

## VORRICHTUNG ZUR AUTOMATISCHEN PRÄPARATIVEN GASCHROMATOGRAPHIE

HELMUT ABEGG

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

(Eingegangen den 6. April 1966)

Es sind heute eine Anzahl Apparate im Handel erhältlich, mit welchen präparative Gaschromatographie vollautomatisch betrieben werden kann. Ausser einer automatischen Injektionsvorrichtung enthalten diese Geräte noch Vorrichtungen zum selbsttätigen Wechsel der Sammelfallen und wohl auch zur Unterdrückung gewisser Fraktionen, die man nicht aufzufangen wünscht. Fast allen Geräten gemeinsam ist die vom Recorder gesteuerte Umschaltung der Fallen. Im allgemeinen wird ein verstellbarer Mikroschalter verwendet, der je nach Einstellung bei bestimmten Recorderausschlägen einen Impuls auf das Fallenwechsellsystem gibt. Beim Ansteigen eines Peaks wird die gewählte Falle eingeschaltet, während nach dem Abklingen eine Sammelfalle für alle nicht gewünschten Fraktionen eingesetzt wird. Der Nachteil dieser Einrichtung ist die für alle Peaks gleiche Einstellung des Mikroschalters. Bei vollständiger Trennung aller Komponenten spielt das keine Rolle, bei überlappenden Peaks ist eine solche Automatik jedoch unbrauchbar.

Um die beschriebenen Nachteile der gewöhnlichen Fallenwechsellmethode zu vermeiden, hat HUPF<sup>1</sup> eine individuell für jeden Peak einstellbare Steuervorrichtung entwickelt, die zwar eine vollständige Lösung des Problems darzustellen scheint, aber ziemlich aufwendig ist.

Ausgehend von dem von uns entwickelten Programmgeber<sup>2</sup> haben wir ein System entwickelt, das auf sehr einfache Weise die automatische Injektion wie auch den individuell gesteuerten Fallenwechsel auszuführen erlaubt. Die einzige Vorbedingung hierzu besteht in der Konstanz der Retentionszeit über die vorgesehene Arbeitszeit.

Als präparativer Gaschromatograph stand uns ein Beckman Megachrom zur Verfügung. Zunächst haben wir einige grundsätzliche Änderungen am System der Apparatur vorgenommen: Das Gas-Rezirkulationssystem wurde ausser Betrieb gesetzt und als Trägergas Wasserstoff verwendet. Wasserstoff lässt sich im Megachrom gefahrlos gebrauchen, da der Kolonnenofen keine gefährlichen Räume besitzt, in denen sich eine Wasserstoffatmosphäre aufbauen kann. Auch besteht keine Zündmöglichkeit, da die Kolonnenheizung separat im Heizblock untergebracht ist. Die im Megachrom verwendete Parallelschaltung der Kolonnen gaben wir zugunsten einer Serienschaltung nach dem Vorschlag von VERZELE *et al.*<sup>3</sup> auf.

Die automatische Injektion arbeitet nach dem Prinzip von HEILBRONNER, KOVÁTS UND SIMON<sup>4</sup>. Das Innere des mit einem Kühlmantel versehenen Vorratsbehälters 6 aus Glas wird durch das Septum 5 mit einer Injektionsspritze gefüllt. Kurz vor dem Auslauf des Innenrohrs ist eine Glasfritte P-O eingeschmolzen. Die

Injektionsnadel 7 befindet sich dauernd im Septum der Einspritzstelle 8 des Mega-chrom. Das Nadelventil 4 wird soweit geöffnet, dass immer ein schwacher Gasstrom rückwärts durch die Flüssigkeit perlt. Bei leicht flüchtigen Gemischen muss daher der Vorratsbehälter über den Kühlmantel gekühlt werden. Durch einen zeitlich einstellbaren elektrischen Impuls wird das Magnetventil 1 geöffnet und ein Teil des

