

EIN EINFACHES PROGRAMMSTEUERGERÄT FÜR DIE GASCHROMATOGRAPHIE

H. ABEGG

*Laboratorium für Gaschromatographie der Ciba A.G.,
Basel (Schweiz)*

(Eingegangen den 24. Mai 1962)

Es gibt heute verschiedene Programmsteuergeräte, die in bestimmten Zeitabständen Impulse z.B. auf einen Schrittschaltwähler geben und damit ein Schaltprogramm ausführen. Oft ist jedoch das Volumen des Programms beschränkt, die Programmaufstellung zeitraubend und der zeitliche Abstand der Impulse ungenau. Wir haben daher einen sehr einfachen Impulsgeber entwickelt, der zeitlich beliebig lange Programme mit grosser Genauigkeit zu steuern erlaubt. Die Aufstellung des Impulsprogramms ist dabei sehr einfach. Das Gerät wird für die automatisch ablaufende Gaschromatographie verwendet. Die Entwicklung eines Gaschromatogramms von einem Stoffgemisch mit mehreren Komponenten in sehr verschiedenen Konzentrationen bedingt eine exakte Bereichsumschaltung am Registrierinstrument von empfindlichen zu weniger empfindlichen Bereichen und umgekehrt, wenn man die "Peaks" für die in hoher Konzentration vorliegenden Komponenten auf dem Registrierpapier halten und die "Peaks" der in geringer Konzentration vorliegenden Komponenten mit grosser Registrierempfindlichkeit aufnehmen will. Es gibt hierfür auf dem Markt Geräte, die mit zwei Begrenzungskontakten am Recorder und einem vor- und rücklaufenden Schrittschaltwerk jeweils bei annähernd Vollausschlag des Recorders den nächst höheren und bei der Verringerung des Ausschlages auf etwa 30% den nächst niedrigeren Bereich automatisch einschalten. Es hat sich nun gezeigt, dass ein so aufgezeichnetes Chromatogramm praktisch nicht auswertbar ist, da bei mehreren Bereichsumschaltungen die Kurven zwar auf dem Papier bleiben, aber infolge der zahlreichen Umschaltunterbrüche quantitativ fast nicht auswertbar sind.

Wenn der zeitliche Ablauf eines Chromatogramms bekannt ist, kann man nun ein synchron mit dem Chromatogramm laufendes Programmsteuergerät anwenden, das zu den vorgeschriebenen Zeiten die vorher bestimmten Bereiche einschaltet. Ein solches Gerät ist für Serienanalysen sehr vorteilhaft, besonders dann, wenn die zur quantitativen Bestimmung auszuwertenden Flächenintegrale der Peaks automatisch auf dem gleichen Diagrammpapier aufgezeichnet werden können. Bei zeitlich längeren Programmen ist hierzu eine Umschaltung mit einer Zeitgenauigkeit von ca. 0.5% notwendig. Die von uns entwickelte Einrichtung besteht aus zwei Geräten: dem Impulsgeber und dem eigentlichen Schaltgerät.

(1) *Impulsgeber* (Fig. 1 und 2)

Das Impulsprogramm wird auf einem 10 mm breiten, beliebig langen Papier-

streifen in bestimmten Abständen durch kräftige Bleistift-Striche senkrecht zur Länge markiert. Der markierte Papierstreifen wird zu Beginn auf der Scheibe A aufgewickelt und der Anfang zwischen der Antriebswelle E und der Andruckrolle C durchgezogen. Der Papierstreifen liegt dabei auf der festen Rolle B auf. Wie bei einem Magnettonbandgerät wird der Papierstreifen durch die von einem Synchronmotor angetriebene Präzisionsantriebswelle E mit konstanter Geschwindigkeit

