

Introduzione ai principi di modulazione in Gascromatografia Bidimensionale Comprehensive (GC×GC)

Modulatore

Il cuore del sistema GC×GC è l'interfaccia posizionata tra le due colonne, il modulatore.

Il suo funzionamento si basa sul rapido alternarsi, per tutta la durata dell'analisi, di due fasi:

- l'accumulo di brevi frazioni (dette modulazioni) all'uscita dalla prima colonna
- e la loro periodica, rapida rimobilizzazione verso la seconda colonna.

Questo processo avviene periodicamente per l'intera durata della corsa cromatografica.

Sono disponibili diverse piattaforme basate su differenti principi e design strumentali, ognuna contraddistinta da caratteristiche specifiche. Ciò permette di affrontare applicazioni e richieste analitiche anche molto differenti scegliendo la soluzione più idonea allo scopo.

Modulazione Termica

Principio di funzionamento

I modulatori termici sono i più diffusi e vengono considerati il "gold standard" della GC×GC.

Essi basano il loro funzionamento su un doppio stadio termico, con un jet di gas raffreddato che intrappola gli analiti ed un jet di gas caldo per produrre una reiniezione a banda stretta.

Il carrier gas non viene modulato, solo gli analiti vengono intrappolati e rilasciati, grazie alla temperatura.

Durante il periodo di modulazione i composti sono condensati, e quindi fermati nella loro eluizione ed accumulati sulla colonna stessa, creando un punto freddo.

Periodicamente i composti sono rimobilizzati in fase gas tramite un breve impulso caldo.

Questo processo si ripete due volte per focalizzare la banda di iniezione più efficacemente e generare picchi molto stretti, migliorando la risoluzione cromatografica.

Punti di forza

- Picchi modulati estremamente stretti.
- Risoluzione cromatografica e potere di separazione ottimali.
- Elevata flessibilità.
- Accessibile in termini di sviluppo ed ottimizzazione del metodo.

Limitazioni

- Range di volatilità limitato.
- Costo più elevato.
- Consumo sostanziale di gas per i jet (L/min)

Raccomandato per: analisi che richiedono eccellente potere di separazione e laboratori che necessitano di flessibilità strumentale per applicazioni differenti, nell'intervallo di volatilità coperto.

Modulazione a flusso

Principio di funzionamento

I modulatori a flusso, consentono di eseguire separazioni GC×GC con costi operativi ridotti ed eccellente stabilità. Questi sono interfacciati attraverso una valvola solenoide a 3-vie ad un modulo di controllo della pressione con un gas ausiliario per modulare il carrier gas stesso.

Il gas ausiliario, caratterizzato da un elevato flusso volumetrico (per esempio 20 mL/min), viene usato per dirigere il carrier gas in uscita dalla prima colonna verso un canale di raccolta, dove viene accumulato, o verso la seconda colonna, rispettivamente. Il commutare della valvola guida la modulazione.

Configurazione e parametri vanno ottimizzati attentamente per ottenere un equilibrio corretto in entrambe le fasi di funzionamento, evitando un riempimento eccessivo del canale di raccolta o un suo inefficace svuotamento. Le dimensioni delle due colonne devono essere scelte considerando l'uso di flussi compatibili col processo di modulazione.

Punti di forza

- Nessun limite di volatilità, da gas permanenti a composti molto pesanti.
- Molto robusto e affidabile.
- Costo operativo ridotto.

Limitazioni

- Ottimizzazione può essere laboriosa.
- Flessibilità limitata dal delicato equilibrio di pressioni/tempi/volumi.
- Elevato flusso volumetrico in uscita, non compatibile con rivelatori MS (necessario split MS/FID).

Raccomandato per: analisi che richiedono buon potere di separazione e ampio range di volatilità con eccellente robustezza, ma non cambi di configurazione frequenti (routine).

Modulazione termica

Modulatore termico a loop Zoex

I modulatori termici Zoex impiegano un tratto di colonna capillare avvolto a loop. Il processo in dual-stage è raggiunto usando solamente un jet caldo e uno freddo, minimizzando l'hardware richiesto. Durante il primo ciclo, i composti intrappolati sono rimobilizzati nel loop per una seconda focalizzazione, a cui segue una rapida iniezione in banda stretta sulla seconda colonna.

