PROZESS- CHROMATOGRAPHIE

VON

DIPL.-PHYS. HELMUT OSTER
KARLSRUHE

WISSENSCHAFTLICHER MITARBEITER
DER SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT

MIT 198 ABBILDUNGEN UND 41 TABELLEN

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
FRANKFURT AM MAIN 1973

Inhalt

Symbolverzeichnis	XIV
Einleitung	1
1.1. Produktstromüberwachung durch intermittierend wiederkehrende GC-Analysen; differentielle, integrale Produkterfassung	3
1.1.1. Zeitgerechte und integrale Produkterfassung	9
1.2. Theorie der gas-chromatographischen Trennung	11
1.2.1. Trennung in klassisch gepackten Trennsäulen	13
1.2.1.1. Trennstufenzahl	13
1.2.1.2. Van Deemter-Gleichung	13
1.2.1.3. Die Trennung	15
1.2.2. Die Trennkapillare	17
1.2.2.1. Trennstufenzahl der Trennkapillare	19
1.2.2.2. Die kompressible Gasströmung in der Kapillare	20
1.2.2.3. Belastbarkeit der Trennkapillare	20
1.2.2.4. Totvolumeneinfluß	23
1.2.2.5. Die Trennleistung	25
1.2.3. Reversions-Gas-Chromatographie	26
<i>Literatur zu Kapitel 1.2</i>	32
1.3. Detektorsysteme	33
1.3.1. Wärmeleitfähigkeitsmeßzellen (Katharometer)	35
1.3.2. Gasdichtewaage	44
1.3.3. Flammenionisationsdetektor	47
1.3.4. Argondetektor	56
1.3.5. Elektron-Capture-Detektor	59
<i>Literatur zu Kapitel 1.3</i>	62
1.4. Auswertung von Gas-Chromatogrammen	63
1.4.1. Die Retentionszeit	63

Inhalt	IX
1.4.2. Bestimmung der Substanzmenge	65
1.4.3. Eigenschaften der Flächen- und Höhen- auswertung	68
1.4.3.1. Die Parameter-Abhängigkeit der Auswerteverfahren	68
1.4.3.2. Die Auswertung nicht genügend getrennter Peaks	71
1.4.3.2.1. Amplitudenverhältnis 1:1	71
1.4.3.2.2. Amplitudenverhältnis 1:2	74
1.4.3.2.3. Amplitudenverhältnis 1:5	83
1.4.3.3. Rechnerauswertung	90
1.4.3.4. Die Abhängigkeit von der Dosierung	90
2.1. Probleme	92
2.1.1. Der Entnahmeort	93
2.1.2. Entnahmesonden	95
2.2. Kontinuierliche Probenaufbereitung	97
2.2.1. Aufbereitung gasförmiger Medien	97
2.2.1.1. Druckregelungsvorrichtungen	98
2.2.1.2. Durchflußregelung	103
2.2.1.3. Reinigungsgeräte, Filtergeräte	105
2.2.2. Aufbereitung von Flüssigkeiten	108
2.2.3. Stromschaltungen	109
2.2.4. Aufbau von Probenaufbereitungsanlagen	111
2.3. Diskontinuierliche Probenstromaufbereitung	116
<i>Literatur zu Kapitel 2.3</i>	<i>121</i>
2.4. Dosiersysteme	122
2.4.1. Gas-Dosiersysteme	122
2.4.1.1. Grundsätzlicher Aufbau von Gasdosiersystemen	124
2.4.2. Flüssigkeitsdosiersysteme	131
2.4.2.1. Grundsätzlicher Aufbau von Flüssigkeits- dosierventilen	131
2.4.2.1.1. Druckmethode	132
2.4.2.1.2. Schieber-Transportmethode	132
2.4.2.1.3. Magnetventil-Transportmethode	132

2.4.2.1.4. Schieber-Verdampfungskapillaren-Methode	133
2.4.2.1.5. Zylinderschieber mit integriertem Verdampfungsteil	134
2.4.2.1.6. Automatische Dosierspritze	135
2.4.3. Betrieb und Überprüfung von Dosiersystemen	136
<i>Literatur zu Kapitel 2.4</i>	139
2.5. Trennsäule, Trennsäulenschaltung	140
2.5.1. Aufbau der Trennsäule	142
2.5.2. Trennsäulenschaltung	146
2.5.3. Funktionen der Trennsäulenschaltung	148
2.5.3.1. Trennsäulenspülung	148
2.5.3.2. Vorsäulenschaltung mit Rückspülung der Vorsäule	149
2.5.3.3. Trennsäulenvertauschung	151
2.5.3.4. Wiederdosierung	153
2.5.3.5. Trennsäulenverlängerung	155
2.5.4. Ausführungsbeispiele für Trennsäulenschaltungen	157
2.5.4.1. Trennsäulenschaltungen mit Ventilen im Thermostatenraum	158
2.5.4.2. Trennsäulenschaltungen außerhalb des Säulentermostaten	162
<i>Literatur zu Kapitel 2.5</i>	163
2.6. Das Trägergas und andere Versorgungsgase	164
2.6.1. Auswahl des Trägergases	164
2.6.1.1. Auswirkung des Trägergases auf den Detektor	164
2.6.1.2. Physikalische Eigenschaften des Trägergases in der Trennsäule	165
2.6.1.3. Chemische Einwirkungsmöglichkeiten des Trägergases auf stationäre Phase und Probe	166
2.6.1.4. Apparative Konsequenzen	167
2.6.1.5. Beschaffenheit und Qualität der Gase, Gasreinigung	168

