

VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN GAS-CHROMATOGRAPHISCHEN ANALYSE UNTER ANWENDUNG DER PHASENMODULATION

D. OBST

Akademie-Werkstätten für Forschungsbedarf, Rudower Chaussee 6, 1199 Berlin-Adlersdorf (D.D.R.)
(Eingegangen den 8. Juni 1967; modifiziert den 17. Oktober 1967)

Die Gas-Chromatographie hat sich als Analysenmethode im Labor allgemein durchgesetzt. In der überwiegenden Zahl der Fälle wird die sog. Elutionstechnik angewandt, d.h. in den Trägergasstrom vor der Trennsäule wird eine Probe des zu untersuchenden Gemisches eingebracht und am Ausgang der Trennsäule werden die austretenden Gemischkomponenten als sog. Chromatogramm aufgenommen.

Nach demselben Verfahren arbeiten die meisten bisher bekannt gewordenen gas-chromatographischen Prozesskontroll- und -regelgeräte. Immer muss diesen Geräten in bestimmten Zeitabständen eine Probe zugeführt werden, die anschliessend analysiert wird. Der Regler arbeitet also tastend. Man versucht, die Tastfolgezeit so klein wie möglich zu machen. Bei dem Gas-Chromatographen wird die Tastfolgezeit durch langsam laufende Komponenten bestimmt, auch wenn für eine Regelung nur schnell durch die Säule laufende Komponenten gebraucht werden.

Es gibt andere als die angeführten Möglichkeiten, die gas-chromatographische Trennsäule zur Konzentrationsmessung von Gemischen einzusetzen. Jede Komponente braucht eine ganz bestimmte, der Komponente zugeordnete Zeit zum Durchlaufen der Trennsäule. Gibt man nun das Probengemisch nicht einmalig impulsförmig, sondern dauernd mit zeitlich sinusförmig variierte Menge auf den Trennsäulen Anfang, so erhält man am Ausgang der Trennsäule für jede Komponente des Gemisches eine Konzentrationsschwingung mit einer durch die Laufzeit in der Säule bestimmten Phasenverschiebung. Das gesamte Signal setzt sich additiv aus den einzelnen Schwingungen zusammen.

Die mathematischen Beziehungen ergeben sich über das Faltungsintegral¹⁻³. Die Impulsantwort der Trennsäule ist bekannt. Es ist dies für jede Komponente eine Glockenkurve, die man bei impulsförmiger Probeneingabe erhält. Bei zeitlich sinusförmiger Eingangsfunktion ist nun diese Sinusfunktion mit dem Ausdruck für die Glockenkurve $g(t)$ zu falten.

$$\varphi(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\tau) e^{j\Omega(t-\tau)} d\tau$$

mit:

$$g(t)_K = \frac{\alpha_{KK} c_K \sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} b_{HK}} e^{-4 \ln 2 \frac{(t - t_{RK})^2}{b_{HK}^2}}$$

wird:

$$\varphi(t) = \alpha_{KK} c_K e^{-\frac{\Omega^2 b_{HK}^2}{16 \ln 2}} e^{j\Omega(t - t_{RK})}$$

wobei gilt:

$\varphi(t)$ = Ausgangsfunktion der Trennsäule

$g(t)$ = Gewichtsfunktion (Impulsantwort) der Trennsäule

Ω = Kreisfrequenz der Probeneingabe

α_K = Empfindlichkeit des Detektors für die Komponente K (Signal/Substanzmengenstrom)

c_K = Konzentration der Komponente K in dem Probengemisch

b_{HK} = Halbwertsbreite des Berges der Komponente K

t_{RK} = Retentionszeit der Komponente K.

Man erhält am Detektor für jede Komponente K eine Schwingung mit der Aufgabefrequenz Ω , deren Phase um Ωt_{RK} gegenüber der Aufgabeschwingung verschoben ist, und deren Amplitude entsprechend:

$$e^{-\frac{(\Omega b_{HK})^2}{16 \ln 2}}$$

vom Produkt Ωb_{HK} abhängt (Fig. 1).

