

EIN ANALOGINTEGRATOR ZUR GASCHROMATOGRAPHISCHEN APPARATUR

Z. BÖHM

Institut für Erdölforschung, Brno (Tschechoslowakei)

(Eingegangen den 17. Juni 1959)

EINLEITUNG

Die Entwicklung des Gaschromatographen ist neuzeitlich auf die Konstruktion der automatischen gaschromatographischen Apparatur gerichtet. Die Trennung der gasförmigen und flüchtigen Stoffe mittels Gaschromatographie einzelner Komponenten hinter der gaschromatographischen Kolonne wird mittels eines Detektors aufgenommen, der zum Beispiel auf dem Prinzip der Wärmeleitfähigkeit der Gase gegründet ist. Das Ausgangssignal des Detektors, das mittels eines Verstärkers verstärkt wird, wird zum Registriergerät geführt, welches einzelne Gaskomponenten durch Kurven vermerkt. Die Fläche dieser Kurven entspricht dem Inhalt der entsprechenden Gaskomponente. Zur Bewertung der Menge einzelner Gaskomponenten und deren gegenseitigen Verhältnisse ist die Auswertung der von der Kurve begrenzten Fläche vorzunehmen. Es wurden bereits einige Typen der Analogintegratoren auf verschiedenen Prinzipien¹⁻⁵ entwickelt. Ein Nachteil der bisher entwickelten Integratoren besteht darin, dass sie für den automatischen Betrieb nicht anwendbar sind.

DAS PRINZIP DES GERÄTS

Den Grundteil des Integrators bildet ein Niederfrequenz-Tongenerator. Die Frequenz des NF-Generators wird mittels eines Reaktanzkreises betätigt und zwar auf die Weise, dass der Reaktanzkreis den Bestandteil des Oszillationskreises eines Oszillators des NF-Generators bildet. Wird zum ersten Gitter der Reaktanzröhre die Spannung zugeführt, so ändert sich die Reaktanz dieses Kreises und damit auch die Frequenz des Oszillators. Diese Abhängigkeit der Endfrequenz des NF-Generators von der Steuerspannung des ersten Gitters der Reaktanzröhre ist das Grundprinzip der Funktion des Integrators.

Wenn man in Betracht zieht, dass die durch den graphischen Vermerk des Verlaufes der Ausgangsspannung des Tastfühlers begrenzte Fläche ein Integral der Leitfähigkeit nach der Zeit ist, und wenn man sich vorstellt, dass die Frequenz der Ausgangsspannung aus dem NF-Generator im linearen Verhältnis zur Grösse dieser Spannung steht, dann ist die von der Anzahl der binnen gegebener Zeit $T = t_2 - t_1$ durchgegangenen Perioden linear abhängige Zahl auch linear abhängig vom Integral

der Leitfähigkeit (Fig. 1). Die Addition der Periodenzahl wird im weiteren Teil der elektromagnetischen Nummerungseinrichtung, d.h. im Numerator vorgenommen⁹⁻⁶.

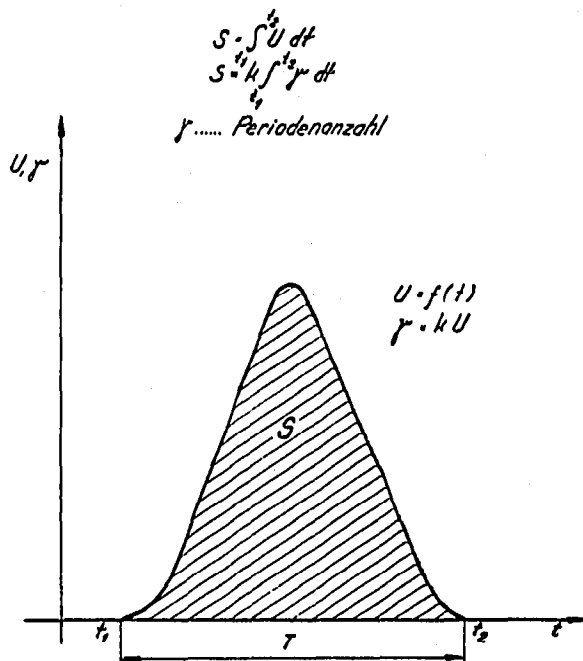


Fig. 1. Vergleich des Verhältnisses der Anzahl der in gegebener Zeitspanne $T = t_2 - t_1$ durchgegangenen Perioden und des Verhältnisses des Wärmeleitfähigkeitsintegrals.

