

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
Selectivity	$\alpha = f$ (T, phase)	d_f = Filmdicke
		T = Temperatur

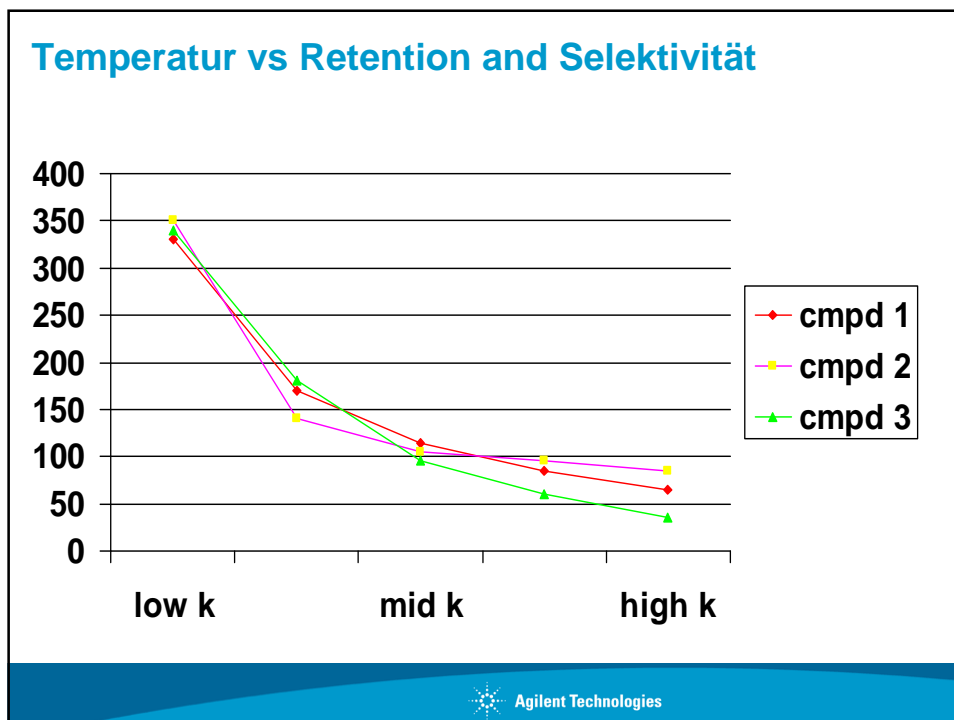
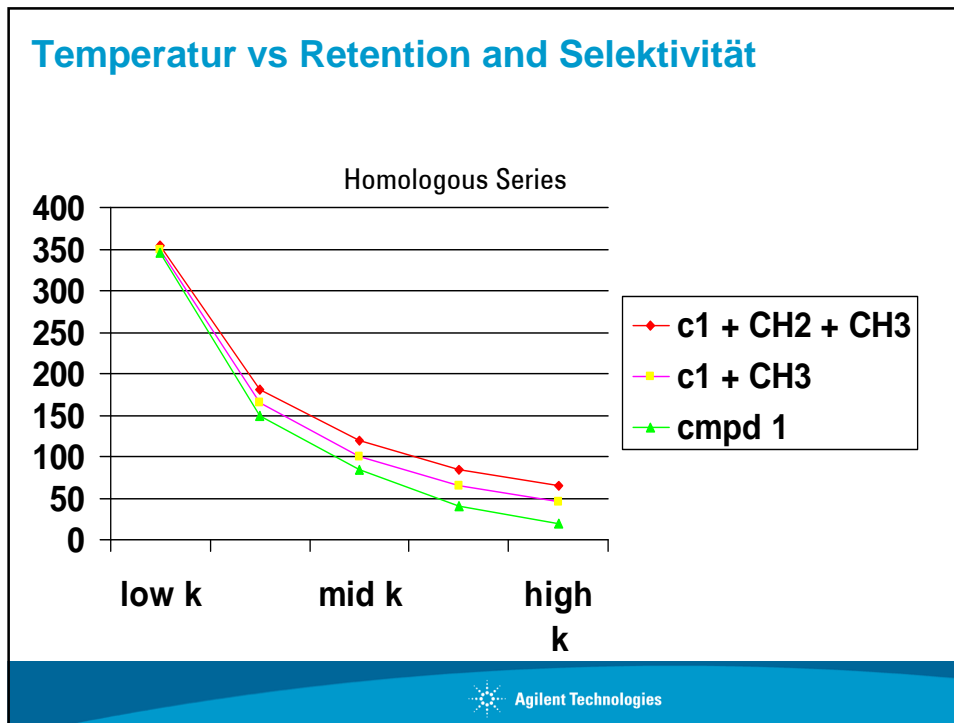
Selektivität in GC vs HPLC

