

# Agilent Inert Plus GC/MS-System mit HydroInert-Ionenquelle

Anwendung von H<sub>2</sub> als Trägergas bei GC/MS-Analysen

## Einleitung

Angesichts der steigenden Preise und des Drucks auf dem Markt für Helium (He) sind Labore auf der Suche nach einer nachhaltigeren Alternative zu Helium und prüfen derzeit die Möglichkeit, Wasserstoff (H<sub>2</sub>) als Trägergas einzusetzen. Die Vorteile von Wasserstoff in der Gaschromatographie (GC) sind weithin anerkannt, da dieses Gas kostengünstig im Labor erzeugt werden kann und für eine schnelle Chromatographie und einen höheren Probendurchsatz sorgt. Da es sich bei Wasserstoff um ein reaktives Gas handelt, können in der Elektronenstoß-Ionisationsquelle (EI-Ionenquelle) des Massenspektrometers Hydrogenierungs- und Dechlorierungsreaktionen auftreten, die bei Verwendung von Wasserstoff als Trägergas oftmals problematisch sind. Aus diesem Grund wurde für die Agilent 5977B Inert Plus GC/MSD- und Agilent 7000D/E Inert Plus Triple Quadrupol GC/MS-Systeme eine neue Extraktor-Ionenquelle entwickelt, durch die sich die Leistung bei Verwendung von Wasserstoff als Trägergas in der GC/MS und GC/MS/MS verbessern lässt. Die Agilent HydroInert-Ionenquelle mit H<sub>2</sub>-Trägergas wahrt die Charakteristik des Massenspektrums und ermöglicht die Weiterverwendung vorhandener Bibliotheken mit heliumbasierten Massenspektren.

## Umstellung von Helium auf Wasserstoff

Überlegungen zur Anwendung von H<sub>2</sub> für GC/MS-Analysen sind in der Literatur bereits angestellt worden.<sup>1</sup> Diese Überlegungen, insbesondere der Fokus auf GC-Parameter für eine optimale Trennung, gelten auch bei Verwendung der HydroInert-Ionenquelle für Inert Plus-Massenspektrometersysteme. Helium ist nach wie vor das optimale Trägergas für die GC/MS. Steht kein Helium zur Verfügung, ist Wasserstoff die beste Alternative, und die HydroInert-Ionenquelle wurde genau für diesen Zweck entwickelt.

Einige der Überlegungen sind nachstehend in einer gekürzten Liste zusammengefasst:

- Es wird dringend empfohlen, für H<sub>2</sub> Edelstahlleitungen zu verwenden. Wenn nur Kupferleitungen vorhanden sind, müssen neue Kupferleitungen installiert werden. Unter der Bestellnummer 19199S ist ein Edelstahl-Installationskit mit Fittings und Leitungen erhältlich.
- Es sollten stets Gasfilter verwendet werden, insbesondere bei H<sub>2</sub>-Generatoren. Es wird empfohlen, eine große Universalfalle von Agilent (für Feuchtigkeit, O<sub>2</sub> und Kohlenwasserstoffe) für H<sub>2</sub> (Bestellnummer RMSH-2-SS) und einen Agilent Gas Clean Gasreiniger für Trägergas (Bestellnummer CP17976 für das Kit inkl. Basis oder Bestellnummer CP17973 für einen Ersatz-Trägergasfilter, wenn die Basis bereits vorhanden ist) zu installieren.
- Bei der Arbeit mit empfindlichen Verbindungen sollte die Einlasstemperatur gesenkt oder nach Möglichkeit eine kalte Splitless-Injektion mit Multimode-Einlass verwendet werden.

- Wasserstoff hat eine niedrigere Viskosität als Helium, daher sind auch die Einlassdrücke niedriger. Es empfehlen sich mindestens die folgenden Maßnahmen:
  - eine Änderung der Säulenabmessungen oder
  - eine Erhöhung der Trägergas-Flussrate.
- Optimale Trägergasflüsse hängen von der Pumpe ab, da die Pumpleistung für Wasserstoff geringer ist als für Helium.
  - Optimaler Bereich: 0,5 bis 1,0 ml/min.
  - Maximal empfohlene Flussrate für die Turbopumpe: 2,0 ml/min.
- Es sollten Methoden mit konstantem Fluss verwendet werden.
- Für GC/MS/MS-Systeme, die mit Wasserstoff laufen, wird kein Quenchgas (Helium) verwendet. Die Heliumleitungen auf der Rückseite des elektronischen Druckregelmoduls (EPC) sollten entfernt werden, und das Quenchgas ist bei jeder GC/MS/MS-Methode auf 0,00 ml/min einzustellen.

In den meisten Fällen sind Änderungen erforderlich, und daher muss entsprechend Zeit für notwendige Aktualisierungen der Standardarbeitsanweisungen (SOPs) und der Methodvalidierung eingeplant werden.

## HydroInert-Ionenquelle

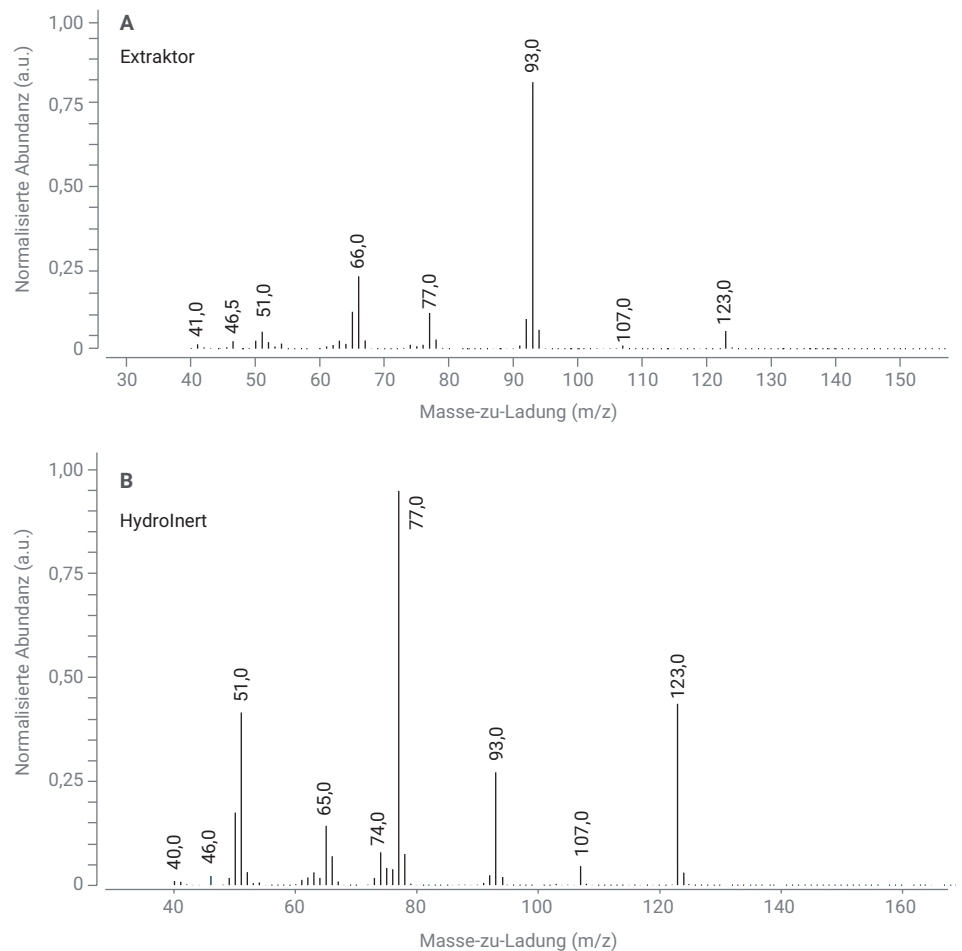
Die HydroInert-Ionenquelle (Abb. 1) ist eine neuartige Ionenquelle, die auf dem Design der Agilent Extraktor-Ionenquelle aufbaut. Es handelt sich dabei um eine einfache Umrüstung der bestehenden Extraktor- oder Inert Plus Elektronenstoß-Ionisationsquellen in Single Quadrupol (Agilent 5977B oder 5977C GC/MSD) und Triple Quadrupol (Agilent 7000D oder 7000E Triple Quadrupol GC/MS) Systemen. Die Teile der HydroInert-Ionenquelle dürfen nicht mit Teilen der Extraktor-Ionenquelle kombiniert werden. Dies kann zu unerwarteten und unerwünschten Ergebnissen führen, insbesondere bei Verwendung von Wasserstoff als Trägergas.



Abb. 1. Agilent HydroInert-Ionenquelle.

Normalerweise gäbe es einen Hinweis auf Hydrogenierung oder Dechlorierung bestimmter Verbindungsklassen bei der Verwendung von  $H_2$  mit GC/MS-Systemen, zusammen mit einer Erörterung der Notwendigkeit, interne Spektrenbibliotheken zu erstellen oder zu beachten, dass die Übereinstimmung von Wasserstoffmassenspektren mit NIST- oder anderen Helium-basierten Bibliotheken unter Umständen niedrig ist. Die Hydrolnert-Ionenquelle ist jedoch inerten gegenüber  $H_2$ , und die Massenspektren behalten ihre normalen, in Massenspektren mit Helium zu beobachtenden Eigenschaften bei.

Hier ist ein Musterbeispiel für die Vorteile der Hydrolnert-Ionenquelle mit Nitrobenzol gezeigt. In einem Experiment mit einer Extraktor-Ionenquelle mit einer 3-mm-Extraktionslinse wurde Wasserstoff als Trägergas für die Analyse halbfüchtiger organischer Substanzen (SVOC) verwendet. Eine der Verbindungen in der Mischung (Bestellnummer SVM-122-1) war Nitrobenzol. Es ist bekannt, dass Nitroverbindungen in Gegenwart von Hitze, Wasserstoff und Metalloberflächen anfällig für Hydrogenierung sind; alle diese Faktoren sind in der Extraktor-Ionenquelle gegeben. Die Hydrogenierung von Nitrobenzol (Molekulargewicht (MW) 123  $m/z$ ) führt zur Bildung von Anilin (MW 93  $m/z$ ). Bei der Überprüfung des Massenspektrums unter dem Peak im Totalionen-Chromatogramm (TIC) für die Extraktor-Ionenquelle und das  $H_2$ -Trägergas wurde das Massenspektrum in Abb. 2A beobachtet. Es liegt eine hohe Abundanz von 93  $m/z$  und niedrige Abundanz von 123  $m/z$  vor, was auf die Umwandlung von Nitrobenzol in Anilin in der Ionenquelle hinweist. Dass dies tatsächlich der Fall ist, wird dadurch bestätigt, dass das Massenspektrum bei der Retentionszeit von Nitrobenzol vorliegt und gut von Anilin getrennt ist.



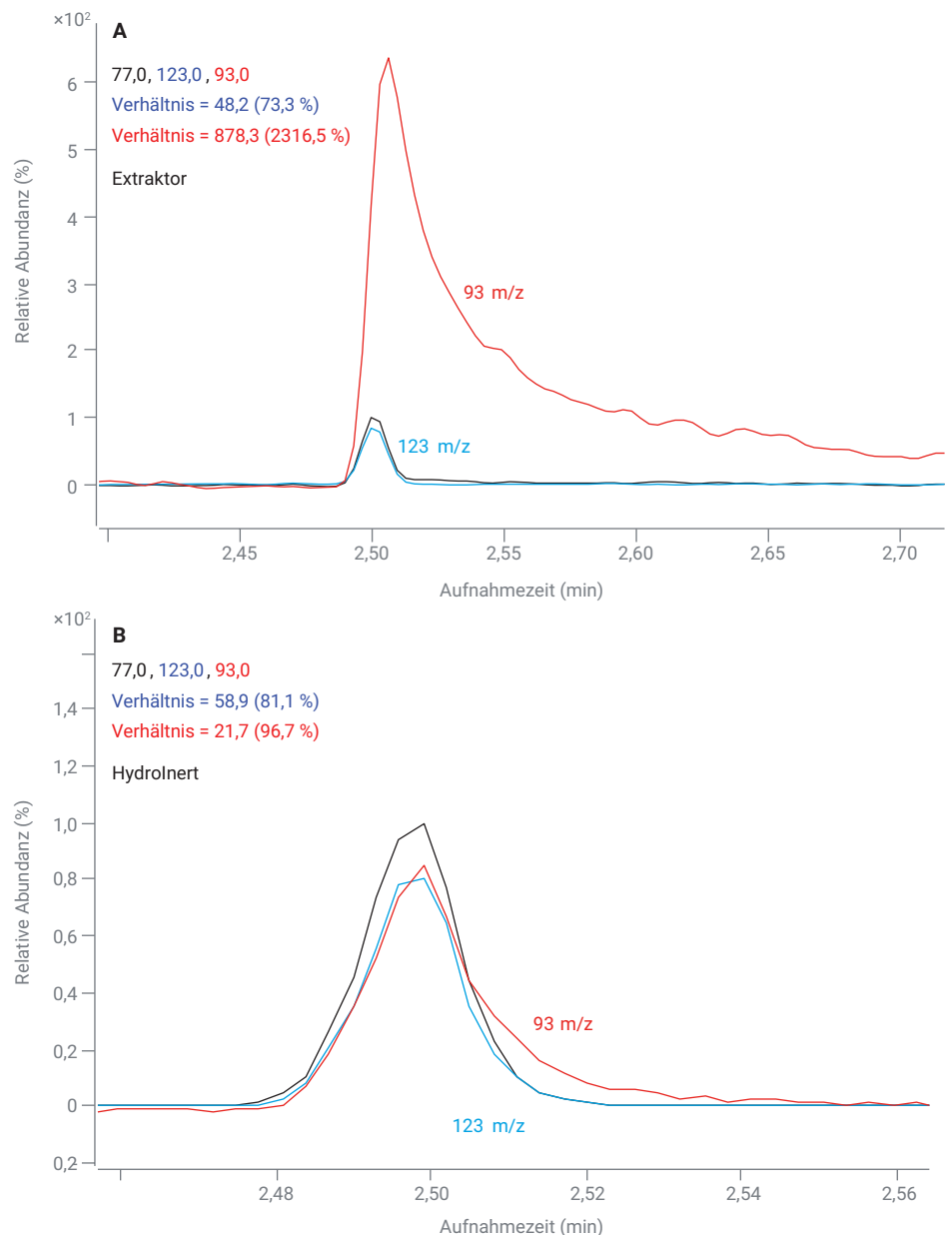
**Abb. 2.** Massenspektren für den Peak mit Elution bei der Nitrobenzol-Retentionszeit mit Wasserstoff als Trägergas in (A) einer Extraktor-Ionenquelle mit 3-mm-Extraktionslinse (Hydrogenierung zu Anilin mit dem abundanten 93  $m/z$ -Ion) und (B) der Agilent Hydrolnert-Ionenquelle (verbessertes Massenspektrum, das mit Nitrobenzol korreliert).

