

CHROM. 10,137

DYNAMISCHER STRÖMUNGSTEILER FÜR PRÄPARATIVE GAS-CHROMATOGRAPHEN

SIEGFRIED HOPF

VEB Chromatron, Berlin-Oberschöneweide (D.D.R.)

und

WILHELM ECKNIG und HANNA THÜRMER

Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin-Adlershof (D.D.R.)

(Eingegangen am 14. Januar 1977; geänderte Fassung eingegangen am 18. April 1977)

SUMMARY

Dynamical flow splitter for use in preparative-scale gas chromatography

A dynamical carrier gas splitting system for use in preparative-scale gas chromatography was developed. The splitter consists of a combination of a capillary system heated by the thermostat of the chromatographic apparatus and an unheated needle valve fitted outside the thermostat. In this way troubles resulting from condensation of high-boiling substances in the splitter and leaks in the needle valve were avoided. Results of theoretical and experimental investigations concerning the pneumatic basic principle and the dynamical characteristics of this splitting system are described. This splitter allows a stepless change in gas flow ratio from 1:50 to 1:600. Practical use shows that the splitter is characterized by high reliability in automatic recycling runs as well as in case of large sample size and high boiling substances.

EINLEITUNG

Flammenionisationsdetektoren (FID) werden vorteilhaft in präparativen Gas-Chromatographen eingesetzt, weil preiswerter Stickstoff als Trägergas verwendet werden kann, geringe Empfindlichkeit gegenüber Temperatur-, Druck- und Gas-mengenstromschwankungen besteht, eine stabile Nulllinie vorliegt und auf Grund hoher Detektorempfindlichkeit die Sammlung von Spurenverunreinigungen möglich ist.

Die Verwendung eines FID erfordert jedoch die Aufteilung des Eluates auf Sammelvorrichtung und Detektor mit Hilfe eines Strömungsteilers, der im beheizten Teil des Säulenthmostaten angebracht sein muss, um eine vorzeitige Kondensation des getrennten Produktes auszuschliessen.

Der Strömungsteiler muss für eine optimale und störungsfreie Arbeitsweise des

automatischen präparativen Gas-Chromatographen nachstehend aufgeführte Forderungen erfüllen:

Einstellbarkeit des Teilverhältnisses über einen weiten Bereich,
Temperaturunempfindlichkeit des Stellgliedes für das Teilverhältnis,
bequeme Zugänglichkeit zum Strömungsteiler im Thermostatenraum,
hohe zeitliche Konstanz des Teilverhältnisses.

Die bisher übliche Aufteilung des Eluates mittels Nadelventilen¹ oder unterschiedlich dimensionierter, auswechselbarer Kapillaren² führt in der Praxis oft zu Schwierigkeiten, da die Anwendung beheizter Nadelventile häufig zu unüberwindlichen Dichtungsproblemen führt, während auswechselbare Kapillaren keine kontinuierliche Optimierung und Korrektur des Teilungsverhältnisses während des Betriebes gestatten. Einen prinzipiellen Ausweg aus diesen Schwierigkeiten eröffnet die Möglichkeit der pneumatischen Umschaltung von Gaswegen^{3,4}. In dem hier beschriebenen dynamischen Strömungsteiler werden durch Kombination von Kapillaren und Nadelventil die Vorteile der Beheizbarkeit mit denen der kontinuierlichen Veränderung des Gasstromes verknüpft, wobei die Kapillaren im Thermostatenraum und das Nadelventil zur Vermeidung von Dichtungsproblemen ausserhalb des Thermostatenraumes angebracht sind. Einige praktische Trennaufgaben demonstrieren Funktionsweise, Flexibilität und Einsatzgrenzen des dynamischen Strömungsteilers.

THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Nach Ferner⁵ lässt sich für pneumatische Widerstände im Bereich niedriger Drücke und laminarer Strömungen die Dimension Ohm analog zu den bekannten Begriffen der Elektrotechnik verwenden. Diese Analogie ermöglicht die quantitative Berechnung der Teilströme J_1 zur Sammelvorrichtung und J_3 zum FID sowie des Teilverhältnisses ausgehend von dem Ersatzschaltbild (Fig. 1) in Abhängigkeit vom Hilfgasstrom J_H oder dem Eluatstrom J .

