



Kapitel I

Einleitung

Chromatographische Trennverfahren besitzen in der Analytik ein sehr hohes Maß an Bedeutung und kommen dort täglich zum Einsatz. Auch als präparative Anwendung ist die Trennung von Gemischen durch chromatographische Aufreinigungsmethoden nicht mehr weg zu denken und findet vor allem in der Pharmazie oder zur Aufreinigung von Spezialchemikalien Anwendung. Dabei handelt es sich um eine sehr produktschonende Art der Trennung, mit der Möglichkeit, auch schwierige Trennprozesse mit einer sehr hohen Produktreinheit durchführen zu können. Um die Trenneffizienz von chromatographischen Anwendungen zu steigern, werden diese mit weiteren Trennmechanismen oder Trennoperationen kombiniert. Ein Beispiel für eine solche Kombination von unterschiedlichen Methodiken, mit dem Ergebnis einer Hoch-Präzisions-Trenntechnik, stellt die Elektrochromatographie dar. Hierbei werden die elektrokinetischen Trenneffekte mit den Adsorptionseffekten der Chromatographie vereint. Bei der Elektrochromatographie findet der Flüssigkeitstransport durch Einwirkung eines elektrischen Feldes statt. Als Eluenten werden elektrolytische Puffersysteme mit organischen Lösungsmitteln verwendet. Da die Silanolgruppen an der Oberfläche der stationären Phase teilweise dissoziieren können entstehen freie Ladungsträger, welche eine elektrostatische Doppelschicht von der stationären Phase in den Raum der mobilen Phase bilden. Wird nun ein elektrisches Feld angelegt entsteht ein elektroosmotischer Fluss, in welchem sich die einzelnen Fraktionen auf schmalen Banden und ohne Druckverlust fortbewegen. Dies ermöglicht zudem einen Einsatz von sehr kleinen sphärischen Partikeln oder Monolithen als stationäre Phasen. Auf diese Weise werden in der Analytik mehr als 100.000 Trennstufen pro Meter und damit eine folglich sehr gute Trennung der einzelnen Komponenten ermöglicht.

Teilergebnisse der hier vorliegenden Arbeit wurden in den folgenden Aufsätzen vorab publiziert: „Laskowski, R.; Bart, H.-J; Gruber-Wölfler, H.; Feenstra, P.; Braunbruck, M.-G; Khinast, J.: Separation, Hydrodynamics and Heating Effects in Continuous Annular Electro-



Chromatography (CAEC)“ zur Veröffentlichung angenommen bei „Procedia Engineering 42 (2012)“, „Laskowski, R.; Bart, H.-J: Separation, Hydrodynamics, and Joule Heating Effects in Continuous Annular Electrochromatography.“ zur Veröffentlichung angenommen bei „Chemical Engineering & Technology 36 (2013)“ und „Laskowski, R.; Bart, H.-J: Electro-osmotic flow and Joule heating in preparative continuous annular electro-chromatography.“ zur Veröffentlichung angenommen im Journal „Electrophoresis (2015)“ (DOI:10.1002/elps.201500059).

1.1 Zielsetzung und Problemstellung

Um chromatographische Batchprozesse in eine kontinuierliche Anwendung zu überführen wurden im Laufe der Jahre mehrere Verfahren entwickelt und stets weiter optimiert. Da es sich bei der Kapillarelektrochromatographie um eine sehr leistungsfähige Trenntechnik handelt, würde eine Transformation in ein kontinuierliches präparatives System die Möglichkeit schaffen, eine wirtschaftlich relevante Menge an hoch reinen Produkten zu gewinnen. Für eine solche Transformation bietet sich das bereits gut untersuchte Prinzip der annularen Chromatographie an. Dieses beinhaltet als Kernelement einen Ringspalt, zwischen zwei konzentrisch angeordneten Zylindern, in dem sich die stationäre Phase befindet. Im Rahmen des EU-FP7 Verbundprojektes wurde von der TU Graz die Entwicklung der stationären Phase vorangetrieben, von der TU Eindhoven wurde der Wärmetauscher und das Auslasssystem optimiert und von der TU Dortmund ein auf Matlab basierender Parameterschätzer zur Prozesssteuerung mit Hilfe einer UV-VIS Online-Analytik für den Apparat entwickelt. Ziel der hier vorliegenden Arbeit war es die grundlegenden Prinzipien eines solchen annularen Elektrochromatographen im Bezug auf Hydrodynamik, Wärmeentwicklung und Stofftrennung theoretisch als auch experimentell zu untersuchen. Voruntersuchungen dazu wurden in einem planaren Ausschnitt des Ringspaltchromatographen durchgeführt, um kostengünstig und schnell neue stationäre Phasen oder Eluentkombinationen testen zu können.

Einen nicht zu vernachlässigenden Nachteil bei elektrokinetischen Trennsystemen stellt die Entstehung von Joulescher Wärme dar, welche die Gefahr einer deutlichen Temperaturerhöhung bis zum partiellen Verdampfen der mobilen Phase birgt. Da die Wärmeentwicklung von der Leitfähigkeit des Eluenten und ebenso von der Geometrie des Systems abhängt, unterliegt die Apparategröße im Hinblick auf den Scale-Up einer energetischen Limitierung.