Im Vergleich dazu wurde dieselbe Nitrobenzol enthaltende Mischung mit einer Hydrolnert-Ionenquelle (mit einer 9-mm-Extraktionslinse) getestet. Hier ist die Verteilung von 123  $m/z$  und 93  $m/z$  im Massenspektrum erwartungsgemäß (Abb. 2B), was darauf hindeutet, dass Nitrobenzol in der Ionenquelle erhalten bleibt und nicht in Anilin umgewandelt wird. Für diesen Vergleich können auch die extrahierten Ionenchromatogramme

(EIC) herangezogen werden, die in Abb. 3A (Umwandlung in der Extraktor-Ionenquelle) und Abb. 3B (Erhaltung von Nitrobenzol in der Hydrolnert-Ionenquelle) gezeigt sind. Zu sehen ist ein verbessertes 123/93-Verhältnis bei Verwendung der Hydrolnert-Ionenquelle, während die überlagerte Darstellung des EIC mit der Extraktor-Ionenquelle eine signifikante Umwandlung in 93  $m/z$  und ein signifikantes Tailing aufweist.

## Beispiele für die Beibehaltung der Charakteristik des Massenspektrums

Nitrobenzol ist ein Beispiel für die Beibehaltung der Charakteristik des Massenspektrums bei Verwendung von H<sub>2</sub>-Trägergas mit der Hydrolnert-Ionenquelle. Auch bei anderen Nitroverbindungen können in Gegenwart von H<sub>2</sub> Hydrogenierungsprobleme auftreten, unabhängig davon, ob es sich bei der Verbindung um ein Pestizid, eine halbflüchtige organische Substanz oder eine Verbindung einer anderen Klasse handelt. Chlorierte Verbindungen können in Gegenwart von H<sub>2</sub>-Trägergas und Metall oder anderen aktiven Stellen auch dechloriert werden. Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) ist eine typische Verbindung, bei der es zu Problemen im Zusammenhang mit einem Abbau im GC-Einlass aufgrund von hoher Temperatur und aktiven Stellen wie Metall kommen kann, bei Vorhandensein von Wasserstoff aber auch zu einer Dechlorierung in der Ionenquelle. DDT wurde mit He-Trägergas und dann mit H<sub>2</sub>-Trägergas unter Verwendung der Extraktor-Ionenquelle und eines Säulenpaars analysiert, um die mit der He-Trägergasmethode erhaltenen Retentionszeiten abzugleichen. Üblicherweise werden zwei Agilent J&W HP-5ms Ultra Inert GC-Säulen, 15 m × 0,25 mm, 0,25 µm, für die Pestizidanalyse verwendet. Für Wasserstoff wurden die Säulen gegen zwei Agilent J&W HP-5ms Ultra Inert GC-Säulen, 20 m × 0,18 mm, 0,18 µm, ausgetauscht, um die Retentionszeiten anzupassen und zu vermeiden, bei einer Methode mit Hunderten von Pestiziden viele Retentionszeiten zurücksetzen zu müssen. Basierend auf den mit Helium erzielten Ergebnissen eluierte DDT nach 13,04 Minuten, während Dichlordiphenyldichlorethylen (DDE) und Dichlordiphenyldichlorethan (DDD) früher, d. h. nach 12,44 bzw. 12,88 Minuten, eluierten. Betrachtet man die Ergebnisse mit H<sub>2</sub>-Trägergas und der Extraktor-Ionenquelle, so liegt nach 13,04 Minuten DDD anstelle von DDT vor (Tabelle 1). Mit der Hydrolnert-Ionenquelle und H<sub>2</sub>-Trägergas wurde DDT dagegen nach 13,04 Minuten genau identifiziert, mit einem



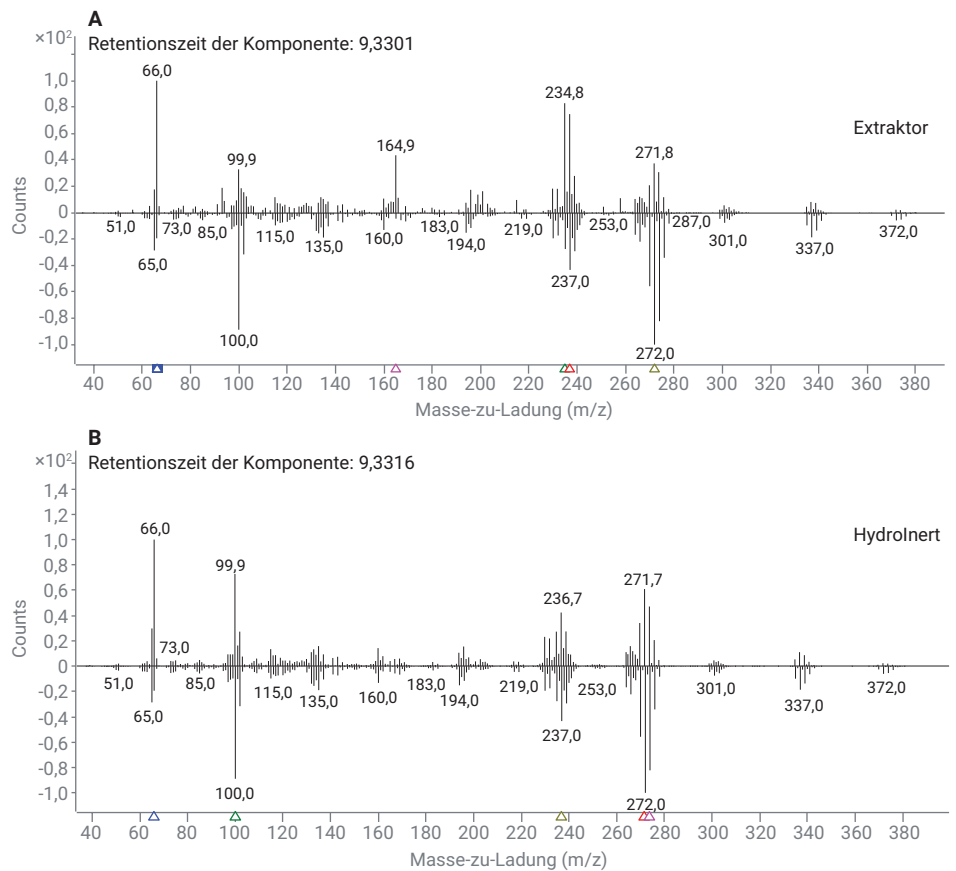
**Abb. 3.** EIC von Nitrobenzol mit Wasserstoff als Trägergas in (A) einer Extraktor-Ionenquelle mit 3-mm-Extraktionslinse (Hydrogenierung zu Anilin mit dem abundanten 93 m/z-Ion) und (B) der Agilent Hydrolnert-Ionenquelle (verbessertes Verhältnis von 123 zu 93 m/z).

**Tabelle 1.** Vergleich der Extraktor- und der Agilent Hydrolnert-Ionenquelle bei Verwendung von H<sub>2</sub>-Trägergas zur Identifizierung von DDT und DDT-Abbauprodukten.

Ionenquelle mit H <sub>2</sub> als Trägergas	Retentionszeit (min)	Identifizierte Verbindung	Übereinstimmung zur Bibliothek (LM-Score)
Extraktor	13,04	DDD	79
Hydrolnert	13,04	DDT	85

Score der Übereinstimmung zur Bibliothek (NIST17.L) von 85. Diese Fehlidentifizierung zum Zeitpunkt 13,04 Minuten bei Verwendung der Extraktor-Ionenquelle (und von Wasserstoff als Trägergas) trat über mehrere Läufe hinweg auf, was darauf hinweist, dass DDT in der Ionenquelle zu DDD dechloriert wurde. Sowohl in Systemen mit Hydrolnert-Ionenquelle als auch in solchen mit Extraktor-Ionenquelle wurden DDE und DDD auch bei ihren jeweiligen Retentionszeiten (12,44 und 12,88 Minuten) identifiziert, was zeigt, dass auch im Einlass < 10 % des DDT abgebaut wurden. Der Abbau im Einlass stand bei dieser Testreihe nicht im Mittelpunkt; der Abbau von DDT kann aber durch Optimierung der Injektionsparameter und des Liners, ebenso wie durch Reduzierung der Einlasstemperaturen oder durch Verwendung einer kalten Splitless-Injektion mit Multimode-Einlass verringert werden.

Ein weiteres Beispiel für chlorierte Verbindungen ist Heptachlor. Unter Verwendung des gleichen Versuchsaufbaus wie mit Nitrobenzol wurde eine Extraktor-Ionenquelle mit einer 3-mm-Extraktionslinse (für die Pestizidanalyse mit He empfohlen) in einem GC/MS Single Quadrupol-Gerät mit H<sub>2</sub>-Trägergas installiert. Eine Mischung von Pestiziden (Bestellnummer PSM-105-A), einschließlich Heptachlor, wurde bis auf 10 ng/µl verdünnt und eine Reihe von deuterierten mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) als interne Standards zugegeben. Das dekonvolvierte Massenspektrum von Heptachlor ist in Abb. 4A (oben) im Vergleich zum Massenspektrum von Heptachlor aus der NIST17.L-Bibliothek (unten) dargestellt. Die Ionen mit der höchsten Abundanz sollten die mit 272, 274, 270, 100 und 65 m/z sein, aber Abb. 4A und Abb. 5A zeigen eine deutliche Zunahme der Ionenabundanz der Ionen um 235 und 237 m/z, wodurch diese zu den fünf Ionen mit der höchsten Abundanz werden, während 272 und 274 m/z unterdrückt sind. Lediglich 272 m/z gehört zu den fünf am häufigsten vorkommenden EIC, und 165 m/z hat einen signifikanten Beitrag als EIC, sollte aber wenig bis gar keine Intensität aufweisen. Außerdem haben zwei der fünf EIC, 66 und 272 m/z, andere Peakspitzen als die anderen drei. Diese Verlagerung der Regionen mit Ionen höherer Abundanz von 272 zu 235 m/z, die Veränderung der Ionen mit der höchsten Abundanz und nicht übereinstimmende Peakspitzen weisen auf

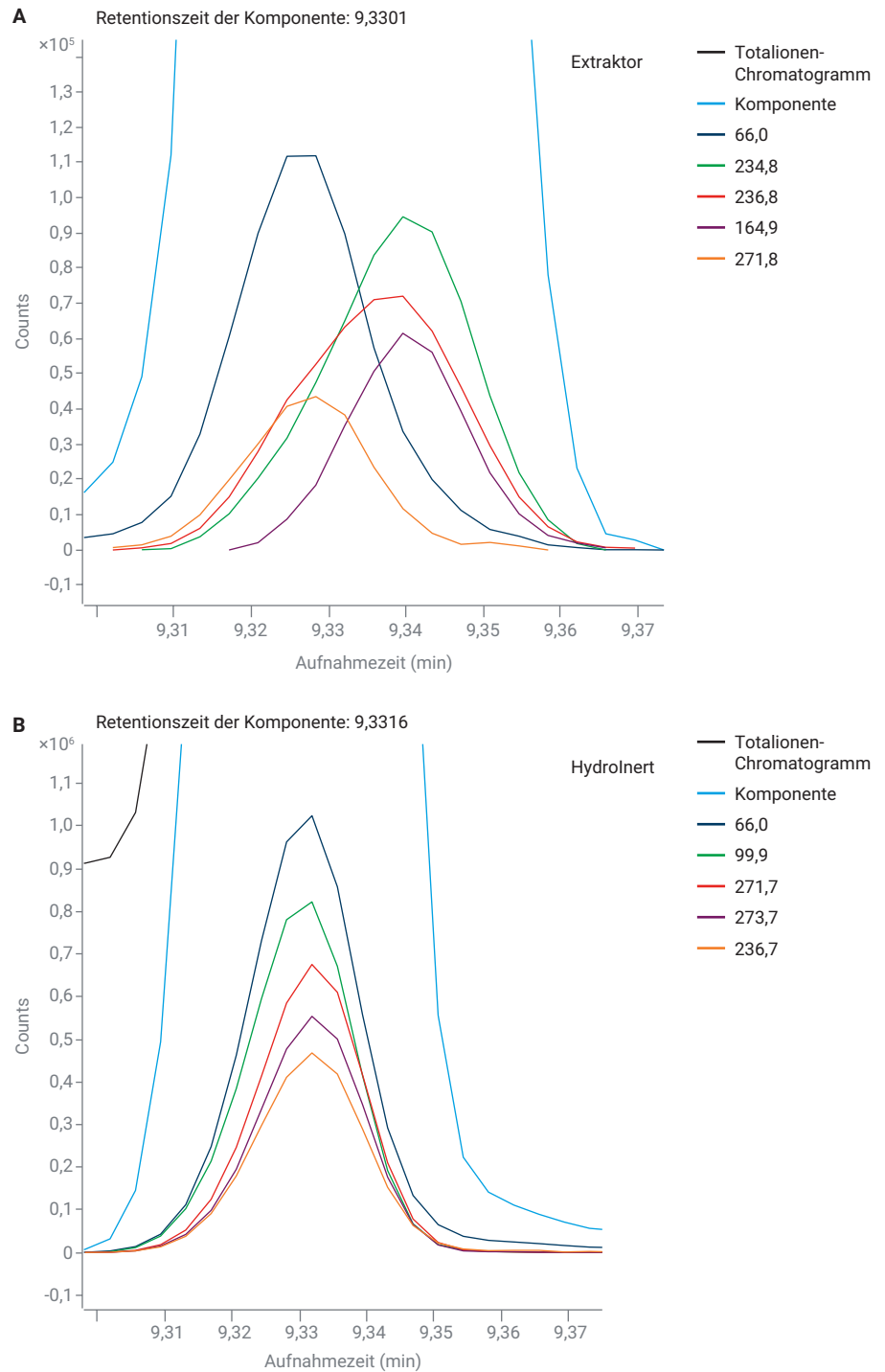


**Abb. 4.** Vergleich des dekonvolvierten Massenspektrums (oben) mit dem Massenspektrum aus der NIST17.L-Bibliothek (unten) für Heptachlor mit H<sub>2</sub>-Trägergas und (A) einer Extraktor-Ionenquelle mit 3-mm-Extraktionslinse und (B) der Agilent Hydrolnert-Ionenquelle mit 9-mm-Extraktionslinse.