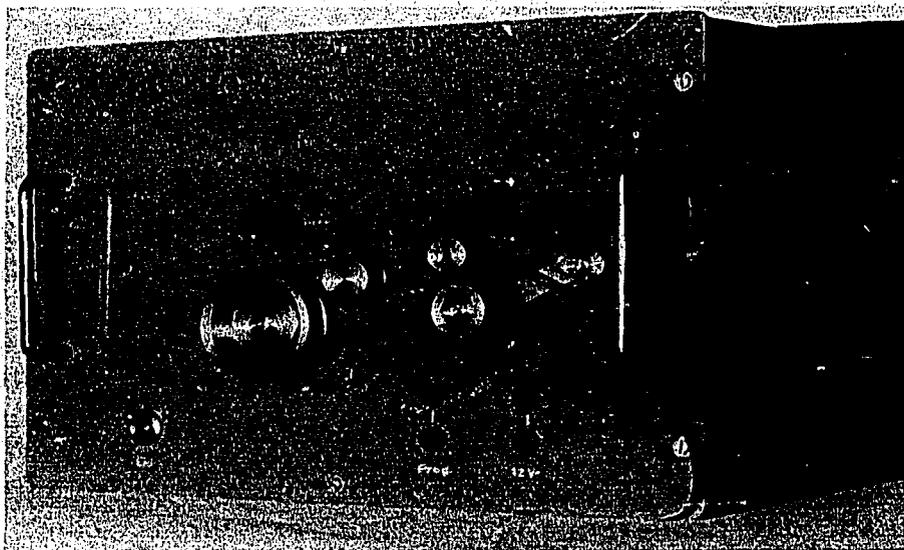


Fig. 1. Impulsgeber.

nach rechts gezogen. Die geschliffene, mit der Feder H belastete Gummiandruckrolle C verhindert jeden Schlupf. Die Antriebswelle E ist zur Einstellung verschiedener Vorschubgeschwindigkeiten auswechselbar. Die Rolle A ist mit einer einstellbaren Rutschkupplung versehen, sodass der Papierstreifen immer gespannt ist. Nach Passieren der Antriebsrolle läuft der Streifen frei ab. Auf dem Scheitel der festen Rolle B wird das Papier gleichzeitig von zwei parallelen, vorne abgerundeten, elektrisch voneinander isolierten Metallfedern unter leichtem Druck abgetastet. Die gedachte Verbindungslinie der Federspitzen verläuft quer zur Papiervorschubrichtung. Während des Papiervorschubs berühren die Federspitzen in bestimmten Zeitabständen gleichzeitig die quer zur Laufrichtung markierten Bleistiftstriche. Dabei wird der elektrische Widerstand zwischen den beiden isolierten Abtastspitzen

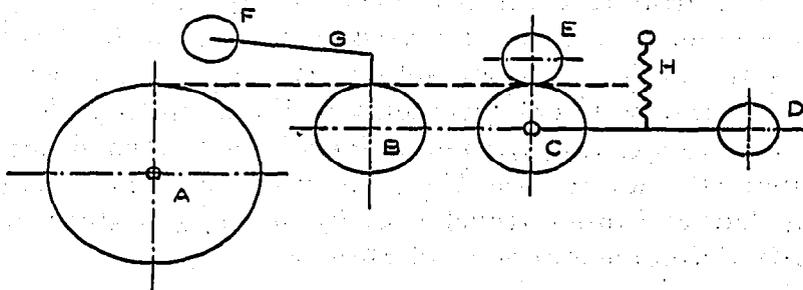


Fig. 2. Impulsgeber. A = Ablaufrolle; B = Kontakttisch; C = Gummiandruckrolle; D = Lagerung des Hebels zur Andruckrolle; E = Antriebswelle; F = Lagerung der Kontaktfedern; G = Kontaktfedern; H = Zugfeder zu Andruckrolle; --- = Papierstreifen.

von ca. 500,000 auf 20,000 Ω herabgesetzt, da Graphit ein guter elektrischer Leiter ist. Die Federn stehen mit einem elektronischen Kaltkathoden-Relais in Verbindung und durch die radikale Widerstandsänderung wird dieses erregt.

(2) Schaltgerät und automatischer Bereichsumschalter

Der Recorder wird mit 2 Mikroschaltern ausgerüstet, von denen einer bei 15–30 %, der andere bei 95 % des Skalenendwerts Kontakt gibt. Die Schaltung (Fig. 3) erlaubt 3 Funktionen: 1. Vollautomatische Bereichsumschaltung. 2. Programmgesteuerte Bereichsumschaltung. 3. Handbetrieb. Die auf dem Schaltschema dargestellte Funktion entspricht der vollautomatischen Umschaltung. Der 15–30 % Mikro-