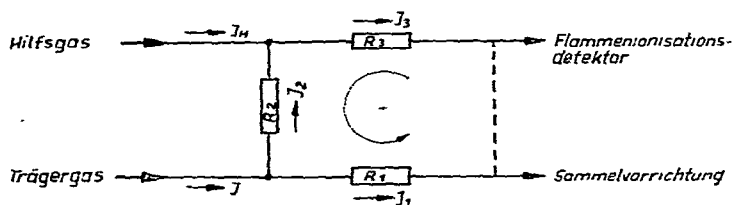


Fig. 1. Ersatzschaltbild dynamischer Strömungsteiler.

Gemäss den Kirchhoffschen Sätzen gilt für die Anordnung nach Fig. 1 unter der Annahme, dass der Druck an der FID-Düse gleich dem an der Sammelvorrichtung ist:

$$\text{(Maschensatz)} \quad J_1 R_1 - J_3 R_3 - J_2 R_2 = 0 \quad (1)$$

$$\text{(Knotenpunktsatz)} \quad J - J_1 - J_2 = 0 \quad (2)$$

$$J_H + J_2 - J_3 = 0 \quad (3)$$

Mit diesem Ansatz ergibt sich nach einigen Zwischenrechnungen für den Teilstrom zur Sammelvorrichtung

$$J_1 = J \frac{R_2 + R_3}{R_1 + R_2 + R_3} + J_H \frac{R_3}{R_1 + R_2 + R_3} \quad (4)$$

und zum FID

$$J_3 = J_H \frac{R_1 + R_2}{R_1 + R_2 + R_3} + J \frac{R_1}{R_1 + R_2 + R_3} \quad (5)$$

Das Teilverhältnis lässt sich aus dem durch R_1 strömenden Teil J_1 im Verhältnis zu dem effektiv durch R_2 strömenden Eluatanteil J_2^* zum FID ermitteln.

$$T = \frac{J_1}{J_2^*} \quad (6)$$

Durch Grenzwertbetrachtung der Gleichung 4 und Gleichung 5 für $J = 0$ und $J_H = 0$ erhält man für J_2^*

$$J_2^* = (J_3)_{J_H=0} - (J_1)_{J=0} \quad (7)$$

$$= J \frac{R_1}{R_1 + R_2 + R_3} - J_H \frac{R_3}{R_1 + R_2 + R_3} \quad (8)$$

und damit für das Teilverhältnis

$$T = \frac{J(R_2 + R_3) + J_H R_3}{J R_1 - J_H R_3} \quad (9)$$

In Fig. 2 ist das Teilverhältnis in Abhängigkeit vom Gasstrom J_H mit dem Eluatstrom J als Parameter (5, 10, 15 l/h) aufgetragen, wobei das Grundteilverhältnis $T_0 = 50 : 1$ beträgt ($R_1 : R_2 : R_3 = 1 : 25 : 25$). Die zugehörigen Gasströme J_1 und J_3 zeigt die Fig. 3.

Aus Fig. 2 ist zu erkennen, dass die Einstellbarkeit des Teilverhältnisses für $T > 200 \dots 500$ unbefriedigend ist, wobei der niedrigere Wert für einen Trägergasstrom von 5 l/h und der hohe Wert für 15 l/h gilt. Diese Betrachtung setzt eine lineare Kennlinie des Nadelventils voraus.

Das Verhältnis der Widerstände R_2 und R_3 beeinflusst die Einstellcharakteristik des Teilers sowie die zum FID strömende Gasmenge in Abhängigkeit vom Teilverhältnis. Beispielsweise steigt bei einem Trägergasmengenstrom von 15 l/h die dem FID zugeführte Teilstrommenge in Abhängigkeit vom Teilverhältnis von $T_0 = 50 : 1$ bis $T = 1000 : 1$ von 0,3 l/h (T_0) auf $\approx 0,6$ l/h (T_{1000}).

