

Inhaltsverzeichnis

Vorwort *xi*

1 Einführung 1

- 1.1 Entwicklungen von den klassischen zu den instrumentellen Trennmethoden *1*
- 1.1.1 Vorläufer chromatographischer Trennmethoden *2*
- 1.1.2 Adsorptionschromatographie von Pflanzenfarbstoffen durch M. Tswett *3*
- 1.1.3 Verteilungschromatographie in Säulen *5*
- 1.1.4 Papierchromatographie *5*
- 1.1.5 Von der Dünnschicht- zur Planarchromatographie *6*
- 1.1.6 Vom Ionenaustausch zur Ionenchromatographie *7*
- 1.1.7 Gelchromatographie *8*
- 1.1.8 Affinitätschromatographie *8*
- 1.1.9 Gaschromatographie *8*
- 1.1.10 Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) *10*
- 1.2 Systematik und Definitionen *11*

2 Theoretische Grundlagen 15

- 2.1 Allgemeine Theorien und Kenngrößen *15*
- 2.1.1 Kinetische Theorie *15*
- 2.1.2 Theoretisches Trennstufenmodell *19*
- 2.1.2.1 Diffusionseffekte – Vergleich offenes und gepacktes Rohr *23*
- 2.1.3 Die van-Deemter-Gleichung: $H = f(u)$ *25*
- 2.1.4 Spezielle chromatographische Kenngrößen *27*
- 2.2 Trennmechanismen – Prinzipien und Übersicht *31*
- 2.2.1 Adsorption *31*
- 2.2.2 Ionenaustausch und Ionenausschluss *33*
- 2.2.3 Flüssig-flüssig-Verteilung *34*
- 2.2.4 Reversed-phase-Mechanismen *39*
- 2.2.5 Gelpermeation *40*
- 2.2.6 Bioaffinität und Enantiomeren-Trennprinzipien *41*

3	Methoden und Verfahren zur Probenvorbereitung	45
3.1	Einführung	45
3.2	Filtration	46
3.3	Extraktion	46
3.3.1	Extraktion fester Proben	47
3.3.1.1	Soxhlet-Extraktion	47
3.3.1.2	Verfahren mit verstärkter Lösemittlextraktion	47
3.3.1.3	Mikrowellen- und ultraschallunterstützte Extraktionen	48
3.3.1.4	Verwendung superkritischer Flüssigkeiten (supercritical fluid extraction, SFE)	49
3.3.1.5	Extraktion mit überhitztem Wasser	51
3.3.2	Extraktion flüssiger Proben	51
3.3.2.1	Festphasenextraktionen (solid phase extraction, SPE)	52
3.3.2.2	Festphasen-Mikroextraktionen (solid phase microextraction, SPME)	53
3.3.2.3	Extraktion mit Rührfisch (stir-bar extraction)	57
3.3.2.4	Membranextraktion	57
3.3.2.5	Purge-and-trap-Verfahren	57
3.3.3	Extraktion gasförmiger Proben	59
3.3.3.1	Trapping aus gasförmigen Proben	59
3.3.3.2	Headspace-Analyse	59
3.4	Verfahren für schwierig aufzubereitende feste Proben	60
3.5	Direkte Kombination von Probenpräparation und Trennung	60
3.5.1	Injektionen großer Volumina in der GC	60
3.6	Methoden zur Erhöhung der Selektivität	61
3.6.1	Affinitätsmethoden	61
3.6.2	Molecular imprinting polymers (MIP)	61
3.6.3	Medien mit begrenztem Zugang	61
3.7	Probenvorbereitung mit Derivatisierung	62
3.7.1	Derivatisierung zur Erhöhung der Flüchtigkeit und Trennbarkeit	62
3.7.2	Derivatisierung zur Verbesserung der Detektierbarkeit	62
4	Planar- oder Dünnschichtchromatographie	65
4.1	Spezielle Parameter	65
4.2	Stationäre Phasen	70
4.2.1	Kieselgel	70
4.2.2	Aluminiumoxid	70
4.2.3	Magnesiumsilicat	71
4.2.4	Polyamide	71
4.2.5	Aktivität	71
4.2.6	Cellulose	72
4.3	Fließmittel	72
4.4	Verfahren und Techniken zur Durchführung	75
4.4.1	Charakteristika von Dünnschichtplatten	76
4.4.2	Probenaufgabe	77

4.4.3	Entwicklung der Trennung	79
4.4.4	Detektion	81
4.5	Anwendungen – instrumentelle Entwicklungen	88
5	Flüssigchromatographie in Säulen (LC – HPLC)	91
5.1	Gerätetechnik für die Normal- und Mitteldruck-Chromatographie	91
5.2	Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC)	94
5.2.1	Pumpen	94
5.2.2	Gradientensysteme	97
5.2.3	Probenaufgabesysteme	99
5.2.4	Säulen	100
5.2.5	Stationäre Phasen	101
5.2.5.1	Kieselgel	101
5.2.5.2	Chemisch modifizierte Kieselgele	105
5.2.5.3	Styrol-Divinylbenzen	108
5.2.6	Mobile Phasen	108
5.2.7	Detektoren	112
5.2.7.1	RI-Detektor	115
5.2.7.2	UV/Vis-Spektralphotometer	116
5.2.7.3	Fluoreszenzdetektor	117
5.2.7.4	Lichtstreuendetektoren	118
5.2.7.5	Elektrochemische (amperometrische) Detektoren	119
5.2.7.6	Kopplungstechniken zur Detektion	120
5.3	Ausschluss- bzw. Gelpermeationschromatographie	121
5.3.1	Gelmaterialien	122
5.3.1.1	Hydrophile Gele	123
5.3.1.2	Organophile Gele	123
5.3.1.3	Anorganische Gele	124
5.3.2	Anwendungen	124
5.4	Affinitäts- bzw. Bioaffinitätschromatographie	128
5.4.1	Trennprinzipien und -materialien	128
5.4.2	Anwendungen	130
5.4.2.1	Adsorption und Elution von Makromolekülen	131
5.4.2.2	Immobilisierte Metallchelate-Affinitätschromatographie	132
5.4.2.3	Fließbettchromatographie	132
6	Ionenchromatographie	135
6.1	Einführung	135
6.2	Gerätetechnik	136
6.2.1	Suppressortechnik	136
6.2.2	Ionenchromatographie ohne Suppression (Einsäulen-Technik)	139
6.2.3	Detektoren	139
6.3	Ionenaustausch-Chromatographie	139
6.3.1	Stationäre Phasen	139

