

CHROM. 21 453

DOSIER- UND TRENNSÄULENSCHALTSYSTEME FÜR DIE HOCHAUF- LÖSENDE GASANALYTIK

FRIEDHELM MÜLLER*, HEINZ MÜLLER und HORST STRAUB

Siemens AG, Analysetechnik, Östliche Rheinbrückenstrasse 50, 7500 Karlsruhe 21 (F.R.G.)

SUMMARY

Gas sampling- and column-switching systems in high-resolution gas analysis

The introduction of capillary separation columns with solid porous layers, so-called PLOT columns for the gas chromatographic analysis of gases causes the substitution of conventional techniques which were developed for packed separation columns by systems compatible to capillary columns. This particularly applies to automatic gas sampling- and column-switching systems. It is described that new pressure- and flow-controlled switching techniques are remarkably qualified for high-resolution gas chromatography. A representative example of application is given to demonstrate the development and relevancy to the practice of such systems.

EINLEITUNG

Die Gaschromatographie (GC) ist die Methode der Wahl zur vollständigen Analyse von mehr oder weniger komplex zusammengesetzten Gasmischungen. Gasanalytik ist ein wesentlicher Bestandteil der Gesamtanalytik in verschiedenen Industriezweigen wie z.B. chemische und petrochemische Industrie, Verfahrenstechnik, Energieversorgung, Umweltschutz und andere. Sie ist ein äusserst leistungsfähiges Instrument in den Bereichen Forschung und Entwicklung, Qualitätsüberwachung, Prozesskontrolle usw. und findet dementsprechend im Labor oder unmittelbar beim Prozess statt (off-line oder on-line). Bei den Gasen, die mittels GC bestimmt werden, handelt es sich oft um Edelgase, die sog. Inertgase H_2 , O_2 , N_2 , ferner um die Verbrennungsgase CO und CO_2 sowie die leichten Kohlenwasserstoffe (KW) C_1 - C_4 mit unterschiedlicher Struktur und unterschiedlichem Sättigungsgrad.

Die klassischen Methoden der Gasanalytik basieren auf dem Einsatz von gepackten Trennsäulen¹⁻⁵. Entsprechend der enormen Vielfalt von Gasanalysen wurden Trennphasen unterschiedlicher Polarität und Trenncharakteristik entwickelt⁶, d.h. dass die stationäre Phase auf das Trennproblem zumindest teilweise abgestimmt werden kann. Die Trennleistung gepackter Säulen ist jedoch in vielen Fällen nicht ausreichend, so dass komplex zusammengesetzte Gasproben bzw. Gasproben mit Komponenten aus unterschiedlichen Stoffgruppen nicht mit einer einzelnen Säule getrennt werden können. Eine Leistungssteigerung ist möglich durch

Kombination von Trennsäulen mit unterschiedlichem Trennverhalten, d.h. letztendlich durch multidimensionale GC. Im Normalfall sind die Trennsäulen über mechanische Umschaltventile (Drehschieber- oder Membranventile) untereinander verbunden. Diese können sich unter Umständen nachteilig auf die chromatographische Trennung auswirken bzw. die chromatographischen Möglichkeiten der Trennsäulen einschränken. Konstruktionsbedingte Totvolumina und adsorptiv wirksame Werkstoffe (Metallkörper, Membranen, Dichtungen) können Memory und Peakverbreiterung verursachen, Fremdgase (Umgebungsluft) gelangen per Diffusion in Spuren in das GC System, die Temperaturbelastbarkeit der Ventile ist in der Regel niedriger als die der Säulen, und die hohe thermische Masse lässt kein schnelles Temperaturprogramm zu. Für die automatische Gasdosierung werden normalerweise baugleiche Ventile eingesetzt, so dass die negativen Einflüsse auch dort auftreten können.

Mit Einführung der Kapillarsäulen mit festen porösen Trennphasen, den sog. porous layer open tubular (PLOT) Säulen wird auch im Bereich der Gasanalytik hochauflösende GC möglich⁷⁻⁹. PLOT Säulen unterscheiden sich von den konventionellen Flüssigfilm-Kapillarsäulen durch ihre wesentlich höhere Retentionskraft. Diese hat ihre Ursache darin, dass PLOT Säulen nicht nach dem gas-flüssig Prinzip (Löslichkeit), sondern nach dem gas-fest Prinzip (Adsorption) trennen. Mit den PLOT Säulen können die bekannten Vorteile der Kapillartrennsäulen gegenüber gepackten Säulen wie kurze Analysenzeit, hohe Auflösung, niedrige Nachweisgrenzen, niedrigeres Temperaturniveau für Gase mit langer Retentionszeit, höhere Temperatur für niedrigsiedende Gase (zum Teil kann auf Ofenkühlung verzichtet werden), Vielseitigkeit, komfortables Handling usw. auch in der Gasanalytik genutzt werden. Dies hat jedoch zur Folge, dass die für gepackte Trennsäulen entwickelten Ventiltechniken für Probendosierung und Trennsäulenschaltung nicht mehr oder nur noch bedingt einsetzbar sind. Kapillarsäulen-kompatible Schaltsysteme müssen, soweit vorhanden, an PLOT Säulen adaptiert bzw. neu entwickelt werden.

Als Funktionsprinzip bietet sich diesbezüglich die "ventillose", pneumatisch gesteuerte Schalttechnik an. Dieses Prinzip wurde erstmals von Deans¹⁰ zum Umschalten gepackter Trennsäulen beschrieben. Die Vorteile dieser Technik, insbesondere für Kapillarsäulen, wurden von Schomburg sehr früh erkannt und angewendet. Aufgrund von Anregungen durch Schomburg entwickelte Müller¹¹ die Trennsäulenschaltung nach dem "Live"-Prinzip, deren Leistungsfähigkeit und Vielseitigkeit Schomburg und andere in zahlreichen eindrucksvollen Applikationsbeispielen aus den verschiedensten Bereichen mit flüssigen Proben und Flüssigfilm-Kapillarsäulen beweisen konnten¹²⁻²³.

