

- 1 -

S E M E S T E R A R B E I T

Im Fach:  
Chemie

Über:

Konstruktion eines  $\epsilon_r$ -Detektors für die Hoch-  
Leistungs-Flüssigkeitschromatographie

Von:  
Wolfgang Renner

Betreut von:  
Gerd Schmitt und Salman Ansari

Vorgelegt am: ..... 1982 .....

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

1	.....	Titel
2	.....	Inhaltsverzeichnis
3	.....	Einleitung
4 - 5	.....	Funktion der Hochleistungs-Flüssigkeits- chromatographie
5 - 7	.....	Was der Detektor leisten muß
7 - 11	.....	Konstruktion der Meßzelle
12	.....	Zu den physikalischen Eigenschaften eines Flüssigdielektrikums
13 - 19	...	Zur Wirkungsweise des Kondensators
20 - 23	...	Dipole im Dielektrikum
24 - 28	...	Das Ersatzschaltbild und seine mikroskopischen Zusammenhänge
29 - 39	...	Die Meßelektronik
40	.....	Literaturverzeichnis

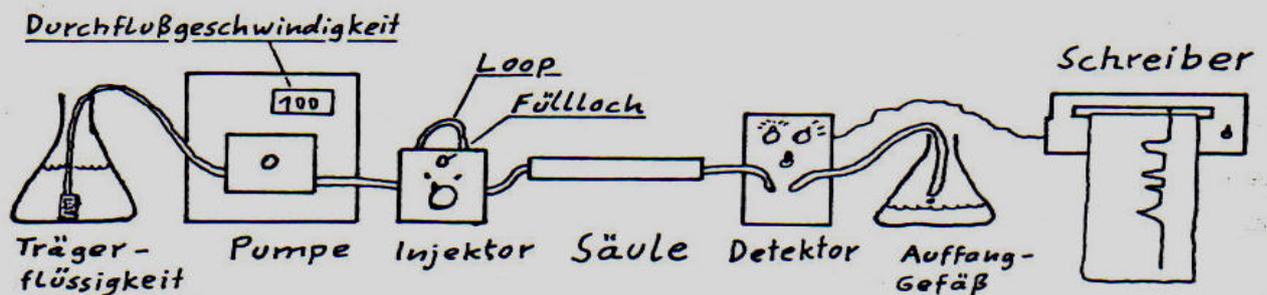
Einleitung

An sich wollte ich zuerst eine Arbeit über Kaugummi schreiben. Mich interessierte der chemische Aufbau, die Herstellung und eine praktische Laboruntersuchung einiger Marken von diesem eigentümlichen Genussmittel. Meine Materialsuche begann in der OBI, wo ich in Römpps-Chemielexikon und einigen anderen Büchern mehr oder minder allgemeine Beschreibungen von der Zusammensetzung von Kaugummi fand. Später war ich in Darmstadt auf dem Patentamt, wo ich weiter Information fand. Da waren etwa 300 DIN A4 Seiten Patentschriften über Kaugummi auf Mikrofilm. Die Patente waren weniger Rezepte, sondern mehr Verfahren, wie Methoden zur Zuckerbeschichtung oder wie man das spezifische Gewicht oder die Anfangshärte von Kaugummi verringern kann. In der Darmstädter Bücherei fand ich aber dann doch noch etwas sehr interessantes, und zwar die Kaugummi-Verordnung. In dieser sind alle in Deutschland zulässigen Inhaltsstoffe für Kaugummi aufgelistet. Ich stellte dabei fest, daß das Thema Kaugummi zu schwierig ist, um es in einer Semesterarbeit mit meinem begrenzten Chemieverständnis und den Möglichkeiten unseres Chemielabors in der vorhandenen Zeit befriedigend zu bearbeiten. (Unser Labor bietet für Kunststoffanalysen nicht genügend Möglichkeiten) Ich besprach dieses Problem mit Gerd Schmitt, welcher mich dann auf eine andere Idee brachte. Es war Gerds Idee, daß man doch für unseren Flüssigkeitschromatographen vielleicht auch einen Detektor bauen könnte, welcher die Dielektrizitätskonstante mißt und daraus ein Schreiber-signal gewinnt. Die Dielektrizitätskonstante steht in Bezug zum Dipolmoment. Ich muß zugeben, daß es mir bisher nicht gelang die mikroskopischen Hintergründe und Zusammenhänge von Dipolmoment, Dielektrizitätskonstante, Brechungsindex und sonstigen Erscheinungen in diesem Zusammenhang ausreichend zu verstehen, was wiederum nötig wäre, um den Anwendungs-

bereich und Leistungsfähigkeit eines Dielektrizitäts-Detektors befriedigend zu erläutern und zu erfassen. Da auch für dieses Thema meine Fähigkeiten und meine Zeit klare Schranken setzen war die Entwicklung des Detektors mehr als genug für eine Semesterarbeit.

### Funktion der Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie

Aufbau eines Flüssigkeitschromatographen:



Die Funktionsweise ist folgende: Eine Trägerflüssigkeit (Eluent) wird mit einer Hochdruckpumpe langsam durch eine sogenannte Säule gepumpt. Die Säule ist ein gut bleistift dickes Edelstahlrohr, welches mit einer porösen Substanz (z.B. Aluminiumoxid) gefüllt ist. Hinter der Säule befindet sich der Detektor, welcher eine physikalische Größe der durchfließenden Flüssigkeit ständig mißt und das Meßergebnis in eine ihm proportionale Gleichspannung umsetzt. Diese Gleichspannung wird auf einen Schreiber gegeben, welcher diese Spannung als Funktion der Zeit zu einer Kurve aufzeichnet. Wir haben in unserem Labor zwei Detektoren, einen, der die elektrische Leitfähigkeit mißt und einen der die Absorption von UV-Licht mißt.

Der springende Punkt bei der Chromatographie ist folgender: Vor der Säule befindet sich ein sogenannter Injektor. Mit dem Injektor kann man ein zusätzliches Stück Rohr in die Leitung der Trägerflüssigkeit zwischenschalten. Dieses zwischenschaltbare Rohr wird mit der zu analysierenden Substanz gefüllt. Beim Zwischenschalten wird die Substanz von der Trägerflüssigkeit mitgenommen und gelangt in die Säule.

Die Säule bindet die unterschiedlichen Bestandteile der unbekanntes Substanz unterschiedlich stark. So werden die Stoffe, die die Säule nur schwach bindet am schnellsten von der Trägerflüssigkeit durch die Säule gespült, die Bestandteile, die die Säule stärker bindet bleiben dem entsprechend länger in der Säule. Das heißt, daß die trennbaren Bestandteile der unbekanntes Substanz nacheinander in der Trägerflüssigkeit gelöst die Säule verlassen und durch den Detektor fließen. Wenn die getrennten Bestandteile die physikalische Größe, die der Detektor mißt, beeinflussen, erscheint bei ihrem Durchgang durch den Detektor jedesmal ein entsprechender Ausschlag auf dem Schreiber. So gibt jede mit diesem Verfahren analysierbare Substanz eine ihr charakteristische Schreiberkurve. Die Form der Schreiberkurve ist aber abhängig von der benutzten Trägerflüssigkeit, von der Säulenfüllung und vom Detektor. Das bedeutet, daß eine Analyse mit einem Chromatographen viel Fachwissen und Übung verlangt, da die Analyse durch die richtige Interpretation der Schreiberkurve erstellt wird.

#### Was der Detektor leisten muß:

Der Detektor muß folgendes können: Erstens muß er möglichst eine genau definierte physikalische Größe messen, damit man genau weiß, welche Stoffeigenschaft die entstandene Schreiberkurve erzeugt hat. Wenn verschiedene physikalische Größen einen Schreiberaus-schlag erzeugen, ist es um so schwieriger eine sinnvolle Interpretation der erhaltenen Kurve durchzuführen. Zweitens muß die Meßzelle möglichst klein sein und einen gleichmäßigen Durchfluß ohne Vermischungen und Nesterbildung zulassen. Dieses ist aus folgenden Gründen nötig: Die getrennten Bestandteile der Probe verlassen nacheinander die Säule. Je kleiner nun das Volumen der Meßzelle ist, um so feiner können aufeinander folgende Bestandteile erfaßt werden, auch werden die Ausschläge des Schreibers schärfer

und genauer. Dem entsprechend ist es der Genauigkeit auch förderlich, wenn die Flüssigkeit möglichst gleichmäßig und ohne sich zu vermischen die Meßzelle durchströmt. Die Nesterbildung bedeutet folgendes: Man könnte sich vorstellen, daß sich in den Ecken einer eckig gestalteten Meßzelle unbewegte Flüssigkeitsnester bilden. Diese würden die Schreiberausschläge ebenfalls unschärfer und verschliffener machen.

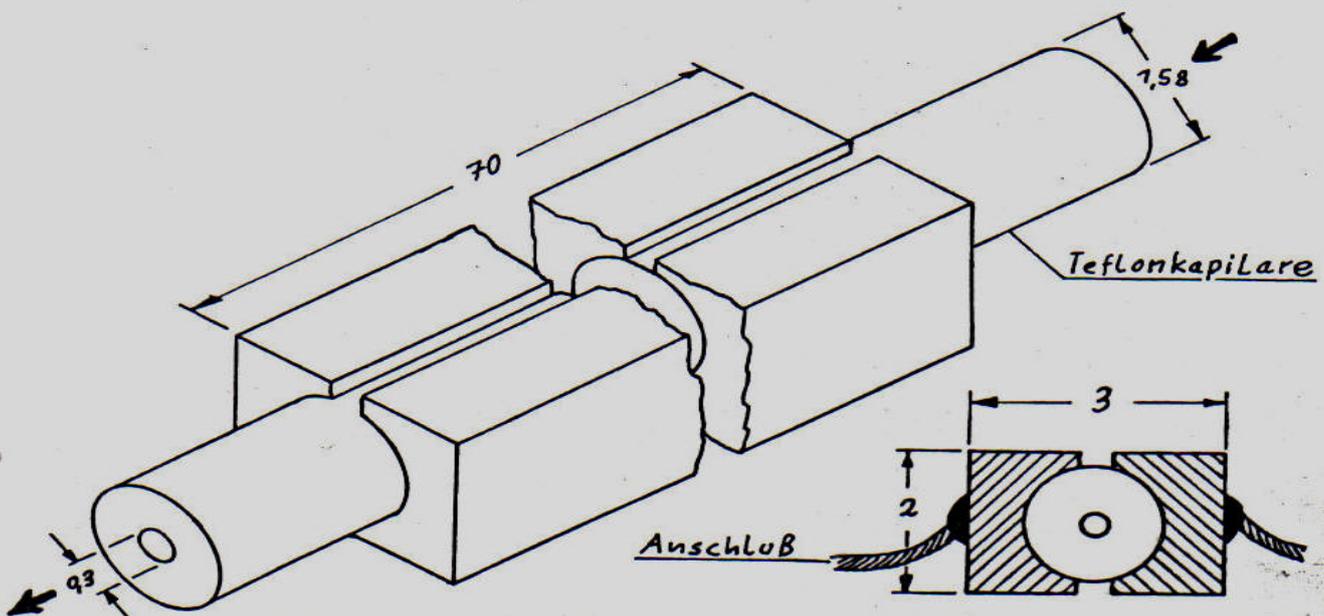
Drittens muß der Detektor eine hinreichende Auflösung haben, denn zum Einen kann die Säule nur eine begrenzte Substanzmenge auftrennen (gibt man eine zu konzentrierte Probe durch den Injektor in die Säule, dann kann die Säule die Probe nicht mehr sauber in ihre Bestandteile zerlegen) und zum Anderen kann es vorkommen, daß die Bestandteile der Probe die physikalische Größe, die der Detektor mißt, nur geringfügig verändert, was wiederum eine hohe Auflösung erfordert. Man kann folgende Überschlagsrechnung machen: Die Substanzmenge, welche die Säule verarbeitet liegt im Bereich von einigen Nanogramm bis einige Mikrogramm. Wenn z.B. die Meßzelle fünf mg Flüssigkeit aufnimmt, kann man also mit maximal einem Promille Probe in der Trägerflüssigkeit rechnen. Im Gegensatz zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit, bei der schon eine sehr geringe Zunahme von Ionen einen beträchtlichen Anstieg der Leitfähigkeit erzeugt, kann man bei der Messung der Dielektrizitätskonstante nur eine geringe Veränderung der Gesamtdielektrizitätskonstante erwarten, wenn die Trägerflüssigkeit einen geringen Anteil eines Stoffes mit abweichender Dielektrizitätskonstante enthält. Vermutlich wird dieses besonders problematisch, wenn man als Trägerflüssigkeit eine Flüssigkeit mit hoher Dielektrizitätskonstante, wie z.B. Wasser, wässrige Lösungen oder andere Lösungsmittel mit hohem Dipolmoment nimmt. Diese bieten sich zwar als Trägerflüssigkeiten besonders an, weil sie durch ihr hohes Dipolmoment gute Lösungsmittel sind, und zwar gerade für polare Verbindungen, die nachgewiesen werden sollen. So kann man annehmen,

- 7 -

daß die Dielektrizitätskonstante der nachzuweisenden Substanz sozusagen in der Dielektrizitätskonstante der Trägerflüssigkeit untergeht. Dieses ist vermutlich der Hauptgrund, der diese Arbeit zum scheitern verurteilt. Im Fall das es prinzipiell doch möglich ist, muß aber der Detektor eine Auflösung von wenigen Millionstel garantieren, was wiederum einen sehr hohen Anspruch an die Meßelektronik stellt.

### Konstruktion der Meßzelle

Die Meßzelle ist an sich nichts weiter als ein kleiner Kondensator, dessen Dielektrikum die zu messende Flüssigkeit ist. Die Anforderungen an die Meßzelle habe ich schon teilweise erleutert. Neben den flüssigkeitsphysikalischen Anforderungen, wie gleichmäßiger Durchfluß, Vermeidung von Nesterbildung und kleinem Volumen, spielen auch die elektrischen Eigenschaften eine wichtige Rolle. Es kommt darauf an eine möglichst große Kapazität bei möglichst kleinem Volumen zu erreichen. Außerdem muß eine Dielektrizitätsänderung eine möglichst große Kapazitätsänderung bewirken. Auch sollten bauartbedingte Parallelkapazitäten möglichst klein sein. Letztlich sollte sich die Meßzelle auch technisch realisieren lassen und keine allzu ausgefallenen Spezialteile benötigen. Gerds Idee war folgende:



- 3 -

Gerd meinte ich sollte einfach eine Teflonkapillare, wie sie für die Verbindungsleitungen des Chromatographen verwendet wird, nehmen und zwischen zwei Metallschienen legen, welche als Elektroden dienen. Dieses ist zwar vom flüssigkeitsphysikalischen Standpunkt sehr günstig, da kleines Volumen erreicht wird und keine Nesterbildung oder Vermischung auftreten kann. Auch wäre die Herstellung einer solchen Meßzelle recht einfach. Diese Bauweise ist aber trotzdem Unsinn, weil die elektrischen Eigenschaften miserabel sind. Da die zu messende Flüssigkeit nur einen sehr kleinen Teil des Dielektrikums bildet und zudem Teflon eine sehr niedrige Dielektrizitätskonstante hat, wirkt sich eine Änderung der Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit kaum auf die Gesamtkapazität aus. Außerdem ist die Kapazität dieser Zelle sehr gering, was die elektronische Messung dieser Kapazität sehr schwierig machen würde. Hier noch die Daten einer Zelle, wie sie sich Gerd vorstellte:

Volumen = 5 Mikroliter

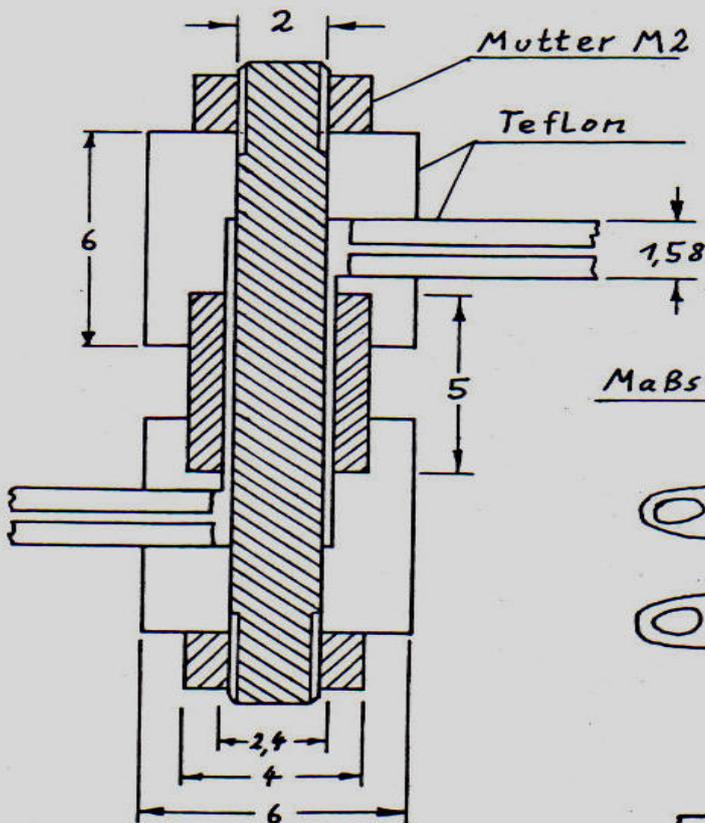
Kapazität (Luft) = etwa 2 Pikofarad

Kapazität (Wasser) = etwa 2,1 Pikofarad

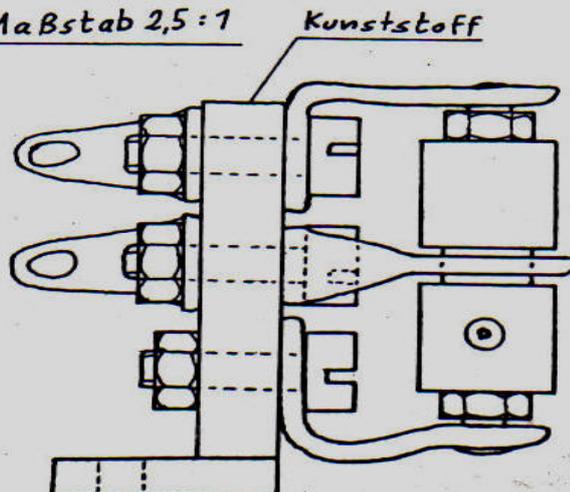
Ich suchte nach einer Bauform für die Zelle, welche allen Anforderungen gerecht werden würde. Ich wollte zum einen, daß die Kondensatorbelege die Flüssigkeit direkt berühren, weil dadurch eine unnötige Serienkapazität verhindert wird, welche den Einfluß der Flüssigkeit auf die Gesamtkapazität auf jeden Fall verringern würde. Weiterhin sollte das Volumen der Zelle so klein wie möglich sein. Da die Kapazität der Zelle möglichst groß sein soll, muß also die Belagfläche möglichst groß sein und der Abstand entsprechend klein. Letztlich muß auch der hydrodynamische und herstellungsmäßige Aspekt befriedigend gelöst werden. Bei dem Gedanken, daß die Flüssigkeit ja irgendwie durch die Zelle strömen muß, dachte ich zuerst an eine Form wie ein plattgedrücktes Rohr, bei dem die langen Seiten des rechteckigen Querschnittes die Beläge bilden. Doch diese hätte vermutlich

folgende erhebliche Nachteile: Erstens würde vermutlich die Flüssigkeit in den Seiten des länglichen Querschnittes langsamer als in der Mitte fließen, was zu Vermischungen und Nesterbildung führt. Und zweitens wäre es vermutlich recht schwierig den Übergang von der runden Kapillare in den breiten und dünnen Kondensatordurchfluß so zu gestalten, daß keine Vermischungen stattfinden und die elektrischen Anforderungen gewahrt bleiben (Nichtleiter). Beim weiteren Nachdenken kam ich auf die Idee den Kondensator aus zwei konzentrischen Belägen zu formen, zwischen denen die Flüssigkeit in achsialer Richtung durchströmt. Dabei entstand die in folgender Zeichnung sichtbare Konstruktion. Man sieht zum einen einen Querschnitt durch die Zelle in fünf-facher Vergrößerung und eine Ansicht der Meßzelle in einem passenden Halter, der zwei Lötösen als Anschlüsse hat, in zweieinhalb-facher Vergrößerung:

Maßstab 5:1



Maßstab 2,5:1



- 10 -

Diese Meßzelle hätte folgende Daten:

Volumen = 7 Mikroliter

Kapazität (Luft) = 2 Pikofarad

Kapazität (Wasser) = 125 Pikofarad

Günstig bei dieser Konstruktion ist der keine Einfluß der Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit auf die Kapazität der Zelle. Es treten aber wieder erhebliche Nachteile auf. So ist anzunehmen, das am Zulauf der Zelle erhebliche Vermischungen und Nesterbildungen auftreten. Weiterhin müßte die Zelle aus sehr kleinen und präzisen Einzelteilen aufgebaut werden. Diese Zelle stellt sehr hohe Ansprüche an Material und Verarbeitung. Und es ist unsicher ob es überhaupt möglich ist diese Zelle dicht zu bekommen. Es wäre auch erfreulich wenn sich die Kapazität weiter steigern und das Volumen noch senken ließ.

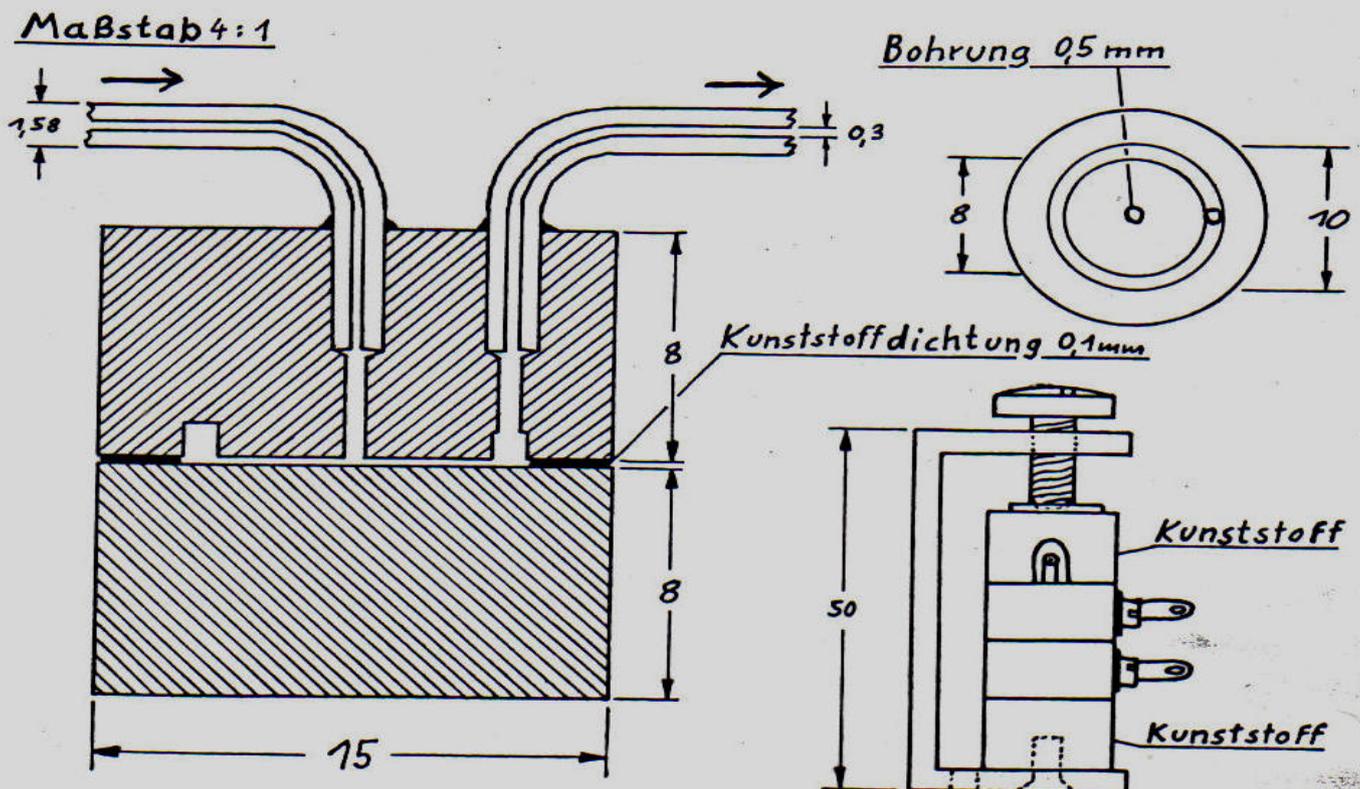
Da somit auch die Idee mit dem Konzentrischen Durchfluß nichts taugt, mußte ich nach noch anderen Wegen suchen. Wieder davon ausgehend, das ein Kondensator an sich aus zwei gegenüberliegenden Platten besteht, überlegte ich mir folgendes: Ich nehme zwei ebene Beläge und lasse die Flüssigkeit nicht längs durch diesen Kondensator strömen, sondern lasse die Flüssigkeit durch ein zentrales Loch in einem Belag in den Kondensator gelangen. Von dort breitet sich die Flüssigkeit dann konzentrisch aus, bis sie dann am Rand der Beläge hervordringt. Dabei entstand dann eine Konstruktion, wie sie auf der nächsten Seite zu sehen ist. Die Kondensatorbelege bestehen aus zwei Edelstahlzylindern, welche durch eine etwa 0,1 mm dicke ringförmige Kunststoffscheibe getrennt sind. Diese Scheibe wirkt zum Einen als Dichtung und zum Anderen als Isolierung und Abstandshalter. Das Hauptdielektrikum bildet die Flüssigkeit, die sich in der Mitte zwischen den Zylindern befindet. Die Flüssigkeit fließt durch eine eingelötete Edelstahlkapillare, die sich in einem zentrischen Loch befindet genau in das Zentrum des Kondensators, von dort breitet sie sich

gleichmäßig konzentrisch aus und sammelt sich dann in der ringförmigen Sammelrinne am Rand des kreisförmigen Kondensators. Von dort fließt sie dann durch die zweite Kapillare ab. Die beiden Edelstahlzylinder werden mit zwei isolierenden Kunststoffzylindern in einer Schraubvorrichtung zusammen gepresst, dieses gibt der Zelle ihre Stabilität und presst die Dichtung dicht. Diese Zelle hat ringsherum bestechende Eigenschaften. Erstens sind die elektrischen Daten gut, zweitens gibt es keine Probleme mit Vermischung und Nesterbildung (die Vermischung im Sammelkanal ist unbedeutend, weil sie erst nach der Messung erfolgt), drittens ist das Zellvolumen gering, viertens ist die Herstellung verhältnismäßig unkritisch und fünftens ist Montage und Wartung absolut unproblematisch. Im Folgenden sind die Daten und Zeichnungen dieser Zelle zu sehen:

Volumen = 5 Mikroliter

Kapazität (Luft) = 18 Pikofarad

Kapazität (Wasser) = 380 Pikofarad



### Zu den physikalischen Eigenschaften eines Flüssig-Dielektrikums

Um die Möglichkeiten eines Dielektrizitätsdetektors für die Flüssigkeitschromatographie abzustecken und für die technische Realisierung eines solchen Detektors ist es notwendig sich die physikalischen Vorgänge in einem Flüssigdielektrikum klar zu machen. Die Absicht des geplanten Detektors ist es, polare Verbindungen bei der Flüssigkeitschromatographie nachzuweisen. Die Polarität einer Verbindung ist eine ihrer charakteristische Größe, die sich aus der Geometrie ihrer verschiedenen Atome ergibt. Wenn man diese Polarität in einem geeigneten Detektor messen könnte, hätte man ein weiteres nützliches Hilfsmittel für Analysen mit dem Flüssigkeitschromatographen zur Hand. Nun kann man aber die mikroskopische Größe Polarität als Makroskopische Größe nicht messen. Wie schon zu Anfang gesagt, gibt es aber direkte Beziehungen zwischen Dipolmoment und Dielektrizitätskonstante und Brechungsindex. Die Dielektrizitätskonstante und der Brechungsindex sind aber makroskopische Größen, die sich technisch messen lassen. Die Dielektrizitätskonstante gibt den Einfluß eines Nichtleiters auf die Kapazität eines Kondensators an. Mit dem Brechungsindex beschreibt man die Ablenkung, die ein Lichtstrahl erfährt, der schräg auf die Grenzfläche zweier verschiedener durchsichtiger Stoffe fällt. Ich habe nur eine wage Ahnung, welchen Zusammenhang der Brechungsindex mit dem Dipolmoment und der Dielektrizitätskonstante hat. Da sich die Dielektrizitätskonstante leichter und genauer messen läßt, als der Brechungsindex, glaube ich, daß es im Rahmen dieser Arbeit nicht notwendig ist, auf den Brechungsindex weiter einzugehen. Auf den nächsten Seiten werde ich die mikroskopischen Zusammenhänge von Dipolmoment und Dielektrizitätskonstante und die Fragen die sich bei einem Flüssigdielektrikum aufwerfen in Ansätzen skizzieren. Eine schlüssige mathematische Analyse

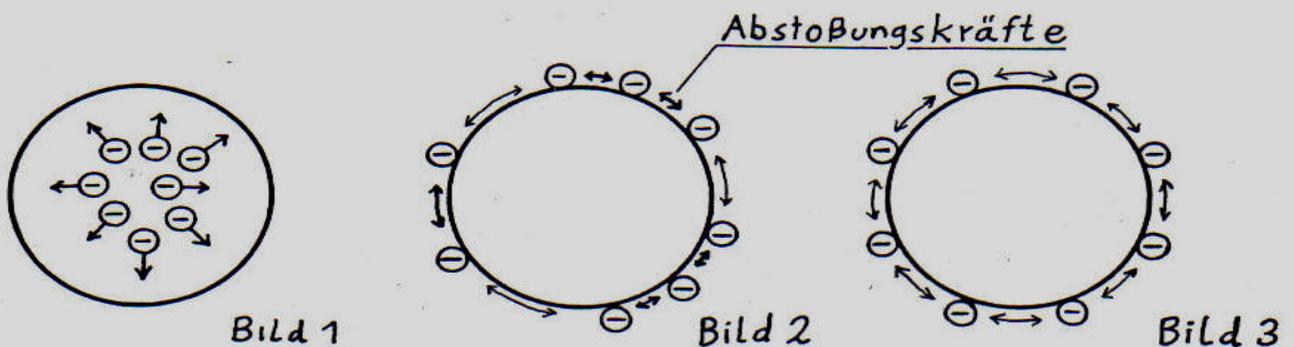
kann ich im Rahmen dieser Arbeit nicht erstellen. Dadurch kann man die folgenden Beschreibungen nur als Denkansatz, nicht aber als vollständige Analyse der zu erwartenden Vorgänge in der geplanten Detektorzelle auffassen. Ich möchte noch erwähnen, das Peter Debey die Zusammenhänge im Dielektrikum in einer nicht ganz einfachen mathematischen Formel beschrieben hat.

