

CHROM. 10,019

EIN SCHNELLER UND EMPFINDLICHER WÄRMELEITFÄHIGKEITS-DETEKTOR ZUR VERWENDUNG MIT KAPILLARSÄULEN

H. SCHIRRMEISTER

Bayer AG, Ingenieursabteilung AP/MSR, Dormagen (B.R.D.)

(Eingegangen am 31. Dezember 1976)

SUMMARY

Fast and sensitive thermal conductivity detector for use with capillary columns

A thermal conductivity detector is described, that in its time constant equals the flame ionization detector and has the same sensitivity for the measurement of concentration as conventional thermal conductivity detectors used with packed columns. The small time constant and the high sensitivity are the result of a pressure drop being maintained between the column connection and the measuring cell, so that the gas is expanded to a bigger volume and the volume velocity in the measuring cell is increased. A chromatogram, taken with a gas expansion by a factor of 50 is compared with a corresponding chromatogram without gas expansion.

EINLEITUNG

In zunehmendem Masse werden bei der gaschromatographischen Analyse Kapillarsäulen, insbesondere Glas-Kapillarsäulen eingesetzt, die sich durch hohe Trennleistungen auszeichnen, nach verschiedenen Verfahren relativ leicht herstellbar sind und deren Handhabung weit weniger problematisch ist, als es die sprichwörtlich bekannte Zerbrechlichkeit des Glases zunächst vermuten lässt¹⁻³. Es sind Eingangsteiler, die über einen grossen Siedebereich der Komponenten hin konstante Teilerhältnisse einhalten, entwickelt worden³⁻⁵, und bei Anwendung der splitlosen Injektion sind Kapillarsäulen auch für Spurenanalysen einsetzbar⁶.

Eines der Hindernisse, das einem noch stärkeren Vordringen von Kapillarsäulen bisher entgegenstand, ist jedoch der Umstand, dass sie nicht in befriedigender Weise mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD) betrieben werden konnten. Für einen Teil der Analysenaufgaben war daher die Bearbeitung mittels Kapillarsäulen prinzipiell ausgeschlossen, für einen anderen Teil ergaben sich durch die Notwendigkeit einen Flammenionisationsdetektor (FID) verwenden zu müssen, grössere, unter Umständen abschreckend grosse Probleme der Eichung.

Hinsichtlich der Messempfindlichkeit ist, vom Funktionsprinzip der beiden Detektoren aus betrachtet, die Tatsache, dass für Kapillarsäulen nur der FID und nicht auch, oder sogar bevorzugt, der WLD eingesetzt wird, paradox. Der FID misst bekanntlich den Mengenstrom der Komponenten und die Mengenströme sind bei

Kapillarsäulen kleiner als bei gepackten Säulen. Der WLD misst jedoch Konzentrationen und die Konzentrationen der Komponenten im Eluat sind bei Kapillarsäulen eher grösser als bei gepackten Säulen. Deshalb müssten eigentlich alle WLD-Analysen statt mit gepackten Säulen auch mit Kapillarsäulen durchführbar sein.

Schliesst man aber eine Kapillarsäule an eine handelsübliche WLD-Zelle an, so geht die für Kapillarsäulen charakteristische gute Auflösung verloren und die Konzentrations-Messempfindlichkeit des Detektors scheint vermindert. Beides beruht darauf, dass das Volumen des Detektors wesentlich grösser ist als die Peakvolumina*. Infolgedessen ist die Zeit, die eine Komponente benötigt, um durch den Detektor hindurchzuwandern, grösser als die Zeit, in der sie eluiert wird, und ausserdem füllen die Komponenten nur einen Teil der Detektorzelle aus, so dass der Detektor nicht die tatsächliche Konzentration der Komponente im Eluat, sondern einen über das gesamte Zellenvolumen gemittelten und entsprechend kleineren Wert misst.

