

Inhaltsverzeichnis

4

Geleitwort	5
Vorwort	7
1 Einführung	19
1.1 Wissen ist gefragt	24
2 Die Chromatographie und ihre Techniken	27
2.1 Historie	27
2.1.1 Der Weg bis heute	30
2.2 Prinzip	31
2.2.1 Einteilung nach dem Aggregatzustand	32
2.2.2 Einteilung nach dem Trennvorgang	33
2.2.3 Einteilung nach der Technik	33
2.3 Theoretische Grundlagen	34
2.3.1 Chromatographischer Prozeß	35
2.3.2 Bandenverbreiterung	36
2.4 Säulenchromatographie	38
2.4.1 Das Chromatogramm und seine Aussage	39
2.4.2 Theoretische Bodenzahl	42
2.4.3 Van-Deemter-Diagramm	43
2.4.4 Instrumentelle Gesichtspunkte	44
2.4.4.1 Fördersystem	44
2.4.4.2 Probenaufgabe	45
2.4.4.3 Trennsäule	45
2.4.4.4 Detektor	46
2.5 Integratoren	52
2.5.1 Vorteile des Integrators	52
2.5.2 Ablauf einer Integration	52
2.5.3 Kriterien für den Kauf eines Integrators	54
3 Gaschromatographie	57
3.1 Prinzip	58
3.2 Gas-Versorgungssysteme	59
3.2.1 Trägergasströmung	60
3.2.2 Betrieb von Trennsäulen	61
3.2.2.1 Druckregler	61
3.2.2.2 Strömungsregler	62
3.3 Säulen für die Gaschromatographie	63
3.3.1 Gepackte Säulen	64
3.3.2 Kapillarsäulen	65
3.3.2.1 Phasenverhältnis	68

3.3.3	Wahl der Trennsäule	68
3.3.3.1	Phasenpolarität	71
3.3.3.2	Säulen-Innendurchmesser	72
3.3.3.3	Optimale Filmdicke	73
3.3.3.4	Auswahl der Säulenlänge	73
3.3.3.5	Analyse von Gasen	74
3.3.4	Säulenschaltungen	75
3.4	Säulenofen	77
3.5	Systematische Entwicklung von GC-Trennverfahren	79
3.6	Probenaufgabe	80
3.6.1	Gasförmige Proben	82
3.6.1.1	Gasdichte Spritzen	82
3.6.1.2	Gasdosierschleifen und Mehrwegeventile	83
3.6.2	Flüssige Proben	83
3.6.2.1	Probenaufgabe mit Verdampfung	84
3.6.3	Probenaufgabe für Kapillarsäulen	85
3.6.3.1	Klassische Methoden der heißen Probenaufgabe	86
3.6.3.2	On-column-Probenaufgabe	88
3.6.3.3	Kaltaufgabesystem	90
3.6.4	Probenaufgabe per Dosierschleife	91
3.6.5	Feste Proben	92
3.6.6	Pyrolyse	92
3.6.7	Zersetzliche Proben	94
3.6.8	Injektionssepten	94
3.6.8.1	Septumfreie Probenaufgabe	96
3.7	Gaschromatographische Detektoren	96
3.7.1	Detektor-Kenngrößen	97
3.7.1.1	Konzentrationsabhängige Detektoren	98
3.7.1.2	Massenstromabhängige Detektoren	98
3.7.1.3	Make-up-Gas	99
3.7.1.4	Übersicht über die GC-Detektoren	99
3.7.2	Wärmeleitfähigkeitsdetektor	100
3.7.3	Flammenionisationsdetektor	103
3.7.4	Elektroneneinfangdetektor	106
3.7.5	Stickstoff-Phosphor-Detektor	107
3.7.6	Flammenphotometerdetektor	109
3.7.7	Elektrolytischer Leitfähigkeitsdetektor	110
3.7.8	Photoionisationsdetektor	111
3.7.9	FAR-UV-Detektor	112
3.7.10	Heliumionisationsdetektor	113
3.7.11	Redox-Chemilumineszenz-Detektor	114
3.8	GC-Kopplungstechniken	115
3.8.1	Massenspektrometer	115
3.8.1.1	Quadrupol-Massenspektrometer	118
3.8.1.2	GC-MS-Betrieb	120
3.8.1.3	Chemische Ionisierung	123
3.8.1.4	Isotopenverdünnungsanalyse bei der GC-MS	123
3.8.1.5	GC-MS/MS-Tandembetrieb	124
3.8.2	GC-FTIR	126
3.8.2.1	Kopplung von GC-FTIR und MS	129
3.8.3	Atomemissionsdetektor	131
3.8.4	LC-GC-Kopplung	133