Fig. 4 zeigt die Abhängigkeit des Teilverhältnisses mit veränderten Widerstandsverhältnissen. Für $R_2 : R_3 = 1 : 8$ liegt eine steile Steuercharakteristik $T = f(J_H)$ vor bei relativ geringer Gasmengenstromänderung zum FID und bei $R_2 : R_3 = 1,25 : 1$ eine flache Steuercharakteristik bei mehr als doppelter Gasmengenstromänderung.

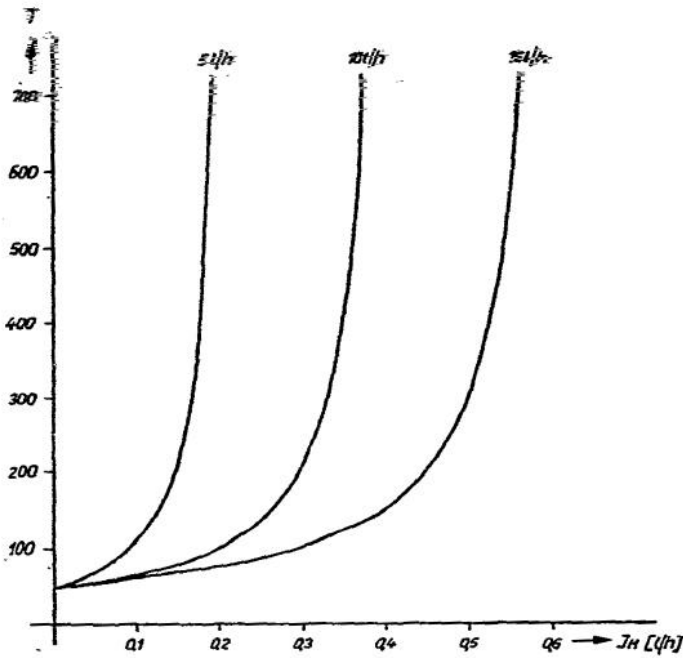


Fig. 2. Teilverhältnis T in Abhängigkeit vom Hilfsgasstrom J_H , Parameter: Eluatstrom $J = 5; 10$ und 15 l/h, Grundteilverhältnis $T_0 = 50:1$, Widerstandsverhältnis $R_1:R_2:R_3 = 1:25:25$.

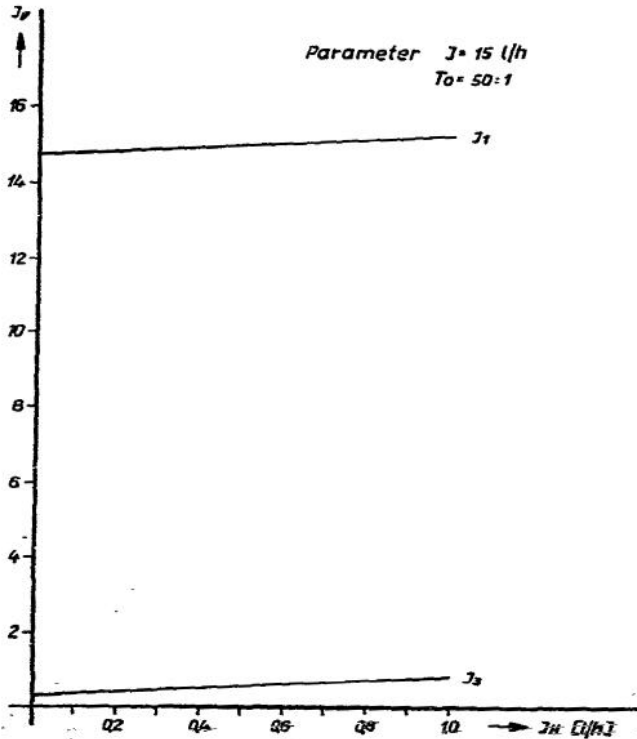


Fig. 3. Gasmengenstrom zur Sammelvorrichtung (J_1) und zum FID (J_3) in Abhängigkeit vom Hilfsgasstrom J_H , bei einem Trägergasstrom $J = 15$ l/h und einem Grundteilverhältnis $T_0 = 50:1$.