In der vorliegenden Arbeit werden am Beispiel einer für die Gasanalytik repräsentativen Applikation, nämlich der Bestimmung gelöster Gase in Transformatorölen, gerätetechnische und applikative Entwicklungen in der Gasanalytik aufgezeigt. Dieses Applikationsbeispiel ist insofern repräsentativ für die Gasanalytik als mit diesem GC System die typischen Stoffgruppen Edelgase, Inertgase, Verbrennungsgase und leichte Kohlenwasserstoffe erfasst werden können.

Die Säulenschaltung für die Kapillartrennsäulen basiert auf dem Live-Prinzip. Die Auswahl des jeweiligen Dosiersystems orientiert sich in erster Linie am Druckniveau der zu analysierenden Probe (Unterdruck, Atmosphärendruck oder Überdruck). Die Dosiersysteme arbeiten zum Teil rein pneumatisch, teilweise wird Ventiltechnik mit pneumatischer Technik kombiniert.

EXPERIMENTELLES

Sämtliche in dieser Arbeit vorgestellten Dosier- und Säulenschaltssysteme wurden auf Siemens Gaschromatographen SiChromat (Einfach- oder Doppelofengerät) installiert und getestet. Die beschriebenen Applikationsbeispiele wurden ebenfalls auf SiChromat Gaschromatographen realisiert.

ENTWICKLUNGEN IN DER GASANALYTIK AM BEISPIEL DER ANALYSE GELÖSTER GASE IN TRANSFORMATORENÖLEN

Gepackte Trennsäulen mit Ventiltechnik

Zur Beurteilung des Betriebszustandes von Grosstransformatoren werden aus deren Isolierölen Proben entnommen und in einer speziell dafür entwickelten Apparatur entgast und die Ausgasungsprodukte gaschromatographisch quantifiziert²⁴. Ein GC System für die Aufgabenstellung, bestehend aus einem Gasdosierventil (Membranventil), vier gepackten Trennsäulen, vier Säulenumschaltventilen (Membranventile), einem Wärmeleitsfähigkeitsdetektor (TCD = thermal conductivity detector) und einem FID (flame ionization detector) mit Methanizer, ist in Fig. 1 dargestellt. Das System ist so konzipiert, dass die Inertgase, CO und CH₄ auf dem TCD, das CO₂ (über den Methanizer) und die Kohlenwasserstoffe auf dem FID bestimmt werden. Die entsprechenden Chromatogramme sind in Fig. 2 dargestellt. Im TCD Chromatogram (Fig. 2a) fällt ein Basislinienversatz beim H₂ Peak auf. Dieser Einbruch verfälscht die H₂ Messung. Er wird dadurch verursacht, dass beim Dosieren der Probe, die in einem Druckbereich von ca. 20 mbar bis Atmosphärendruck vorliegen kann, der Trägergasdruck kurzzeitig abfällt; dieser Druckstoss wandert mit Totzeit durch das GC System. Zusätzliche Schwierigkeiten bereitet bei dieser Applikation das Abstimmen von Säulenlängen und Strömungen in den jeweils erforderlichen Ventilstellungen, weil drei Säulen am FID enden und die gleichzeitige

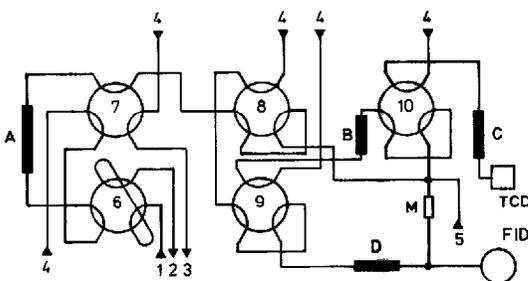


Fig. 1. Trennsäulenschaltung mit mechanischen Ventilen. (1) Probeneingang; (2) Probenausgang; (3) Backflush-Ausgang; (4) Trägergaseingänge mit unterschiedlichen Trägergasdrücken; (5) Eingang für Hydrierwasserstoff; (6) Dosierventil; (7) Backflush-Ventil; (8) Umschaltventil: schaltet den Trägergasstrom von der Säule A kommend zum Methanizer M oder über Ventil 9 auf die Säule D; (9) Umschaltventil: schaltet den Trägergasstrom vom Ventil 8 kommend auf die Säulen B oder D; (10) Umschaltventil: schaltet den Trägergasstrom vom Ventil 9 über die Säule B kommend zum Methanizer M oder zur Säule C; (M) Methanizer; (A) Trennsäule: Porapak S 80/100, 0,3 m × 2 mm I.D.; (B) Trennsäule: Porapak N 80/100, 1 m × 2 mm I.D.; (C) Trennsäule: Molekularsieb 5A 80/100, 1 m × 2 mm I.D.; (D) Trennsäule: Spherosil X0B 075, 2 m × 2 mm I.D.

