

Zeitschrift: Technische Mitteilungen / Schweizerische Post-, Telefon- und Telegrafienbetriebe = Bulletin technique / Entreprise des postes, téléphones et télégraphes suisses = Bollettino tecnico / Azienda delle poste, dei telefoni e dei telegrafi svizzeri

Herausgeber: Schweizerische Post-, Telefon- und Telegrafienbetriebe

Band: 70 (1992)

Heft: 5

Artikel: Chromatographie

Autor: Kuhn, Albert / Salina, Pascal

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-873984>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 16.03.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Chromatographie

Albert KUHN und Pascal SALINA, Bern

1 Was ist Chromatographie

Das Prinzip der Chromatographie kann anhand eines anschaulichen Modells erklärt werden:

Angenommen, eine Anzahl motorloser Boote startet gleichzeitig für eine Aarefahrt von Thun nach Bern. Die Insassen eines Bootes haben es eilig und lassen sich deshalb ohne anzuhalten nach Bern treiben. Dieses Boot bewegt sich mit der Flussgeschwindigkeit der Aare und kommt als erstes in Bern an. Die übrigen Boote legen jedoch gelegentlich am Ufer an. Die einen nur wenige Male, die andern sehr häufig. So kommt es, dass die anfängliche Bootsansammlung stark auseinandergezogen wird. Wie das erste Boot in Bern eintrifft, ist das letzte, dessen Insassen gerne an Land zechen, noch nicht weit über Thun hinausgekommen. In Bern steht ein Beobachter, der jedes ankommende Boot und seine Ankunftszeit notiert (Fig. 1).

Die Aufspaltung der Bootsansammlung in die einzelnen Boote bezeichnen wir nun als *chromatographische Trennung*. In der Chromatographie entsprechen die einzelnen Boote chemischen Substanzen, die vorerst als unbekanntes Gemisch vorliegen. Die Aare ist die *mobile Phase* und alle in Frage kommenden Bootsanlegeplätze stellen die *stationäre Phase* dar. Die Zeit, die der Beobachter in Bern für die einzelnen Boote misst, ist die *Retentionszeit* (Rückhaltezeit). Der Beobachter selbst ist der *Detektor*.

Hier taucht die Frage auf, warum sich der Beobachter nicht direkt zum Startplatz nach Thun begibt, um die

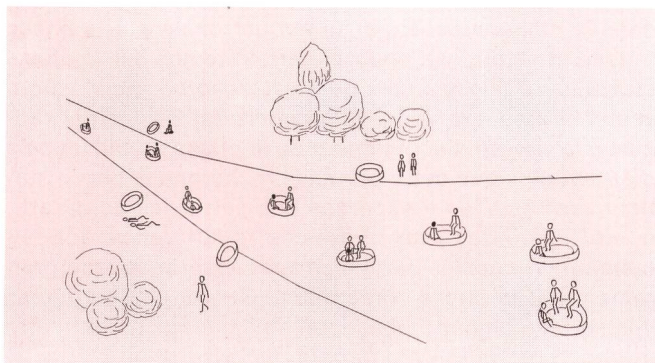


Fig. 1 Prinzip der chromatographischen Trennung, dargestellt als «Boots-Chromatographie» – Principe de la séparation chromatographique représentée en tant que «Chromatographie à bateaux»

1 Qu'est-ce que la chromatographie?

Le principe de la chromatographie peut être expliqué à l'aide d'un modèle:

Imaginons qu'un certain nombre de bateaux sans moteur partent en même temps pour une excursion sur l'Aar entre Thoune et Berne. Les passagers d'un bateau sont pressés et se laissent descendre sans s'arrêter jusqu'à Berne. Ce bateau se déplace à la vitesse du courant et arrive le premier à Berne. Les autres bateaux s'arrêtent à l'occasion sur la rive. Les uns plus rarement, les autres plus fréquemment. Ainsi, les bateaux qui étaient groupés au départ s'étirent tout le long du parcours. Alors que le premier bateau arrive à Berne le dernier, dont les occupants s'arrêtent volontiers au bord du fleuve, n'est pas encore très éloigné de Thoune. Un observateur à Berne examine chaque bateau arrivant et note l'heure de son arrivée (fig. 1).

La dispersion du groupe de bateaux en bateaux isolés est appelée *séparation chromatographique*. En chromatographie, les bateaux isolés correspondent à des substances chimiques qui existaient avant sous forme d'un mélange inconnu. L'Aar représente la *phase mobile* et toutes les places d'accostage des bateaux représentent la *phase stationnaire*. Le temps de parcours mesuré pour chacun des bateaux par l'observateur à Berne et le *temps de rétention* (temps de retenue). L'observateur est le *détecteur*.