Die Zusammenfassung aller Einzelschwingungen, die ja nur unterschiedliche Phasen, aber gleiche Frequenz haben, ergibt eine einzige Schwingung bestimmter Phasenlage. Nun kann man bei einer Schwingung einer einzigen Frequenz nur die Amplitude und die Phase oder, was auf dasselbe hinausläuft, bei phasempfindlicher Gleichrichtung zwei voneinander unabhängige Amplituden bestimmen. Es können also mit einer solchen Messung nur zwei Komponentenkonzentrationen bestimmt werden.

REILLEY und Mitarbeiter⁴ haben formal zwei Möglichkeiten zur Analyse von Mehrkomponentengemischen nach diesem Verfahren angegeben. Bei der einen Möglichkeit sollen mehrere Detektoren nach unterschiedlichen Säulenlängen angeordnet werden. Jedem Detektor kann man wieder zwei Messwerte entnehmen. Durch geeignete lineare Kombination der Messwerte können $2n$ Konzentrationen bestimmt werden, wenn n Messstellen vorhanden sind. Das Verfahren arbeitet gut, solange die Konzentrationen im Eingangsgemisch sich nicht ändern. Sobald sich eine Komponentenkonzentration ändert, wird diese Änderung auch durch die Trennsäule laufen. Befindet sie sich zwischen zwei Messpunkten, so werden Schwingungsmesswerte kombiniert, die zum Teil zum Gemisch vor der Änderung, zum anderen Teil zum Gemisch nach der Änderung gehören. Man erhält somit für den Fall einer

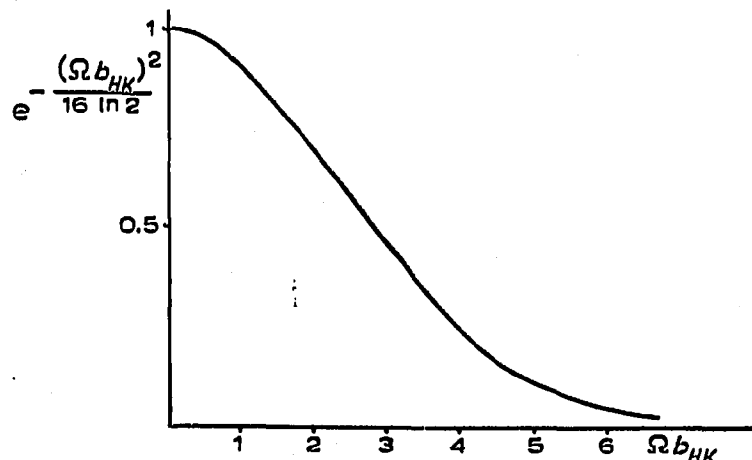


Fig. 1. Abhängigkeit der Amplitude einer Komponentenschwingung vom Produkt Frequenz \times Bergbreite.

Konzentrationsänderung völlig falsche Messergebnisse, für den Fall also, für den das Verfahren gedacht ist.

Bei der anderen Möglichkeit sollen am Eingang mehrere Frequenzen verwendet werden. Durch Frequenzselektion und phasenempfindliche Messung am Ausgang können wieder 2 n Komponenten bestimmt werden, wenn n Frequenzen verwendet werden. Das führt nicht zu den Fehlern des Verfahrens mit mehreren Messstellen, ist aber technisch sehr schwer zu realisieren.

Es werden bei der Flüssigkeitsanalyse bei impulsförmiger Probeneingabe Mengen in der Größenordnung von μl eingespritzt. Es gelingt schon bei einer einzigen Frequenz nur mit einem Kunstkniff eine sinusförmige Probeneingabe. Bei der Eingabe mit mehreren Frequenzen müssten mehrere Probengeber parallel geschaltet werden, was zu einer Überlastung der Trennsäule führen würde.

Eine Schwingung ist durch die drei Größen Amplitude, Frequenz und Phase vollständig bestimmt. Alle drei Größen werden auch in der Nachrichtentechnik zur Übertragung von Informationen herangezogen. Es gibt die bekannten Verfahren der Amplituden-, der Frequenz- und der Phasenwinkel- oder kurz Phasenmodulation. Hier geht es darum, die Amplituden der einzelnen Komponentenschwingungen zu messen, da sie proportional zu den gesuchten Komponentenkonzentrationen sind. Eine zusätzliche Modulation soll dazu dienen, die einzelnen Komponentenschwingungen gewissermassen zu kennzeichnen. Es gelingt dies durch eine Phasenmodulation, die am Detektor ein ganzes Frequenzspektrum liefert. Durch Aussieben einzelner Spektralfrequenzen und phasenempfindliche Amplitudenmessungen können die gewünschten Messwerte gewonnen werden.