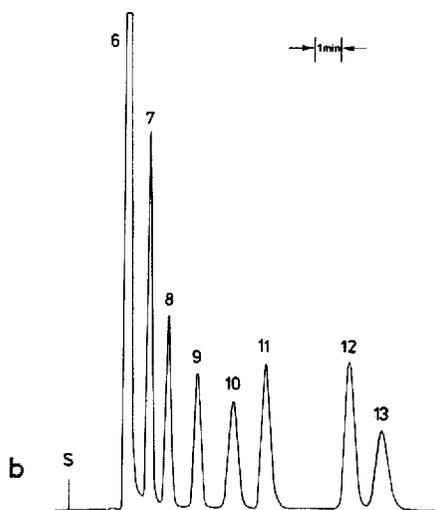
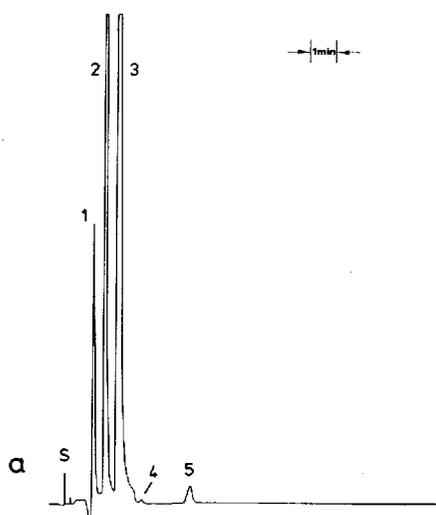


Fig. 2. Chromatogramm eines Gasgemisches erhalten mit der Trennsäulenschaltung nach Fig. 1. (S) Start; (1) Wasserstoff; (2) Sauerstoff; (3) Stickstoff; (4) Methan; (5) Kohlenmonoxid; (6) Kohlendioxid; (7) Ethen; (8) Ethan; (9) Ethin; (10) Propan; (11) Propen; (12) Iso-butan; (13) *n*-Butan. Trennsäulen siehe Fig. 1. Trägergas: Argon; Analysentemperatur; 75°C. (a) Chromatogramm TCD; (b) Chromatogramm FID.

Elution von Komponenten aus verschiedenen Säulen verhindert werden muss. Ein derart komplexes GC System ist äusserst empfindlich gegenüber Retentionszeitverschiebungen einer oder mehrerer Säulen, was z.B. durch unterschiedlichen Feuchtegehalt im Trägergas sehr leicht passieren kann. Schliesslich kann ein solches System nur über längere Zeit ausreichend konditioniert werden, weil die Maximaltemperatur der Umschaltventile auf 160°C limitiert ist.

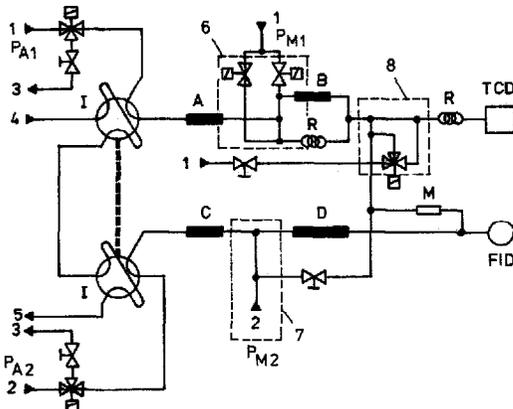


Fig. 3. Pneumatische Trennsäulenschaltung nach Deans¹⁰. (1) Trägergaseingänge für Argon; (2) Trägergaseingänge für Wasserstoff; (3) Backflush-Ausgänge; (4) Probeneingang; (5) Probenausgang; (6) Trennsäulenverteilerschaltung nach Deans; (7) Backflush-Schaltung nach Deans; (8) Ventillose Kopplung beider Trennsystem nach Deans; (M) Methanizer; (p_{A1}) Trägergasdruck vor den Säulen A und B; (p_{M1}) Trägergasdruck zwischen den Säulen A und B; (p_{A2}) Trägergasdruck vor den Säulen C und D; (p_{M2}) Trägergasdruck zwischen den Säulen C und D; (I) Dosierventile; (A) Trennsäule: Porapak S 80/100, 0,75 m \times 3 mm I.D.; (B) Trennsäule: Molekularsieb 5A 0,2–0,3, 2 m \times 3 mm I.D.; (C) Trennsäule: 5% Ucon NB 5100, Chromosorb P 0,15–0,20, 1 m \times 3 mm I.D.; (D) Trennsäule: Spherosil XOB 075 100/120, 6 m \times 3 mm I.D.

Gepackte Trennsäulen mit pneumatischer Säulenschaltung

Gestiegene Ansprüche an die Nachweisgrenzen von CH_4 und CO sowie der hohe Zeitbedarf für den Abgleich der Gasflüsse, z.B. bei Veränderung der Retentionszeiten oder beim Austausch einer Säule, hatten eine Modifizierung der Applikation zur Folge, wie aus Fig. 3 ersichtlich. Prinzipielle Unterschiede zu der vorher beschriebenen Methode sind die Doppeldosierung über zwei Dosierventile, die Auftrennung auf zwei unterschiedlichen GC Systemen, die erst unmittelbar vor den Detektoren miteinander verbunden sind, und das Wegfallen von Säulenumschaltventilen. Das Umschalten von Gasflüssen auf unterschiedliche Säulen wird hier pneumatisch, d.h. ohne Ventile im Probenweg nach der von Deans¹⁰ beschriebenen Methode realisiert. Die dazugehörigen Chromatogramme sind in Fig. 4 dargestellt. Auch diese Applikation beinhaltet vier Trennsäulen.

Eine ähnliche Lösung mit pneumatischer Säulenschaltung wurde von Harke *et al.*²⁵ vorgeschlagen. Hier werden nur drei Trennsäulen eingesetzt, allerdings unter Verzicht auf Trennleistung zwischen Ethen und Ethin.