GC = Temperatur und Stationäre Phase

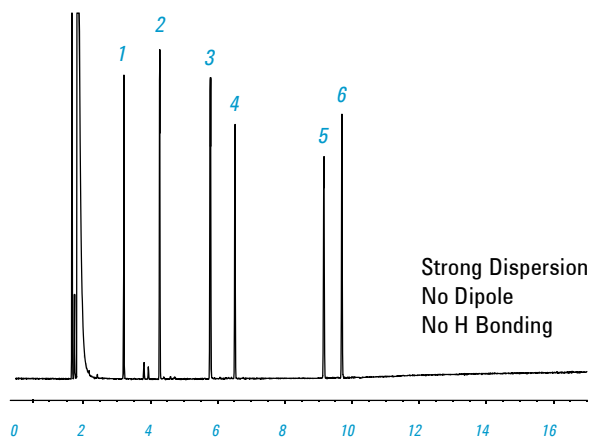
HPLC = Temperatur and Stationäre Phase

& Lösungsmittelstärke!

& pH!



100% Methyl Polysiloxane

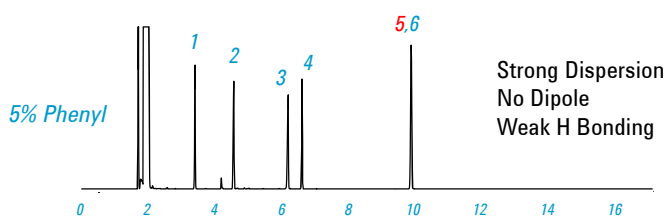


1. Toluene
2. Hexanol
3. Phenol
4. Decane (C10)
5. Naphthalene
6. Dodecane (C12)

Strong Dispersion
No Dipole
No H Bonding

Agilent Technologies

5% Phenyl

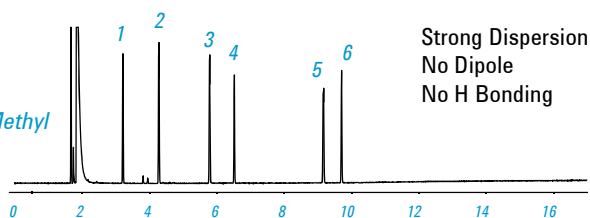


5% Phenyl

Strong Dispersion
No Dipole
Weak H Bonding

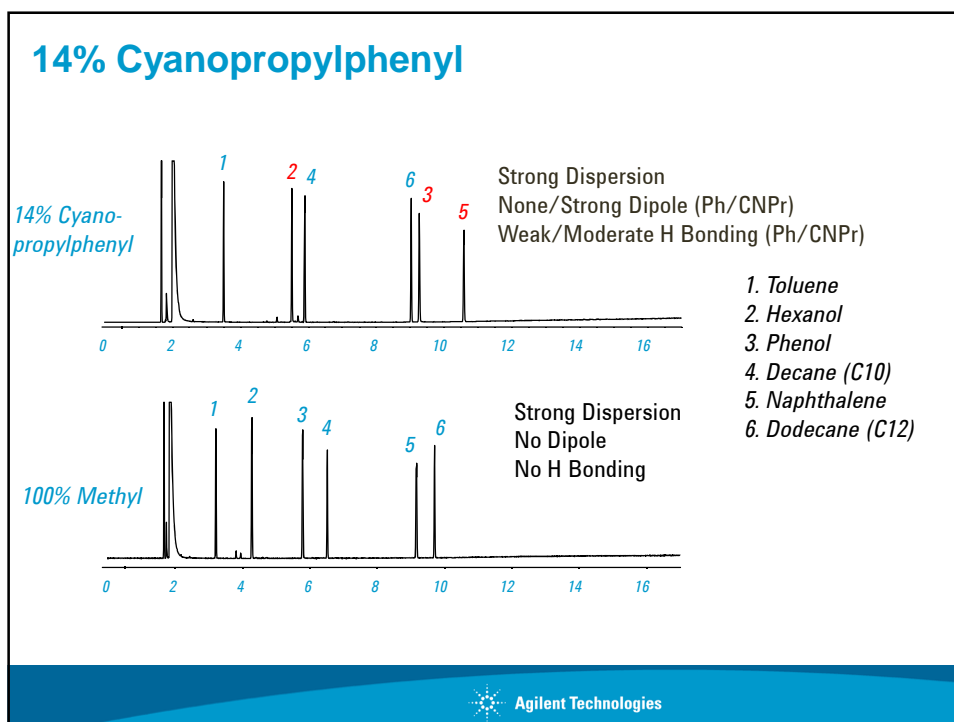
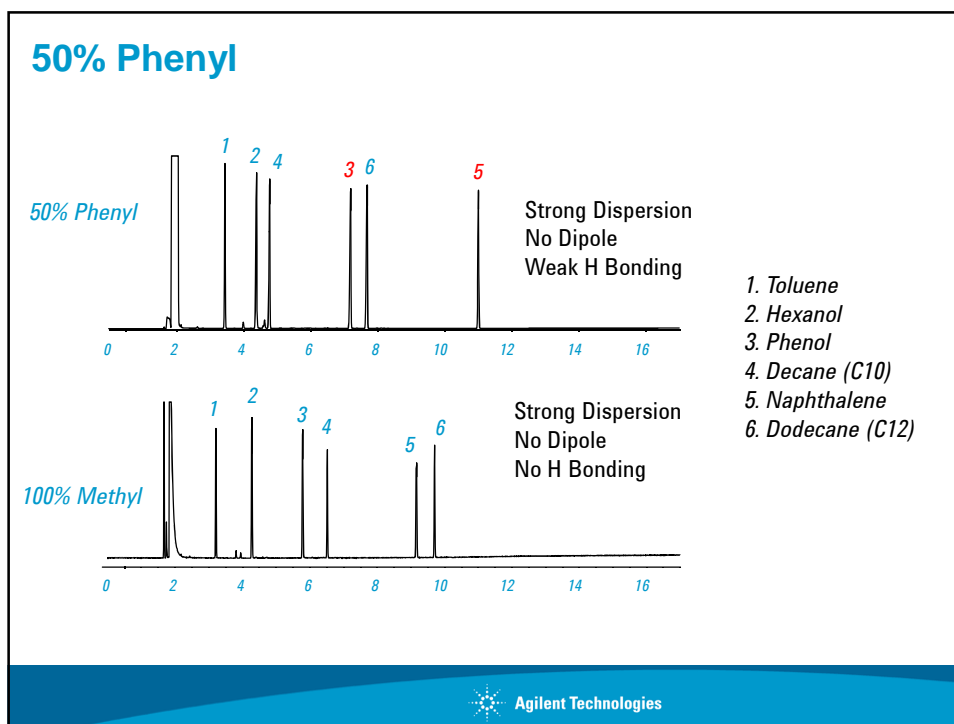
1. Toluene
2. Hexanol
3. Phenol
4. Decane (C10)
5. Naphthalene
6. Dodecane (C12)

