

## Entwicklungen in der modernen Kapillar-Gaschromatografie

**Schnelle GC, High Efficiency GC Säulen, Tools um Geschwindigkeit & Produktivität zu steigern**

Alex Wenner  
Product Specialist  
Consumables Business Unit  
Agilent Technologies



 Agilent Technologies

## Vorteil der schnelleren GC Trennungen

### **Reduzierung - Proben turnaround**

- Produktcharakterisierung
- Prozeßanalyse
- Mehr GC Läufe/Proben = mehr Vertrauen in ihre Ergebnisse

### **Schnelles Proben Screening**

- Zielkomponente oder fingerprinting

### **Reduzierte Methodenentwicklungszeit**

 Agilent Technologies

## Auflösung $R_s$

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \left( \frac{k}{k+1} \right) \left( \frac{\alpha-1}{\alpha} \right)$$

Efficiency	$N = f$ (gas, L, $r_c$ )	L = Länge
Retention	$k = f$ (T, $d_f$ , $r_c$ )	$r_c$ = Säulenradius $d_f$ = Filmdicke
Selectivity	$\alpha = f$ (T, phase)	T = Temperatur

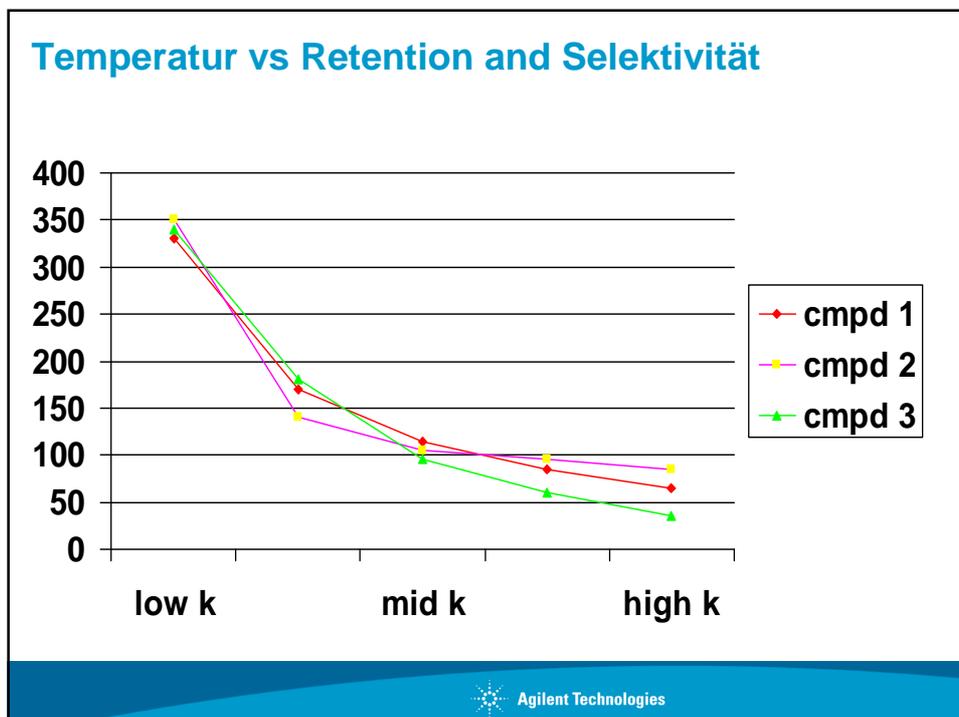
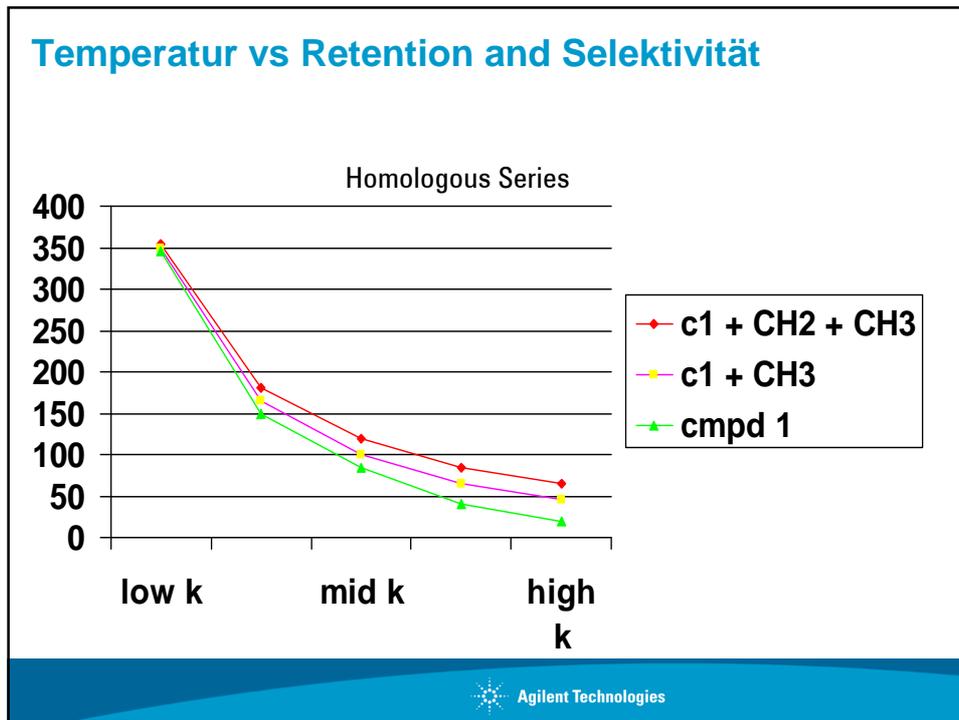
## Selektivität in GC vs HPLC

GC = Temperatur und Stationäre Phase

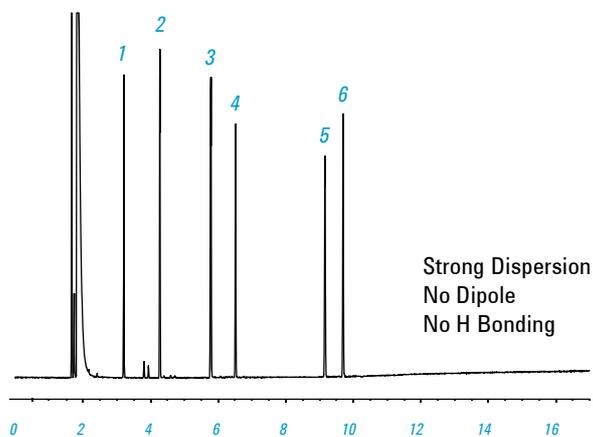
HPLC = Temperatur and Stationäre Phase

& Lösungsmittelstärke!

