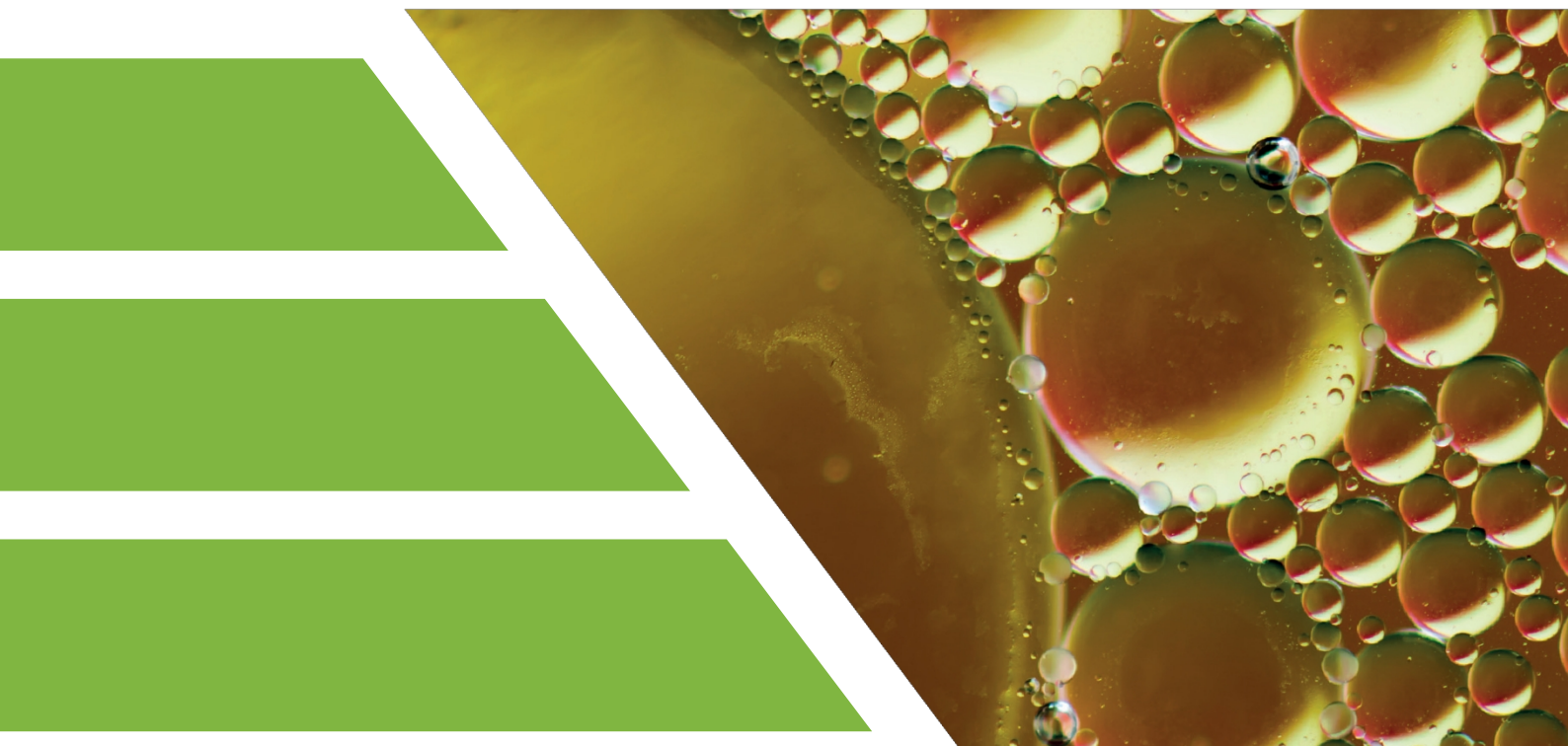


Votre partenaire local pour la production de gaz



L'effet du diamètre de la lentille d'extraction sur la sensibilité de l'analyse GC-MS