100% Methyl

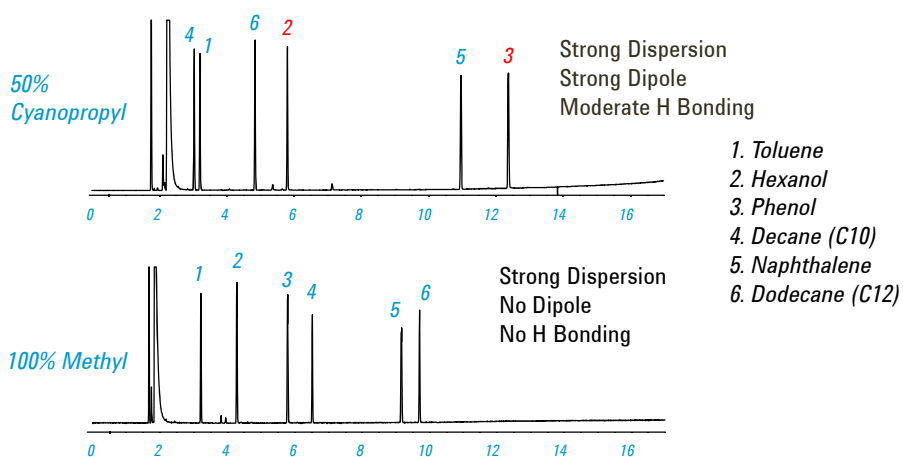


Strong Dispersion
No Dipole
No H Bonding

Agilent Technologies

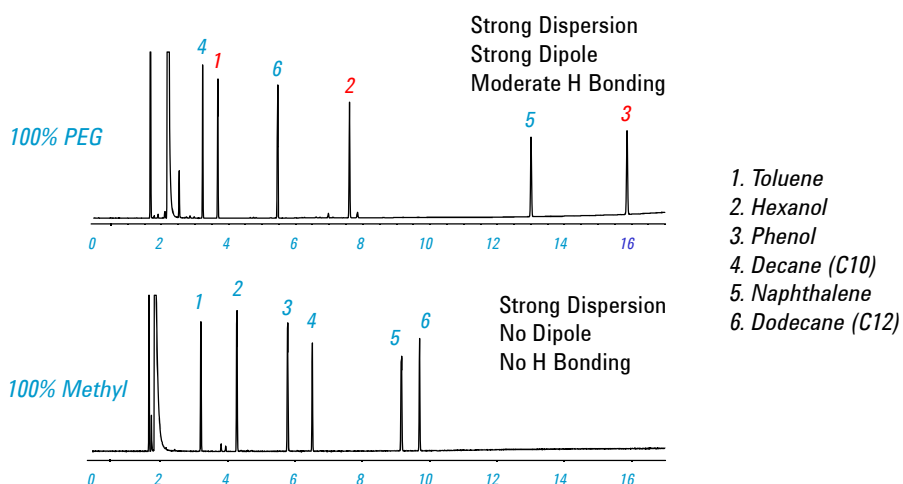


50% Cyanopropyl



Agilent Technologies

100% Polyethylene Glycol

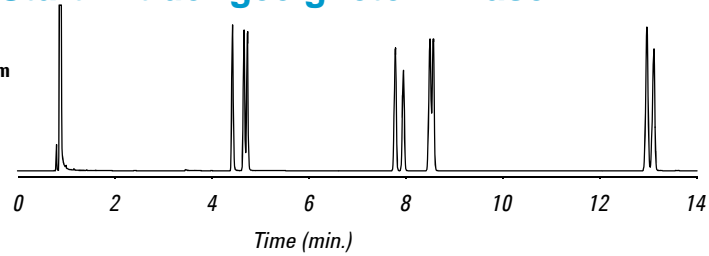


Agilent Technologies

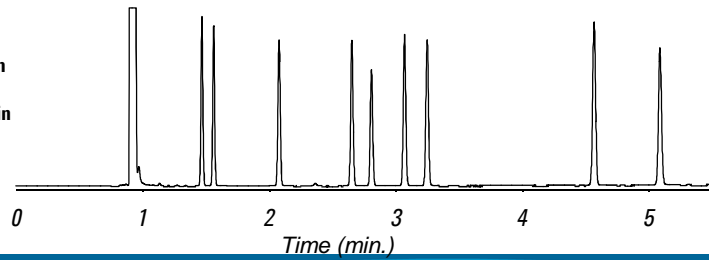
Methodenentwicklung

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