Dechlorierungsreaktionen in der Ionenquelle hin. Zum Vergleich sind die Ergebnisse für  $H_2$ -Trärgas und die Hydrolnert-Ionenquelle mit einer 9-mm-Extraktionslinse im extrahierten Massenspektrum in Abb. 4B und die fünf EIC in Abb. 5B dargestellt. In Abb. 4B ist die 272- $m/z$ -Region höher als die 237- $m/z$ -Region, und es gibt eine signifikante Abundanz bei 100  $m/z$  (wie im Referenzbibliotheksspektrum im unteren Teil des Vergleichs), was auf eine Erhaltung von Chloratomen hinweist. Darüber hinaus haben die fünf EIC mit der höchsten Abundanz bei Anwendung von Hydrolnert übereinstimmende Peakspitzen und umfassen drei der erwarteten Ionen: 272, 274 und 100  $m/z$ . Die Ionen mit 237 und 270  $m/z$  haben eine ähnliche Abundanz, wobei 237  $m/z$  etwas größer ist und 270  $m/z$  aus der Gruppe der fünf häufigsten EIC verdrängt.

## Beispielhafte Ergebnisse zur Übereinstimmung zur Bibliothek:

Da die Hydrolnert-Ionenquelle den Abbau, die Hydrogenierung und die Dechlorierung von Verbindungen in Gegenwart von Wasserstoff verhindert, können Bibliotheken von mit Helium erfassten Massenspektren mit der Hydrolnert-Ionenquelle und  $H_2$ -Trärgas verwendet werden. Wir haben die Verwendung einer Extraktor-Ionenquelle mit He-Trärgas, einer Extraktor-Ionenquelle mit  $H_2$ -Trärgas und einer Hydrolnert-Ionenquelle mit  $H_2$ -Trärgas mit ihren jeweiligen 9-mm-Extraktionslinsen im Rahmen von Versuchen mit einer großen allgemeinen Bibliothek, wie der NIST-Bibliothek, beurteilt. Es wurde eine Mischung aus halbflüchtigen organischen Substanzen, Pestiziden und Duftstoffen mit einer Reihe von sechs deuterierten PAK mit 10 ng/ $\mu$ l erzeugt und in allen drei Ionenquellen-Versuchen auf einem Agilent 8890 GC mit einem 5977 Inert Plus Single Quadrupol-Massenspektrometer im Scan-Modus verwendet. Die Daten wurden in die Agilent MassHunter Unknowns Analysis Software geladen, und mithilfe einer Dekonvolutionsmethode wurden die Übereinstimmungen mit der Bibliothek NIST17.L (LM-Scores, LMS) bestimmt. Die LM-Scores bei Verwendung von Helium als Trärgas mit der Extraktor-Ionenquelle in Tabelle 2 dienen als Basiswerte zum Vergleich mit  $H_2$ -Trärgas mit einer



**Abb. 5.** EIC der fünf Heptachlor-Ionen mit der höchsten Abundanz mit  $H_2$ -Trärgas und (A) einer Extraktor-Ionenquelle mit 3-mm-Extraktionslinse und (B) der Agilent Hydrolnert-Ionenquelle mit 9-mm-Extraktionslinse.



Extraktor-Ionenquelle (mittlere Spalte) oder der Hydrolnert-Ionenquelle (rechte Spalte). Alle LMS-Werte für die Hydrolnert-Ionenquelle liegen innerhalb von fünf Prozentpunkten bei den LM-Scores bei Verwendung von Helium, wobei einige der LM-Scores für die Hydrolnert-Ionenquelle und H<sub>2</sub> besser mit der NIST-Bibliothek übereinstimmen, beispielsweise 4-Nitrophenol und Benzidin. Fünfzehn der LM-Scores bei Verwendung der Hydrolnert-Ionenquelle liegen innerhalb von zwei Prozentpunkten bei den mit Helium gesammelten Daten, und fünf LM-Scores bei Verwendung der Hydrolnert-Ionenquelle sind drei oder mehr Prozentpunkte höher als die mit He gesammelten Werte, zum Beispiel bei Moschus Ambrette und Benzidin. Diese Beibehaltung hoher LM-Scores mit H<sub>2</sub>-Trägergas und einer Hydrolnert-Ionenquelle weist auf die Erhaltung funktioneller Gruppen und der Charakteristik der Massenspektren in der Ionenquelle hin. Bei Verwendung von H<sub>2</sub>-Trägergas und der Extraktor-Ionenquelle gibt es allerdings 10 Verbindungen mit LM-Scores, die um fünf Prozentpunkte oder mehr niedriger sind als die LM-Scores bei Verwendung von Hydrolnert und H<sub>2</sub>. Einige LM-Scores bei Verwendung der Extraktor-Ionenquelle betragen lediglich 70, wie z. B. Benzidin und Benzo(b)fluoranthen, was darauf hinweist, dass in der Extraktor-Ionenquelle mit H<sub>2</sub>-Trägergas eine Hydrogenierung oder andere Umwandlungen stattfinden. Erwartungsgemäß ergaben sich bei Verwendung von H<sub>2</sub>-Trägergas und der Extraktor-Ionenquelle Auswirkungen auf die chlorierten Verbindungen und Nitroverbindungen, sodass niedrigere Übereinstimmungswerte mit der Bibliothek erhalten wurden, beispielsweise für Nitrobenzol (LM-Score 80,9), 4-Nitrophenol (LM-Score 83,1), Pentachlorphenol (LM-Score 85,4), Fenitrothion (LM-Score 88,3) und Moschus Keton (LM-Score 89,8). Diese Werte sind zwar immer noch relativ hoch, aber wenn sich die Konzentrationen verringern und die Identifizierung erschwert ist, wird die Umwandlung von Verbindungen in der Ionenquelle problematischer. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Hydrolnert-Ionenquelle mit H<sub>2</sub>-Trägergas die Charakteristik des Massenspektrums wahrt und die Weiterverwendung vorhandener Bibliotheken mit heliumbasierten Massenspektren ermöglicht.

**Tabelle 2.** Vergleich der LM-Scores für eine Mischung aus halbflüchtigen organischen Substanzen, Pestiziden und Duftstoffen unter Verwendung einer Extraktor-Ionenquelle mit He-Trägergas, einer Extraktor-Ionenquelle mit H<sub>2</sub>-Trägergas und einer Agilent Hydrolnert-Ionenquelle mit H<sub>2</sub>-Trägergas.

Analyt	Extraktor, He LM-Score	Extraktor, H <sub>2</sub> LM-Score	Hydrolnert, H <sub>2</sub> LM-Score
Anilin	98,6	92,3	97,7
1,4-Dichlorbenzol-d <sub>4</sub>	96,7	94,7	97,5
Nitrobenzol	95,7	80,9	94,3
Benzoessäure	93,3	87,7	97,2
Naphthalin-d <sub>8</sub>	96,9	93,9	97,6
Acenaphthen-d <sub>10</sub>	98,3	97,3	97,8
2,4-Dinitrophenol	95,6	90,6	94,8
4-Nitrophenol	89,5	83,1	94,8
4,6-Dinitro-2-methylphenol	94,3	93,6	95,7
Pentachlorphenol	90,7	85,4	89,1
4-Aminobiphenyl	96,9	95,8	97,9
Phenanthren-d <sub>10</sub>	97,7	93,3	97,2
Moschus Ambrette	86,6	86,3	89,5
Fenitrothion	95,6	88,3	97,0
Moschus Keton	95,8	89,8	98,2
Benzidin	92,6	70,1	97,5
3,3'-Dichlorbenzidin	97,3	89,8	95,3
Chrysen-d <sub>12</sub>	96,0	84,8	93,5
Benzo[b]fluoranthen	97,8	70,1	98,4
Benzo[k]fluoranthen	97,8	96,8	98,4
Perylen-d <sub>12</sub>	94,4	79,4	93,1

## Ionenquelle mit reduziertem Reinigungsbedarf

Einer der bei Wasserstoff als Trägergas beobachteten Vorteile ist ein reduzierter Reinigungsbedarf der Elektronenstoß-Ionisationsquelle. Dies wurde bei der Verwendung der selbstreinigenden Agilent Jet Clean-Ionenquelle festgestellt, bei der während oder nach der Analyse ein schwacher Strom von Wasserstoff in die Ionenquelle geleitet wird.<sup>2</sup> Auch bei der Hydrolnert-Ionenquelle ist der Reinigungsbedarf reduziert. In einer Reihe von Versuchen unter Verwendung einer komplexen Bodenmatrix und von Zielanalyten und Qualitätskontrollkriterien der Environmental Protection Agency(EPA)-Methode 8270 wurde untersucht, wann das GC- oder MS-System gewartet werden musste, um die Lebensdauer der Ionenquelle einzuschätzen. Bei einer Versuchsreihe wurde He-Trägergas mit einer Extraktor-Ionenquelle und einer 9-mm-Extraktionslinse verwendet, bei der

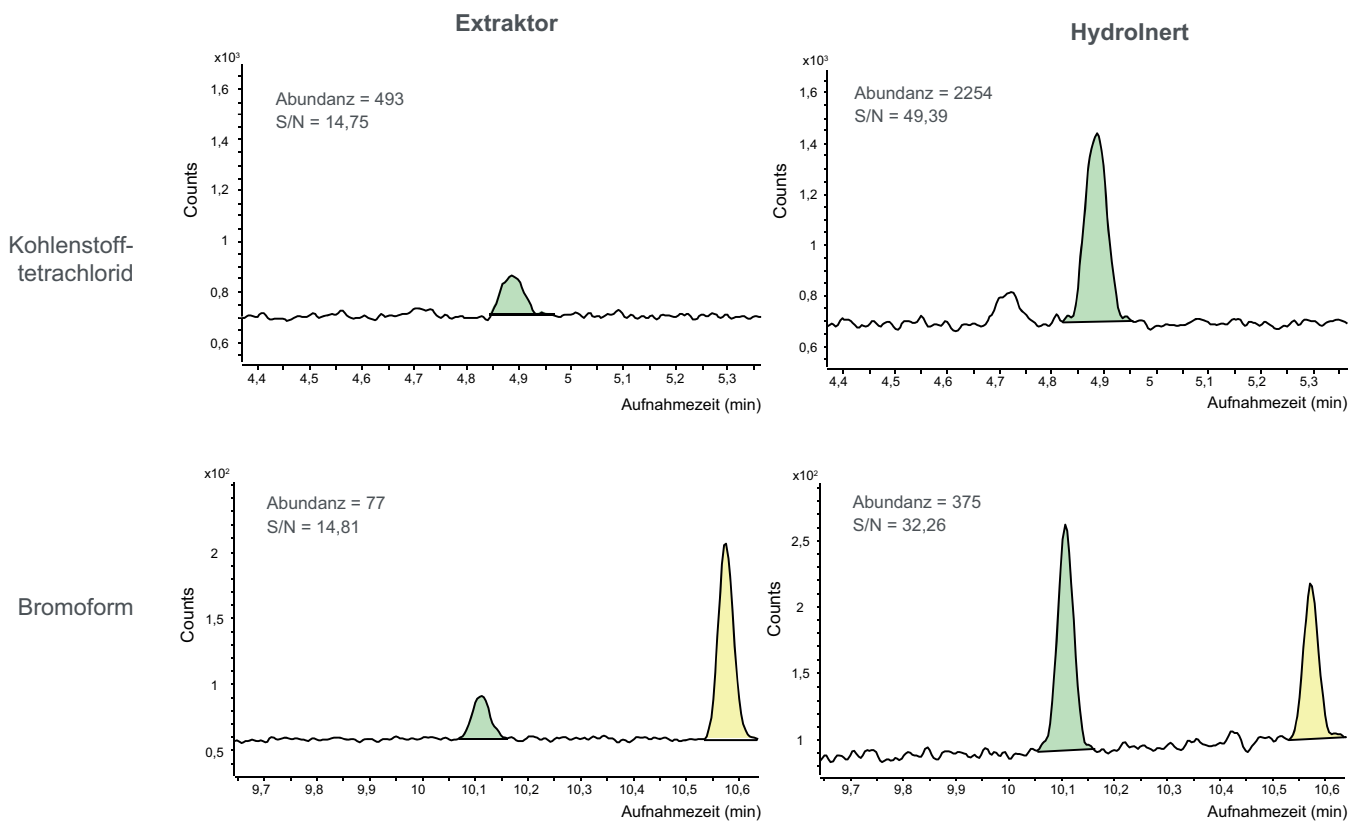
anderen H<sub>2</sub>-Trägergas mit der Hydrolnert-Ionenquelle und einer 9-mm-Extraktionslinse (Hydrolnert). Das GC/MS-System mit Helium erforderte eine Ionenquellenreinigung nach durchschnittlich 365 Matrixinjektionen (insgesamt 581 Injektionen). Bei der Hydrolnert-Ionenquelle wurden 5.200 Matrixinjektionen durchgeführt, bevor die Ionenquelle die Akzeptanzkriterien nicht mehr erfüllte. Nachdem die Hydrolnert-Extraktionslinse und der Repeller ausgetauscht und neu getunt worden waren, wurde jedoch wieder eine akzeptable Leistung erzielt. Derzeit wird empfohlen, die Hydrolnert-Extraktionslinse und den Repeller auszutauschen, wenn sie verschmutzt sind und die Methodenkriterien durch eine GC-Wartung nicht wiederhergestellt werden können. Gleichzeitig kann auch der Isolator der Extraktionslinse (Bestellnummer G3870-20445) ausgetauscht werden, da die Keramikisolatoren mit der Zeit verschmutzen können.