### Zur Wirkungsweise des Kondensators

Um die Wirkung eines Dielektrikums zu erklären muß ich zuerst einmal die Funktionsweise eines Kondensators erklären. Ich setze dabei folgendes als bekannt voraus: Materie besteht aus positiv geladenen Atomkernen und negativ geladenen Elektronen; Sie ist neutral, wenn sie genauso viele negative (Elektronen) wie positive (Protonen) Ladungsträger enthält; Sie ist negativ geladen, wenn Elektronenüberschuß vorhanden ist und positiv geladen, wenn weniger Elektronen wie Protonen vorhanden sind; gleichnamige Ladungen stoßen sich ab, ungleichnamige Ladungen ziehen sich an, zwischen neutralen Ladungen wirken keine elektrostatischen Kräfte ( Dies gilt für einzelne Ladungsträger genauso wie für geladene Körper ); Bei Metallen (Leiter) sind die Elektronen frei beweglich, das bewirkt, daß sich Ladungsunterschiede bei Metallkörpern ausgleichen (Dies gilt auch für positive Ladungen, welche bei Metallen einfach Elektronenmangelgebiete sind.); Die positiven Ladungsträger (Atomkerne, bzw. ihre Protonen) spielen beim Ladungstransport normalerweise keine Rolle, weil sie im Kristallverband eine festgebundene Position haben; Bei Isolatoren ist kein Ladungsfluß möglich, da sich weder Elektronen noch Protonen frei bewegen können. Weiterhin gehe ich ohne tiefgehende Erklärung davon aus, daß sich elektrostatische Ladungserscheinungen nur an der Oberfläche von Metallkörpern abspielen. Metalle streben durch elektrostatische Kräfte und der freien Beweglichkeit einen Zustand an, bei dem das Innere des Metallkörpers Feld- und Ladungsfrei

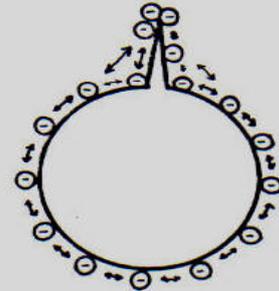
- 14 -

ist. Mit dem Begriff Feld beschreibt man die Kraftwirkungen und Spannungspotentiale, die sich im Raum zwischen Ladungen ergeben. Um ein elektrisches Feld irgendwie anschaulich zu machen, benutzt man sogenannte Feldlinien. Legt man an einen beliebigen Punkt einer Feldlinie eine Tangente, erhält man die Richtung der Kraft, die eine Ladung an diesem Punkt erfährt (Die Polarität der beteiligten Ladungen ist zu beachten). Die Feldstärke und auch die Kraftwirkung, ist um so stärker, je dichter die Linien liegen. Das heißt die Feldstärke ist der relativen Feldliniendichte proportional. Die Feldstärke ist umso größer, je größer die Spannung und je kleiner der Abstand der Ladungen ist.

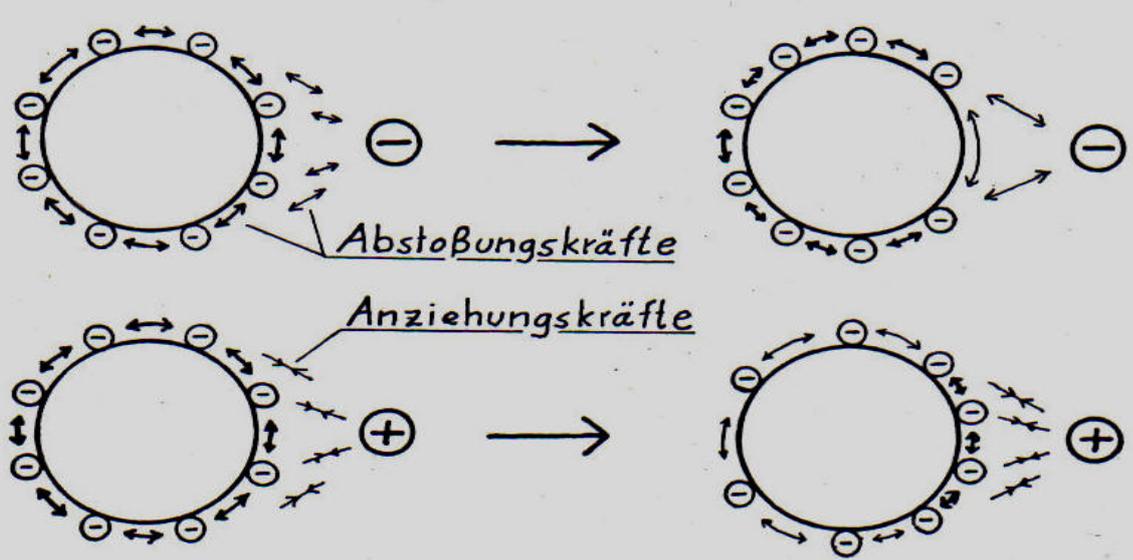


Die obige Zeichnung soll eine Metallkugel darstellen, bei der am Anfang (Bild 1) ein Überschuß an negativer Ladung im Innern vorhanden ist. Da zum Einen gleichnamige Ladungen sich abstoßen, und zum Anderen Ladungen in Metallen frei beweglich sind, streben die überschüssigen negativen Ladungsträger auseinander, und zwar solange, bis sie die Oberfläche des Metallkörpers erreicht haben (Bild 2). Die Ladungsträger können zwar die Oberfläche des Metallkörpers nicht verlassen, können sich aber durchaus noch längs der Oberfläche bewegen. Dieses tun sie solange, bis an jedem Ladungsträger die Summe der angreifenden Kräfte gleich Null ist. Bei dem obigen Beispiel, Kugel im feldfreien Raum, werden sich die Ladungsträger so verteilen, daß ihr Abstand überall möglichst gleichgroß ist. Dies gibt dann eine gleichmäßige Ladungsverteilung auf der

gesamten Kugeloberfläche (Bild 3). Diese gleichmäßige Ladungsverteilung kann aber gestört werden: Erstens durch die Geometrie des geladenen Metallkörpers. Bei nicht-kugelförmigen Körpern sammelt sich die Ladung vorzugsweise an exponierten spitzen Bereichen des Körpers, während auf ebenen und besonders konkaven Bereichen weniger Ladung aufzufinden ist. Diesen Effekt kann man auch mit dem Auseinanderdrängungsbedürfnis der Ladungsträger anschaulich machen.

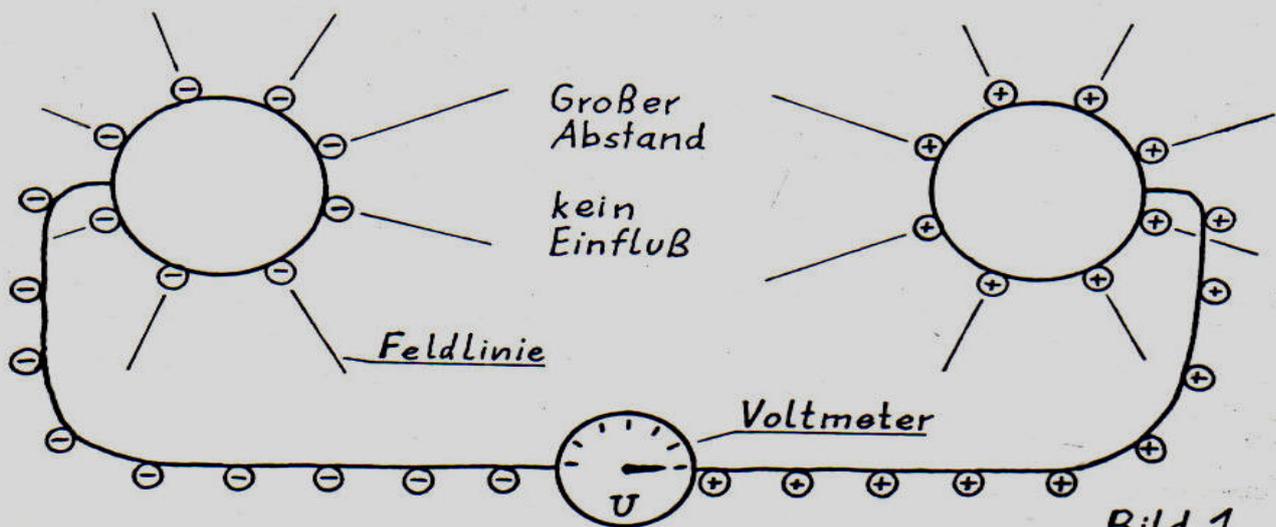


Zweitens kann man eine ungleichmäßige Ladungsverteilung damit erreichen, indem man den geladenen Metallkörper in ein elektrisches Feld bringt. In diesem Fall wird die Verteilung der Ladung auf dem betrachteten Körper nicht nur durch die Abstoßungskräfte innerhalb der Ladung bewirkt, sondern auch durch die des äußeren Feldes. Auch für die Ladungsträger eines geladenen Körpers im elektrischen Feld gilt, daß die Summe der Kräfte an jedem Ladungsträger Null sein muß. Die Bilder unten sollen diesen Effekt anschaulich machen. Links ist die Ladungsverteilung auf der Kugel im feldfreien Raum mit einer dazu gekommenen Punktladung zu sehen. Rechts das System nach entsprechender Ladungsumverteilung.



- 16 -

Diesen Effekt, bei dem die Ladungsverteilung auf einem Metallkörper durch ein äußeres elektrisches Feld verschoben wird, nennt man *Influenz*. Mit diesem Effekt kann man sich auch die Wirkungsweise eines Kondensators anschaulich machen. Der makroskopische Effekt eines Kondensators ist die Fähigkeit Ladung aufzunehmen und zu speichern. An sich kann man jeden isoliert aufgestellten Metallkörper aufladen. Doch ist die Kapazität eines freistehenden Metallkörpers sehr gering, das heißt wenn man ihm Ladung zuführt steigt die Spannung sehr schnell an. Um die Kapazität zu erhöhen könnte man den Körper einfach größer machen. Es gibt aber auch noch einen anderen Weg: Wenn man einen Körper mit einer Polarität auflädt, muß man dazu die Ladungsträger von einem anderen Körper nehmen. Dieser andere Körper bekommt dadurch die gleiche Ladung, nur mit umgekehrten Vorzeichen. Wenn nun die beiden Körper angenähert werden, ziehen sich die beiden Ladungen gegenseitig an und es kommt zu Ladungsverschiebungen auf den Körpern. Die Ladungsdichte nimmt dadurch an den Außenseiten ab, und damit auch die dort vorhandene Spannung. Dies sollen die nächsten vier Bilder anschaulich machen. Die beiden Kugeln sind auf eine bestimmte Spannung aufgeladen. Bei Annäherung sinkt die Spannung, obwohl die Ladungsmenge die gleiche bleibt, das heißt die Kapazität steigt. Die Ladung wird von den Zuleitungsdrähten und der Außenseite der Kugeln sozusagen in ihren Zwischenraum gezogen.