3.9	Welcher GC-Detektor für welche Probe?	134
3.10	Wahl des Trägergases	134
3.10.1	Zusätze zur Trägergasreinigung	137
3.11	Multidimensionale GC	138
3.11.1	Fraktionssammler in der GC	140
3.12	Hochtemperatur-Gaschromatographie	141
3.12.1	Säulen für die HTGC	142
3.12.2	Instrumentelle Voraussetzungen	142
3.13	Dampfraumanalyse (Headspace-Analysis)	145
3.13.1	Praktische Durchführung der Dampfraumanalyse	145
3.13.1.1	Statische Dampfraumanalyse	146
3.13.1.2	Dynamische Dampfraumanalyse	148
3.13.2	Grundlagen der quantitativen Dampfraumanalyse	148
3.13.3	Kaltaufgabesystem als Anreicherungsverfahren	149
3.14	Zusammenfassung und Ausblick	151
3.14.1	Trennsäulen	152
3.14.1.1	Enantiomerentrennung	154
3.14.1.2	Schnellanalysen (Expref-GC)	154
3.14.1.3	Hochtemperatur-GC	155
3.14.2	Gerätetechnik/Methodik	156
3.14.2.1	Probenvorbereitung	156
3.14.2.2	Probendosierung	157
3.14.2.3	Trägergasdruck-Programmierung	158
3.14.2.4	Mehrsäulentchnik	159
3.14.2.5	Detektion/Kopplungstechniken	160
3.14.2.6	Software	162
3.14.2.7	Miniaturisierung	163
3.14.2.8	Vor-Ort-Analyse	164
4	High Performance Liquid (Column) Chromatography	165
4.1	HPLC-Apparatur	168
4.2	Pumpen für die HPLC	169
4.2.1	Diskontinuierliche Verdrängerpumpen	170
4.2.2	Kontinuierlich arbeitende Pumpen	171
4.3	Gradientenelution	174
4.3.1	Niederdruckgradient	177
4.3.2	Hochdruckgradient	179
4.3.3	Optimierung der Gradientenelution	181
4.4	Probenaufgabesysteme	182
4.4.1	Septuminjektion	183
4.4.2	Dosierschleife	183
4.5	HPLC-Säulen	184
4.5.1	Normal-phase-Chromatographie	185
4.5.2	Polar gebundene Phasen	186
4.5.2.1	Diol-Phase	187
4.5.2.2	NH ₂ -Phase	188
4.5.2.3	CN-Phase	188
4.5.3	Reversed-phase-Chromatographie	189
4.5.4	Ausschluß-Chromatographie	193
4.6	Methodenauswahl für die HPLC-Analyse	198
4.6.1	Probenvorbereitung	198
4.6.2	Chromatographische Trennung	199

4.6.2.1	Bedingungen der Normal-phase-Chromatographie	200
4.6.2.2	Bedingungen der Reversed-phase-Chromatographie	202
4.6.3	Lösungsmittel-Optimierung	203
4.6.3.1	Computerunterstützte Optimierung	204
4.6.4	Detektion	206
4.7	HPLC-Detektoren	206
4.7.1	Allgemeine Forderungen an HPLC-Detektoren	207
4.7.2	UV/Vis-Detektoren	208
4.7.3	Diodenarray-Detektor	212
4.7.4	Differentialrefraktometer	216
4.7.5	Fluoreszenzdetektor	218
4.7.5.1	Fluoreszenz und Phosphoreszenz	218
4.7.5.2	Anwendung des Fluoreszenzdetektors	221
4.7.6	Elektrochemischer Detektor	223
4.7.7	Lichtstreuendetektoren	225
4.7.8	Spezielle Detektoren	226
4.7.9	Transportdetektoren	226
4.7.10	HPLC-Kopplungstechniken	227
4.7.10.1	HPLC-MS-Kopplung	228
4.7.10.2	HPLC-IR-Kopplung	231
4.7.10.3	HPLC-NMR-Kopplung	232
4.7.10.4	HPLC-ICP-Kopplung	233
4.7.10.5	HPLC-GC-Kopplung	233
4.8	Prozeß-HPLC	233
4.9	Miniaturisierung in der HPLC	236
4.9.1	Microbore-Technik	237
4.9.1.1	Vorteile der Microbore-Chromatographie	237
4.9.2	Kapillar-LC	239
4.9.2.1	Vorteile der Kapillar-LC	240
4.9.2.2	Systemfehler der Mikromethode	241
4.10	Präparative HPLC	243
4.11	Zusammenfassung und Ausblick	245
4.11.1	Vergleich GC-HPLC	245
4.11.1.1	Trennsäulen	247
4.11.1.2	Detektoren	249
4.11.1.3	Geräte	249
4.11.2	HPLC in der Umwelt- und Lebensmittelanalytik	249
4.11.3	HPLC in der Arzneimittelanalytik	250
4.11.4	HPLC in der biomedizinischen Analytik	251
4.11.5	Probenaufbereitung	252
4.11.6	HPLC-Trennsäulen	252
4.11.6.1	Andere Phasen	253
4.11.6.2	Neue Materialien	254
4.11.6.3	Miniaturisierung	254
4.11.7	Detektoren	255
4.11.8	Auswertsysteme	256
4.11.9	Perspektiven auf dem Gebiet der Hochleistungsanalytik	256
5	Dünnschicht-Chromatographie	259
5.1	DC-Analyse	262
5.2	Stationäre Phase (Sorbens)	263
5.2.1	Chemische Zusammensetzung und Struktur	263