Das gas-chromatographische Verfahren bietet durch seine Abhängigkeit von verschiedenen Parametern die Möglichkeit, die Probenschwingung zusätzlich zu modulieren. Die Schwingung jeder Probenkomponente erfährt beim Durchlaufen der Trennsäule eine Phasenverschiebung, die um so grösser ist, je grösser die Laufzeit der Komponente ist. Variiert man nun einen die Probengeschwindigkeit beeinflussenden Parameter, z.B. den Trägergasmengenstrom oder die Trennsäulentemperatur, sinusförmig, so findet eine periodische Änderung der durch die Trennsäule bewirkten Laufzeit der Komponentenschwingungen statt. Eine Änderung der Laufzeit ist aber gleichbedeutend mit einer Änderung des Phasenwinkels, d.h. einer Phasenmodulation⁵.

Man erhält damit am Detektor folgendes Signal:

$$G(t) = \sum_{K=1}^n \alpha_K c_K e^{-\frac{(\Omega b_{HK})^2}{16 \ln 2}} \sin [\Omega t - \Phi_{K0} - \Delta\Phi_K \cos \omega t]$$

Die Probeneinlassfrequenz Ω wird in der Theorie der Modulationsverfahren mit Trägerfrequenz bezeichnet. Φ_K ist die Phasenverschiebung der Schwingung der Komponente K , $\Delta\Phi_K$ der Phasenhub, d.h. die maximale Änderung von Φ_K . Gleichwertig zur Darstellung von $G(t)$ als Zeitfunktion ist die Spektraldarstellung:

$$G(t) = \sum_{K=1}^n \alpha_K c_K e^{-\frac{(\Omega b_{HK})^2}{16 \ln 2}} [I_0(\Delta\Phi_K) \sin (\Omega t - \Phi_K) \\ - I_1(\Delta\Phi_K) \{ \cos (\Omega t - \Phi_K + \omega t) + \cos (\Omega t - \Phi_K - \omega t) \} \\ - I_2(\Delta\Phi_K) \{ \sin (\Omega t - \Phi_K + 2\omega t) + \sin (\Omega t - \Phi_K - 2\omega t) \} \dots]$$

I_0, I_1 usw. sind die Besselfunktionen der Ordnung 0, 1 usw. Das am Detektor entnehmbare Gemisch von Schwingungen enthält also die Trägerfrequenz Ω und Seitenfrequenzen $\Omega \pm \omega, \Omega \pm 2\omega$ usw. Sowohl die Trägerschwingung als auch die Seitenschwingungen enthalten Anteile von allen Komponenten. Das sieht man aus dem hinter dem Summenzeichen stehenden Faktor, der für jede Komponente ein anderer ist. In diesem Faktor ist die Konzentration der Komponente, die Detektorempfindlichkeit und auch die Dämpfung durch die Trennsäule enthalten. Bei der Trägerfrequenz und jeder Seitenfrequenz lassen sich je zwei voneinander unabhängige Größen finden, welche Summen der mit konstanten Faktoren behafteten Komponentenkonzentrationen darstellen. Die Faktoren sind durch die Versuchsbedingungen gegeben.

Das durch die Phasenmodulation entstehende Spektrum weist eine Eigenschaft auf, die zur Anpassung eines mit dieser Modulation arbeitenden Gerätes an einen speziellen Prozess genutzt werden kann und zu apparativen Vereinfachungen führt. Jede Spektralfrequenzamplitude ist mit der zugehörigen Besselfunktion multipliziert. Die Besselfunktionen sind abhängig vom Phasenhub, der durch die Amplitude der Variation des zur Modulation benutzten Parameters bestimmt wird. Da aber z.B. der Trägergasmengenstrom als gewählter Parameter in gleichem prozentualen Masse auf die Phasenverschiebungen aller Komponenten des Gemisches einwirkt, werden sich für die einzelnen Komponenten, die ja unterschiedliche Retentionszeiten und damit unterschiedliche Phasenverschiebungen aufweisen, auch unterschiedliche Phasenhübe ergeben. Die Besselfunktionen weisen in Abhängigkeit von Phasenhub Nulldurchgänge auf. Man kann also durch Einstellen eines ganz bestimmten Phasenhubs für eine Komponente z.B. aus der Trägerwelle den Anteil dieser Komponente ausschalten. Das führt zum Beispiel beim Vorhandensein von drei Komponenten dann zu einer apparativen Vereinfachung in der Auswertung, wenn von diesen drei Komponenten nur zwei ausgewertet werden müssen. Die Einstellung kann dann so erfolgen, dass die Besselfunktion I_0 für die nicht benötigte Komponente verschwindet. Es braucht dann nur die Trägerfrequenz für die zwei benötigten Komponenten ausgewertet zu werden, während auf eine Erfassung von Seitenfrequenzen verzichtet werden kann.