Kapillarsäulen und Live-Schaltung

Die hohe Trennleistung der PLOT Säulen erlaubt die Reduzierung der Säulenzahl von vier gepackten auf zwei Kapillarsäulen, mit denen die gleichen Komponenten bestimmt werden können. Das GC System ist in Fig. 5 dargestellt. Wesentliche Elemente sind die Unterdruckdosierung (die später ausführlich beschrieben wird), zwei Kapillartrennsäulen (länge 30 m und 20 m, I.D. 0,53 mm) die Live-Schaltung sowie ein TCD und ein FID mit integriertem Methanizer, die hintereinander geschaltet sind. Der FID dient gleichzeitig als Monitordetektor. Diese

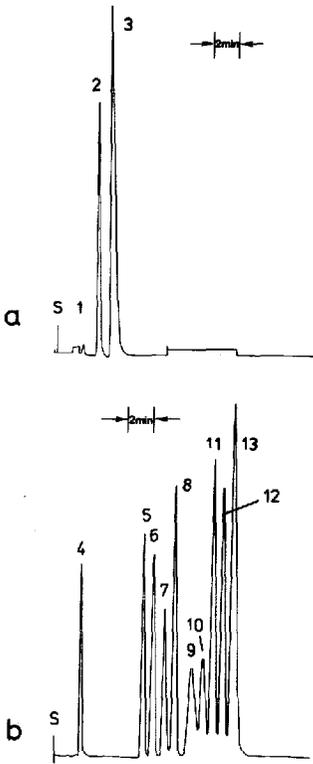


Fig. 4. Chromatogramm eines Gasgemisches erhalten mit der Trennsäulenschaltung nach Fig. 3. (S) Start; (1) Wasserstoff; (2) Sauerstoff; (3) Stickstoff; (4) Kohlendioxid; (5) Methan; (6) Ethan; (7) Ethen; (8) Propan; (9) Kohlenmonoxid; (10) Ethin; (11) Iso-butan; (12) *n*-Butan; (13) Propen. Trennsäulen siehe Fig. 3. Trägergas: Argon und Wasserstoff (siehe Fig. 3); Analysentemperatur: 75°C; (a) Chromatogramm TCD; (b) Chromatogramm FID.

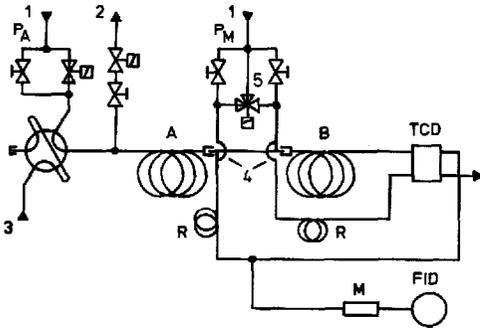


Fig. 5. Live-Trennsäulenschaltung mit Kapillarsäulen. (1) Trägergaseingänge; (2) Backflush-Ausgang; (3) Anschluss zur Unterdruckdosiervorrichtung; (4) Live-T-Stück; (5) Live-Schaltung; (p_A) Trägergasdruck vor beiden Trennsäulen; (p_M) Trägergasdruck zwischen beiden Trennsäulen; (R) Restriktion; (M) Methanizer; (A) Trennsäule: GSQ, 30 m \times 0,53 mm I.D.; (B) Trennsäule: Molekularsieb 5A, 20 m \times 0,53 mm I.D.

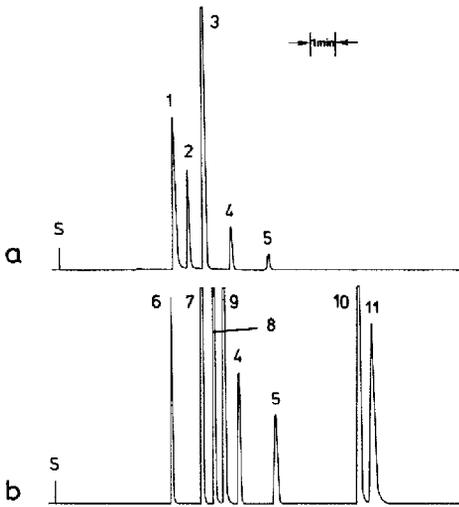


Fig. 6. Chromatogramm eines Gasgemisches erhalten mit der Trennsäulenschaltung nach Fig. 5. (S) Start; (1) Wasserstoff; (2) Sauerstoff; (3) Stickstoff; (4) Methan; (5) Kohlenmonoxid; (6) Kohlendioxid; (7) Ethen; (8) Ethin; (9) Ethan; (10) Propen; (11) Propan. Trennsäulen siehe Fig. 5. Trägergas: Argon; Analysentemperaturen: Säule A: 50°C, 5,5 min → 15°C/min → 110°C, 9 min; Säule B: 106°C isotherm. Trägergas: Argon, (a) Chromatogramm TCD; (b) Chromatogramm FID.

Anordnung erlaubt die Bestimmung der Inertgase auf dem TCD, der Kohlenwasserstoffe, des CO_2 und des CO auf dem FID (mit Methanizer) mit einer einzigen Dosierung. Fig. 6 zeigt die mit diesem System erhaltenen Chromatogramme.

Gasdosiersysteme für Kapillarsäulen

Unterdruckdosierung. Um die im Transformatorenöl gelösten Gase messen zu können, werden die Öle per Unterdruck entgast und nach Zwischenspeicherung in einem Probenvorratsbehälter beim Unterdruck dosiert. Die Unterdruckdosierung ist in Fig. 7 schematisch wiedergegeben. Sie besteht im wesentlichen aus einem 6-Wege Drehschieberventil mit Aussenbespülung, einer Füllschleife, einer Hilfsgasversorgung, einer Vakuumpumpe, zwei Absperrventilen und dem Probengefäß. Sie kann sowohl für Kapillarsäulen (mit Split) also auch für gepackte Säulen eingesetzt werden.

