

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 Lösemittelextraktion	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 Erdalkaliionen 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