## Empfindlichkeit

Je nach Anwendung wird die Empfindlichkeit durch die Einführung von  $H_2$ -Trärgas beeinträchtigt, insbesondere wenn vorhandene MS-Ionenquellen wie die Extraktor-Ionenquelle verwendet werden. In der Praxis sind tendenziell verringerte Signal/Rauschen-Verhältnisse (S/N) und möglicherweise reduzierte lineare Bereiche bei der Kalibrierung oder höhere Nachweisgrenzen (LOD) aufgrund eines durch Wasserstoffwechselwirkungen verursachten höheren Hintergrundrauschens festzustellen. Bei Verwendung der Hydrolnert-Ionenquelle für ausgewählte Anwendungen haben wir im Vergleich zur Extraktor-Ionenquelle erhöhte S/N-Werte oder Abundanzen von Verbindungen beobachtet. Beispielsweise wurden flüchtige organische

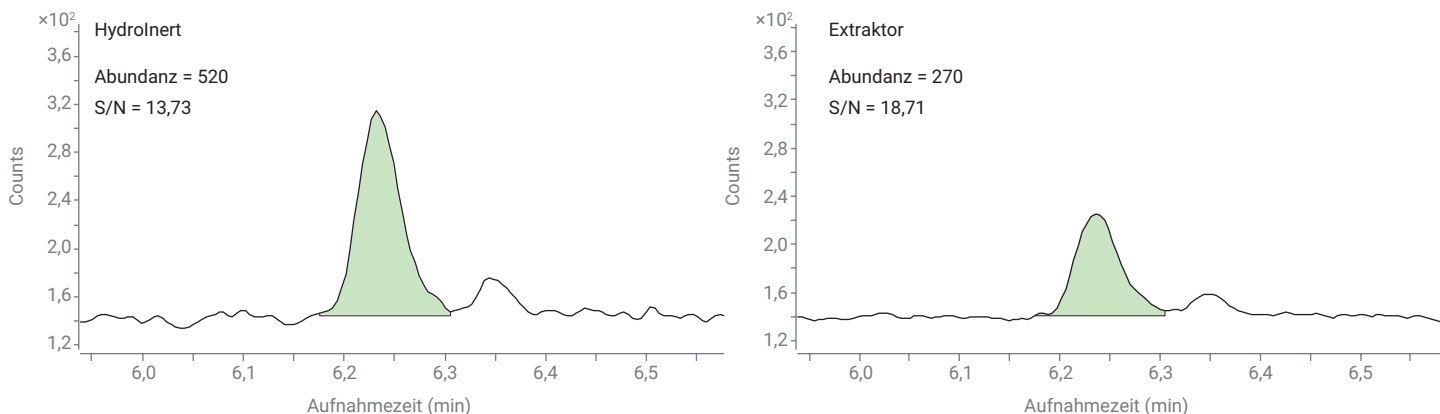
Substanzen (VOC) in Wasserproben mit einem Agilent 7697A Headspace-Probengeber, 8890 GC und 5977 Inert Plus GC/MSD getestet, um die Empfindlichkeit und das S/N bei Verwendung der Extraktor-Ionenquelle und der Hydrolnert-Ionenquelle mit  $H_2$ -Trärgas zu vergleichen. Für zwei Beispielverbindungen, Bromoform und Tetrachlorkohlenstoff, ist eine Erhöhung der Abundanz und des S/N festzustellen (Abb. 6). In der gleichen Analyse zeigte 1,4-Dioxan eine erhöhte Abundanz bei Verwendung der Hydrolnert-Ionenquelle, aber ein ähnliches S/N wie bei Verwendung der Extraktor-Ionenquelle (Abb. 7). Nicht jede Verbindung, Matrix oder Analyse führt zu den gleichen oder besseren Ergebnissen und sollte daher in begrenztem Umfang getestet werden, bevor mehrere Geräte auf Wasserstoff umgestellt werden.

Für GC/MS/MS-Empfindlichkeitstests mit der Hydrolnert-Ionenquelle mit  $H_2$ -Trärgas wurde Octafluornaphthalin (OFN) mit 10 fg/ $\mu$ l (Bestellnummer 5190-0585) verwendet. Im Tandem Quadrupol-GC/MS/MS-System ist 4 fg die maximal zulässige instrumentelle Nachweisgrenze (IDL), und bei Werten von 4,0 fg oder darunter gilt der Test als bestanden. Zur Bestimmung der IDL der Hydrolnert-Ionenquelle mit  $H_2$ -Trärgas bei Installation in einem 8890 GC- und 7000E Triple Quadrupol-GC/MS-System wurden vier Datensätze mit 12 OFN-Injektionen erstellt. Die vier IDL-Werte waren 2,1, 4,0, 2,0 und 3,5 fg und ergaben einen Durchschnittswert von 2,9 fg IDL, d. h. alle erfüllten das Kriterium für ein Bestehen des Tests.



**Abb. 6.** Vergleich der EIC der Agilent Hydrolnert-Ionenquelle und der Extraktor-Ionenquelle für Tetrachlorkohlenstoff und Bromoform bei Verwendung von Wasserstoff als Trärgas mit Schwerpunkt auf Abundanz und S/N.





**Abb. 7.** Vergleich der EIC der Agilent Hydrolnert-Ionenquelle und der Extraktor-Ionenquelle für 1,4-Dioxan bei Verwendung von Wasserstoff als Trägergas mit Schwerpunkt auf Abundanz und S/N.

## Getestete Anwendungen

Es wurde eine Reihe von Anwendungen ausgewählt, um die Hydrolnert-Ionenquelle bei GC/MS- und GC/MS/MS-Analysen mit H<sub>2</sub> zu prüfen. In den folgenden Abschnitten sind die Ergebnisse der Verwendung von H<sub>2</sub>-Trägergas und der Hydrolnert-Ionenquelle für die Analyse von halbflüchtigen organischen Substanzen, die Pestizidanalyse, PAK-Analysen und andere beschrieben. Tabelle 3 enthält eine Zusammenfassung der Leistung eines Hydrolnert Inert Plus-Systems im Vergleich

zu dem normalen Inert Plus-System bei Verwendung von H<sub>2</sub>-Trägergas auf Basis dieser Testergebnisse. Die Ergebnisse wurden als „inakzeptabel“ eingestuft, wenn die Massenspektren Veränderungen in der Verteilung der Ionenfragmente aufwiesen und daher eine Fehlidentifizierung von Verbindungen aufgrund von Abbau, Hydrogenierung oder Dechlorierung stattfand. Bei einigen Anwendungen waren die Ergebnisse in Bezug auf die Charakteristik des Massenspektrums beim Vergleich zwischen dem „normalen“ GC/MS-System und dem Hydrolnert-

System unter Verwendung der jeweiligen 9-mm-Extraktionslinsen vergleichbar, zum Beispiel bei der Analyse von Kohlenwasserstoffen und PAK. Diese Anwendungen wurden als „neutrale“ Anwendungen identifiziert. Das Ergebnis der Anwendung lautete „Differenzierend“, wenn die Hydrolnert-Ionenquelle (mit H<sub>2</sub>-Trägergas) eine Wahrung der Charakteristik des Massenspektrums ermöglichte und Verbindungen korrekt identifiziert wurden (bei Verwendung einer heliumbasierten Bibliothek als Referenz).

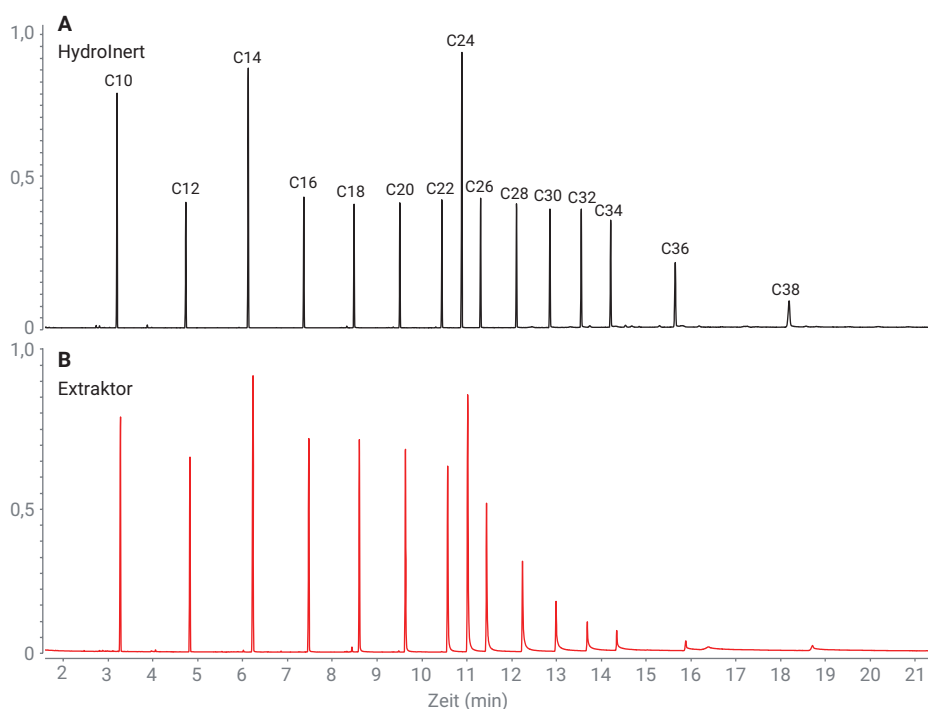
**Tabelle 3.** Getestete Verbindungsklassen, einschließlich Beispielverbindungen, mit Leistungsbeurteilungen für Wasserstoff als Trägergas mit einer typischen Inert Plus-Ionenquelle und der Agilent Hydrolnert-Ionenquelle.

Verbindungsklasse	Beispielverbindung(en)	H <sub>2</sub> -Trägergas + normale GC/MS-Ionenquelle	H <sub>2</sub> -Trägergas + Hydrolnert-Ionenquelle
Nitroverbindungen	Nitrobenzol, Fenitrothion, Ethalfuralin	Inakzeptabel	Differenzierend
Hoch chlorierte Verbindungen	DDT, Endrin, Heptachlor, BHC-Verbindungen, Pentachlorphenol	Inakzeptabel	Differenzierend
PAK	Benzo(b)fluoranthen, Benzo(g,h,i)perylen, Fluoranthen	Neutral	Neutral
Alkane >C <sub>24</sub>	Tetracosan (C <sub>24</sub> ), Octatriacontan (C <sub>38</sub> )	Neutral	Neutral
Pestizide	Deltamethrin, Fipronil, Permethrin, Captan	Inakzeptabel	Differenzierend
Duftstoffe/Aromastoffe	Moschus Keton, Moschus Ambrette, Linalool	Inakzeptabel	Differenzierend
Flüchtige organische Substanzen (VOC)	1,4-Dioxan, Trichlormethan, Bromdichlormethan	Neutral	Differenzierend

- „Inakzeptabel“ bedeutet, dass eine mangelnde Übereinstimmung der Massenspektren oder eine Fehlidentifizierung von Verbindungen vorlag.
- „Neutral“ bedeutet, dass die Ergebnisse mit dem normalen GC/MS-System und der Hydrolnert-Ionenquelle in Gegenwart von Wasserstoff als Trägergas ähnlich waren.
- „Differenzierend“ bedeutet, dass die Hydrolnert-Ionenquelle die Charakteristik des Massenspektrums wahrte und Verbindungen mit einer heliumbasierten Bibliothek als Referenz korrekt identifiziert wurden.

## Kohlenwasserstoffe

Mithilfe einer Kohlenwasserstoff-„Leiter“ von *n*-Decan ( $C_{10}$ ) bis *n*-Octatriacontan ( $C_{38}$ ) können kalte Stellen und Aktivität in einem GC/MS-System untersucht werden, wenn die Verbindungen mit höherem Molekulargewicht eine schlechte Peakform und signifikantes Tailing aufweisen ( $> 2,0$ ), insbesondere bei Verwendung von  $H_2$ -Trägergas. Konkret wurde zum Vergleich der bestehenden Extraktor-Ionenquelle mit der Hydrolnert-Ionenquelle der Tailing-Faktor jedes Peaks der geradkettigen Kohlenwasserstoffe überprüft, um zu bestätigen, dass die Hydrolnert-Ionenquelle keine schlechtere Peakform ergab. In Abb. 8A ist das Totalionen-Chromatogramm der Kohlenwasserstoffe mit der Hydrolnert-Ionenquelle dargestellt, in Abb. 8B das Totalionen-Chromatogramm der Kohlenwasserstoffe mit der vorhandenen Extraktor-Ionenquelle. Der Vergleich der Totalionen-Chromatogramme zeigt ein signifikantes Peaktiling für die Extraktor-Ionenquelle mit  $H_2$ -Trägergas, beginnend bei  $C_{22}$  (Tailing-Faktor 1,27), mit Anstieg auf einen Tailing-Faktor von 2,1 für  $C_{26}$  und weiter bis zu einem extremen Tailing bei  $C_{38}$  (Tailing-Faktor 10,2). Die Totalionen-Chromatogramme mit der Hydrolnert-Ionenquelle weisen unterdessen eine verbesserte Peakform mit Tailing-Faktoren zwischen 0,6 und 0,9 auf, wobei der ideale Tailing-Faktor 1,0 beträgt. Die verbesserte Peakform mit der Hydrolnert-Ionenquelle und  $H_2$  als Trägergas weist im Vergleich mit der bestehenden Extraktor-Ionenquelle mit  $H_2$  als Trägergas auf thermische Stabilität und verringerte Aktivität im Massenspektrometer hin.