Zur Anpassung an die kleinen Volumenströme und dementsprechend kleinen Peakvolumina bei Kapillarsäulen sind spezielle Detektoren mit kleinem Messvolumen konstruiert worden^{7-11,16,17}. Bei Hitzdrahtdetektoren gelangt man dabei an konstruktive und messtechnische Grenzen, weil einerseits Messvolumina $< 10 \mu\text{l}$ erforderlich sind und andererseits die Messempfindlichkeit von Hitzdrahtdetektoren der Länge des Drahtes proportional ist¹².

Man kann nun aber auch umgekehrt vorgehen und nicht den Detektor an den Gasstrom sondern den Gasstrom an den Detektor anpassen; anstelle der Verkleinerung des Detektorvolumens also einen Vergrösserung des Volumenstroms durch den Detektor vornehmen.

Dies durch Einspeisung von zusätzlichem Trägergas zu tun, ist beim WLD unzweckmässig, weil dadurch das Eluat verdünnt wird. Das physikalische Phänomen der Wärmeleitung fordert jedoch eine andere Massnahme geradezu heraus: Da nämlich die Wärmeleitung bis hinab zu Drucken von 1 mbar nur sehr wenig vom Druck abhängt, liegt es nahe, das Säuleneluat von grossem Druck (1 bar) und kleinem Volumen auf kleinen Druck und grosses Volumen zu bringen. Mittels einer zwischen Säulenausgang und Messzelle eingefügten Drossel in der der Druckabfall von Normaldruck am Säulenausgang auf den erforderlichen Unterdruck in der Messzelle erfolgt, lässt sich diese Zustandsänderung erreichen.

Im Gegensatz zu Verfahren, bei denen die Säule durch direkten Anschluss an einen evakuierten Detektor teilweise mit evakuiert wurde¹³⁻¹⁵, können durch den Einbau der Drossel die Parameter der gaschromatographischen Trennung unverändert bleiben.

THEORIE

Das Zeitverhalten des Detektors wird durch die Laufzeit durch den Detektor t_d beschrieben. Es gilt die Beziehung

$$t_d = \frac{V_d}{\dot{V}_d} = \frac{V_d \cdot p_s}{\dot{V}_s \cdot p_d} \quad (1)$$

* Mit Peakvolumen bezeichnet Kaiser⁷ das Volumen des Eluats, auf das die Komponente am Säulenausgang verteilt ist.

Die Laufzeit t_d ist gleich dem Quotienten aus dem Detektorvolumen V_d und der Volumengeschwindigkeit im Detektor \dot{V}_d , und \dot{V}_d ist gleich der Volumengeschwindigkeit des Trägergases am Ende der Säule \dot{V}_s , multipliziert mit dem Druckverhältnis p_s/p_d zwischen Säulenende und Detektorzelle (wenn die Gasmengenströme und die Temperaturen in Säule und Detektor gleich sind). Fordert man, dass die Halbwertszeit eines registrierten Peaks um weniger als 5% von der Halbwertszeit t_e der Elution der Komponente abweicht, so muss $t_d \leq 0.5t_e$ sein.

$$t \leq 1.05t_e \text{ wenn } t_d \leq 0.5t_e$$

Das Messvolumen gebräuchlicher WLD-Zellen liegt bei etwa 0.5 ml, die optimale Trägergasströmung vieler Glas-Kapillarsäulen liegt bei 1 ml/min. Ist $p_s = p_d$, so beträgt die Laufzeit durch den Detektor 30 sec.

Eine Komponente, die mit einer Halbwertszeit $t_e = 1$ sec aus der Säule austritt, erscheint als Peak mit der Halbwertszeit $t = 30$ sec. Um die Verfälschung der Peakform durch den Detektor aufzuheben, wäre ein Drucksprung $p_s/p_d = 60$ auf $p_d = 17$ mbar erforderlich. Alle Peaks mit $t_e > 1$ sec erschienen dann unverfälscht, aber auch ein Peak mit $t_e = 0.5$ sec würde nur auf $t = 0.6$ sec verbreitert werden.