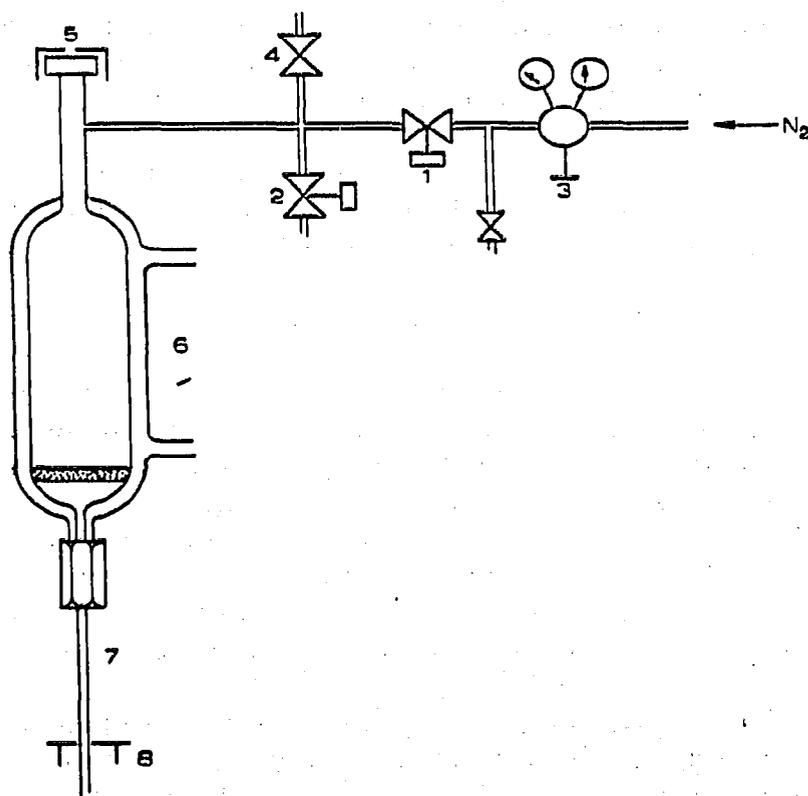


Fig. 1. Pneumatisches Schema der automatischen Injektionsvorrichtung.  $N_2$  und 1-8, siehe Text.

Gemischs durch den am Reduzierventil 3 eingestellten Stickstoffdruck durch die Nadel 7 injiziert. Die Injektionsmenge hängt von der Zeit, von der Druckdifferenz zwischen Stickstoff- und Kolonnendruck, von der Viskosität des Gemisches und von der Länge und der lichten Weite der Nadel 7 ab. Zur Beendigung der Injektion wird das Magnetventil 1 geschlossen und das Magnetventil 2 kurz geöffnet. Durch die Druckentlastung im Vorratsgefäß 6 wird die Injektion schlagartig unterbrochen. Wenn man dafür sorgt, dass zwischen dem Reduzierventil 3 und dem normalerweise geschlossenen Magnetventil 1 immer etwas Gas entweichen kann, sodass sich kein höherer Gasdruck als eingestellt aufbauen kann, ist die Reproduzierbarkeit der Injektionsmenge  $\pm 1\%$ . Dieser gute Wert, wie auch die gute Konstanz von Temperatur und Kolonneneingangsdruck verhalten uns zu konstanten Retentionszeiten und Peakformen.

Im Vorversuch zeigte die Gasdruckregelung und der Temperaturregler für den Kolonnenofen eine ausgezeichnete Konstanz, sodass nach einer 8 stündigen Gleichgewichtseinstellung (z.B. über Nacht) in weiteren 24 Stunden keine weitere Änderung der Retentionszeit auftrat.

Die Programmierung erfolgt, wie früher beschrieben, auf einem mit Bleistift-

strichen versehenen Papier. Hierzu gingen wir folgendermassen vor: Nach der Gleichgewichtseinstellung liessen wir ein Probechromatogramm mit der gleichen Injektionsmenge, wie sie später automatisch angewendet werden sollte laufen. Der Nullpunkt auf dem Recorder befand sich dabei etwa 1 cm vom Papiernullpunkt eingerückt. Auf diesem 1 cm breiten Rand markierten wir die Einspritzung und den Fallenwechsel rechtwinklig zur Laufrichtung des Papiers mit kräftigen Stichen eines Bleistifts HB über die ganze Breite des Rands. Anschliessend schnitten wir den Papierstreifen ab und klebten die Enden zusammen, sodass ein endloses Band entstand. Dieses Band setzten wir in den Programmgeber ein. Das Band wird in der gleichen Art bewegt, wie es bei Tonbandgeräten üblich ist.