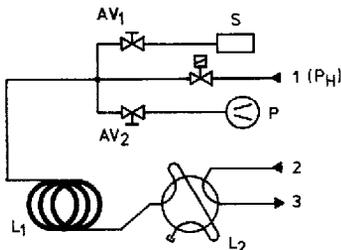


Fig. 7. Unterdruckdosiervorrichtung. (1) Hilfsgasdruck (p_H) = Trägergasdruck; (2) Trägergaseingang; (3) zur Trennsäule; (P) Vakuumpumpe; (S) Probenvorratsbehälter; (L_1) Füllschleife; (L_2) Dosierschleife; (AV) Absperrventile.

Die Dosierung läuft folgendermassen ab:

(1) Das gesamte Dosiersystem wird von der Dosierschleife bis zum geschlossenen Absperrventil AV1 und geschlossenen Magnetventil mit Hilfe der Vakuumpumpe evakuiert.

(2) Das Absperrventil AV2 wird geschlossen und AV1 geöffnet; somit kann die Probe in das evakuierte Dosiersystem expandieren.

(3) AV1 wird wieder geschlossen und das Magnetventil geöffnet; das dabei einströmende Hilfsgas drückt die Probe in die Dosierschleife und erhöht den Probendruck auf Trägergasdruck (einstellbar mit Druckregler DR).

(4) Die Dosierschleife wird über das 6-Wege Ventil druckstossfrei in das GC System geschaltet; die GC Analyse beginnt.

Entscheidend bei dieser Technik ist die Anpassung der Volumina der Füll- und Dosierschleife unter Berücksichtigung des minimalen Probendruckes. Bei vorgegebenem Dosiervolumen ist das Volumen der Füllschleife nach den kombinierten Gasgesetzen von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac gegeben wie folgt:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

p ist der Druck, V das Volumen und T die Temperatur eines idealen Gases.

Für konstante T gibt es

$$p_m V_{L1} = p_H V_{L2}$$

$$V_{L1} = \frac{p_H}{p_m} V_{L2}$$

p_m ist der minimale Probendruck, p_H der Hilfsgasdruck, V_{L1} das Mindestvolumen der Füllschleife und V_{L2} das Volumen der Dosierschleife.

Die Gleichung gilt nur für ideale Gase und unter der Voraussetzung, dass an der Grenze zwischen Probe und Hilfsgas keine Durchmischung stattfindet. In der Praxis sollte das Volumen der Füllschleife *ca.* 20% grösser sein als theoretisch errechnet. Damit ist sichergestellt, dass die Grenze zwischen Probe und Hilfsgas bzw. die dort auftretende Mischzone sich ausserhalb der Dosierschleife befindet; dies verhindert Einbussen in der Reproduzierbarkeit. Bei höherem Probendruck gelangt mehr Probe in das evakuierte System, d.h. nach dem Aufdrücken mit Hilfsgas auf gleichen Druck liegt ein grösseres Probenvolumen vor; die Mischzone zwischen Probe und Hilfsgas befindet sich irgendwo in der Füllschleife. Es ist sichergestellt, dass nur Probe über die Dosierschleife in das GC System gelangt.

Diese Technik bietet entscheidende Vorteile:

(1) Eliminierung des Druckstosses beim H_2 Peak, der durch das Schalten des Dosierventils verursacht wird, wie ein Vergleich der Chromatogramme von konventioneller Technik (Fig. 2a) mit Unterdruckdosierung (Fig. 6a) zeigt.

(2) Druckschwankungen der Probe bleiben ohne Einfluss auf das Analyseergebnis solange der Minimaldruck nicht unterschritten wird, weil jeweils das gleiche Probenvolumen (Volumen der Dosierschleife) unter gleichem Druck dosiert wird. Dies wird anschaulich durch Fig. 8 dokumentiert. Dieses Schaubild zeigt die

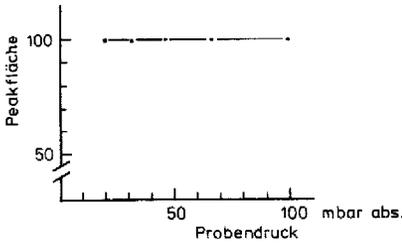


Fig. 8. Peakfläche versus Probendruck.

Peakfläche einer Messkomponente als Funktion des Probendrucks. Man erkennt, dass ab 20 mbar aufwärts das Analysenergebnis konstant und druckunabhängig ist.

Deans-Dosierung. Die Deans-Dosierung²⁶ ist ein pneumatisches Dosiersystem, das keine bewegten Teile und keine adsorptiv wirksame Dichtungsmaterialien im Probenweg hat. Es kann problemlos diffusionsdicht gegen Umgebungsluft aufgebaut werden. Sie ist, ebenso wie die Unterdruckdosierung, kompatibel mit Kapillar- und gepackten Säulen. Fig. 9 zeigt schematisch den Aufbau der Deans-Dosierung. Voraussetzung für diese Dosiermethode ist, dass der Probendruck konstant und höher ist als der Trägergasdruck. Es handelt sich hier um eine Strömungsschaltung, bei der durch Umschalten des Trägergases indirekt Probe in das Trennsystem geschaltet wird. Durch Variation der Dosierdauer kann die Dosiermenge verändert werden. Es muss genügend Probe zur Verfügung stehen, so dass ein Probenfluss eingestellt werden kann, der grösser ist als der Trägergasfluss durch Säule und Split.