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

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

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

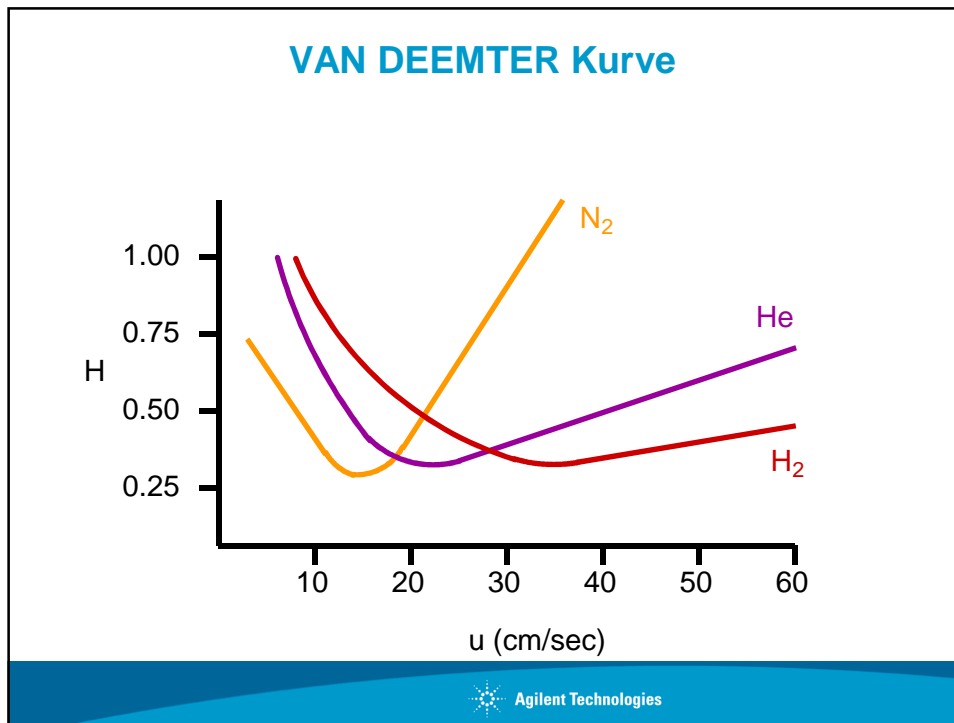
Kürzere Analysenzeit, substitute:

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

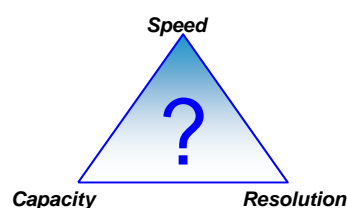
N : *längere* Säule, *geringere* Bodenhöhe

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?