On peut se demander pour quelle raison l'observateur ne se rend pas directement à la place de départ à Thoune pour examiner et enregistrer les bateaux. Cela n'est malheureusement pas possible parce que les bateaux – considérés du point de vue chimique – ne peuvent pas être différenciés les uns des autres. Les bateaux, c'est-à-dire les substances chimiques, ne se trahissent que par leurs comportements chimiques, dans ce cas par le temps de rétention. A la différence des bateaux réels, les substances chimiques se comportent toujours de la même manière; lorsque les conditions de mesure restent les mêmes, les temps de rétention ne changent pas. Il est possible de déterminer les temps de rétention à l'aide de substances pures connues. Il est également intéressant de connaître la quantité d'une substance en présence, respectivement le nombre de bateaux d'un type déterminé qui se déplacent en même temps avec des occupants au comportement semblable. Pour l'observateur, cela n'est pas un problème; il peut

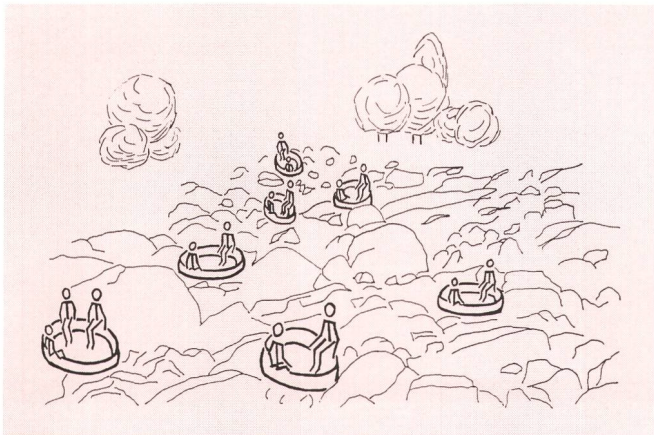


Fig. 2 «Boots-Chromatographie» als Modell für die Papier- und Dünnschichtchromatographie nach erfolgter Trennung – «Chromatographie à bateaux» en tant que modèle pour la chromatographie sur papier et la chromatographie à couche mince, après la séparation

Boote dort zu besichtigen und zu registrieren. Das geht leider nicht, weil er die Boote – chemisch gesehen – nicht voneinander unterscheiden kann. Die Boote, das heisst chemischen Substanzen, verraten sich nur durch ihr chemisches Verhalten, in diesem Fall durch die Retentionszeit. Im Unterschied zu realen Booten verhalten sich chemische Substanzen aber immer genau gleich; bei unveränderten Messbedingungen bleiben also auch die Retentionszeiten gleich. Mit bekannten Reinsubstanzen lassen sich die Retentionszeiten bestimmen. Von Interesse wäre auch, wieviel von einer Substanz vorhanden ist bzw. wie viele Boote eines bestimmten Typs oder mit ähnlich gesinnten Insassen gleichzeitig vorbeischwimmen. Für den Beobachter ist das kein Problem; er kann die Boote zählen. Auf der Ebene der Moleküle funktioniert das weniger gut. Chromatographische Detektoren erfassen in der Regel eine makroskopische Eigenschaft, wie etwa die elektrische Leitfähigkeit oder die Lichtabsorption bei einer gegebenen Wellenlänge. Die Mengenbestimmung ist aber dennoch möglich nach *Eichen* des Detektors. Dies geschieht mit Substanzen bekannter Menge bzw. Konzentration. Die unbekannteren Konzentrationen der interessierenden Substanzen lassen sich dann rechnerisch ermitteln.

Es gibt auch chromatographische Verfahren ohne Detektor der beschriebenen Art (z.B. Papier- und Dünnschichtchromatographie). Bei diesen Verfahren wird nach Auftrennung des Substanzgemisches die stationäre Phase von der mobilen getrennt. Bezogen auf die Bootsfahrt würde das heissen, dass man die Aare, sobald das erste Boot in Bern angekommen ist, stoppen und «auslaufen» liesse. Jedes Boot würde an seinem momentanen Standort auf Grund laufen. Der zurückgelegte Weg der aufs Trockene gesetzten Boote könnte sodann in aller Ruhe erfasst werden (Fig. 2). Genauso wird es bei der Papier- und Dünnschichtchromatographie gemacht, indem die *Laufstrecken* der einzelnen Substanzflecken auf dem *Chromatogramm* gemessen werden.

compter les bateaux. Au niveau des molécules cela fonctionne moins bien. Les détecteurs chromatographiques saisissent en règle générale une propriété macroscopique, telle que la conductivité électrique ou l'absorption de lumière à une longueur d'ondes donnée. La détermination de la quantité est toutefois encore possible après *étalonnage* du détecteur. Cela se fait avec des substances dont la quantité ou la concentration est connue. Les concentrations inconnues des substances qui nous intéressent sont ensuite déterminées par calcul.

Il existe aussi des procédés chromatographiques sans détecteur du genre décrit (p.ex. chromatographie sur papier et chromatographie à couche mince). Dans ces procédés, la phase stationnaire est séparée de la phase mobile après la subdivision du mélange des substances. Par rapport à l'excursion en bateau, cela signifierait que l'on interromprait le courant de l'Aar dès que le premier bateau est arrivé à Berne et que l'on laisserait le lit du fleuve se vider. Ainsi, chaque bateau s'enliserait à l'endroit où il se trouve au moment de la disparition de l'eau. Le chemin parcouru par les bateaux jusqu'à leur enlèvement pourrait alors être mesuré en toute tranquillité (fig. 2). C'est exactement ce qui se passe avec la chromatographie sur papier et la chromatographie à couche mince, en ce sens que les *distances de parcours* des taches de chacune des substances sont mesurées sur le *chromatogramme*.

