

Short Communications

Ein neuer Detektor für die Gaschromatographie

Die Gaschromatographie mit hochwirksamen gepackten- und Kapillar-Säulen in Labor und Betrieb stellt bekanntlich folgende Ansprüche an einen Detektor: hohe Empfindlichkeit, kleines Totvolumen, Linearität, Betriebssicherheit, sowie einfache Konstruktion und Bedienung.

Wir benützten die Vorteile der Komponentenverbrennung zu CO_2 ¹ und der differentiellen elektrolytischen Leitfähigkeitsbestimmung von Gasen² und bauten einen Detektor, der mit den jetzt bekannten Detektoren verglichen, den obigen

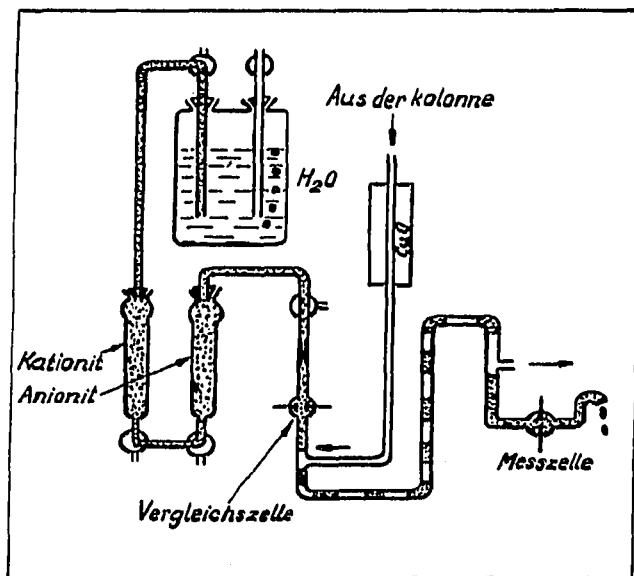


Fig. 1. Schema des Detektors.

Anforderungen gut entspricht. An Stelle der für kontinuierliche Spurenanalysen von Gasen benützten, spezifischen Reaktionsflüssigkeit, verwendeten wir destilliertes Wasser, das in zwei Ionenaustauschersäulen (Fig. 1) vollständig von fremden Ionen (besonders CO_2) gereinigt wird. Mit Hilfe einer geeigneten Kapillare auf etwa 1 ml/min gehalten, durchfließt der Wasserstrom die Vergleichszelle. Der CO_2 -haltige Trägergasstrom, gleicher Größenordnung von etwa 1 ml/min, kommt mit dem Wasserstrom in einem Kapillarrohr von 1 mm innerem Durchmesser, in Berührung. Vom Trägergas abgetrennt, durchströmt das Wasser die 0.06 ml grosse Messzelle mit je 2 mm² grossen Platinelektroden. Die Widerstandsänderungen werden in einer Wechselstrombrücke mit Hilfe einer üblichen elektronischen Schaltung (Fig. 2) sehr empfindlich bestimmt.

Die Empfindlichkeit bestimmten wir mit Propan. Für eine Probemenge von

0.08 μg Propan erhielten wir Vollausschlag (10 mV) des Recorders bei einer Nullpunktschwankung von weniger als 0.5 %. Die aus dem Chromatogramm nach der Formel $S=A \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot C_3/W$ berechnete Empfindlichkeit³ ergab sich zu $S=330,000 \text{ cm}^3 \cdot \text{mV/mg}$. Hier bedeuten: A =Oberfläche des Propan-peaks in cm^2 , C_1 =reziproke Schreibergeschwindigkeit in min/cm , C_2 =Recorderskala in mV/cm , C_3 =Trägergasgeschwindigkeit in cm^3/min , W =Probemenge in mg. Verglichen mit Werten von 12–300 $\text{cm}^3 \cdot \text{mV/mg}$ für Wärmeleitfähigkeitsdetektoren³, resultiert eine um 10^3 – 10^4 höhere Empfindlichkeit unseres Detektors. Als kleinste nachweisbare Konzentration in dem den Detektor betretenden Trägergas, ergab sich für Propan (in Form von CO_2) etwa $3 \cdot 10^{-11} \text{ g/ml}$, im Vergleich zu $4 \cdot 10^{-12} \text{ g/ml}$ für einen Flammenionisationsdetektor^{4,5}. Im gesamten von uns untersuchten Konzentrationsbereich von 0 bis etwa $10^{-5} \text{ g CO}_2/\text{ml}$ Trägergas (etwa 0.4 % CO_2) arbeitete der Detektor linear, ein auch zu erwartendes Verhalten bei der hohen Verdünnung, bei der sowohl die Gaslöslichkeit als auch die Leitfähigkeit proportional der Konzentration ist. Der eingangs erwähnte Vorteil der Komponentenverbrennung macht sich daher in der einfachen Eichung bemerkbar, da die Peakfläche dem Kohlenstoffgehalt proportional ist. Als Trägergas