Das Dosiersystem kennt zwei Zustände:

(1) Das Magnetventil ist so geschaltet, dass Trägergas geradeaus (Richtung a–b) durch das Dosierrohr (inneres Rohr) auf die Trennsäule strömt. Aus der kleinen Öffnung (X) im Dosierrohr strömt zusätzlich Trägergas in die Ringkammer aus, in die auch Probe mit dem Durchfluss Q_s einströmt. Trägergas und Probe strömen als Q_t aus dem System aus. Wenn die Durchflüsse entsprechend der Bedingung

$$Q_t > Q_s > Q_c$$

mit Q_t der ausströmende Volumenstrom, Q_s der Volumenstrom der Probe und Q_c der Volumenstrom über die Säule, eingestellt sind, verhindert eine Sperrströmung des

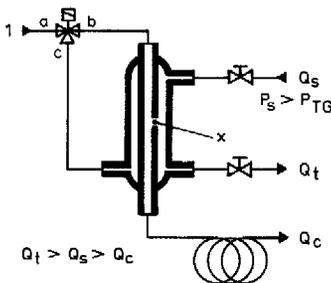


Fig. 9. Deans-Dosiervorrichtung. (1) Trägergaseingang; (p_s) Probendruck; (p_{TG}) Trägergasdruck; (Q_s) Probendurchfluss; (Q_t) Gesamtdurchfluss; (Q_c) Trennsäulendurchfluss.

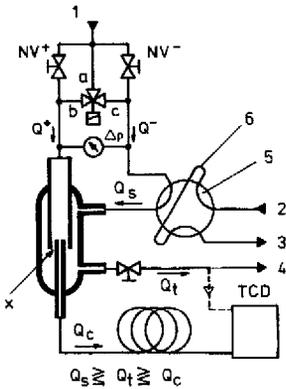


Fig. 10. Live-Dosiervorrichtung. (1) Trägergaseingang; (2) Probeneingang (Probendruck \gtrsim Trägergasdruck); (3) Probenausgang; (4) Gesamtdurchfluss-Ausgang; (5) Vordosierventil; (6) Vordosierschleife mit grossen Volumen; (NV) Nadelventile; (Q_s) Trägergasdurchfluss über das Dosierventil; (Q_t) Gesamtdurchfluss; (Q_c) Trennsäulendurchfluss.

Trägergases durch die Öffnung X, dass Probe in das Dosierrohr eintritt. Entsprechend der Austrittsöffnung muss die Sperrströmung so gewählt werden, dass die Austrittsgeschwindigkeit grösser ist als die Diffusionsgeschwindigkeit des kleinsten Moleküls.

(2) Dosierstellung. Das Magnetventil ist so geschaltet, dass das Trägergas zum unteren Anschluss der Ringkammer strömt (Richtung a-c). Der geradeaus-Weg (Richtung a-b) ist jetzt abgesperrt, die Sperrströmung durch die Öffnung X im Dosierrohr wird abgebaut und Probe kann von der Ringkammer durch X über das Dosierrohr auf die Säule strömen. Da entsprechend der o.g. Bedingung ($Q_s > Q_c$) der Probenstrom grösser ist als die Strömung über die Säule, fliesst die überschüssige Probe zum Ausgang und sperrt somit den Trägergasfluss zur Öffnung X. Der Trägergasdruckregler sorgt für konstante Druckverhältnisse an der Dosierstelle. Zum Beenden des Dosiervorgangs wird das Magnetventil wieder in den Zustand (1) geschaltet.

Der kleinvolumige Aufbau der Schalteinrichtung erlaubt kurze Schaltzeiten ($t < 0,5$ s) und somit Dosiermengen von ca. 0,1 ml. Diese Dosiertechnik arbeitet ebenso wie die Unterdruckdosierung: druckstossfrei. Allerdings ist die Strömungseinstellung kritisch, da Q_s nicht direkt messbar ist und sich bei Probendruckschwankungen ändert.

Live-Dosierung. Die Live-Dosierung²⁷ kann als Synthese aus Elementen der Ventildosierung, der Deans-Dosierung und der Live-Schaltung betrachtet werden. Sie besitzt die wesentlichen Vorteile der Deans-Schaltung wie Abwesenheit bewegter Teile im eigentlichen Dosiersystem, keine adsorptive Dichtungsmaterialien, keine Druckschwankungen beim Dosieren und variables Dosiervolumen; sie ist aber gleichzeitig unabhängig vom Probendruck. Ausserdem müssen die drei Strömungen nicht aufeinander abgestimmt sein. Der Aufbau der Live-Dosierung ist in Fig. 10 dargestellt. Sie besteht aus einem 6-Wege Ventil mit ausreichend grosser Dosierschleife, der eigentlichen Dosiereinheit, die der Deans-Dosierung ähnelt und einem Trägergasversorgungssystem wie bei der Live-Schaltung.

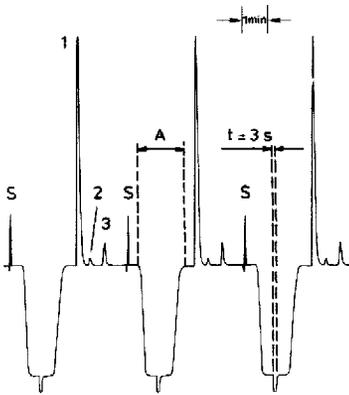


Fig. 11. Chromatogramm erhalten mit Live-Dosiervorrichtung. (Q_1 wird über den TCD-Vergleichsweig geleitet.) (S) Start; (A) Probenpfropflänge (gemessen mit TCD-Vergleichsweig); t (Dosierzeit) = 3 S. (1) Wasserstoff; (2) Sauerstoff; (3) Stickstoff. Trennsäule: Molekularsieb 5A 25 m \times 0,53 mm I.D.; Trägergas: Stickstoff 0,7 bar; Detektor: TCD, Messbereich 2^8 ; Analysentemperatur: 80°C .