Es sollte ausgehend vom analytischen Verhalten ein Scale-Up über eine planare Zelle zur anularen Geometrie erfolgen. Neben CFD unterstützter Strömungssimulation soll auch eine Analyse mit Hilfe einer Wärmebildkamera zum Einsatz kommen.



Kapitel II

Grundlagen

2.1 Chromatographische Grundbegriffe

2.1.1 Definition allgemeiner Kenngrößen

Nach Unger [120] stellt ein Chromatogramm die Änderung einer Messgröße x , die der Konzentration der eluierten Substanzen proportional ist, in Abhängigkeit von der Zeit t , dar. Der Zeitpunkt der Probeninjektion entspricht stets dem Startpunkt $t = 0$ min. Eine Substanz zeigt sich dabei in einem Chromatogramm als ein zeitabhängiges Konzentrationsprofil (Peak), das durch einen Detektor (beispielsweise per UV-Vis Spektroskopie) erfasst wird. Die sich im Idealfall als gaußförmig darstellenden Peaks, entsprechen bei einer kompletten Gemischauftrennung der Anzahl der voneinander separierten Substanzen. Diese können durch folgende Parameter genauer charakterisiert werden:

- Die Retentionszeit t_{ret} ist die Zeit von Anfang des Chromatogrammes bis zum Maximum des jeweiligen Peaks und ist spezifisch für jedes Stoffsystem. Diese sollte unter gleichen experimentellen Bedingungen stets reproduzierbar sein.
- Die Peakhöhe h entspricht dem Wert von der Basislinie bis zum Peakmaximum.
- A_{Peak} ist die Fläche eines Peaks und verhält sich proportional zur Probenkonzentration.
- b ist die Peakbreite direkt an der Basislinie.
- b_{50} ist die Peakbreite auf halber Höhe.
- l ist die Länge einer Trennsäule.

2.1.2 Theoretische Bodenzahl

In diesem Fall wird eine chromatographische Säule in gleiche voneinander getrennte, hypothetische Zellen unterteilt, wonach sich über die Theorie der theoretischen Böden in



jeder einzelnen ein Adsorptionsgleichgewicht einstellt [73]. Die Trennstufenzahl bestimmt auch das Konzentrationsprofil eines Trennvorganges und kann somit aus einer gemessenen Peakform errechnet werden. Die am häufigsten verwendeten Gleichungen sind nach Desty [32] 2.1 und Cremer u. Roselius [29] 2.2.

$$n = 16 \cdot \left(\frac{t_R}{b}\right)^2 \quad (2.1)$$

$$n = 5,55 \cdot \left(\frac{t_R}{b_{50}}\right)^2 \quad (2.2)$$

Die Anzahl n der Zellen gibt hierbei die Böden oder Trennstufenzahl der chromatographischen Säule an. Die Breite b der Zellen entspricht der Höhe *HETP* einer Trennstufe. Mit Gleichung 2.3 wird die Höhe der Trennstufen bei bekannter Säulenlänge berechnet. Die Trennstufenhöhe ist für die Bestimmung der Trenneffizienz eine bedeutsame Größe, da hier bei bekannter Säulenlänge die Trennkräfte in direktem Vergleich stehen.

$$HETP = \frac{l}{n} \quad (2.3)$$

2.1.3 Peakauflösung

Die Auflösung R zweier Peaks beschreibt die Qualität der Trennung. Hierbei wird angegeben, ob es sich um eine Trennung mit Basislinie oder um eine unvollständige Trennung mit Peaküberlappung handelt. Es werden dabei die Abstände der Konzentrationsmaxima von zwei aufeinander folgenden Peaks durch das arithmetische Mittel der Basisbreite dividiert. Somit ergibt sich eine Basislinientrennung ab einem Wert von 1,5. Wird dieser Wert unterschritten, kommt es zu Überlappungen und somit zu nicht getrennten Bereichen. Ist $R > 1,5$ entfernen sich beide Peaks immer weiter voneinander.

$$R_{\text{Res}} = \left(\frac{t_{R2} - t_{R1}}{t_{B1} + t_{B2}}\right) \quad (2.4)$$

$$R_{\text{Res}} = 1,18 \cdot \left(\frac{t_{R2} - t_{R1}}{FWHM_1 + FWHM_2}\right) \quad (2.5)$$



