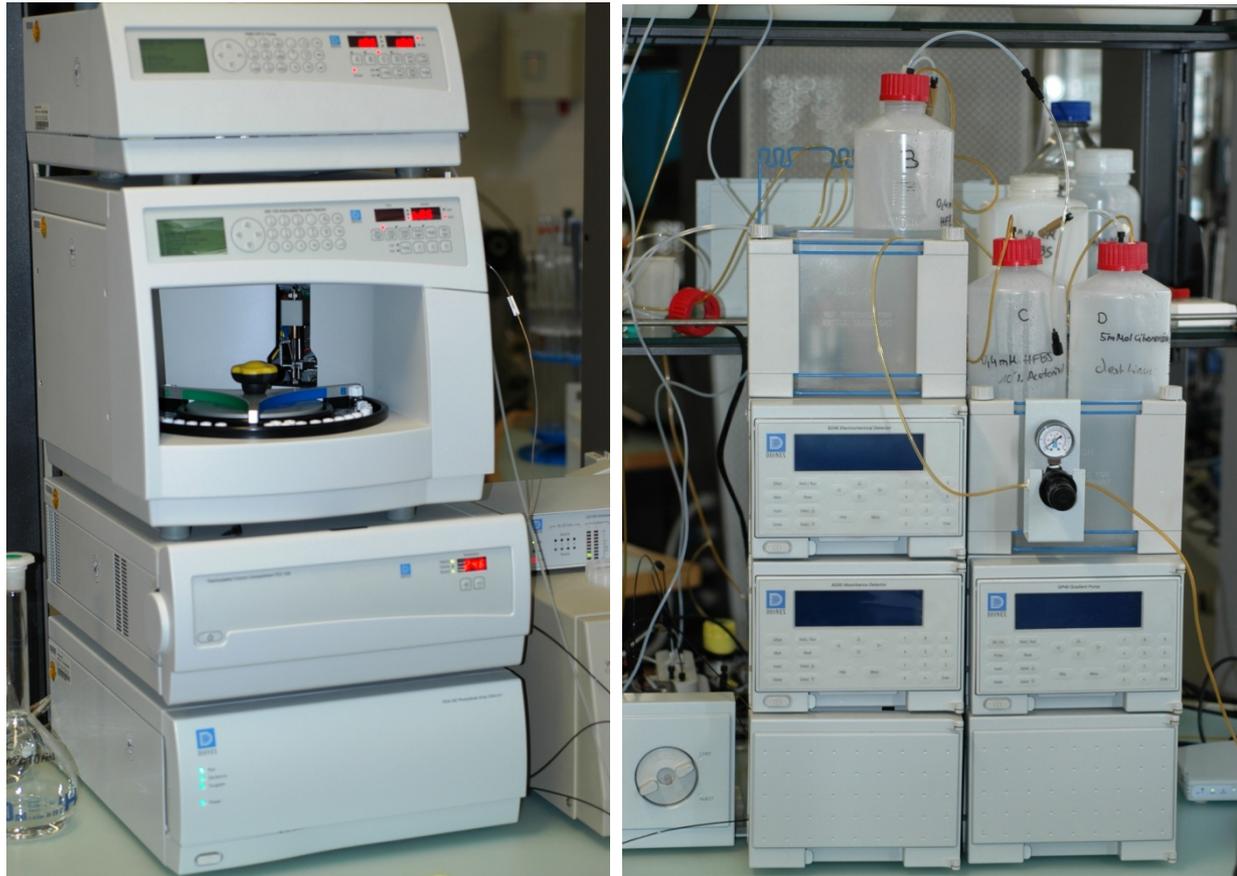


HPLC- und IC-Verfahren in der Galvanotechnik



Dr. Hans-Jochen Fetzer
Fraunhofer Institut für Produktionstechnik und Automatisierung (IPA)

Überblick über den Vortrag

- Was ist Chromatographie
- Geschichtliche Entwicklung der Chromatographie
- Mechanismen der Chromatographie
- Aufbau der Trennsäulen
- Aufbau einer HPLC bzw. IC
- Beispiel an Verbindungen und deren Auftrennung
- Beispiele von Analysen IC und HPLC
- Zusammenfassung des Vortrages

- **Woher kommt der Name Chromatographie?**

- Im Jahr 1900 erste Veröffentlichung der Technik von russischen Botaniker Tswjett
- Auftrennung verschiedene Farbpigmente von Pflanzen

- daraus der Name (chroma und graphein: Griechisch für Farbe bzw. schreiben, zeichnen).

- **Was ist die Chromatographie?**

Die Chromatographie ist ein Verfahren, mit dem Stoffgemische getrennt werden. Nach der Trennung kann man erkennen, welche Bestandteile in dem Stoffgemisch vorliegen und in welcher Konzentration. Die Chromatographie gehört damit zu den sog. Separationstechniken (Trenntechniken).

Andere Trenntechniken sind z.B. die Elektrophorese (Isotachophorese) oder die Zentrifugation (Bestimmung von Sulfat in Chromelektrolyten).

Dabei wird in die **Flachbett-** und in die **Säulenchromatographie** unterschieden, Beispiel für die **Flachbettchromatographie** sind die **Papierchromatographie** und die **Dünnschichtschichtchromatographie**

• **Worauf beruht die Trennung bei der Chromatographie?**

Bei der Chromatographie ist die Grundlage der Auftrennung die unterschiedliche Verteilung verschiedener Stoffe zwischen zwei Phasen. Dabei ist eine Phase stationär, also fest in einer Glassäule.

Die andere, die mobile Phase, bewegt sich an den Teilchen der stationären Phase vorbei (z.B. eine durch die Säule fließende Flüssigkeit).

Hält sich ein Stoff bevorzugt an/in der stationären Phase auf, wird er nur langsam mit der mobilen Phase mitwandern.

Hält er sich vorwiegend in der mobilen Phase auf, wird er rasch mitwandern.