2 Procédé de chromatographie, appareil et méthode utilisés

La première séparation chromatographique a été réalisée par la botaniste russe *M. Tswett* qui a également introduit le terme de «chromatographie» (écriture en couleur). Il a séparé le colorant des feuilles vertes avec du carbonate de chaux (Chaux) en tant que phase stationnaire et de l'éther de pétrole en tant que phase mobile, avec une méthode que l'on désigne par *chromatographie sur colonne*. A cet effet on utilise un tube rempli de la phase stationnaire en tant que *colonne*. L'analogie avec l'excursion en bateau sur l'Aar a montré que la séparation chromatographique repose sur l'affinité différente de substances par rapport à une phase stationnaire et à une phase mobile. Une particule de colorant dans la colonne échangeuse est entraînée par la phase mobile et se dépose pour un certain temps sur la phase stationnaire, c'est-à-dire qu'il est *adsorbé*, puis à nouveau entraîné, etc. Ainsi, la particule est freinée par rapport à la vitesse d'écoulement de la phase mobile et cela d'autant plus que cette particule recherche la phase stationnaire. Ainsi sont séparées des particules dont l'affinité à l'égard des deux phases ne se différencie que faiblement. Vu que les particules sont adsorbées temporairement par la phase stationnaire, c'est-à-dire sont liées à la surface de cette phase, on désigne également cette méthode par *chromatographie par adsorption*.

La fixation des particules à la phase stationnaire peut également se faire par d'autres mécanismes. Dans la *chromatographie par répartition*, la phase stationnaire est constituée par un liquide (le plus souvent de l'eau)

2 Verfahren und apparative Methoden der Chromatographie

Die erste chromatographische Trennung führte 1903 der russische Botaniker *M. Tswett* aus, der auch den Namen «Chromatographie» (wörtlich: Farbschreibung) einführte. Er trennte den Farbstoff grüner Blätter mit Calciumcarbonat (Kalk) als stationäre Phase und Petroläther als mobile Phase, und zwar mit einer Methode, die man als *Säulenchromatographie* bezeichnet. Dabei wird ein mit der stationären Phase gefülltes Rohr als *Trennsäule* verwendet. Die Analogie mit der Aarebootsfahrt hat gezeigt, dass die chromatographische Trennung auf der unterschiedlichen Affinität von Stoffen zu einer stationären und einer mobilen Phase beruht. Ein Farbstoffteilchen in der Trennsäule wird von der mobilen Phase mitgenommen, setzt sich für eine gewisse Zeit auf der stationären Phase fest, d.h. wird *adsorbiert*, und wird wieder mitgenommen usw. Dadurch wird das Teilchen im Vergleich zur Laufgeschwindigkeit der mobilen Phase gebremst, und zwar um so mehr, je mehr es im Durchschnitt die stationäre Phase bevorzugt aufsucht. So werden auch Teilchen getrennt, die sich in ihrer Affinität zu den beiden Phasen nur schwach unterscheiden. Weil die Teilchen an der stationären Phase temporär adsorbiert, d.h. an der Oberfläche gebunden werden, bezeichnet man diese Art auch als *Adsorptionschromatographie*.

Für die Bindung der Teilchen an die stationäre Phase gibt es aber auch noch andere Mechanismen. Bei der *Verteilungschromatographie* besteht die stationäre Phase aus einer Flüssigkeit (meist Wasser), die an einem festen Träger (z.B. Papier, Kieselgel) anhaftet. Die in der mobilen Phase (organisches Lösungsmittel) anfänglich gelösten Stoffe *verteilen* sich dann je nach Löslichkeit in den beiden flüssigen Phasen. Der Effekt ist der gleiche wie bei der Adsorptionschromatographie: Teilchen, die sich länger in der stationären, flüssigen Phase aufhalten, werden gegenüber der mobilen Lösungsmittelfront entsprechend stärker gebremst. Weitere gebräuchliche chromatographische Verfahren sind die *Ionenaustausch-Chromatographie* und die *Gel- oder Ausschlusschromatographie*. In der Ionenaustausch-Chromatographie verwendet man stationäre Phasen mit positiv oder negativ geladenen Gruppen. Sie eignet sich zur Trennung positiv oder negativ geladener Ionen. Die Ausschlusschromatographie trennt Stoffe nach der Molekülgröße. Es werden Gele als stationäre Phasen eingesetzt, die definierte Hohlräume verschiedener Größe aufweisen.

Bezüglich der mobilen Phase kennt man zwei sehr verschiedenartige, gängige Verfahren: Die mobile Phase kann entweder flüssig oder gasförmig sein. Demgemäß unterscheidet man zwischen *Flüssigchromatographie* und *Gaschromatographie*. In der Gaschromatographie werden die zu trennenden Stoffe von einem Trägergas als mobile Phase mitgetragen. Der chromatographische Trennprozess unterscheidet sich aber nicht grundlegend von der Flüssigchromatographie. Gaschromatographie wird bei den PTT-Betrieben nicht angewendet; es werden daher nur flüssigchromatographische Methoden beschrieben.

qui adhère à un support solide (p.ex. du papier ou un gel de silice). Les corps tout d'abord dissous dans la phase mobile (solvant organique) se *répartissent* ensuite selon leurs solubilités dans les deux phases liquides. L'effet est le même que dans la chromatographie par adsorption: les particules qui restent plus longtemps dans la phase liquide stationnaire sont freinées plus fortement par rapport au front mobile du solvant. D'autres procédés courants de chromatographie sont la *chromatographie par échange d'ions* et la *chromatographie par perméation sur gel ou par exclusion de tailles*. Dans la chromatographie par échange d'ions on utilise des phases stationnaires avec des groupes chargés positivement ou négativement. Ce procédé convient pour la séparation d'ions chargés positivement ou négativement. La chromatographie par exclusion sépare les substances selon la grandeur des molécules. En tant que phases stationnaires on utilise des gels qui présentent des cavités définies de grandeurs différentes.