Der eben beschriebene Fall ist in der Praxis häufiger, als es auf den ersten Blick scheinen mag. Durch richtige Wahl der Trägerfrequenz kann bereits eine Vorsiebung der Komponenten vorgenommen werden. Komponenten mit in einem normalen Chromatogramm grossen Bergbreiten erfahren in der Trennsäule gegenüber solchen mit kleinen Bergbreiten eine starke Dämpfung. Soll ihre Konzentration nicht gemessen werden, so kann für sie die Dämpfung so gross gemacht werden, dass diese Komponenten die Messung der Konzentrationen der anderen Komponenten nicht beeinflussen. Für die übrigbleibenden schnellaufenden Komponenten mit kleiner Bergbreite kann dann die Messung wie beschrieben erfolgen.

Die experimentellen Arbeiten hatten zum Ziel, neben der Aufnahme des Frequenzganges der Trennsäule nachzuweisen, dass tatsächlich durch Beeinflussung eines Parameters, der die Laufzeit der Komponenten durch die Trennsäule bestimmt, am Detektor ein Frequenzspektrum erhalten werden kann, das demjenigen gleicht, das aus der Phasenmodulation in der Nachrichtentechnik bekannt ist. Dazu war es notwendig, die Trägerfrequenzamplitude in Abhängigkeit vom Phasenhub aufzunehmen. Die Abhängigkeit ist durch die Besselfunktion I_0 theoretisch vorbestimmt.

Als wirksamer Parameter sollte der Trägergasmengenstrom variiert werden. Das geschah mit einem sogenannten Wellengenerator. Das ist ein Zylinder-Kolbensystem, welches in die Zuleitung zur Trennsäule eingeschaltet wird und dessen Kolben durch einen Motor hin- und herbewegt wird. Es wird dadurch ein zusätzliches Volumen Trägergas aufgenommen und wieder in die Leitung eingespeist. Dazu ist natürlich notwendig, dass das ganze System mit einem konstanten Trägergasmengenstrom gespeist wird. Das kann durch Anlegen eines konstanten Druckes an einen relativ hohen Strömungswiderstand erfolgen. Zwischen dem Wellengenerator und der Trennsäule liegt der Probeneinlass, der noch getrennt behandelt wird. Dann folgt die Trennsäule und darauf der Detektor, eine Wärmeleitzelle, deren Signal einem Kompensographen zugeführt wird. Dieser Kompensograph ist mit einem Folgepotentiometer ausgestattet, bewirkt also neben der Registrierung eine Verstärkung des Signals. Die diesem Folgepotentiometer entnommene Spannung wird einem ungedämpften Galvanometer zugeführt, das mit einem Kondensator auf die Trägerfrequenz abgestimmt worden ist. Die auftretenden Amplituden können am Galvanometer direkt abgelesen werden (Fig. 2).

Die sinusförmige Probeneingabe könnte bei gasförmig vorliegenden Gemischen in ähnlicher Weise erfolgen, wie die Trägergasmodulation. Da aber das Verfahren vorwiegend für die Analyse von flüssig vorliegenden Gemischen interessant ist, ist dieser Weg nicht gangbar. Flüssige Probenmengen liegen bei impulsförmiger Einspritzung in der Größenordnung von μl . Wollte man Wellengeneratoren zur Behandlung so kleiner Volumina bauen, so würden diese unweigerlich relativ grosse Totvolumina aufweisen, welche die Wirksamkeit des gesamten Verfahrens in Frage stellen würden. Es mussten also andere Wege gefunden werden.