2.1.4 In der Flüssigchromatographie verwendete mobile und stationäre Phasen

Bei der Fest-Flüssig-Chromatographie wird ein Eluent (mobile Phase) stets durch eine feste Sorbens-Packung (stationäre Phase) transportiert. Je nach Anwendungsbereich geschieht dies auf unterschiedliche Art und Weise. Die bekannteste und am häufigsten eingesetzte Anwendung ist die Säulenchromatographie im präparativen und analytischen Maßstab. Für den Erfolg einer chromatographischen Trennung ist die Auswahl des richtigen Laufmittels, sowie die richtige mobile Phase ausschlaggebend. Als stationäre Phasen kommen sowohl organische als auch anorganische Materialien in Partikelform oder als homogene Monolithe zum Einsatz, welche spezifisch für das jeweilige Trennproblem ausgewählt werden. So kommen bei präparativen Säulen mit einem typischen Innendurchmesser ab 50 mm [41] Partikel mit einer Körnung von 63-250 μm zur Verwendung. Bei der analytischen Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC), in welcher der Eluent mit 100 - 200 bar durch die gefüllte Säule transportiert wird, werden Partikel mit nur 3 - 10 μm Durchmesser eingesetzt [41]. Mögliche Materialien sind hierbei Kieselgele, Zeolithe, Resin, Aluminiumoxid, Aktivkohle, Cellulose, Polyamid und Polystyrol. In der hier vorgestellten Arbeit soll jedoch lediglich eine kleine Auswahl auf Basis von Siliciumdioxid bearbeitet werden. Kieselgele sind dabei hochporöse und amorphe Siliciumdioxidpartikel. Bei diesen wird je nach Polarität zwischen Normalphasen (polar) und Umkehrphasen (reversed-phase, unpolar) unterschieden. Normalphasen auf Kieselgelbasis besitzen eine vernetzte Struktur aus polaren Silanolgruppen (SiOH), die mit schwach polaren oder unpolaren Eluenten, wie Hexan oder Heptan, verwendet werden. Wie der Name der Umkehrphase schon andeutet ist in diesem Fall die stationäre Phase die Komponente mit geringer Polarität. Als Eluenten dienen hier polare Flüssigkeiten wie Wasser, Methanol oder Acetonitril. Umkehrphasen mit modifizierten Silanol-Gruppen können im Bezug auf die jeweilige Trennaufgabe in ihrer Oberflächenfunktionalisierung variiert werden. Die einfachsten Variationen sind, kovalent an den freien SiOH-Gruppen gebundene, langkettige Polymere mit unterschiedlicher Anzahl an Kohlenwasserstoffen (C8, C18). Als Beispiel wird eine solche Bindung in Abbildung 2.1 skizziert. Bei der Normalphasen- und Umkehrphasenchromatographie werden die Analyte in der Regel nach ihrer Polarität hin eluiert. Bei der Umkehrphasenchromatographie kommt es zu unterschiedlicher Interaktion von polaren Bestandteilen mit der polaren mobilen Phase, oder der weitestgehend unpolaren stationären



Abbildung 2.1: Beispiel für eine Reaktion von gebundenem Chlorsilan an einer Siliciumdioxidpartikeloberfläche [75]

Phase. Die unpolaren hydrophoben Analyte gehen hierbei mehr Kontakt mit der stationären Phase ein und werden bedingt durch Adsorptions- und Desorptionseffekte von dieser verlangsamt. Die eher polaren hydrophilen Analyte interagieren hingegen mehr mit der polaren mobilen Phase und werden daher als erstes eluiert [75]. Es kann auch davon ausgegangen werden, dass noch weitere Effekte wie die Adsorption an nicht umgesetzten Silanolgruppen bei der Elution eine Rolle spielen.

2.1.5 Peakverbreiterung in der Flüssigchromatographie

Durch die Peakverbreiterung wird die Verweildauer einer Probe in der Trennsäule beeinflusst. So ist etwa festzustellen, dass bei Probenpeaks mit zunehmender Retentionszeit auch die Breite der Peaks zunimmt. Hierfür kommen vornehmlich drei Effekte in Frage [75].

1. Eddy-Diffusion
2. Longitudinal-Diffusion
3. Massentransport-Effekte

Bei der Eddy-Diffusion kommt es zu einer Verbreiterung des Konzentrationsprofils durch unterschiedliche Weglängen, welche eine Probe beim Durchströmen einer stationären Phase zurücklegen muss. Dabei legt die Substanz beim Durchqueren der Meso- oder Makroporen unterschiedliche Wegstrecken zurück, da diese in der Kapillare nicht nur axial angeordnet sind, sondern den Weg durch radiale Verzweigungen verlängern. Das Strömungsprofil in den jeweiligen Kanälen hat ebenso einen starken Einfluss auf die Dispersion der Probe und kann das Konzentrationsprofil verzerren. Bei der Longitudinal-Diffusion steigt die Bandenbreite durch axiale Dispersion. Dieser Effekt berücksichtigt die strömungstechnische Abweichung von einem idealen Pfropfen- oder Kolbenströmungsprofil mit gleichförmiger Geschwindigkeit. Der letzte bedeutsame Effekt ist der Massentransport in der stationären Phase. Hier kann



vereinfacht gesagt werden, dass die Adsorptions- und Desorptionskinetik langsamer als die Wanderungszeit der mobilen Phase ist. Genauso werden einige Moleküle durch Diffusion in schwach oder nicht durchströmte Bereiche verlangsamt. Der Einfluss der drei beschriebenen Effekte auf die Trennstufenhöhe H kann mit der vereinfachten Van-Deemter-Gleichung 2.6 angegeben werden [31].