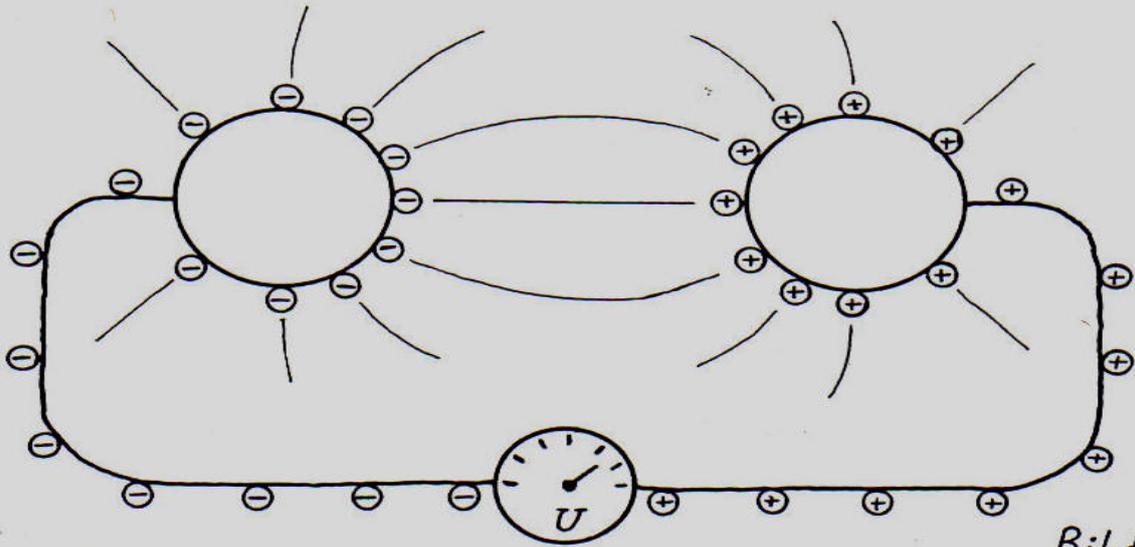


Bild 2

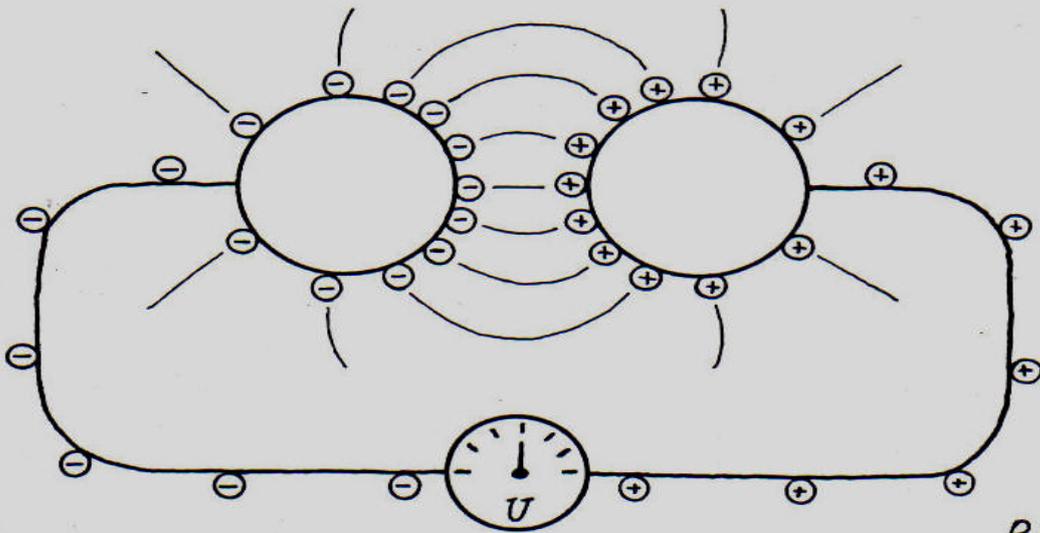


Bild 3

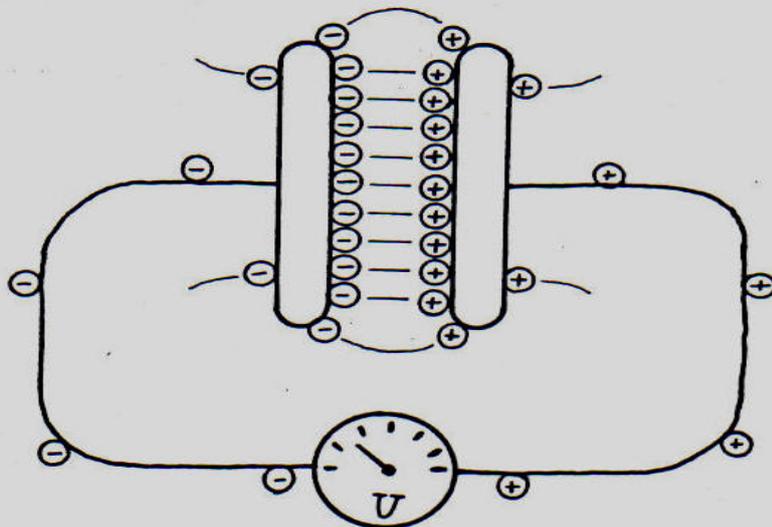


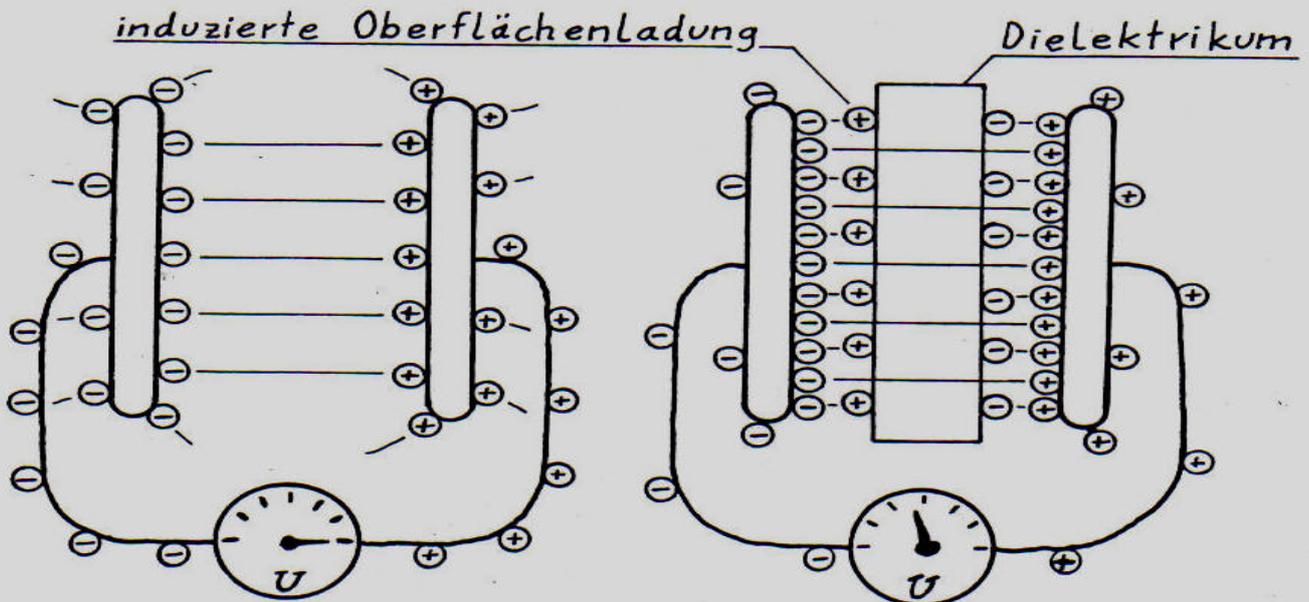
Bild 4

Man kann bei den Bildern auf der vorigen Seite auch noch etwas anderes erkennen: Bei Annäherung der beiden Kugeln steigt die Kapazität von diesem geladenen System und zwar umso mehr, je kleiner der Abstand der Kugeln ist. Die Steigerung der Kapazität durch Annäherung findet aber dann ein Ende, wenn der Abstand der Kugeln so gering wird, daß sich die Ladungen durch einen Überschlag oder gar durch Berührung der Kugeln entlad. Will man die Kapazität trotzdem weiter steigern, kann man entweder größere Kugeln nehmen oder die Ladungsträger in Plattenform gestalten (Bild 4). Die Kapazität eines solchen "Plattenkondensators" ist umso größer, je größer die Plattenfläche ist und je kleiner der Abstand der Platten ist. Indem man die Plattenfläche vergrößert, kann man die Kapazität eines Plattenkondensators theoretisch beliebig vergrößern. Eine Verringerung des Plattenabstandes ergibt auch eine Vergrößerung der Kapazität. Und zwar deshalb, weil bei der Verringerung des Plattenabstandes die Feldstärke im Plattenzwischenraum steigt und dadurch sozusagen mehr Ladung zwischen die Platten gezogen wird. Dies hat aber, wie schon gesagt wegen der Überschlagsgefahr Grenzen.

Es gibt aber noch einen dritten Weg die Kapazität eines Kondensators zu erhöhen. Die bisherigen Gedanken bezogen sich auf die elektrostatischen Effekte im Vakuum (Gase z.B. Luft entsprechen beinahe dem Vakuum). Wenn man einen nichtleitenden Stoff zwischen die Kondensatorplatten bringt, wird man feststellen, daß die Kapazität des Kondensators zunimmt, obwohl man die geometrischen Abmessungen nicht verändert. Die Zunahme der Kapazität hat folgende Ursache: Das Feld des Kondensators durchdringt den dazwischengebrachten Isolierstoff (den man in diesem Fall als Dielektrikum bezeichnet). Dieses bewirkt, daß sich in diesem Dielektrikum Dipole in Feldrichtung ausrichten, dabei entstehen an den Oberflächen des Dielektrikums Oberflächenladungen, deren Vorzeichen den Vorzeichen der benachbarten Kondensatorplatten entgegengesetzt sind.

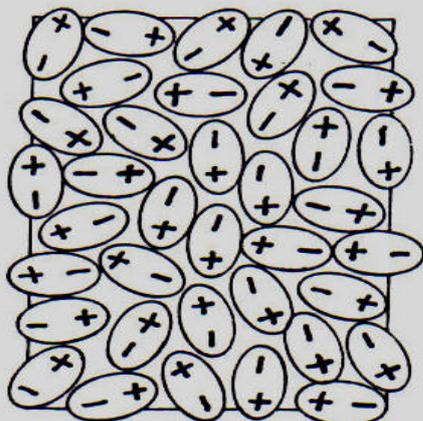
Diese Oberflächenladungen verstärken die Feldstärke indem Kondensator, wodurch noch mehr Ladung zwischen die Platten gezogen wird, und dadurch die Kapazität des Kondensators ansteigt. Das heißt, die Ausbildung und Ausrichtung von Dipolen im isolierenden Dielektrikum verursacht die Kapazitätzunahme beim Kondensator mit Dielektrikum, und zwar deshalb, weil die Dipole die Feldstärke im Kondensator erhöhen.

Die folgenden zwei Bilder sollen die Wirkung eines Dielektrikums im Kondensator und den schematischen Aufbau eines Dielektrikums anschaulich machen:

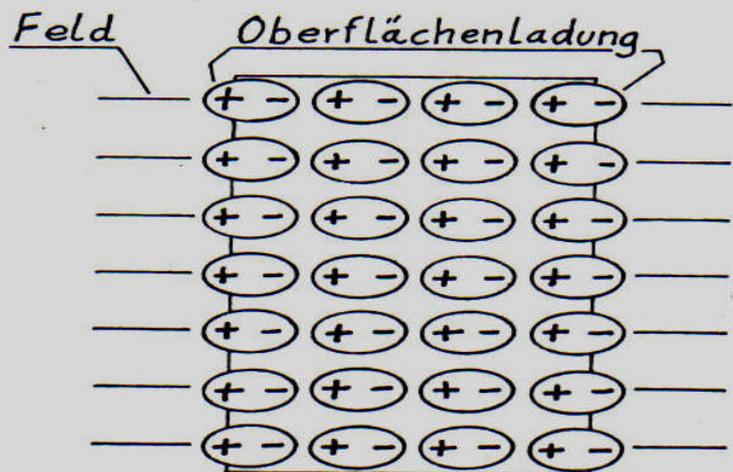


Kondensator ohne Dielektrikum

Kondensator mit Dielektrikum



Dielektrikum im feldfreien Raum

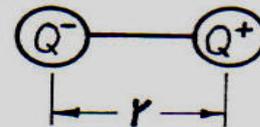


Dielektrikum im elektrischen Feld

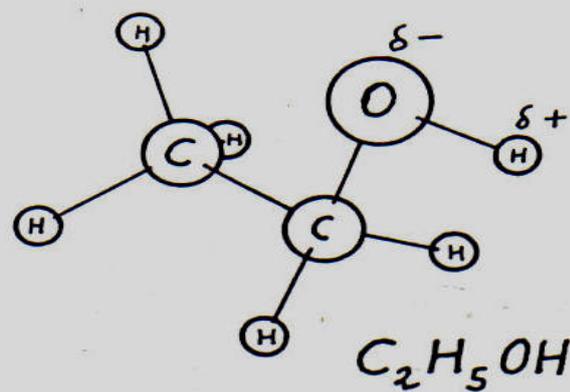
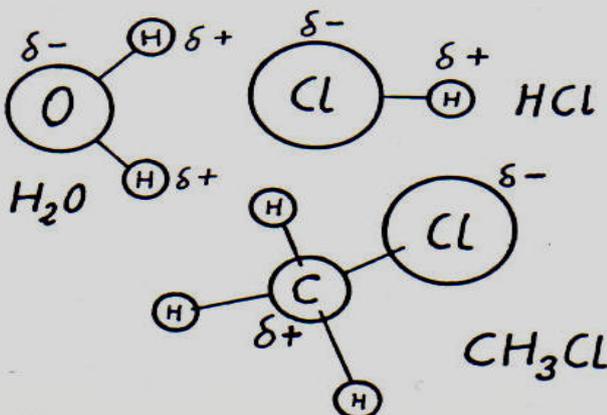
Dipole im Dielektrikum

Wir haben festgestellt, daß ein Dielektrikum, welches man zwischen die Kondensatorplatten bringt, die Kapazität des Kondensators erhöht. Den Faktor der Erhöhung bezeichnet man als Dielektrizitätskonstante. Die Dielektrizitätskonstante ist einheitenlos, da sie nur das Verhältnis der Kapazität eines Kondensators mit dem betreffenden Dielektrikum (Dieses muß den Plattenzwischenraum voll ausfüllen), zu der Kapazität des Kondensators mit Vakuum im Plattenzwischenraum angibt. Und wie wir gesehen haben, entsteht diese Kapazitätserhöhung durch die Ausbildung und Ausrichtung von Dipolen im Dielektrikum. Was sind eigentlich Dipole? Dipole sind irgendwelche Ladungsträger, die eine positive und eine negative Ladung tragen. Dabei muß sich der Schwerpunkt der negativen Ladung an einem anderen Ort befinden wie der Schwerpunkt der positiven Ladung (Unter dem Schwerpunkt der Ladung ist nicht der Masseschwerpunkt des Ladungsträger gemeint, sondern der elektrische Mittelpunkt der Ladung). Der Abstand  $r$  der beiden Ladungsschwerpunkte mal dem Betrag der Ladungen ergibt das sogenannte Dipolmoment. Dieses ist umso größer, je größer die entgegengesetzten Ladungen sind und je weiter sie von einander entfernt sind. Es gibt viele sogenannte polare Verbindungen. Diese Verbindungen sind natürliche Dipole, die sich aus der Geometrie der Moleküle und der Anwesenheit von unterschiedlich elektronegativen Atomen ergeben. Zum Beispiel die Moleküle unten:

Dipol:

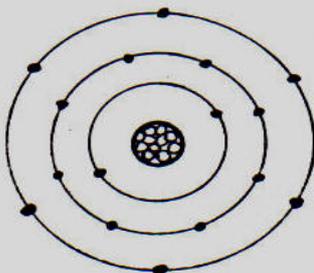


Dipolmoment =  $Q \cdot r$

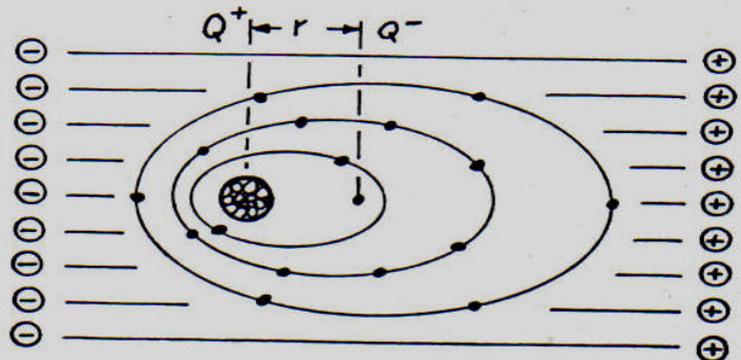


- 21 -

Diese polaren Verbindungen sind sogenannte permanente Dipole. Ihr Dipolmoment ist immer vorhanden, auch wenn sie sich nicht im elektrischen Feld befinden. Polare Verbindungen sind zum Beispiel Wasser, Alkohole, Ketone, halogenierte Kohlenwasserstoffe und viele mehr. Polare Verbindungen zeigen als Dielektrikum genau die Wirkung, die im unteren Bild auf Seite 19 skizziert ist. Ein elektrisches Feld richtet diese Dipole nur aus. Da gerade bei Flüssigkeiten die Moleküle leicht beweglich sind, haben polare Flüssigkeiten eine hohe Dielektrizitätskonstante (z.B. 81 bei Wasser oder 27 bei Ethanol). Aber auch unpolare Verbindungen (z.B. reine Kohlenwasserstoffe) und elementare Stoffe (z.B. Schwefel) haben eine Dielektrizitätskonstante, die zwar viel kleiner ist, als die von polaren Flüssigkeiten, aber dennoch etwa zwei bis dreimal so groß, wie die des Vakuums. In diesem Fall werden nicht molekulare Dipole vom Feld des Kondensators in Feldrichtung ausgerichtet, sondern die einzelnen Atome des Dielektrikums werden zu Dipolen in Feldrichtung. Atome bestehen ja bekanntlich aus einem positiv geladenen Kern und einer negativ geladenen Elektronenhülle. Normalerweise befindet sich das Zentrum der negativen Ladung am gleichen Ort, wie das Zentrum der positiven Ladung. Bringt man Atome in ein elektrisches Feld, dann verschieben die Feldkräfte die Elektronenhülle gegen den Kern. Dadurch entstehen atomare Dipole wie man im Bild unten sehen kann. Das entstehende Dipolmoment, das nur unter Einwirkung eines elektrischen Feldes entsteht, bezeichnet man als induziertes Dipolmoment.

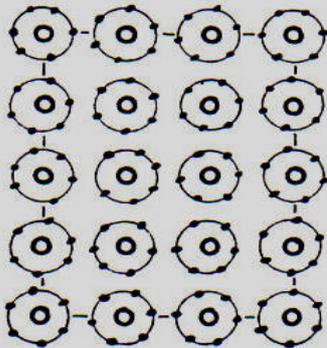


Schwefelatom im  
feldfreien Raum

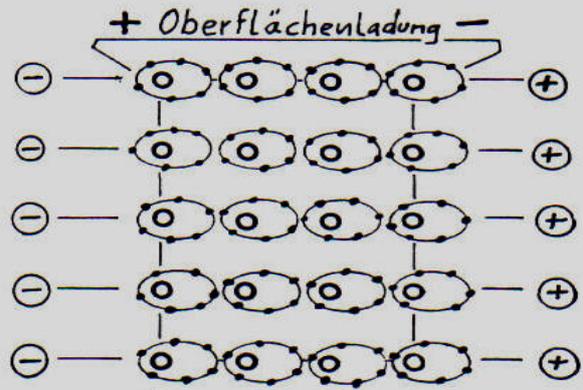


Schwefelatom im elektrischen Feld

Schwefelplatte als Dielektrikum:

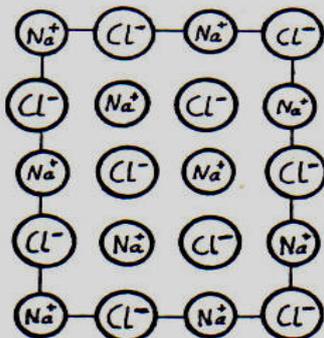


Schwefelplatte im  
feldfreien Raum

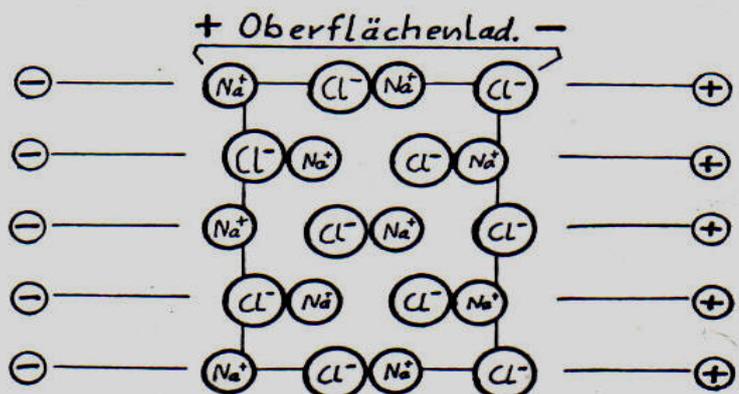


Schwefelplatte im  
elektrischen Feld

Es gibt noch eine dritte Möglichkeit, wie eine dielektrische Polarisierung bei nichtleitenden Stoffen auftreten kann. Diese ist die Polarisierung von Ionen-  
gittern. Ein ionisch gebundenes Kristall besteht be-  
kanntlich aus negativen und positiven Ionen. Bringt  
man ein solches Kristall in ein elektrisches Feld,  
dann werden die positiven Ionen zur negativen Kon-  
densatorplatte gezogen und die negativen Ionen zur  
positiven Kondensatorplatte. Die Dielektrizitäts-  
konstante dürfte zwischen der von unpolaren Stoffen  
und der von polaren Flüssigkeiten liegen. Man muß  
aber bedenken, das es keramische Kondensatorwerkstoffe  
gibt, die eine Dielektrizitätskonstante von weit über  
100 haben. Ich weiß leider nicht wie diese hohe Diel-  
ektrizitätzkonstante zustande kommt. Das Bild unten  
zeigt die elektrische Polarisierung eines Kochsalzkris-  
talls:



ionisches Kristall im  
feldfreien Raum



ionisches Kristall im  
elektrischen Feld

Zusammenfassend kann man folgendes sagen:

1. Bringt man einen nichtleitenden Stoff zwischen die Platten eines Kondensators, dann erhöht sich seine Kapazität.
2. Die Kapazitätzunahme entsteht durch die Ausrichtung von Dipolen im Dielektrikum.
3. Das Kapazitätsverhältnis mit Dielektrikum zu dem mit Vakuum wird mit der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  beschrieben.
4. Es gibt drei Möglichkeiten wie ausgerichtete Dipole im Dielektrikum entstehen können:
  - a) Induzierte Polarisierung von Atomen.
  - b) Ausrichtung von permanenten Dipolen.
  - c) Verschiebung von Ionen in ionischen Verbindungen.