Einen Ausweg bietet die Eigenschaft der Trennsäule, höhere Frequenzen sehr stark zu dämpfen. Die Probe kann deshalb nach wie vor impulsförmig eingespritzt werden, wobei die Impulsfolgefrequenz wesentlich höher als bei den bekannten Verfahren, nämlich gleich der Trägerfrequenz Ω gewählt wird. Die Trennsäule lässt praktisch nur die Grundwelle durch.

Zur Messung des Frequenzganges der Trennsäule ist das Verhältnis der Amplitude am Säulenausgang zu derjenigen am Säuleneingang zu bestimmen und zwar in Abhängigkeit von der Frequenz. Bei solchen Messungen hält man im allgemeinen

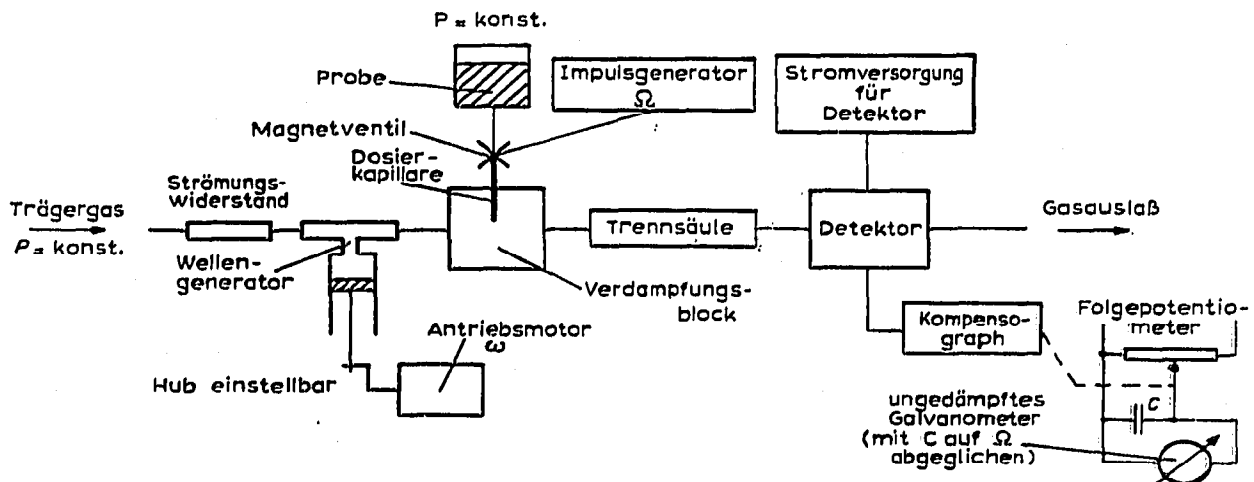


Fig. 2. Blockbild der für das Verfahren mit Trägergasmodulation verwendeten Apparatur.

die Eingangsamplitude konstant und braucht dann nur noch die Ausgangsamplitude in Abhängigkeit von der Frequenz aufzunehmen. Bei der hier verwendeten Apparatur mit Probengeber mit Magnetventil für impulsförmige Probeneingabe wird die Grundfrequenz erst in der Trennsäule ausgesiebt. Da die Einspritz- und Verdampfungsbedingungen konstant bleiben, ist auch der zeitliche Verlauf der auf die Trennsäule gegebenen Impulsform konstant. Nicht konstant bleibt dadurch aber bei variabler Frequenz das Verhältnis von Impulsbreite zu Impulsabstand. Die Amplitude der Grundwelle wird damit eine Abhängigkeit von der Frequenz aufweisen. Die Messung dieser Amplitude am Säuleneingang ist schwierig, da sie mit einem durchstimmbaren frequenzselektiven Messinstrument erfolgen müsste. Bei bekannter Impulsform kann aber die Frequenzabhängigkeit mit Hilfe der Fourieranalyse berechnet werden.