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u \quad (2.6)$$

Hierbei steht A für den Term der Eddy-Diffusion, B für die Longitudinal-Diffusion und C entspricht dem Term des Massentransportes [75].

2.2 Präparative anulare Chromatographie

Um chromatographische Batchprozesse in eine kontinuierliche Betriebsweise zu überführen wurden im Laufe der Jahre mehrere Methodiken entwickelt. Das am häufigsten verwendete kontinuierliche Verfahren ist die Simulated-Moving-Bed-Chromatographie SMB [108]. Ein weiteres, viel versprechendes und bereits häufig wissenschaftlich untersuchtes kontinuierliches Verfahren ist die Ringspaltchromatographie (siehe Abbildung 2.2). Um die in dieser Arbeit thematisierte Kapillarelektrochromatographie in einen kontinuierlichen Prozess zu überführen, bot sich das Design der Ringspaltchromatographie als die praktikabelste Lösung an. Das zugrunde liegende Prinzip wurde erstmalig von Martin u. a. [82] erwähnt. Ein großer Teil an praktischen Versuchen zwischen 1970 und 1990 wurde laut Wolfgang u. Prior [130] am Oak Ridge National Laboratories (ORNL, Oak Ridge TN, USA) durchgeführt (Scott u. a. [107], Howard u. a. [49]). Ab 1994 beschäftigte sich die Prior Technology GmbH (Österreich) mit der anularen Technologie [130] und veröffentlichte in diesem Zusammenhang mehrere wissenschaftliche Artikel (Bart u. a. [4], Wolfgang u. a. [129], Reissner u. a. [99]). Das anulare Prinzip beinhaltet einen Ringspalt zwischen zwei konzentrisch angeordneten Zylindern. Dieser kann entsprechend des jeweiligen Trennproblems nahezu mit beliebigen stationären Phasen (Adsorbens) befüllt werden. Die Zuführung der zu trennenden Mischung befindet sich am Kopf des Systems. Hierbei handelt es sich um eine Feednadel, die sich gleichmäßig und langsam auf einer Kreisbahn über den oberen Umfang des Ringspaltes bewegt. Die mobile Phase wird gleichfalls kontinuierlich von oben über ein Reservoir zugegeben und auf den gesamten Umfang verteilt. Wie bei typischen chromatographischen Methoden üblich, wird auch

hier mittels Druckgradient der Eluent, sowie das zu trennende Medium, durch die stationäre Phase transportiert. Bedingt durch die Rotation des Feeds und der selektiven Trennwirkung der stationären Phase kommt es zu einer Ausbildung von spiralförmigen Produktbanden. Die zu trennenden Komponenten können daraufhin an den jeweiligen winkelpersetzten Ausstritten am Boden fraktioniert und kontinuierlich abgezogen werden [33]. Der hypothetische

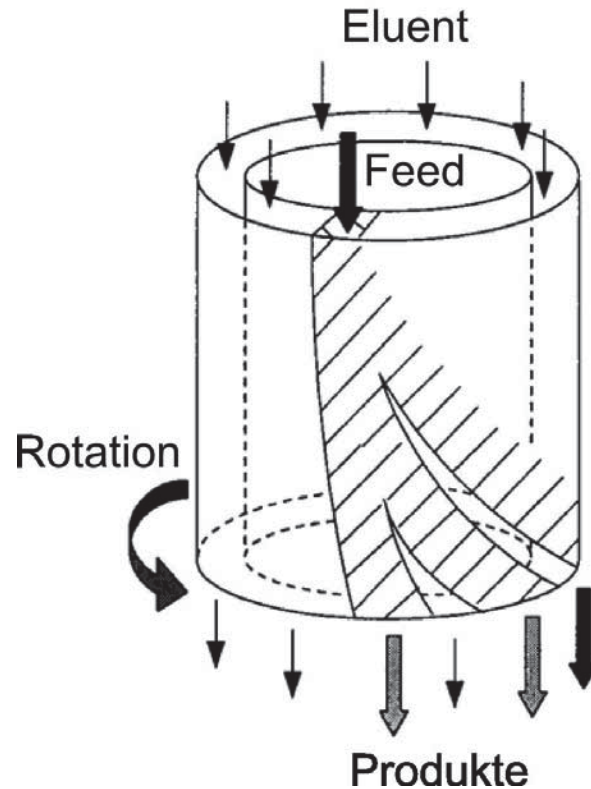


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips eines anularen Chromatographen mit Produktaufgabe und sich anschließend auftrennenden Banden [18]

Austrittswinkel Θ , kann mathematisch über eine Transformationsfunktion (siehe Gleichung 2.7) aus der Retentionszeit t_{ret} einer Batch-Chromatographie und der Winkelgeschwindigkeit des Produktfeeds ω , der anularen Chromatographie berechnet werden [107][4]. Dabei wird eine direkte Übertragung der Trennmethodik von der Batchchromatographie auf den kontinuierlichen Prozess ermöglicht.

$$\Theta = t_{ret} \cdot \omega \quad (2.7)$$

2.2.1 Übertragung des anularen Prinzips auf die Elektrochromatographie

Schon Hybarger u. a. [51] beschrieb 1963 theoretisch einen anularen Apparat zur elektro-phoretischen Trennung [122]. Hierbei sollten die Analyte jedoch radial aufgetrennt werden.