Dabei hängt es über eine feste Messingrolle, über welcher sich zwei vorne abgerundete, federnde Kontaktnadeln befinden. Die Nadeln werden auf das Papier leicht angedrückt. Wenn beim Durchlaufen des Bands ein Bleistiftstrich erscheint, spricht ein elektronisches Kaltkathodenrelais an.

Die Steuerung der Funktionen mit Programmimpulsen erfolgt auf folgende Weise (Fig. 2 und 3):

Die auf dem Programmstreifen markierten Bleistiftstriche lassen bei gleichzeitiger Berührung durch beide Abtastnadeln das Kaltkathodenrelais  $R_1$  ansprechen. Für den Fallenwechsel muss der Bleistiftstrich eine Dicke entsprechend ca. 1.5 bis 3 Sekunden Kontaktdauer haben. Für die Injektion benötigen wir einen Strich von ca. 7 bis 9 sec Dicke. Nach dem Ansprechen des Relais  $R_1$  wird Kontakt  $K_{1A}$  geschlossen und die drehbare Fallenwechseinheit betätigt. Das auf ca. 1 sec Ansprechverzögerung fest eingestellte Verzögerungsrelais  $R_2$  enthält über Kontakt  $K_{1B}$  Strom und öffnet den Kontakt  $K_{2A}$  nach der Verzögerungszeit. Damit ist der Fallenwechsel beendet.

Bei jedem Fallenwechsel beginnt auch das auf 5 sec eingestellte Verzögerungsrelais  $R_3$  abzulaufen. Es kommt jedoch zu keiner Schaltung, solange der Bleistiftstrich weniger als 5 sec dick ist. Beträgt seine Dicke mehr als 5 sec, schaltet das Relais  $R_3$ , wodurch nach ca. 0.2 sec das Verzögerungsrelais  $R_4$  über Kontakte  $K_3$  und  $K_5$  Strom erhält. Das Relais  $R_3$  darf nun abfallen, da das Relais  $R_4$  über die Kontakte  $K_5$  und  $K_{4A}$  mit Strom versorgt wird. Gleichzeitig mit dem Relais  $R_4$  werden das Magnetventil  $V_1$  ( $N_2$  Druck auf Injektor) und das auf die Injektionszeit eingestellte Verzögerungsrelais  $R_5$  eingeschaltet.  $R_5$  öffnet nach Ablauf der eingestellten Injektionszeit Kontakt  $K_5$ . Verzögerungsrelais  $R_6$  ist auf 1 sec eingestellt. Während der Injektionsperiode befindet es sich im abgelaufenen Zustand, wobei Kontakt  $K_6$  geschlossen ist. Das im stromlosen Zustand offene Magnetventil  $V_2$  (Entlüftung des Injektors) ist dabei geschlossen.

Nach Ablauf von  $R_5$  wird zwar  $K_5$  geöffnet, jedoch bewirkt die Abfallverzögerung von 0.2 sec bei  $R_4$  dass  $K_5$  geöffnet bleibt bis  $R_6$  in die stromlose Ausgangstellung zurückgefallen ist. Danach sind  $R_4$  und  $R_5$  stromlos,  $K_5$  geschlossen und  $R_6$  wieder unter Strom. Nach 1 sec Laufzeit schliesst  $R_6$  wieder den Kontakt  $K_6$ . Während dieser Sekunde ist somit Ventil  $V_2$  geöffnet und der Vorratsbehälter belüftet. Die Injektion wird schlagartig durch den Rückdruck der Kolonne unterbrochen. Anschliessend baut sich bei geschlossenem Ventil  $V_2$  wieder der Kolonnendruck abzüglich des hydrostatischen Drucks im Vorratsbehälter auf. Wie oben beschrieben, sorgt ein kleiner Rückstrom von Trägergas durch den Vorratsbehälter und das Nadelventil  $V_3$  dafür, dass nach der Injektion kein Gemisch mehr in die Kolonne gelangt.