En ce qui concerne la phase mobile, on connaît deux procédés usuels très différents: la phase mobile peut être soit un liquide soit un gaz. On distingue alors entre la *chromatographie en phase liquide* et la *chromatographie en phase gazeuse*. Dans la chromatographie en phase gazeuse les substances à séparer sont portées par un gaz en tant que phase mobile. Le procédé de séparation chromatographique ne se différencie cependant pas de manière fondamentale de celui de la chromatographie en phase liquide. La chromatographie en phase gazeuse n'est pas utilisée par l'Entreprise des PTT; c'est pourquoi seules les méthodes de chromatographie en phase liquide sont décrites. Vu que dans la chromatographie à colonne, le procédé de séparation a lieu dans une colonne fermée, on parle aussi de chromatographie en système fermé. La faculté de séparation (faculté de séparer les composants les uns des autres) de la chromatographie à colonne classique est toutefois relativement faible. C'est pourquoi les systèmes ouverts et plus simples développés plus tard, à savoir la *chromatographie sur papier* et la *chromatographie à couche mince* ont détrôné dans une large mesure la chromatographie à colonne. Dans la chromatographie sur papier, le papier est utilisé en tant que phase stationnaire. Les échantillons sont plongés en partie dans la phase mobile appelée aussi *liquide porteur*, après qu'elles aient été reportées sur le papier. C'est ainsi que se produit la séparation des composants (*fig. 3*).

La chromatographie sur papier est une chromatographie de répartition entre la phase mobile et l'eau fixée sur la cellulose du papier. La chromatographie à couche mince fonctionne comme la chromatographie sur papier à l'exception du fait que l'on reporte sur des plaques de verre des couches minces de gel de silice, d'oxydes d'aluminium, etc. qui servent de phases stationnaires. Aujourd'hui, la chromatographie sur papier perd de plus en plus d'importance au profit de la chromatographie à couche mince. Cela est dû au fait qu'on a réussi à créer des couches toujours meilleures offrant une capacité de séparation toujours plus élevée. En outre, la chromatographie à couche mince constitue un bon complément aux méthodes modernes de chromatographie à colonne échangeuse. Les PTT utilisent, par exemple, la chroma-

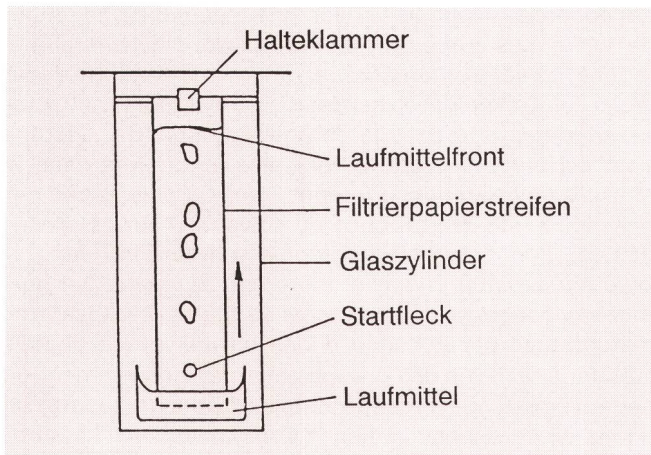


Fig. 3 Papierchromatographie – Chromatographie sur papier

Halteklammer – Pince de maintien
 Laufmittelfront – Front de liquide
 Filtrierpapierstreifen – Bande de papier filtre
 Glaszylinder – Cylindre de verre
 Startfleck – Tache de départ
 Laufmittel – Liquide

Weil bei der Säulenchromatographie der Trennvorgang in einer geschlossenen Säule stattfindet, redet man auch von Chromatographie in einem geschlossenen System. Die Trennleistung (Fähigkeit, einzelne Komponenten voneinander zu trennen) der klassischen Säulenchromatographie ist allerdings ziemlich schlecht. Die später entwickelten, offenen und einfacheren Systeme, nämlich die *Papier-* und die *Dünnschichtchromatographie* verdrängten deshalb die Säulenchromatographie weitgehend. Bei der Papierchromatographie wird Papier als stationäre Phase verwendet. Die Probe wird nach dem Auftragen durch teilweises Eintauchen des Papierstreifens in die mobile Phase, auch *Laufmittel* genannt, in die einzelnen Komponenten aufgetrennt (Fig. 3).

Die Papierchromatographie ist eine Verteilungschromatographie zwischen der mobilen Phase und dem an die Papierzellulose gebundenen Wasser. Die Dünnschichtchromatographie funktioniert gleich wie die Papierchromatographie, nur dass hier auf Glasplatten aufgetragene dünne Schichten von Kieselgel, Aluminiumoxid usw. als stationäre Phasen dienen. Während die Papierchromatographie heute auf verlorenem Posten steht, hat sich die Dünnschichtchromatographie behaupten können. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es gelang, immer bessere Schichten mit höherer Trennleistung herzustellen. Ausserdem stellt die Dünnschichtchromatographie eine gute Ergänzung zu den modernen Säulenchromatographie-Methoden dar. Bei den PTT-Betrieben kommt sie beispielsweise zur Anwendung, um die Zusammensetzung von Tinten zu untersuchen.