Effet du diamètre de la lentille d'extraction sur la sensibilité de l'analyse GC-MS

Résumé

L'augmentation du prix de l'hélium, combinée à des pénuries temporaires de ce gaz, a incité de nombreux utilisateurs de GC à rechercher des gaz vecteurs alternatifs pour leurs analyses GC et GC-MS. L'hydrogène est une alternative rentable et viable à l'hélium, qui offre un potentiel d'amélioration de la chromatographie et de réduction du temps d'analyse. Cependant, l'utilisation de l'hydrogène comme gaz vecteur pour la GC-MS suscite certaines inquiétudes en raison de certains effets sur la sensibilité lorsqu'il est utilisé à la place de l'hélium.

Cette étude a examiné l'effet des gaz vecteurs hydrogène et hélium sur une gamme de débits de colonne (1,0 à 2,0 cc/min), avec différentes lentilles d'extraction (3 mm contre 6 mm) et une détection par surveillance d'ions sélectionnés (SIM) contre une détection par balayage complet pour l'analyse des huiles essentielles et des composés volatils.

Les résultats ont montré que le débit avait une incidence sur la résolution et les rapports signal/bruit, avec des résultats correspondant aux changements théoriques de l'efficacité du gaz vecteur selon l'équation de van Deemter. L'orifice de 6 mm utilisé pour le gaz vecteur hydrogène a augmenté la sensibilité par rapport au gaz vecteur hélium avec la plaque d'extraction standard de 3 mm, en particulier à des débits plus élevés. La détection SIM, combinée au débit, a également amélioré la sensibilité, le gaz vecteur hydrogène provoquant une réponse similaire à celle du gaz vecteur hélium lors de l'utilisation de la détection SIM à des débits plus élevés.

Cette étude démontre que de simples ajustements du système GC-MS peuvent permettre aux analystes d'atténuer certains des effets négatifs que l'hydrogène peut avoir sur la détection GC-MS et d'obtenir des résultats comparables à ceux obtenus avec l'hélium.

Introduction

La chromatographie en phase gazeuse (GC) est une technique d'analyse bien établie utilisée dans des secteurs tels que l'alimentation et les parfums, l'analyse pétrochimique et l'analyse environnementale, pour n'en citer que quelques-uns. Elle permet d'isoler et d'analyser des analytes individuels dans un mélange complexe. La GC couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) donne lieu à une technique combinée très puissante et polyvalente, généralement utilisée pour identifier des composés allant de 40 à 500 m/z. Au cours des dernières décennies, l'hélium a été le vecteur de premier choix.

le gaz, en raison de son inertie, de ses bonnes performances à des vitesses de transport raisonnables et de son prix relativement bas.

Depuis 2001, l'hélium est devenu de plus en plus cher, avec une augmentation mondiale de 500 % entre 2001 et 2016 (figures 1 et 2).

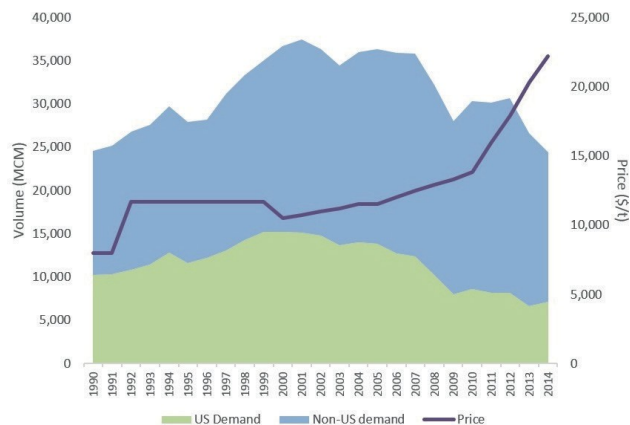


Figure 1 :