Historische Entwicklung der Chromatographie

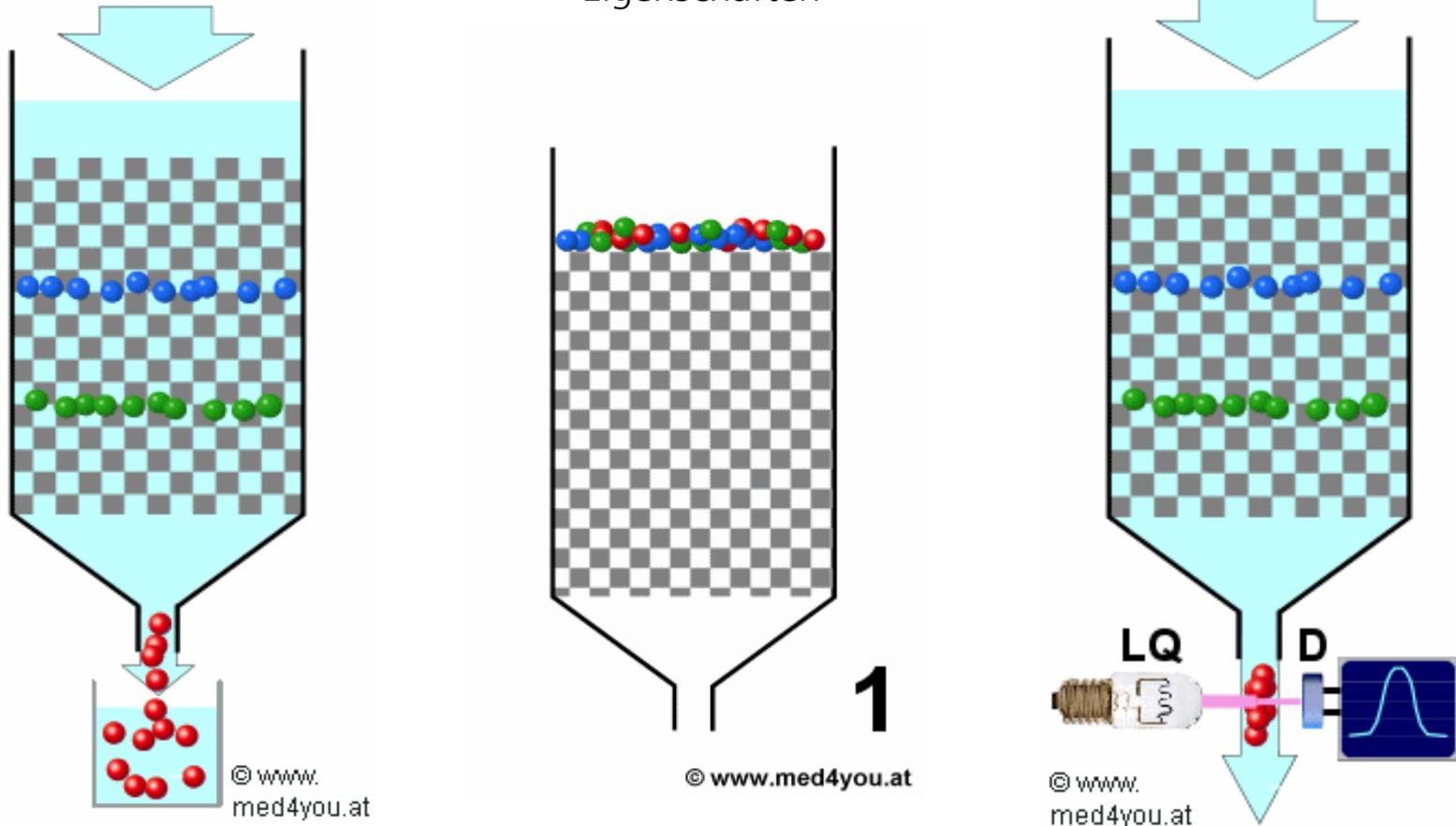
- 1900 Tswjett Erfindung der Chromatographie
Trennung von Blattpigmenten
- 1914 Eckles und Palmer 5 Anwendung zur Flüssigkeitschromatographie
- 1931 Lederer und Kuhn Chromatographische Trennung der Carotinoide
- 1936 Zechmeister und Cholnoky Erstes Buch zur Chromatographie erscheint
- 1938 Izmailov, Schraiber Grundlagen der Dünnschicht-Chromatographie
- 1940-43 Tiselius Frontanalyse und Verdrängungsentwicklung
(1948 Nobelpreis: Analyse mit Hilfe von Elektrophorese und Adsorption, Entdeckungen über Serum-Proteine
- 1941 Martin, Synge flüssig-flüssig-Verteilungschromatographie
- 1950 Howard und Martin Reversed-Phase-Chromatographie
- 1952 Martin, James Erste Gaschromatographie
- 1956 Van Deemter Konzept der theoretischen Böden
- 1958 Stahl Etablierung der Dünnschichtchromatographie
- 1965 -70 **Entwicklung der HPLC**
- 1975 Small, Stevens, Baumann **Entwicklung der Ionenchromatographie**
-