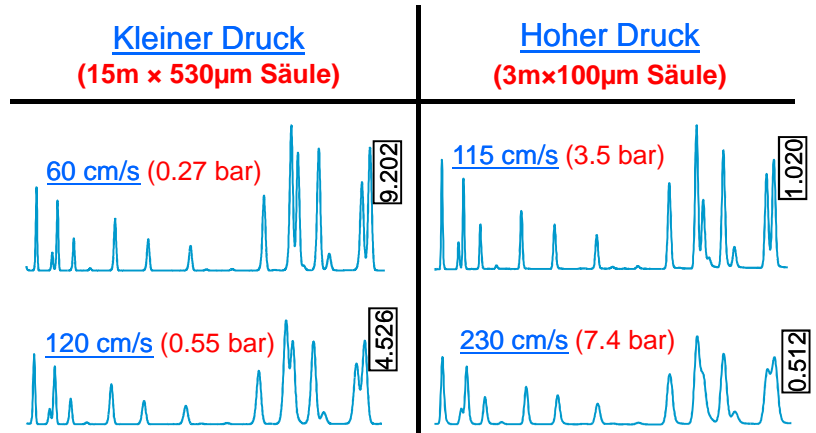
Säulen i.d. (mm)	Druck (psig) Helium
0.05	275 - 400
0.10	90 - 130
0.18	30 - 45
0.20	25 - 40
0.25	15 - 25
0.32	10 - 20
0.45	3 - 7
0.53	2 - 4

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

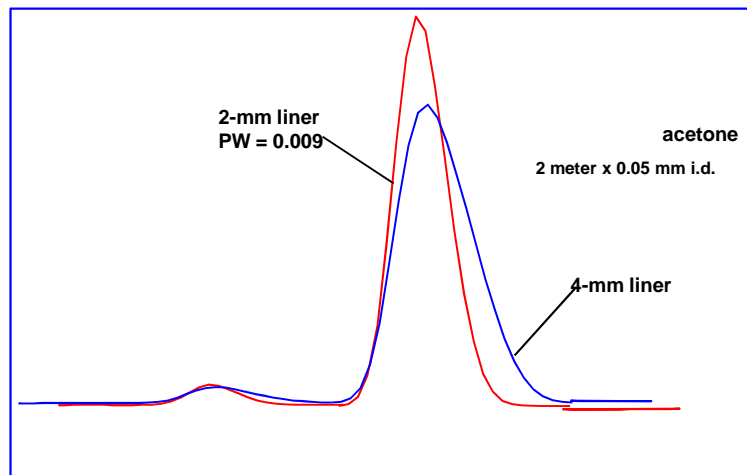
- **Standard** GC split/splitless Inlets haben ein Druck-Max bei **100 psi**
- Erreichbarer Fluß und T ist limitiert
- **Hoher Druck** kann zu schlechter Injektions-Reproduzierbarkeit führen wegen Proben-Rückspülung
- **Hochdruck-Einlässe und gasdichte spritzen** werden empfohlen
- Oder **wechsle zu 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 β

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

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

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

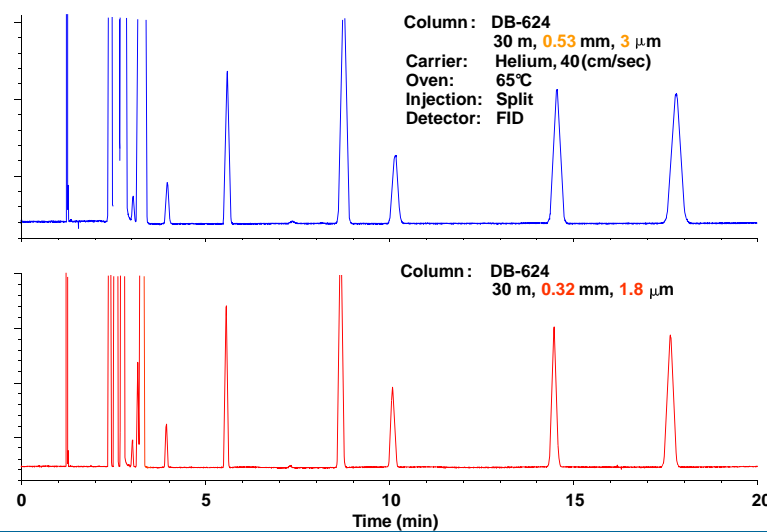
- **0.18mm i.d. columns** bietet den besten Kompromiss zwischen schneller GC und GC/MS Analytik und Probenkapazität
- **High Efficiency Säulen** erlauben schnellere Analysen mit einem akzeptablem Rückdruck, besserer Trennleistung und Robustheit mit Helium und Wasserstoff als Trägergas
- Beibehalten des 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	20	133200	6660
0.25	0.25	30	138900	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				
Column						
Length, m	30	20				
Internal Diameter, µm	250.0	180				
File		Unlock				
Thickness, µm	0.25	0.180				
Phase Ratio	250.0	250.0				
Carrier Gas	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				
Oven Temperature 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					