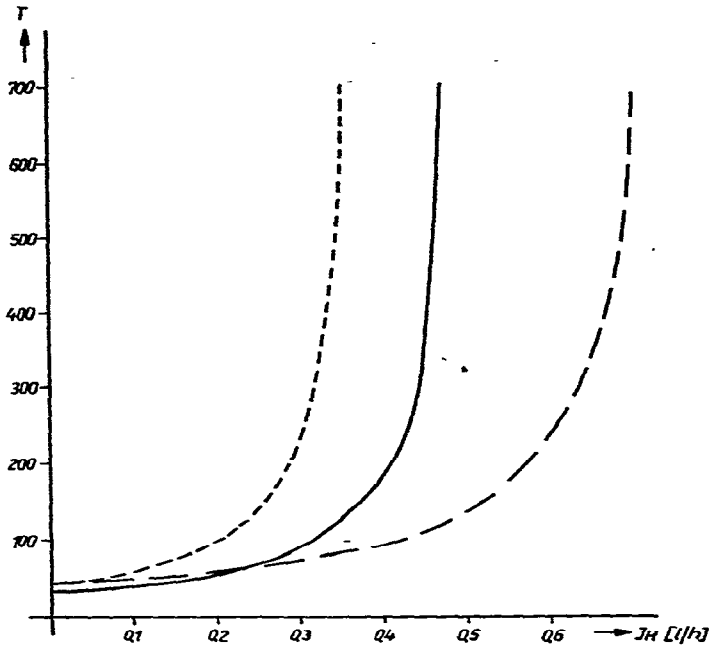


Fig. 4. Teilverhältnis in Abhängigkeit vom Gasstrom J_H , bei verschiedenen Widerstandsverhältnissen $R_1:R_2:R_3$, Eluatstrom $J = 15$ l/h. —, Grundteilverhältnis $T_0 = 35:1$, $R_1:R_2:R_3 = 1:5:30$. - - -, Grundteilverhältnis $T_0 = 45:1$, $R_1:R_2:R_3 = 1:5:40$. - · - ·, Grundteilverhältnis $T_0 = 45:1$, $R_1:R_2:R_3 = 1:25:20$.

AUFBAU UND FUNKTION DES DYNAMISCHEN STRÖMUNGSTEILERS

Der dynamische Strömungsteiler⁶ besteht aus einem festen System von drei Kapillaren und einem Nadelventil (Fig. 5). Die Kapillaren befinden sich im Thermostaten zwischen Säulenausgang und Sammelvorrichtung (R_1) sowie FID (R_2, R_3). Das nichtbeheizte Nadelventil ist ausserhalb des Thermostaten angeordnet. Die Auf-

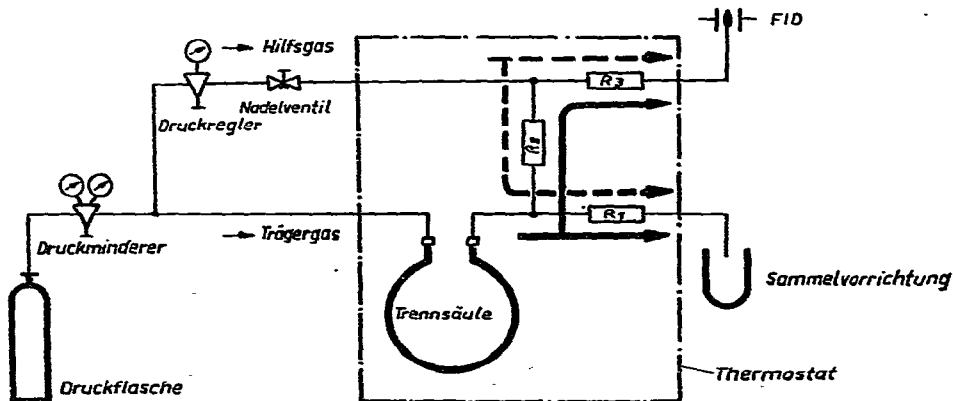


Fig. 5. Schema dynamischer Strömungsteiler.