& pH!



## 100% Methyl Polysiloxane

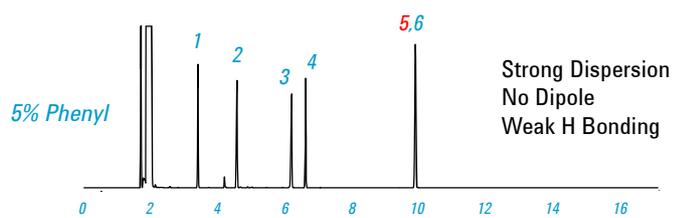


1. Toluene
2. Hexanol
3. Phenol
4. Decane (C10)
5. Naphthalene
6. Dodecane (C12)

Strong Dispersion  
No Dipole  
No H Bonding

Agilent Technologies

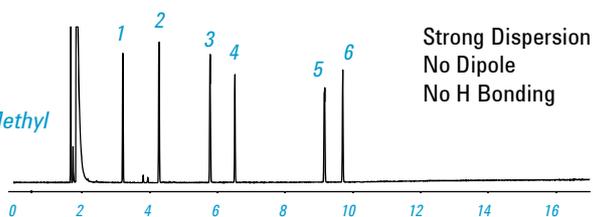
## 5% Phenyl



Strong Dispersion  
No Dipole  
Weak H Bonding

1. Toluene
2. Hexanol
3. Phenol
4. Decane (C10)
5. Naphthalene
6. Dodecane (C12)

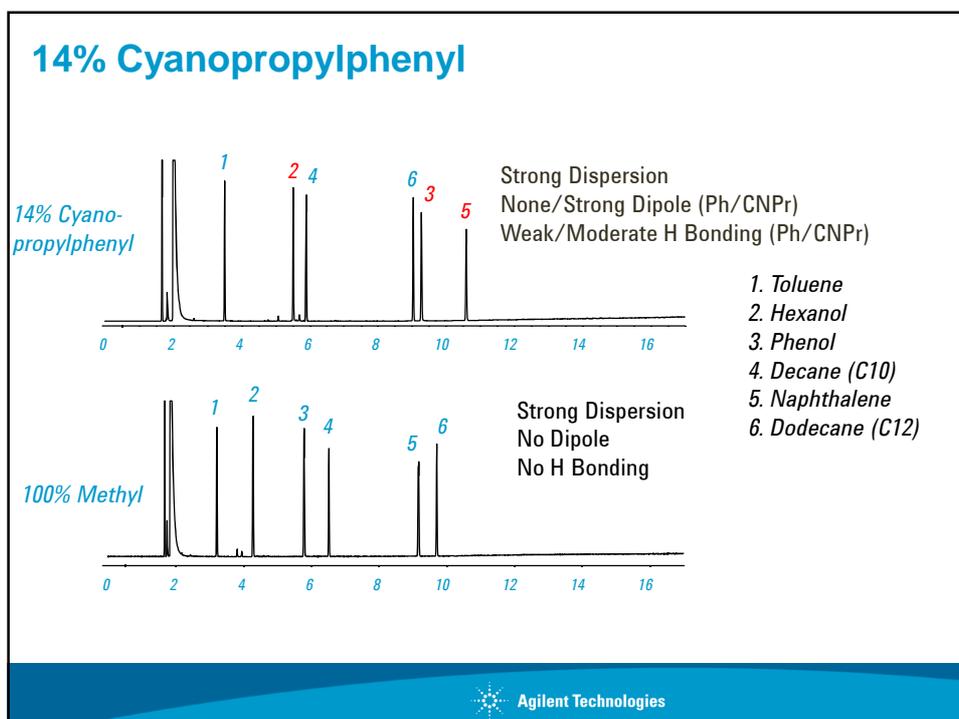
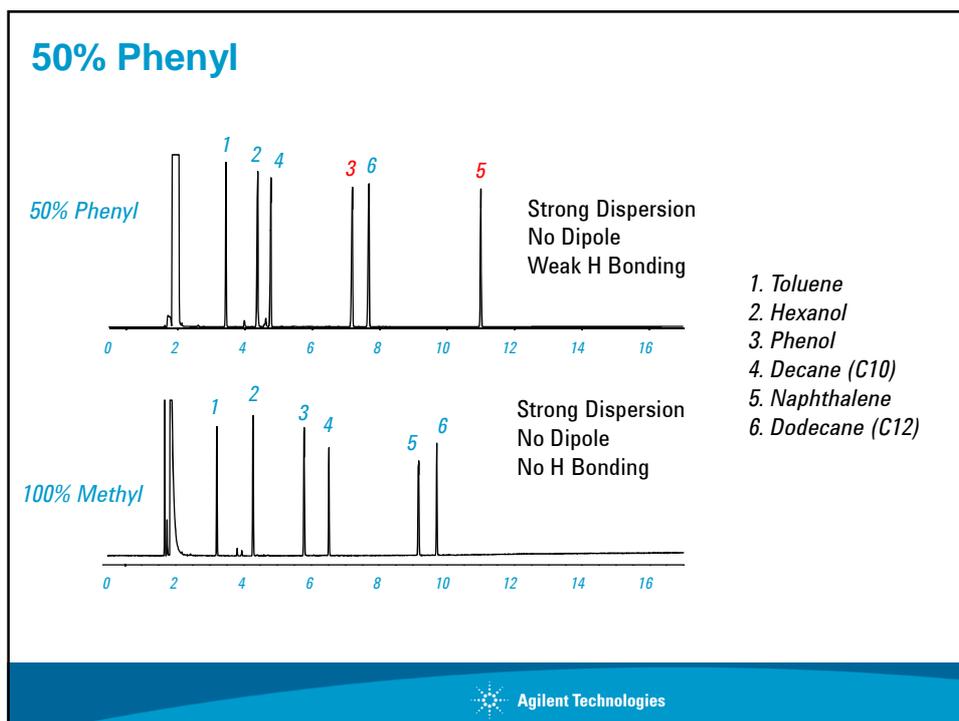
5% Phenyl