- 6.3.1.1 Anionenaustauscher auf Basis organischer Polymere 140
- 6.3.1.2 Polymethacrylat- und Polyvinylharze 141
- 6.3.1.3 Latex-Anionenaustauscher 142
- 6.3.1.4 Anionenaustauscher auf Kieselgelbasis 144
- 6.3.1.5 Kronenether-Phasen 145
- 6.3.2 Elutionsmittel für spezielle Trennungen 146
 - 6.3.2.1 Ionenaustausch-Chromatographie anorganischer Anionen 148
 - 6.3.2.2 Systempeaks 149
 - 6.3.2.3 Ionenaustausch-Chromatographie organischer Anionen 150
 - 6.3.2.4 Kohlenhydrate 151
 - 6.3.2.5 Kationenaustausch-Chromatographie 152
 - 6.3.2.6 Trennung von Alkali- und Erdalkalitionen sowie aliphatischen Aminen 153
 - 6.3.2.7 Trennung von Übergangs- und Schwermetallionen 154
- 6.3.3 Detektoren 155
 - 6.3.3.1 Bestimmung mit Leitfähigkeitsdetektion 155
 - 6.3.3.2 Bestimmung mit spektralphotometrischer Detektion 156
- 6.4 Ionenausschluss-Chromatographie 157
 - 6.4.1 Suppressorsysteme 158
 - 6.4.2 Analyse anorganischer Säuren 159
 - 6.4.3 Analyse organischer Säuren 160
 - 6.4.4 Analyse von Alkoholen und Aldehyden 160
 - 6.4.5 Analyse von Aminosäuren 160
- 6.5 Ionenpaar-Chromatographie (MPIC) 162
 - 6.5.1 Experimentelle retentionsbestimmende Parameter 164
 - 6.5.2 Analyse oberflächeninaktiver Ionen 166
 - 6.5.3 Analyse oberflächenaktiver Ionen 167
 - 6.5.4 Anwendung der „ion-suppression-Technik“ 168
- 7 Gaschromatographie 171**
 - 7.1 Einführung 171
 - 7.1.1 Systematisierung der Gaschromatographie 172
 - 7.2 Spezielle gaschromatographische Parameter 172
 - 7.2.1 Retentionsindexsystem 174
 - 7.2.2 Rohrschneider/McReynolds-Konstanten für Trennflüssigkeiten 176
 - 7.3 Gerätetechnik 177
 - 7.3.1 Probenaufgabesysteme 178
 - 7.3.2 Pyrolyse-Gaschromatographie 182
 - 7.3.3 Headspace-Analyse 182
 - 7.3.4 Trägergase 184
 - 7.3.5 Trennsäulen 186
 - 7.3.5.1 Gepackte Säulen in der Gas-flüssig-Chromatographie (GLC) 186
 - 7.3.5.2 Kapillarsäulen in der Gas-flüssig-Chromatographie (GLC) 188
 - 7.3.5.3 Stationäre Phasen in der Gas-flüssig-Chromatographie (GLC) 189
 - 7.3.5.4 Stationäre Phasen in der Gas-fest-Chromatographie (GSC) 192

7.3.5.5	Temperaturprogrammierte Trennungen	194
7.3.6	Detektoren	195
7.3.6.1	Charakteristische Größen eines Detektors	196
7.3.6.2	Wärmeleitfähigkeitsdetektor	198
7.3.6.3	Flammenionisationsdetektor (flame ionization detector, FID)	200
7.3.6.4	Elektroneneinfangdetektor (electron capture detector, ECD)	201
7.3.6.5	Flammenphotometrischer Detektor (flame photometric detector, FPD)	203
7.3.6.6	Phosphor-Stickstoff-Detektor (phosphorous-nitrogen-detector, PND)	205
7.3.6.7	Atomemissionsdetektor (atomic emission detector, AED)	208
7.3.6.8	Massenselektiver Detektor (mass selective detector, MSD)	209
7.3.6.9	Quantitative Analysen	210
8	Chromatographie mit überkritischen Phasen	213
8.1	Einführung	213
8.2	Überkritische Fluide	213
8.2.1	Physikalisch-chemische Eigenschaften überkritischer Fluide	215
8.3	Gerätetechnik	218
8.3.1	Mobile Phasen	219
8.3.2	Gradiententechnik	220
8.3.3	Trennsäulen	220
8.3.4	Injektorsysteme	222
8.3.5	Restriktoren	223
8.3.6	Detektoren	224
8.4	Anwendungen	224
Index		227