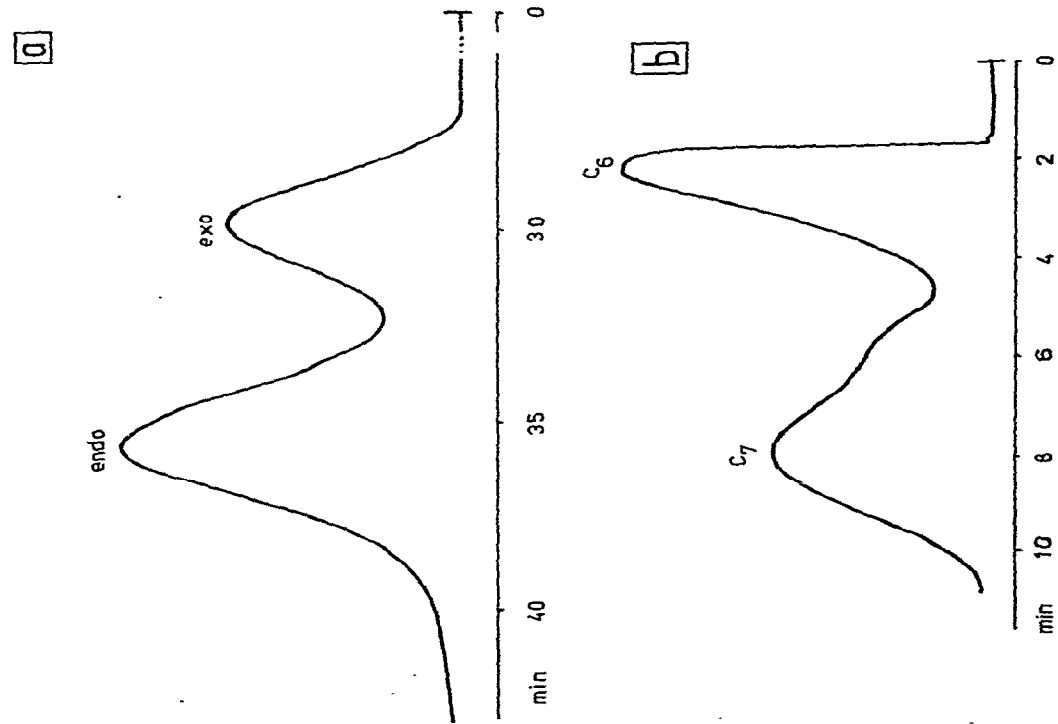


Fig. 6. Präparative Trennungen von Probenmengen zwischen 0,06 und 3 ml. (a) 0,06 ml endo-,exo-Bicyclo(2,2,1)hepten-2-carbonsäure-isobutylester-4; (b) 3 ml eines *n*-Hexan-*n*-Heptan-Gemisches; (c) zyklisch wiederholte Auftrennung von 0,4 ml eines *n*-Kohlenwasserstoffgemisches (Parex I mit den Komponenten n -C₁₀H₂₂ . . . n -C₁₃H₂₈).

teilung des Eluates wird durch Zuführung eines Gasstromes über das Nadelventil an dem Verbindungspunkt der Kapillaren R_2 , R_3 bewirkt. Die Gasmenge kann sowohl durch Druckänderung vor dem Nadelventil oder Betätigung des Nadelventils eingestellt werden. Damit lässt sich das Teilverhältnis in weiten Grenzen zwischen ca. 1 : 10 bis 1 : 500 in Abhängigkeit vom Grundteilverhältnis einstellen.