DIE KONSTRUKTION DES GERÄTS

Der Analogintegrator besteht aus einem elektronischen Teil und einer elektromagnetischen Nummerungseinrichtung (Fig. 2).

1. Die elektronische Einrichtung

Der elektronische Teil enthält einen vom Widerstandskreis gesteuerten NF-Generator. Es wurde hier das Prinzip des Tongenerators verwendet. Es sind zwei selbständige Oszillatoren, die mit gleicher Frequenz von ca. 5 kc/sec arbeiten. An den Kondensator des Oszillationskreises des einen Oszillatoren ist ein zusätzlicher Kondensator der Reaktanz angeschlossen. Mit Hilfe dieses Blindwiderstandskreises kann die Frequenz des Oszillators im Bereich von 5000–5100 c/sec gewechselt werden. Beide Oszillatoren sind an einen Kreismodulator angeschlossen, an dessen Ausgang man die Differenz, sowie die Summe der Frequenzen beider angeschlossenen Oszillatoren erhält. Ändert man die Frequenz eines der Oszillatoren im Bereich von 5000 bis 5100 c/sec, so erhält man am Ausgang die Summe- und Differenzfrequenzzone. Die Summe-Zone wird mittels Filters abfiltriert (NF-Durchlassung), das aus Drosseln und Kondensatoren besteht. Am Ausgang des Filters erhält man also ein Sinussignal mit einer im Bereich von 0–100 c/sec lenkbaren Frequenz. Dieses Signal wird an zwei Frequenzverstärkungsstufen in Gegentaktschaltung zugeleitet. Die Anwendung der Gegentaktschaltung ist durch den symmetrischen Ausgang des Kreismodulators gegeben. Die zweite Ver-

