



# Inhaltsverzeichnis

Danksagung . . . . .	v
Abbildungsverzeichnis . . . . .	x
Tabellenverzeichnis . . . . .	xvii
Abkürzungsverzeichnis . . . . .	xxiii
Symbolverzeichnis . . . . .	xxiii
Abstract . . . . .	xxviii
Kurzfassung . . . . .	xxx
<b>Kapitel</b>	
<b>I. Einleitung . . . . .</b>	<b>1</b>
1.1 Zielsetzung und Problemstellung . . . . .	2
<b>II. Grundlagen . . . . .</b>	<b>4</b>
2.1 Chromatographische Grundbegriffe . . . . .	4
2.1.1 Definition allgemeiner Kenngrößen . . . . .	4
2.1.2 Theoretische Bodenzahl . . . . .	4
2.1.3 Peakauflösung . . . . .	5
2.1.4 In der Flüssigchromatographie verwendete mobile und stationäre Phasen . . . . .	6
2.1.5 Peakverbreiterung in der Flüssigchromatographie . . . . .	7
2.2 Präparative anulare Chromatographie . . . . .	8
2.2.1 Übertragung des anularen Prinzips auf die Elektrochromatographie . . . . .	9
2.3 Elektrochromatographie . . . . .	10
2.3.1 Elektrostatische Doppelschicht (EDL) . . . . .	10
2.3.2 Elektroosmotische Strömung (EOF) . . . . .	13
2.3.3 Elektrochromatographische Trennmechanismen . . . . .	20
2.3.4 Joulesche Wärme in der Elektrochromatographie . . . . .	21
2.3.5 Elektrische Leitfähigkeit im Hochspannungsfeld . . . . .	25
2.3.6 Einfluss monolithischer Phasen auf die Elektrochromatographie . . . . .	26
2.3.7 Einfluss von pH-Wert und Ionenstärke des Eluenten auf den sich ausbildenden Elektroosmotische Strömung (EOF) . . . . .	27
2.3.8 Ionenmigration der mobilen Phase . . . . .	28
<b>III. Experimentelle Ergebnisse . . . . .</b>	<b>33</b>



3.1	EOF und Trenneffizienz in der Kapillarelektrochromatographie . . .	33
3.1.1	Einflüsse unterschiedlicher Eluentparameter auf EOF und Trennparameter . . . . .	33
3.1.2	Charakterisierung von unterschiedlichen stationären Phasen	35
3.2	Untersuchung der Hydrodynamik im präparativen elektrokinetischen Trennapparat . . . . .	38
3.2.1	Experimentell ermittelte Hydrodynamik im planaren Testsystem . . . . .	39
3.2.2	Einfluss unterschiedlicher Eluenten auf die Hydrodynamik .	42
3.2.3	Hydrodynamik in der anularen Geometrie . . . . .	45
3.3	Joulesche Erwärmung im präparativen Trennapparat . . . . .	51
3.3.1	Planare Testzelle . . . . .	51
3.3.2	Messtechnisch ermittelte Stromstärke im Zusammenhang mit der Jouleschen Wärme . . . . .	54
3.3.3	Lokale Temperaturverteilung in der planaren Testzelle und im anularen Elektrochromatograph . . . . .	55
3.3.4	Vergleich der stationären Temperaturlausbildung zwischen planarem und anularem System . . . . .	56
3.4	Untersuchung der Elektromigration ionischer Komponenten der mobilen Phase im Dauerbetrieb . . . . .	57
3.4.1	Citrat/MeOH 1:29 . . . . .	58
3.4.2	TRIS/MeOH 1:29 . . . . .	62
3.4.3	H <sub>2</sub> O/MeOH 1:29 . . . . .	65
3.4.4	Zusammenhang der Jouleschen Erwärmung und der Ionenmigration in der Leitfähigkeitsmesszelle . . . . .	66
3.4.5	Übertragung der Beobachtungen auf den kontinuierlichen Trennapparat . . . . .	67
3.5	Präparative Trennung im planaren und anularen System . . . . .	68
3.5.1	Vergleich der Trennergebnisse zwischen planarer Testzelle und analytischem Elektrochromatographen . . . . .	68
3.5.2	Kontinuierliche präparative Trennung und Fraktionierung einer Testmischung im anularen Prototypen . . . . .	70

**IV. Modellierung von Hydrodynamik und Wärmeentwicklung in der planaren Testzelle und dem anularen Elektrochromatographen . . .** 74

4.1	Erfassung der relevanten Stoffdaten . . . . .	74
-----	-----------------------------------------------	----

**V. Ergebnisse und Validierung der CFD Modellierung . . . . .** 78

5.1	Zur Simulation verwendete Gleichungssysteme . . . . .	78
5.1.1	Hydrodynamik . . . . .	78
5.1.2	Joulesche Wärme . . . . .	80
5.1.3	Implementierung des Massentransportes und der lokalen Leitfähigkeit in openFOAM . . . . .	82
5.2	Validierung der CFD-Modellierung mittels analytischer Kapillarelektrochromatographie . . . . .	85
5.2.1	Für das Kapillarmodell gewählte Randbedingungen . . . . .	85
5.2.2	Vergleich der EOF Geschwindigkeiten . . . . .	87