**Abb. 8.** Totalionen-Chromatogramme von geradkettigen Kohlenwasserstoffen von *n*-Decan ( $C_{10}$ ) bis *n*-Octatriacontan ( $C_{38}$ ) zur visuellen Darstellung des beobachteten Tailings (bzw. dessen Fehlens) bei Verwendung von Wasserstoff als Trägergas mit der (A) Agilent Hydrolnert-Ionenquelle und (B) der vorhandenen Extraktor-Ionenquelle.

## Analyse halbflüchtiger Substanzen: EPA 8270 und PAK

Methode 8270 der US-amerikanischen EPA (Version 8270D und 8270E) enthält eine Liste von über 200 Verbindungen in Feststoffabfall, Boden-, Luft- und Wasserextrakten, die für die GC/MS-Analyse geeignet sind.<sup>3,4</sup> Dazu gehören halbflüchtige organische Substanzen aus mehreren Analytklassen, angefangen bei Säuren und Basen über neutrale Verbindungen bis hin zu PAK. Aufgrund des großen Spektrums der Verbindungsklassen und der Anwendungen im Labor wurden daher zur Beschreibung des Anwendungsbereichs und der Grenzen der Hydrolnert-Ionenquelle Tests mit EPA 8270-Analyten durchgeführt. Die Screening-Mischung in Tabelle 2 besteht aus vielen halbflüchtigen Substanzen aus der Liste der EPA-Methode 8270 und bestätigt den Erhalt erwarteter Massenspektrenfragmente mit hohem LM-Score beim Vergleich mit einer heliumbasierten Bibliothek wie NIST. Darüber hinaus enthält Abb. 10 einen

Vergleich zwischen der Extraktor-Ionenquelle (oben) und der Hydrolnert-Ionenquelle (unten) mit  $H_2$ -Trägergas bei Verwendung einer Mischung aus 68 halbflüchtigen organischen Substanzen und PAK und zeigt eine hervorragende und verbesserte Peakform für die Hydrolnert-Ionenquelle im Vergleich zur Extraktor-Ionenquelle.

Eine kritische Komponente von EPA 8270 sind die mit den Ionenverhältnissen von Decafluortriphenylphosphin (DFTPP) verbundenen Tune-Kriterien. Zur Prüfung der EPA-Methode 8270 auf dem GC/MS/MS-System wurde empfehlungsgemäß der etune-Algorithmus verwendet (beschrieben in einer früheren Application Note).<sup>5</sup> Für das GC/MS Single Quadrupol-System wurden das DFTPP-Ionenverhältnis aus Tabelle 3 der EPA-Methode 8270E und der EPA-Methode 8270D als Kriterium herangezogen, um die Hydrolnert-Ionenquelle mit  $H_2$ -Trägergas zu testen.<sup>3,4</sup> Die EPA-Methode 8270D umfasst mehr Ionenverhältniskriterien als EPA 8270E und spiegelt die Kriterientabelle von EPA 525 wider. Tabelle 4 enthält eine Zusammenfassung der relativen Abundanzen der DFTPP-Ionenverhältnisse bei 25 ng/ $\mu$ l und der Methodenkriterien und gibt an, ob

die gemessenen relativen Abundanzen den Kriterien entsprachen. Es zeigte sich, dass alle gemessenen relativen Abundanzen die Ionenverhältniskriterien sowohl von 8270E als auch von 8270D erfüllen.

Sowohl bei Single Quadrupol- als auch bei Triple Quadrupol-Systemen gibt es bei der Umstellung einer Analyse von Helium auf Wasserstoff als Trägergas grundsätzlich Bedenken hinsichtlich der Empfindlichkeit und Beibehaltung von Response-Faktoren (RF). In Tabelle 5 sind die RF aus Tabelle 4 der EPA-Methode 8270E (Richtkriterien), die RF aus einer GC/MS-Analyse mit Helium als Trägergas und die RF aus einer GC/MS-Analyse sowie aus einer GC/MS/MS-Analyse, jeweils mit der Hydrolnert-Ionenquelle und Wasserstoff als Trägergas, aufgeführt. Alle Testsysteme verwendeten 9-mm-Extraktionslinsen entsprechend der Art der Ionenquelle (z. B. wies die Hydrolnert-Ionenquelle eine Hydrolnert 9-mm-Extraktionslinse auf). Die RF aus Tabelle 4 der EPA-Methode 8270E sind Richtkriterien und keine Voraussetzungen für das Bestehen der Methode, idealerweise sollten die erhaltenen RF aber ähnlich wie diese Richtwerte ausfallen. Bei der He-GC/MS-Analyse haben zwei Verbindungen im Vergleich zu den Richtwerten niedrigere RF: Hexachlorethan und N-Nitroso-di-n-propylamin. Bei der H<sub>2</sub>-Hydrolnert-GC/MS-Analyse weisen fünf weitere Verbindungen im Vergleich zu den Richtwerten niedrigere RF auf, vier davon innerhalb von 0,1 Punkten. Beispielsweise hat Bis(2-chlorethyl)ether einen RF-Richtwert von 0,7, in der H<sub>2</sub>-Hydrolnert-GC/MS-Analyse betrug der RF-Wert dagegen 0,6. Bei der H<sub>2</sub>-Hydrolnert-GC/MS/MS-Analyse gab es 15 weitere Verbindungen mit niedrigeren RF-Werten als im He-GC/MS-System, aber die GC/MS/MS bietet auch die Möglichkeit, niedrigere Konzentrationen bis hinunter zu 20 pg/µl zu analysieren, während der normale Kalibrierungsbereich 100 pg/µl bis 100 ng/µl beträgt. Was die Empfindlichkeit anbelangt, wurden 96 Verbindungen, die bereits in einer früheren Anwendung gemäß EPA 8270 mit He-Trägergas mittels GC/MS analysiert worden waren,<sup>6</sup> erneut in einer GC/MS-Analyse mit der Hydrolnert-Ionenquelle und H<sub>2</sub> als Trägergas verwendet. Lediglich fünf dieser Verbindungen wiesen einen kleineren linearen Bereich auf: Hexachlorbutadien,

**Tabelle 4.** DFTFP-Ionen, Abundanzkriterien aus den EPA-Methoden 8270D und 8270E<sup>3,4</sup>, gemessene relative Abundanz und Ergebnis („Bestanden“/„Nicht bestanden“).

Zielmasse (m/z)	Ionenabundanzkriterien	Gemessene relative Abundanz	Bestanden/ Nicht bestanden
51	*10 bis 80 % von 198 m/z	11,4 %	Bestanden
68	< 2 % von 69 m/z	1,7 %	Bestanden
69	Vorhanden	27,2 %	Bestanden
70	< 2 % von 69 m/z	1,0 %	Bestanden
127	*10 bis 80 % von 198 m/z	31,1 %	Bestanden
197	< 2 % von 198 m/z	0,1 %	Bestanden
198	Basispeak oder vorhanden *oder > 50 % von 442 m/z	73,7 %	Bestanden
199	5 bis 9 % von 198 m/z	7,4 %	Bestanden
275	10 bis 60 % des Basispeaks	29,2 %	Bestanden
365	> 1 % des Basispeaks	3,5 %	Bestanden
441	< 150 % von 443 m/z *vorhanden, aber < 24 % von 442	86,4 % *16,7 %	Bestanden
442	Basispeak oder vorhanden *oder > 50 % von 198 m/z	100 % (Basispeak)	Bestanden
443	15 bis 24 % von 442 m/z	23,4 %	Bestanden

\* Unterschied zwischen den Anforderungen der EPA-Methode 8270D und der EPA-Methode 8270E.

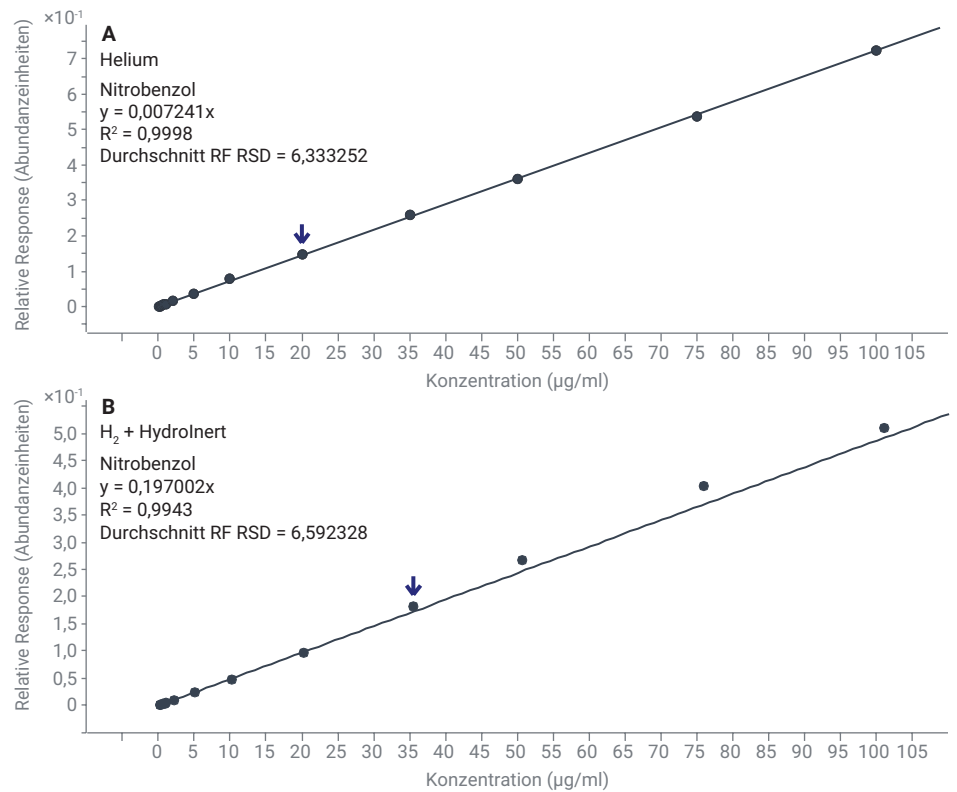
**Tabelle 5.** Response-Faktoren (RF) für ausgewählte Verbindungen aus Tabelle 4 der EPA-Methode 8270E<sup>4</sup>, Single Quadrupol-GC/MS-Analyse mit He-Trägergas, Single Quadrupol-GC/MS-Analyse mit der Agilent Hydrolnert-Ionenquelle und H<sub>2</sub>-Trägergas und Tandem Quadrupol-GC/MS/MS-Analyse mit der Hydrolnert-Ionenquelle und H<sub>2</sub>-Trägergas.

Verbindung	Response-Faktor (RF) aus der EPA-Methode 8270E <sup>4</sup>	RF He GC/MS	RF, H <sub>2</sub> , Hydrolnert, GC/MS	RF, H <sub>2</sub> , Hydrolnert, GC/MS/MS
Acenaphthen	0,9	1,3	1,1	0,2
Acenaphthylen	0,9	1,9	1,4	0,1
Acetophenon	0,01	1,2	0,4	1,0
Anthracen	0,7	1,1	1,0	0,9
Benzo(a)anthracen	0,8	1,4	1,5	1,0
Benzo(a)pyren	0,7	1,2	0,9	0,9
Benzo(b)fluoranthren	0,7	1,4	1,2	1,2
Benzo(g,h,i)perylen	0,5	1,1	1,0	1,3
Benzo(k)fluoranthren	0,7	1,2	1,2	1,3
Bis(2-Chlorethoxy)methan	0,3	0,4	0,3	0,7
Bis(2-Chlorethyl)ether	0,7	0,8	0,6	0,5
Bis-(2-Ethylhexyl)phthalat	0,01	0,8	0,5	0,2
4-Bromphenylphenylether	0,1	0,3	0,2	0,2
Butylbenzylphthalat	0,01	0,6	0,3	0,1
4-Chloranilin	0,01	0,4	0,4	0,6
4-Chlor-3-methylphenol	0,2	0,3	0,2	0,4
2-Chlornaphthalin	0,8	2,4	1,0	0,8
2-Chlorphenol	0,8	0,8	0,7	0,5
4-Chlorphenylphenylether	0,4	0,7	0,5	0,3
Chrysen	0,7	1,2	1,1	0,4
Dibenzo[a,h]anthracen	0,4	1,1	1,0	0,2
Dibenzofuran	0,8	1,7	1,5	1,4

2,6-Dinitrotoluol, Diethylphthalat, 2,4-Dinitrotoluol und Pentachlorphenol. Dabei wiesen die ersten drei einen lediglich um eine Konzentrationsstufe kleineren linearen Bereich auf, beginnend bei 200 pg/µl statt bei 100 pg/µl, und der Kalibrierungsbereich für 2,4-Dinitrotoluol lag bei der H<sub>2</sub>-HydroInert-Analyse bei 0,1 bis 75 ng/µl. Der Konzentrationsbereich für Pentachlorphenol beginnt bei der GC/MS-Analyse mit H<sub>2</sub> und HydroInert bei 500 pg/µl anstatt bei 100 pg/µl. Was Benzoesäure anbelangte, war der Kalibrierungsbereich von 0,8 bis 100 ng/µl bei Verwendung der HydroInert-Ionenquelle mit H<sub>2</sub>-Trägergas gleich wie bei Verwendung von He-Trägergas. H<sub>2</sub>-Trägergas mit der HydroInert-Ionenquelle ermöglicht eine Beibehaltung der Empfindlichkeit; die meisten der getesteten halbflüchtigen Substanzen werden normalerweise mit Verwendung von He-Trägergas analysiert.