Effekt a tritt bei allen Dielektrika auf. Bei festen Verbindungen können Mischformen von a, b und c auftreten. Bei Flüssigkeiten dürften nur a und b relevant sein, da sich Ionengitter in Flüssigkeiten auflösen oder garnicht vorhanden sind. Bei Flüssigkeiten ist die Polarität der Moleküle der ausschlaggebende Faktor für die Dielektrizitätskonstante. Unpolare Flüssigkeiten haben eine Dielektrizitätskonstante von etwa 2. Dadurch kann man die Polarität von Molekülen in Flüssigkeiten durchaus über die Dielektrizitätskonstante in einem Kondensator bestimmen.

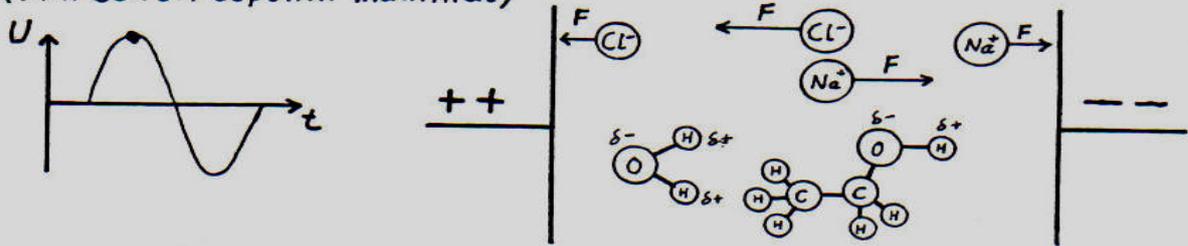
Es gibt noch eine weitere Sache die es Wert wäre beachtet zu werden: In wie weit beeinflusst die Frequenz die Dielektrizitätskonstante. Vermutlich nimmt die Dielektrizitätskonstante die durch die Ausrichtung von polaren Verbindungen entsteht, ab einer bestimmten Frequenz ab, weil die elektrostatischen Kräfte nicht mehr ausreichen, um die Trägheit der Moleküle zu überwinden und sie dadurch nicht mehr soweit ausgerichtet werden, wie dies mit niedrigeren Frequenzen möglich wäre. Die Dielektrizitätskonstante durch die Polarisierung von Atomen dürfte dementsprechend viel weniger frequenzabhängiger sein, da es zur Polarisierung der Atome ausreicht die Elektronenhülle zu verschieben, welche aber eine sehr geringe Masse hat.

### Das Ersatzschaltbild und seine mikroskopischen Zusammenhänge

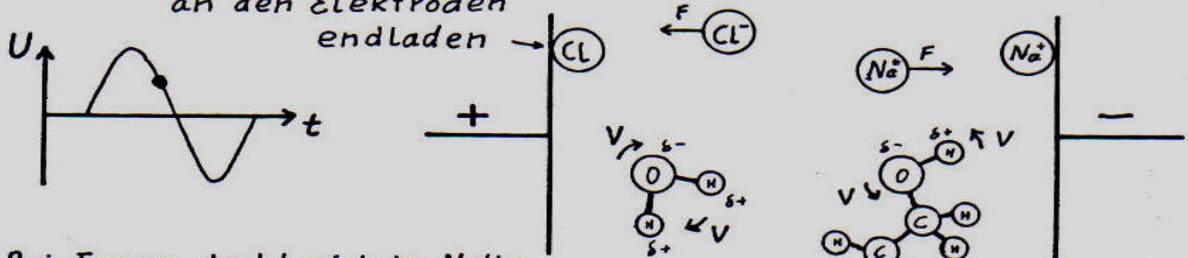
Die Meßzelle ist ein elektronisches Bauteil, mit zwei Anschlüssen. Ein sogenannter Zweipol. Wenn man diesen Zweipol vermißt, wird man feststellen, daß eine Kapazität und ein ohmscher Widerstand meßbar ist. Diese natürlich im Betrag abhängig von der jeweiligen Flüssigkeit, die sich in der Zelle befindet. Man wird aber feststellen, daß auch der ohmsche Widerstand frequenzabhängig ist. Auch dürfte der kapazitive Anteil merklich frequenzabhängig sein. Weiterhin dürften die Erscheinungen auch stark von der Meßspannung abhängen. Da es die Absicht ist, mit dieser Meßzelle die Polarität der enthaltenen Flüssigkeitsmoleküle zu messen, ist es aber an sich notwendig sich das Ersatzschaltbild mit seinen mikroskopischen Ursachen klar zu machen. Das Ersatzschaltbild ist eine Schaltung, welche aus klar definierten Elementarbauteilen (Kondensatoren, Widerstände usw.) aufgebaut ist und das gleiche elektrische Verhalten zeigt, wie das damit beschriebene Bauteil. Die Kenntnis des genauen Ersatzschaltbildes ist an sich notwendig um die Meßzelle und die Meßelektronik dem Anwendungszweck gemäß zu gestalten. Ich muß zugeben, daß ich gerade an diesem Punkt recht hilflos bin, da die theoretische Analyse der mikroskopischen Vorgänge für das Ersatzschaltbild äußerst schwierig ist, da die Vorgänge zum Einen sehr komplex sind und zum Anderen eine genaue mathematische Analyse sämtlicher elektrostatische- und Trägheitskraftwirkungen erfordert. Daher will ich es nur darauf beschränken, die Fragen die sich bei einer solchen Analyse aufwerfen zu beschreiben.

Mit den sechs Bildern auf der nächsten Seite sollen die Vorgänge in einem Flüssigdielektrikum in einem elektrischen Wechselfeld im Ansatz anschaulich gemacht werden. Dabei ist das zu erwartende Verhalten der polaren Moleküle Wasser und Ethanol und das einiger Kochsalzionen zu sehen:

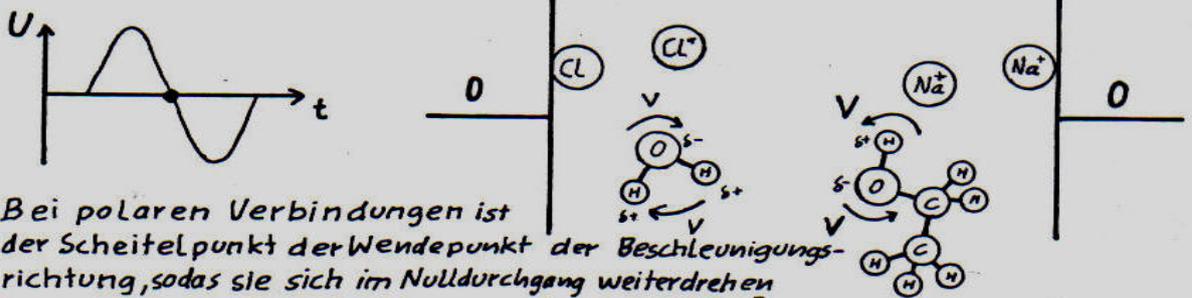
Ionen werden durch das Feld beschleunigt  
(Am Scheitelpunkt maximal)



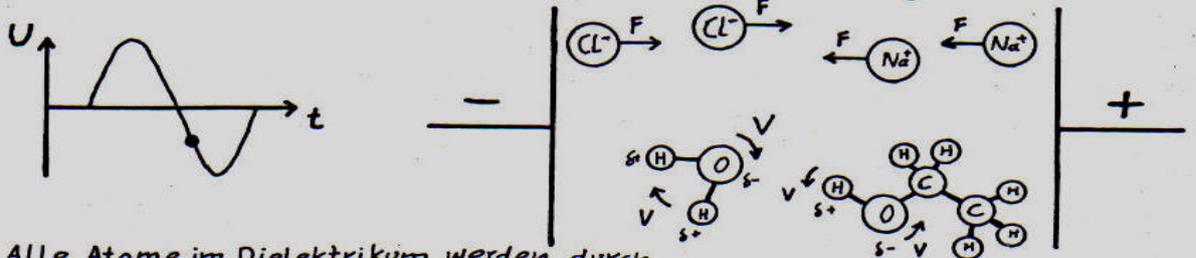
Ionen können sich  
an den Elektroden  
entladen



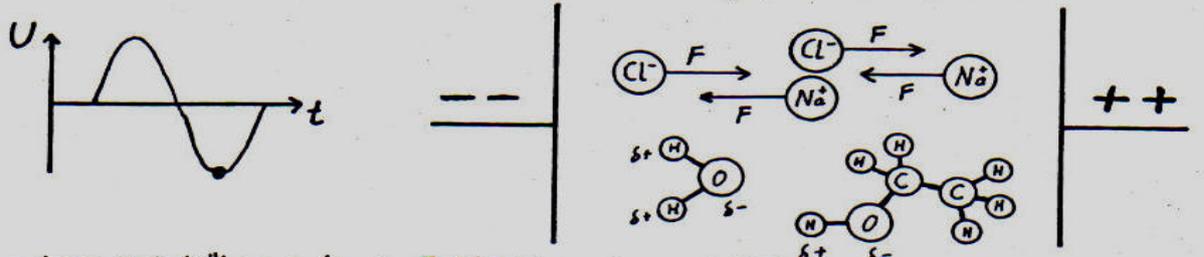
Bei Ionen dreht sich im Null-  
durchgang die Beschleunigungsrichtung herum



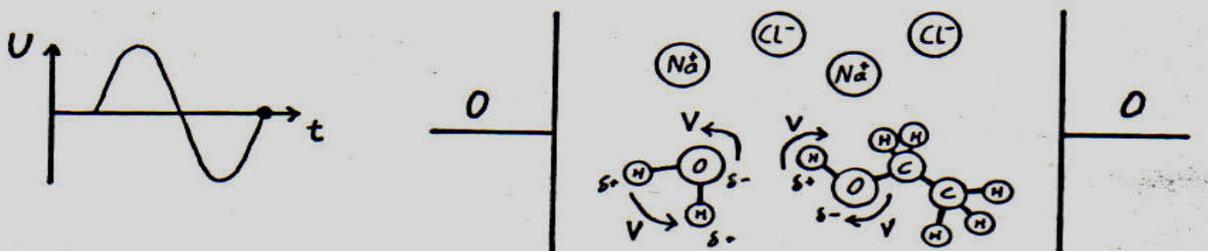
Bei polaren Verbindungen ist  
der Scheitelpunkt der Wendepunkt der Beschleunigungs-  
richtung, sodass sie sich im Nulldurchgang weiterdrehen



Alle Atome im Dielektrikum werden durch  
Elektronenhüllenverschiebung in Feldrichtung polarisiert



polare Moleküle werden in Feldrichtung ausgerichtet



Einige Fragen, die sich bei der Analyse des Dielektrikums für ein Ersatzschaltbild aufwerfen:

1. Zum kapazitiven Verhalten:

- a) Wie entsteht die dielektrische Wirkung im Detail ?
- b) In wie weit ist diese Wirkung frequenzabhängig ?  
( Trägheitswirkung der Moleküle, u.s.w. )
- c) In wie weit ist diese dielektrische Wirkung spannungsabhängig ? (Sättigungswirkung? Linearität?)
- d) In wie weit versucht sich das Dielektrikum im Feldfreien Zustand selbst zu entpolarisieren? (Remanenz)

2. Zum ohmschen Verhalten:

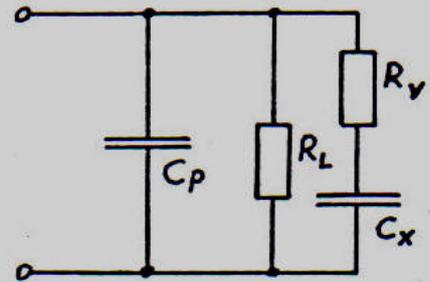
- a) Welche Ursachen hat die Gleichstromleitfähigkeit ?  
( ausschließlich Ionenentladung ? )
- b) In wie weit ist diese Leitfähigkeit von den Inhaltsstoffen und der Spannung abhängig? (Ionisationspotentiale)
- c) Ist diese Leitfähigkeit Frequenzabhängig ?
- d) Versuche zeigen, daß schwache Ionenkonzentrationen auch bei wenigen mV HF stark dämpfend wirken. Warum?
- e) Wie entstehen und äußern sich HF - Verluste ?

Dieses ist sicherlich nur ein kleiner Auszug aus dem Problemerkatalog, der sich ergibt, wenn man das Ersatzschaltbild der Meßzelle genau analysieren will. Bei meinem weiteren Vorgehen beschränkte ich mich auf folgende Überlegungen: Es ist allgemein üblich ein Dielektrikum mit folgenden physikalischen Größen zu beschreiben:

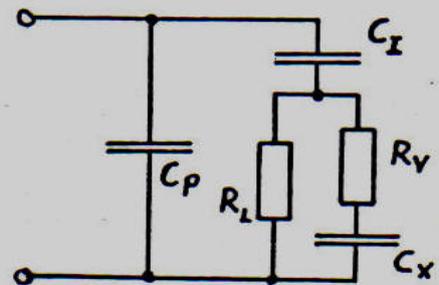
Erstens der Dielektrizitätskonstante, welche ich schon eingehend beschrieben habe. Zweitens dem Verlustwinkel  $\delta$ . Der Verlustwinkel  $\delta$  beschreibt die Hochfrequenzverluste eines Dielektrikums. Und dies folgendermaßen: Baut man einen Kondensator mit dem betreffenden Stoff als Dielektrikum, dann bekommt man eine bestimmte Kapazität  $C_x$ . Bei einer bestimmten Frequenz hat dieser Kondensator dann den Blindwiderstand  $X_c$ . Die Dielektrischen Verluste stellt man sich dann als Serienwiderstand zu dem Kondensator vor. Dieser Serienverlustwiderstand  $R_v$  errechnet sich folgendermaßen:  $R_v = X_c \cdot \tan \delta$ . Somit bin ich davon ausgegangen, daß man alle sich ergebenden HF-Verluste als Serienwiderstand zur gesuchten Kapazität sich vorstellen kann. Die Leitfähigkeit der Flüs-

- 27 -

sigkeit habe ich mir einfach als Parallelwiderstand  $R_1$  zu der mit dem Verlustwiderstand  $R_V$  in Serie geschalteten Kapazität  $C_x$  vorgestellt. Diese Kapazität  $C_x$  und die beiden Widerstände  $R_V$  und  $R_1$  sollen also die elektrischen Eigenschaften der Flüssigkeit im Meßkondensator beschreiben. Zu dem Scheinwiderstand, den diese drei Elemente bilden, kommt noch eine Parallelkapazität  $C_p$ , die sich aus der Kapazität der Isolierscheibe der Meßzelle und den übrigen Zuleitungskapazitäten zusammen setzt. Dies ergab dann ein Ersatzschaltbild, welches rechts zu sehen ist.