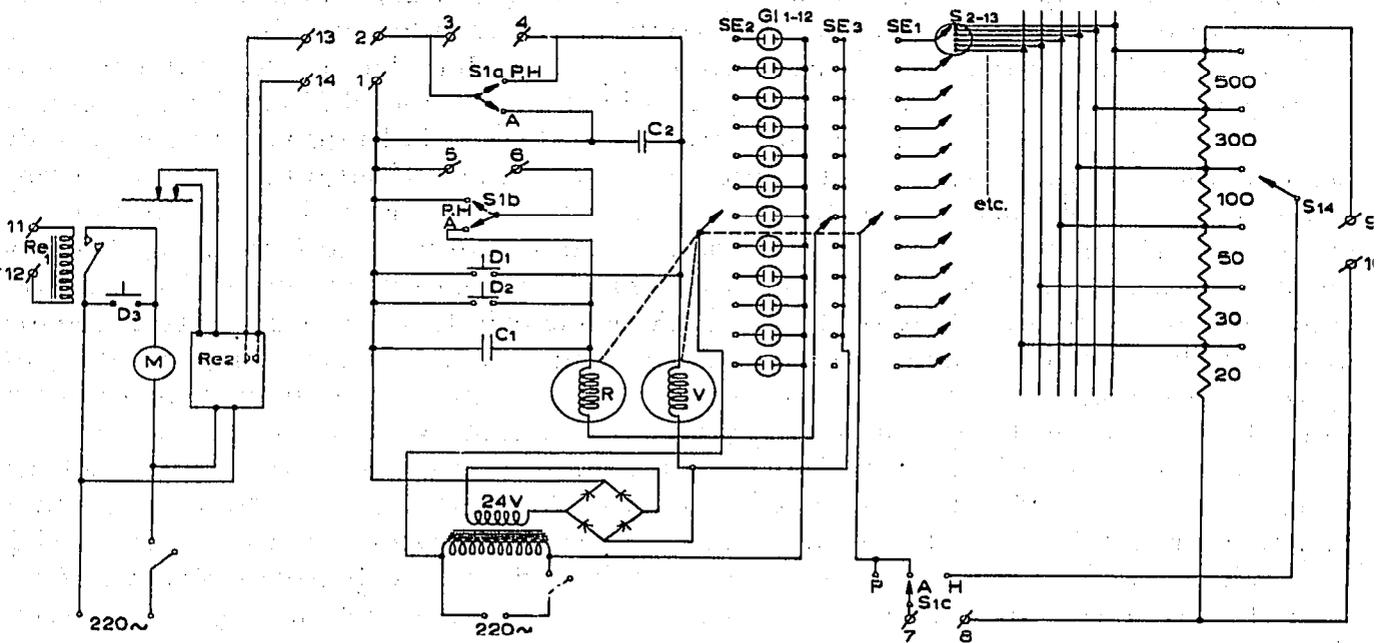


Fig. 3. Schaltung.

V	=	Schrittschaltwerk vorwärts	D ₁₋₃	=	Druckknopf, normal offen
R	=	Schrittschaltwerk rückwärts	C _{1,2}	=	Papierkondensator 1 μ F, 250 V
Re ₁	=	Relais 12 V =	Gl ₁₋₁₂	=	Signalglimmlampen
Re ₂	=	Kaltkathodenrelais	SE ₁₋₃	=	Schalterebenen für Schrittschaltwähler 1 \times 12 Kontakte
S ₁	=	Schalter 4 \times 3 Kontakte	M	=	Antriebmotor
S ₂₋₁₃	=	Schalter 1 \times 6 Kontakte	P, A, H	=	Programm, Automatik, Hand
S ₁₄	=	Schalter 1 \times 6 Kontakte			

Anschlüsse: 1, 2: Verbindung mit Impulsgeber
 3, 4: Verbindung mit Mikroschalter 95 %
 5, 6: Verbindung mit Mikroschalter 10–30 %
 7, 8: Recorder
 9, 10: Detektorausgang
 11, 12: Startspannung 12 V
 13, 14: Verbindung mit Programmgerät

schalter liegt an den Klemmen 5 und 6, der 95 % Mikroschalter an den Klemmen 3 und 4. Bei Betätigung dieser Schalter wird entweder das vorwärtsschaltende Schrittschaltrelais V oder das rückwärtsschaltende Relais R betätigt. Als Schrittschaltrelais nahmen wir 2 Kuhnke Schrittschaltrelais Type Sch B 50–25°; 24 V–51 W–40 % Einschaltdauer, der Firma H. Kuhnke, Malente/Holstein, Bundesrepublik Deutsch-

land*, die aus je einem Drehmagneten mit Ratsche bestehen und auf deren Achse ein 12-Stufen Präzisionsdrehschalter (Contraves, Zürich), montiert wurde. Bei Erregung dreht sich die Achse des Drehmagneten um 30° vorwärts und schaltet dabei den 12-Stufenschalter über die Ratsche um jeweils eine Stufe vorwärts. Am Ende der Schalterachse befindet sich ein zweites Schrittschaltrelais zur Rückwärtschaltung. Ausser der Schalterebene für die Bereichsumschaltung, befinden sich noch zwei weitere Schalterebenen auf der Achse, von denen die eine die Glimmlampen zur Markierung der Schaltstufe einzuschalten gestattet, während die zweite zur Unterbrechung der Relaiszuleitung des Relais R in der Anfangsstellung dient. Diese Unterbrechung ist notwendig, da der Stufenschalter vor der Anfangsstellung einen Anschlag besitzt und ein Ansprechen des Relais R in der Anfangsstellung zu starke mechanische Kräfte auf die Ratsche der blockierten Schalterachse ausüben würde.