Der Funktionsablauf ist folgender:

(1) Trägergas strömt über den Zweig Q^+ und Q^- in die Dosiereinheit, wobei der Fluss über Q^- niedriger ist also über Q^+ . In der Dosiereinheit strömt am Ringspalt X aufgrund des eingestellten Differenzdruckes $-\Delta p$ Trägergas aus.

(2) Die Dosierschleife des 6-Wege Ventils wird mit Probe gefüllt (Füllstellung).

(3) Das 6-Wege Ventil wird umgeschaltet (Dosierstellung). Das Trägergas über Q^- spült den Probenpfropf aus der Dosierschleife heraus und am Ringspalt X in der Dosiereinheit vorbei.

(4) Durch Umschalten des Magnetventils (von Richtung a-b in Richtung a-c) zum richtigen Zeitpunkt wird der Differenzdruck umgedreht ($+\Delta p$) und der

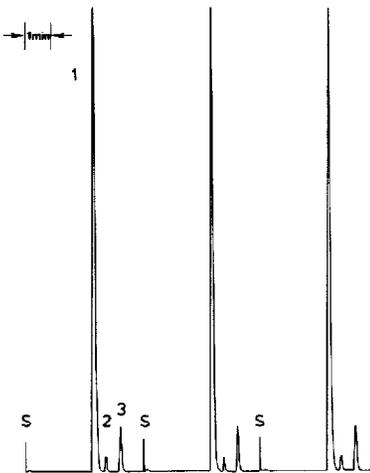


Fig. 12. Chromatogramm erhalten mit Live-Dosiervorrichtung. (Q_1 wird ins Freie geleitet.) (S) Start; (1) Wasserstoff; (2) Sauerstoff; (3) Stickstoff. Trennsäule: Molekularsieb 5A 25 m \times 0,53 mm I.D.; Trägergas: Stickstoff 0,7 bar; Detektor: TCD, Messbereich 2^7 ; Analysentemperatur: 80°C .

Trägergasfluss durch das Dosierrohr drastisch reduziert. Die Strömung durch den Ringspalt X wird umgedreht und Probe fließt durch den Spalt X ins Dosierrohr. Durch Umschalten des Magnetventils in den ursprünglichen Zustand wird der eigentliche Dosiervorgang beendet. Der Rest der Probe strömt mit Q_t aus dem Dosiersystem. Wenn am Ausgang Q_t ein Detektor angeschlossen ist, kann damit der Konzentrationsverlauf des Probenpfropfes bzw. die per Dosierung aus dem Pfropf herausgeschnittene Proben-“Scheibe” beobachtet werden, wie in Fig. 11 dargestellt. Durch Variation der Schaltzeit des Magnetventils kann die Dicke der herausgeschnittenen “Scheibe” und damit das Dosiervolumen optimal angepasst werden. Für eine gute Reproduzierbarkeit ist es wichtig, dass die dosierte Probe aus dem Plateau des am Ringspalt vorbeiströmenden Probenpfropfes herausgeschnitten wird. Durch Einsatz dieser Technik speziell in der Spurenanalytik ist es möglich, die an den Verschraubungen der Dosierschleife eventuell eindiffundierende Luft am Ringspalt vorbeizuführen (ansteigende und abfallende Flanke des Probenpfropfes) und somit für die GC Analyse auszublenden. Das bedeutet höhere Genauigkeit der Analyse, bessere Nachweisgrenzen und höhere Reproduzierbarkeit. Fig. 12 zeigt die Reproduzierbarkeit, die mit dem Live-Dosiersystem erreicht wird. Q_t ist dabei nicht an den Detektor angeschlossen. In Fig. 13 sind Chromatogramme dargestellt, die bei der

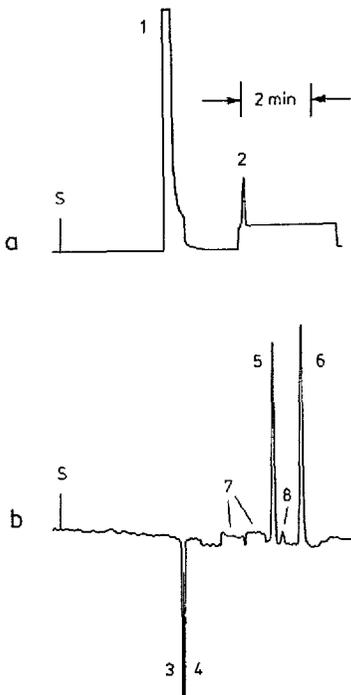


Fig. 13. Chromatogramm erhalten mit Live-Dosierung. Probe: Umgebungsluft, 0,25 ml. Live-Trennsäulenschaltung mit Trennsäulen: (A) Poraplot Q, 25 m \times 0,53 mm I.D., 30°C; (B) Molekularsieb 5A, 25 m \times 0,53 mm I.D., 30°C. Trägergas: Helium 5 ml/min. (1) Argon-Sauerstoff-Stickstoff; (2) Kohlendioxid; (3) Neon; (4) Wasserstoff; (5) Krypton; (6) Methan; (7) Schnittreste von 1; (8) Schaltpeak. (a) Chromatogramm TCD (Säule A); (b) Chromatogramm HeD (Säule B).