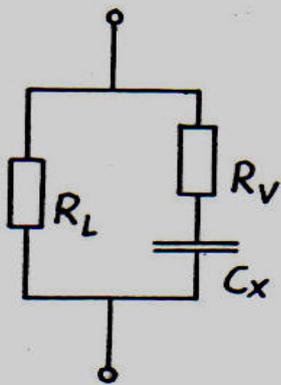


Dieses Ersatzschaltbild ist sicherlich eine nicht ganz falsche Annäherung an das einer Meßzelle mit nackten Elektroden. Eine zeitlang überlegte ich, ob es sinnvoll ist die Elektroden zu isolieren. Dies hatte zwei Gründe: Erstens wurde der erste Oszillator mit der starken Dämpfung durch den Widerstand  $R_1$  nicht fertig. Er wurde regelrecht abgewürgt. Zweitens dachte ich mir das sich an der isolierten Oberfläche keine Ionen entladen können und dadurch der Widerstand  $R_1$  stark sinken würde. Eine solche Isolierung wäre dann wie eine Serienkapazität zu dem Scheinwiderstand der Flüssigkeit. Dies ergibt dann das nebenstehende Ersatzschaltbild. Ich bin aber aus verschiedenen Gründen wieder von der Idee der isolierten Elektroden weggekommen. Erstens macht es die zusätzliche Serienkapazität  $C_i$  noch schwieriger allein die Kapazität  $C_x$  zu messen. Zweitens fand ich einen Oszillator, der auch mit nackten Elektroden gut schwingt. Und drittens ist es sehr schwierig einen geeigneten Isolierstoff in geeigneter Form auf die Elektroden zu bringen. Auf der nächsten Seite habe ich die mathematischen Zusammenhänge, die sich bei den Elementen  $C_x$ ,  $R_V$  und  $R_1$  ergeben gezeigt. Man



kann sehen wie kompliziert dies Netzwerk aus nur drei Elementen ist. Die Formeln unten geben nichts weiter an, als wie sich der Gesamtscheinwiderstand  $Z_{ges}$  und die Phasendrehung  $\varphi$ , welche man von außen an diesem Zweipol messen kann, aus den drei Größen Kapazität  $C_x$ , Verlustwinkel  $\delta$  und Leitwiderstand  $R_L$  ergibt. Wenn dazu noch die Parallelkapazität  $C_p$  oder gar noch die Isolationskapazität  $C_i$  kommt, wird es überaus kompliziert:

### Rechnerische Ermittlung von $Z$ und $\varphi$

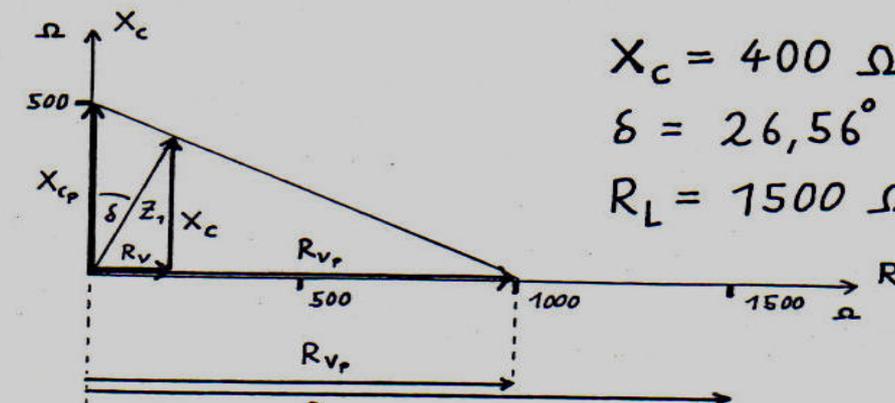


$$R_V = X_{C_x} \cdot \tan \delta$$

$$Z_{ges} = \frac{1}{\sqrt{\frac{\cos^4 \delta}{X_{C_x}^2} + \left(\frac{\sin 2\delta}{2X_{C_x}} + \frac{1}{R_L}\right)^2}}$$

$$\tan \varphi = \frac{\cos^2 \delta}{\frac{\sin 2\delta}{2} + \frac{X_{C_x}}{R_L}}$$

### Vektorielle Ermittlung von $Z$ und $\varphi$



$$X_c = 400 \Omega$$

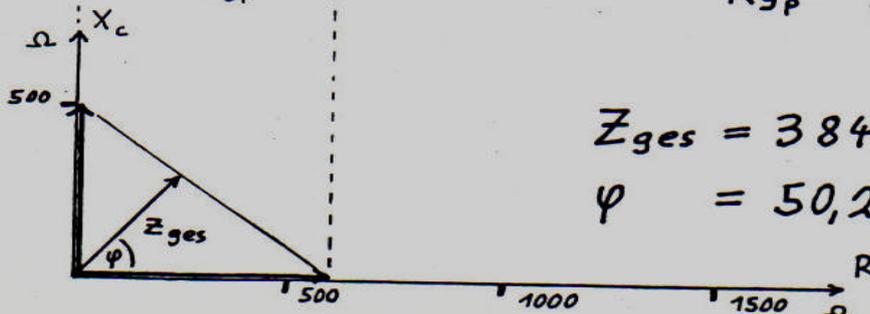
$$\delta = 26,56^\circ \quad \tan \delta = 0,5$$

$$R_L = 1500 \Omega$$

$$R_{gp} = \frac{1}{\frac{1}{R_{Vp}} + \frac{1}{R_L}}$$

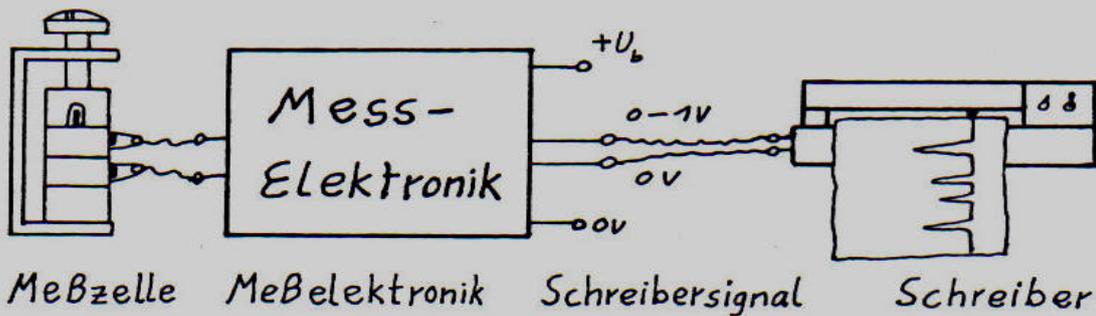
$$Z_{ges} = 384 \Omega$$

$$\varphi = 50,2^\circ$$



### Die Meßelektronik

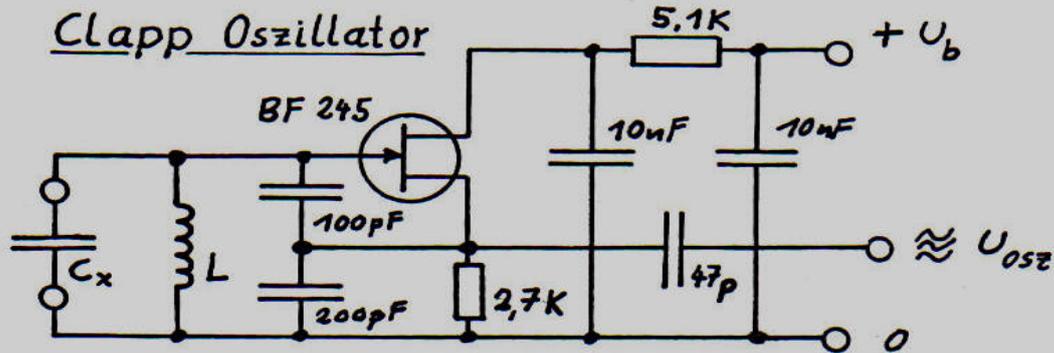
Die Meßelektronik hat die Aufgabe die zu messende physikalische Größe elektronisch aufzunehmen und dieses dann in ein geeignetes Schreibersignal umzusetzen:



Ich habe im vorigen Kapitel angedeutet, wie kompliziert die elektrischen Verhältnisse bei der Meßzelle sind. Es wurde ersichtlich das es quasi unmöglich ist die Polarität der Moleküle als elektrische Größe an den Anschlüssen der Zelle abzugreifen. Selbst die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit ist nicht allein verantwortlich für die Kapazität der Meßzelle. Daher habe ich mich für das weitere Vorgehen darauf beschränkt das Ersatzschaltbild der Zelle als Kapazität aufzufassen, der sämtliche Verlustwiderstände parallel geschaltet sind. Die Kapazität ist dabei die zu messende Größe. Da es bei dem Detektor für den Flüssigkeitschromatographen vor allem darauf ankommt, kleine Veränderungen der Dielektrizitätskonstante nachzuweisen, kommt es weniger darauf an die Kapazität in ihrem absoluten Betrag zu messen, sondern vorallem eine geringfügige Veränderung der Kapazität sicher festzustellen. Es bietet sich daher besonders an die Meßzelle als Kapazität an einen LC-Schwingkreis anzuschließen. Diesen LC-Schwingkreis bringe man mit einem geeigneten Oszillator zum Schwingen. Die Frequenz ist dann der Wurzel der Kapazität proportional. Das heißt der erste Teil der Meßelektronik ist ein LC-Oszillator. Dieser Oszillator setzt die Kapazität der Meßzelle in eine Frequenz um. Bei der sträflichen Vereinfachung

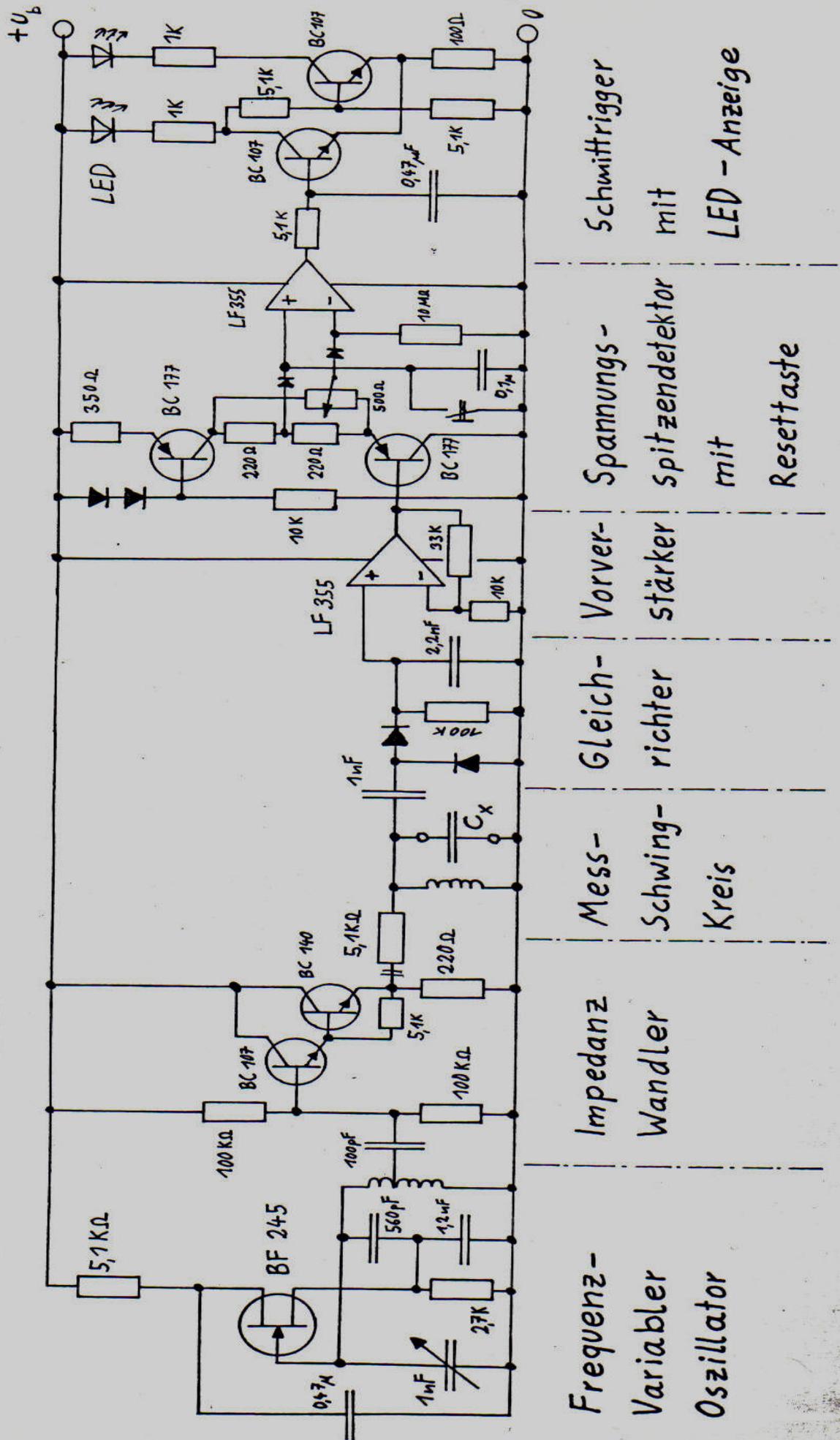
- 30 -

die Verluste als Parallelwiderstand anzusehen, hätte diese Schaltung auch noch den Vorteil, daß dieser Parallelwiderstand keinen Einfluß auf die Frequenz hat. Gerd empfahl mir folgenden Oszillator:



Ich baute diese Schaltung auf und schloß die Meßzelle daran an. Mit Luft in der Meßzelle schwang dieser Oszillator wunderschön. Auch Hexan verdaute er noch. Aber Alkohole und erst recht Wasser waren schon zu viel. Wasser wirkte wie ein Kurzschluß auf diesen Oszillator. Dies liegt daran, daß dieser Oszillator eine recht hohe Spannung am Schwingkreis beim Schwingen braucht (einige 100 mV). Bei einem niedrigen Verlustwiderstand nimmt die Meßzelle bei diesen Spannungen viel mehr Leistung auf, wie der Oszillator bringt. Daher schwingt dieser Oszillator mit Flüssigkeiten wie Wasser nicht. So mußte ich mir also eine Schaltung suchen, die auch mit stark gedämpften LC-Schwingkreisen fertig wird. Ich dachte mir, daß es vielleicht besser wäre den Schwingkreis nicht in den Oszillator einzubauen, sondern mit der Meßzelle einen zweiten LC-Schwingkreis aufzubauen. Dieser Schwingkreis wird dann von einem Oszillator gespeist, dessen Frequenz variabel ist. mit einer geeigneten Schaltung wird dann ermittelt, wann die Spannung am Meßschwingkreis maximal ist. Dieses ist am Resonanzpunkt der Fall. Bei dieser Schaltung bestände wenigstens nicht die Gefahr, daß der Oszillator abgewürgt wird. Somit entstand der Resonanzpunktdetektor wie er auf der nächsten Seite zu sehen ist. Diese Schaltung funktioniert zwar, besonders gut mit

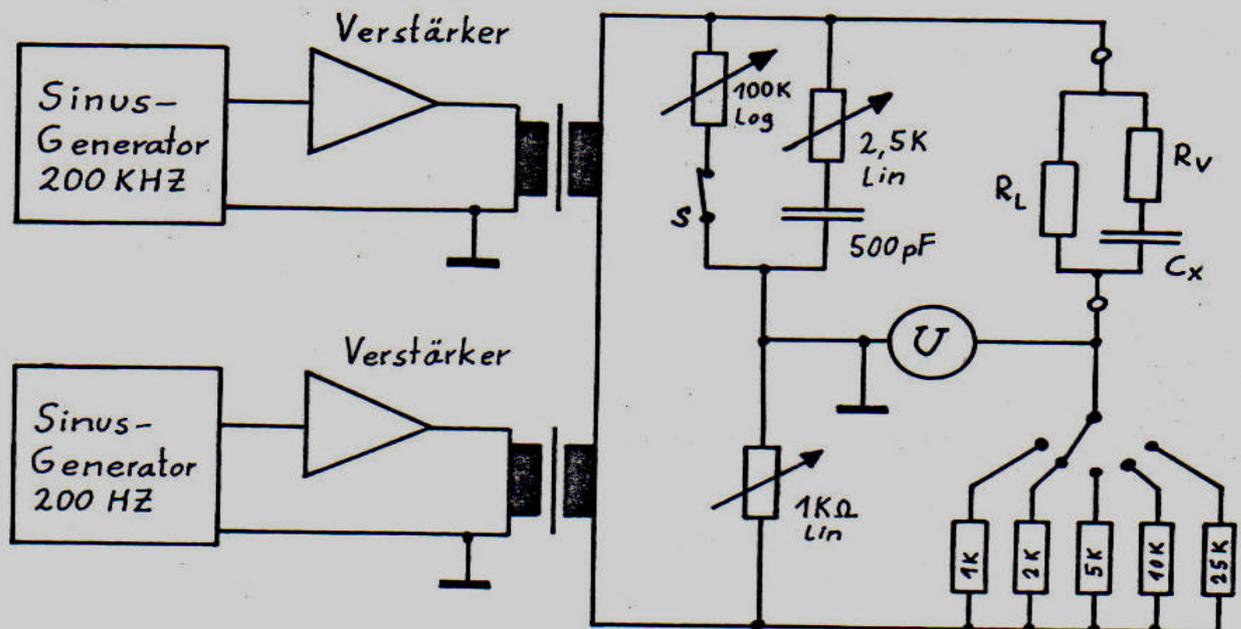
# Resonanzpunkt - Detektor



hochwertigen Schwingkreisen, aber sehr ungenau. Diese Ungenauigkeit macht die Schaltung schon hinfällig. Weiterhin ist es bei einer Schaltung für den Chromatographiedetektor notwendig das in einer Sekunde mehrere Meßwerte auf den Schreiber gelangen, da sonst die Schreiberkurve sehr eckig würde. Dies würde bei dieser Schaltung eine sehr aufwendige automatische Steuerung nötig machen.