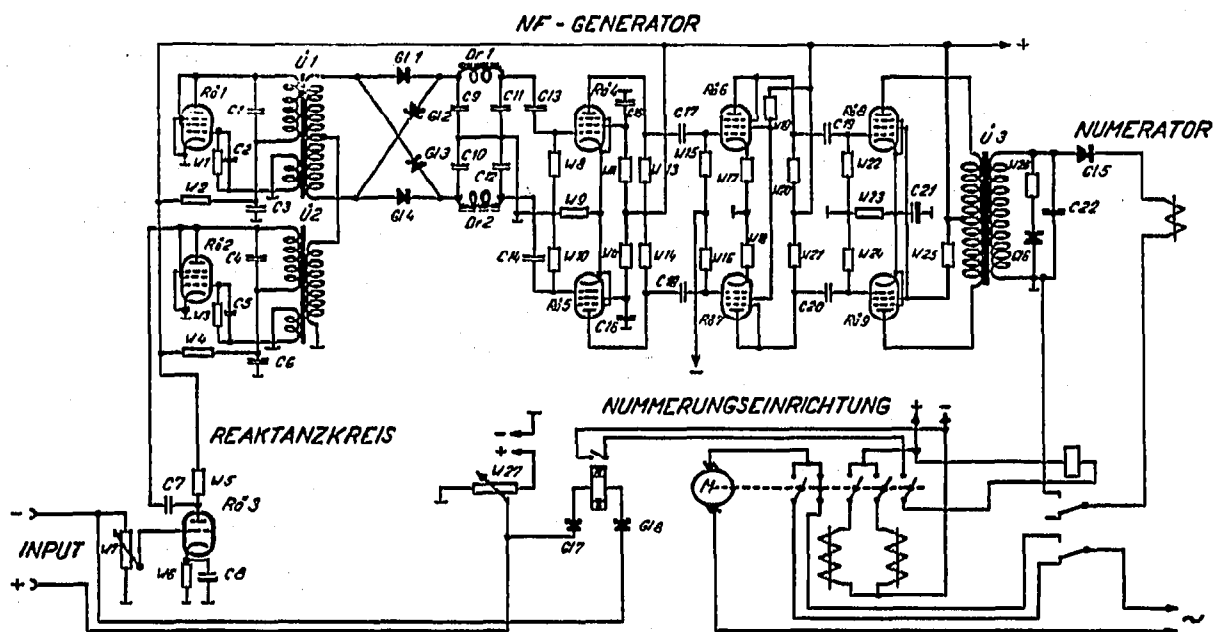


Fig. 2. Schema der Schaltung des Integrators.

C1	Kf.-Kond.	0.02 μ F 250 V	R01	Röhre	EF12
C2	P.-Kond.	0.01 μ F 250 V	R02	Röhre	EF12
C3	P.-Kond.	1 μ F 160 V	R03	Röhre	EF36
C4	Kf.-Kond.	0.02 μ F 250 V	R04	Röhre	EF12
C5	P.-Kond.	0.01 μ F 250 V	R05	Röhre	EF12
C6	P.-Kond.	1 μ F 250 V	R06	Röhre	EF14
C7	Kf.-Kond.	0.01 μ F 250 V	R07	Röhre	EF14
C8	MP.-Kond	25 μ F 25 V	R08	Röhre	EL41
C9	P.-Kond.	0.05 μ F 125 V	R09	Röhre	EL41
C10	P.-Kond.	0.05 μ F 125 V	W1	Sch.-Wd.	100 k Ω
C11	P.-Kond.	0.05 μ F 125 V	W2	Sch.-Wd.	5 k Ω
C12	P.-Kond.	0.05 μ F 125 V	W3	Sch.-Wd.	100 k Ω
C13	P.-Kond.	0.1 μ F 125 V	W4	Sch.-Wd.	5 k Ω
C14	P.-Kond.	0.1 μ F 125 V	W5	Sch.-Wd.	6 k Ω
C15	P.-Kond.	0.5 μ F 250 V	W6	Sch.-Wd.	320 Ω
C16	P.-Kond.	0.5 μ F 250 V	W7	Sch.-Dreh-Wd.	100 k Ω
C17	P.-Kond.	0.5 μ F 250 V	W8	Sch.-Wd.	2 M Ω
C18	P.-Kond.	0.5 μ F 250 V	W9	Sch.-Wd.	500 Ω
C19	P.-Kond.	1 μ F 250 V	W10	Sch.-Wd.	2 M Ω
C20	P.-Kond.	1 μ F 250 V	W11	Sch.-Wd.	200 k Ω
C21	MP.-Kond.	25 μ F 25 V	W12	Sch.-Wd.	200 k Ω
C22	P.-Kond.	0.05 μ F 250 V	W13	Sch.-Wd.	50 k Ω
G11	Germ. diode	3NN40	W14	Sch.-Wd.	50 k Ω
G12	Germ. diode	3NN40	W15	Sch.-Wd.	500 k Ω
G13	Germ. diode	3NN40	W16	Sch.-Wd.	500 k Ω
G14	Germ. diode	3NN40	W17	Sch.-Wd.	100 Ω
G15	Germ. diode	3NN40	W18	Sch.-Wd.	100 Ω
G16	Germ. diode	3NN40	W19	Sch.-Wd.	12.5 k Ω
G17	Germ. diode	3NN40	W20	Sch.-Wd.	2.3 k Ω
G18	Germ. diode	3NN40	W21	Sch.-Wd.	2.3 k Ω
U1	Übertrager		W22	Sch.-Wd.	1 M Ω
U2	Übertrager		W23	Sch.-Wd.	85 Ω
U3	Übertrager		W24	Sch.-Wd.	1 M Ω
Dr1	Drossel		W25	Sch.-Wd.	500 Ω
Dr2	Drossel		W26	Sch.-Wd.	50 Ω
M	Motor	220 V 35 W	W27	Sch.-Dreh.-Wd.	3 k Ω

stärkungsstufe ist mit der Leistungsendstufe mittels kapazitiver Widerstandskupplung verbunden. An die Endstufe ist die primäre Windung des Ausgangstransformators angeschlossen. Die Sekundärwindung des Ausgangstransformators ist mit dem Numerator über einen Einwegmodulator verbunden, sodass der Numerator bei jeder positiven Halbperiode arbeitet. Um die Belastung über die ganze Dauer einer Periode auf dem gleichen Wert zu erhalten, ist an die Sekundärwindung des Ausgangstransformators ein Belastungskreis angeschlossen, durch den dann der Strom der zweiten Hälfte der Periode durchfließt.