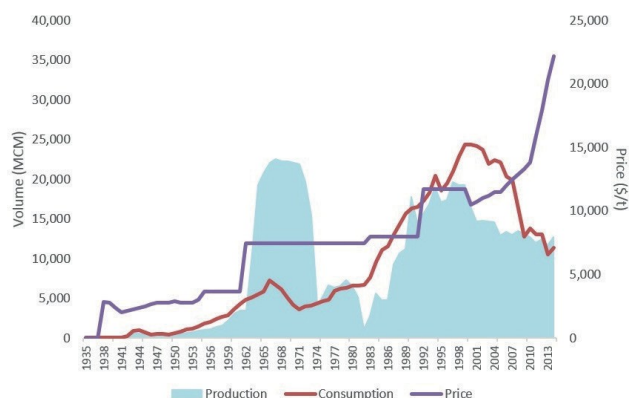


Figure 2 :

En 2012-2013, la pénurie mondiale d'hélium a incité un nombre croissant d'utilisateurs de GC à se tourner vers d'autres gaz vecteurs et a amélioré la disponibilité des informations sur les conditions requises pour passer de manière optimale à un autre gaz vecteur. De plus en plus de personnes cherchant à passer à l'hydrogène, le débat s'est intensifié sur les inconvénients potentiels du changement de gaz vecteur, un certain nombre d'analystes étant incapables de passer facilement de l'hélium à l'hydrogène pour certaines méthodes.

Les fabricants de GC ont également amélioré les informations relatives à l'utilisation de gaz vecteurs alternatifs et développé de nouvelles méthodes pour réduire la consommation d'hélium, telles que la refonte de l'entrée du GC (1) et le développement de systèmes automatiques qui basculent vers l'azote lorsque le GC est inactif (2).

La forte augmentation du prix de l'hélium correspond

à une baisse de la consommation d'hélium aux États-Unis depuis 2009 (Fig. 1). À l'échelle mondiale, cependant, la consommation continue d'augmenter, ce qui signifie que des alternatives à l'hélium, lorsque cela est possible, vont être recherchées afin de réduire les coûts.

Sécurité de l'hydrogène

L'hydrogène est un gaz réactif et explosif dont la limite inférieure d'explosivité (LIE) dans l'atmosphère est de 4,1 %. Un petit laboratoire de 5 m x 4 m x 2,5 m nécessiterait 2 050 litres d'hydrogène pour atteindre la LIE. Par conséquent, une fuite importante provenant d'une bouteille d'hydrogène contenant environ 9 000 litres à la pression atmosphérique pourrait facilement atteindre la LIE dans un tel laboratoire. Un générateur d'hydrogène produisant 500 cc/min mettrait près de 3 jours pour produire suffisamment d'hydrogène pour atteindre la LIE et le laboratoire devrait être hermétiquement fermé. Un générateur d'hydrogène fournit donc suffisamment de gaz pour effectuer des analyses, mais sans les problèmes de sécurité associés aux bouteilles.

Amélioration de la chromatographie

À température et pression égales, l'hydrogène est deux fois moins visqueux que l'hélium, tandis que la diffusion d'un échantillon dans les deux gaz est similaire, ce qui signifie que l'hydrogène traverse plus rapidement la colonne GC et permet une analyse plus rapide que l'hélium. La courbe de Van Deemter (figure 3) montre les efficacités relatives de l'hydrogène, de l'hélium et de l'azote à différents débits et montre comment l'hydrogène a une efficacité supérieure dans la colonne à des débits plus élevés. À l'aide d'un logiciel de conversion de méthode (3, 4), il est possible de modéliser l'effet de la conversion d'une méthode de l'hélium à l'hydrogène *in silico* afin de voir quel gain de temps peut être réalisé et quelles modifications doivent être apportées à la méthode.

Certains chromatographes s'inquiètent du temps nécessaire à la stabilisation du système après le changement de gaz vecteur et de la réduction potentielle de la sensibilité parfois signalée lors de l'utilisation d'hydrogène comme gaz vecteur. Une modification matérielle pouvant être apportée pour améliorer la sensibilité lors de l'utilisation d'hydrogène comme gaz vecteur consiste à augmenter la taille de l'orifice du volume ionique de la source d'ions.