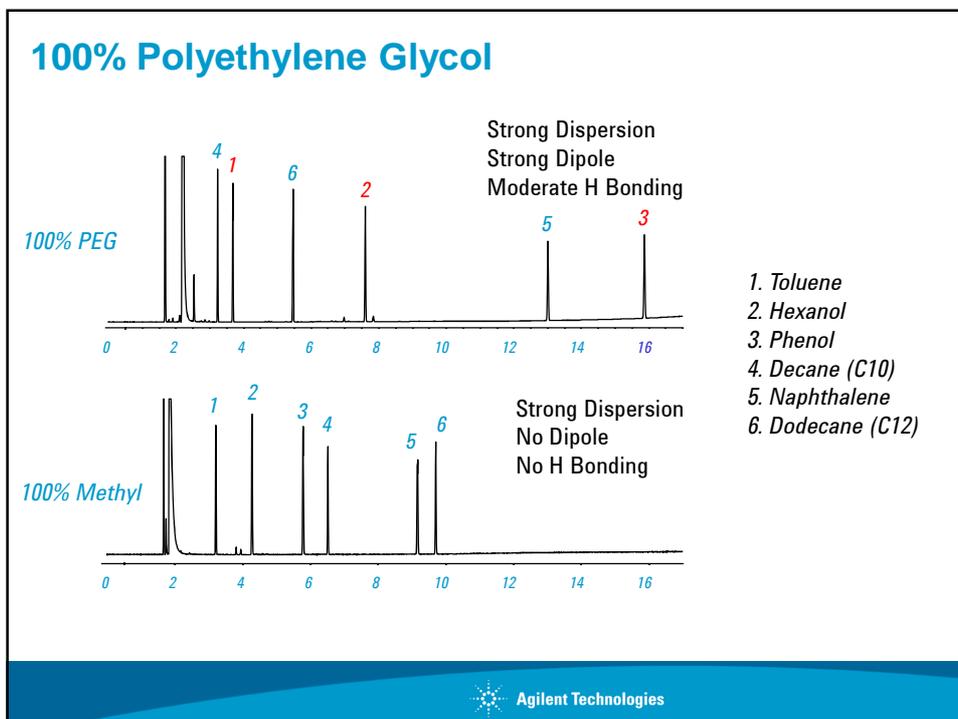
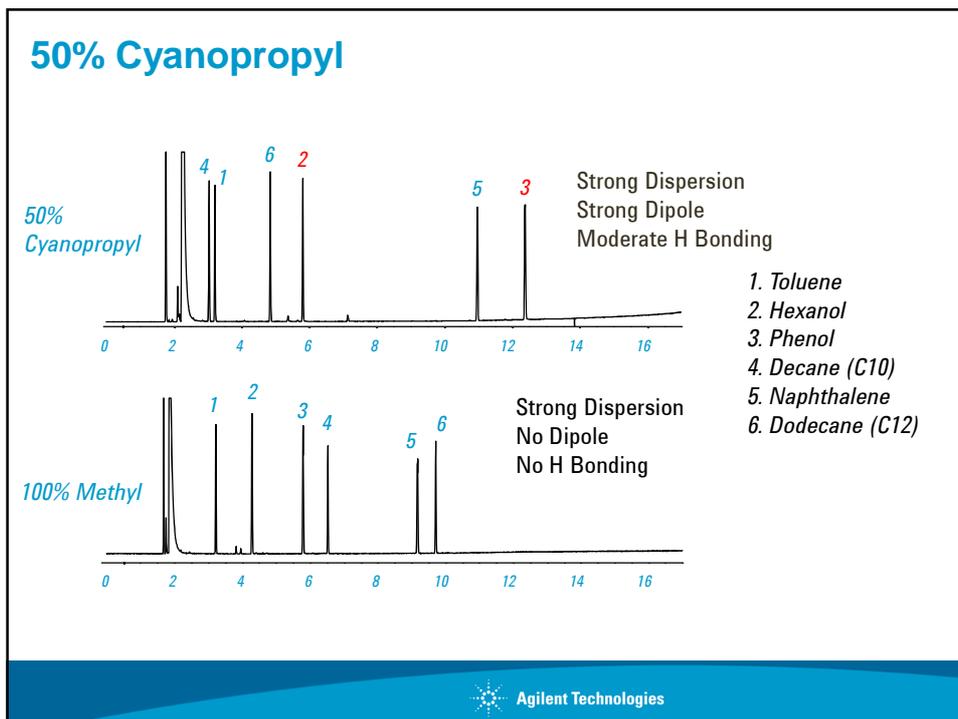