5.2.1.1	Kieselgel	263
5.2.1.2	Aluminiumoxid	264
5.2.1.3	Cellulose	265
5.2.1.4	Polyamid	265
5.2.1.5	Reversed-phase-DC-Platten	265
5.2.1.6	Spezielle Schichten	266
5.2.2	Korn- und Porencharakteristik	266
5.2.3	Schichtparameter	267
5.2.4	Fertigplatten	267
5.3	Vorbereiten der Schichten	268
5.3.1	Aktivieren	269
5.3.2	Aufbewahrung und Vorreinigung	269
5.4	Mobile Phase	269
5.4.1	Kammersättigung	270
5.5	Probenaufbereitung	271
5.6	Probenauftragen	272
5.6.1	Dosierung mit Kapillarpipetten	275
5.6.2	Variable Auftragesysteme	276
5.6.3	Contact-spotting-Verfahren	277
5.6.4	Probenautomaten	277
5.7	Chromatogrammentwicklung	279
5.7.1	Fließmittel	280
5.7.2	Kammertypen	280
5.7.2.1	Normalkammer	281
5.7.2.2	Doppeltrogkammer	281
5.7.2.3	Sandwichkammer (S-Kammer)	282
5.7.3	Einfachentwicklung	283
5.7.4	Eindimensionale Mehrfachentwicklung	283
5.7.5	Zweidimensionale Entwicklung	283
5.7.6	Automatische Entwicklungskammer	283
5.7.7	HPDC-Linear-Entwicklungskammer	285
5.7.8	Instrumentelle Mehrfachentwicklung	286
5.7.9	Zirkularentwicklung	289
5.7.9.1	Prinzip der U-Kammer	290
5.7.9.2	Besonderheiten der Zirkularchromatographie	290
5.7.9.3	Prinzip der Naßdosierung	291
5.7.10	Antizirkularentwicklung	292
5.7.11	Forced-flow-Techniken	293
5.8	Auswertung der Dünnschicht-Chromatogramme	294
5.8.1	Detektion mittels UV-Strahlung	294
5.8.2	Detektion durch Derivatisierung	295
5.8.3	Qualitative Analyse	297
5.8.4	Trennleistung der DC-Analyse	298
5.8.5	Quantitative Analyse	299
5.8.5.1	Visueller Vergleich	300
5.8.5.2	Extraktion	300
5.8.5.3	Spektroskopische Methoden	301
5.8.6	Meßtechniken der Densitometrie	305
5.8.7	Integration	307
5.8.8	Kopplungstechniken	308
5.9	Zuverlässigkeit von DC-Analysendaten	309
5.10	Vergleich DC mit HPLC	309

5.11	Zusammenfassung und Ausblick	312
5.11.1	DC als Screening-Verfahren	313
5.11.2	DC als mikroanalytische Bestimmungsmethode	313
5.11.3	Moderne Trenntechniken	314
5.11.4	Schlußbemerkung	315
6	Ionenchromatographie	317
6.1	Ionenpaar-Chromatographie	318
6.2	Ionenaustausch-Chromatographie	320
6.2.1	Trennmechanismus	321
6.2.2	Chemische Suppression	323
6.2.2.1	Zweisäulensysteme	324
6.2.2.2	Hohlfasermembran-Suppressoren	327
6.2.2.3	Elektrochemische Suppression	328
6.2.3	Elektronische Suppression	330
6.2.3.1	Analyse von Anionen	331
6.2.3.2	Analyse von Kationen	333
6.2.4	Probenaufkonzentrierung in der IC	333
6.3	Trennung von Übergangsmetallen	334
6.3.1	Sauerstoffhaltige Anionen der Übergangsmetalle	335
6.3.2	Komplexgebundene Übergangsmetalle	335
6.4	Ionenausschluß-Chromatographie	336
6.5	Detektionsmöglichkeiten	337
6.5.1	Leitfähigkeitsdetektor	338
6.5.1.1	Linearität	338
6.5.1.2	Auflösung	338
6.5.1.3	Grundrauschen	339
6.5.1.4	Temperaturkompensation	340
6.5.1.5	Einsatz des Leitfähigkeitsdetektors in der SCIC	340
6.5.2	Amperometrische Detektion	340
6.5.3	UV-Detektion	343
6.5.3.1	Nachsäulenderivatisierung	343
6.5.3.2	Indirekte UV-Detektion	345
6.5.3.3	Kopplung der IC mit der ICP-OES und ICP-MS	346
6.6	Simultaner Ionenchromatograph	347
6.7	Säulen für die Ionenaustausch-Chromatographie	348
6.8	Anwendungsmöglichkeiten	349
6.8.1	IC in der Kraftwerkschemie	350
6.8.2	IC in der galvanotechnischen Industrie	351
6.8.3	IC in der Halbleiterindustrie	353
6.8.4	IC in der Nahrungsmittelindustrie	354
6.8.5	Weitere Anwendungsmöglichkeiten	354
6.9	Zusammenfassung und Ausblick	355
7	Kapillarelektrophorese	357
7.1	Historischer Hintergrund und Entwicklung	358
7.2	Physikalische Grundlagen und Trennprinzipien	359
7.2.1	Elektrophorese	361
7.2.2	Elektroosmotischer Fluß	362
7.2.3	Trennvorgang	364
7.2.4	Elektrodispersion	365
7.3	Verschiedene Trennmethode	367