Anfangs der siebziger Jahre erlebte die Säulenchromatographie eine Renaissance, hauptsächlich dank der Übertragung von Erkenntnissen der ausgereifteren Gaschromatographie auf die Flüssigchromatographie. Der wesentlichste Fortschritt ergab sich mit der Einführung sehr kleiner Partikelgrößen für die stationären Phasen (etwa 5...10 µm). Diese verbesserte Methode der Flüssigchromatographie wurde als Hochleistungs-Flüssigchromatographie (engl.: *High Performance Liquid Chromatography*, HPLC) bezeichnet. Weil die eng gepackten

tographie à couche mince pour déterminer la composition d'encres.

Au début des années 70, la chromatographie à colonne a vécu une renaissance, principalement par le fait du transfert de connaissances de la chromatographie en phase gazeuse plus évoluée vers la chromatographie en phase liquide. Le progrès le plus important a été l'introduction de particules très petites pour les phases stationnaires (environ 5...10 µm). Cette méthode améliorée de chromatographie en phase liquide a été désignée par chromatographie en phase liquide de haute performance (en anglais: *High Performance Liquid Chromatography*, HPLC). Etant donné que des colonnes très compactes exigent une pression élevée pour le transport de la phase mobile, on a donné également à ce procédé le nom de «High Pressure Liquid Chromatography» (HPLC), soit de chromatographie en phase liquide à haute pression. La capacité de séparation des colonnes HPLC est environ 100 fois plus élevée que celle de systèmes de séparation classique. Il convient de relever que le développement de détecteurs sensibles a été d'une grande signification pour la mise en évidence des différentes substances dans cette méthode.

La *figure 4* montre la structure d'un appareillage HPLC. Des exigences très élevées sont posées à la pompe. Elle doit délivrer un débit constant sous des pressions de travail élevées (plusieurs centaines de bars), vue que la vitesse du liquide de la phase mobile est un paramètre important pour la précision et la reproductivité des mesures. Lors de la construction, il faut particulièrement veiller qu'aucun volume mort ne puisse se former dans les parties de l'appareillage HPLC conduisant du liquide. Cela signifie que le liquide doit toujours être transporté sur toute la section. Cette exigence est valable dès que la solution à l'essai se trouve dans la phase mobile, mais avant tout après la colonne. Un mélange de liquides après la colonne rendrait le procédé de séparation inefficace. Le choix du détecteur dépend des propriétés chimiques des échantillons examinés. Ainsi, on utilise un détecteur à rayons ultraviolets pour les substances qui absorbent la lumière ultraviolette, pour les substances conductrices un détecteur de conductibilité et pour les composants électro-actifs un détecteur électro-chimique. Celui-ci ne doit pas seulement être très sensible, il doit également posséder un pouvoir de résolution élevé, afin de séparer les différents signaux de manière précise. Le volume de la cellule de mesure ne doit donc être que de quelques microlitres.

L'Entreprise des PTT utilise deux méthodes de chromatographie en phase liquide de performance élevée, à savoir la chromatographie par échange d'ions et la chromatographie par exclusion de tailles.

3 Chromatographie par échange d'ions

31 Principe

Dans la chromatographie par échange d'ions la phase stationnaire porte des groupes chargés en surface. Ces groupes ioniques fixes sont neutralisés par les ions de

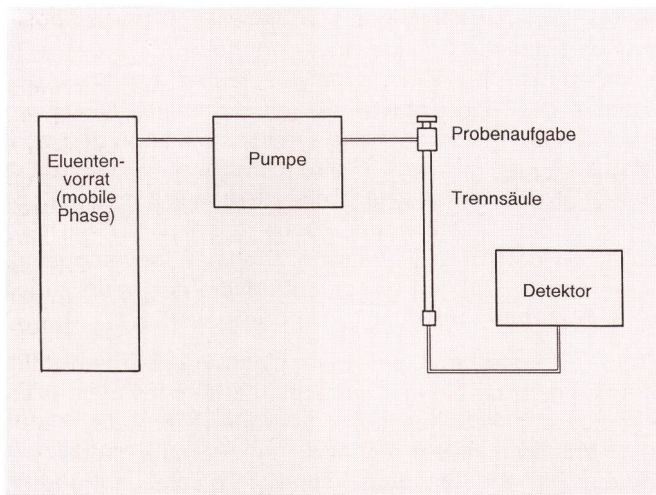


Fig. 4 Aufbau einer HPLC-Apparatur – Constitution d'un appareillage HPLC

Eluentenvorrat (mobile Phase) – Réserve d'éluant (phase mobile)
 Pumpe – Pompe
 Probenaufgabe – Introduction de l'échantillon
 Trennsäule – Colonne
 Detektor – Détecteur

Säulen zwangsläufig einen erhöhten Druck zum Fördern der mobilen Phase verlangen, wurde der Ausdruck HPLC auch mit «High Pressure Liquid Chromatography» (Hochdruck-Flüssigchromatographie) gleichgesetzt. Die Trennleistung moderner HPLC-Säulen ist etwa 100mal grösser als jene von klassischen Trennsystemen. Von Bedeutung für diese Methode war auch die Entwicklung empfindlicher Detektoren zum Nachweis der Probesubstanzen.