An den Kontakten des 12-Stufenschalters befindet sich je der Abgriff eines kleinen 6-Stufen Radioschalters. Jeder Kontakt des Radioschalters ist mit einem passenden Abgriff des Spannungsteilers zur Bereichsumschaltung verbunden. Damit besteht die Möglichkeit, auf die aufeinanderfolgenden Kontakte des 12-Stufenschalters einen beliebigen der 6 Bereiche zu schalten. In der Stellung Vollautomatik werden die Bereiche 2, 4, 10, 20, 40, 100 mV der Reihe nach auf die Kontakte des 12-Stufenschalters gelegt. Das Chromatogramm beginnt in der Grundstellung 2 mV. Wenn der Recorderausschlag 95 % von 2 mV erreicht hat, schaltet der entsprechende Mikroschalter auf den nächst höheren Bereich um. Geht der Ausschlag wieder auf 15–30 % zurück, wird der entsprechende Mikroschalter den nächst niedrigeren Bereich einschalten, bis schliesslich die Ausgangsstellung wieder erreicht ist.

Die zahlreichen Schaltunterbrüche der vollautomatischen Bereichsumschaltung machen — wie erwähnt — eine quantitative Auswertung des Chromatogramms meistens unmöglich. Man hat es nun bei dem beschriebenen Gerät in der Hand, sich mit weniger als 6 Umschaltstufen zu begnügen, indem man beispielsweise nur zwei oder drei Bereiche auf den Stufenschalter schaltet und damit ein übersichtlicheres Chromatogramm erhält.

In der Stellung "Programm" des Schalters S 1 werden die Klemmen 3 und 4, 5 und 6 und damit die Mikroschalter kurzgeschlossen und die Klemmen 1 und 2 geöffnet. Die Klemmen 1 und 2 werden mit den normal offenen Klemmen 13 und 14 des Impulsgebers verbunden. Wenn diese Kontakte geschlossen sind, wird das Schrittschaltrelais V um eine Stufe vorwärts geschaltet. Das Relais R ist dabei ausser Betrieb. Je nachdem welche Bereiche auf die aufeinanderfolgenden Kontakte des 12-Stufenschalters geschaltet werden, kann für jeden Peak der geeignetste Bereich gewählt werden.

Zur Aufstellung eines Chromatographierprogramms wird zunächst ein vollautomatisches Chromatogramm hergestellt (Fig. 4). Aus diesem Chromatogramm ergeben sich die günstigsten Bereiche und die genauen Umschaltzeiten der Bereiche. Längs des Diagrammstreifens mit dem Chromatogramm wird der 10 mm Papierstreifen gelegt und der Nullpunkt mit Farbstift markiert. An den geeigneten Umschaltstellen werden die Bleistiftmarkierungen angebracht. Nach dem Einspannen des Papierstreifens wird die Nullmarkierung unter die Abtastspitzen gelegt. Zugleich mit der Injektion der Probe wird ein Fusspedal am Chromatographen betätigt, das

* Die Relais wurden so geändert, dass die Ratschen im Ruhezustand ausgeklinkt sind, jedoch sind auch fertige, vorwärts- und rückwärtsschaltende Relais erhältlich.

über zwei Relais auf dem Diagrammpapier eine Markierung macht (Startpunkt) und den Papiervorschub des Recorders einschaltet. Gleichzeitig wird das Relais Re 1 des Impulsgebers erregt und der Synchronmotor eingeschaltet, wobei der Ablauf des Impulsgeberstreifens beginnt. Durch diese Kombination können die Umschaltungen zeitlich sehr exakt vorgenommen werden (Fig. 5).