Strong Dispersion  
No Dipole  
No H Bonding

100% Methyl

Agilent Technologies

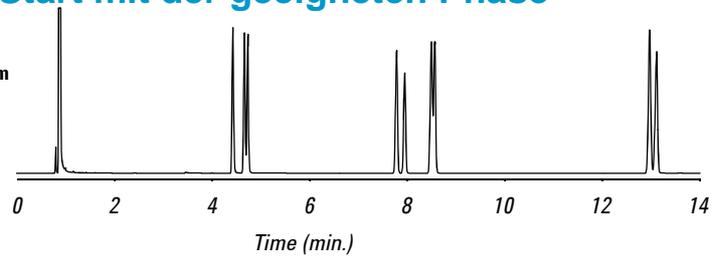




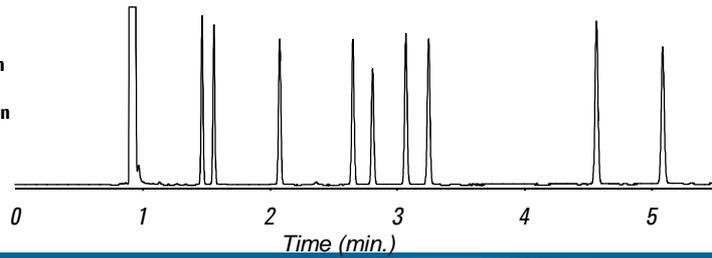
## Methodenentwicklung

### 1.st Prio: Start mit der geeigneten Phase

DB-1  
15m x 0.32mm, 0.25µm  
Oven:  
40°C for 2 min  
40-120°C at 5°C/min



DB-Wax  
15m, 0.32mm, 0.25µm  
Oven:  
80-190°C at 20°C/min



Agilent Technologies

## Geschwindigkeit erhöhen

$$t_R = (1+k)t_0$$

$$t_0 = \frac{L}{u}$$

$$t_R = \frac{(1+k)L}{u}$$

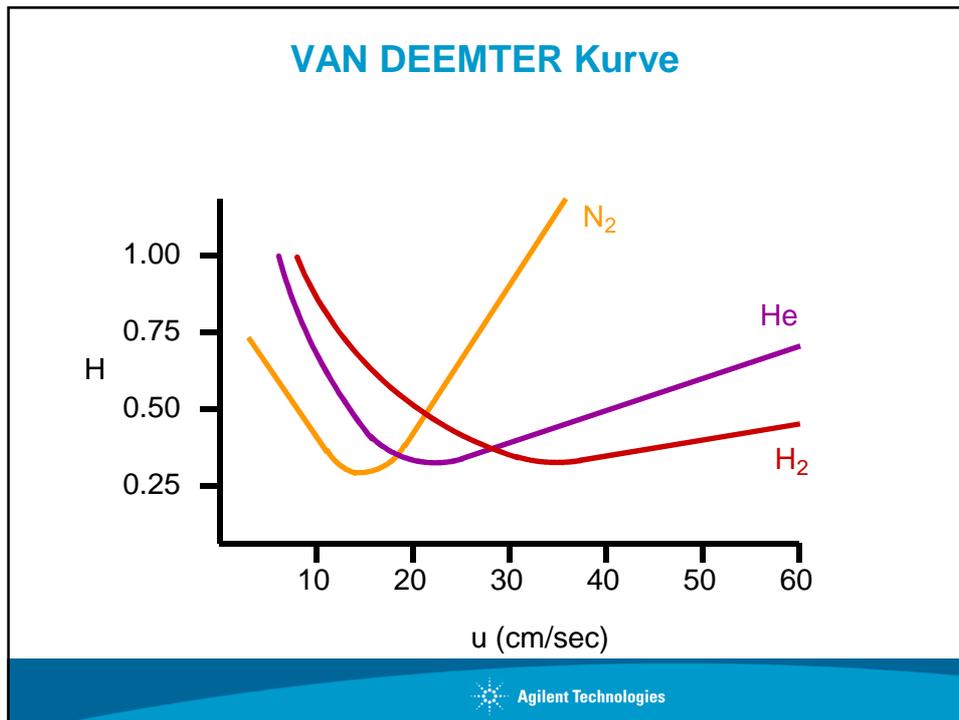
*Kürzere Analysenzeit, substitute:*

*k: dünner Film; Temperatur erhöhen oder T-program*

*L: kürzere Säule*

*u: höhere mittlere lineare Trägergasgeschwindigkeit*

Agilent Technologies



### Trägergas- Wasserstoff Kommentare

Wasserstoff extrem diffusiv in Luft

Schwierig, das Explosionslevel von 4% zu erreichen

Die meisten GC's sind Fluss-reguliert mit Safety shutdown

Explosionssgeschützte Ofen-Tür

## Geschwindigkeit steigern

$$k = \frac{K_D}{\beta}$$

$$\beta = \frac{r}{2d_f}$$

$$k = \frac{2d_f K_D}{r}$$

*Kürzere Analysenzeit durch:*

$d_f$ : *dünnere* Film

$r$ : *größerer* Säulenradius (Durchmesser)

## Auflösung verbessern

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \left[ \frac{(\alpha - 1)}{\alpha} \right] \left( \frac{k}{k+1} \right)$$

$$N = \frac{L}{H} \quad H_{\min} = r \sqrt{[11k^2 + 6k + 1] / [3(1+k)^2]}$$

*Retention vergrößern durch:*

$k$ : *stärker retendierende Phase; geringere Temperatur oder Programm Rate*

$d_f$ : *dickerer* Film

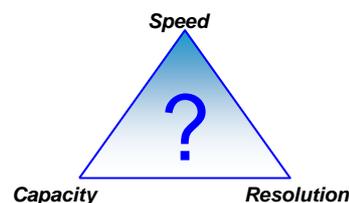
$N$ : *längere* Säule, geringere Bodenhöhe

$H_{\min}$ : *kleinerer* Säulenradius (Durchmesser)

## Zusammenfassung

	Speed	Resolution	Capacity
Column length	Decrease	Increase	Increase
Internal diameter	Increase	Decrease	Increase
Film Thickness	Decrease	Increase	Increase
Carrier Gas	Helium Hydrogen	Nitrogen	-
Velocity	Increase	Optimum	-
Temperature	Increase	Decrease	-

*Kompromisse sind  
notwendig...*



Agilent Technologies

## Wie können wir GC Analysenzeiten reduzieren ?

Schnellere Analytik mit konstanter Auflösung erreicht man:

- durch **Reduzierung des Säulendurchmessers**
- Die **Säulenlänge** wird **reduziert** mit gleichem Faktor um die gleichen Bodenzahlen in kürzerer Zeit zu erhalten
- Reduzierung der Säulenlänge heisst: **Reduzierung der Filmdicke** mit gleichem Faktor, um Phasenverhältniss beizubehalten

Agilent Technologies

## Wie weit reduzieren wir den Innendurchmesser?

Säulen i.d. (mm)	Druck (psig) Helium
0.05	275 - 400
0.10	90 - 130
0.18	30 - 45
0.20	25 - 40
0.25	15 - 25
0.32	10 - 20
0.45	3 - 7
0.53	2 - 4

## Wie weit reduzieren wir den Innendurchmesser?

Säulen i.d. (mm)	Druck (psig) Helium
0.05	275 - 400
0.10	90 - 130
0.18	30 - 45
0.20	25 - 40
0.25	15 - 25
0.32	10 - 20
0.45	3 - 7
0.53	2 - 4