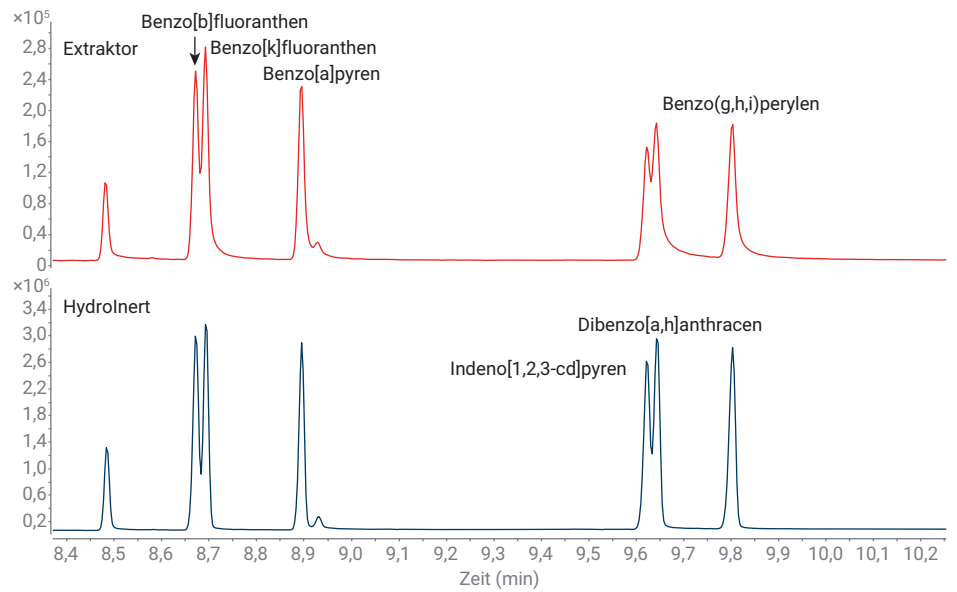
Verbindung	Response-Faktor (RF) aus der EPA-Methode 8270E <sup>4</sup>	RF He GC/MS	RF, H <sub>2</sub> , HydroInert, GC/MS	RF, H <sub>2</sub> , HydroInert, GC/MS/MS
Di- <i>n</i> -butylphthalat	0,01	1,3	0,8	0,8
3,3'-Dichlorbenzidin	0,01	0,5	0,4	0,1
2,4-Dichlorphenol	0,2	0,3	0,2	0,4
Diethylphthalat	0,01	1,4	1,0	0,6
Dimethylphthalat	0,01	1,4	1,0	0,8
2,4-Dimethylphenol	0,2	0,3	0,3	0,4
4,6-Dinitro-2-methylphenol	0,01	0,2	0,1	0,01
2,4-Dinitrophenol	0,01	0,2	0,1	0,02
2,4-Dinitrotoluol	0,2	0,4	0,2	0,03
2,6-Dinitrotoluol	0,2	0,3	0,2	0,03
Di- <i>n</i> -octylphthalat	0,01	1,3	0,8	0,4
Fluoranthen	0,6	1,2	1,2	0,4
Fluoren	0,9	1,3	1,2	1,4
Hexachlorbenzol	0,1	0,3	0,3	0,4
Hexachlorbutadien	0,01	0,2	0,2	0,4
Hexachlorcyclopentadien	0,05	0,3	0,1	0,03
Hexachlorethan	0,3	0,2	0,1	0,14
Indeno(1,2,3- <i>cd</i> )pyren	0,5	1,2	1,2	1,0
Isophoron	0,4	0,6	0,4	0,3
2-Methylnaphthalin	0,4	0,7	0,7	1,7
2-Methylphenol	0,7	0,7	0,6	0,5
4-Methylphenol	0,6	1,0	0,3	0,7
Naphthalin	0,7	1,1	1	0,9
2-Nitroanilin	0,01	0,4	0,23	0,05
3-Nitroanilin	0,01	0,3	0,18	0,03
4-Nitroanilin	0,01	0,3	0,21	0,13
Nitrobenzol	0,2	0,3	0,2	0,3
2-Nitrophenol	0,1	0,2	0,11	0,1
4-Nitrophenol	0,01	0,2	0,14	0,05
N-Nitroso-di- <i>n</i> -propylamin	0,5	0,4	0,4	0,03
N-Nitrosodiphenylamin	0,01	2,05	0,9	2,3
2,2'-Oxybis-(1-chlorpropan)	0,01	0,45	0,54	0,03
Pentachlorphenol	0,05	0,18	0,1	0,1
Phenanthren	0,7	1,2	1,1	1,1
Phenol	0,8	0,9	0,7	0,3
Pyren	0,6	1,3	1,2	0,4
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	0,01	0,38	0,31	0,23
2,3,4,6-Tetrachlorphenol	0,01	0,36	0,17	0,07
2,4,5-Trichlorphenol	0,2	0,3	0,3	0,2
2,4,6-Trichlorphenol	0,2	0,3	0,2	0,2

Als weiteres Beispiel für die Beibehaltung des linearen Bereichs wurde, wie Abb. 9 zeigt, der lineare Bereich für Nitrobenzol in He-Trägergas (Abb. 9A, oben) und in H<sub>2</sub>-Trägergas mit der Hydrolnert-Ionenquelle (Abb. 9B, unten) verglichen. Die durchschnittlichen prozentualen relativen Standardabweichungen des RF-Werts der Ergebnisse mit He und der Hydrolnert-Ionenquelle mit H<sub>2</sub> sind mit 6,33 % für He und 6,59 % für H<sub>2</sub> bemerkenswert ähnlich.

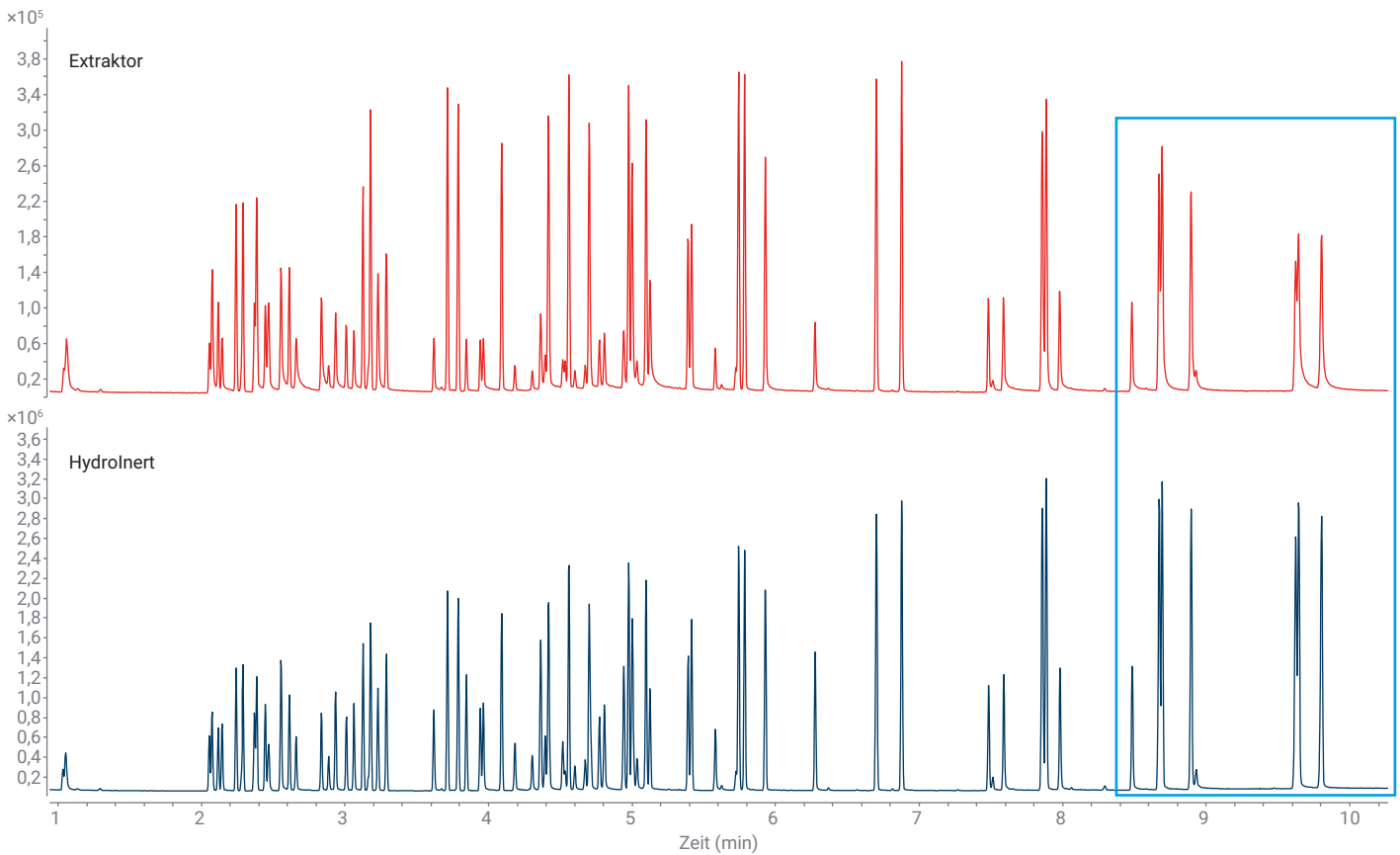


**Abb. 9.** Linearer Bereich von Nitrobenzol (0,1 bis 100 ng/µl) auf einem GC/MS-System mit (A) He-Trägergas und (B) H<sub>2</sub>-Trägergas mit der Agilent Hydrolnert-Ionenquelle.

PAK sind eine Verbindungsklasse, deren Analyse auf GC/MS und GC/MS/MS mit  $H_2$  umgestellt wurde, da es sich dabei um sehr stabile aromatische Kohlenwasserstoffe handelt.<sup>7</sup> Auch sie wurden mit der Hydrolnert-Ionenquelle getestet. Mit der Hydrolnert-Ionenquelle und  $H_2$ -Trärgas waren Peakform und Auflösung im Vergleich zu einer Extraktor-Ionenquelle unter denselben Methoden- und Trärgasbedingungen verbessert (Abb. 10 und 11). Am deutlichsten war dies bei den später eluierenden PAK wie Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen und Benzo(g,h,i)perylen (Abb. 11).



**Abb. 11.** Vergrößerte Darstellung der später eluierenden PAK-Region zum Vergleich von Peakform und Auflösung dieser Verbindungen bei Verwendung von  $H_2$ -Trärgas mit einer Extraktor-Ionenquelle und der Agilent Hydrolnert-Ionenquelle bei 50 ng/ $\mu$ l.

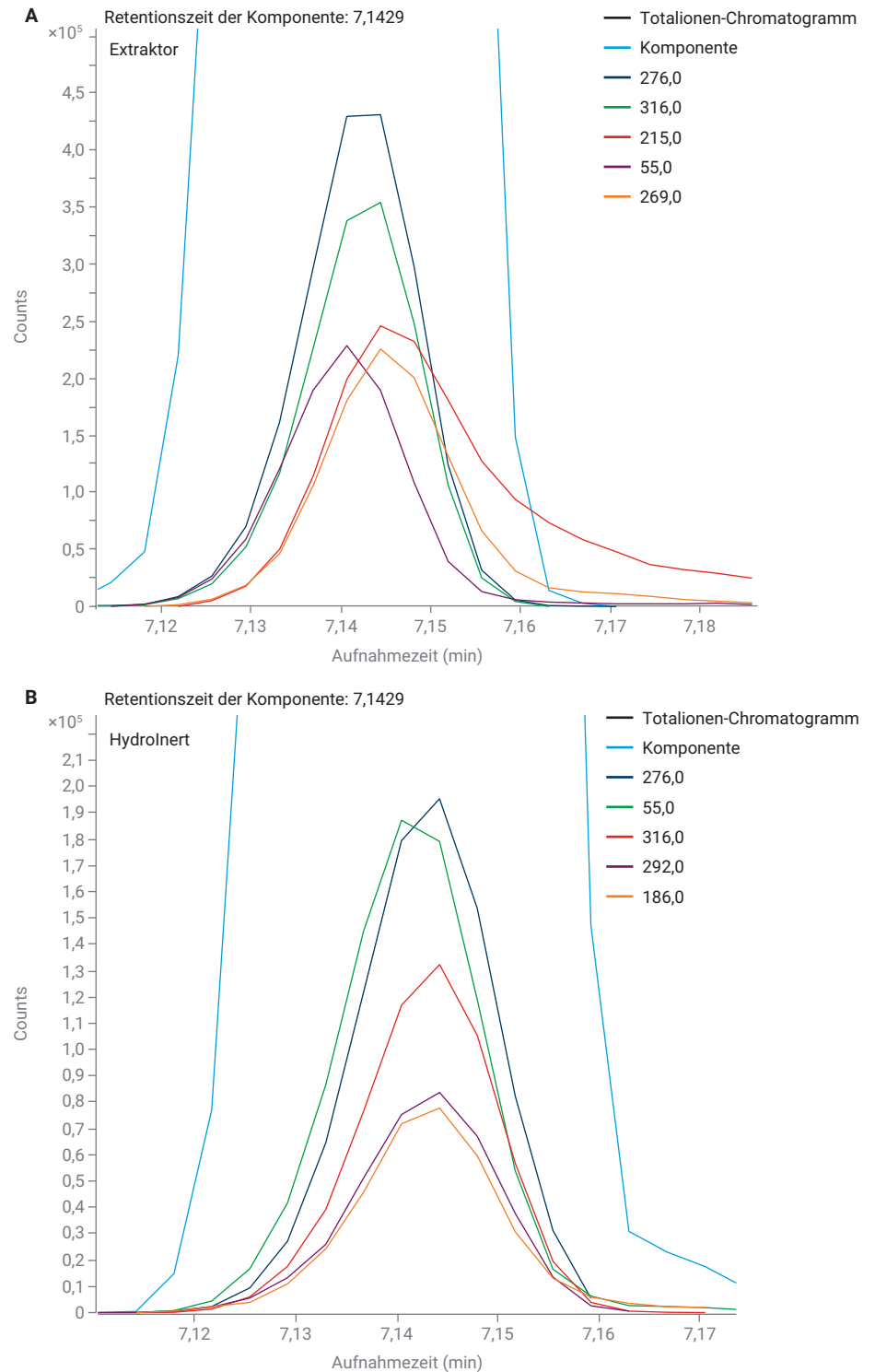


**Abb. 10.** Vergleich von Peakform und Auflösung für  $H_2$ -Trärgas mit einer Extraktor-Ionenquelle und einer Agilent Hydrolnert-Ionenquelle für 68 Zielanalyten für die EPA-Methode 8270 bei 50 ng/ $\mu$ l.