2.6.1.5.1.	Auswirkungen der Gasverunreinigungen	168
2.6.1.5.2.	Gasreinigung	169
2.6.2.	Die Regelung des Druckes oder Flusses der Hilfsgase	171
2.6.2.1.	Differenzdruckregler	172
2.6.2.2.	Konstantdruck mit Laval-Düse	173
2.6.2.3.	Konstantdruck	174
2.7.	Detektoren, ihre Anwendung und technische Eigenschaften	176
2.7.1.	Die Substanzzuführung zum Detektor	176
2.7.2.	Auspüleffekte	177
2.7.3.	Hitzdraht- und Thermistordetektoren	181
2.7.4.	Ionisationsdetektoren	187
2.8.	Temperierung der Systeme	189
2.8.1.	Temperaturregelung	189
2.8.2.	Technische Regler	193
2.8.2.1.	Regler für isotherme Arbeitsweise	193
2.8.2.2.	Regler für nichtisotherme Arbeitsweise	201
2.8.3.	Säulenthmostat	203
2.8.3.1.	Thermostaten für isotherme Arbeitsweise	203
2.8.3.2.	Thermostatisierung für temperatur- programmierte Arbeitsweise	209
2.8.4.	Sonstige Temperierung	209
2.9.	Steuerung	214
2.9.1.	Zeitabhängige Steuerungen	214
2.9.2.	Peakfolgesteuerungen	216
2.9.3.	Steuerungen einfachster Art	217
2.9.4.	Technik der Steuersysteme	217
2.9.4.1.	Zeitsteuersysteme	217
2.9.4.2.	Steuerung der Funktionsvorgänge	220
2.10.	Elektronische Hilfsgeräte	224
2.10.1.	Netzgeräte	224
2.10.1.1.	Niederspannungsnetzgeräte	224
2.10.1.2.	Hochspannungsnetzgeräte	227
2.10.2.	Verstärker	228
2.10.2.1.	Verstärkerprinzipien	228

2.10.2.2. Eigenschaften technischer Verstärker ...	233
2.10.2.2.1. Verstärker mit Transduktor- eingangsstufe	233
2.10.2.2.2. Transistorzerhackerverstärker	234
2.10.2.2.3. Direktgekoppelter Verstärker	236
2.10.2.3. Der Verstärker im Meßkreis	237
2.11. Ergebnisdarstellung	239
2.11.1. Peak-Drucker	239
2.11.2. Peak-Picker-Speichersystem	243
2.11.2.1. Elektrische Speichersysteme	243
2.11.2.1.1. Kapazitätsspeichersysteme	244
2.11.2.1.2. Speicherung mit Motorpotentiometer	246
2.11.2.2. Pneumatische Speichersysteme	246
<i>Literatur zu Kapitel 2.11</i>	<i>247</i>
2.12. Meßwertverarbeitung	248
2.12.1. Analoge Meßwertverarbeitung	248
2.12.2. Digitale Meßwertverarbeitung	253
2.13. Prozeßchromatograph und Digitalrechner	256
<i>Literatur zu Kapitel 2.13</i>	<i>263</i>
2.14. Zusätzliche Automaten im Prozeßchromatographen und dessen Peripherie	263
2.14.1. Selbstkorrektur	263
2.14.2. Selbstüberwachung	269
2.15. Der Prozeßchromatograph im Regelkreis	274
2.15.1. Kontinuierliche Regelung	275
2.15.2. Regelung mit zyklisch anfallenden Ist-Werten ...	276
2.15.3. Regelung einer Destillationskolonne	280
<i>Literatur zu Kapitel 2.15</i>	<i>282</i>
2.16. Explosionsschutz	283
2.16.1. Innere und äußere Gefährdung	286
2.16.2. Schutzart druckfeste Kapselung	287
2.16.3. Fremdbelüftung	287
2.16.4. Eigensicherheit	288
2.16.5. Ausländische Vorschriften	290

lt		
3	2.17. Spezielle Anwendungsfälle	291
3	2.17.1. Dosierung nicht rückstandsfreier Proben	291
4	2.17.2. Analyse der Inert-Gase	293
6	2.17.3. Analyse an einer Claus-Anlage	295
7	2.17.4. Spurenanalyse niederer Kohlenwasserstoffe und Alkohole	297
9	2.17.5. Kohlenwasserstoffspuren in Inertgasen	300
9	2.17.6. Kohlenwasserstoffspuren (oxidiert) in Alkanen, Alkenen oder Alkinen	303
3	<i>Literatur zu Kapitel 2.17</i>	308
3	2.18. Daten von Prozeßchromatographen (Tabellensammlung) ..	309
4	Sachregister	341
6		
6		
7		
8		
8		
13		
16		
13		
53		
53		
59		
74		
75		
76		
80		
82		
83		
86		
87		
87		
88		
90		