

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	V
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Grundlagen der Chromatographie	5
2.1 Chromatographische Kenngrößen	6
2.1.1 Retentionsparameter	6
2.1.2 Parameter zur Beschreibung der Qualität einer Trennung	8
2.2 Theoretische Konzepte der Chromatographie	9
2.2.1 Modell der theoretischen Trennböden	10
2.2.2 Kinetische Theorie	11
2.3 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	12
2.3.1 Trennprinzipien der HPLC	12
2.3.2 Retentionsmodelle der RP-HPLC	13
2.4 Ionenchromatographie	14
2.4.1 Trennmechanismus der Ionenaustauschchromatographie	15
2.4.2 Trennmechanismen der Ionenpaarchromatographie	16
2.4.3 Trennmechanismen der Ionenausschlusschromatographie	17
2.4.4 Retentionsmodell der Ionenaustauschchromatographie	18
2.5 Zwitterionenchromatographie/Hydrophile Interaktionschromatographie	20
2.5.1 Retentionsmechanismen der ZIC	20
2.5.2 Retentionsmechanismus der HILIC	26
2.5.3 Kombinierte Retentionsmechanismen der ZIC-HILIC	29
2.6 Apparativer Aufbau von HPLC-Methoden	30
2.6.1 Eluenten in ZIC und ZIC-HILIC	31
2.6.2 Detektion in der HPLC	31
2.6.2.1 UV/VIS-Detektion	32
2.6.2.2 Leitfähigkeits-Detektion	32
2.6.2.3 Kopplungsmethoden	33
2.6.2.4 Gepulste amperometrische Detektion	33
3 Stationäre Phasen in HILIC und ZIC-HILIC	35
3.1 Stationäre Phasen in der HILIC	35
3.2 Zwitterionische stationäre Phasen	37
3.2.1 Dynamisch belegte zwitterionische Austauscher	39
3.2.2 Austauscher mit kovalent gebundenen zwitterionischen Gruppen	41
4 Agglomerierte Austauscher in der Anionenaustauschchromatographie	45
5 Pfropfpolymerisation zur Darstellung zwitterionischer Austauscher	47
5.1 Grundlagen der Pfropfpolymerisation	48
5.2 Kapazitätsbestimmung geprafteter zwitterionischer Austauscher	50

6 Ergebnisse und Diskussion	53
6.1 Synthese neuer zwitterionischer Monomere	53
6.1.1 Herstellung des Sulfbetainmonomers SB1	56
6.1.2 Herstellung des Sulfbetainmonomers SB2	58
6.1.3 Herstellung des Sulfbetainmonomers SB3	60
6.1.4 Herstellung des Sulfbetainmonomers SB4	62
6.1.5 Herstellung des Sulfbetainmonomers SB5	63
6.1.6 Herstellung des inversen Sulfbetainmonomers SBI3	67
6.2 Untersuchungen an den zwitterionischen Monomeren	72
6.2.1 Bestimmung der Gegenionen sowie anorganischer Verunreinigungen	73
6.2.2 Versuch des Nachweises innerer Ionenpaare mittels NMR-Titration	78
6.2.3 Homopolymerisationsexperimente	83
6.2.4 Polaritätsbestimmungen der zwitterionischen Monomere	97
6.3 Herstellung neuer stationärer Phasen für die Zwitterionenchromatographie	101
6.3.1 Pfropfpolymerisation der neuen Monomere	101
6.3.2 Liste der hergestellten stationären Phasen	102
6.4 Herstellung neuer Latex-Austauscher für die Anionenchromatographie	105
6.4.1 Herstellung und Vorbereitung der zwitterionischen Grundpartikel	105
6.4.2 Belegung der Grundkörper mit Latex-Partikeln	106
6.4.3 Liste der hergestellten Latex-Austauscher	106
6.5 Kapazitätsbestimmungen der zwitterionischen Austauscher	108
6.5.1 Dynamische Kapazitätsbestimmungen	109
6.5.1.1 Beladung unbelegter Trennsäulen mit Natriumiodid	112
6.5.1.2 Verdrängung von Natriumiodid durch Natriumhydroxid	114
6.5.1.3 Verdrängung von Natriumsulfat durch Natriumiodid	117
6.5.1.4 Annäherung der Kapazitäten über die Anionenretention	120
6.5.2 Elementspezifische Methoden der Kapazitätsbestimmung	122
6.5.2.1 Kapazitätsbestimmung mittels Elementaranalyse	123
6.5.2.2 Kapazitätsbestimmung mittels ICP-AES	127
6.5.2.3 Kapazitätsbestimmung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse	130
6.5.3 Herstellung zwitterionischer Austauscher vergleichbarer Kapazitäten	132
6.6 Chromatographische Charakterisierung mittels Reinstwasser Eluenten	136
6.6.1 Trennung von Anionengemischen	138
6.6.2 Einfluss der Konditionierung der Materialien	139
6.6.3 Trennung von Kationengemischen	143
6.6.4 Einfluss der Analytkonzentration auf die Anionentrennung	145
6.7 Chromatographische Charakterisierung unter ZIC-Bedingungen	147
6.7.1 Vorversuche mit 2 mm-Trennsäulen	147
6.7.1.1 Vorversuche unter Verwendung eines Natriumsulfat-Eluenten	147
6.7.1.2 Vorversuche unter Verwendung von Carbonat-Eluenten	150
6.7.1.3 Vorversuche unter Verwendung von Acetat-Eluenten	153
6.7.2 Anionentrennung	155
6.7.2.1 Variation der Eluentenstärke	158
6.7.2.2 Variation des Eluent-pH-Werts	162
6.7.3 Aminosäurentrennung	168
6.7.3.1 Variation des Eluent-pH-Werts	171
6.7.3.2 Variation der Eluentenstärke	175
6.7.3.3 Aminosäurentrennungen mit Salpetersäure-Eluenten	178