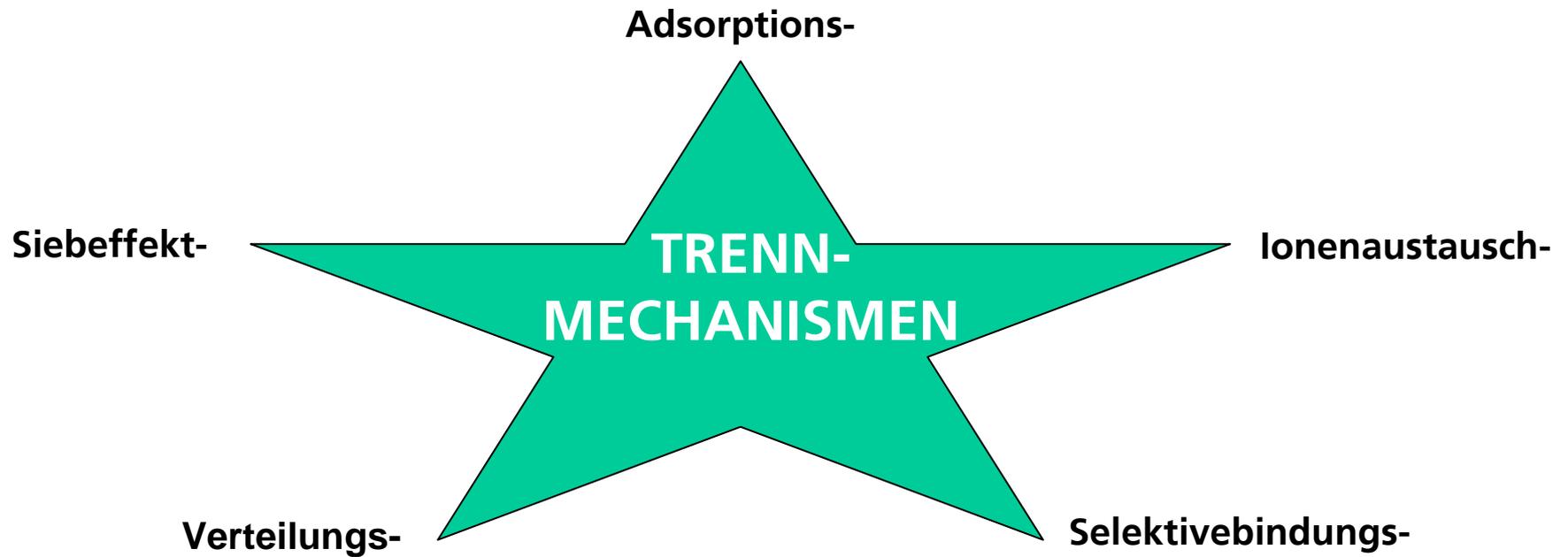


Quelle: Merck KGaA

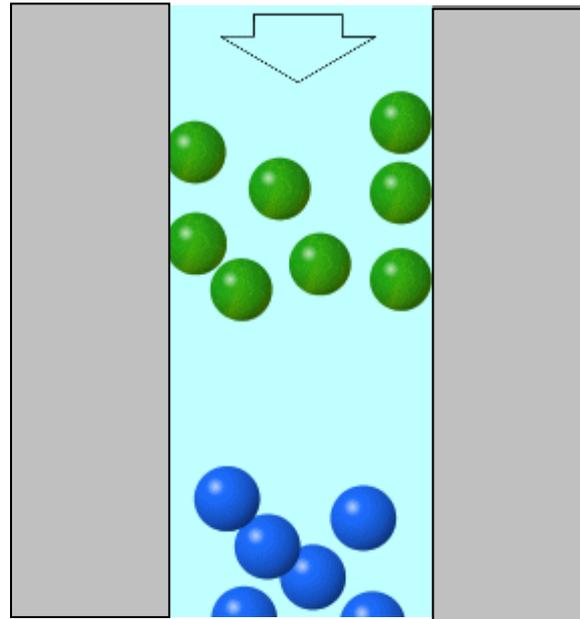
Prinzip der Chromatographie

Trennung von Molekülen mit unterschiedlichen Eigenschaften





Adsorptionstrennmehanismus



© med4you

In welcher Reihenfolge eluieren die folgenden Stoffe in Abhängigkeit von der Polarität der HPLC-Säule?

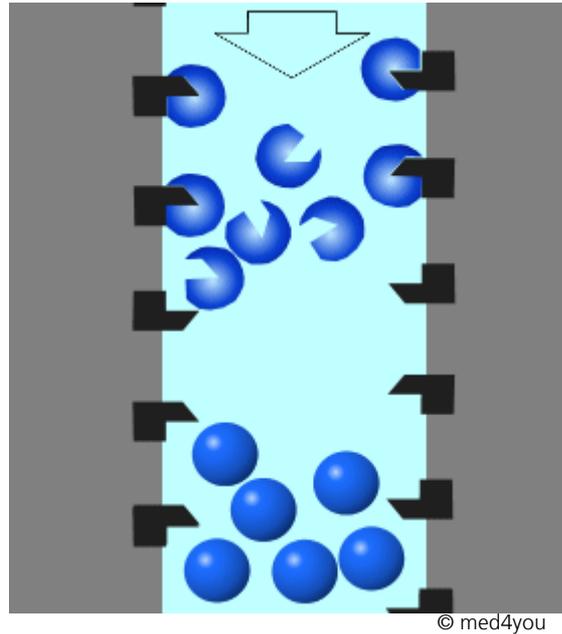
Normalphase (NP)			
<chem>c1ccc2ccccc2c1</chem>	<chem>Oc1ccc2ccccc2c1</chem>	<chem>Cc1c(O)ccc(O)c1</chem>	<chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>
Richtig?			
Umkehrphase (RP)			
<chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>	<chem>Cc1c(O)ccc(O)c1</chem>	<chem>c1ccc2ccccc2c1</chem>	<chem>c1ccc2ccccc2c1</chem>

Quelle :FIZ CHEMIE

Trennung

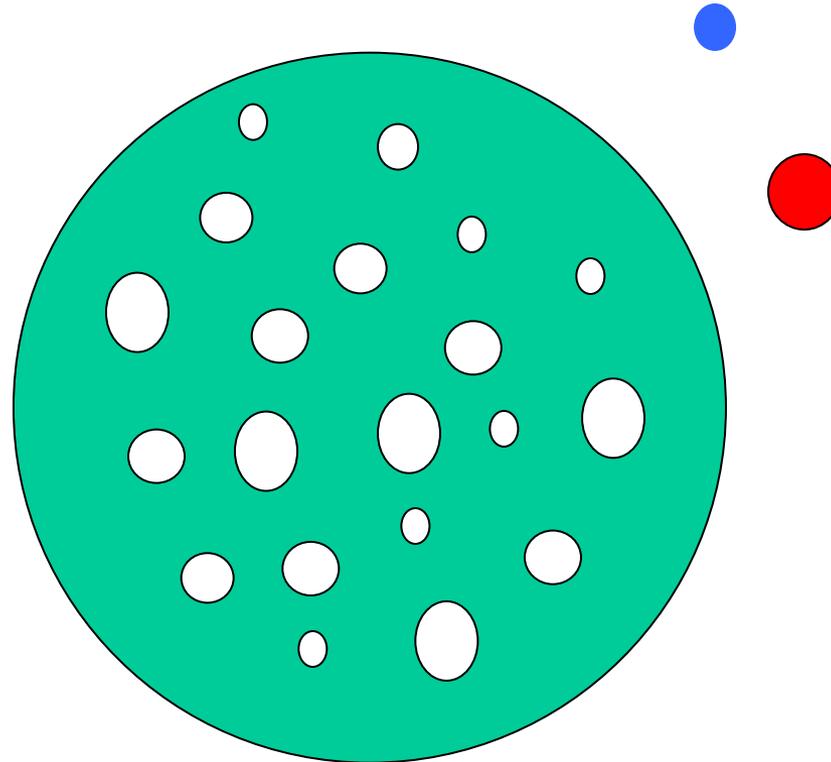
- reversible Adsorption der Moleküle an die stationäre Phase (grau)
- die Geschwindigkeit mit der die Substanz entlang der Säule transportiert wird, hängt von 2 Faktoren ab:
 - Affinität der Substanz zur stationären Phase
 - Fähigkeit des Fließmittels, die Substanz von den Bindungsstellen der stationären Phase zu verdrängen

