



Inhaltsverzeichnis

Danksagung	v
Abbildungsverzeichnis	x
Tabellenverzeichnis	xvii
Abkürzungsverzeichnis	xxiii
Symbolverzeichnis	xxiii
Abstract	xxviii
Kurzfassung	xxx
Kapitel	
I. Einleitung	1
1.1 Zielsetzung und Problemstellung	2
II. Grundlagen	4
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
III. Experimentelle Ergebnisse	33



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 ₂ 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

VI. Zusammenfassung und Ausblick 122

6.1	Zusammenfassung	122
6.2	Ausblick	125

Anhang 137

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 Citratienkonzentration	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