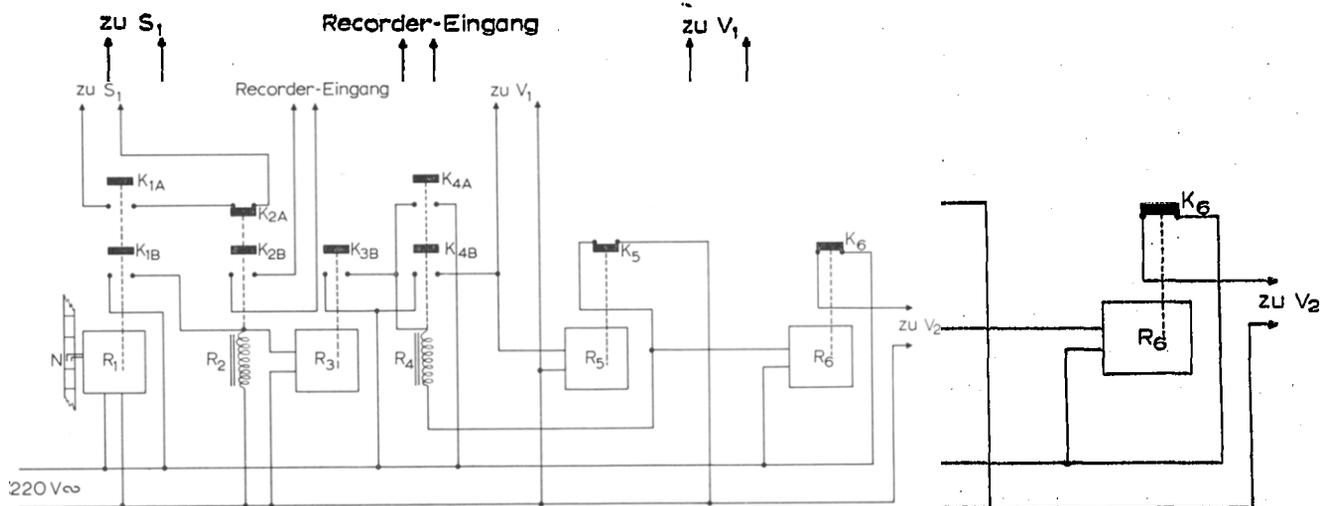


Fig. 2. Elektrisches Schema der Automatik von Injektion und Fallenwechsel.  $R_1$  = Kaltkathodenrelais "Elesta" Type KS (Cerberus A.G., Männedorf—ZH, Schweiz);  $R_2, R_4$  = Verzögerungsrelais Type RB (Sprecher u. Schuh A.G., Aarau, Schweiz),  $R_2 = 1$  sec,  $R_4 = 0.2-0.5$  sec.;  $R_3, R_5$  = Verzögerungsrelais, variabel 0-15 sec, Type 603/1201 (Sté Industrielle de Sonceboz, Sonceboz—Suisse),  $R_3$  eingestellt auf 5 sec;  $R_6$  = dito, variabel 0-6 sec, eingestellt auf 1 sec;  $S_1$  = Kontakt für Fallenwechsel;  $V_1$  = Magnetventil, stromlos geschlossen;  $V_2$  = Magnetventil, stromlos offen;  $N$  = Abtastnadeln;  $K_{1A}, K_{2A}$  usw., siehe Text. Die eingezeichneten Kontaktstellungen entsprechen dem Zustand zwischen den Markierungen auf dem Programmstreifen.