Analyse von Umgebungsluft erhalten wurden. Die Probe wurde mit der Live-Dosierung injiziert, mittels Live-Trennsäulenschaltung¹¹⁻¹⁶ mit zwei unterschiedlichen Trennsäulen aufgetrennt und die Einzelkomponenten mit einem TCD und einem Heliumionisationsdetektor (HeD) nachgewiesen.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Verwendung von Kapillartrennsäulen in der Gasanalytik hat zur Folge, dass konventionelle Schalttechniken, die für gepackte Säulen entwickelt wurden, nicht mehr oder nur noch mit Einschränkungen genutzt werden können. Dies gilt insbesondere für automatische Dosier- und Trennsäulenschaltssysteme auf der Basis mechanisch bewegter Ventile. In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass pneumatisch gesteuerte Systeme, d.h. Systeme, deren Schaltzustand durch Änderung von Druck oder Volumenstrom des Trägergases beeinflusst werden kann, hervorragend für die hochauflösende Gasanalytik geeignet sind. Für die Trennsäulenschaltung in der multidimensionalen Gasanalytik hat sich die Live-Schaltung, installiert in einem Doppelofen-GC, sehr gut bewährt. Die Auswahl des optimalen Dosiersystems muss sich in erster Linie am Druckniveau der zu analysierenden Probe orientieren. Es wurde eine Unterdruckdosierung entwickelt für Gasproben, deren Druck unter dem Atmosphärendruck liegt. Proben, die in ausreichender Menge und mit konstantem und ausreichend hohem Druck verfügbar sind (z.B. aus Gasflaschen), können über die Deans-Dosierung dosiert werden. Die Live-Dosierung ist druckunabhängig und kann problemlos auch bei ständig wechselnden Druckverhältnissen verwendet werden. Sie eignet sich auch für Proben, die im Unterdruckbereich vorliegen. Der Einsatz der Live-Dosierung ist über die Gasanalytik hinaus auch für die Flüssigdosierung nach Vorverdampfung der flüssigen Probe möglich.

Sämtliche hier vorgestellten Schaltssysteme für die (multidimensionale) Hochleistungs-Gasanalyse können automatisch betrieben werden und demzufolge sowohl unter Labor- als auch unter Prozessbedingungen eingesetzt werden.

DANK

Wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. Dr. h.c. Gerhard Schomburg für die zahlreichen Anregungen, Hinweise und Unterstützungen auf dem Gebiet der Gaschromatographie, die er uns während der mehr als sechzehnjährigen engen Zusammenarbeit zukommen liess.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Einführung von Kapillartrennsäulen mit festen porösen Trennphasen, sog. PLOT Säulen, für die GC Analytik von Gasen hat zur Folge, dass konventionelle Techniken, die für gepackte Trennsäulen entwickelt wurden, durch kapillarsäulenkompatible Systeme ersetzt werden müssen. Das gilt insbesondere für automatische Dosier- und Trennsäulenschaltssysteme. Es wird gezeigt, dass neue druck- und strömungsgesteuerte Schalttechniken für die hochauflösende Gasanalytik hervorragend geeignet sind. An einem repräsentativen Applikationsbeispiel wird die Entwicklung und Praxisrelevanz derartiger Systeme aufgezeigt.

LITERATUR

- 1 E. Leibnitz und H. G. Struppe, *Handbuch der Gas-Chromatographie*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1970.
- 2 *ASTM Standards*, D 1945-64.
- 3 G. E. Pollok, D. O'Hara und O. L. Hollis, *J. Chromatogr. Sci.*, 22 (1984) 343.
- 4 *International Organization for Standardization, ISO*, 6569 (1981).
- 5 *International Organization for Standardization, ISO*, 6974 (1984).
- 6 R. Mindrup, *J. Chromatogr. Sci.*, 16 (1978) 380.
- 7 J. De Zeeuw, R. C. De Nijs und L. T. Henrich, *J. Chromatogr. Sci.*, 25 (1987) 71.
- 8 R. C. De Nijs und J. De Zeeuw, *J. Chromatogr.*, 279 (1983) 41.
- 9 H. Schaller, *Laborpraxis* (1988), zur Veröffentlichung vorgelegt.
- 10 D. R. Deans, *U.K. Pat.*, 1,236,937.
- 11 F. Müller, *Pat. DE* 2,80,123 C2.
- 12 G. Schomburg, *Laborpraxis*, 6 (4) (1982) 356.
- 13 G. Schomburg, H. Husmann und E. Hübinger, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 7 (1984) 404.
- 14 G. Schomburg, H. Husmann und E. Hübinger, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 8 (1987) 395.
- 15 G. Schomburg, F. Weeke, F. Müller und M. Oréans, *Chromatographia*, 16 (1982) 87.
- 16 G. Schomburg, F. Weeke und R. G. Schaefer, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 8 (1985) 388.
- 17 F. P. Di Sanzo, J. L. Lane und R. E. Yoder, *J. Chromatogr. Sci.*, 26 (1988) 206.
- 18 N. G. Johansen, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 7 (1984) 487.
- 19 J. C. Duinker, D. E. Schulz und G. Petrick, *Anal. Chem.*, 60 (1988) 478.
- 20 H. J. Stan, *Lebensmittelchem. Gerichtl. Chem.*, 42 (1988) 31.
- 21 P. A. Rodriguez und C. L. Eddy, *J. Chromatogr. Sci.*, 24 (1986) 18.
- 22 H. Neumann und H.-P. Meyer, *J. Chromatogr.*, 391 (1987) 442.
- 23 H. Müller, *Laborpraxis*, 23 (1988) 654.
- 24 H. Schliesing und K. Soldner, *Elektrizitätswirtschaft*, 8 (1976) 195.
- 25 L. Harke und W. Strubert, *Siemens Analytentechnische Mitteilungen*, Nr. 209, 1977.
- 26 Patent "Deans-Dosierung", *U.K. Pat. GB* 2,055,608 A.
- 27 Live-Dosierung, *Int. Patentanmeldung, PCT/DE* 88/00640.