L'analyse du mélange d'huiles essentielles à l'aide d'hélium avec un volume ionique standard et d'hydrogène comme gaz vecteur avec un volume ionique de plus grand diamètre a été évaluée sur une gamme de débits, de temps de stabilisation, de résolution des pics et de rapport signal/bruit.

Matériaux et méthodes

Réactifs et matériaux

Les extraits d'huiles essentielles de bois de rose ont été fournis par

par le professeur Lauro E. S. Barata, de l'UFOPA (Universidade Estadual do Oeste do Pará).

Un mélange organique volatil a été acheté auprès de Sulpelco (EPA VOC Mix 2).

Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)

La source d'ions a été cuite en suivant une légère modification des recommandations (p. 35-37) d'Agilent Technologies (5), avec une température de source réglée à 300 °C et le filament allumé pendant 3 heures. Afin de vérifier la stabilité de la ligne de base, des échantillons blancs ont été analysés pour garantir un fond constant avant l'analyse des échantillons.

Pour l'analyse de l'huile essentielle de bois de rose, la température a démarré à 60 °C, puis a augmenté à un rythme de 3 °C/min jusqu'à une température maximale de 210 °C (durée totale de 50 minutes). Un rapport de division de 100:1 a été utilisé pour l'injection d'huile essentielle.

Toutes les analyses d'huiles essentielles ont été effectuées à l'aide d'un GC-MS Agilent Technologies (Santa Clara, Californie, États-Unis), composé d'un GC 7890B avec un détecteur sélectif de masse 5975, équipé d'une colonne capillaire fusionnée HP-5 (30 m x 250 µm de diamètre intérieur x 0,25 µm d'épaisseur de film, 5 % de phénylméthylsiloxane).

Pour toutes les analyses, la température de l'injecteur était de 270 °C. Les spectres de masse ont été enregistrés à une énergie d'ionisation de 70 eV en mode balayage complet (40-500 amu) ou en mode de surveillance d'ions sélectionnés (SIM) avec un temps de séjour de 15 ms (tableau 1). Le gaz vecteur hélium utilisé était d'une pureté de 99,9995 %. Le gaz vecteur hydrogène était pur à 99,9999 % et était fourni par un générateur de gaz Peak Scientific (Inchinnan, Royaume-Uni) Precision Hydrogen Trace 500cc. Les deux gaz vecteurs ont été utilisés à des débits compris entre 1,0 et 2,0 ml/min.

Les analyses des échantillons utilisant l'hélium comme gaz vecteur ont été réalisées à l'aide du MSD 5975 avec une plaque inerte extractible de 3 mm (G2589-20100). Tous les échantillons utilisant l'hydrogène comme gaz vecteur ont été analysés à l'aide d'une plaque inerte extractible de 6 mm (G2589-20045). Toutes les autres conditions MSD étaient identiques.

La stabilisation du fond a été évaluée en analysant un mélange organique volatil (EPA VOC Mix 2) pendant 7 jours après le changement de gaz vecteur. L'analyse de ce mélange a utilisé les mêmes paramètres GC-MS que l'analyse des huiles essentielles, à l'exception du programme du four qui était le suivant : 60 °C, augmentation à une vitesse de 10 °C/min jusqu'à une température maximale de 138 °C (durée totale de l'analyse 7,8 minutes).

Analyse des données

L'analyse des données a été réalisée à l'aide du logiciel qualitatif Agilent Masshunter (B.07.00) et Enhanced Chemstation (E.02.011177) a été utilisé pour la collecte des données.