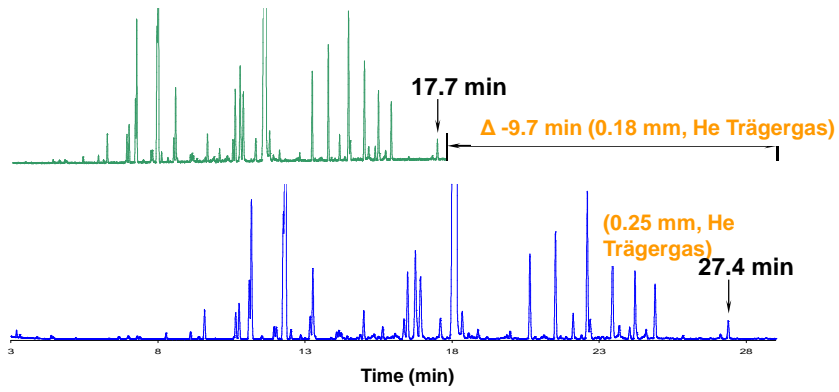
4 Translation mode :-

- 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, β sollte gleich bleiben für beste Ergebnisse
Bei signifikantem Unterschied in β , the Elutionsreihenfolge sollte bestätigt werden. Stationäre Phasen sollten gleich sein.

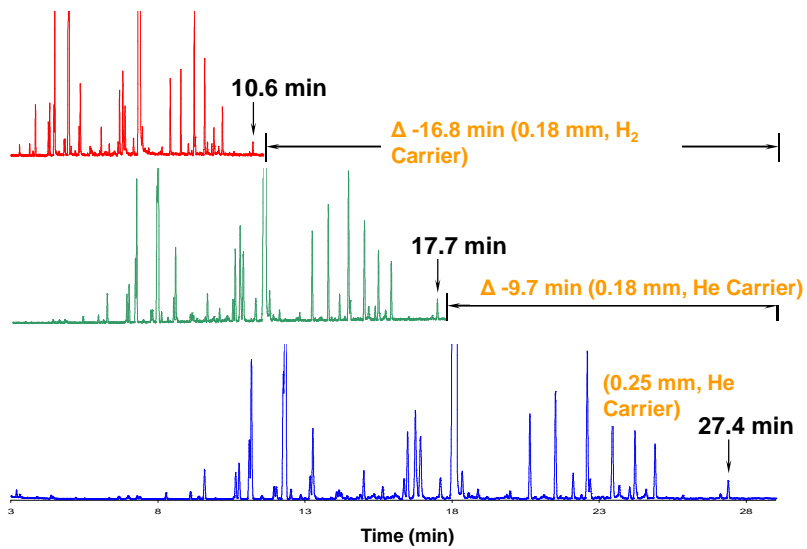
Agilent Technologies

Application Beispiel – Grüne Minze



Agilent Technologies

Application Beispiel – Grüne Minze Öl



Agilent Technologies

Application Beispiel – Aromatische LM

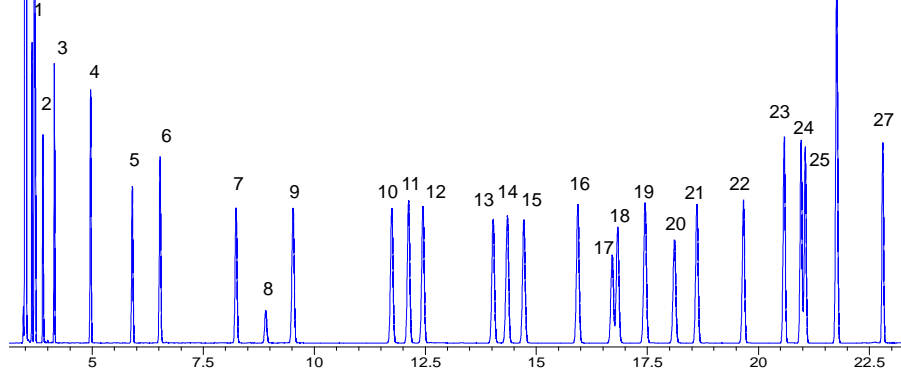
- ASTM Unified aromatic solvent methods D16
 - Combines 10 ASTM aromatic methods into one
 - One method can be used for up to 16 different sample types
 - One capillary GC column replaces up to 6 different columns.
- Due to demands for increased productivity, many QC / QA laboratories need to analyze 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).