Den prinzipiellen Aufbau einer HPLC-Apparatur zeigt *Figur 4*. Sehr hohe Anforderungen werden an die Pumpe gestellt. Sie muss bei hohen Arbeitsdrücken (mehrere hundert bar) einen konstanten Fluss liefern, denn die Flussgeschwindigkeit der mobilen Phase ist ein wichtiger Parameter für die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen. Bei der Konstruktion ist besonders zu beachten, dass sich bei den flüssigkeitsführenden Teilen einer HPLC-Apparatur keine Totvolumen bilden können. Das bedeutet, dass Flüssigkeit immer im gesamten Querschnitt transportiert werden muss. Diese Anforderung gilt, sobald sich die Probelösung in der mobilen Phase befindet, vor allem aber nach der Trennsäule. Eine Flüssigkeitsdurchmischung nach der Trennsäule würde die Trennprozedur wieder zunichte machen. Die Wahl des Detektors richtet sich nach den chemischen Eigenschaften der Probesubstanzen. So verwendet man einen Ultraviolett-detektor für Stoffe, die Ultraviolettlicht absorbieren, für leitfähige einen Leitfähigkeitsdetektor und für elektroaktive Komponenten einen elektrochemischen Detektor. Dieser muss nicht nur sehr empfindlich sein, sondern auch eine hohe Auflösung besitzen, damit er die einzelnen Signale scharf trennt. Das Volumen der Messzelle darf deshalb nur wenige Mikroliter betragen.

Zwei Methoden der Hochleistungs-Flüssigchromatographie, die Ionenaustausch- und die Ausschlusschromatographie kommen bei den PTT-Betrieben zur Anwendung.

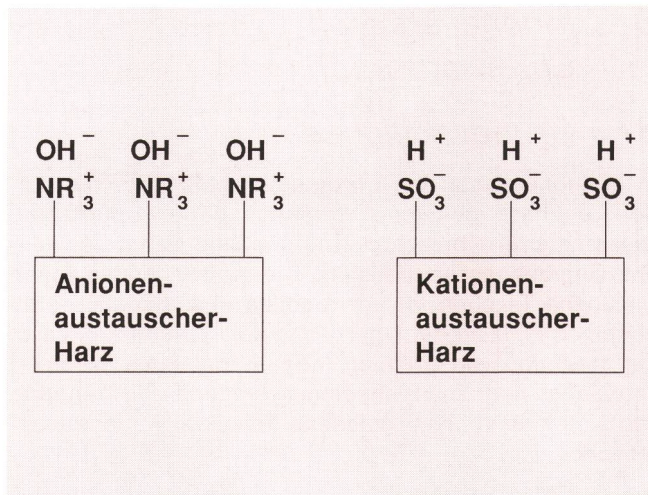


Fig. 5 Ausschnitt aus einem Anionen- und einem Kationenaustauscher – Coupe d'un échangeur à anions et à cations

Anionenaustauscher – Echangeur à anions
 Kationenaustauscher – Echangeur à cations
 Harz – Résine

polarité inverse en mouvement. Les ions à séparer (particules chargées) dans la phase mobile sont en concurrence pour trouver une place à la surface de la phase stationnaire. Pour la séparation d'anions (particules chargées négativement) on utilise des échangeurs d'anions et pour la séparation de cations (particules chargées positivement) des échangeurs de cations (*fig. 5*).

Comme dans toutes les applications HPLC, la structure de la phase stationnaire, en particulier le diamètre des particules et la disposition des groupes chargés, sont d'importance capitale pour la capacité de séparation du système. Les échangeurs d'ions pour lesquels chaque particule est constituée d'un noyau inerte non poreux et stable dont la surface est dotée de microsphères du matériel actif sont particulièrement performants (*fig. 6*).

L'échange d'ions a lieu sur les microsphères. Ce dispositif a l'avantage de présenter une capacité d'échange élevée pour les ions, malgré les parcours de diffusion courts.

Le déroulement global d'une séparation ionique chromatographique pour un système à anions et à cations est illustré par la *figure 7*.

Expliquons de manière un peu plus précise la fonction de l'éluant (*fig. 7*). Il contient les mêmes anions, ou cations, que la résine de la colonne qui, avant l'essai, est rincée avec l'éluant. Les ions dans la solution aqueuse soumis à l'essai échangent leur place avec les ions présents dans la colonne. Si l'éluant n'était composé que d'eau pure, il ne serait pas en mesure de transporter les ions de l'échantillon fixés dans la résine. Les ions de l'éluant sont cependant en concurrence avec ceux de l'échantillon pour occuper les places existantes et, vu que le courant de l'éluant apporte en permanence d'autres ions, tous les ions de l'échantillon sont chassés plus ou moins rapidement et éliminés avec l'éluant (éluer = rincer).

3 Ionenaustausch-Chromatographie

31 Grundsätzliches

In der Ionenaustausch-Chromatographie trägt die stationäre Phase geladene Gruppen an der Oberfläche. Diese fixierten, ionischen Gruppen sind durch bewegliche Gegenionen neutralisiert. Die zu trennenden Ionen (geladene Teilchen) in der mobilen Phase konkurrieren um einen Platz an der Oberfläche der stationären Phase. Zur Trennung von Anionen (negativ geladene Teilchen) verwendet man Anionenaustauscher und zur Trennung von Kationen (positiv geladene Teilchen) Kationenaustauscher (Fig. 5).