Résultats

Le mélange d'huiles essentielles a été injecté à trois débits de colonne : 1,0, 1,5 et 2,0 mLmin⁻¹ afin d'étudier les débits optimaux et sous-optimaux de l'hélium et de l'hydrogène. Le dernier composé du mélange à éluer, le 1,3,5-trichlorobenzène, a été utilisé pour calculer le rapport signal/bruit et la résolution. Tous les échantillons analysés à l'aide d'hélium comme gaz vecteur ont utilisé une lentille d'extraction de 3 mm, tandis que tous les échantillons analysés à l'aide d'hydrogène comme gaz vecteur ont utilisé une lentille d'extraction de 6 mm.

Effet du gaz vecteur sur le rapport signal/bruit

Le rapport signal/bruit (S/N) et la résolution (Rs) ont été calculés à l'aide du 1,3,5-trichlorobenzène, dernier pic d'élution d'un mélange d'huiles essentielles (tableau 2). Lors de l'analyse d'échantillons à l'aide d'hélium comme gaz vecteur, une relation inverse entre le débit du gaz vecteur et le rapport signal/bruit et la résolution a été observée en mode balayage complet, la résolution passant de 1988,3 au débit optimal de 1,0 ml/min d'hélium à 864,9 à 2,0 ml/min (tableau 2). Lors de l'analyse de l'échantillon à l'aide d'hydrogène comme gaz vecteur, une relation inverse a été observée entre le débit du gaz vecteur et le rapport signal/bruit du pic du 1,3,5-trichlorobenzène, le rapport signal/bruit passant de 106,0 à 209,6 à mesure que le débit de la colonne augmentait (tableau 2).

Lorsque les mêmes échantillons ont été analysés en mode SIM, le rapport signal/bruit variait peu entre les différents débits lorsque l'hélium était utilisé comme gaz vecteur, avec une variation de 2690,4 à 2381,0 pour des débits de 1,0 ml/min et 2,0 ml/min respectivement. Cependant, lors de l'utilisation d'hydrogène comme gaz vecteur, le rapport signal/bruit s'est considérablement amélioré avec l'augmentation du débit du gaz vecteur, passant de 798,8 à 1,0 ml/min à 2359,3 à 2,0 ml/min, ce qui signifie que les résultats du rapport signal/bruit avec l'hydrogène à des débits plus élevés étaient presque identiques à ceux obtenus avec l'hélium.

Ces résultats semblent correspondre aux rendements relatifs de l'hélium et de l'hydrogène à différentes vitesses linéaires, l'hélium fonctionnant à 36,6 cms⁻¹ à un débit de colonne de 1 ml/min, ce qui est proche de son optimum, et correspondant à un débit de colonne de 2,0 ml/min d'hydrogène utilisant la même colonne. Lorsque l'on examine les résultats S/N aux débits optimaux pour l'hélium et l'hydrogène, en mode balayage complet,

l'hélium donne clairement de meilleurs résultats avec un rapport S/N

9,48 fois supérieur à celui de l'hydrogène. En mode SIM, cependant, le rapport S/N du 1,3,5-trichlorobenzène utilisant l'hélium comme gaz vecteur n'est que 1,14 fois supérieur à celui de l'hydrogène, ce qui montre des performances très similaires.

Effet du gaz vecteur sur la résolution

La résolution des pics a été calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$2[(t_R)_A - (t_R)_B] / (W_A + W_B)$$

t_R = temps de rétention ; W = largeur du pic ; A = pic A ; B = pic B

En mode balayage complet, le gaz vecteur hélium a suivi une tendance similaire à celle observée pour le rapport signal/bruit, la résolution du pic du 1,3,5-trichlorobenzène diminuant à mesure que le débit du gaz vecteur dépassait la vitesse optimale. Lors de l'analyse d'échantillons à l'aide d'hydrogène, aucune relation claire n'a été observée entre la résolution des pics et le débit, la meilleure résolution étant obtenue avec un débit intermédiaire de 1,5 ml/min. En comparant les débits optimaux de chaque gaz (1,0 pour l'hélium et 2,0 pour l'hydrogène), la résolution des pics avec l'hélium comme gaz vecteur était presque deux fois supérieure (1,9 fois) à celle obtenue avec l'hydrogène (tableau 2).