Die Vorteile des dynamischen Strömungsteilers bestehen darin, dass das Nadelventil nur von reinem Trägergas durchströmt wird und bei Raumtemperatur betrieben werden kann. Alle mit dem Eluat in Berührung kommenden Teile können ohne Funktionsbeeinträchtigung auf Thermostattemperatur erwärmt werden, und somit sind Störungen durch Veränderung des Teilverhältnisses infolge Kondensation weitestgehend ausgeschlossen. Der Schwierigkeitsgrad des Trennproblems und die Empfindlichkeit des FID beeinflussen die Wahl des Grundteilverhältnisses. Als Grundteilverhältnis T_0 wird die Aufteilung des Eluates auf Sammelvorrichtung und FID definiert, wenn kein Gasstrom über das Nadelventil eingespeist wird (Gl. 1), wobei $J = J_1 + J_3$ dem aus der Säule austretenden Trägergasstrom entspricht.

$$T_0 = \frac{J_1}{J_3}, J_H = 0 \quad (10)$$

Um den FID im optimalen Empfindlichkeitsbereich betreiben zu können, wird über ein zusätzliches Regelsystem ein konstanter Trägergasstrom von 2 l/h unmittelbar vor dem FID eingespeist.

PRAKTISCHE ANWENDUNG

Der vorstehend beschriebene dynamische Strömungsteiler wurde als Bauelement des kommerziellen Präparativ-Zusatzes zum Gas-Chromatographen GCHF 18.3, VEB Chromatron, Berlin, praktisch erprobt^{7,8}. Es wurden Trennsäulen von 10 mm Innendurchmesser verwendet, die je nach Trennproblem 1, 2 oder 3 m lang waren. Die Dosierung erfolgte manuell mittels Spritze oder automatisch mit Hilfe der Druck-Zeit-Dosierung des Präparativ-Zusatzes. Die Teilverhältnisse variierten zwischen dem Grundteilverhältnis von 1 : 50 bis zu einem Teilverhältnis von 1 : 600.

Messen des Teilverhältnisses

Zur Bestimmung des Teilverhältnisses wird zunächst die Berghöhe h_0 einer Eichsubstanz beim Grundteilverhältnis T_0 , im vorliegenden Falle 50 : 1, und anschließend die Berghöhe h_T bei dem gewählten Teilverhältnis T bei gleicher Detektorempfindlichkeit gemessen. Das Teilverhältnis errechnet sich aus den Berghöhen h_0 und h_T bei gegebenem Grundteilverhältnis nach der Gleichung

$$T = \frac{h_0(T_0 + 1)}{h_T} - 1 \quad (11)$$

Erfolgt die Dosierung der Eichsubstanz mit einer dem Flüssigkeitsinjektor parallel geschalteten Gasschleife, so kann das Teilverhältnis bequem und schnell gemessen und ein für die anstehende Trennaufgabe günstiges Teilverhältnis gewählt werden.

Häufig genügt eine Abschätzung des Teilverhältnisses mit Hilfe der Signalgrösse, die bei einer gegebenen Detektorempfindlichkeit und Probenmenge erfahrungsgemäss zu erwarten ist. Werden kleinere Substanzmengen im präparativen Masstab getrennt, so ist ein weniger grosses Teilverhältnis günstiger, um nicht durch hohe Detektorempfindlichkeit bei Grundlinieninstabilitäten eine unerwünschte Kühlfallensteuerung auszulösen.

Ein über einen längeren Zeitraum reproduzierbares Teilverhältnis lässt sich entsprechend der in Fig. 2 dargestellten $T-J_H$ -Kurven am besten im Bereich bis $T = 300$ und höheren Strömungsgeschwindigkeiten realisieren.