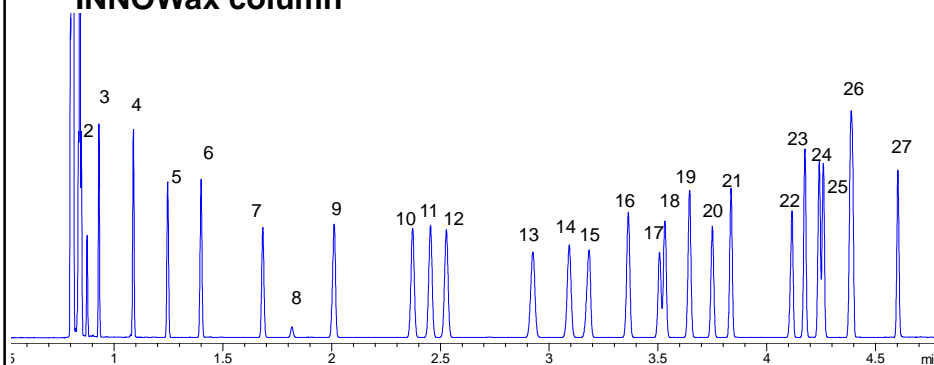
Application Examples – Aromatische Lösungsmittel

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



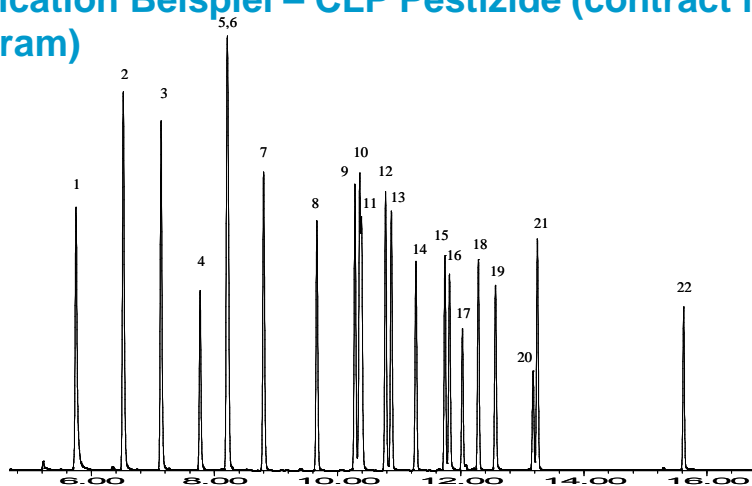
Application Examples – Aromatische LM

Optimized method with a 20m x 0.18mm x 0.18 μm HP-INNOWax column



Agilent Technologies

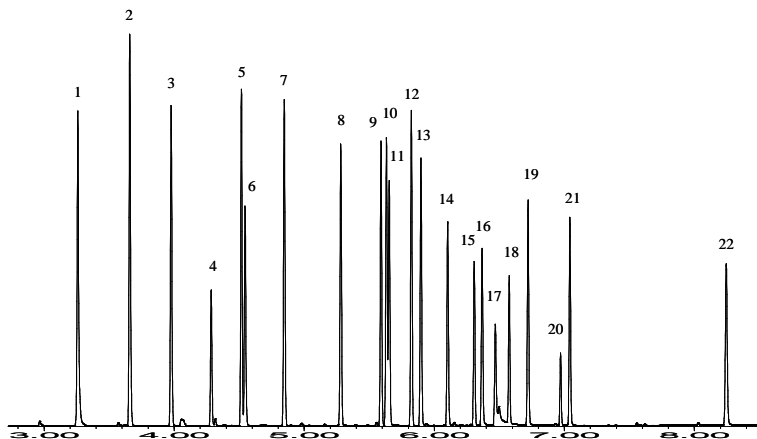
Application Beispiel – CLP Pestizide (contract lab program)



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 H₂ 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

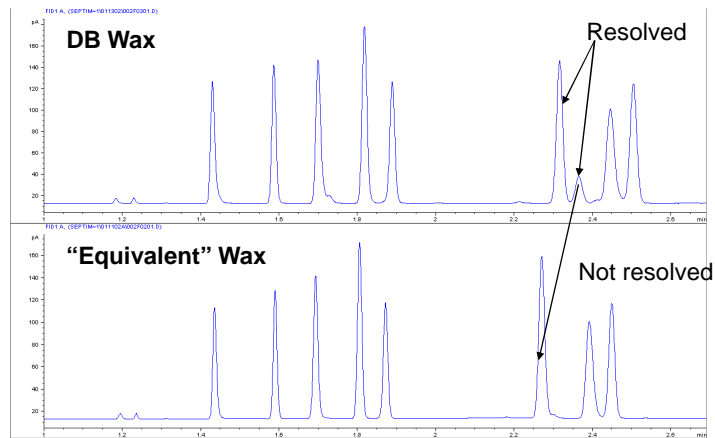
Selektivität ist wichtig, aber nicht alles..

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



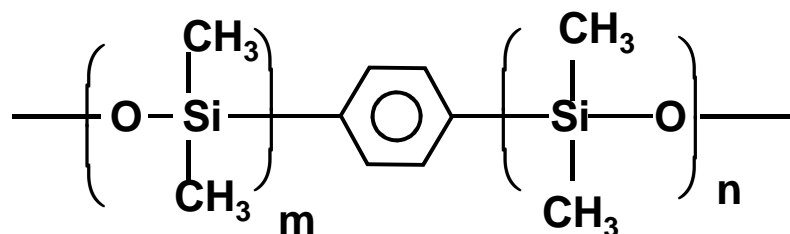
Agilent Technologies

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 Analyseergebniss gut sein !