Selektive Bindungstrennungsmechanismus



- Die Moleküle finden ein passendes Gegenstück in der stationären Phase (Schlüssel-Schloss-Prinzip)

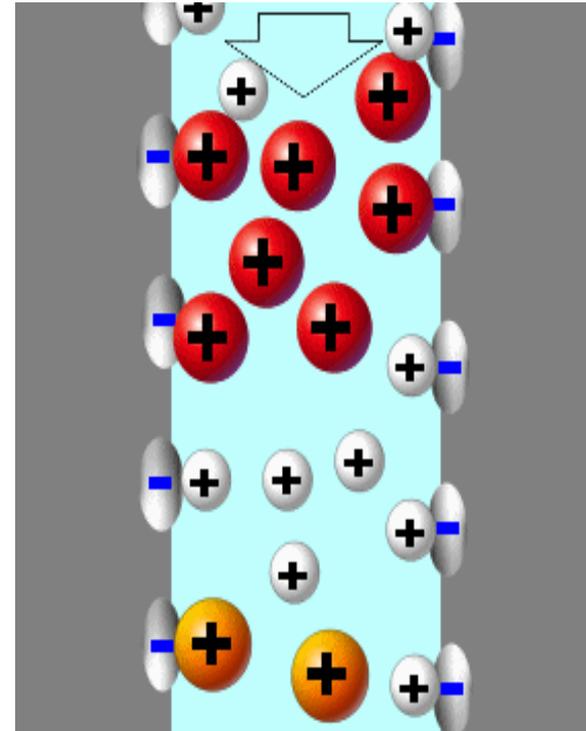
Siebeffekttrennungsmechanismus



- Die stationäre Phase hat eine Porenstruktur und ermöglicht die Trennung mit der Molekülgröße

Ionenaustauschtrennmechanismus

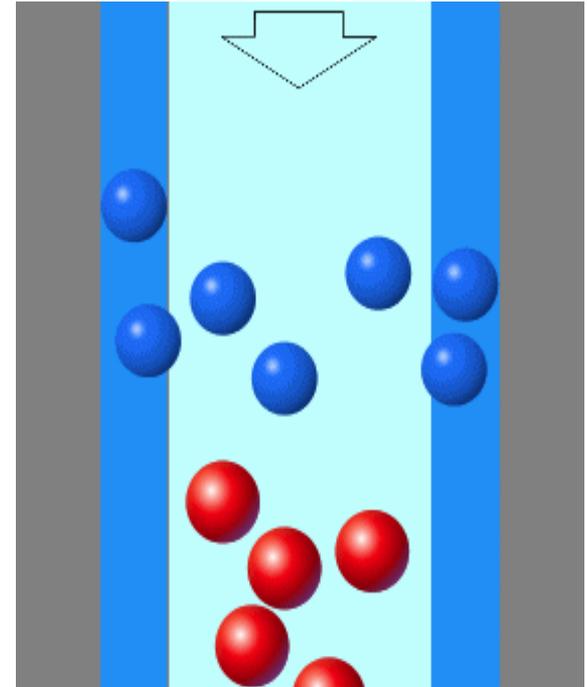
- Trennung gleichsinnig geladener Ionen, die auf der Oberfläche der stationären Phase aus der zu untersuchenden Probe adsorbiert wurden und durch die kontinuierliche Erhöhung einer Salzkonzentration in der mobilen Phase wieder eluiert werden.



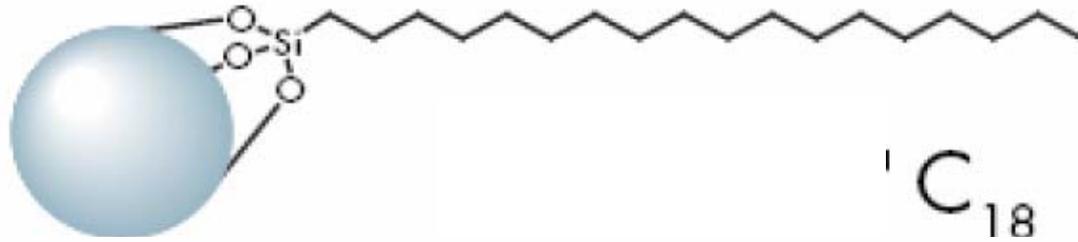
© med4you

Verteilungstrennungsmechanismus

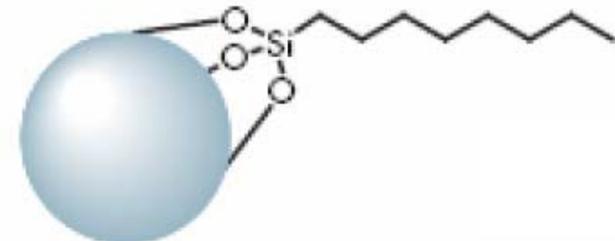
- Verteilung der Moleküle in der stationären Phase
Unterschiedliche Löslichkeit in der mobilen Phase