Wie bei allen HPLC-Anwendungen ist auch hier die Beschaffenheit der stationären Phase, besonders der Teilchendurchmesser und die Anordnung der geladenen Gruppen für die Trennleistung von ausschlaggebender Bedeutung. Besonders leistungsfähig sind Ionenaustauscher, bei denen die einzelnen Partikel aus einem inerten, unporösen und stabilen Kern bestehen, dessen Oberfläche mit Mikrokugeln des aktiven Materials versehen ist (Fig. 6).

An den Mikrokugeln findet der Ionenaustausch statt. Dieser Aufbau hat den Vorteil, dass er trotz kurzer Diffusionswege eine hohe Austauschkapazität für die Ionen aufweist.

Den gesamten Ablauf einer ionenchromatographischen Trennung für ein Anionen- und ein Kationensystem zeigt Fig. 7.

Die Funktion des Eluenten (Fig. 7) soll noch etwas genauer erläutert werden. Er enthält die gleichen Anionen bzw. Kationen wie das Harz der Trennsäule, die vor der Probenaufgabe mit dem Eluenten gespült wird. Die Ionen in der wässrigen Probelösung tauschen in der Trennsäule den Platz mit den vorhandenen Ionen. Bestünde der Eluent nur aus reinem Wasser, so wäre er nicht in der Lage, die an das Harz gebundenen Probe-Ionen mitzutransportieren. Die Ionen des Eluenten konkurrieren nun aber mit jenen der Probe um die vorhandenen Plätze, und weil der Eluentenstrom ständig weitere Ionen nachliefert, werden früher oder später alle Ionen der

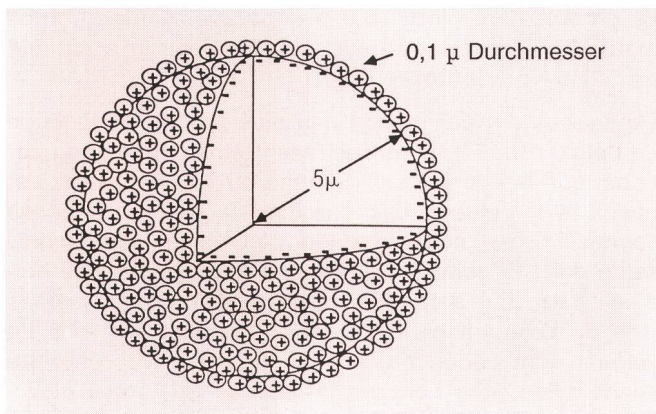


Fig. 6 Ionenaustauscher-Partikel – Particule de l'échangeur d'ions
Durchmesser – Diamètre

Après la colonne, les ions sont séparés et peuvent être mis en évidence à l'aide d'un détecteur. Étant donné la conductibilité des ions, il est judicieux d'utiliser un détecteur de conductibilité. La conductibilité électrique mesurée est proportionnelle à la concentration des ions. Malheureusement, on a affaire à une superposition de la conductibilité ionique de l'échantillon avec la conductibilité de base relativement élevée de l'éluant. Pour maîtriser ce problème, la maison *Dionex* a développé un suppressor. L'éluant s'écoule à travers des petits tubes à micromembranes dans le suppressor (fig. 8).

Dans le système à anions il s'agit d'une membrane d'échangeur de cations qui échange tous les cations en circulation contre des ions d'hydrogène (H^+). La micromembrane mince est régénérée en permanence de l'extérieur par un flux d'une solution d'acide sulfurique. L'échange d'ions dans l'éluant a pour conséquence que la conductibilité de base de l'éluant est éliminée par une réaction chimique (protonisation $OH^- + H^+ > H_2O$) ou – dans le cas du carbonate/carbonate d'hydrogène – notablement réduite. En même temps, la conductibilité des substances de l'échantillon est augmentée, vu que les cations concernés sont remplacés par des ions d'hydrogène meilleurs conducteurs (p.ex. $NaCl > HCl$). On obtient ainsi une conductibilité plus élevée des substances à déterminer dans une conductibilité de base plus basse. Une suppression chimique semblable est utilisée dans la séparation des cations. Grâce à elle, la sensibilité de détection de la chromatographie par échange d'ions a pu être notablement améliorée.

32 Chromatographie par échange d'ions aux PTT

Le groupe *chimie* de la Division de la technique du matériel et du contrôle de la Direction générale des PTT possède depuis une année environ un système de chro-

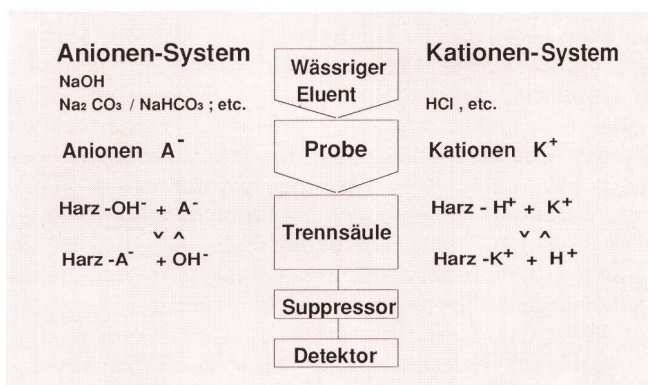


Fig. 7 Ablauf einer ionenchromatographischen Trennung – Déroulement d'une séparation chromatographique d'ions

- Anionen-System – Système à anions
- Kationen-System – Système à cations
- Anionen – Anions
- Kationen – Cations
- Harz – Résine
- Wässriger Eluent – Eluant aqueux
- Probe – Echantillon
- Trennsäule – Colonne
- Suppressor – Suppresseur
- Detektor – Détecteur

