

# Einführung in die Chromatographie

Vorlesung WS 2007/2008

VAK 02-03-5-AnC2-1

Johannes Ranke

# Programm

- 23. 10. 2007 Trennmethode im Überblick und Geschichte der Chromatographie
- 30. 10. 2007 Thermodynamik der Stofftrennung
- 06. 11. 2007 Stofftransport und intermolekulare Wechselwirkungen
- 13. 11. 2007 Präparative Chromatographie und Dünnschichtchromatographie
- 20. 11. 2007 Kenngrößen für die Säulenchromatographie
- 27. 11. 2007 Gaschromatographie: Probenaufgabe und Trennsäulen
- 04. 12. 2007 Gaschromatographie: Detektoren und Quantifizierung
- 11. 12. 2007 Flüssigkeits-Chromatographie: Trennsäulen und Laufmittel
- 18. 12. 2007 Flüssigkeits-Chromatographie: Gradienten und Detektion
- 08. 01. 2008 Charakterisierung von Analyten in der Chromatographie
- 15. 01. 2008 Ionenchromatographie
- 22. 01. 2008 Gelpermeationschromatographie
- 29. 01. 2008 Trenntechniken für die Probenvorbereitung
- 05. 02. 2008 Beispiele aus Akademie und Praxis**

# Stand der Theorie 1940

Figure 2 from

J. N. Wilson (1940) *J Am Chem Soc* **62** 1583

# Dünnschicht-Chromatographie

# Dünnschichtchromatographie 1999

Ethynyl-Steroide  
Zweifachent-  
wicklung  
Figure 2 from Silikagel  
Hexan-Chloroform-  
CCl<sub>4</sub>-Ethanol  
7:18:22:1

C. F. Poole *J Chromatogr A* **856** 399

# Vanillin aus Schokolade

Figure 5 from

Ethanolischer Schokoladenextrakt, getrennt auf  
Silikagel mittels automatisierter Mehrfachentwicklung

C. F. Poole *J Chromatogr A* **856** 399

# Polare Pestizide per DC

Figure 7 from

Automatisierte Mehrfachentwicklung über Silikagel

1=Ammoniaklösung, 2=Acetonitril, 3=Dichlormethan, 4=Ameisensäure, 5=Hexan

C. F. Poole *J Chromatogr A* **856** 399

# Ionenchromatographie



# Anionen in Trinkwasser

Abbildung 10.2.2-9 aus

Hein und Kunze (2004), p. 263

# Moderne Ionenchromatographie

Abbildung 4.17 aus

Hydroxid-Gradient von 0.5 mM bis 40 mM. 1: Isopropylmethylphosphonat, 2: Chinasäure, 3: Fluorid, 4: Acetat, 5: Propionat, 6: Formiat, 7: Methylsulfonat, 8: Pyruvat, 9: Chlorit, ..., 13: Chlorid, ... 32: Isocitrat, 33: *cis*-Aconitat, 34: *trans*-Aconitat Poole (2003), p. 339

# Gaschromatographie

# Gaschromatographie 1943

## Abbildung 38

Trennung von Benzol und Cyclohexan über glyzerinisiertem Ton bei - 40 °C.

Damköhler und Theile (1943) *Angewandte Chemie* **56** 353, aus Wintermeyer 1989, p. 89