Der Reaktanzkreis. Die mittels des Verstärkers verstärkte Steuerspannung wird zum Eingang des Analogintegrators geführt, und zwar an das Steuergitter der Reaktanzröhre. Ändert man die Spannung am Steuergitter der Reaktanzröhre im Bereich von 0 bis 2.5 V, so wird eben die notwendige Verstimmung des zweiten Schwingungskreises erreicht, damit am Ausgang des NF-Generators eine Frequenzänderung von 0 bis 100 c/sec erzielt werden kann. Der Eingang des Integrators kann für verschiedene Bereiche der Steuerspannung mittels Widerstandsteilers eingestellt werden. Der Eingangswiderstand ist 25 k Ω . Bei maximaler Steuerspannung, d.h. bei 2.5 V, verursacht der Reaktanzkreis eine Verstimmung des zweiten Oszillators von 5 kc auf 5.1 kc/sec, sodass die Endfrequenz des NF-Generators 100 c/sec beträgt. Diese Abhängigkeit der Endfrequenz des NF-Generators von der Steuerspannung hat linearen Verlauf.

2. Elektromagnetische Nummerungseinrichtung

Die Steuerung der Nummerungseinrichtung erfolgt durch den Schaltkreis, der Anfang und Ende des Verlaufes der Umschlagskurve der integrierten Fläche angibt und die Funktion der Nummerungseinrichtung steuert. Den Hauptteil des Triggers bildet ein polarisiertes Mikrorelais. In einer Serie mit dem polarisierten Mikrorelais sind Germaniumdioden eingeschaltet. Durch die geeignete Einschaltung der Germaniumdioden wurde deren hoher Widerstand in undurchlässiger Richtung in Funktion eines Begrenzers des Stromes für das Mikrorelais ausgenutzt. Der Trigger ist parallel zum Reaktanzkreis an den Integratoreingang angeschlossen. Die Empfindlichkeit des Triggers ist 10 mV. Bei dieser Eingangsspannung koppelt das polarisierte Mikrorelais die Arbeitskontakte, die das Arbeitsrelais des Zählers einschalten. Es wird dann bei 9 mV am Integratoreingang ausgeschaltet. Der Strom für die verlässliche Verkopplung der Kontakte des polarisierten Mikrorelais ist 20 μ A. Zwischen den Eingangsklemmen des Integrators und dem Reaktanzkreis mit dem parallel angeschlossenen Trigger ist ein Kreis zwischengeschaltet, mit Hilfe dessen mittels eines Regulationspotentiometers die Spannung der umgekehrten Polarität als die Steuerspannung am Integratoreingang eingestellt werden kann. Die Regelung des Potentiometers erfolgt vom Panel der Apparatur und dient zur Einstellung der Nullspannung am Integratoreingang im Falle der Einstellung des Nullniveaus der Registrationsfeder am Registrator ausser grundsätzlicher Nulllinie.

Sämtliche Arbeitsfunktionen der Nummerungseinrichtung (Druck, Papier-schiebung und Nulleinstellung des Numerators) sind elektromagnetisch gesteuert.

Die Ein- und Ausschaltung einzelner Arbeitsfunktionen erfolgt mit Hilfe einer Daumen-
nocke, die vom Elektromotor betrieben wird. Die Ein- und Ausschaltung des Elektro-
motors wird durch die Kontakte des Arbeitsrelais und des Daumenschalters gesteuert.