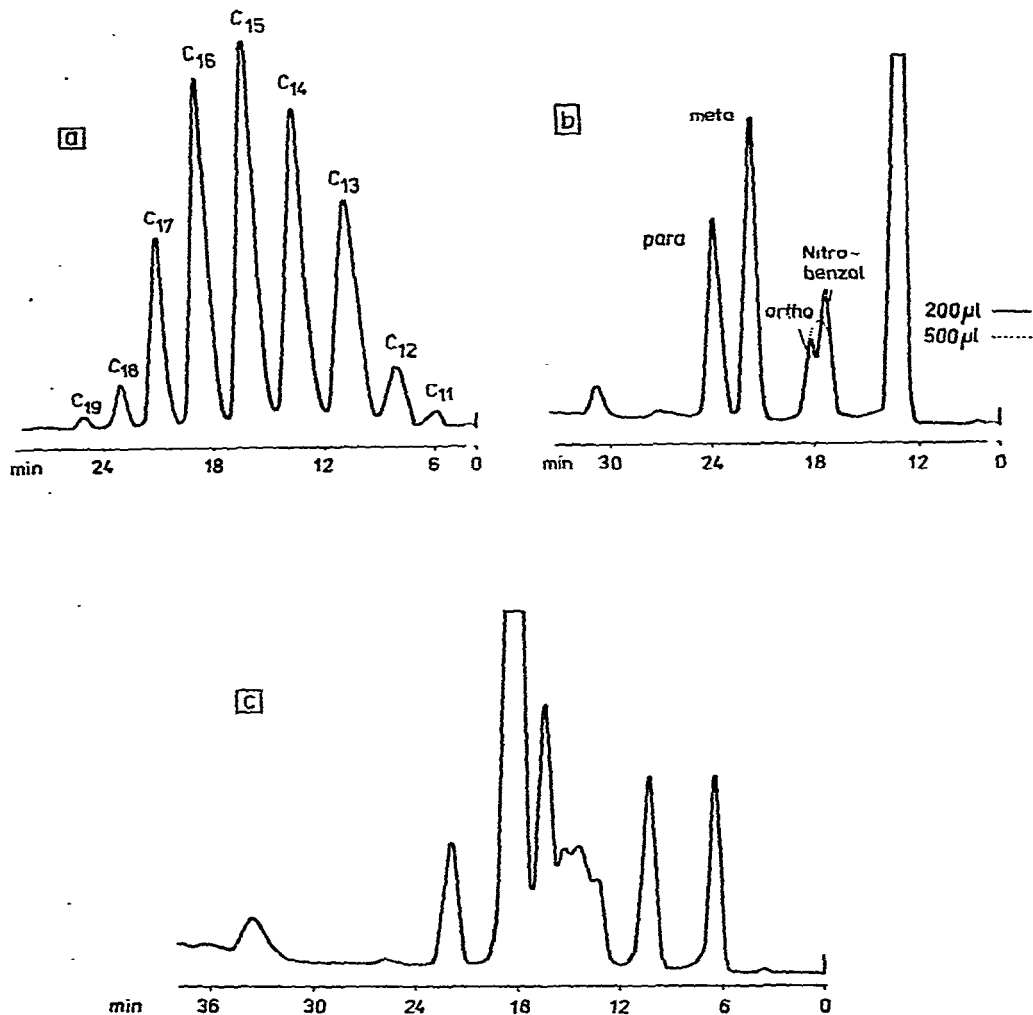


Fig. 7. Präparative Trennungen von hochsiedenden Substanzgemischen. (a) 0.7 ml eines *n*-Kohlenwasserstoffgemisches (Parex II mit den Komponenten *n*-C₁₁H₂₄ . . . *n*-C₁₉H₄₀); (b) 0.5 ml *o*-, *m*-, *p*-Nitrophenyldimethylfluorsilan; (c) 0.5 ml eines hochsiedenden Gemisches substituierter Zyklo-siloxane zur spektroskopischen Identifizierung.

Trennergebnisse

Ein Vergleich der in Fig. 6 dargestellten Chromatogramme zeigt, dass die dosierten Probenmengen lediglich durch die notwendigen chromatographischen Arbeitsbedingungen bestimmt werden. Um eine hinreichende Auftrennung zu erhalten, können beispielsweise von den schwierig trennbaren endo-exo-Isomeren nur 60 μ l, von Parex I 0.4 ml und von dem leicht trennbaren Testgemisch *n*-Hexan-*n*-Heptan 3 ml pro Zyklus dosiert werden, ohne die Funktionsweise des Teilers nachteilig zu beeinträchtigen. Fig. 6c demonstriert ausserdem die gute Konstanz der Grundlinie und Reproduzierbarkeit der Gas-Chromatogramme im automatischen Dauerbetrieb.