# Gaschromatographie 1947

## Abbildung 38

Erstes analytisches Gaschromatogramm  
Dissertation F. Prior, 1947

Abbildung aus Wintermeyer 1989, p. 77

# GC-Trennung von Carbonsäuren 1952

Figure 7 from

James and Martin (1952) *Biochem J* **50** 679

# Organozinn in verschiedenen Matrizes

Figure from

R. Brandsch, J. Ranke, T. Brandsch, unveröffentlicht

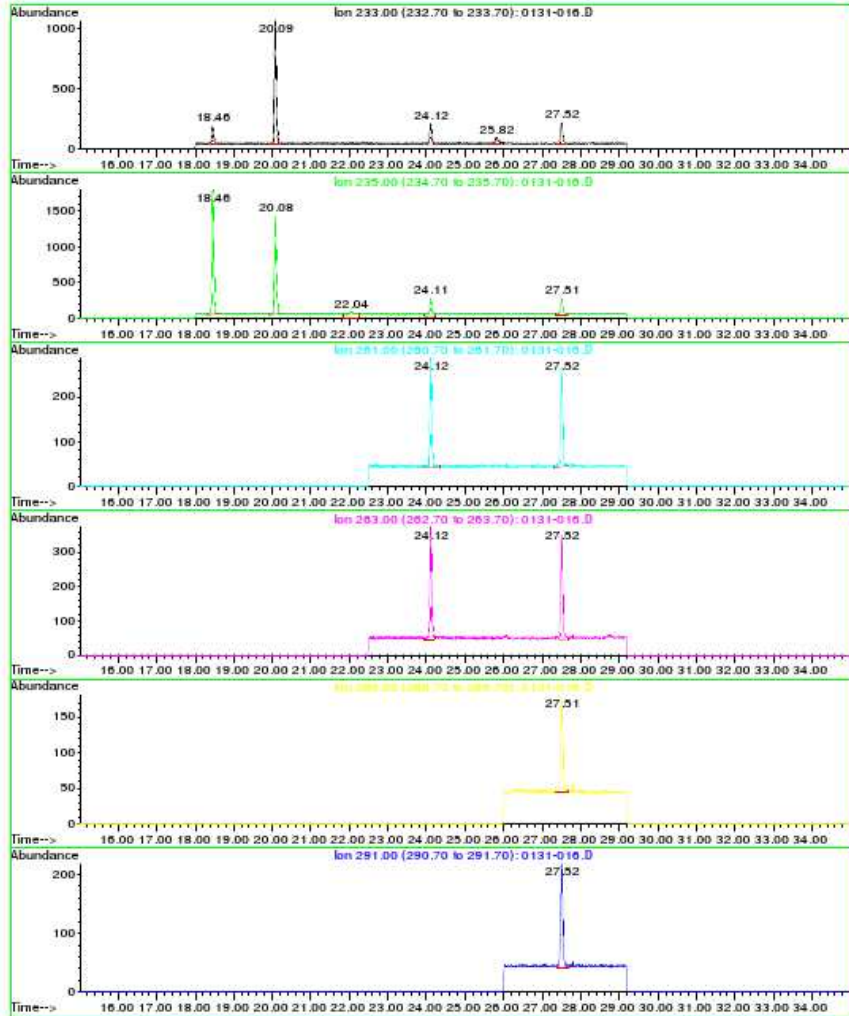
# Organozinn in verschiedenen Matrizes

Figure from

R. Brandsch, J. Ranke, T. Brandsch, unveröffentlicht



# Organozinn per SBSE



Monobutylzinn,  
Tributylzinn

Dibutylzinn,

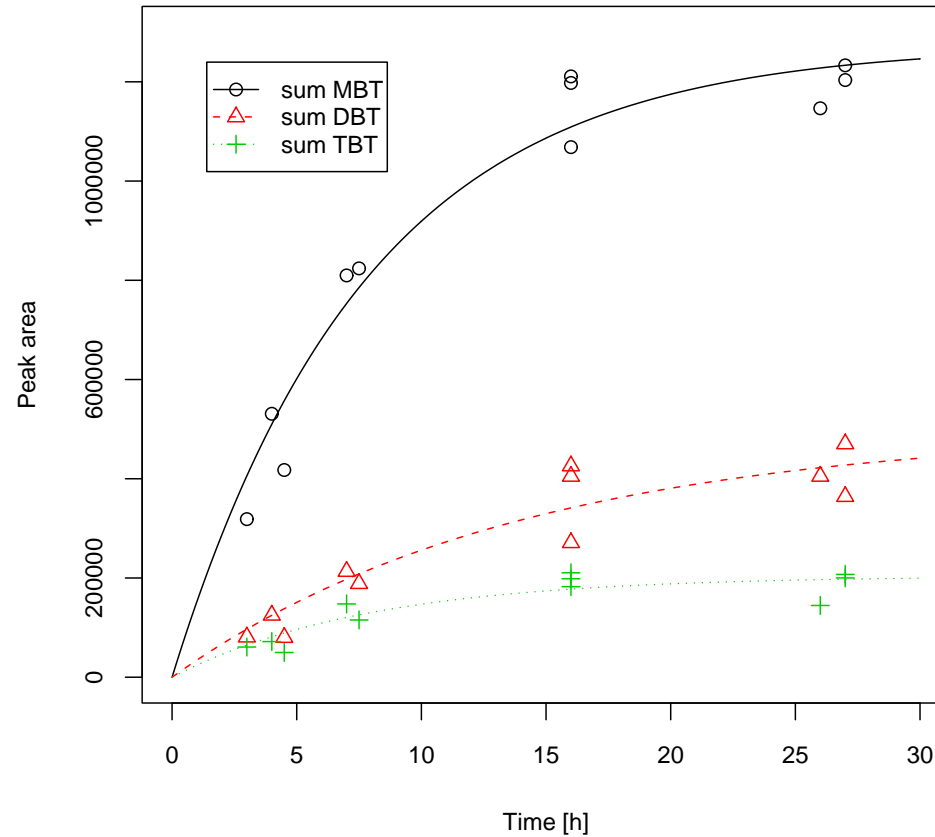
17 h Twister-Extraktion

10 mL Wasser

Derivatisierung mit Natriumtetraethylborat

Behrend und Ranke, unveröffentlichte Daten

# Kinetik SBSE-Extraktion



Behrend und Ranke, unveröffentlichte Daten

# Moderne Gaschromatographie

Abbildung 2 aus

Trennung von niedermolekularen Kohlenwasserstoffen

1: Methan, 2: Ethan, 3: Ethylen ..