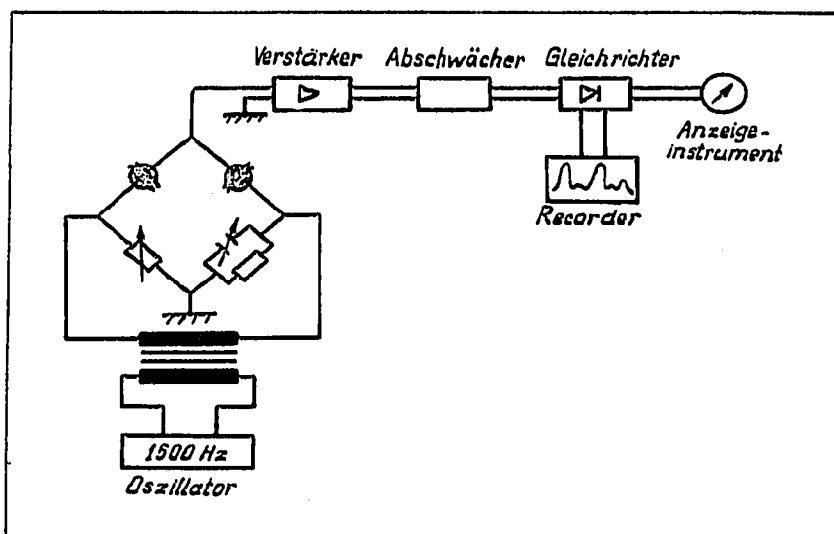


Fig. 2. Blockschaltbild des Detektors.

können N_2 oder Luft verwendet werden. Die Verbrennung geschieht in einer 12 cm langen, mit CuO gefüllten Quarzkapillare von 1 mm innerem Durchmesser. Das Totvolumen der Auswaschkapillare beträgt ungefähr 0.1 ml. Zusammen mit den 0.1 ml des Verbrennungsofens und den 0.06 ml der Messzelle ergibt das ein Gesamttotvolumen von ca. 0.25 ml. Die Geschwindigkeit der Anzeige ist jedoch hauptsächlich durch das Volumen der Messzelle (0.06 ml) bestimmt, da das restliche Totvolumen aus Kapillaren besteht, in denen die Vermischung der Komponenten sehr gering ist. Diese Anordnung gestattet daher eine sofortige Anzeige. Bei Trennungen mit Kapillarsäulen wird der Detektor direkt an den Ausgang der Säule angeschlossen. Bei gepackten Säulen mit grösserem Trägergasstrom wird nur ein Teil des letzteren in den Detektor geleitet. Eine Trennung von 0.2 μg eines Gemisches leichter Kohlenwasserstoffe veranschaulicht Fig. 3.

Der Vorteil der differentiellen elektrolytischen Leitfähigkeitsmessung resultiert

aus der äusserst einfachen Konstruktion und grossen Betriebssicherheit der Messzelle, sowie der geringen Empfindlichkeit gegenüber Temperaturschwankungen.

Zum Unterschied von den Ionisationsdetektoren lässt sich dieser Detektor auch zur Analyse von anorganischen Stoffen (z.B. Chlor- und Schwefelverbindungen) anwenden, die nach geeigneter Verbrennung oder Spaltung in Ionen bildendes Gas wie SO_2 , HCl u.s.w. umgewandelt werden können. Gase wie NH_3 , SO_2 , HBr u.s.w. können natürlich direkt nach Verlassen der Trennsäule in den Detektor geleitet

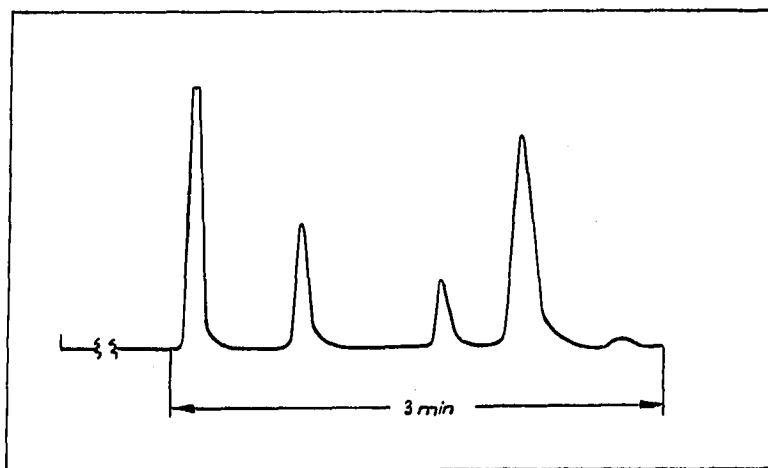


Fig. 3. Detektoranzeige bei einer C_1 - C_3 -Kohlenwasserstofftrennung. Probemenge $0.2 \mu\text{g}$.

werden, dessen Empfindlichkeit für starke Säuren und Basen um einige Grössenordnungen höher ist als für CO_2 .

Die erzielten Resultate und die oben gestellten Anforderungen veranschaulichen die Vorteile unseres Detektors, gegenüber den älteren Detektoren wie Wärmeleitfähigkeit-, Infrarot-, β -Strahl- und andere Detektoren. Die etwas geringere Empfindlichkeit gegenüber dem Flammen- und Argon-Detektor wird durch einfachere Konstruktion und Bedienung sowie breitere Anwendungsmöglichkeiten ausgeglichen.

*Institut für Atomphysik,
Bukarest-Chuj (Rumänien)*

OTTO PIRINGER
MIRCEA PAȘCALĂU

¹ A. E. MARTIN UND J. SMART, *Nature*, 175 (1955) 422.

² B. STURM, *Messen und Regeln in der chemischen Technik*, Springer-Verlag, 1957 (Neudruck 1960), S. 524.

³ H. BOER, in D. H. DESTY, *Vapour Phase Chromatography*, Butterworths, 1957, S. 169

⁴ N. BRENNER UND L. S. ETTRE, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 27 (1961) 205.

⁵ A. T. JAMES, *Lab. Practice*, 9 (1960) 835.

Eingegangen den 28. Dezember 1961