Die Zylinderwandung diene als Elektrode und der axiale Flüssigkeitstransport wurde per Hydrostatik oder Druck erzeugt. Erste Experimente mit einem funktionstüchtigen Apparat wurden von Scott u. a. [107] durchgeführt, welcher das Prinzip der radialen Trennung wieder aufgriff. Ein kontinuierlich rotierender Elektrochromatograph mit axialer Trennung wurde hingegen von Yoshisato u. a. [133] beschrieben. Auch hier ist das Kernelement der Ringspalt zwischen den konzentrisch angeordneten Zylindern. Der weitere Aufbau des Apparates vom Eluentreservoir über den Produktfeed, bis zum Auslass kann direkt von der anularen Chromatographie übernommen werden. Um die Elektroden für die Erzeugung eines axialen elektrischen Feldes zu implementieren, müssen Anpassungen am Eluentreservoir und an der Auslassgeometrie vorgenommen werden (siehe Abbildung 2.3). Die während des Prozesses freiwerdende Wärme hängt von der Leitfähigkeit des Eluentsystems und somit auch von der Geometrie ab. Deshalb unterliegt die Apparategröße einer strengen Limitierung und die Wärme muss über ein Kühlsystem abgeführt werden. Auch hierfür ist die zylindrische Form einer anularen Apparatur bestens geeignet. Im EU Verbundprojekt „kontinuierliche anulare Elektrochromatographie (CAEC)“ ist der in Abbildung 2.3 dargestellte Aufbau konstruiert und experimentell untersucht worden.

2.3 Elektrochromatographie

Bei der Elektrochromatographie handelt es sich um ein Verfahren, in welchem die elektrophoretische Trennung mit einer stationären Phase kombiniert wird. Somit lassen sich die zu trennenden Substanzen nicht nur per Ladung, sondern auch über deren Interaktion mit der Packung auftrennen. Bei dieser Methode kommt es zu einer Vielzahl von sich gegenseitig beeinflussenden elektrokinetischen Effekten, die im folgenden Kapitel erläutert werden.

2.3.1 Elektrostatische Doppelschicht (EDL)

In zweiphasigen Systemen entwickelt sich bei Elektrolytsystemen stets ein Ladungspotential direkt an der Phasengrenze. Dieses Ladungspotential wird als elektrostatische Doppelschicht (engl. electrostatic double layer, EDL) bezeichnet und bildet die Grundlage für elektrokinetische Transportphänomene in einem elektrischen Feld. Ursachen für die Entstehung einer elektrostatischen Doppelschicht EDL sind nach Hunter [50]:

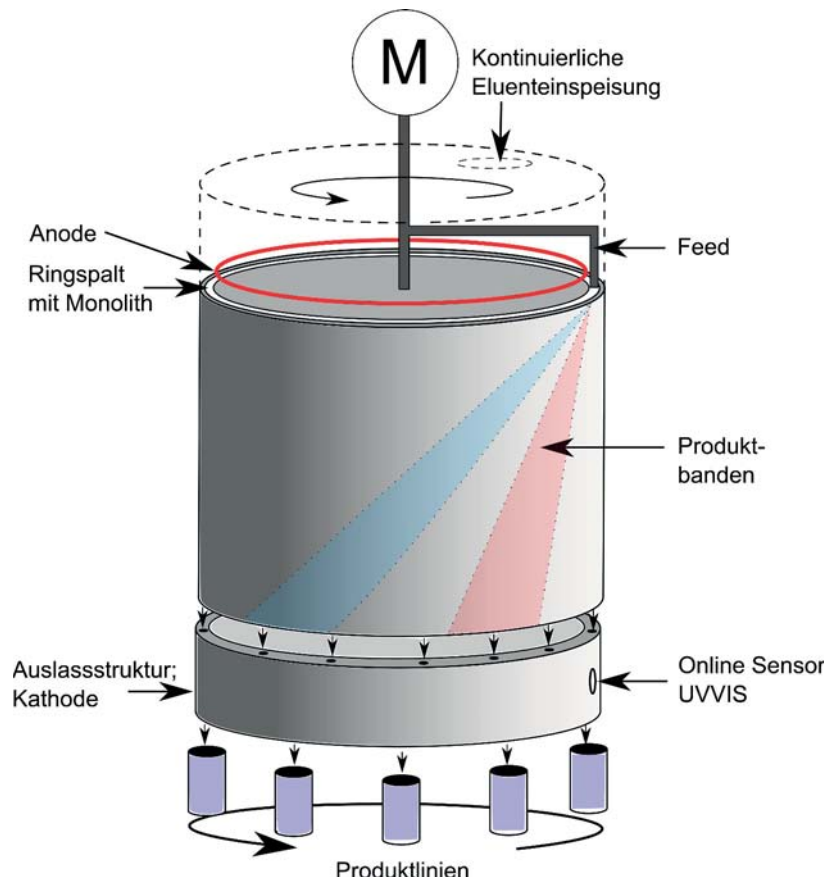


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines annularen Elektrochromatographen mit einem axialen EOF [72]