EXPERIMENTELLES

Der normale WLD eines handelsüblichen Gaschromatographen (Modell 417, Packard-Instruments) wurde zu einem Kapillarsäulen-WLD umgebaut, indem vor und hinter der WLD-Zelle je eine Drossel angebracht wurde (Fig. 1). Eingangsseitig diente als Drossel eine zusammengedrückte Stahlkapillare; am Ausgang wurde ein Nadelventil verwendet. Eine Vakuumpumpe hielt hinter der Ausgangsdrossel einen Druck < 0.1 mbar aufrecht. Der Druck im Detektor, der durch den Vordruck und die Strömungswiderstände der beiden Drosseln bestimmt wird, und an einem Manometer abgelesen werden konnte, wurde mit Hilfe des Nadelventils auf 20 mbar eingestellt.

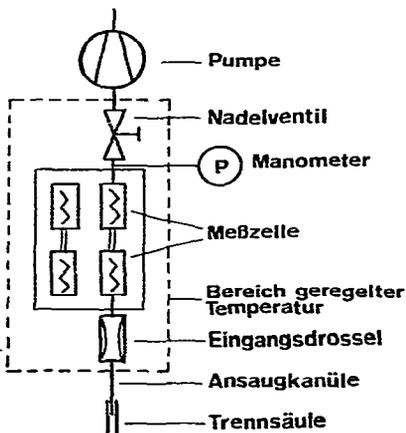


Fig. 1. Prinzip des Wärmelcitfähigkeitsdetektors mit Gas-Expansion.

Die Eingangsdrossel war so zu bemessen, dass bei Atmosphärendruck 1.8 ml Helium/min in sie einströmten. An den Detektor wurde eine, 18-m lange Kapillarsäule aus Glas, Innendurchmesser 0.25 mm, angeschlossen. Der Anschluss geschah in sehr einfacher Weise dadurch, dass die sehr dünne Stahlkapillare, die in ihrem hinteren Teil die Eingangsdrossel bildete, auf ca. 2 cm Länge in die Trennsäule hineingeschoben wurde. Die Strömung durch die Trennsäule wurde auf 1.85 ml/min eingestellt, so dass 0.05 ml/min an der Ansaugkapillare des Detektors vorbei nach aussen abströmten.

Fig. 2a zeigt ein Chromatogramm, das mit diesem Detektor aufgenommen wurde. Die Komponenten und die Analysenbedingungen sind in der Bildunterschrift angegeben. Fig. 2b zeigt zum Vergleich ein Chromatogramm, bei dem die Säule direkt an die WLD-Zelle angeschlossen war und sich der Detektor auf Atmosphärendruck befand. Alle anderen Bedingungen waren die gleichen wie bei Fig. 2a. Wie der Vergleich zeigt, sind bei Verwendung des Unterdruck-WLD die Peaks etwa 10 mal so hoch wie bei Normaldruck, während die Halbwertsbreite etwa um den gleichen Faktor kleiner ist.