- **Standard** GC split/splitless Inlets haben ein Druck-Max bei **100 psi**

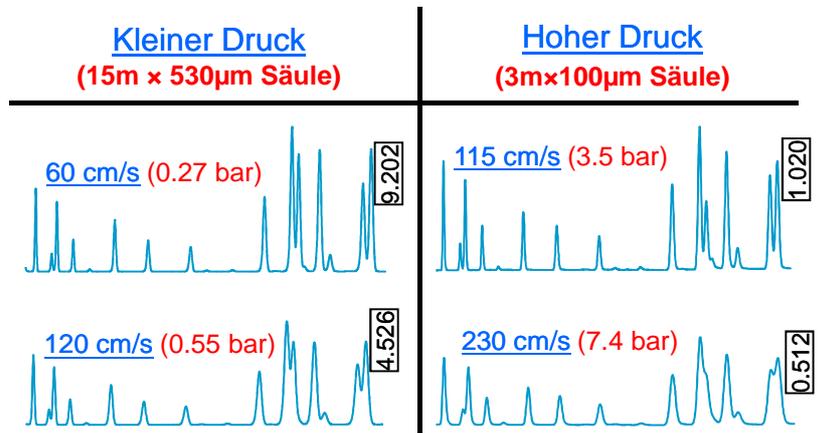
- Erreichbarer Fluß und T ist limitiert

- **Hoher Druck** kann zu schlechter Injektions-Reproduzierbarkeit führen wegen Proben-Rückspülung

- **Hochdruck-Einlässe und gasdichte spritzen** werden empfohlen

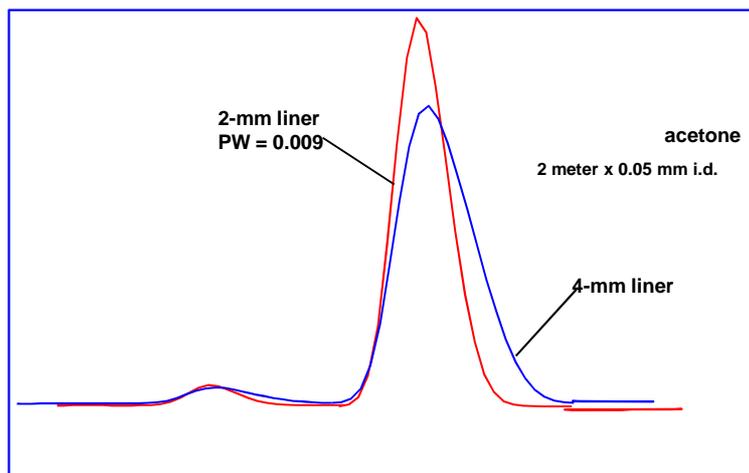
- Oder **wechsle zu Wasserstoff** als Trägergas

### Auflösung vs Gas-Geschwindigkeit



Agilent Technologies

### Peak Form vs. Liner Durchmesser



Agilent Technologies

## Effekt der Säulendimension auf die Kapazität

Probenkapazität = plate volume  
Phasenverhältniss  $\beta$

$$= \frac{\pi r^2 H}{\beta}$$

$$\text{Probenvolumen} = \frac{2\pi r^2 H d_f}{r} = 2\pi r H d_f$$

## Effekt der Säulendimension auf die Kapazität

Reduzierung  
Säulendurchmesser heisst  
Erhöhung vom Split-Verhältniss

Säulen i.d. (mm)	Probenkapazität (ng)
0.05	1 - 2
0.10	6 - 13
0.18	22 - 55
0.20	35 - 70
0.25	80 - 160
0.32	110 - 220
0.45	600 - 800
0.53	1000 - 2000

## Agilent High Efficiency (0.18mm i.d.) Säulen

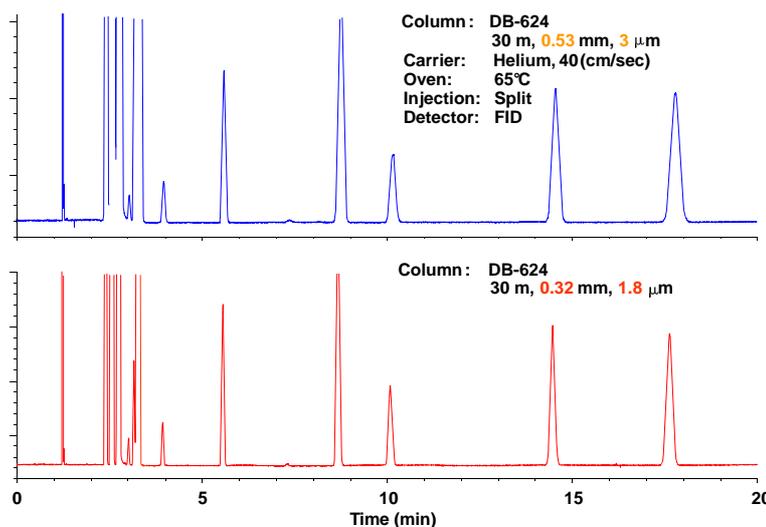
- **0.18mm i.d. columns** bietet den besten Kompromiss zwischen schneller GC und GC/MS Analytik und Probenkapazität
- **High Efficiency Säulen** erlauben schnellere Analysen mit einem akzeptablem Rückdruck, besserer Trennleistung und Robustheit mit Helium und Wasserstoff als Trägergas
- Beibehalten des Phasenverhältnisses vereinfacht den Methodentransfer
- **23 Stationäre Phasen** erhältlich in 0.18mm i.d.
- **30m x 0.25mm x 0.25µm** Säule übersetzt zu einer **20m x 0.18mm x 0.18µm**

Internal diameter (mm)	Film thickness (µm)	Column Length (m)	Theoretical Plates	Plates/m
0.18	0.18	<b>20</b>	<b>133200</b>	6660
0.25	0.25	30	<b>138900</b>	4630
0.32	0.32	30	112800	3760

$k' = 5$

Agilent Technologies

## Unterschiedliche Säulen I. D. Gleiches Phase Ratio



Agilent Technologies

## Agilent Method Translation Software

**GC Method Translation Software  
Version 2.0a**

A tool for porting and optimizing GC methods

Concept and Implementation: Leonid M. Blumberg  
Contributors: Matthew S. Klee, Bruce D. Quimby, W. Dale Snyder