Z. Ji, et al. *J Chromatogr A* 842 (1999) 115

# Moderne Gaschromatographie

Abbildung 2.3 aus

Poole (2003), p. 96

# HPLC

# Spurenanalyse 1981

Figure 6 from

J. A. Graham (1981) p 17, In: Trace Analysis, Volume 1, Academic Press

# Polycyclische aromatische KW

## Abbildung 16 EPA PAH

- Molekulargewicht zwischen 128.2 (Naphthalin) und 278.4 (Dibenzo[a,h]anthracen)
- Dampfdruck im Bereich  $10^{-2}$  bis  $10^{-8}$  Pa
- Wasserlöslichkeit von  $0.1 \mu\text{g/L}$  (Benz[a]antracen) bis  $32 \text{ mg/L}$  (Naphthalin)
- $\log K_{ow}$ -Werte zwischen 3 und 8

# PAK Trennung

Abbildung aus

Säule: 150 mm x 2 mm I.D.  
5  $\mu$ m Partikel C18 PAH

Injektion: 5,0  $\mu$ L

Eluenten: A = H<sub>2</sub>O, B = ACN

Fluss: 0.3 mL/min

Gradient: 55 % B (3 min)  
55 - 100 % B (18 min)  
100 % B (6 min)

Detektion: Anregung bei 275 nm  
Detektion bei 350 nm

Applikationssammlung Macherey & Nagel Nr. 118280



# Schnelle PAK Trennung

Abbildung aus

Säule: 250 mm x 4 mm I.D.  
5  $\mu$ m Partikel C18 PAH  
Eluent: 100 % ACN  
Fluss: 4 mL/min  
Temperatur: 30 °C  
Detektion: Absorption bei 254 nm  
nach 2 min: 295 nm

1: Naphthalin/Acenaphthylen  
3: Fluoren/Phenanthren

Applikationssammlung Macherey & Nagel Nr. 110260

# Noch eine PAK Trennung

Abbildung aus

Säule:	50 mm x 4 mm I.D. 5 $\mu$ m Partikel C18 PAH
Eluenten:	A = H <sub>2</sub> O, B = ACN
Gradient:	55 - 100 % B (2 min) 100 % B (3.5 min)
Fluss:	1 mL/min
Temperatur:	25 °C
Detektion:	Absorption bei 260 nm

Applikationssammlung Macherey & Nagel Nr. 115030

# Glykoalkaloide per HPLC/ESI-TOF

## Figure 1 from

C18 Vorsäule (4.0 mm x 2.0 mm)  
C18 Hauptsäule (100 mm x 2.1 mm I.D., 3.5  $\mu\text{m}$ )  
200  $\mu\text{L}/\text{min}$ , 30 °C, Injektionsvolumen 10  $\mu\text{L}$

Solvent A: 95% Wasser, 5% Acetonitril, 3 mM Ammoniumacetat

Solvent B: 5% Wasser, 95% Acetonitril, 3 mM Ammoniumacetat

Gradient: 0-6.5 min @ 24 % B

6.5 bis 11 min linear auf 80 % B

11.5 - 21.5 min @ 80 % B

21.5 bis 24.5 min linear auf 24 % B

Jensen et al. (2008) *J Chromatogr A* **1182** 65-71

# Glykoalkaloide per HPLC/ESI-TOF

	Linearer Ber.	LOD	Wiederholbarkeit		Reproduzierbarkeit	
	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	1000	14 $\mu\text{g/L}$	1000	25 $\mu\text{g/L}$
Solanin	10 - 2090	4.7	5.5	9.3	7.2	6.2
Chaconin	10 - 2044	2.2	3.5	4.4	5.2	10.3
Solanidin	10 - 760	2.5	2.6	5.0	1.8	8.6

LOD: Limit of Detection (Nachweisgrenze)  
 Wiederholbarkeit: Streuung unter identischen Bedingungen  
 Reproduzierbarkeit: Streuung unter geänderten Bedingungen  
 Angabe der geänderten Bedingungen notwendig!  
 Streuung: Meist Standardabweichung bei  $n > 6$

Jensen et al. (2008) *J Chromatogr A* **1182** 65-71

# Basische Pharmaka in Wasser

Figure from

- 100 mL Probe, 1.5  $\mu\text{m}$  Glassfilter, 0.45  $\mu\text{m}$  Membranfilter
- Festphasenextraktion mit 3 mL Fertigsäule
- Elution 2 x 0.5 mL MeOH
- zur Trockne Einengen, mit 100  $\mu\text{L}$  H<sub>2</sub>O/ACN 80:20 aufnehmen
- Injektion von 20  $\mu\text{L}$  auf 100 mm x 4.6 mm Pentafluorphenyl-Säule, Partikelgröße 5  $\mu\text{m}$ , 1 mL/min
- H<sub>2</sub>O/ACN Gradient mit 2 mM HAc und 2 mM NH<sub>4</sub>Ac
- ESI-MS mit Multiple Reaction Monitoring

Van de Steene (2008) *J Chromatogr A* doi:10.1016/j.chroma.2008.01.012