Der Zähler der Nummerungseinrichtung. Zur Konstruktion des Zählers wurde ein fünfstelliger Drehzähler angewendet, bei welchem die Zifferblatträder mit Gummi-
stempelzahlen versehen wurden. Das Einheits-Zifferblattrad ist fest mit dem Schnap-
perzahnrad des elektromagnetischen Impulzzählers verbunden. Bei jedem Impuls,
d.h. bei jeder positiven Halbperiode des Sinusvorganges, die aus dem NF-Generator
kommt, wendet sich ein wenig das mit Hilfe eines Sperrkranzes am Anker des elektro-
magnetischen Impulzzählers befestigte Schnapperrad um einen Zahn um, was am
Zähler einer Wendung des Einheits-Zifferblattrades um die Einheit entspricht. Der
Drehzähler gibt also die Endsumme von Impulsen an, die der mit graphischem Ver-
merk begrenzten Fläche, die wir integrieren entspricht. Der Numerator ist an die
Sekundärwindung des Ausgangstransformators des NF-Generators über ein Paar
Kontakte des Arbeitsrelais angeschlossen. Diese Kontakte sind nur während der
Dauer der Integration einer Kurvenfläche eingeschaltet und verhindern also die
Zusammenziehung der mit der entsprechenden Kurve nicht zusammenhängenden
Impulse, z.B. bei Änderung der Polarität der Eingangs-Steuerspannung. Die mittlere
Geschwindigkeit des Numerators ist 100 c/sec, d.h. 100 Einheiten an der Zähler-
einrichtung. Es ist möglich, durch geeignete Konstruktion des Numerators bis 200
Einheiten Zählgeschwindigkeit zu erreichen.

Der Druck ist am elektromagnetischen Prinzip so durchgeführt, dass der Anker
des Elektromagnets die mechanische Einrichtung auslöst, welche den Papierstreifen
(wie an Rechenmaschinen verwendet) über das Maschinenband an die Gummistempel-
zahlen des Numerators zudrückt. Der ziffermässige Endwert der Kurvenfläche wird
auf den Papierstreifen abgedruckt. Gleichzeitig mit dem Druck erfolgt die Weiter-
schiebung des Maschinenbandes.

Die Schiebung des Papierstreifens und die Nullstellung des Numerators erfolgt
ebenfalls elektromagnetisch auf die Weise, dass der Anker des Elektromagnets das
Sperrkranzrad um einen gewissen Winkel mit Hilfe einer Hebeleinrichtung um etwas
wendet. Das Sperrkranzrad ist auf der Achse der Wickelhaspel für den Papierstreifen
befestigt.

Die Nullstellung des Numerators erfolgt durch denselben Elektromagnet, welcher
die Papierschiebung steuert und auch die mechanische Einrichtung für die Null-
stellung des Numerators in Bewegung setzt. Die Schiebung und Nullstellung des
Numerators erfolgen gleichzeitig.

Die Speisequellen für den Analogintegrator sind von üblicher Durchführung mit
entsprechender Stabilisation der Anodenspannung für den NF-Generator.

DIE FUNKTION DES ANALOGINTEGRATORS

Wie bereits erwähnt, wird die Nummerungseinrichtung mittels Triggers betätigt.
Sobald die Steuerspannung am Integratoreingang 10 mV erreicht (verstärkte Indika-

tionsspannung des Detektors), kuppelt das polarisierte Mikrorelais den elektrischen Stromkreis des Arbeitsrelais, das dann mit Hilfe weiterer Kontakte weitere Kreise der Nummerungseinrichtung einschaltet. Ein Paar Kontakte schliessen den elektrischen Kreis der Sekundärwindung des Ausgangstransformators des NF-Generators samt Numerator ab, welcher der Fläche unter der integrierten Kurve proportionale Impulse zusammenszurechnen anfängt. Nach Erreichung des Maximums der Steuerspannung sinkt die Steuerspannung wieder auf Null zurück. Bei Spannung von 9 mV schaltet das polarisierte Mikrorelais die Kontakte aus, wodurch der elektrische Stromkreis mit dem Arbeitsrelais unterbrochen wird. Die Kontakte des Arbeitsrelais werden abgestellt und der elektrische Kreis des Numerators mit dem NF-Generator wird somit unterbrochen. Weitere Kontakte des Arbeitsrelais setzen den Elektromotor in Bewegung, der den Daumenschalter betätigt. Der Daumenschalter schaltet mittels seiner Kontakte stufenweise einzelne Teile der Nummerungseinrichtung in nachstehender Folge ein und aus: 1. Er schaltet den Druck ein. 2. Er schiebt den Papierstreifen mit dem darauf gedruckten numerischen Wert der Kurvenfläche und gleicht den Numerator auf den Nullstand ab. Weitere geeignete Einschaltung der Kontakte des Daumenschalters und des Arbeitsrelais im Laufe eines Nummerungszyklus bereitet die ganze Einrichtung für weitere Integration der nachfolgenden Kurvenfläche vor.