Il modello ZX1 utilizza l'azoto liquido per un raffreddamento molto efficace fino a -189°C in grado di modulare anche composti molto volatili (C3-C4). Un dewar, il cui riempimento viene controllato in modo automatico, funge da bagno freddo per il flusso di gas freddo.

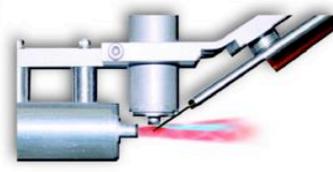
Il modello Zoex ZX2 effettua il raffreddamento del gas del jet freddo con uno scambiatore refrigerante a ciclo chiuso, senza bisogno di liquidi criogenici. Ciò permette di ridurre i costi di operazione e incrementare l'accessibilità senza rispetto ai sistemi basati sull'uso di azoto liquido.

La temperatura di raffreddamento così raggiunta, di circa -90°C , permette di intrappolare i composti a partire dal un punto di ebollizione caratteristico del n-eptano.

Il controller SRA Optimode V.2 è in grado di gestire in modo accurato e preciso i due eventi di raffreddamento e riscaldamento del capillare di modulazione, cuore del sistema dual-stage del modulatore termico. Ciò rende possibile ottimizzare il metodo in modo più flessibile e dettagliato, ottimizzando le prestazioni e allo stesso tempo riducendo il consumo di risorse.



Jet freddo: condensa la frazione di analiti in colonna

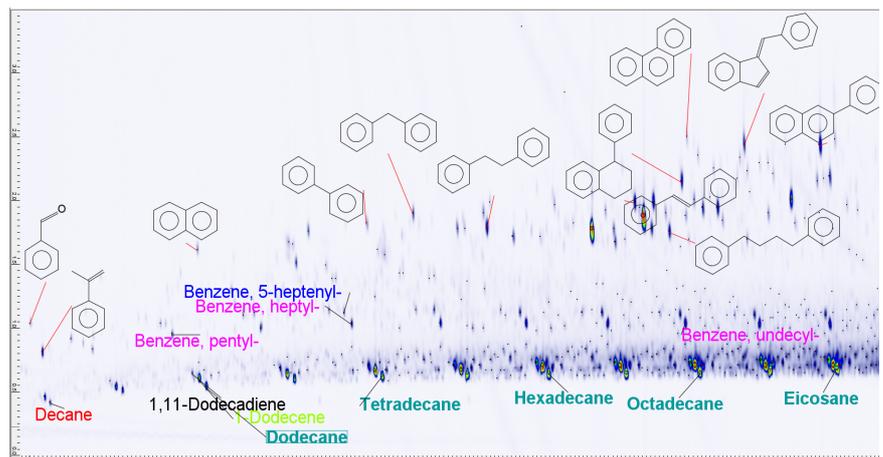


Jet caldo: rimobilizza la frazione e la inietta nella seconda dimensione



SRA GCxGC-QTOF:

- Agilent GC 8890 - QTOF 7250
- Zoex thermal loop modulator ZX2 (o liquid nitrogen needed)
- SRA Optimode



Modulazione a flusso differenziale invertito

La modulazione a flusso differenziale implica l'uso di una valvola, controllata via SW, che permette la selezione di flusso dei gas di trasporto e lavaggio per "riempire" e "svuotare" un loop di campionamento.

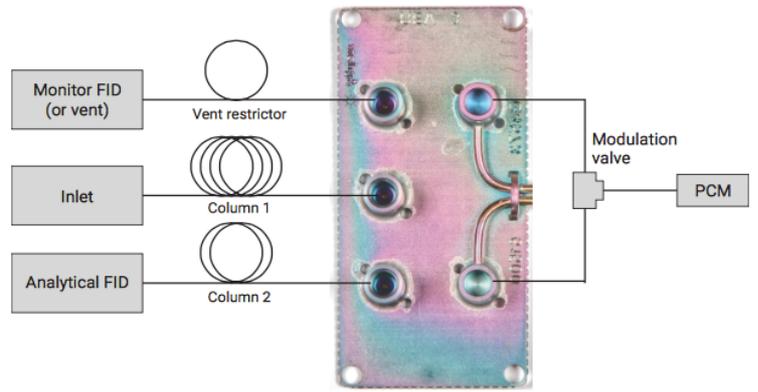
La modulazione "REVERSE FILL/FLUSH" permette di ottenere picchi nella seconda dimensione stretti e simmetrici che portano ad una migliore sensibilità e risoluzione cromatografica rispetto alla generazione precedente in modalità "diretta". Questo è dovuto al principio di operazione ottimizzato: lo svuotamento del loop di raccolta avviene in direzione inversa rispetto al suo riempimento, producendo una banda di re-iniezione più stretta. Il processo di modulazione dei picchi risulta quindi più efficace e performante. Grazie al funzionamento senza liquidi criogenici, la modulazione a flusso consente di beneficiare della tecnica GC×GC per una separazione 2D in modo robusto ed accessibile.