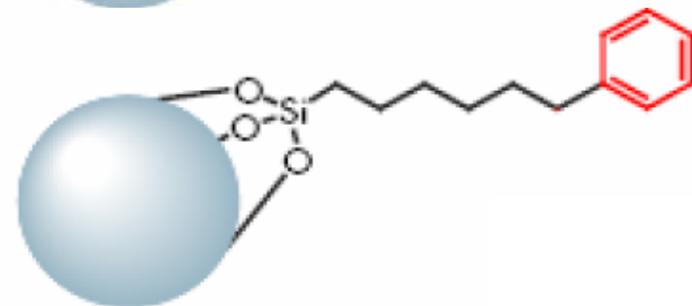
© med4you



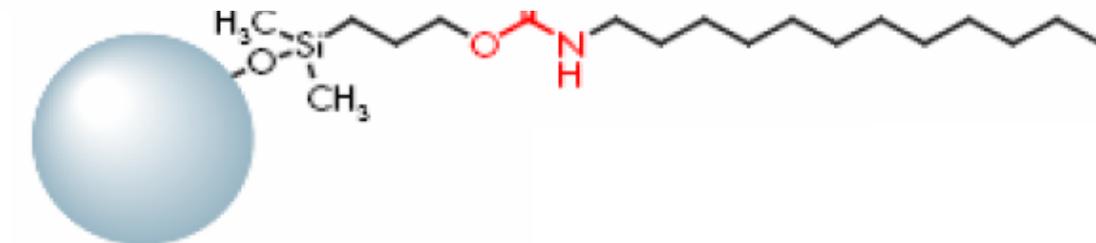
C₁₈



C₈



Phenyl



RP₁₈



Quelle: Merck KGaA

Aufbau HPLC bzw. IC



Pumpe

Autosampller

Säulenofen

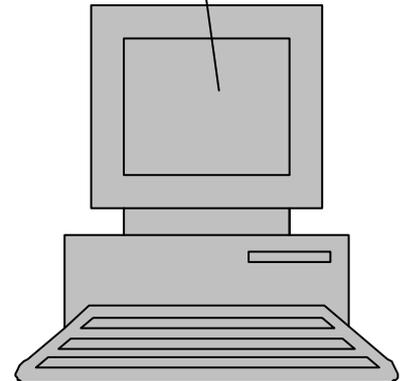
Trennsäulen

UV-VIS-Spektrometer
Photo Dioden Array Detektor

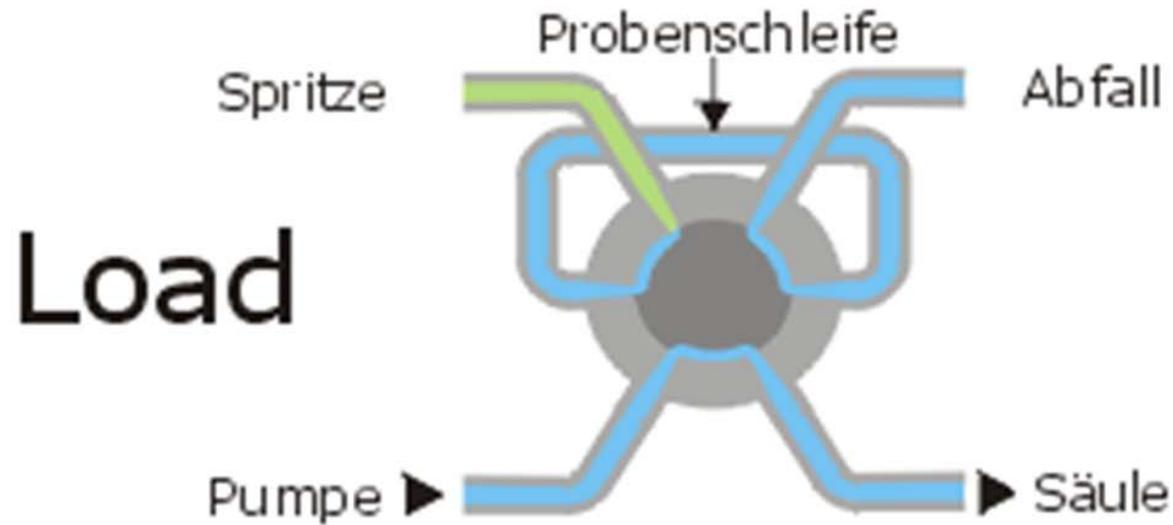
Prinzipieller Aufbau

- Pumpe
- Probenaufgabesystem
- Trennsäule
- (- Suppressor nur IC)
- Detektor
- Datenaufnahme und Auswertung

Computer
mit Datensammler
und Auswertesoftware



Aufbringen der Probe auf die Trennsäule



Verbindungen mit der Ionenchromatographie nachweisbar

- **Anionen**
Halogenide, Phosphat, Phosphite, Chromate, Pyrophosphat,.....
- **Kationen**
Alkali-, Erdalkalimetalle, Metallionen, Amine,.....
- **Säuren**
organischen Säuren (Zitronensäure, Essigsäure, ... , Aminosäuren
- **Metallcyanide**
Au(I)CN, Au(III)CN, NiCN
- **Sonstige**
Netzmittel, Alkohole, Aldehyde, Metallkomplexe

Verbindungen mit der HPLC nachweisbar

Organische Verbindungen

- Aromatische- , Aliphatische-Verbindungen
Saccharin, Benzamid, o-Sulfobenzoesäure, Pyridinderivate.....
- Netzmittel
Polyethylenglykole, Alkylsulfonate.....
- Alkohole, Aldehyde,

HPLC - Detektoren

- **UV-Detektor**
- **Photodiodenarray-Detektor**
- Fluoreszenzdetektor
- Brechungsindexdetektor
- Verdampfungs- Lichtstreuendetektor
- Elektrochemischer Detektor
- Leitfähigkeits-Detektor
- **Massenspektroskopischer Detektor**

IC - Detektoren

- **Leitfähigkeits-Detektor**
- **Elektrochemischer Detektor**
- **Leitfähigkeit-Detektion**
- **Amperometrie**
- **UV-Detektor**
- **Direkte Messung**
- **Nachsäulen Derivatisierung**
- Photodiodenarray-Detektor
- Fluoreszenzdetektor
- Brechungsindexdetektor
- Verdampfungs-Lichtstreuendetektor