En mode SIM, la résolution maximale lors de l'utilisation d'hélium a diminué par rapport à la résolution en balayage complet et était inférieure à la résolution maximale observée avec l'hydrogène comme gaz vecteur (tableau 2). La résolution de l'hydrogène a été considérablement améliorée en mode SIM par rapport au mode balayage (1,9 fois) et, à des débits optimaux, l'hydrogène a donné une meilleure résolution (1,76 fois) que l'hélium.

Stabilisation du bruit de fond

Les résultats ont montré que le bruit de fond était stable après 3 jours, avec des injections répétées du mélange de COV EPA testé pendant 7 jours (Fig. 3).

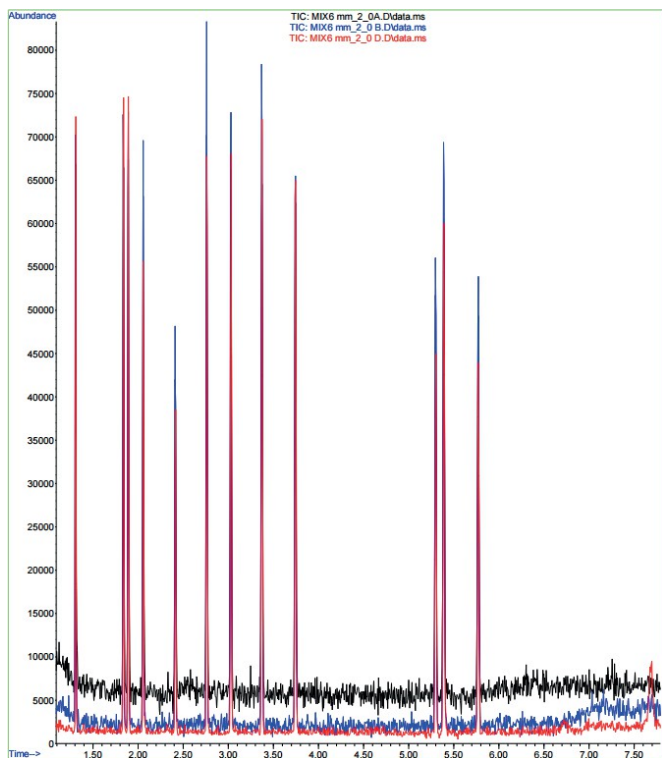


Figure 3 :

Discussion

Un certain nombre d'applications utilisent désormais l'hydrogène comme gaz vecteur, en remplacement de l'hélium, dans toute une série d'analyses telles que l'analyse détaillée des hydrocarbures, l'analyse des composés semi-volatils, l'analyse du taux d'alcoolémie et la distillation simulée.

La courbe de van Deemter est essentielle pour comprendre l'effet de la vitesse du gaz vecteur sur l'efficacité. L'hélium et l'hydrogène ont des vitesses optimales contrastées, le débit optimal de l'hélium étant d'environ 35 cm/s et celui de l'hydrogène d'environ 50 cm/s.

Les résultats des performances GC-MS lors de l'utilisation d'hélium et d'hydrogène comme gaz vecteur, en comparant la résolution et le rapport signal/bruit, semblent correspondre directement au débit du gaz vecteur par rapport à la vitesse optimale de chaque gaz. À un débit de colonne de 1 mLmin⁻¹ d'hélium, la vitesse linéaire moyenne est de 36,6 cm·s⁻¹, ce qui est proche de sa vitesse optimale. À ce débit d'hélium dans la colonne, les meilleures performances en termes de résolution et de rapport signal/bruit ont été observées en mode balayage complet. La détection SIM semble avoir permis de surmonter certains des problèmes liés à la réduction de l'efficacité du gaz vecteur hélium à des vitesses plus élevées (44,8 cm·s⁻¹ et 51,8 cm·s⁻¹), avec peu de différence en termes de résolution ou de rapport signal/bruit sur toute la plage de débits testés.