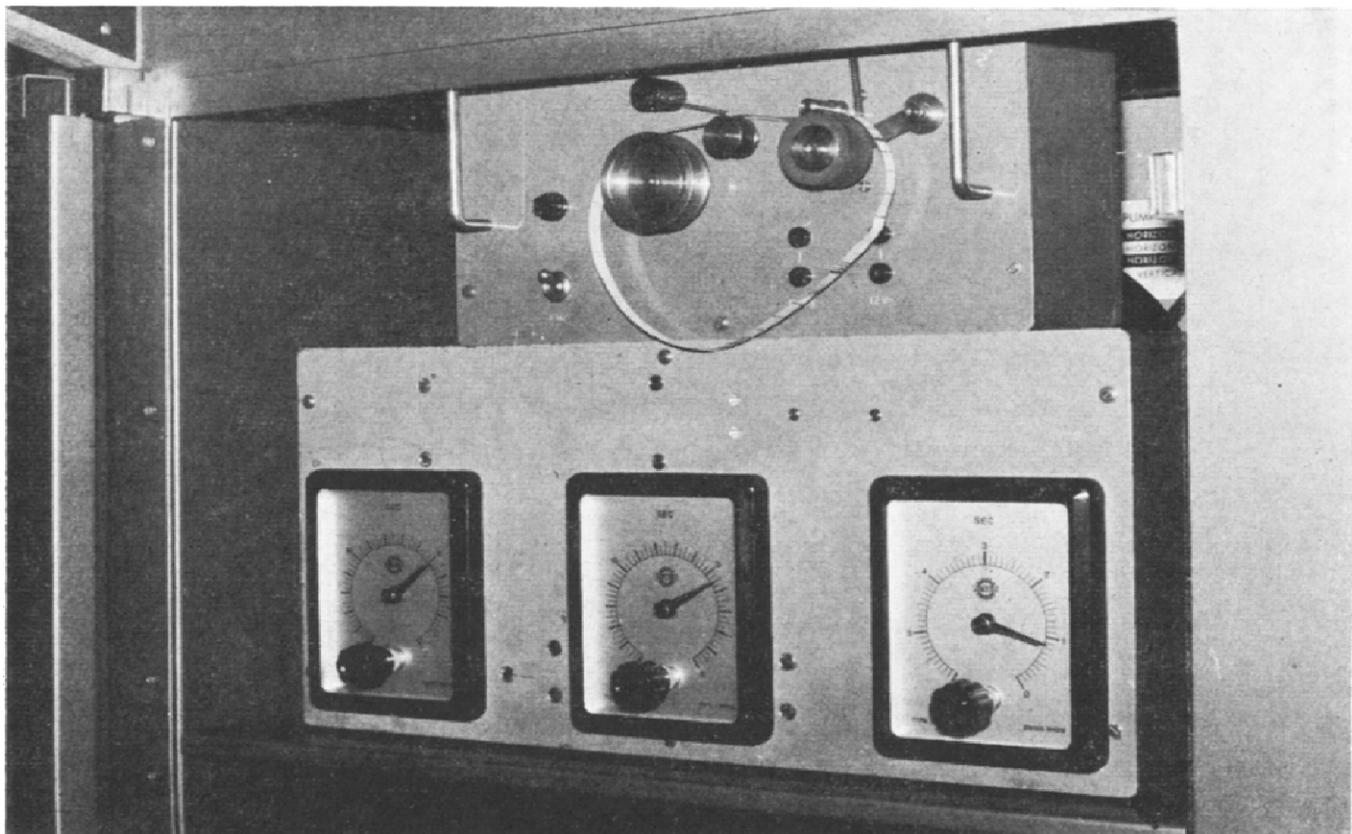


Fig. 3. Programmregler und Relais, eingebaut im Megachrom.

Der Kontakt  $K_{2B}$  schliesst bei jedem Ansprechen des Relais  $R_2$  den Recordereingang kurz. Dabei entsteht auf dem Recorderpapier eine Marke, die die Genauigkeit der Schaltungen über längere Zeit zu überwachen erlaubt. Korrekter wäre hier eine separate, elektrisch betriebene Randfeder ("event marker").

Damit nach Ablauf des Chromatogramms immer die richtige Falle geöffnet ist, können Blindmarkierungen zwischen den Peaks eingefügt werden. Es besteht auch die Möglichkeit, das Papierband doppelspurig zu markieren und mit 2 Nadelpaaren und 2 Kaltkathodenrelais abzutasten und so mit je einem Kreis für Injektion und Fallenwechsel zu arbeiten. Doch arbeitet auch die beschriebene Anordnung sehr zuverlässig.

Zu bemerken wäre noch, dass die benutzten Verzögerungsrelais  $R_3$ ,  $R_5$  und  $R_6$  elektromechanisch arbeiten und mit Synchronmotoren ausgerüstet sind. Die beliebig einstellbaren Zeiten sind somit sehr gut reproduzierbar. Diese Relais verzögern je nach der Wahl der Schaltkontakte die sekundäre Ein- oder Ausschaltung. Der Abfall erfolgt in etwa 0.1 sec.  $R_2$  und  $R_4$  sind Relais, deren Verzögerungszeit durch ein RC Glied bestimmt ist. Die Zeiten sind damit weniger genau und schliessen sowohl eine Ansprech-, wie auch eine Abfallverzögerung ein.