- Adsorption von Ionen einer Elektrolytlösung an der Feststoffoberfläche
- Ionisierung von Oberflächengruppen des Feststoffes
- Verunreinigungen
- Gitterfehler
- Löslichkeit des Feststoffes in der Flüssigkeit

In dieser Arbeit wird ausschließlich die Doppelschicht im Zusammenhang mit einem Feststoff und einer Flüssigkeit betrachtet. Die Ladungsträger auf der Feststoffseite sind dabei fest gebunden, während sie in der mobilen Phase frei beweglich sind. Somit bildet sich das Ladungspotential von der festen Phase ausgehend aus. Zur Beschreibung dieses Potentials existieren in der Literatur verschieden komplexe Modellvorstellungen. Das einfachste Modell nach Helmholtz [47] behandelt die elektrostatische Doppelschicht wie einen Plattenkondensator, bei dem sich solvatisierte, entgegengesetzt zur Oberfläche geladene Ionen (Gegenionen) direkt an der Oberfläche des Festkörpers starr anlagern. Ein weiteres Modell, in welchem

der Stofftransport innerhalb der flüssigen Phase mit berücksichtigt wird, wurde von Chapman [22] und Gouy [39] beschrieben. Hierbei bildet sich eine diffuse Doppelschicht, δ an der Grenzfläche, wobei das Potential φ_W von der Wandung aus exponentiell in den Flüssigkeitsraum hinein gegen Null läuft. Eine andere Theorie stellt das von Stern [113] erweiterte Gouy-Chapman-Modell dar, was letztendlich den elektrokinetischen Transport am besten beschreibt. In dieser Modellvorstellung haftet direkt an der Grenzfläche die starre, nicht bewegliche Helmholtz-Schicht. Durch diese Ionenschicht verläuft im Abstand δ zur Wand die Stern-Ebene. Analog zu dem Modell nach Helmholtz fällt das elektrische Potenzial linear von Ψ_W auf ζ ab. Die Grenze in einem Abstand von 2δ zur Wandfläche wird als Scherebene be-

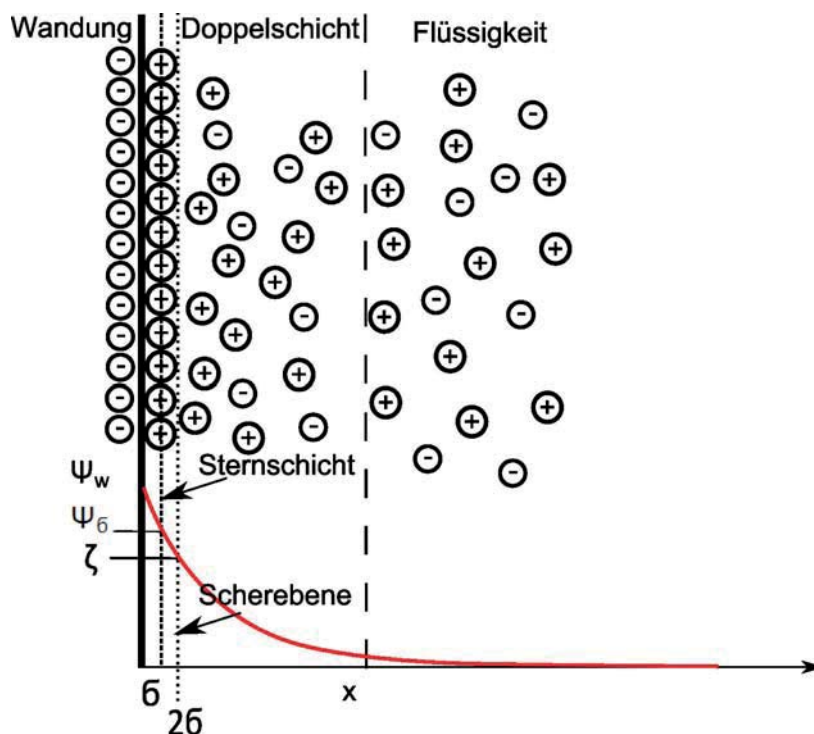


Abbildung 2.4: Darstellung des Potentialverlaufs an der fest-flüssig-Phasengrenze nach dem Modell von Stern, gezeichnet nach Vorlage [8]

zeichnet. Das elektrische Potenzial an dieser Stelle ist auch als Zeta-Potenzial ζ bekannt. Auf die Scherebene folgt die diffuse Doppelschicht in der die Konzentration an Gegenionen zunimmt, bis es zu einem Ausgleich der Ladungen kommt. Dabei fällt wiederum das elektrische Potenzial exponentiell von ζ in den Flüssigkeitsraum ab. Die Dicke der Doppelschicht ergibt sich aus der Debye-Hückel-Theorie und kann mit der Gleichung 2.8 beschrieben werden.