In anderem Zusammenhang wurde gefunden, dass die beste Näherung für die Verdampfungszeitkurve die Exponentialfunktion ist. Berechnet man nach Fourier die Grundwellenamplitude und multipliziert diese mit dem durch die Säule bewirkten Faktor, so erhält man:

$$A(\Omega) = \frac{\alpha \cdot M}{\pi \cdot D} \cdot \frac{1 - e^{-\frac{2\pi}{\Omega D}} - \frac{(\Omega b_H)^2}{16 \ln 2}}{\sqrt{1 + \left(\frac{1}{\Omega D}\right)^2}}$$

D ist dabei die Verdampfungszeitkonstante, d.h. die Breite der Exponentialimpulse, M die eingespritzte Menge Probensubstanz.

Zur Überprüfung dieser Beziehung ist es notwendig, Substanzimpulse mit verschiedenen Frequenzen auf die Säule zu geben und $A(\Omega)$ aufzunehmen. Man erhält eine Registrierung nach Fig. 3. Bei sehr kleinen Aufgabefrequenzen werden die Oberwellen durch die Säule nicht ausreichend gedämpft, und man erhält am Detektor noch einzelne Impulse. Für höhere Frequenzen kann man der Registrierung direkt die Amplitude der Grundwelle und auch die Grösse des Gleichliedes entnehmen.

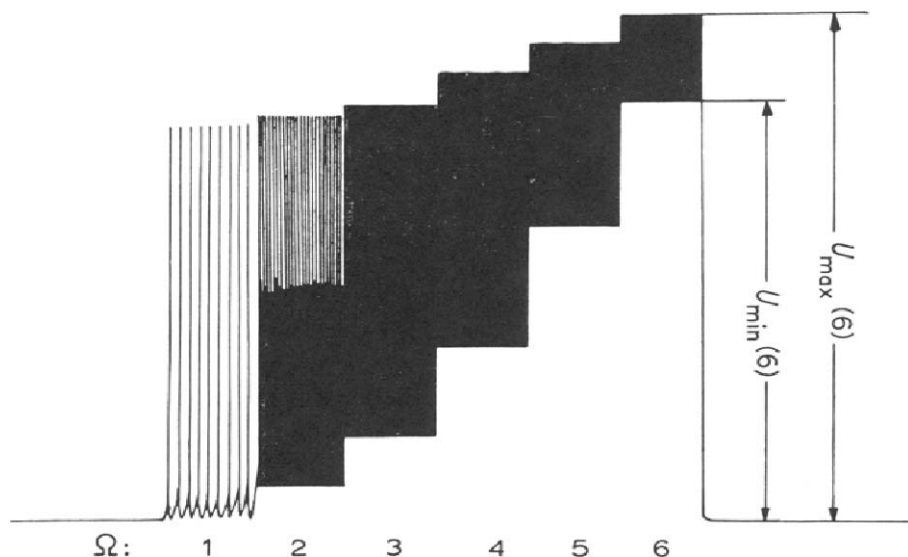


Fig. 3. Registrierung des Detektorsignals bei periodischer Probeneingabe und verschiedenen Eingabefrequenzen. Aus dem maximalen und dem minimalen Abstand des Schreibstiftes von der Nulllinie U_{\max} und U_{\min} können das Gleichglied $(U_{\max} + U_{\min})/2$ und die Amplitude $(U_{\max} - U_{\min})/2$ der Detektorspannung bestimmt werden.

Für Frequenzen, bei denen $\Omega \cdot D > 1$ ist, kann die Formel für die Amplitude wesentlich vereinfacht werden, da nach Fig. 4 gilt:

$$\frac{1 - e^{-\frac{2\pi}{\Omega \cdot D}}}{\sqrt{1 + \left(\frac{1}{\Omega \cdot D}\right)^2}} \approx 0.83 \text{ für } \Omega \cdot D > 1$$

Es wird damit:

$$A(\Omega) = \frac{\alpha \cdot M}{\pi \cdot D} \cdot 0.83 \cdot e^{-\frac{(\Omega b_H)^2}{16 \ln 2}}$$

und:

$$\ln A(\Omega) = \ln 0.83 \frac{\alpha \cdot M}{\pi \cdot D} - \frac{b_H^2}{16 \ln 2} \Omega^2$$

Trägt man demnach die Amplitudenwerte logarithmiert über dem Quadrat der Frequenz auf, so erhält man, wenigstens in dem Geltungsbereich der Formel, eine Gerade. Aus der Steigung der Geraden kann die Bergverbreiterung in der Trennsäule b_H und aus dem Abschnitt auf der Ordinate die Verdampfungszeit D bestimmt werden. Die Grösse $\alpha \cdot M$ ist aus dem Gleichglied zu bestimmen ($G(\Omega) = \alpha \cdot M \cdot \Omega / 2\pi$).