## Pestizidanalyse

Für die Pestizidanalyse wurde ein Aufbau mit Backflush in der Mitte der Säulenordnung in einem 8890 GC und 7000E Triple Quadrupol-GC/MS mit zwei über eine Agilent Purged Ultimate Union (PUU)-Einheit verbundenen HP-5ms Ultra Inert GC-Säulen 20 m (0,18 mm, 0,18 µm), mit H<sub>2</sub> als Trägergas und einer HydroInert-Ionenquelle konfiguriert. Dieses Säulenset mit H<sub>2</sub>-Trägergas ermöglichte die Verwendung der Agilent Multiple Reaction Monitoring-Datenbank (MRM) für Pestizide und Umweltschadstoffe (P&EP) bezüglich Retentionszeiten und MRM-Übergängen, die ursprünglich auf einer Anordnung mit zwei 15 m (0,25 mm, 0,25 µm) HP-5ms Ultra Inert GC-Säulen mit He-Trägergas erfasst worden waren. Bei diesem 20 + 20 m-Setup wurde Retention Time Locking verwendet. Es wurden mehrere Pestizid-Standardsets getestet, um die Massenspektren verschiedener Verbindungsklassen zu erhalten, die bei der Pestizidanalytik häufig vorhanden sind, wie Nitroverbindungen und hoch chlorierte Verbindungen. Diese Mischungen enthielten zum Beispiel die Pestizide Deltamethrin, Ethalfuralin, Fipronil, Cyfluthrin, Permethrin, Captan, Parathion, Endrin und Heptachlor. Die Pestizidmischungen wurden mit H<sub>2</sub>-Trägergas unter Verwendung einer Inert Plus-Ionenquelle mit einer 3-mm-Extraktionslinse (der für die Spurenanalyse von Pestiziden in He empfohlenen Linse) und unter Verwendung einer HydroInert-Ionenquelle mit einer 9-mm-Extraktionslinse analysiert. Im ersten Analysezyklus wurde der Scan-Modus für die Datenerfassung verwendet, um festzustellen, ob die Fragmentierungsprofile verschiedener Pestizide mit H<sub>2</sub>-Trägergas beibehalten wurden, ob sich die Ionenabundanz änderten oder ob bei beiden Ionenquellen neue Hydrogenierungsprodukt-Ionen identifiziert wurden. Ethalfuralin enthält zwei Nitrogruppen, und eine Änderung der Ionen mit der höchsten Abundanz zeigt sich am besten bei überlagerter Darstellung der fünf häufigsten EIC. Der Vergleich der Ionenquellen ist in Abb. 12 dargestellt. Die fünf Ethalfuralin-Ionen mit der höchsten Abundanz in dem mit Helium erfassten Massenspektrum sind die Ionen mit 55, 276, 56, 316 und



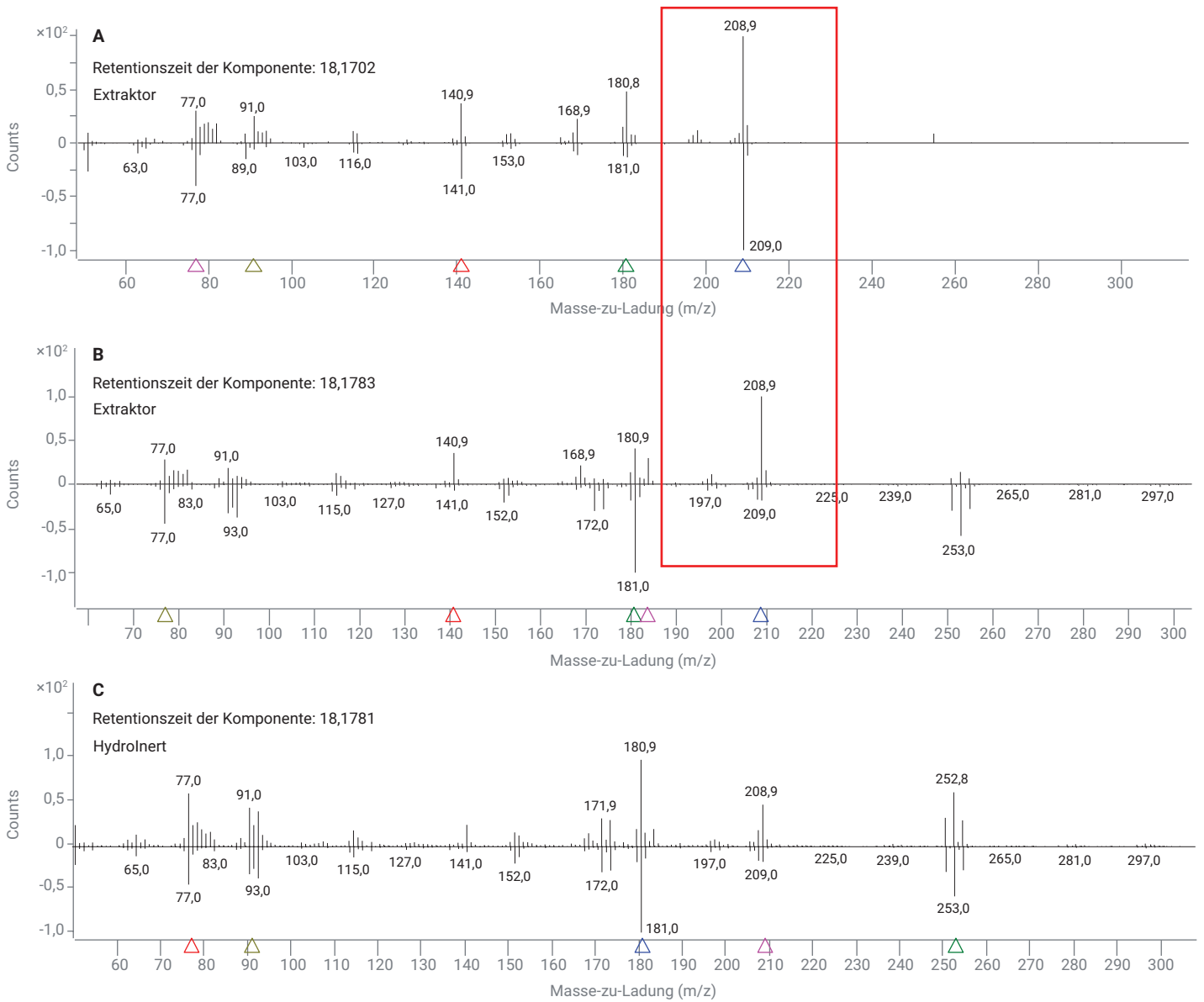
**Abb. 12.** EIC der fünf Ethalfuralin-Ionen mit höchster Abundanz mit H<sub>2</sub>-Trägergas und (A) einer Extraktor-Ionenquelle mit 3-mm-Extraktionslinse und (B) der Agilent HydroInert-Ionenquelle mit 9-mm-Extraktionslinse.

292  $m/z$ . Wenn die Nitrogruppen in der Ionenquelle hydrogeniert werden, wäre im Massenspektrum ein signifikanter Beitrag von 269  $m/z$  sichtbar, d. h. eines Ions, das in dem als Referenz verwendeten He-Massenspektrum unerheblich ist. Abb. 12A zeigt die fünf am häufigsten vorkommenden Ionen, darunter 269 und 215  $m/z$ , bei Verwendung von  $H_2$ -Trägergas mit der Extraktor-Ionenquelle (Inert Plus) und weist auf Hydrogenierung in der Ionenquelle hin. Es gibt auch eine Veränderung bei den am häufigsten vorkommenden Ionen, wobei 55  $m/z$  auf Platz vier der Ionen mit der höchsten Abundanz verdrängt wird und das Ion mit 316  $m/z$  dafür weiter nach vorne rückt. Darüber hinaus gehört auch das Ion mit 215  $m/z$  zu den häufigsten Ionen, spielt aber im normalen He-Spektrum nur eine kleine Rolle. In Abb. 12B (derselbe Versuch, aber mit der HydroInert-Ionenquelle) befindet sich 269  $m/z$  nicht in der Gruppe der fünf Ionen mit der

höchsten Abundanz, d. h. es liegt keine Hydrogenierung vor. Die Beibehaltung der erwarteten Ionenabundanz mit der HydroInert-Ionenquelle in Gegenwart von  $H_2$  ermöglicht es Methodenentwicklern, dieselben MRM-Übergänge oder ausgewählte Ionen für Single Ion Monitoring (SIM) zu verwenden, und die Umstellung auf Wasserstoff als Trägergas könnte schneller vorgenommen werden.

Die Unterschiede zwischen der Extraktor-Ionenquelle und der HydroInert-Quelle mit  $H_2$ -Trägergas lassen sich auch am Beispiel von Deltamethrin aufzeigen. Deltamethrin ist eine der Pestizidverbindungen mit einer Cyano(4-phenoxyphenyl)methyl-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat-Struktur. Verbindungen dieser Klasse weisen verschiedene funktionelle Gruppen nach der Cyclopropanstruktur und eine Spaltungsstelle an der C–O-Bindung der Estergruppe auf. Ein Hauptfragment ist mit 209  $m/z$ , einer *m*-Phenoxyphenylacetonitril-Struktur, assoziiert. Dieses 209  $m/z$ -

Fragment erscheint typischerweise im Deltamethrin-Massenspektrum, jedoch mit niedrigerer Abundanz. Die Deltamethrin-Ergebnisse aus der Scenerfassung wurden in der MassHunter Unknowns Analysis Software überprüft. In einigen Fällen bei Verwendung der Extraktor-Ionenquelle wurde Deltamethrin bei der typischen Retentionszeit von 18,17 Minuten nicht identifiziert. Stattdessen wurde *m*-Phenoxyphenylacetonitril identifiziert (Abb. 13A), mit einer hohen Abundanz von 209  $m/z$  und keiner Ionenabundanz bei 253  $m/z$ . In einigen anderen Läufen mit der Extraktor-Ionenquelle wurde Deltamethrin identifiziert (Abb. 13B), jedoch mit einem LM-Score im Bereich von 70 und einer hohen Abundanz von 209  $m/z$ . In Abb. 13C wurde Deltamethrin mit LM-Scores zwischen 91 und 94 identifiziert, und das dekonvolutierte Massenspektrum weist bemerkenswerte Ähnlichkeit mit dem (He-basierten) NIST-Bibliotheksspektrum unten auf.



**Abb. 13.** Vergleich des dekonvolvierten Massenspektrums (oben in jeder Teildarstellung) mit dem Massenspektrum aus der NIST17.L-Bibliothek (unten in jeder Teildarstellung) für Deltamethrin mit  $H_2$ -Trärgas und (A) einer Extraktor-Ionenquelle mit 3-mm-Extraktionslinse, Lauf 1, (B) der Extraktor-Ionenquelle mit 3-mm-Extraktionslinse, Lauf 2, und (C) der Agilent Hydrolnert-Ionenquelle mit 9-mm-Extraktionslinse.

## Flüchtige organische Substanzen (VOC)

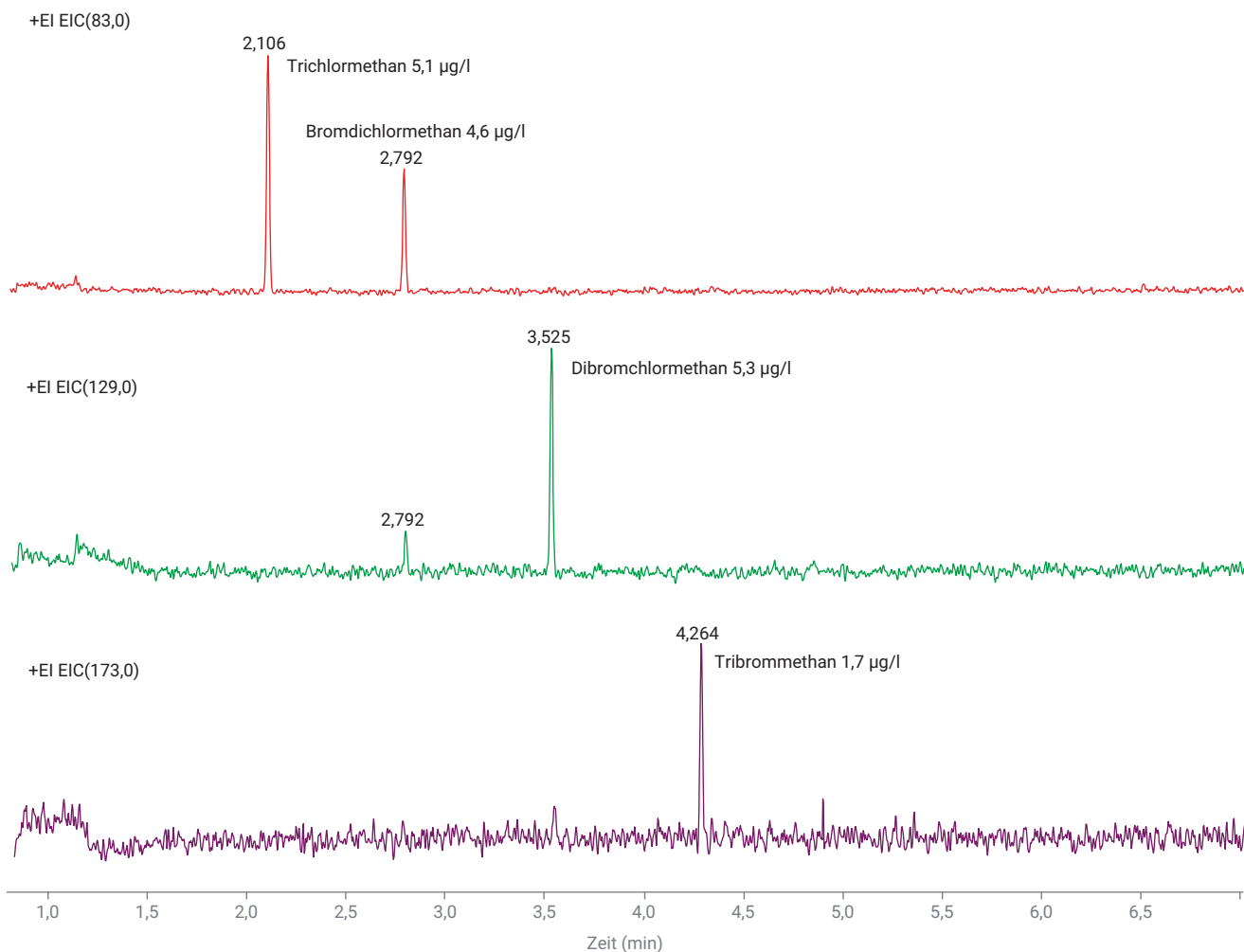
Für flüchtige organische Substanzen wird eine 6-mm-HydroInert-Extraktionslinse empfohlen, optional kommt aber auch eine 9-mm-HydroInert-Extraktionslinse infrage. Es wurde eine Methode zur schnellen Identifizierung und Quantifizierung von zahlreichen flüchtigen Substanzen in Wasserproben bei niedrigen  $\mu\text{g/l}$ -Konzentrationen mit einer Kombination aus dem Agilent 8697 Headspace-Probengeber, 8890 GC und 5977C GC/MSD bei Verwendung von  $\text{H}_2$ -Trägergas und der neuen HydroInert-Elektronenstoß-Ionisationsquelle entwickelt. Sofern die vor Ort geltenden Richtlinien es zulassen, stellt