$$\delta = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r RT}{2cF} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

ϵ_0 ist die Permittivität des Vakuums und ϵ_r stellt die relative Permittivität oder Dielektrizitätskonstante dar. Des Weiteren wird die ideale Gaskonstante R , die Temperatur T , die Konzentration c des Elektrolyten im Bulk und die Faraday Konstante F zur Berechnung benötigt. Rice u. Whitehead [101] stellten in einer theoretischen Studie fest, dass es bei sehr kleinen Kapillardurchmessern zu einem Überlappen der elektrostatischen Doppelschicht EDL kommen kann und so der Flüssigkeitstransport innerhalb der Kapillare gestört wird. Nach Knox u. Grant [63] spielt bei „Open-Tube-Kapillaren“, wie sie bei der Kapillarelektrophorese (CE) verwendet werden, die Dicke der Elektrostatische Doppelschicht (EDL) keine Rolle. Er begründet dies damit, dass der Kapillardurchmesser mit $50 \mu\text{m} - 100 \mu\text{m}$ deutlich größer ist, als die sich ausbildende Doppelschicht. Bei der Verwendung von hoch porösen stationären Phasen besteht allerdings durchaus die Möglichkeit des Überlappens, vornehmlich im mikro- und mesoporigen Bereich.

2.3.2 Elektroosmotische Strömung (EOF)

Aus der Doppelschicht-Theorie lässt sich auch das Phänomen der elektroosmotischen Flüssigkeitsströmung in Gegenwart eines elektrischen Feldes ableiten. Denn wird ein elektrisches Feld \vec{E} an den Enden einer Kapillare mit einem Durchmesser x angelegt, so beginnt die mobile Phase nach einer kurzen Anlaufzeit, parallel zur Grenzfläche gleichförmig zu fließen [63]. Man geht davon aus, dass die Kapillarwandung, bzw. das Packungsmaterial an der fest/flüssig Phasengrenze eine negative oder positive Ladung zur Ausbildung eines stationären Wandpotentials Ψ besitzt (siehe Abbildung 2.5). Ein solches Potential kann durch die

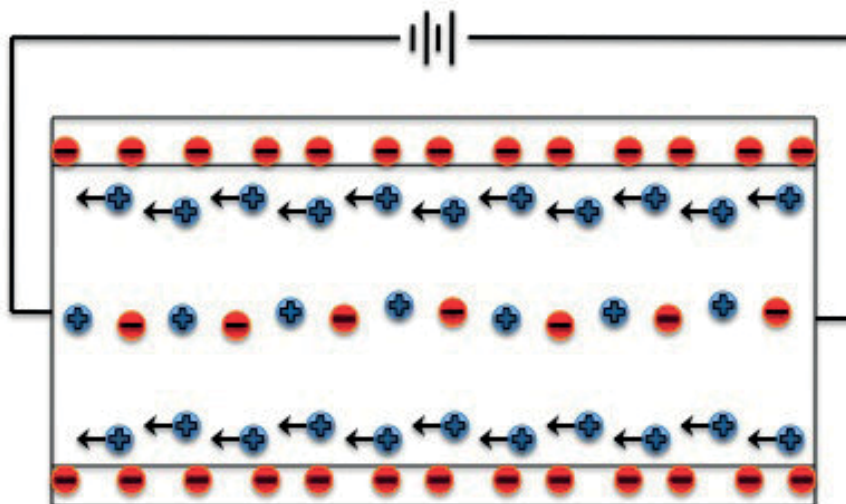


Abbildung 2.5: Prinzipskizze eines elektroosmotischen Flusses EOF [128]



Ionisation von Silanolgruppen der festen Phase hervorgerufen werden, wobei sich die positiv geladene Ionen als starre Helmholtz- und diffuse Doppelschicht direkt an der negativen Phasengrenze anordnen [63]. Diese Schicht besteht dabei lediglich aus einem oder wenigen Moleküldurchmessern [67]. Nachfolgend beginnt sich zwischen der starren Helmholtzschicht und der beweglichen diffusen Doppelschicht die Scherebene auszubilden. Wie schon in Kapitel 2.3.1 diskutiert, nimmt der Überschuss von positiven Ionen innerhalb der Doppelschicht exponential ab. Die vorliegenden Kationen migrieren daraufhin in Gegenwart des elektrischen Feldes, an der Gleitebene entlang, zur Kathode. Die innerhalb der Kapillare liegenden Flüssigkeitsschichten werden durch Reibungskräfte von der wandnahen, potentialgetriebenen Bewegung mitgezogen [25]. Nach Kortüm [67] gilt dabei für die stationäre Bewegung:

$$E \cdot \rho_E = \eta_0 \frac{d^2 u}{dx^2} \quad (2.9)$$

E entspricht dem Betrag des homogenen elektrischen Feldes, ρ_E der Ladungsdichte und η_0 der Viskosität der Flüssigkeit. Durch Anwendung der Poissonschen Gleichung 2.10 mit $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ zur Beschreibung des elektrostatischen Potentials Ψ kann die Ladungsdichte ρ_E über das elektrische Potential Ψ beschrieben werden.