Es ist damit ein Verfahren gegeben, auch bei sehr kleinen Bergbreiten, bei denen der Einfluss der Verdampfungszeit in einem normalen Chromatogramm erheblich werden kann, die Bergbreite zu messen. Ausserdem scheint das Verfahren zur Untersuchung von Probeneinlasssystemen in ihrem Zusammenwirken mit der Trennsäule geeignet.

Die Trägerfrequenzamplituden wurden für Hexan und Heptan in Abhängigkeit von der Amplitude der Trägergasmengenstromschwingungen, d.h. der den Phasenhub bestimmenden Grösse, aufgenommen. Sie zeigten den in Fig. 5 dargestellten Verlauf. Die Übereinstimmung mit der vorhergesagten Abhängigkeit von der Besselfunktion I_0 ist gut. Sehr gut ist die periodische Änderung der Phase in der Registrierung der Zeitfunktion (Fig. 6) zu sehen (a für den unmodulierten und b für den modulierten Fall).

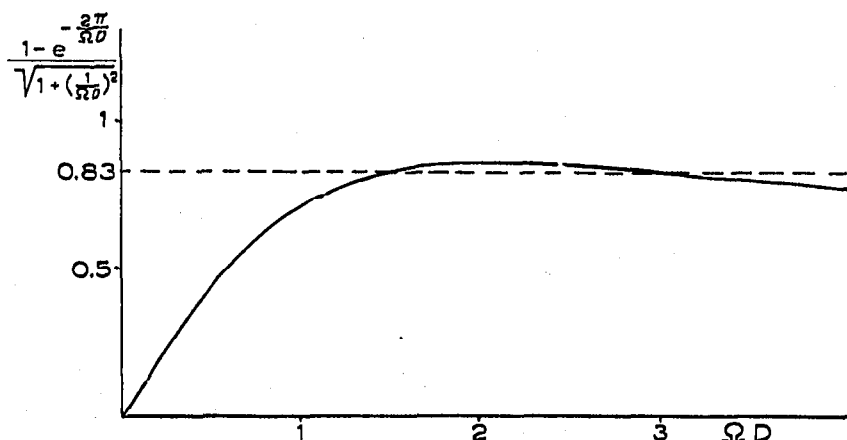


Fig. 4. Frequenzabhängiger Faktor der Grundwellenamplitude der Eingangsimpulsfolge.

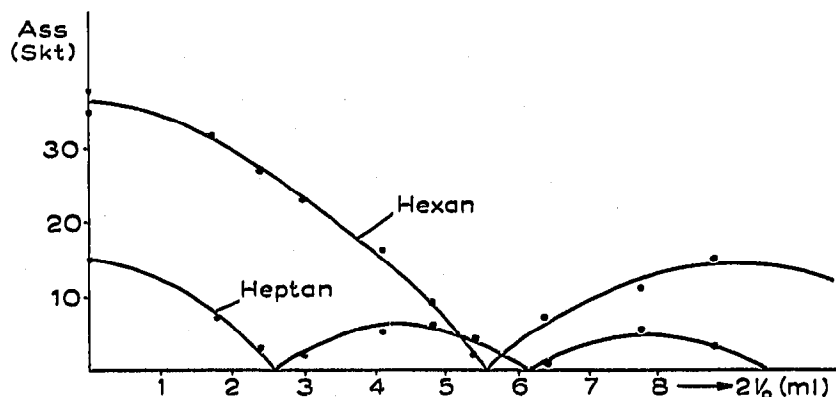


Fig. 5. Abhängigkeit der Trägerfrequenzamplituden von Hexan und Heptan vom Kolbenhub des in die Trägergaszuleitung geschalteten Wellengenerators.