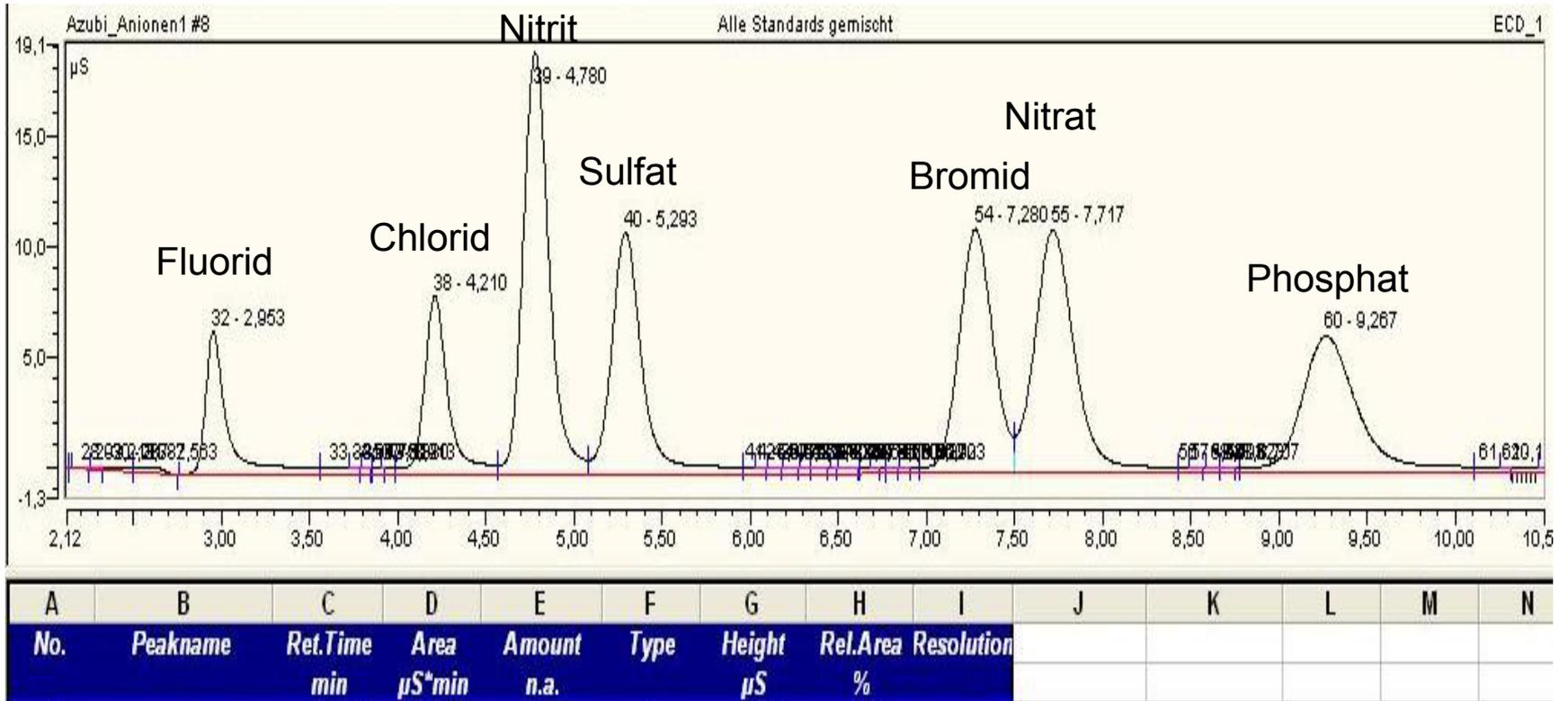
Nachweis mit HPLC in der Galvanotechnik

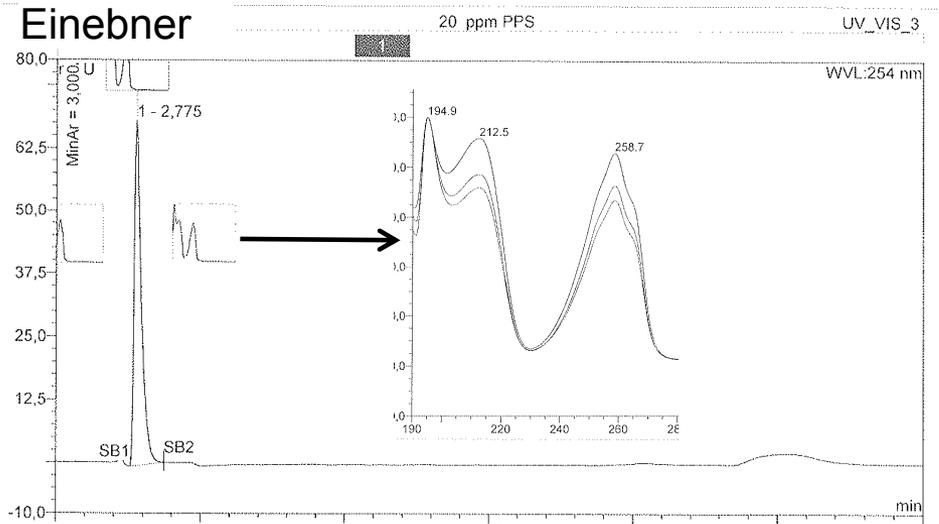
- **Nickelprozess** Saccharin, Abbauprodukte, Netzmittel, Glanzbildner, Kornverfeinerer
- **Chemischer Nickel-Prozess** Beschleuniger, Glanzbildner, Komplexbildner, Netzmittel
- **Galvanischer Kupfer-Prozess** organische Glanzbildner, Netzmittel, Komplexbildner
- **Chemischer Kupfer-Prozess** Komplexbildner
- **Zinn-Elektrolyt** Komplexbildner
- **Silber-Elektrolyt** Komplexbildner
- **Gold-Elektrolyt** Komplexbildner
- **Chrom (III)** Komplexbildner
-

Nachweis mit IC in der Galvanotechnik

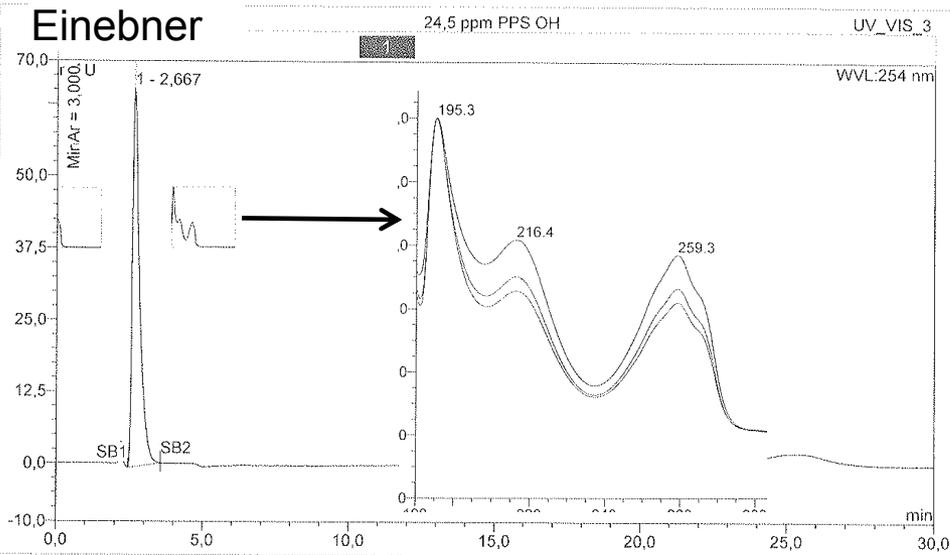
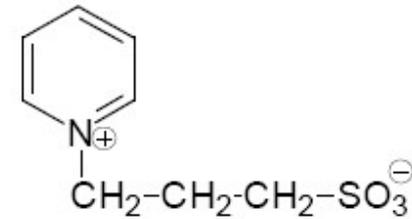
- **Nickelprozess** Anionen, Kationen,
- **Chemischer Nickel-Prozess** Beschleuniger, Komplexbildner, Netzmittel
- **Galvanischer Kupfer-Prozess** organische Glanzbildner, Netzmittel, Komplexbildner
- **Chemischer Kupfer-Prozess** Komplexbildner
- **Zinn-Elektrolyt** Komplexbildner
- **Silber-Elektrolyt** Komplexbildner
- **Gold-Elektrolyt** Komplexbildner
-