Modulazione a flusso Agilent

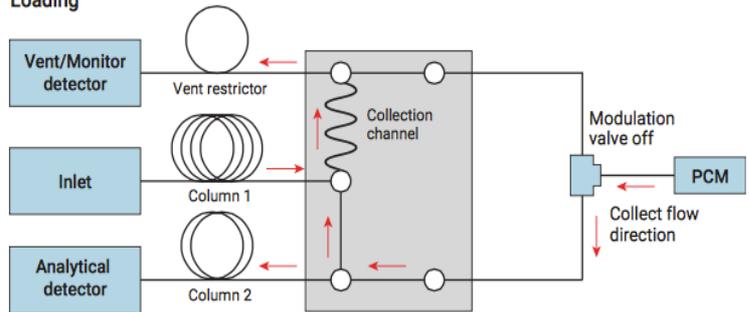
Il modulatore si basa sulla comprovata Capillary Flow Technology (CFT) di Agilent. Il dispositivo consiste in una piastrina microfluidica con canale di raccolta inerte incorporato nella stessa e non richiede l'ausilio di fluidi criogenici.

Il modulatore trasferisce con precisione l'effluente dalla prima colonna alla seconda colonna con elevata ripetibilità. Ciò avviene in un intervallo ristretto di portate e temperature del carrier senza l'aggiunta di artefatti cromatografici indesiderati.

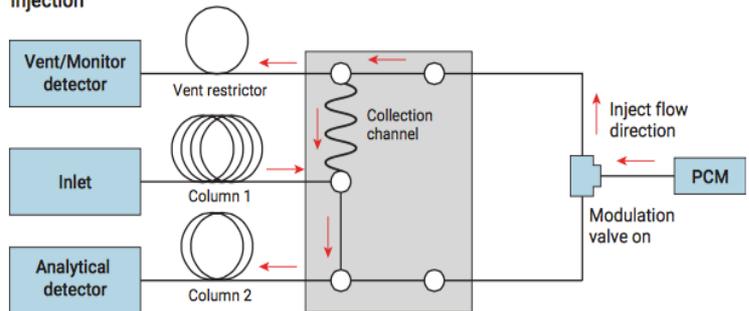
Il modulatore chimicamente inerte ha bassa massa termica e la sua posizione nel forno GC consente un controllo preciso della temperatura senza ritardi durante la corsa cromatografica. Un'elettrovalvola a tre vie riceve un'alimentazione controllata di gas di trasporto da un modulo di controllo della pressione (PCM). La commutazione periodica di questa valvola a tre vie guida il modulatore nella commutazione sincronizzata tra gli stati di accumulo e iniezione.