7.3.1	Kapillarzonen-Elektrophorese	367
7.3.2	Mizellare elektrokinetische Chromatographie	370
7.3.3	Kapillare-Gelelektrophorese	373
7.3.4	Kapillare isoelektrische Fokussierung	374
7.3.5	Kapillare Isotachophorese	375
7.4	Instrumentierung	377
7.4.1	Probenaufgabe	378
7.4.1.1	Hydrodynamische Injektion	379
7.4.1.2	Elektrokinetische Injektion	380
7.4.1.3	Aufkonzentriertechniken	381
7.4.2	Kapillare	381
7.4.2.1	Konditionierung	382
7.4.2.2	Thermostatisierung	382
7.4.2.3	Hochspannungsgenerator	383
7.4.3	Detektion	383
7.4.3.1	UV/Vis-Absorption	383
7.4.3.2	Anmerkungen zur quantitativen Analyse	385
7.4.3.3	Kapillaren mit vergrößertem Lichtweg	387
7.4.4	CE-Apparatur	388
7.5	Standortbestimmung der IC und CE für die Ionenanalytik	389
7.5.1	Anwendungsbeispiele	391
7.6	Zusammenfassung und Ausblick	394
7.6.1	Kapillaren	395
7.6.2	Detektion	396
7.6.3	Anwendungen	397
7.6.4	Neue Richtungen	398
8	Überkritische Fluidchromatographie	401
8.1	Physikalische Grundlagen	401
8.1.1	Was ist ein überkritisches Fluid?	402
8.1.2	Eigenschaften überkritischer Fluide	403
8.1.3	Überkritisches Fluid als mobile Phase	403
8.2	Apparatur	404
8.2.1	Gradienten	405
8.3	Mobile und stationäre Phasen	406
8.4	Detektoren	407
8.5	Einordnung der SFC zwischen GC und HPLC	408
8.6	Anwendungen	410
8.6.1	Polymere	410
8.6.2	Monomere	411
8.6.3	Pestizide	411
8.7	Überkritische Fluidextraktion	413
8.7.1	Instrumentierung	415
8.7.1.1	Pumpsysteme	416
8.7.1.2	Extraktionszellen und Öfen	417
8.7.1.3	Restriktoren	417
8.7.1.4	Probenkonzentrierung	418
8.7.2	Offline-SFE	418
8.7.3	Online-Kopplung von SFE-GC	419
8.7.3.1	Dynamische Extraktion	421
8.7.3.2	Statische Extraktion	421
8.8	Anwendungen	423

8.9	Zusammenfassung und Ausblick	423
8.9.1	Extraktion mit überkritischen Phasen (SFE)	425
9	Analysenqualität	427
9.1	Richtigkeit von Ergebnissen	430
9.2	Bedingungen der Praxis	432
9.3	Qualitätssicherung in der Analytik	433
9.4	LIM-Systeme	438
9.4.1	Integration im Rahmen von CIM-Projekten	440
9.4.2	Wirtschaftlichkeit von LIMS	441
9.5	Probleme der Umweltanalytik	442
9.5.1	Öko-Audits	444
9.5.2	EPA-Methoden	445
9.5.3	Richtige Umweltanalysen	446
9.5.4	Juristische Entscheidungsschärfe	447
9.5.5	Probleme der Probennahme	448
9.5.6	Schlußfolgerungen	449
	Verzeichnis der Geräteanbieter	451
	Quellenverzeichnis	457
	Literaturverzeichnis	467
	Abkürzungsverzeichnis	471
	Stichwortverzeichnis	475