

Friedrich Geiss

Die Parameter der Dünnschicht- chromatographie

Eine moderne Einführung in
Grundlagen und Praxis

Monographie für das analytische
Laboratorium und die Lehre

Mit 104 Abbildungen und 27 Tabellen



Friedr. Vieweg + Sohn · Braunschweig

Inhaltsverzeichnis

Symbole	XI
I. Einleitung	1
1. Zur Reproduzierbarkeit	1
2. Zusammenstellung der Einflußfaktoren	3
3. Zur Gliederung dieses Buches	4
II. Der chromatographische Prozeß	6
1. Das kapillare Fließen	6
a) Mechanismus und Parameter	6
b) Der Volumengradient des Fließmittels	12
2. Die Fleck- und Zonenverbreiterung	14
Dynamische Theorien und Modelle	14
Die Belenkijsche dynamische Theorie	15
Das Trennstufenmodell	18
Die Bestimmung von Fleck- und Zonenbreite	19
Die van-Deemter-Gleichung	24
3. Die Sorptionsisotherme	35
III. Das chromatographische Resultat	40
1. Chromatographische Kennzahlen	40
a) Der R_f -Wert. Definitionen	40
b) Der R_m -Wert	49
c) Der R_c -Wert	53
d) Der R_k -Wert	56
e) Der R_{st} -Wert	58
f) Die R_f -Korrektur nach <i>Galanos</i> und <i>Kapoulas</i>	62
g) Zusammenfassende Bemerkungen zu den chromatographischen Kennzahlen	65
2. Die Trennung. Kriterien und Optimierung	66
a) Kennzahlen für Trennung und Auflösung	66
b) Mehrfach- und Durchlaufentwicklung	75
c) Trommel-DC	82
IV. Die Aktivität von Adsorbentien	89
1. Was versteht man unter Aktivität?	89
2. Aktivität und chromatographischer Prozeß	92
a) Die Snydersche Fundamentalbeziehung	92
b) Eine Variante	97
3. Die relative Feuchte als Aktivitätsregulator	106
a) Was ist „relative Feuchte“?	106
b) Wasserdampfadsorptionsisothermen	107
c) Die Umaktivierungsgeschwindigkeit	108
d) Wie stellt man die relative Feuchte ein?	113
e) DC-Entwicklungskammern mit Feuchtekontrolle	116
f) Die praktische Bedeutung des Feuchteparameters	117

4. Charakterisierung und Standardisierung von Adsorbentien	122
a) Allgemeines	122
b) Die Aktivitätsskala nach <i>Brockmann</i> und <i>Schodder</i> für die Säulenchromatographie	123
c) Aktivitätsskalen für die Dünnschichtchromatographie Brockmannaktivität in der DC Einparameter-Aktivitätsskala nach <i>Snyder</i> DC-Aktivitätszahl	123 126 126
d) Zusammenhang zwischen DC-Aktivitätszahl, Brockmann-Stufen und relativer Feuchte	128
e) Charakterisierung der Adsorbentien. Kenndaten	133
V. Das Fließmittel	139
A. Die Snydersche Theorie und ihre Anwendung	140
1. Die Grundgleichung und ihre Ableitung	140
2. Die Parameter S^0 , A_s und ϵ^0 Die Fließmittelstärke ϵ^0 Eluotrope Reihen	142 147 149
3. Anwendungen der Grundgleichung a) Beeinflussung der Trennung durch Fließmittelwechsel b) Kompensation erhöhter Fließmittelkraft durch Aktivitätserhöhung des Adsorbens	154 154
4. Abschließende Betrachtung	155
B. Allgemeines über Fließmittelgemische in der DC	156
1. Fließmittelspektren	157
2. Ternäre Gemische	157
3. Die praktische Bedeutung äquieluotroper Reihen für die Selektivitätsverbesserung	159
VI. Das System Fließmittel-Gasraum-Schicht	165
A. Vorbemerkung	165
B. Begriffe zu „Sättigung“ und „Kammerform“	165
1. Kammersättigung	166
2. Vorbeladung	166
3. Sorptive Sättigung	166
4. Kapillare Sättigung	166
5. Kammerform und Sättigung	171
C. Die Vorbeladung und ihre praktischen Konsequenzen	176
1. Die Vorbeladung mit Dämpfen eines Einkomponenten- fließmittels	177
2. Die Vorbeladung mit Fließmittelgemischen	186
3. Die Zusammensetzung von stationärer und mobiler Phase Fließmittellentmischung in der ungesättigten S-Kammer Entwicklung nach Vorbeladung Vielkomponentengemische Rekapitulation der Sorptionsmechanismen	191 192 196 199 200
4. Die Vorbeladung bei Celluloseschichten	200

D. Lokale Beeinflussung der Schicht durch Vorbelastungsgradienten	201
1. Die Vario-KS-Kammer	202
2. Die VP-Kammer (KS-System)	205
3. Die BN-Anordnung nach <i>Niederwieser</i>	209
E. Leitsätze zur Vorbelastung	211
VII. Die Effekte der Temperatur	213
A. Mathematische Beziehungen	213
B. Experimentelle Beobachtungen	215
1. Temperaturänderungen bei konstanter relativer Feuchte	215
2. Temperaturänderungen bei konstanter Absolutfeuchte	216
3. Einfluß der Adsorptionswärme	218
C. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	220
VIII. Andere Einflußfaktoren	221
A. Einfluß der Schichtbereitung	221
B. Einfluß der Schichtdicke	222
C. Einfluß der Fließmittelqualität	225
D. Einfluß der Lage des Startpunktes auf den R_f -Wert	226
E. Einfluß des pH-Wertes	232
Die theoretischen Grundlagen	233
1. Mathematische Grundgleichungen	233
2. Diskussion der Grundgleichungen	234
3. Die Position der R_f -pH-Kurve auf der pH-Achse	236
4. Trennoptimierung	237
IX. Gradienten	240
Vorbemerkung	240
1. Definition der Gradientenrichtung	240
2. Wo setzt man Gradienten ein?	241
a) Restriktive Kriterien	241
b) Orthogonale Gradienten	241
c) Antiparallele Gradienten	242
d) Parallele Gradienten	244
3. Ein Anwendungsbeispiel	245
4. Abschließende Betrachtung	247
X. Übertragung von DC-Trennungen auf die Säule	249
A. Vorbemerkung	249
B. Übertragungsformeln	249
C. Was ist worauf übertragbar?	252
D. Belastbarkeit und Optimierung der Säule	260
XI. Ratschläge für die Praxis	263
A. Allgemeine Hinweise	263
B. Trennoptimierungen	264
Trennung eines benachbarten Substanzpaares	264
Trennung von Vielkomponentengemischen	266

Anhang I	Formelvergleich	268
Anhang II	Kurzes Glossar	270
Anhang III	R'_m -Werte als Funktion von R_f und ξ	272
Schrifttum		274
Sachwortverzeichnis		279

A
 A
 A
 A
 b
 b
 B
 c
 c'₁
 c'_f
 c'_s
 c'_k
 c'_{sc}
 C
 d_p
 D,
 E_n
 f(Q)
 F
 F_m
 H
 H̄
 H_{bt}
 H_{lo}
 k
 k*
 k_β