L'hydrogène a une vitesse optimale d'environ 50 cm·s⁻¹, ce qui correspond à un débit de colonne de 2,0 mLmin⁻¹. Comme pour l'hélium, l'analyse des échantillons

un débit sous-optimal a considérablement affecté la résolution et le rapport signal/bruit en mode balayage complet, mais aussi en mode SIM dans le cas de l'hydrogène. Il est intéressant de noter qu'en mode SIM, le gaz vecteur hydrogène a donné une meilleure résolution de pic que l'hélium. Il semble que le fonctionnement en mode SIM élimine en grande partie le bruit de fond qui peut causer des interférences en mode balayage complet lors de l'utilisation d'hydrogène. Même en suivant les recommandations pour la préparation du système lors du passage à l'hydrogène, le signal de fond mettra au moins trois jours à se stabiliser.

Ces résultats démontrent clairement que l'hydrogène peut être utilisé pour l'analyse courante de composés connus. Lorsqu'ils utilisent le mode balayage complet, les analystes doivent savoir qu'ils risquent de constater une réduction de 2 à 5 fois de la sensibilité. Lorsqu'ils utilisent l'hydrogène comme gaz vecteur pour la GC-MS, il est essentiel de se concentrer dans un premier temps sur la réduction des facteurs qui provoquent une augmentation du bruit/fond.

m/z	Temps de pause (ms)		Dwell (ms)	m/z	Dwell (ms)
		m/z			
53,0	15	59,0	15	68,0	15
80,0	15	93,0	15	105,0	15
107,0	15	108,0	15	111,0	15
119,0	15	120,0	15	121,0	15
133,0	15	136,0	15	139,0	15
147,0	15	154,0	15	155,0	15
161,0	15	175,0	15	187,0	15
189,0	15	204,0	15	205,0	15
212,0	15	220,0	15		

Tableau 1 : Ions SIM et temps de séjour pour la détection SIM.

Hélium				
Débit / ml min ⁻¹		Vitesse linéaire	Balayage complet	SIM
RS	1,0	36,6	4,94	2,84
	1,5	44,8	4,32	2,91
	2,0	51,8	3,20	2,75
S/N	1,0	36,6	1988,3	2690,4
	1,5	44,8	1356,6	2818,6
	2,0	51,8	864,9	2381,0

Hydrogène				
Débit / ml min ⁻¹		Vitesse linéaire	Balayage complet	SIM
RS	1,0	54,4	2,96	3,20
	1,5	66,6	3,25	4,70
	2,0	76,9	2,60	5,00
S/N	1,0	54,4	106,0	798,8
	1,5	66,6	180,6	1502,8
	2,0	76,9	209,6	2359,3

Tableau 2 : Résultats des effets de la résolution et du rapport signal/bruit des gaz vecteurs hélium et hydrogène. Les échantillons d'hélium ont été détectés à l'aide d'une plaque d'extraction de 3 mm, tandis que les échantillons d'hydrogène ont été détectés à l'aide d'une plaque d'extraction de 6 mm.

Auteurs : Ed Connor¹ & Carlos Fidelis²

¹ Peak Scientific Instruments, Inchinnan, Royaume-Uni ;

² Département de chimie, UNICAMP Sao Paolo, Brésil

Références

1. <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/OT-71468-EN-GC-Helium-Saver-OT71468-EN.pdf>
2. <http://www.agilent.com/en-us/products/gas-chromatography/gc-systems/7890b-gc/programmable-helium>
3. <http://www.restek.com/ezgc-mtfc>
4. <http://www.agilent.com/en-us/support/gas-chromatography/gcmethodtranslation>
5. https://www.agilent.com/cs/library/slidepresentation/Public/ASTS-2013_Helium_Conservation.pdf



Votre partenaire local pour la production de gaz

www.peakscientific.com

Tél. +44 141 812 8100 E-mail marketing@peakscientific.com