ERGEBNISSE DER VERSUCHS- UND KONTROLLMESSUNGEN

Das Ziel der Messungen war, den Prozentfehler des Analogintegrators festzustellen. Messungen wurden mit dem Industriegerät der Fa. Griffin & George, London, in folgender Schaltung vorgenommen: Quelle und Messung des Trägergases—die Referenz-Wärmeleitfähigkeitszelle—Probenprüfraum—chromatographische Kolonne—Zelle für Messungen der Wärmeleitfähigkeit. Die Wärmeleitfähigkeitszellen sind Durchflusszellen mit direktem Platinfaden, *ca.* 10 cm lang, geglüht mit 125 mA Strom aus einem 6 V-Akkumulator. Sie wurden an die Wheatstonebrücke angeschlossen, deren Ausbalancierung auf dem Honeywell-Brown Registrationsmillivoltmeter für 0–3 mV, mit Stufenleiter von 28 cm, angezeigt wurde; die Bewegung der Feder über die ganze Skala dauerte 2 Sekunden, die Geschwindigkeit der Papierschiebung war 1 cm/min. Chromatographische Kolonnen waren aus Glas aufgebaut, die Verbindung mit dem Detektor erfolgte mittels Schlitze mit Kapillaren. Mit Rücksicht auf die unterschiedliche Konstruktion und Speicherungsweise des Registriermillivoltmeters wurde ein Gleichstromverstärker verwendet^{10,11}; mit Hilfe dieses Geräts konnte die Indikationsspannung der Leitfähigkeitszellen auf den Wert der Steuerspannung des Analogintegrators verstärkt werden. Als die zu analysierende Probe wurde das Heizgas verwendet, welches Propan, Isobutan, *n*-Butan und spurenweise auch Methan und Äthan enthielt. Als Trägergas wurde der Wasserstoff mit Druck von 750 mm Hg am Anfang der Kolonne und von 730 mm Hg am Ende der Kolonne bei 20° angewendet. Die Kolonne war mit Silikon + Dibutylphthalat mit 17 % Dibutyl auf Alusil gefüllt¹². Die Dosierung der Probe erfolgte mittels Kolbenpipette (1 cm³), die mit einer Injektionsnadel versehen war. Bei jeder Analyse erhielten wir vier Kurven, und zwar von