der Ansatz mit Headspace-Probengeber oftmals eine einfachere Alternative zur Purge-and-Trap-Probentechnik dar. Die Daten in Abb. 14 wurden im Scan-Modus für ein breites Screening mit spektraler Bestätigung ausgeführt, da es möglich ist, mit der SIM-Erfassung ausgewählter Ziele niedrigere Werte zu messen. Die Identifizierung der vier Trihalomethane mit ihren erwarteten häufigsten Ionen zeigt, dass die HydroInert-Ionenquelle eine Dehalogenierung in Gegenwart von  $\text{H}_2$ -Trägergas verhindern kann. Zusätzlich sind in Tabelle 6 die LM-Scores aus dem Vergleich der dekonvolvierten Spektren mit der NIST-Bibliothek aufgeführt. Die Übereinstimmungswerte von 80 und höher weisen auf eine

hervorragende Beibehaltung des normalen Fragmentierungsmusters in  $\text{H}_2$ -Trägergas mit der HydroInert-Ionenquelle beim Vergleich mit den He-basierten Massenspektren der NIST-Bibliothek hin.

**Tabelle 6.** LM-Scores mit einer heliumbasierten NIST-Bibliothek für ausgewählte Trihalomethane in niedriger Konzentration ( $\mu\text{g/l}$ ), die mit  $\text{H}_2$ -Trägergas und der Agilent HydroInert-Ionenquelle analysiert wurden.

	Retentionszeit (min)	LM-Scores, NIST
Trichlormethan	2,107	93
Bromdichlormethan	2,792	86
Dibromchlormethan	3,526	88
Tribrommethan	4,267	80



**Abb. 14.** Extrahierte Ionenchromatogramme (EIC) mit 83, 129 und 173  $m/z$  mit Identifizierung und Quantifizierung von vier Trihalomethanen bei Verwendung eines Headspace-HS/GC/MS-Systems mit  $\text{H}_2$ -Trägergas und der Agilent HydroInert-Ionenquelle.

## Kits zum Upgrade auf die Hydrolnert-Ionenquelle und kompletter Aufbau der Ionenquelle

Abb. 15 ist eine Explosionsdarstellung der Teile einer kompletten Hydrolnert-Ionenquelle, wobei die Hydrolnert-spezifischen Teile violett hervorgehoben sind (Teile 17, 12, 3, 4, 10 und 9 von links nach rechts). Teil 16, die Heizblockbaugruppe der Ionenquelle, wurde speziell für die Hydrolnert-Quelle entwickelt. Die Eingravierung „H<sub>2</sub>“ auf der Vorderseite zeigt an, dass die Hydrolnert-Quelle mit H<sub>2</sub>-Trägergas kompatibel und zur Zeit im Massenspektrometer installiert ist. Alle anderen Teile in der Darstellung sind gleich wie in einer Inert Plus- (oder Extraktor-)Ionenquelle. In Tabelle 7 sind die Teile mit der entsprechenden Nummer in Abb. 15 aufgeführt. Die Teile 11, 13, 14 und 15 sind vorne im Heizblock eingesetzt und in dieser Darstellung nicht einzeln sichtbar.

Die Hydrolnert-Ionenquelle ist als vollständige Baugruppe (Bestellnummer G7078-67930) und als Hydrolnert GC/MSD-Upgrade-Kit (Bestellnummer 5505-0083) für das bestehende Agilent 5977A Extractor GC/MSD- und das Agilent 5977B High-Efficiency Source GC/MSD-System erhältlich. Vollständig montiert kann die Ionenquelle direkt in das Massenspektrometer eingebaut werden, ohne dass Teile einer vorhandenen Quelle ausgetauscht werden müssen, was mit dem Hydrolnert GC/MSD-Upgrade-Kit erforderlich wäre. Im Hydrolnert GC/MSD-Upgrade-Kit sind alle in Tabelle 8 aufgeführten Teile enthalten. Die Hydrolnert-Quelle ist weder mit älteren Massenspektrometermodellen, wie dem Agilent GC/MSD der Serie 5975, noch mit Edelstahl- oder inerten Quellen kompatibel.

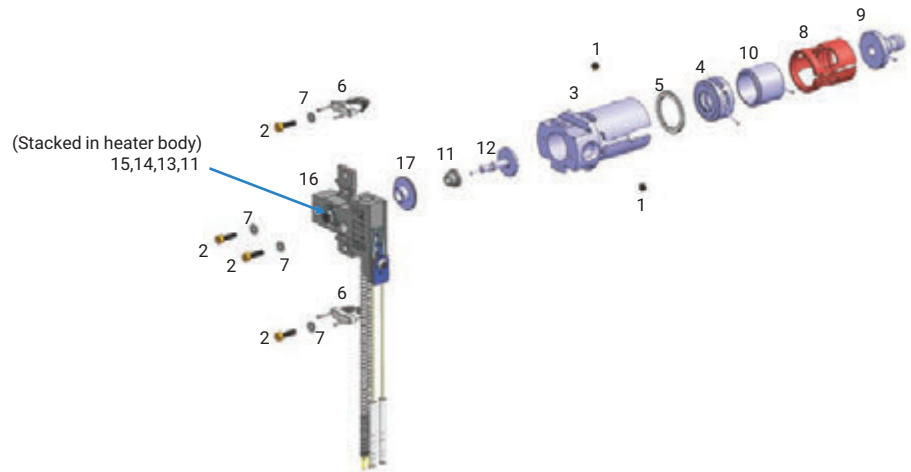


Abb. 15. Explosionsdarstellung einer kompletten Agilent Hydrolnert-Ionenquelle.

Tabelle 7. Liste der Teile einer kompletten Agilent Hydrolnert-Ionenquelle für ein Agilent Inert Plus GC/MS-System.

Teilenummer (Abb. 15)	Bezeichnung des Teils	Bestellnummer
1	Einstellschrauben	G3870-20446
2	Schrauben	G3870-20021
3	Gehäuse für Extraktor-Ionenquelle*	G7078-20903
4	Extraktorlinse – 9 mm*	G7078-20909
5	Extraktorlinsenisolator	G3870-20445
6	Filament	G7005-60061
7	Federring Flache Unterlegscheibe	3050-1301 3050-0982
8	Linsenisolator	G3870-20530
9	Eingangslinse*	G7078-20904
10	Ionenfokussierlinse*	G7078-20905
11	Repeller-Isolator	G1099-20133
12	Repeller*	G7078-20902
13	Flache Unterlegscheibe	3050-0891
14	Belleville-Federring	3050-1301
15	Repeller-Mutter	0535-0071
16	H <sub>2</sub> EI Heizungs-/Sensoreinheit*	G7078-60910
17	Einsatz*	G7078-20901

\* Für die Hydrolnert-Ionenquelle spezifische Teile.

Die Hydrolnert-Ionenquelle ist als vollständige Baugruppe (Bestellnummer G7006-67930) und als Hydrolnert Triple Quadrupol-GC/MS-Upgrade-Kit (Bestellnummer 5505-0084) für die bestehenden Agilent 7000C Triple Quadrupol GC/MS-Systeme erhältlich. Im Hydrolnert Triple Quadrupol-GC/MS-Upgrade-Kit sind alle in Tabelle 9 aufgeführten Teile enthalten. Wenn bereits ein 7000C oder 7000D Inert Plus Triple Quadrupol-GC/MS vorhanden ist, kann ein Hydrolnert Triple Quadrupol-GC/MS-Upgrade-Kit erworben werden, das die in Abb. 15 gezeigten Hydrolnert-Massenspektrometer Teile enthält, außer dass es sich bei der Eingangslinse um eine verlängerte Eingangslinse handelt, die speziell für die Tandem Quadrupol-Systeme konzipiert ist.

Wenn ein Labor mehrere Ionenquellen verwendet, sollten die Hydrolnert-Teile getrennt von anderen Ionenquellen und zusammen mit der H<sub>2</sub>-Heizungs-/Sensoreinheit aufbewahrt werden, um direkt erkennen zu können, dass eine H<sub>2</sub>-kompatible (Hydrolnert-)Ionenquelle im MS-System installiert ist. Außerdem sollten die Triple Quadrupol-Teile getrennt von den Single Quadrupol-Teilen gelagert werden, da die Eingangslinsen unterschiedliche Längen haben und nicht vertauscht werden sollten.

**Tabelle 8.** Agilent Hydrolnert-GC/MSD-Upgrade-Kit für das Agilent 5977A Extractor GC/MSD-System, das Agilent 5977B High-Efficiency Source GC/MSD-System oder das Agilent 5977C GC/MSD-System mit Bestell- und Teilenummern aus Abb. 15.

Teilenummer (Abb. 15)	Bezeichnung des Teils	Bestellnummer
k. A.	Hydrolnert-GC/MSD-Upgrade	5505-0083
17	Einsatz*	G7078-20901
12	Repeller*	G7078-20902
3	Gehäuse für Extraktor-Ionenquelle*	G7078-20903
9	Eingangslinse*	G7078-20904
10	Ionenfokussierlinse*	G7078-20905
4	Extraktorlinse – 9 mm*	G7078-20909
16	H <sub>2</sub> EI Heizungs-/Sensoreinheit*	G7078-60910
k. A.	Draht, Extraktorlinse	G7000-60827
11	Repeller-Isolator (x2)	G1099-20133

\* Für die Hydrolnert-Ionenquelle spezifische Teile.

**Tabelle 9.** Agilent Hydrolnert Triple Quadrupol-GC/MS-Upgrade-Kit für die Agilent 7000C/D/E Triple Quadrupol-Massenspektrometer mit Bestell- und Teilenummern aus Abb. 15.

Teilenummer (Abb. 15)	Bezeichnung des Teils	Bestellnummer
k. A.	Hydrolnert-GC/TQ-Upgrade	5505-0084
17	Einsatz*	G7078-20901
12	Repeller*	G7078-20902
3	Gehäuse für Extraktor-Ionenquelle*	G7078-20903
9**	Eingangslinse – verlängert*. **	G7006-60926
10	Ionenfokussierlinse*	G7078-20905
4	Extraktorlinse – 9 mm*	G7078-20909
16	H <sub>2</sub> EI Heizungs-/Sensoreinheit*	G7078-60910
k. A.	Draht, Extraktorlinse	G7000-60827
11	Repeller-Isolator (x2)	G1099-20133

\* Für die Hydrolnert-Ionenquelle spezifische Teile.

\*\* Die verlängerte Eingangslinse für das Hydrolnert MS/MS-System ist länger als die Eingangslinse eines Single Quadrupol-MS-Systems.



## Fazit

Die Agilent Hydrolnert-Ionenquelle ermöglicht mit H<sub>2</sub>-Trägergas eine nachhaltigere Alternative zu He-Trägergas und trägt dazu bei, die Leistung von H<sub>2</sub>-Trägergas bei GC/MS- und GC/MS/MS-Analysen zu verbessern. Die neuartige Ionenquelle ist als Kompletteneinheit oder als Teil eines Upgrade-Kits für vorhandene GC/MS- und GC/MS/MS-Systeme erhältlich. Was ihre Leistung anbelangt, ermöglicht die Hydrolnert-Ionenquelle die Wahrung der Charakteristik des Massenspektrums und ermöglicht die Weiterverwendung vorhandener heliumbasierter Massenspektren-Bibliotheken.

## Literatur

1. Agilent EI GC/MS Instrument Helium to Hydrogen Carrier Gas Conversion, *Agilent Technologies Benutzerleitfaden*, Publikationsnummer 5994-2312EN, **2020**.
2. Quimby, B. *et al.* In-Situ Conditioning in Mass Spectrometer Systems, *US-Patent 8,378,293*, 19. Februar **2013**.
3. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270D. *United States Environmental Protection Agency*, Revision 4, Februar **2007**.
4. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270E. *United States Environmental Protection Agency*, Revision 4, Juni **2018**.
5. Churley, M.; Quimby, B.; Andrianova, A. A Fast Method for EPA 8270 in MRM Mode Using the 7000 Series Triple Quadrupole GC/MS, Agilent Technologies Application Note, Publikationsnummer 5994-0691EN, **2019**.
6. Smith Henry, A. Analysis of Semivolatile Organic Compounds with Agilent Sintered Frit Liner by Gas Chromatography/Mass Spectrometry, Agilent Technologies Application Note, Publikationsnummer 5994-0953EN, **2019**.
7. Andrianova, A.; Quimby, B. Optimized PAH Analysis Using Triple Quadrupole GC/MS with Hydrogen Carrier, Agilent Technologies Application Note, Publikationsnummer 5994-2192EN, **2020**.

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

DEE97431848

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2022  
Gedruckt in den USA, 21. Juni 2022  
5994-4889DEE