Dies war also wieder eine Sackgasse. Ich mußte nach einem noch anderen Weg suchen. Dabei fiel mir ein, daß man normalerweise zum Messen von Kapazitäten Meßbrücken benutzen kann. Daher arbeitete ich mich in die nicht ganz einfache Meßbrückenelektronik ein. Außerdem überlegte ich mir, ob es nicht mit einer Meßbrücke eher möglich wäre dem komplizierten Ersatzschaltbild meiner Meßzelle gerecht zu werden. So baute ich folgende Meßbrückenschaltung auf.

### Zwei-Frequenzen - Meßbrücke

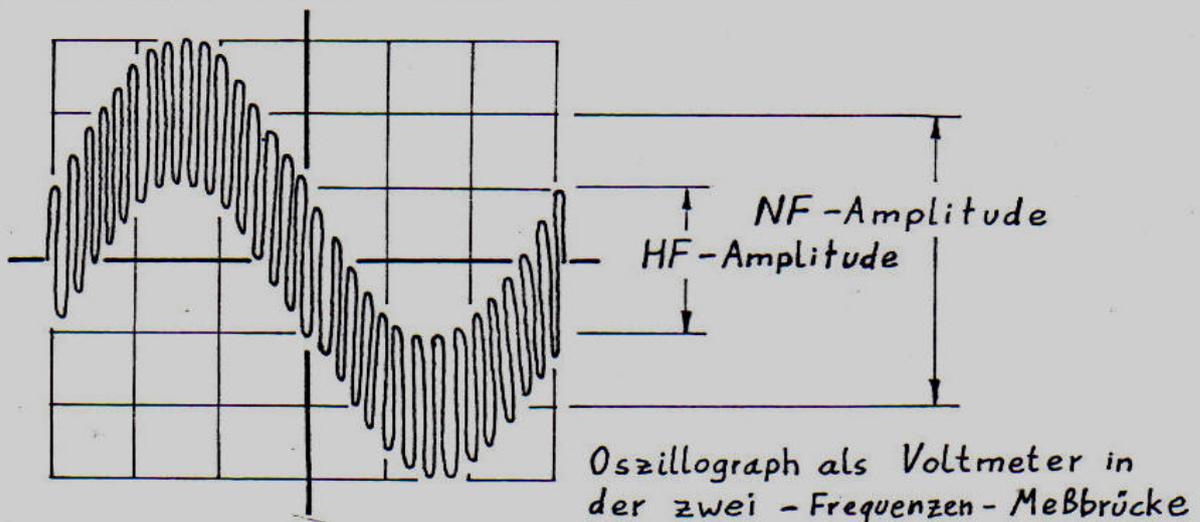


Diese Meßbrücke eröffnet durch die Verwendung von zwei Frequenzen die Möglichkeit einen Zweipol zu vermessen, welcher dem angenommenen Ersatzschaltbild der Flüssigkeit entspricht. Aus einem Kondensator und zwei Widerständen zusammengelötete Zweipole lassen sich mit die-

- 33 -

ser Meßbrücke recht genau auf ihre absoluten Werte vermessen. Gemessen wird mit dieser Meßbrücke auf folgender Weise: Als Voltmeter nimmt man am besten einen Oszillograph, denn es ist notwendig zu sehen, in wie weit die Brückenspannungsdifferenz aus der hohen Frequenz und in wie weit aus der Niedrigen besteht. Zwei frequenzselektive Voltmeter tätens auch. Mit einem Oszillograph erhält man dann folgendes Oszillogramm:

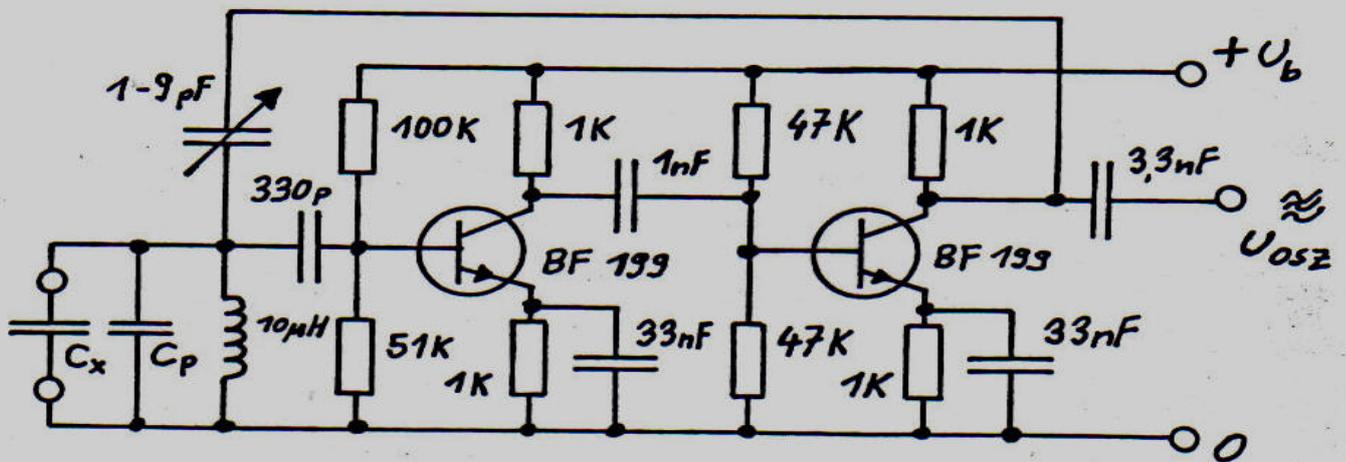
### Oszillogramm der Meßbrücke



Beim Abgleich der Brücke muß man versuchen die Amplituden der beiden Frequenzen möglichst klein zu machen. hat man diesen Punkt erreicht, dann kann man über die eingestellten Widerstandswerte die Werte der Elemente im unbekanntem Zweipol errechnen. Obwohl sich mit dieser Schaltung zusammengelötete Zweipole sehr schön vermessen lassen, ist eine solche Brückenschaltung für den eigentlichen Zweck nicht sonderlich geeignet. Dies aus mehreren Gründen: Erstens entspricht das Ersatzschaltbild der Meßzelle nicht dem, welches diese Brücke vermessen kann. Zweitens kann man zwar gut absolute Werte feststellen, aber zum Nachweis geringfügiger Kapazitätsänderungen ist diese Brücke nicht geeignet. Und drittens würde eine Meßbrücke für die Anwendung in dem Chromatographiedetektor eine noch schwierigere Steuerungschaltung wie der Resonanzpunktdetektor benötigen. Also wieder eine Sackgasse. Ich besprach diese Probleme

mit Gerd. Gerd hatte noch eine Idee. Er empfahl mir noch eine andere Oszillatorschaltung, mit der ich eine Oszillatorschaltung wie ich sie anfänglich vorhatte, aufbauen könnte. Es war ein sogenannter Franklinoszillator. Dieser Oszillator arbeitet mit zwei Transistoren, dadurch lassen sich sehr geringe Spannungen am LC-Schwingkreis erreichen. Durch die hohe Spannungsverstärkung der beiden Stufen, ist nur eine sehr schwache Rückkopplung nötig, um die Schwingungen zu erhalten. Dieser Oszillator schwingt mit einem guten Schwingkreis oft schon ohne Rückkopplungsleitung. Der Oszillator hat aber dadurch die notwendigen Reserven, um auch einen stark gedämpften Schwingkreis zum Schwingen zu bringen, und dies ohne viel Leistung, weil die Spannung am Schwingkreis nur wenige mV beträgt:

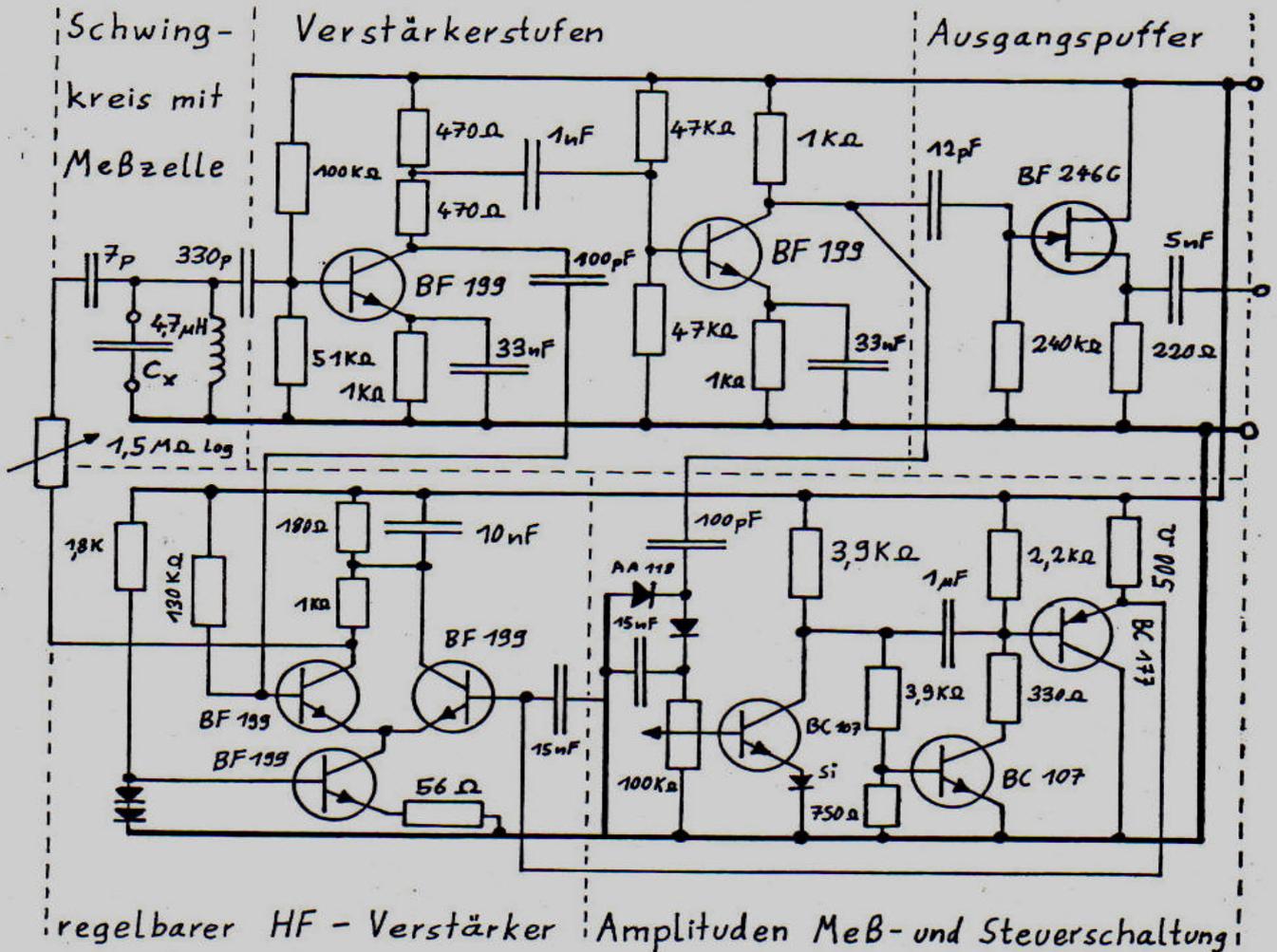
### Franklin Oszillator



Dieser Oszillator ist somit auch fähig einen Schwingkreis, der eine wassergefüllte Meßzelle als Kondensator hat, zum Schwingen zu bringen, und dies mit einer recht guten Frequenzkonstanz (um 0,01 %). Dieser Oszillator hat aber noch ein Problem: Ändert sich die Dämpfung der Flüssigkeit in der Meßzelle, dann können zwei Dinge geschehen: Wenn die Dämpfung steigt reißt die Schwingung ab, es wäre also notwendig die Rückkopplung zu verstärken. Wenn die Dämpfung sinkt wird der Oszillator übersteuert, eine Abschwächung der Rückkopplung wäre also notwendig. Da sich aber beim Betrieb eines Chroma-

tographendetektors die Flüssigkeit ständig ändern kann, müßte der Oszillator also seine Rückkopplung automatisch selbst regeln. Dies führte dann zu folgender Schaltung eines geregelten Oszillators:

### Geregelter Franklinozillator

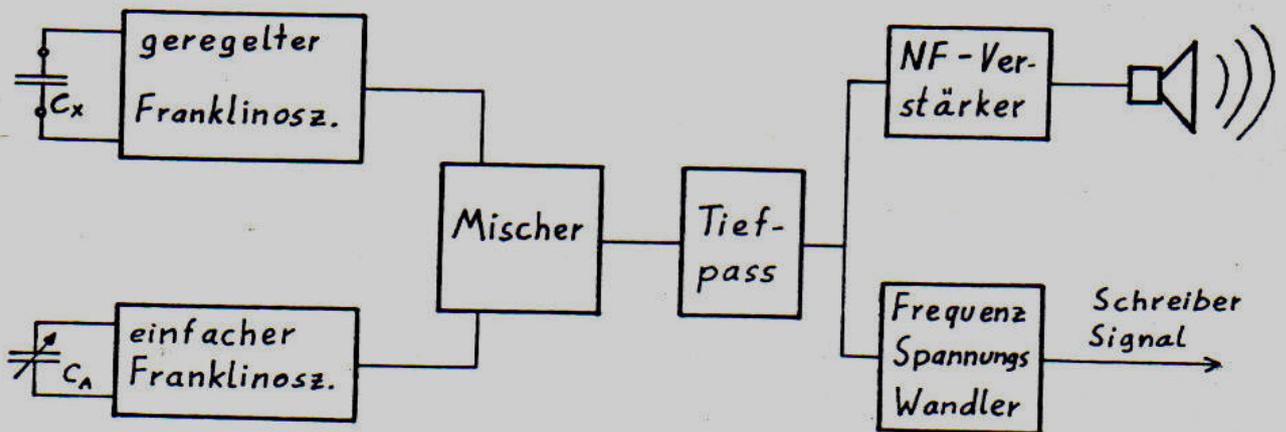


Die Regelung funktioniert folgendermaßen: Vor dem Ausgangspuffer wird die HF-Spannung abgenommen und gleichgerichtet. Diese Gleichspannung gelangt auf das 100K Poti, welches als einstellbarer Spannungsteiler fungiert. Wenn die Spannung am Schleifer über 1,4 V steigt, wird über die weiteren Transistoren die Steuerspannung an dem HF-Regelverstärker erhöht. Dieses bewirkt, daß die Verstärkung und damit die Rückkopplung sinkt. Somit wird die Ausgangsamplitude immer genau gleich gehalten und die Rückkopplung auf den notwendigen Wert gebracht.