**hp HEWLETT  
PACKARD**

Copyright © 1995-1997 Hewlett-Packard Company

Agilent Technologies

## Method Translation Software

	Original Method	Translated Method				
<b>Column</b>						
Length, m	30	20				
Internal Diameter, µm	250.0	180				
File		Unlock				
Thickness, µm	0.25	0.180				
Phase Ratio	250.0	250.0				
<b>Carrier Gas</b>	Helium	Helium				
Enter one Setpoint						
Head Pressure, psi	11.718	29.314				
Flow Rate, mL/min	1	1.4400				
Outlet Velocity, cm/sec	35.80	99.46				
Average Velocity, cm/sec	24.32	45.57				
Hold-up Time, min	2.00615	0.725062				
Outlet Pressure (absolute), psi	14.636	14.636				
Ambient Pressure (absolute), psi	14.636	14.636				
<b>Oven Temperature</b> 3-ramp Program						
	Ramp Rate	Final Temp	Final Time	Ramp Rate	Final Temp	Final Time
Initial	40.00	5.000		40.00	1.807	
Ramp 1	10.000	150	5	27.663	150	1.807
Ramp 2	25	240	5	63.172	240	1.807
Ramp 3						
Sample Information	None					

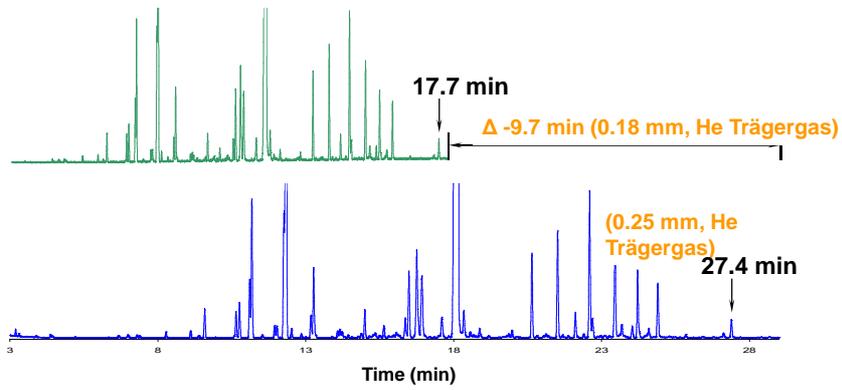
4 Translation mode :-

- Translate only
  - Best efficiency
  - Fast analysis
  - None (unlock all carrier gas parameters)
- Lock all carrier gas parameters, making the flow rate an independent parameter

Translate zu unterschiedlicher i.d. Säule,  $\beta$  sollte gleich bleiben für beste Ergebnisse  
Bei signifikantem Unterschied in  $\beta$ , the Elutionsreihenfolge sollte bestätigt werden. Stationäre Phasen sollten gleich sein.

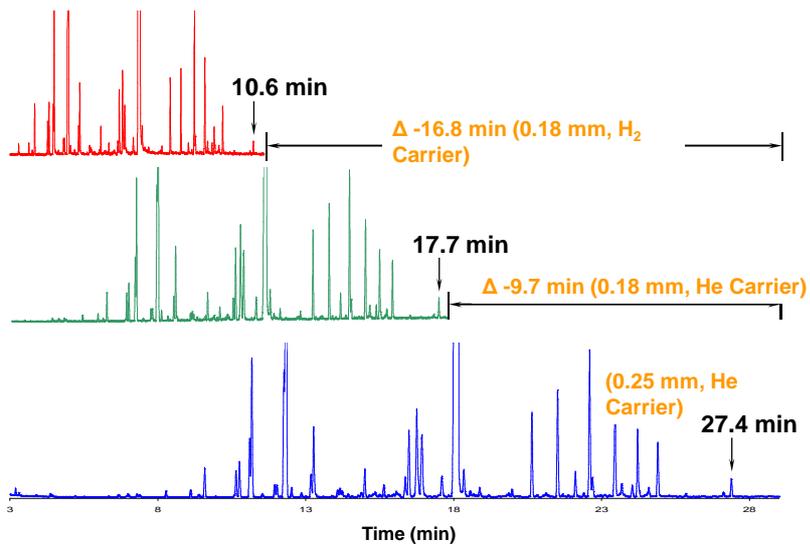
Agilent Technologies

### Application Beispiel – Grüne Minze



Agilent Technologies

### Application Beispiel – Grüne Minze Öl



Agilent Technologies

## Application Beispiel – Aromatische LM

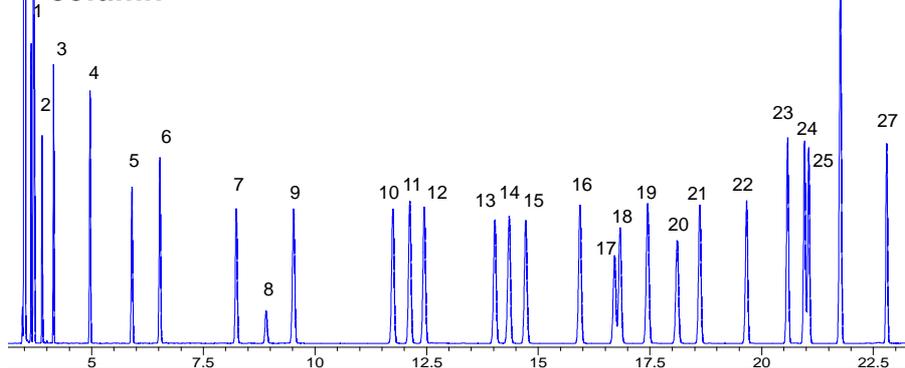
- ASTM Unified aromatic solvent methods D16
  - Combines 10 ASTM aromatic methods into one
  - One method can be used for up to 16 different sample types
  - One capillary GC column replaces up to 6 different columns.
- Due to demands for increased productivity, many QC / QA laboratories need to analyze large number of samples every day. Faster analysis is highly desirable for increased sample throughput and therefore lower cost per sample.
- Need a faster method for at-line and on-line

1 heptane	8 1,4-dioxane	15 o-xylene	22 tridecane
2 cyclohexane	9 undecane	16 propylbenzene	23 diethylbenzene isomer
3 octane	10 ethylbenzene	17 p-ethyltoluene	24 diethylbenzene isomer
4 nonane	11 p-xylene	18 m-ethyltoluene	25 n-butylbenzene
5 benzene	12 m-xylene	19 t-butylbenzene	26 a-methylstyrene
6 decane	13 cumene	20 s-butylbenzene	27 phenylacetylene
7 toluene	14 dodecane	21 styrene	

The first pair, p-ethyl toluene and m-ethyl toluene, was also not resolved, as the original ASTM Method D-5060. Combined with o-ethyl toluene, they were reported as "total ethyl toluene" here as suggested by Method D-5060. A second pair, diethyl benzene and n-butyl benzene were also partially resolved. However, this should not present a problem since they are not typically found together within the same material. Diethylbenzene is sometimes found as a contaminant in ethyl benzene (ASTM Method D-5060) while n-butylbenzene is used as the internal standard for cumene analysis (ASTM Method D-3760).