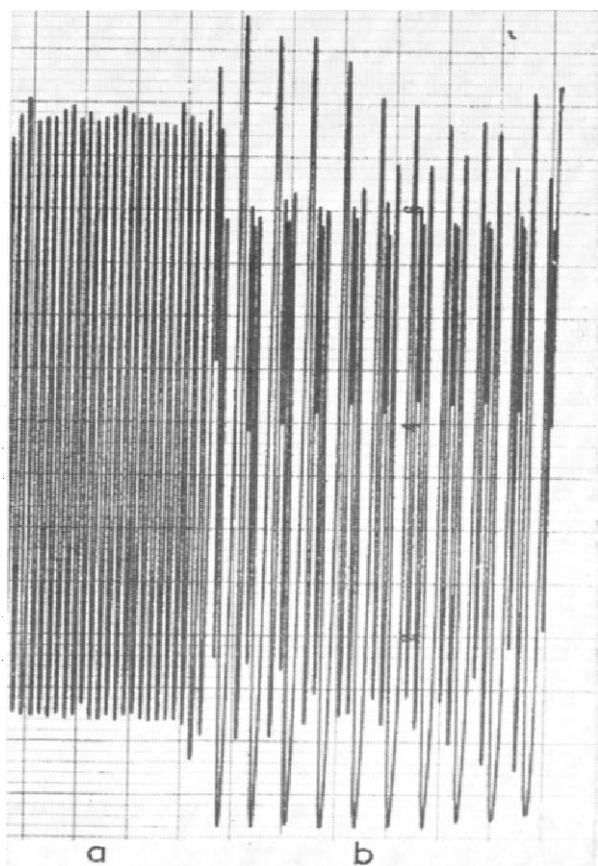


Fig. 6. Registrierung des zeitlichen Verlaufes der Detektorspannung für eine Komponente. (a) Ohne Modulation; (b) mit Phasenmodulation. $\Omega = 0.2$ Hz; $\omega = 0.05$ Hz; $\Delta\Phi = 4.5$.

Über den Aufbau und Messungen an einer Apparatur mit direkter Registrierung der einzelnen Komponentenkonzentrationen soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Die gas-chromatographische Arbeitsweise mit periodischer Probeneingabe und gegenüber der Retentionszeit der Komponenten kleiner Eingabependendauer

ist für eine Prozessregelung besonders geeignet. Wegen Messfehler und praktischer Schwierigkeiten beim Arbeiten mit mehreren Detektoren bzw. mehreren Eingabefrequenzen wird die Gas-Chromatographie mit Phasenmodulation entwickelt, welche die Möglichkeit einer Variation eines die Retentionszeit beeinflussenden Parameters nutzt. Das dem Detektor entnehmbare Spektrum gleicht völlig dem der Phasenmodulation in der Nachrichtenübertragung. Die Amplituden der Spektralfrequenzen sind durch Summen der Amplituden der Komponentenschwingungen und damit der Komponentenkonzentration gegeben.

Zusätzlich wird die unabhängige Bestimmung der Bergverbreiterung durch die Trennsäule und der Verdampfungszeit durch Aufnahme der Frequenzabhängigkeit der Apparatur angegeben.

SUMMARY

Gas chromatography with periodical sample input and a small input period compared to the retention time of the components is useful for monitoring industrial processes. Because of the errors in measurement arising when more than one detector is used and the difficulties of working with more than one input frequency, gas chromatography with phase modulation was developed. This method offers the possibility of varying a parameter that influences the retention time of the components. The spectrum taken from the detector corresponds to the spectrum in communication theory phase modulation. The amplitudes of the spectrum frequencies are the sums of the amplitudes of the oscillations of the components and thus of the concentrations of the components.

In addition, the independent determination of peak broadening by the column and the time of vaporization by measuring the frequency response of the apparatus is discussed.

LITERATUR

- 1 E.-G. WOSCHNI, *Wiss. Z. Hochsch. Maschinenbau Karl-Marx-Stadt*, 1, (1958/59) 70.
- 2 E.-G. WOSCHNI, *Hochfrequenztechnik Elektroakustik*, 71, No. 3 (1962) 110.
- 3 E.-G. WOSCHNI, *Hochfrequenztechnik Elektroakustik*, 71, No. 5 (1962) 167.
- 4 CH. N. REILLEY, G. P. HILDEBRAND AND J. W. ASHLEY, Jr., *Anal. Chem.*, 34 (1962) 1198.
- 5 E.-G. WOSCHNI, *Frequenzmodulation*, VEB Verlag Technik, Berlin, 1960.

J. Chromatog., 32 (1968) 8-16