Beispiel aus der Praxis: IC-Chromatogramm

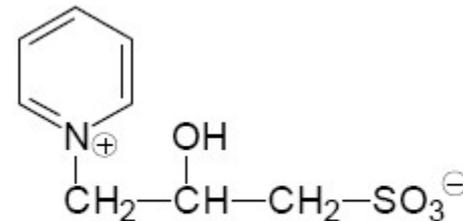




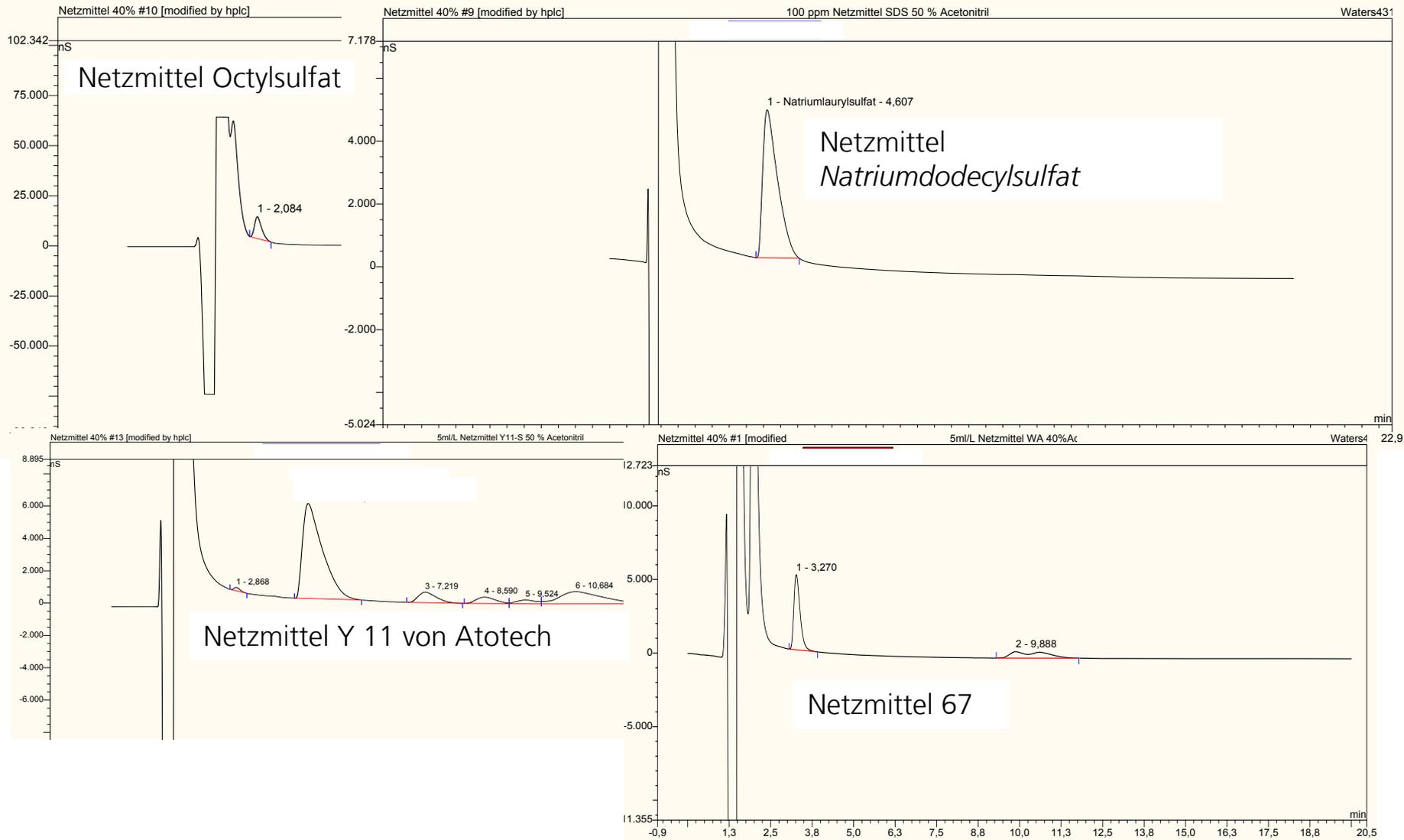
1-(3-Sulfopropyl)-pyridinium Betain

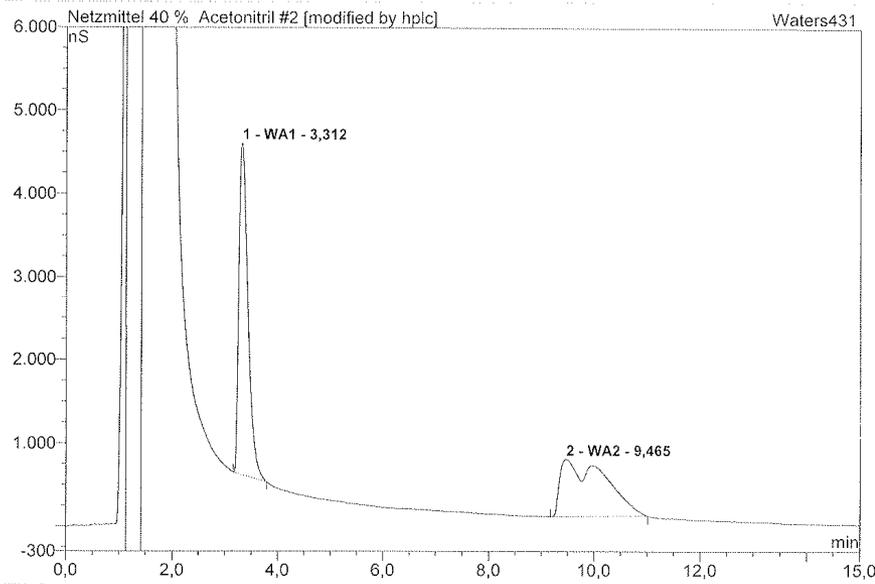


1-(2-Hydroxy-3-sulfopropyl)-pyridinium betain

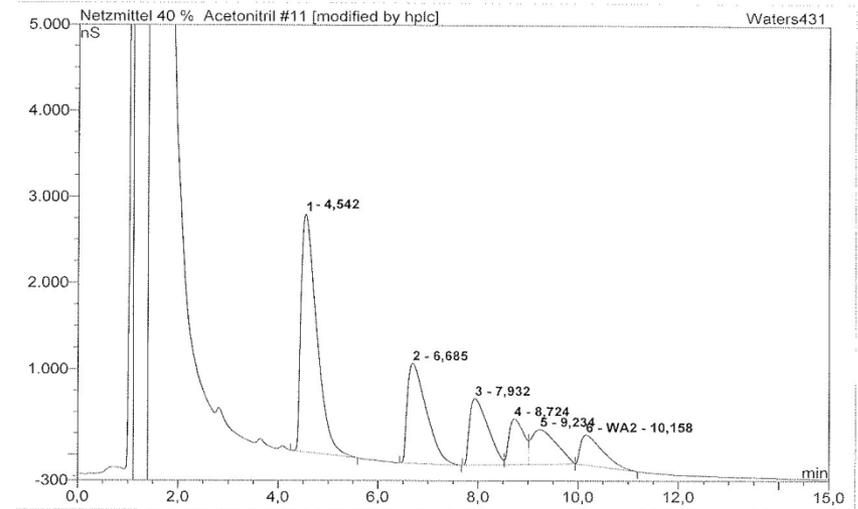


HPLC- und IC-Verfahren in der Galvanotechnik



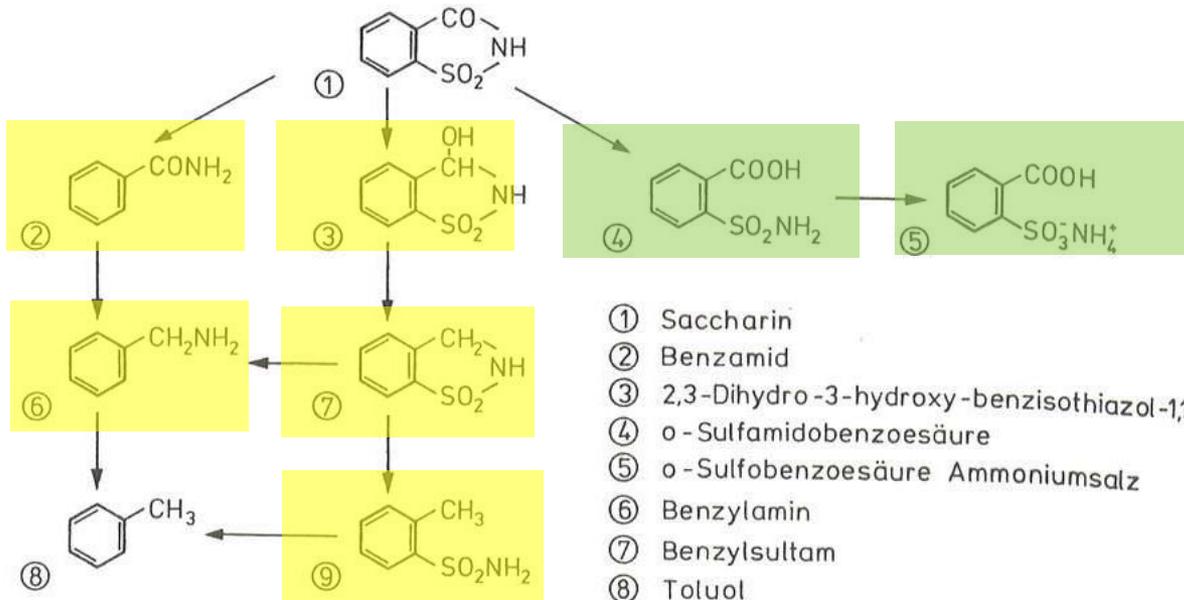


Netzmittelproduktgemisch: Snap

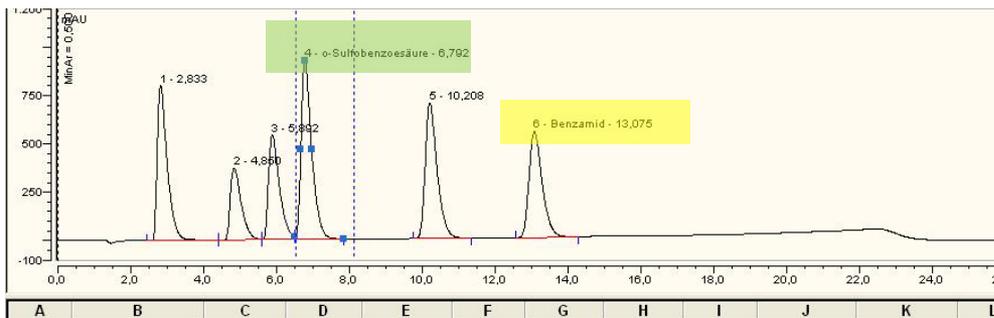


Netzmittelproduktgemisch: Schlötter

Kathodische und anodische Zersetzungsprodukte



- ① Saccharin
- ② Benzamid
- ③ 2,3-Dihydro-3-hydroxy-benzisothiazol-1,1-dioxid
- ④ o-Sulfamidobenzoessäure
- ⑤ o-Sulfobenzoessäure Ammoniumsalz
- ⑥ Benzylamin
- ⑦ Benzylsultam
- ⑧ Toluol
- ⑨ o-Toluolsulfonamid



Quelle: Promotionsarbeit Böcker 1982

Zusammenfassung

- Die Chromatographie ist Verfahren, bei denen Stoffgemische untersucht werden, indem man sie in ihre einzelnen Bestandteile auftrennt (Trenntechniken oder Separationsverfahren).
- Der Nachweis von Stoffen ist möglich und deren Konzentration kann bestimmen (**analytische Chromatographie**).
- Es lassen sich Stoffe zur weiteren Verwendung isolieren (**präparative Chromatographie**).
- Basis der Auftrennung der Stoffe ist die unterschiedliche Verteilung der Stoffe in zwei Phasen. Die mobile Phase (Flüssigkeit oder Gas) bewegt sich an der stationären Phase (Feststoff oder Flüssigkeit) vorbei und nimmt die Stoffe dabei unterschiedlich schnell mit.
- Bei der planaren Chromatographie (Flachbett-Chromatographie) läuft die Trennung auf Papier oder einer beschichteten Glasplatte bzw. Kunststoffolie ab (**Papierchromatographie, Dünnschichtchromatographie**).
- In der Galvanotechnik sind heute Methoden gebräuchlich, bei denen sich die stationäre Phase in einer Säule befindet, durch die die mobile Phase fließt (Säulen-Chromatographie). Dazu gehören die **Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)** und die **Ionenchromatographie (IC)**.