Der Megachrom besitzt eine Fallenumschaltung, die auf einen Stromimpuls jeweils die nächste Falle auf den Kolonnenausgang schaltet. Einige kommerzielle Geräte schalten jedoch die Falle durch Öffnen eines Magnetventils am Ausgang der Falle ein, während der Kolonnenausgang dauernd mit dem Eingang sämtlicher Fallen in Verbindung steht. Auch bei diesen Systemen ist die Programmierung verwendbar, wenn man ein endloses Schrittschaltwerk verwendet und die Magnetventile der Fallen nach Wahl auf dessen Kontakte schaltet.

Zur Prüfung des Systems wurden 20 ml eines gleichteiligen Gemisches von *cis*- und *trans*-Dekalin eingesetzt. Die Chromatographierbedingungen waren folgende:

Kolonnen: 14.4 m ( $8 \times 1.8$  m in Serie), Durchmesser 16 mm, rostfreier Stahl

Füllung: 17 Gew. % Silikonharz SE30 auf Chromosorb A 20/30 mesh

Temperaturen: Verdampfer, 280°; Kolonne, 187°

Drücke: Injektionsdruck, 1.6 kg/cm<sup>2</sup>; Kolonneneingangsdruck, 1.4 kg/cm<sup>2</sup>; Kolonnenausgangsdruck, 0.12 kg/cm<sup>2</sup>

Trägergas: Wasserstoff 1010 ml/min

Probenmenge: 0.2 ml/Injektion

Injektionszeit: 9.5 sec

Anzahl der Injektionen: 9

Retentionszeiten *trans*-Dekalin: 12.2 Min., *cis*-Dekalin: 14.4 Min.

Wir programmierten die Trennung so, dass trotz der leicht überlappenden Peaks nur die reinen Anteile der Fraktionen aufgefangen wurden. Die Schaltzeiten waren sehr konstant.

Die Reinheit der Fraktionen betrug: *cis*-Dekalin 99.93 %, *trans*-Dekalin 100 %.

Ein über Nacht laufender Versuch zur Trennung der isomeren Trimethylhexanole ergab bei 400 Schaltungen eine ungewöhnliche Reproduzierbarkeit der Injektionen und Fallenwechsel.

Die Bandschleife liessen wir frei herunterhängen. Wenn das Programm kurz ist, können auch mehrere Programme hintereinander markiert werden, da das endlose Band eine bestimmte Mindestlänge nicht unterschreiten darf. Sind nur Komponenten mit langen Retentionszeiten anwesend, so kann die Arbeitszeit durch Ineinanderschachteln des Programms verkürzt werden.

## DANK

Der Direktion der CIBA, Basel, danke ich für die Erlaubnis zur Veröffentlichung dieser Arbeit. Ebenso sei die Mitarbeit der Herren G. GRASS und G. DREIER aus meinem Laboratorium mit Dank erwähnt.

## ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine automatische Vorrichtung für die präparative Gaschromatographie beschrieben, mit welcher die repetierende Injektion und der Sammelfallenwechsel nach einem Programm gesteuert wird. Dadurch ist es möglich, den Fallenwechsel an beliebig wählbaren Punkten der Elutionskurve vorzunehmen und so zu möglichst reinen Fraktionen zu gelangen.

## SUMMARY

An automatic apparatus for preparative gas chromatography is described. A repetitive injector and collection trap exchanger are incorporated and can be operated according to a programme. In this way, it is possible to exchange the trap at suitably selected points of the elution curve and thus obtain fractions that are as pure as possible.

## LITERATUR

- 1 K. P. HUPE, *J. Gas Chromatog.*, 3 (1965) 92.
- 2 H. ABEGG, *J. Chromatog.*, 9 (1962) 405.
- 3 M. VERZELE, J. BOUCHE, A. DE BRUYNE UND M. VERSTAPPE, *J. Chromatog.*, 18 (1965) 253.
- 4 E. HEILBRONNER, E. KOVÁTS UND W. SIMON, *Helv. Chim. Acta*, 40 (1957) 2410.

*J. Chromatog.*, 25 (1966) 198-203