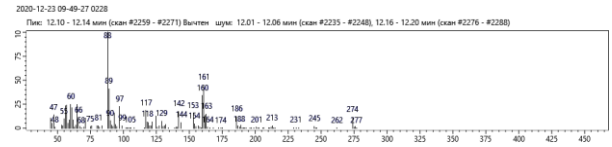
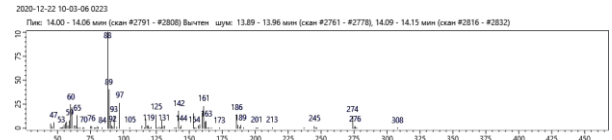
HCH (все изомеры)



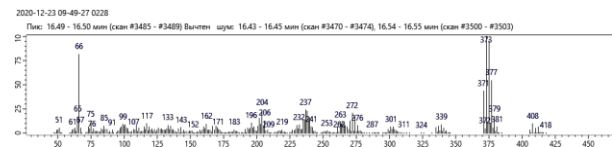
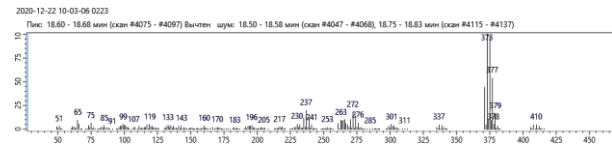
Tetrachloroisophthalonitrile



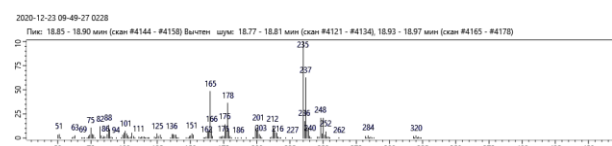
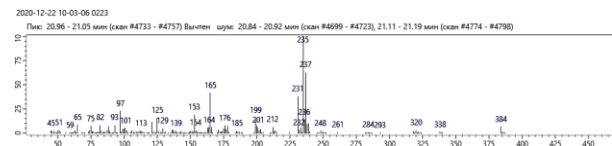
Disulfoton



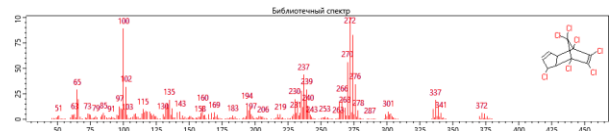
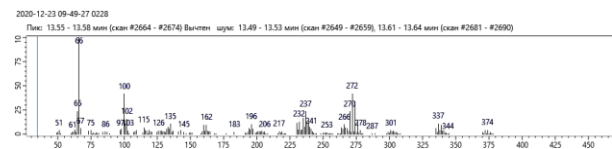
trans-Chlordane и cis-Chlordane



p,p'-DDD – разница между Match/R.Match на гелии и водороде небольшая, хотя изменения в спектре присутствуют.



Heptachlor (вместо спектра на гелии приведен библиотечный спектр, т.к. на гелии он не разделен)



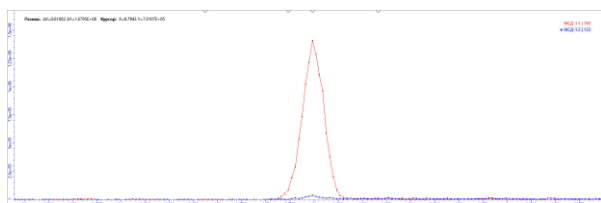
В связи с тем, что спектры веществ могут измениться, следует внимательно отнестись к выбору ионов (основного и подтверждающих) для количественного анализа в режиме SIM. Однако в подавляющем большинстве случаев они остаются такими же, как и на гелии.

Пример реакции исходного компонента

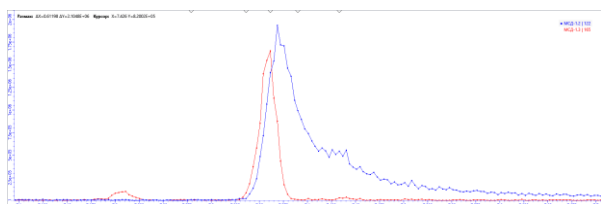
Реакционные свойства водорода можно продемонстрировать на примере, 2,6-Dinitrotoluene. Его спектр в библиотеке NIST20:



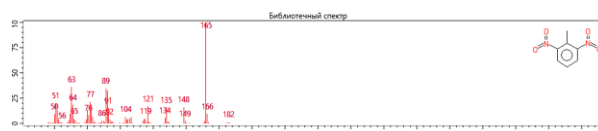
Его характеристический ион с $m/z=165$. При использовании газа-носителя гелия есть пик только на ионограмме m/z 165 (RT=8.8 мин, красный график). На ионограмме m/z 122 (RT=8.8 мин, синий график) пика нет:



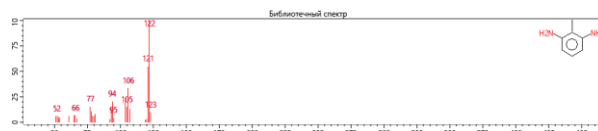
При использовании газа-носителя водорода на ионограмме m/z 122 появляется пик такой же интенсивности, как и на ионограмме m/z 165 (RT=7.35 мин, графики даны в одном масштабе):



Пик с характеристическим ионом с $m/z=165$ принадлежит исходному веществу:



Пик с характеристическим ионом с $m/z=122$ принадлежит новому веществу, 1,3-Benzenediamine, 2-methyl-:



Оно является продуктом реакции: нитрогруппы преобразуются в аминогруппы. Приводит ли это к уменьшению чувствительности для исходного вещества? С/Ш: на гелии 2800, на водороде 700, это соответствует среднему уменьшению чувствительности при переходе с гелия на водород. Следовательно, существенного уменьшения чувствительности из-за этой реакции не происходит. Появление продуктов реакции следует учитывать при работе с нитробензолами.

Сигнал/Шум

В таблице 2 приведены значения Сигнал/Шум для 30 компонентов (10 в начале анализа, 10 – в середине и 10 – в конце анализа). При использовании гелия С/Ш выше в 1.5-5 раз. Но для нескольких компонентов (например, для Chloroneb, Fluridone) С/Ш выше на водороде.

Таблица 2

№	Компонент	m/z	С/Ш He	С/Ш H ₂	С/Ш (He) / С/Ш (H ₂)
1	Diisopropyl methylphosphonate	123	10318	2440	4,2
2	Dichlorvos	109	8083	2958	2,7
3	Oxydisulfoton	125	536	126	4,3
4	Hexachlorocyclopentadiene	237	20297	5525	3,7
5	Eptam	128	5600	3172	1,8
6	Diisocarb	146	8326	2716	3,1
7	Vernolate	128	5949	3050	2,0
8	Etridiazole	211	5037	1398	3,6
9	Pebulate	128	5600	2818	2,0
10	Chloroneb	191	4368	5548	0,8
33	Acetochlor	223	2540	510	5,0
34	Vinclozoline	212	3763	924	4,1
35	Alachlor	188	6338	929	6,8
36	Simetryn	213	15115	4808	3,1
37	Heptachlor	272	9427	3699	2,5
38	Ametryn	227	10387	5917	1,8
39	Prometryn	241	11314	3603	3,1
40	Terbutryn	226	3169	1952	1,6
41	Bromacil	205	1640	815	2,0
42	Metolachlor	238	3279	822	4,0

№	Компонент	м/з	С/Ш He	С/Ш H ₂	С/Ш (He) / С/Ш (H ₂)
69	Ethion	231	8049	1791	4,5
70	Endosulfan sulfate	272	5098	1118	4,6
71	p,p'-DDT	235	3755	2294	1,6
72	Hexazinone	171	3029	1173	2,6
73	Tebuconazole	250	589	518	1,1
74	Methoxychlor	227	11595	3793	3,1
75	Fenarimol	330	7709	1704	4,5
76	Permethrin	183	5660	2165	2,6
77	trans-Permethrin	183	4630	1827	2,5
78	Fluridone	328	2223	2545	0,9

Заключение

Водород может применяться в качестве газ-носителя для ГХ-МС Хроматэк. Особенности работы на водороде:

1. Более низкая цена водорода и доступность по сравнению с гелием.
2. Для снижения стоимости эксплуатации и повышения безопасности рекомендуется использовать генератор водорода с УРФ «Кристалл Ультра» и Устройство определения утечки водорода.
3. При работе происходит очистка источника ионов и сохранение его в чистом состоянии. Это снижает периодичность обслуживания МСД и стоимость эксплуатации.
4. Эффективность разделения на водороде не хуже, чем на гелии, а время анализа при использовании водорода может быть

существенно сокращено за счет более высокой эффективности.

5. Возможны незначительные изменения спектра у некоторых веществ, но качество идентификации при использовании водорода остаётся достаточно высоким при использовании традиционных библиотек масс-спектров.
6. Значение Сигнал/Шум на водороде может снизиться в 1.5-5 раз в зависимости от анализируемого соединения.
7. Из-за реакционной способности водорода возможно образование новых веществ, ухудшение относительного СКО, градуировочная зависимость может с линейной поменяться на квадратичную. Как и при использовании гелия, рекомендуется проводить многоточечную градуировку при проведении количественного анализа.