6.7.4	Retention von RP-HPLC-Analyten	182
6.7.5	Trennung aromatischer Carbonsäuren	187
6.8	Chromatographische Charakterisierung unter HILIC-Bedingungen	192
6.8.1	Modifizierstabilität der stationären Phasen	192
6.8.2	Anionentrennungen	195
6.8.2.1	Modifizierabhängigkeit der Anionentrennung	196
6.8.2.2	Variation der Elutionenstärke	201
6.8.2.3	Variation des Eluent-pH-Werts	204
6.8.3	Trennung aliphatischer Carbonsäuren	207
6.8.3.1	Modifizierabhängigkeit der Carbonsäuretrennungen	208
6.8.3.2	Einsetzbarkeit eines Natriumperchlorat-Eluenten	210
6.8.3.3	Modifizierabhängigkeit bei Natriumacetat-Eluenten	211
6.8.3.4	Variation des Eluent-pH-Werts	214
6.8.3.5	Variation der Elutionenstärke	218
6.8.3.6	Chromatographische Trennungen der Carbonsäuren	218
6.8.4	Trennung von Flavonoiden	222
6.9	Chromatographische Charakterisierung der Latex-Anionenaustauscher	228
6.9.1	Peakasymmetrien bei kommerziellen Latex-Austauschern	229
6.9.2	Kationenaustauschkapazität kommerzieller Latexaustauscher	232
6.9.3	Untersuchungen an Latex-Austauschern auf zwitterionischer Basis	235
7	Experimenteller Teil	247
7.1	Verwendete Chemikalien	247
7.2	Synthese der zwitterionischen Monomere	253
7.2.1	Herstellung des Sulfobetainmonomers SB1	254
7.2.2	Herstellung des Sulfobetainmonomers SB2	255
7.2.3	Herstellung des Sulfobetainmonomers SB3	257
7.2.4	Herstellung des Sulfobetainmonomers SB4	259
7.2.5	Herstellung des Sulfobetainmonomers SB5	260
7.2.6	Herstellung des inversen Sulfobetainmonomers SBI3	261
7.3	Homopolymerisationsexperimente	263
7.4	Herstellung neuer zwitterionischer stationärer Phasen	265
7.4.1	Oberflächenfunktionalisierung von PS-DVB-Grundmaterialien	265
7.4.1.1	Vorbereitung des Trägermaterials	265
7.4.1.2	Durchführung der Pfropfpolymerisationen	266
7.5	Herstellung agglomerierter Anionenaustauscher	267
7.6	Packen von Trennsäulen	268
7.7	Kapazitätsbestimmungen	269
7.7.1	Dynamische Kapazitätsbestimmungen	269
7.7.1.1	Beladung unbelegter Trennsäulen mit Natriumiodid	270
7.7.1.2	Verdrängung von Natriumiodid durch Natriumhydroxid	271
7.7.1.3	Verdrängung von Natriumsulfat durch Natriumiodid	272
7.7.2	Elementspezifische Methoden der Kapazitätsbestimmung	273
7.7.2.1	Kapazitätsbestimmung mittels Elementaranalyse	274
7.7.2.2	Kapazitätsbestimmung mittels ICP-AES-Analytik	274
7.7.2.3	Kapazitätsbestimmung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse	275
7.8	Herstellung der verwendeten Lösungen	275
7.8.1	Messstandards für die Chromatographie	276

7.8.2	Eluenten	278
7.8.3	Regenerant für die Leitfähigkeitsdetektion	278
7.8.4	Nachsäulenadditiv für die PAD	278
7.9	Aufbau der verwendeten chromatographischen Systeme	279
7.9.1	Aufbau des Systems mit suppressierter Leitfähigkeitsdetektion	279
7.9.2	Aufbau des Systems mit UV/VIS-Detektion	279
7.9.3	Aufbau des Systems mit amperometrischer Detektion	280
7.10	Gerätespezifikationen	282
7.10.1	Spezifikationen der chromatographischen Systeme	282
7.10.2	Spezifikationen der weiteren verwendeten Geräte	282
8	Zusammenfassung und Ausblick	285
	Literaturverzeichnis	289
	Lebenslauf	301
	Publikationsverzeichnis	303