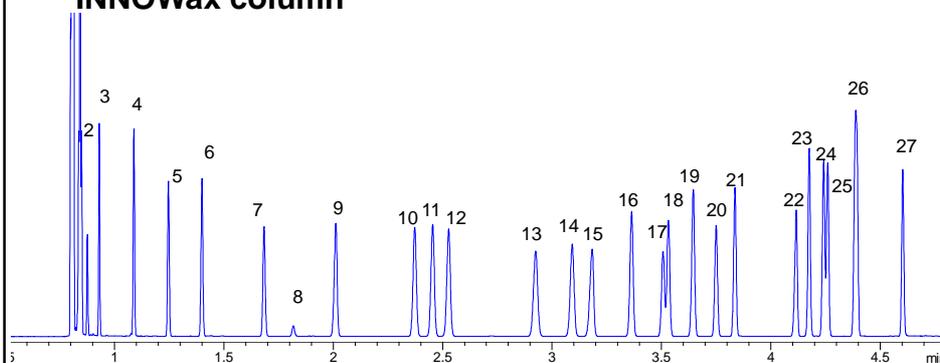
## Application Examples – Aromatische Lösungsmittel

Original method 60m x 0.32 mm x 0.5µm HP-INNOWax column



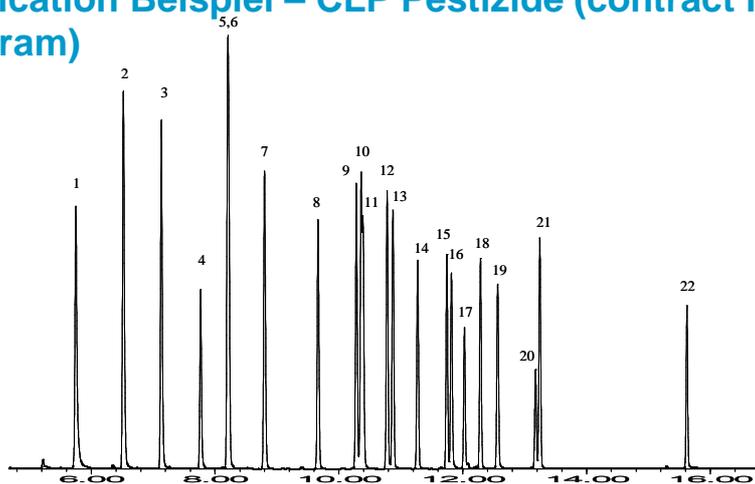
## Application Examples – Aromatische LM

Optimized method with a 20m x 0.18mm x 0.18  $\mu$ m HP-INNOWax column



Agilent Technologies

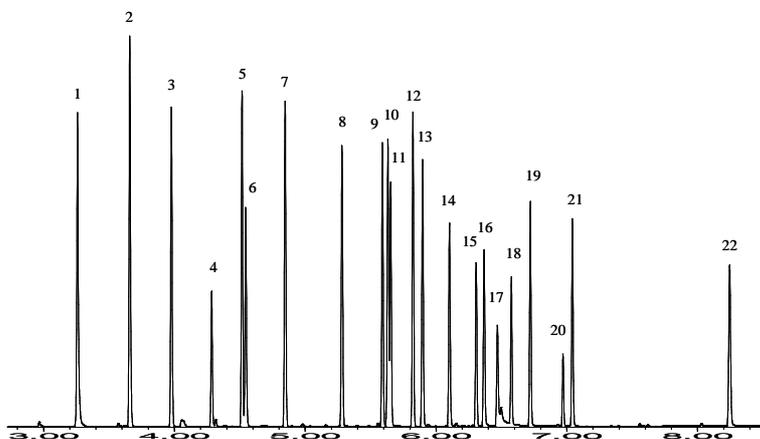
## Application Beispiel – CLP Pestizide (contract lab program)



**Original Method** 30m x 0.32mm I.D. column and Helium Carrier Gas.  
Coelution of peaks 5 and 6 and poor resolution of peaks 10 and 11.

Agilent Technologies

## Application Beispiel – CLP Pesticides



**Modified Method** 20m x 0.18mm I.D. column and Hydrogen Carrier Gas.  
New oven temperature programme. Improved resolution of peaks 5 and 6  
and 10 and 11. Less than half the original analysis time

 Agilent Technologies

## Ergebniss

**Stationäre Phase** – Auswahl für optimale Selektivität

**Länge** – Kürzere Länge für kurze t bei guter Rs

**Trägergas** – Helium für schnelle Analysen aber H<sub>2</sub> bringt die grössten Vorteile bei hohen Gas-Geschwindigkeiten

**Temperatur Programm** – MTS für scale

**Method Translation Software** – FREE, reliable

**Durchmesser** – geringer id erlaubt kurze Säulenlänge aber auch geringere Kapazität

 Agilent Technologies



*New Agilent J&W Ultra Inert Capillary GC Columns*

## **Raising the Bar for CONSISTENT Column Inertness Performance**

 Agilent Technologies

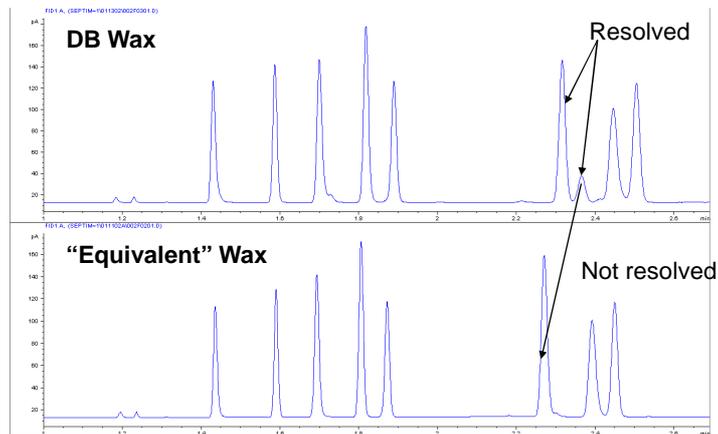
### **Selektivität ist wichtig, aber nicht alles..**