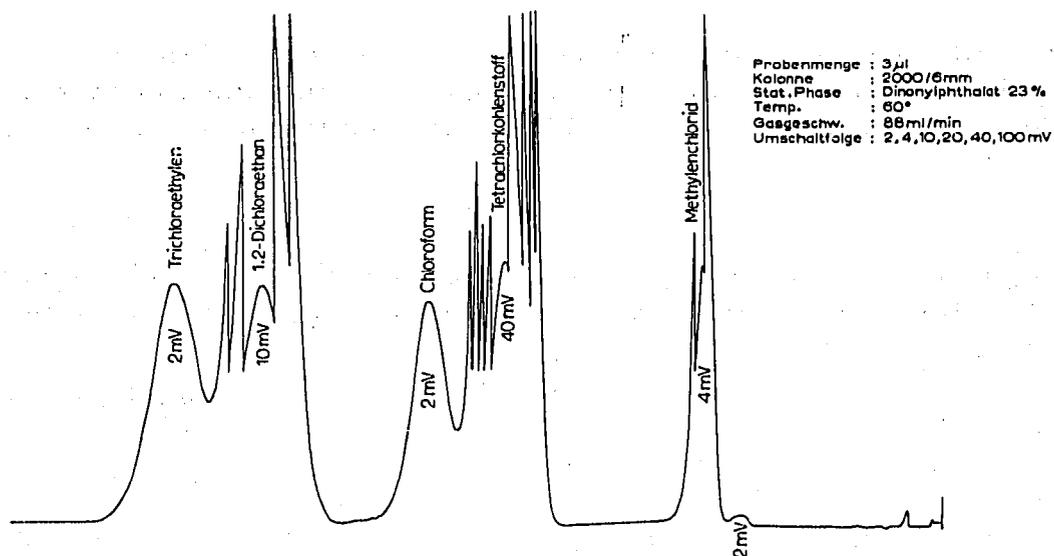


Fig. 4. Vollautomatische Umschaltung der Bereiche.

Ausser für gaschromatographische Serienanalysen eignet sich die beschriebene Programmsteuerung besonders auch für die präparative Gaschromatographie, bei welcher die anfallenden Fraktionen in einem Durchgang oft zu klein sind, sodass mehrfache Probeneingaben nötig werden.

Es versteht sich von selbst, dass das Programmsteuergerät auch für andere Programme als in der Gaschromatographie üblich verwendet werden kann.

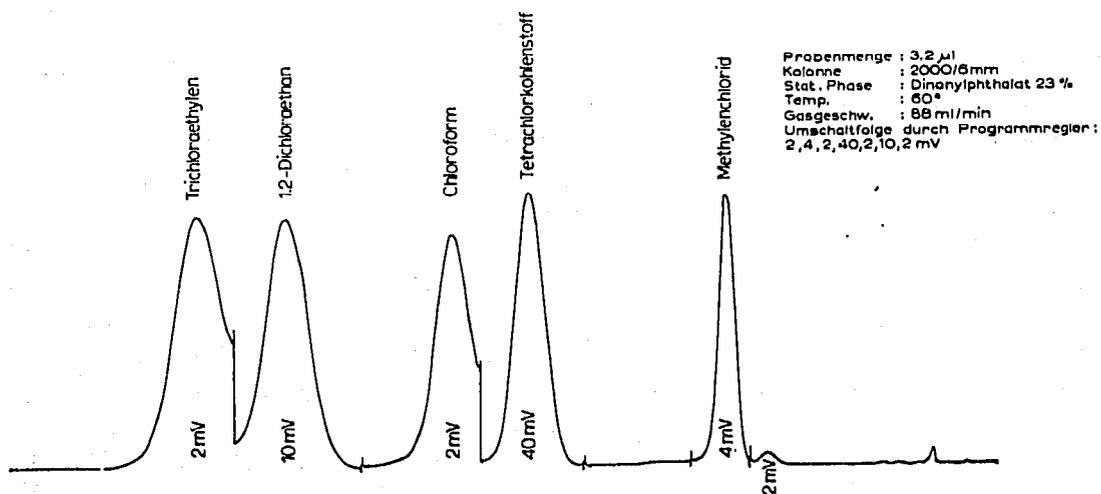


Fig. 5. Umschaltung der Bereiche nach vorbestimmtem Programm.

DANK

Der Direktion der Ciba danke ich für die Erlaubnis zur Veröffentlichung dieser Arbeit. Ebenso sei die Mitarbeit der Herren G. GRASS und P. SPRÜNGLI aus meinem Laboratorium mit Dank erwähnt.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein einfaches Gerät für die Gaschromatographie beschrieben, mit welchem die Recorderbereiche bei der Aufnahme von Chromatogrammen entweder vollautomatisch oder nach einem beliebig einstellbaren Programm eingeschaltet werden können.

SUMMARY

A simple apparatus for use in gas chromatography is described. The apparatus can be adjusted so that the recorder range is governed completely automatically or so that it can be programmed as desired.

J. Chromatog., 9 (1962) 405-410