Wie die in Fig. 7 dargestellten präparativen Trennungen von hochsiedenden Substanzgemischen weiten Siedebereiches zeigen, arbeitet der dynamische Strömungsteiler auch bei Säulentemperaturen um 300° für die präparative Gas-Chromatographie im Milliliterbereich störungsfrei. Das eingestellte Teilverhältnis bleibt hinreichend konstant und reproduzierbar, solange das Druckniveau des gesamten Systems nicht durch Verschmutzung der Kapillaren und des Auffangsystems durch viskose, polymerisierende oder auskristallisierende Verbindungen krass geändert wird.

Die Arbeitsbedingungen gehen aus Tabelle I hervor.

TABELLE I

ARBEITSBEDINGUNGEN FÜR DIE DURCHFÜHRUNG DER PRÄPARATIVEN TREN-
NUNGEN

Substanz	Fig.	Siedebereich (°C/Torr)	Trennflüssigkeit	Säulen- länge (m)*	Säulen- temperatur (°C)	Träger- gas, Stickstoff (ml/min)
Bicyclo(2,2,1)hepten- 2-carbonsäure- isobutylester-4	6	103 -105/13	20% Carbowax 20M	3	150	237
<i>n</i> -Hexan- <i>n</i> -Heptan	6	68.6-98.4/760	23% OE 4011	2	100	167
Parex I	6	150.6-234/760	20% Silikon- gummi BC	2	200	200
Parex II	7	195.8-330/760	20% Silikon- gummi BC	2	180-280 4°/min	200
Nitrophenyl-di- methylfluorsilan						
o-	7	107 -112/3	20% Silikon- gummi BC	2	100-270 6°/min	200
m-		105 -115/10				
p-		Fp. 42				
Cyclosiloxangemisch	7	84 -121/0.6	20% Silikon- gummi BC	2	150-300 4°/min	200

* Innendurchmesser: 10 mm.

ZUSAMMENFASSUNG

Ausgehend von auf der Grundlage eines elektrischen Ersatzschaltbildes durchgeführten theoretischen und experimentellen Untersuchungen der Strömungsverhält-

nisse in Kapillaren wurde ein dynamischer Strömungsteiler für die präparative Gas-Chromatographie entwickelt. Durch eine Kombination von beheizten Kapillaren und einem unbeheizten Nadelventil kann eine kontinuierliche Veränderung des zum Flammenionisationsdetektor bzw. zur Sammelfalle geführten Gasstromes erreicht werden, ohne dass Störungen durch vorzeitige Kondensation des Produktes oder Undichtigkeiten auftreten. Das Ergebnis ist grosse Zuverlässigkeit im Dauerbetrieb sowohl bei Dosierung grosser Substanzmengen pro Trennzyklus als auch bei der präparativen Trennung hochsiedender Substanzen.

LITERATUR

- 1 *Firmenschrift Carlo Erba*, DT FV 2400 a-E, 1972; *Perkin-Elmer*, MP 3/74/20.
- 2 *Firmenschrift Pye*, 1907/5M/1.73.
- 3 R. Kaiser, *Chem. Brit.*, 5 (1969) 54.
- 4 D. R. Deans, *Chromatographia*, 1 (1968) 68.
- 5 V. Ferner, *Regelungstechnik*, 3 (1967) 97.
- 6 S. Hopf und R. Feierabend, *DDR Patent WP 100159 (1972)*, *Dynamischer Strömungsteiler für Präparativ-Gas-Chromatographen*.
- 7 H. Thürmer, *Ingenieurarbeit*, Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin-Adlershof, 1971.
- 8 W. Beulich, *Impuls (DDR)*, 1 (1976) 35.