5.2.3	Vergleich der Jouleschen Erwärmung zwischen Fluent und openFOAM . . . . .	89
5.3	Simulation der planaren Testzelle mit dem Solver Fluent . . . . .	92
5.3.1	Für das planare System gewählte Randbedingungen . . . . .	92
5.3.2	Simulationsergebnisse der planaren Testzelle . . . . .	94
5.4	Simulation des anularen Ringspaltes unter Berücksichtigung der Ionenmigration mittels openFOAM . . . . .	101
5.4.1	Für das anulare System gewählte Randbedingungen . . . . .	101
5.4.2	Auswertung der Simulationsergebnisse des anularen openFOAM Modells . . . . .	102
<b>VI. Zusammenfassung und Ausblick . . . . .</b>		<b>122</b>
6.1	Zusammenfassung . . . . .	122
6.2	Ausblick . . . . .	125
<b>Anhang . . . . .</b>		<b>137</b>
A.1	Analytische Kapillarelektrochromatographie (CEC) . . . . .	138
A.2	Planare Testzelle . . . . .	139
A.2.1	Bestimmung der Hydrodynamik mittels Bildanalyse . . . . .	140
A.2.2	Thermographie zur Quantifizierung der freiwerdenden Jouleschen Wärme . . . . .	142
A.2.3	UV-Vis Spektroskopie . . . . .	146
A.3	Anulare Geometrie . . . . .	147
A.3.1	Bestimmung der Hydrodynamik und Joulesche Erwärmung . . . . .	149
A.3.2	UV-Vis online Detektion im anularen Spalt . . . . .	150
A.3.3	Messzelle zur Bestimmung von Leitfähigkeitsgradienten . . . . .	151
A.3.4	Leitfähigkeitskalibrierung . . . . .	152
A.3.5	Bestimmung der Natriumionenkonzentration in der Pufferlösung . . . . .	152
A.3.6	Analytische Bestimmung der Chloridionen- und Citratkonzentration . . . . .	153
A.4	Chemikalien und Materialien . . . . .	154
A.4.1	Eluenten und Pufferherstellung . . . . .	154
A.4.2	TRIS-Puffer . . . . .	154
A.4.3	Verwendete Analyte . . . . .	155
A.4.4	In-Situ Herstellung einer Silica-basierten monolithischen stationären Phase mit C8 Funktionalisierung . . . . .	156
A.5	Experimentell . . . . .	157
A.5.1	Referenzkapillaren für die Kalibrierung der bildanalytischen Auswertung zur Bestimmung der Hydrodynamik in der planaren Testzelle . . . . .	157
A.5.2	Tabellenwerte zu Kapitel 3.1.1 und 3.1.2 . . . . .	158
A.5.3	Tabellenwerte zu Kapitel 3.2 . . . . .	160
A.5.4	Tabellenwerte zu Kapitel 3.3 . . . . .	164
A.5.5	Tabellenwerte zu Kapitel 3.4 . . . . .	166
A.5.6	Ergänzende Ergebnisse der zeitabhängigen Volumenstromanalyse bei Verwendung eines basischen Puffersystems . . . . .	171
A.5.7	Ergänzende Ergebnisse zur Hydrodynamik im planaren System unter Verwendung eines sauren Puffersystems . . . . .	172



A.5.8	Mittels (CEC) erzeugte Elektrochromatogramme, zur Analyse der gesammelten Einzelfractionen aus dem anularen Trennversuch . . . . .	173
B.1	Simulation . . . . .	174
B.1.1	Kapillare . . . . .	174
B.1.2	Planare Geometrie . . . . .	175
B.1.3	Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten im planaren Modell . . . . .	177
B.1.4	Anulare Geometrie . . . . .	178
B.1.5	Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten im anularen Modell . . . . .	180
B.1.6	Computational fluid dynamics (CFD) . . . . .	180
B.1.7	Netzunabhängigkeitsstudie . . . . .	180
B.2	Stoffdaten und Strömungsgeschwindigkeiten der Kapillar-Messungen	182
B.3	Für die Simulationsmodelle ermittelte Zeta-Potenziale und Strömungsgeschwindigkeiten . . . . .	184
B.3.1	Tabellenwerte zu Kapitel 5.2.2 . . . . .	185
B.3.2	Tabellenwerte zu Kapitel 5.2.3 . . . . .	187
B.3.3	Tabellenwerte zu Kapitel 5.3.2 . . . . .	189
B.3.4	Tabellenwerte zu Kapitel 5.4.2 . . . . .	192