Agilent Technologies

Polarizable - Phenylmethyl phases Arylene (MS) chemistry



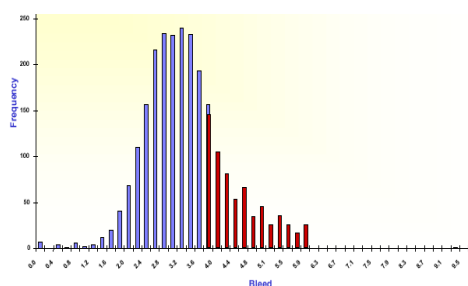
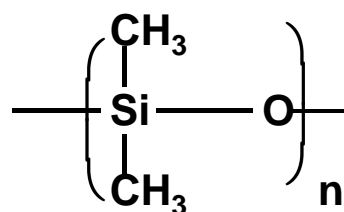
Sveda's polymer

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

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

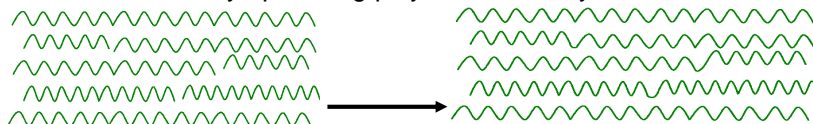
Agilent Technologies

Non-Polar - Polymethylsiloxane MS phases



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

Bleed minimized by optimizing polymer chemistry

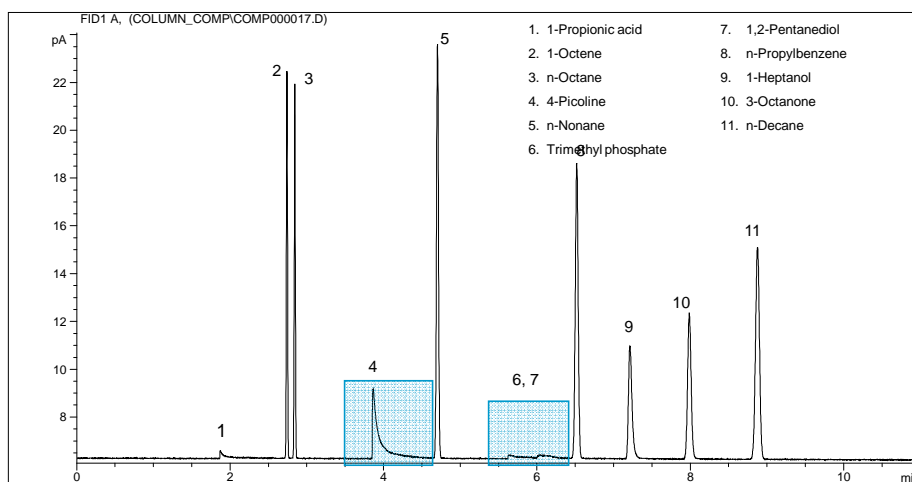


Agilent Technologies

Ultra Inert Columns

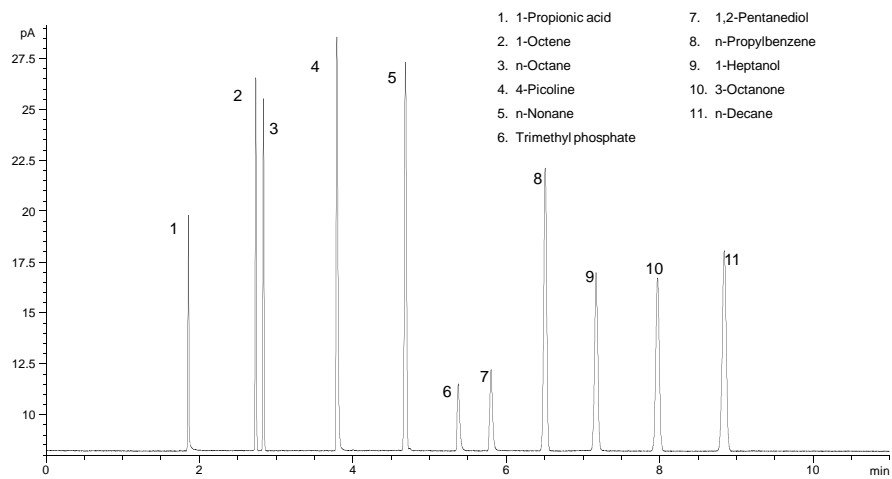
- Ultra inert Säulen vs. existierender GC/MS Säulen
 - Gleiche Selektivität; keine Revalidierung notwendig
 - Gleiche Bluten-Specs
 - Bessere Inertness mit speziellem Testing
 - CoA kommt mit jeder Säule

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