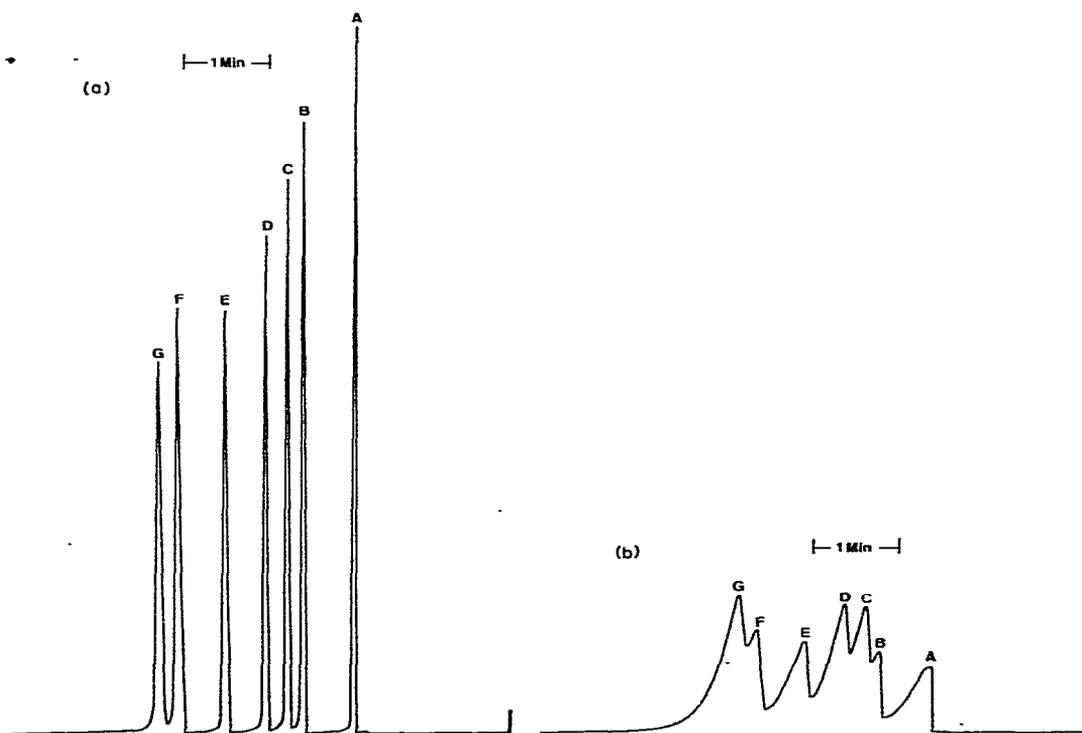


Fig. 2. Kapillarsäulen-Chromatogramm, aufgenommen bei (a) einem Druck von 20 mbar und (b) Atmosphärendruck im Detektor. Gaschromatographische Bedingungen: 18 m Kapillarsäule aus Glas, I.D. 0.25 mm, Belegung OV-101; Trägergas Helium, 1.85 ml/min; Säulentemperatur, 25°; Split, 1:140; Probemenge, 0.3 μ l. Komponenten: A = *n*-Pentan, B = 2-Methylpentan, C = 3-Methylpentan, D = *n*-Hexan, E = Methylcyclopentan, F = Benzol, G = Cyclohexan. Detektorstrom 100 mA, Δ schwächung 1:8.

DISKUSSION

Die aus den Chromatogrammen ablesbare Verminderung der Halbwertsbreiten und Zunahme der Höhen der Peaks stimmt recht gut mit der Theorie überein. Für ein Messvolumen von 0.5 ml, den Gasstrom von 1.8 ml/min und einen Peak mit der Halbwertsbreite $t_e = 1.5$ sec ergibt sich aus Gleichung 1 $t_d/t_e = 11$. Dabei ist der Vergleich nur für die Komponente A möglich (Fig. 2), weil bei allen anderen Komponenten im Chromatogramm 2b eine teilweise Überlagerung stattfindet und die auf die Basis bezogene Peakhöhe nicht messbar ist. Eine noch bessere Übereinstimmung von Messung und Rechnung ist nicht zu erwarten. Die Annahme eines Messvolumens von 0.5 ml ist nur eine grobe Schätzung, das Zellenvolumen beträgt 0.8 ml, aber die Hitzdrähte erstreckten sich nicht über die volle Länge der Zelle.

Der Trägergasstrom ist mit 1.8 ml/min recht hoch. Der Drucksprung $p_s/p_d = 50$ hätte nach Gleichung 1 offenbar ausgereicht, um auch noch bei kleineren Gasströmen oder schmalere Peaks die wahre Peakform zu registrieren. Die untere Grenze des Trägergasstroms war jedoch durch die feste Eingangs-drossel vorgegeben.