rechts nach links: Luft, Propan, Isobutan, *n*-Butan. Der Anhaltspunkt zur Bestimmung des Messfehlers des Analogintegrators war die Voraussetzung, dass das Verhältnis der Kurvenfläche einzelner Fraktionen bei wiederholten Analysen konstant ist. Während einer Analyse wurden vier Kurven eingezeichnet und gleichzeitig wurde ihre Fläche mittels Analogintegrator ausgewertet. Zwecks Errechnung des Mittelfehlers einiger wiederholten Analysen wurde das Verhältnis der Kurvenfläche für das Isobutan zu derjenigen für das *n*-Butan, sowie das Verhältnis der Fläche für das Isobutan zu der für das Propan berechnet. Die Werte der Verhältnisse der Kurvenflächen wurden in die Tafel eingetragen und der mittlere Messfehler wurde berechnet. Um den abgemessenen Mittelfehler der Berechnung der Flächen mittels Analogintegrators zu vergleichen, wurde die Errechnung des Mittelfehlers nach der Maximalhöhe der Umschlagskurve durchgeführt. Diese Methode ist von den bisher angewendeten Berechnungsmethoden die genaueste. Nach Bewertung der abgemessenen Werte wurde der Mittelfehler für die Errechnung des Mittelfehlers der Verhältnisse nach der Maximalhöhe der Kurven berechnet, der 4.2 % betrug. Wenn der Wert des Mittelfehlers nach den Maximalhöhen mit dem durchschnittlichen Fehler der Berechnungen von Mittelfehler der Verhältnisse der Kurvenfläche verglichen wird, der 3.3 % gleich ist, so kann beurteilt werden, dass die Berechnung der Kurvenfläche mittels des Analogintegrators befriedigend ist, falls es in Betracht gezogen wird, dass sich im Endfehler von 3.3 % auch der Messfehler des Chromatographen, der 1 % beträgt, sowie der Fehler des Gleichstromverstärkers, der sich auch auf 1 % beläuft, inbegriffen sind.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde ein Gerät für die Messung der mit dem Diagramm des Verlaufes der Ausgangsspannung aus dem Indikator der gaschromatographischen Apparatur begrenzten Kurvenfläche entwickelt. Die Kurvenfläche bildet einen von den Parametern, der die Menge des im Gemisch flüchtiger Stoffe oder Gase enthaltenen Stoffes angibt. Es ist der Analogintegrator der empirischen Kurven gegebenen Typus, der direkte numerische Bewertung der Kurvenflächen vollzieht und ihren Wert mittels Drucks registriert. Dieses Gerät wurde als ein Bestandteil des automatischen Gaschromatographen konstruiert, vorläufig als selbständige Einheit der Apparatur. In der Konstruktion des automatischen Gaschromatographen bleibt noch eine Aufgabe für die Konstrukteure offen, und zwar die Registrierungseinrichtung mit dem Analogintegrator in eine Apparatureinheit so zu vereinigen, dass der numerische Endwert der Kurvenfläche je bei der entsprechenden Kurve im Registrationsvermerk gedruckt werden kann.

SUMMARY

An apparatus was designed for measuring the area below the curve recording the course of the output voltage of the indicator in gas chromatography. This area is one of the parameters indicating the amount of a substance present in a mixture of volatile substances or gases. The new device is an analogue integrator for empirical

curves of this type, which makes a direct numerical evaluation of the areas and records the values in print. The apparatus is designed to form a part of the automatic gas chromatograph, but at present it forms a separate unit. There is still a problem to be solved in designing gas chromatographs, that of combining the recorder with the analogue integrator in one unit in such a way that the values calculated for the various curve areas are printed at the appropriate curves.

LITERATUR

- ¹ *Oil Gas J.*, 54 (1956) 133.
- ² C. S. DRAPER, W. MCKAY UND S. LEES, *Instrument Engineering*, Vol. III, Part 1, McGraw-Hill, New York, 1955, p. 432.
- ³ G. G. BOWER, *Natl. Bur. Standards (U.S.), Rept.*, No. 2755, Juli (1953).
- ⁴ H. BURKE, *Proc. Inst. Radio Engrs.*, 41 (1953) 1455.
- ⁵ M. L. KLEIN, F. K. WILLIAMS UND H. C. MORGAN, *Automation*, 29 (1956) 911.
- ⁶ H. NOTTEBOHM, *Funktechnik*, 8, Aprilheft (1957).
- ⁷ J. SORGE, *Arch. tech. Messen*, Lfg. 246, Juli (1956) R67.
- ⁸ H. ENSCHERMANN, *Arch. tech. Messen*, Lfg. 246, Juli (1956) Jo 71.
- ⁹ J. EDWARDS, *Electronic Equipment*, Aug. (1955).
- ¹⁰ B. MIRTES, *Slaboproudý obzor.*, 17, No. 11 (1956).
- ¹¹ Z. BÖHM, *Chem. listy*, 52 (1958) 359.
- ¹² J. JANÁK, *Erdöl und Kohle*, 10 (1957) 442.

J. Chromatog., 3 (1960) 265-272