Inertness und Säulen Blüten sind die kritischen Faktoren bei der Säulenauswahl

Temperatur Limits spielen eine weitere Rolle in der GC

 Agilent Technologies

## Fusel Öl Analytik Wax Column Vergleich



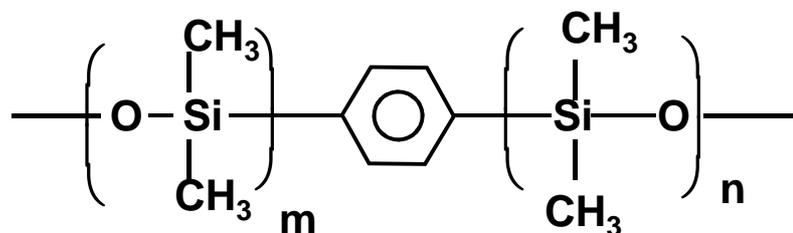
Agilent Technologies

## Agilent J&W Ultra Inert Columns

- Ultra Inert Säulen sind die einzigen GC Säulen auf dem Markt, die nachweislich Inertheit und ein sehr geringes Blutspektrum zeigen
  - Geringes Säulenbluten erhöht das S/N Verhältniss. Falls ein Analyt an aktiven Stellen absorbiert, verschlechtert sich trotzdem die Chromatographie.
  - Falls die Säule sehr gut deaktiviert ist, aber das Bluten hoch ist, wird das Analytsignal womöglich vom Bluten überlagert.
- NUR wenn eine Säule sowohl geringes Bluten als auch geringe Aktivität zeigt, wird das Analysenergebniss gut sein !

Agilent Technologies

## Polarizable - Phenylmethyl phases Arylene (MS) chemistry



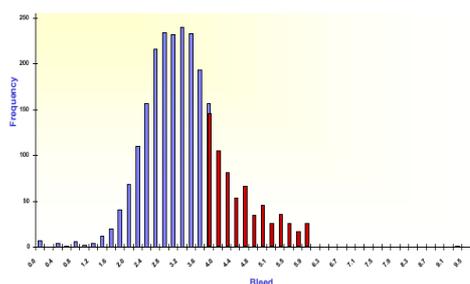
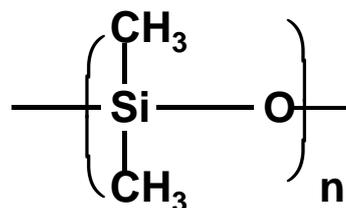
Sveda's polymer

5% Phenylmethyl (DB5-MS)  
35% Phenylmethyl (DB-35MS)  
50% Phenylmethyl (DB-17MS)  
Proprietary (DB-XLB)

Weakly-polar  
Mid-polar  
Mid-polar  
Mid-polar

Agilent Technologies

## Non-Polar - Polymethylsiloxane MS phases



100% Phenylmethyl (HP1-MS, DB-1MS)

Bleed minimized by optimizing polymer chemistry

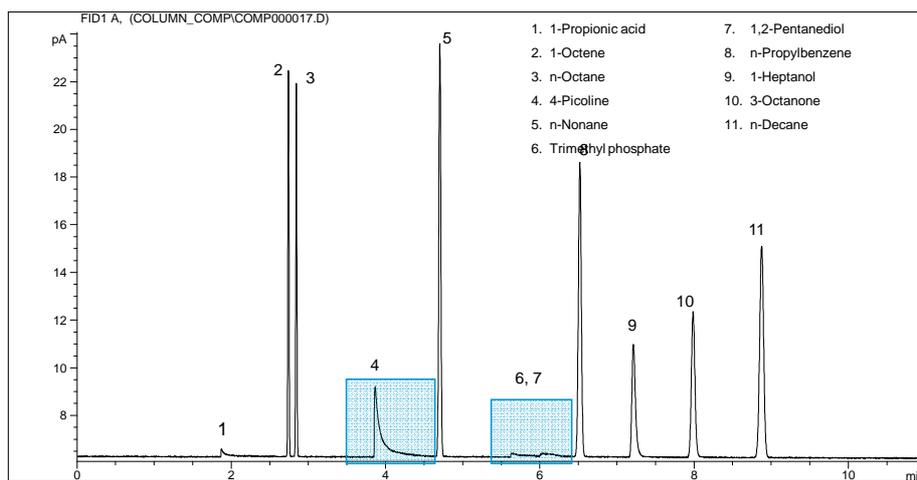


Agilent Technologies

## Ultra Inert Columns

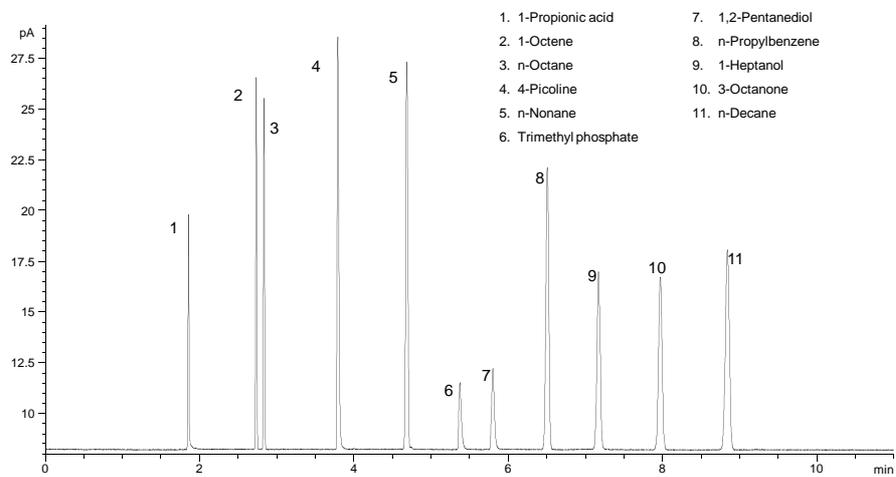
- Ultra inert Säulen vs. existierender GC/MS Säulen
  - Gleiche Selektivität; keine Revalidierung notwendig
  - Gleiche Bluten-Specs
  - Bessere Inertness mit speziellem Testing
  - CoA kommt mit jeder Säule

## QQ-5MS



All highlighted peaks have poor peak shape; obvious compound adsorption

## Agilent, DB-5ms Inert, US8550722J



Agilent Technologies



*My brain is full. May I be excused please?*

Agilent Technologies