Die etwas seltsamen Werte von Säulen-, Einspritzblock- und Detektortemperatur haben keine besondere Bedeutung. Das gezeigte Chromatogramm ist eines der ersten, das mit dem neuen Detektor aufgenommen wurde, und die Apparatur wies noch einige Unvollkommenheiten auf. Die bedeutendste ist, dass nur die Messseite des Detektors evakuiert war. Das führt erstens, weil bei 20 mbar doch schon ein gewisser Druckeinfluss auf die Wärmeleitung besteht, zu einer grösseren Brückenverstimmung, die elektrisch kompensiert werden muss und hat zweitens ein durch Druckschwankungen bedingtes Rauschen zur Folge, das bei der Abschwächung 1:8 und 100 mA Brückenstrom allerdings noch nicht sichtbar ist.

Zur Verminderung dieser Störeinflüsse ist es erforderlich, Mess- und Vergleichsseite zu evakuieren. Ausserdem müssen sowohl die eingangsseitigen wie auch die ausgangsseitigen Strömungsdrosseln auf konstanter Temperatur gehalten werden. Es ist deshalb zweckmässig, die Strömungsdrosseln und den eigentlichen WLD konstruktiv zu einer Einheit zusammenzufassen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor beschrieben, der in seinem Zeitverhalten dem Flammenionisationsdetektor gleicht und für Kapillarsäulen die gleiche Konzentrations-Messempfindlichkeit besitzt, wie herkömmliche Wärmeleitfähigkeitsdetektoren bei gepackten Säulen. Die kleine Zeitkonstante und die grosse Messempfindlichkeit des Detektors werden dadurch erreicht, dass zwischen der Anschlussstelle der Säule und der Messzelle ein Druckgefälle aufrechterhalten wird, so dass das Gas auf ein grösseres Volumen expandiert und die Volumengeschwindigkeit in der Messzelle erhöht wird. Ein mit einer Gas-Expansion um den Faktor 50 aufgenommenes Kapillarsäulen-Chromatogramm wird mit einem entsprechenden Chromatogramm ohne Gas-Expansion verglichen.

LITERATUR

- 1 K. Grob, *Helv. Chim. Acta*, 48 (1965) 1362; 51 (1968) 718.
- 2 K. Grob und H. J. Jaeggi, *Chromatographia*, 5 (1972) 382.
- 3 G. Schomburg, R. Dielmann, H. Husmann und F. Weeke, *J. Chromatogr.*, 122 (1976) 55.
- 4 I. Halašz und W. Schneider, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 978.
- 5 G. Schomburg, H. Husmann und F. Weeke, *J. Chromatogr.*, 99 (1974) 63.
- 6 K. Grob und G. Grob, *J. Chromatogr. Sci.*, 7 (1969) 584.
- 7 R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase*, Band II, Hochschultaschenbücher-Verlag, Mannheim, 1966.
- 8 N. Sasaki, K. Tominaga und M. Aoyagi, *Nature (London)*, 186 (1960) 309.
- 9 I. H. Mc Fedden, *Z. Anal. Chem.*, 170 (1959) 232.
- 10 I. A. Petrocelli, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 2220.
- 11 D. L. Camin, R. W. King und S. D. Shawhan, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 1175.
- 12 D. Jentzsch und E. Otte, *Detektoren in der Gas-Chromatographie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt, 1970.
- 13 D. C. Locke und W. W. Brand, *Gas Chrom.*, (1963) 55.
- 14 E. R. Adlard und B. T. Whitham, *Gas Chrom.*, (1958) 351.
- 15 P. F. Varadi und K. Ettore, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 410.
- 16 R. E. Pecsar, R. B. de Lew and K. R. Iwao, *Anal. Chem.*, 45 (1973) 2191.
- 17 J. E. Lovelock, P. C. Simmonds and G. R. Shoemaker, *Anal. Chem.*, 43 (1971) 1958.