Loading



Injection



SRA GC×GC-MSD/FID

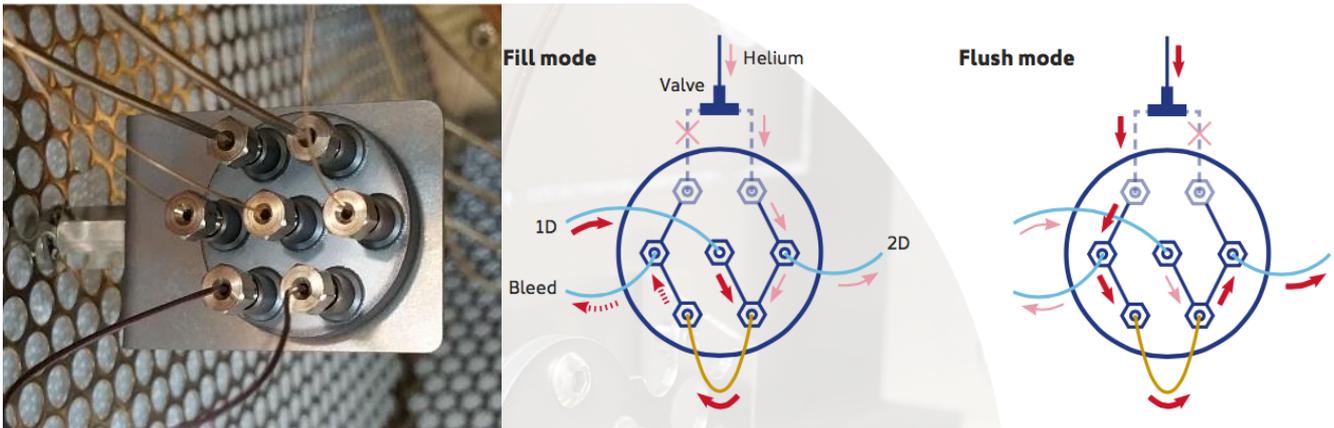
- Agilent GC 8890 - MSD 5977C
- Modulatore a flusso Agilent

Piattaforma GC×GC-MSD/FID Agilent – per analisi quantitative e qualitative con la comprovata affidabilità Agilent come garanzia di una soluzione robusta e accessibile.

Modulazione a flusso

Reverse Flow Modulator SepSolve INSIGHT™

Il Reverse FM INSIGHT è basato sulla tecnica di campionamento "REVERSE FILL/FLUSH" attraverso l'uso di un loop a volume variabile, che oltre ad offrire una notevole semplicità operativa permette di ottenere maggiore flessibilità nello sviluppo del metodo. La modulazione del flusso implica semplicemente l'uso di una valvola, controllata via SW, che permette la selezione di flussi dei gas di trasporto e lavaggio per "riempire" e "svuotare" un loop di campionamento. Il modulatore a flusso INSIGHT grazie al funzionamento senza liquidi criogenici consente di beneficiare della piena potenza della tecnica GC×GC per la separazione dei picchi.



Il modulatore INSIGHT è controllato dal software ChromSpace, che fornisce un sistema SepSolve integrato per controllo strumentale ed elaborazione dati. Questo può prevedere rivelazione FID a cui affiancare se desiderato il rivelatore BenchTOF2, uno spettrometro di massa a tempo-di volo capace di fornire spettri MS di elevata qualità. Il rivelatore BenchTOF è disponibile anche con l'opzione Tandem Ionisation (TI), una tecnologia esclusiva che consente di acquisire spettri di massa EI con diverse energie di ionizzazione in un'unica analisi, affiancando agli spettri di riferimento a 70 eV dati ottimizzati a bassa energia (10-20 eV) in modo immediato ed efficace.

SRA GC×GC-TOF:

- Agilent GC 8890
- BenchTOF2 SepSolve
- Reverse Flow Modulator SepSolve INSIGHT™

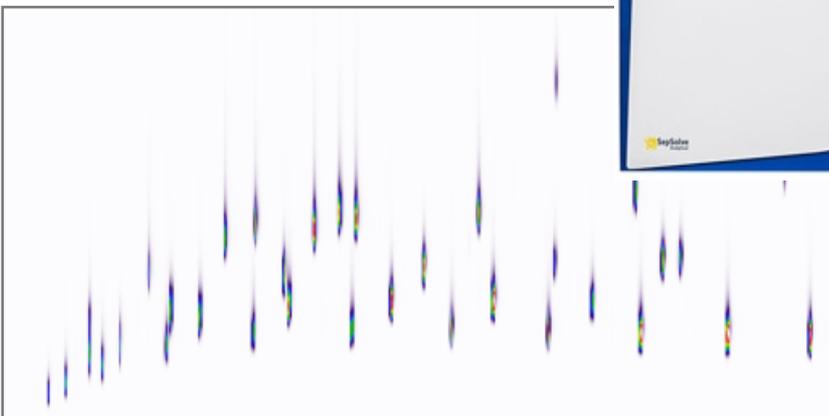


Immagine 2D GC×GC-TOF