- 36 -

Mit dem 1,5 M Poti kann man einen groben Vorabgleich machen. Diese Schaltung arbeitet recht gut. Sie kann gerade selbstständig den Dämpfungsunterschied von Luft zu Wasser selbstständig ausregeln. (Ein entsprechender Abgleich des 1,5 M Potis empfiehlt sich trotzdem). Die Frequenzkonstanz beträgt auch um die 0,01 %. Angenehm ist die stabilisierte Ausgangsamplitude.

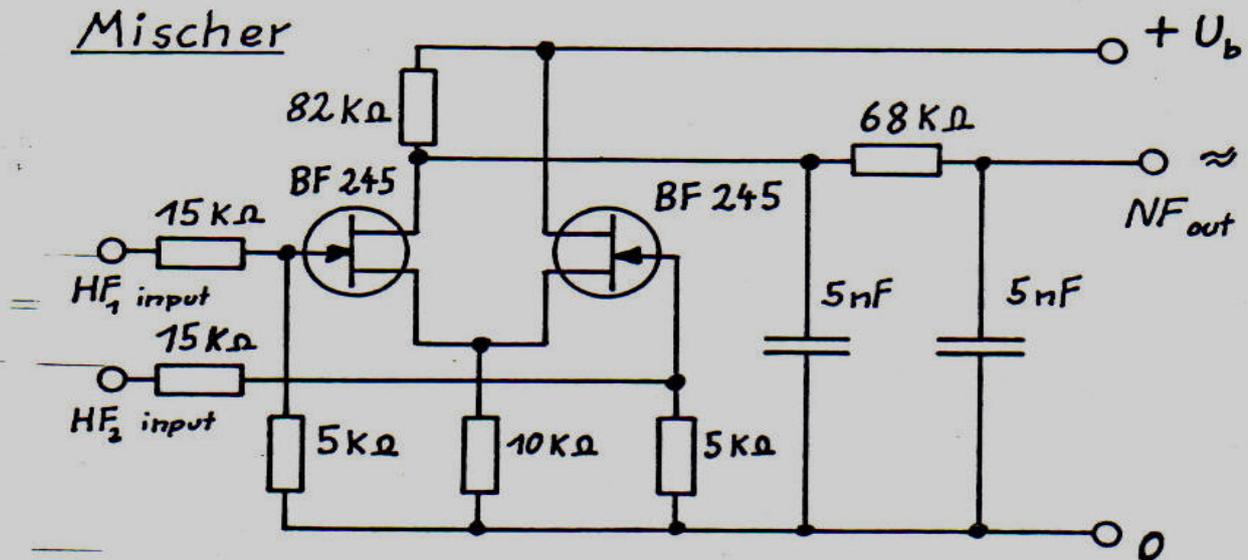
Nun habe ich also ein HF-Signal dessen Frequenz von der Kapazität der Meßzelle abhängt. Dieses Signal muß jetzt irgendwie ausgewertet werden werden. Gerd empfahl mir folgende Schaltung:



Die Idee dabei ist folgende: Die Frequenz des zweiten einfachen Oszillators wird genau auf die Frequenz abgestimmt, die der geregelte Oszillator abgibt, wenn sich in der Meßzelle reine Trägerflüssigkeit befindet. Mit dem Mischer und dem Tiefpass wird die Frequenzdifferenz der beiden Oszillatoren ermittelt. Diese so ermittelte Differenzfrequenz kann man über einen Verstärker auf einen Lautsprecher bringen oder mit einem Frequenz-Spannungswandler auf den Schreiber geben. Diese Schaltung sollte folgende Funktion haben: Solange nur Trägerflüssigkeit in der Meßzelle ist, ist die Differenzfrequenz Null. Durchströmt jetzt aber ein abweichender Stoff die Zelle, ändert sich die Frequenz des geregelten Oszillators, wodurch eine entsprechende Differenzfrequenz entsteht. Diese wird über den Lautsprecher hörbar und erzeugt über den Frequenz-Spannungswandler ein entsprechendes Schreibersignal. Wenn diese Schalt-

- 37 -

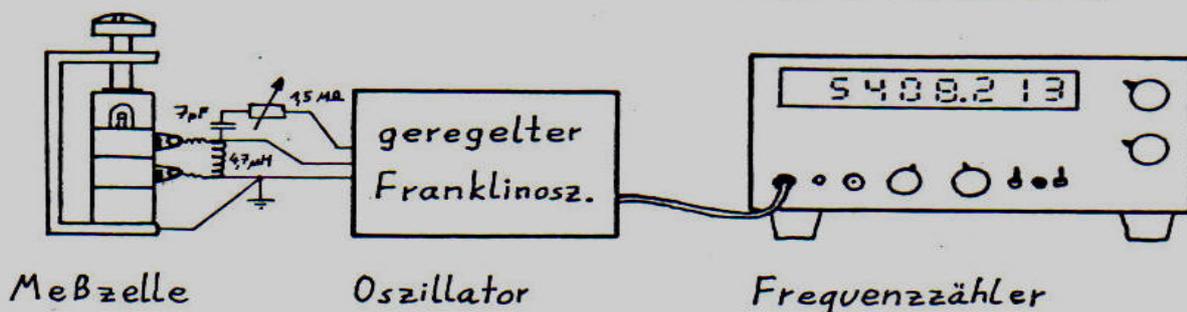
ung funktionieren würde, wäre dies eine durchaus reizvolle Sache. Man könnte die Substanzen richtiggehend durchfließen hören. Ich hatte aber leider nicht sehr viel Erfolg mit dieser Schaltung. Ich benutzte folgende Mischerschaltung:



Diese Schaltung war die, die von allen die ich ausprobierte, die am besten arbeitete. Bei einer Frequenzdifferenz von 10 KHz bis weit darüber, bekam ich am Ausgang des Tiefpasses, der aus einem Widerstand und zwei Kondensatoren bestand, ein brauchbares sinusähnliches Signal. Aber unter 10 KHz Frequenzdifferenz riß dieses Signal ab und es entstanden nur noch "seltsame" Signale, auf jeden Fall unbrauchbare. Die Ursache dessen ist mir nicht klar. Vielleicht beeinflussen sich die beiden Oszillatoren dann gegenseitig, was zwar unwahrscheinlich ist, weil jeder in einem eigenen geschlossenen Blechgehäuse eingebaut ist. Vielleicht ist der Mischer dieser Aufgabe nicht gewachsen. Oder vielleicht reicht die Qualität der Kurvenform der Oszillatoren nicht aus. Ich weiß es nicht. Ich überlegte mir auch, daß dieser Aufwand mit dem Mischer und dem zweiten Oszillator vielleicht eh nicht so sinnvoll ist, weil es vermutlich günstiger und vorallem genauer wäre, eine solche Differenzfrequenz digital zu ermitteln.

Dieses probierte ich aber nicht mehr, da mir zum Einen die Zeit ausging und zum Anderen ich mir zunehmend klar wurde, daß die Frequenzkonstanz von 0,01 % und die dem entsprechende Auflösung an sich noch viel zu gering für den geplanten Anwendungszweck ist. Dies bedeutet im Klartext, daß auch mein schöner geregelter Franklinooszillator für die Anwendung in der Chromatographie nichts taugt. Das bedeutet auch, daß der Versuch einen Dielektrizitätsdetektor für die Flüssigkeitschromatographie zu bauen, für mich, zumindest vorerst und im Rahmen meiner Semesterarbeit gescheitert ist. Zum Schluß baute ich noch folgenden Meßaufbau auf:

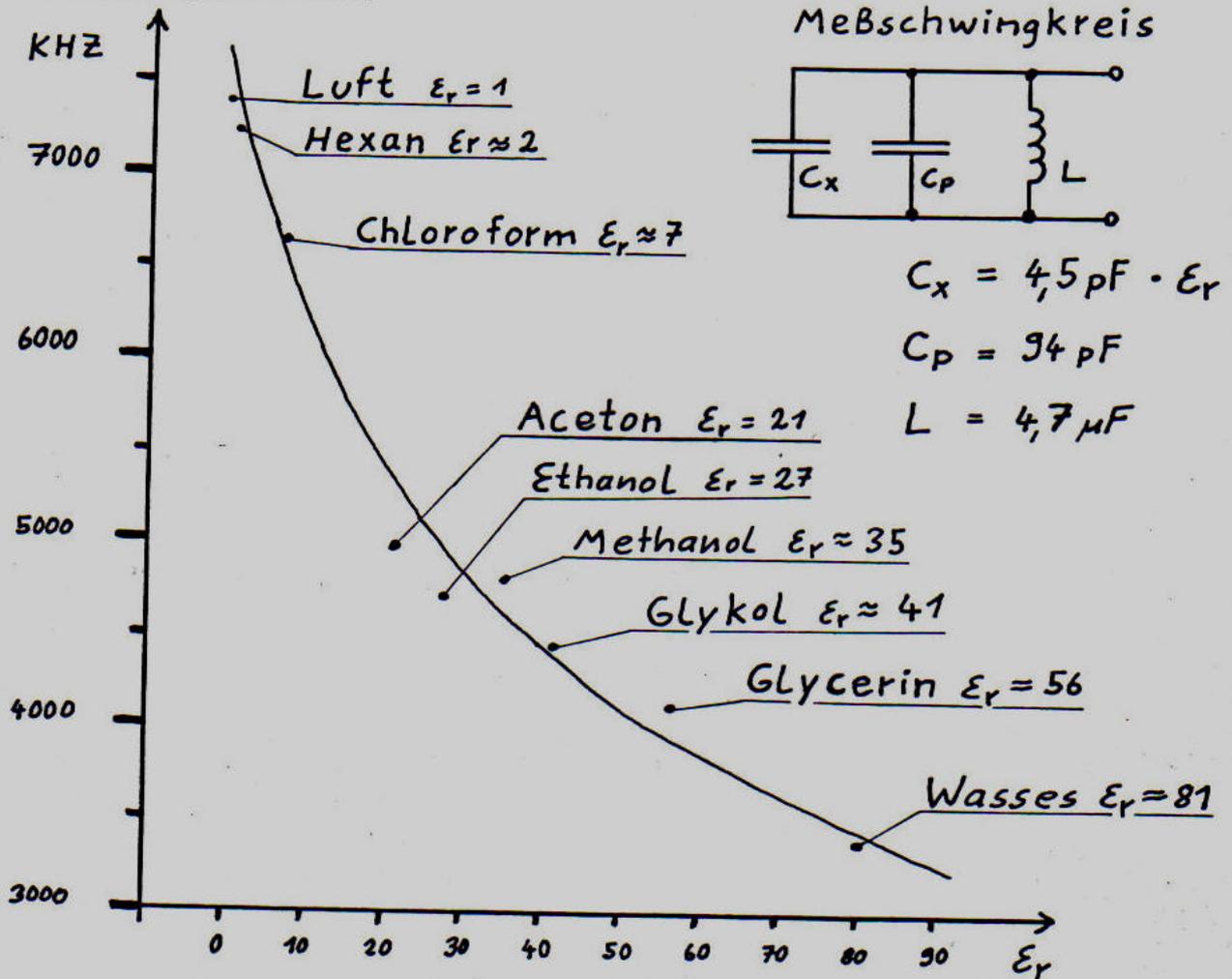
### Meßaufbau mit digitalen Frequenzzähler



Ich schloß den geregelten Franklinooszillator an die Meßzelle an. Den Ausgang des Oszillators verband ich mit dem Eingang, von einem digitalen Frequenzzähler, den ich mir extra am Anfang für diese Semesterarbeit gebaut hatte, an. Dann spritzte ich verschiedene Flüssigkeiten in die Meßzelle und notierte die sich dabei ergebenden Frequenzen. Dann zeichnete ich ein Diagramm, wie es auf der nexten Seite zu sehen ist. Ich ging davon aus, daß sich die Kapazität der Meßzelle aus einer konstanten Parallelkapazität  $C_p$  und der Kapazität an der Flüssigkeit zusammenaddiert. Als Kapazität an der Flüssigkeit rechnete ich die Luftkapazität mal der Dielektrizitätskonstante der jeweiligen Flüssigkeit. Somit legte ich eine Idealkurve durch die Meßwerte. Dadurch erlangte ich zum Einen die gesamten Parallelkapazitäten an dem Meßschwingkreis und die

Induktivität der Spule. Wie man an dem Diagramm sehen kann, gibt es bei einigen Flüssigkeiten merkliche Abweichungen zwischen dem Tabellenwert der Dielektrizitätskonstante und dem Frequenzwert, der sich bei meiner Messung ergab:

Meßergebnisse



Abschließend muß ich zugeben, daß es mich wohl ein bisschen frustriert, daß ich die gestellte Aufgabe nicht erfolgreich lösen konnte. Trotzdem habe ich bei dieser Semesterarbeit viel gelernt. Und dies ist schließlich auch ein kleiner Erfolg.

Außerdem gebührt, vor allem Gerd Schmitt Dank, da er mir immer mit Rat und Bauteilen helfend zur Seite stand.

Literaturverzeichnis

"Grundriss der physikalischen Chemie"

Eucken Wicke

Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig

"Physikalisch-Chemische Praktikumsaufgaben"

Eucken Suhrmann

Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig

"Physik"

Wilhelm H. Westphal

Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg

"Elektronik Lexikon"

Walter Baier

Frankh'sche Verlagshandlung Stuttgart

"Hilfsbuch für Hochfrequenztechniker"

Wilhelm Hassel Otto Limann

Franzis-Verlag München

Verschiedene Anregungen aus Büchern der:

"TOPP-Buchreihe Elektronik"

Frech-Verlag Stuttgart

- 41 -

Ich erkläre hiermit, diese Arbeit selbstständig  
und unter Benutzung der angegebenen Literatur  
angefertigt zu haben.

Ober-Hambach, den 11. Januar 1983

*Wolfgang Renner*  
.....

(Unterschrift)

W. Renner

Odenwaldschule

Semesterarbeit

von Wolfgang Renner

im Schuljahr 1982/83

zum Thema: Konstruktion eines  $\epsilon_r$ -Detektors für die HPLC

Beurteilung

von Gerhard Schmidt / Salman Ansari

Die Arbeit umfaßte die theoretische und praktische Konstruktion eines Detektors für die Hochleistungs-Flüssigchromatographie, der auf dem Prinzip der Messung der Dielektrizitätskonstanten (Kondensatorprinzip) beruht, dessen Untersuchung und Konstruktion sowie Aufbau der notwendigen Meßelektronik.

Das Thema umfaßt somit eine Vielzahl sehr unterschiedlicher Themen- und Handlungsbereiche, die handwerklich wie geistig eine fachübergreifende Behandlung erforderten.

Die mechanische Konstruktion der Zelle wurde ideal gelöst und das zugrunde liegende Problem gleichmäßiger Strömung bei kleinem Flüssigkeitsvolumen und hohem Kapazitätseffekt in geschickter Weise mechanisch gelöst und theoretisch durchdrungen. Hier bereits hätte die Semesterarbeit ihren erfolgreichen praktischen Abschluß haben können, wenn man vergleichbare Maßstäbe anlegen würde.

Die Darstellung der theoretischen Grundlagen einer Messung von Dielektrizitätskonstanten ist inhaltlich ausgereift und beweist auch auf theoretischer Ebene Überblick und Darstellungsvermögen.

Die verschiedenen Ansätze zur Erforschung der Eigenschaften der hergestellten Meßzelle zeigen, daß Wolfgang deren theoretische Grundlagen sowie den Entwurf und Aufbau komplexer elektronischer Schaltungen ebenfalls beherrscht. Daß hierbei oft Sackgassen begangen werden, ist unter Praktikern hinlänglich bekannt und kaum zu vermeiden. Dies macht zwar Wolfgangs pessimistische Schlußbemerkungen verständlich, obgleich sie von den Beurteilern keineswegs geteilt werden.

Theoretische Durchdringung, praktische Lösung und insbesondere der fachübergreifende Aspekt der Problemstellung und der Lösung ergeben eine Bewertung der Arbeit mit "besser als sehr gut".

15 Punkte

Gerh. Schmidt / Salman Ansari