$$\nabla \Psi = -\frac{\rho_E}{\epsilon} \quad (2.10)$$

Es ist bei Gleichung 2.10 zu beachten, dass sich das elektrostatische Potential, zur korrekten Beschreibung der diffusen Doppelschicht, senkrecht von der Phasengrenze in den Flüssigkeitsraum entwickelt.

$$\frac{d^2 u}{dx^2} = -\frac{\epsilon E}{4\pi\eta_0} \cdot \frac{d^2 \Psi}{dx^2} \quad (2.11)$$

Unter der Betrachtung der Gleit/Scherebene von $x = \infty$ bis $v = 0$, sowie den Bedingungen $\frac{d\Psi}{dx} = 0$, $\frac{dv}{dx} = 0$ und bei gleichsetzen des elektrischen Potentials an der Scherebene mit dem Zeta-Potential ($\Psi = \zeta$), kann die Helmholtz-Smoluchowskische Gleichung 2.12, welche die EOF-Geschwindigkeit u angibt, hergeleitet werden ([62][40]).

$$u = \frac{\epsilon E \zeta}{4\pi\eta_0} \quad (2.12)$$

Die elektrophoretische Mobilität μ_{EOF} ist mit Gleichung 2.13 definiert und kann direkt aus der Strömungsgeschwindigkeit u berechnet werden.

$$\mu_{EOF} = \frac{u}{E} = \frac{\epsilon\zeta}{4\pi\eta_0} = \frac{\epsilon\epsilon_0\zeta}{\eta_0} \quad (2.13)$$

Das somit entstandene Strömungsfeld erzeugt ein sehr flaches, pfropfenförmiges Strömungsprofil, dass von der Wand mit dem elektrischen Potential Ψ auf einen Maximalwert ansteigt. Wie von Bartle [5] veröffentlicht, ist bei der Elektrochromatographie die zu erwartende Eddy-Diffusion kleiner als bei der Flüssig-Chromatographie. Die Folge daraus sind schmale Peaks und somit hohe theoretische Trennstufen. Erste Versuche eine Flüssigkeit per EOF durch eine

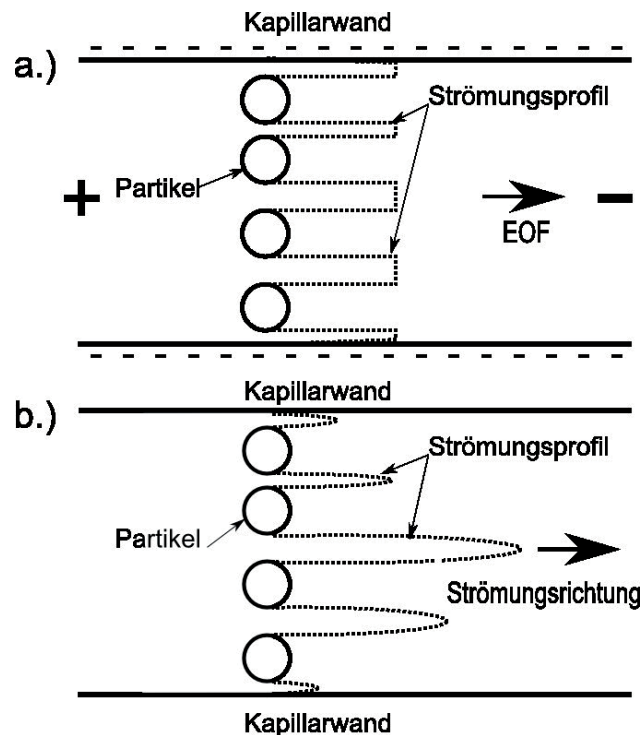


Abbildung 2.6: Darstellung der sich ausbildenden Strömungsprofile in der stationären Phase bei der Elektro- a.) und der Flüssigchromatographie b.)

stationäre Phase zu transportieren wurden bereits 1974 von Pretorius u. a. [94] durchgeführt. Allerdings wurde erst 1981 durch Jorgenson u. Lukacs [54] weitere Versuche dazu durchgeführt. Die EDL erstreckt sich dabei über die gesamte Oberfläche der stationären Phase. Wie in Abbildung 2.6 a.) skizziert, formt sich dabei auch in Gegenwart einer stationären Phase ein flaches, über den kompletten Kapillarquerschnitt, gleichförmiges Strömungsprofil aus. Die Geschwindigkeit des EOF ist vom Durchmesser der Poren oder der Kapillaren unabhängig [94]. Dabei wird durch die elektroosmotische Strömung keinerlei Druckverlust erzeugt,