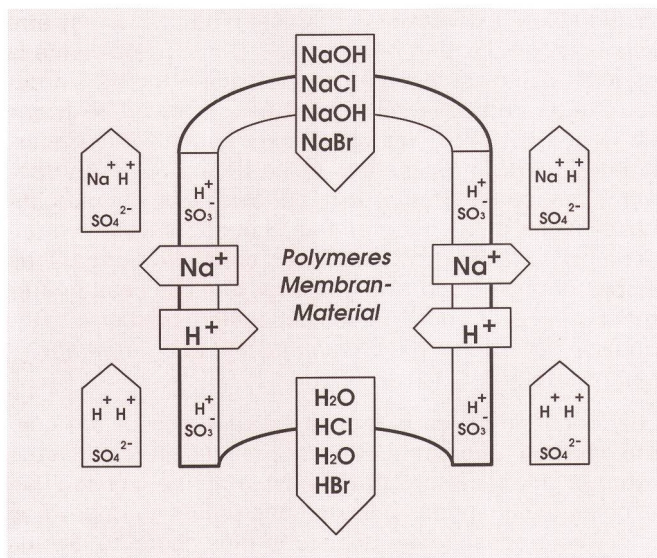


Fig. 8 *Dionex-Mikromembransuppressor – Suppressor à micromembranes Dionex*
 Polymeres Membran-Material – Matériel pour membranes polymère

Probe verdrängt und mit dem Eluenten herausgespült (eluieren = ausspülen).

Nach der Trennsäule sind die Ionen getrennt und können mit einem Detektor nachgewiesen werden. Wegen der vorhandenen Ionenleitfähigkeit ist ein Leitfähigkeitsdetektor geeignet. Die gemessene elektrische Leitfähigkeit ist proportional zur Ionenkonzentration. Leider gibt es eine Überlagerung der Probe-Ionenleitfähigkeit mit der verhältnismässig hohen Grundleitfähigkeit des Eluenten. Um diesem Übel abzuwehren, hat die Firma *Dionex* einen Suppressor (= Unterdrücker) entwickelt. Im Suppressor fliesst das Eluat durch Mikromembranröhrchen (Fig. 8).

Beim Anionensystem handelt es sich um eine Kationenaustauscher-Membran, die alle vorbeiströmenden Kationen gegen Wasserstoffionen (H^+) austauscht. Die dünne Mikromembran wird von der Aussenseite her durch eine vorbeiströmende Schwefelsäurelösung dauernd regeneriert. Der Ionenaustausch im Eluat bewirkt, dass die Grundleitfähigkeit des Eluenten durch eine chemische Reaktion (Protonierung) eliminiert ($OH^- + H^+ > H_2O$) oder – im Falle von Carbonat/Hydrogencarbonat – stark verringert wird. Gleichzeitig wird die Leitfähigkeit der Probesubstanzen erhöht, weil die beteiligten Kationen durch besser leitende Wasserstoffionen ersetzt werden (z.B. $NaCl > HCl$). So erhält man eine erhöhte Leitfähigkeit der zu bestimmenden Substanzen in einer niedrigeren Untergrundleitfähigkeit. Eine sinnvolle chemische Suppression wird bei der Kationentrennung angewandt. Dank dieser konnte die Nachweisempfindlichkeit der Ionenchromatographie beträchtlich gesteigert werden.

32 Ionenaustausch-Chromatographie bei den PTT

Die Gruppe *Chemie* der Abteilung Materialtechnik und Prüfwesen der Generaldirektion PTT besitzt seit etwa einem Jahr ein Gradienten-Ionenchromatographie- und HPLC-System 4500i von Dionex (Fig. 9 und 10).

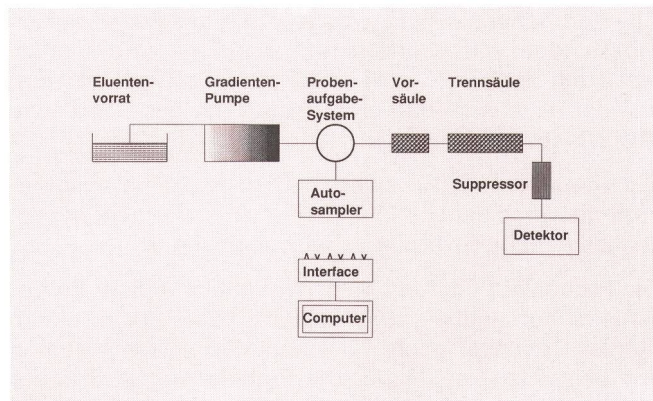


Fig. 9 *Aufbauschema des Dionex-HPLC-Systems – Schéma d'installation du système HPLC Dionex*
 Eluentenvorrat – Réserve d'éluant
 Gradienten-Pumpe – Pompe à gradient
 Probenaufgabe-System – Système d'introduction de l'échantillon
 Vorsäule – Colonne préliminaire
 Trennsäule – Colonne
 Autosampler – Echantillonneur automatique
 Suppressor – Suppresseur
 Detektor – Détecteur

matographie par échange d'ions à gradient et un système HPLC 4500i de Dionex (Fig. 9 et 10).

Tous les composants de l'appareillage qui doivent être commandés ou qui livrent des valeurs de mesure sont reliés à un PC par l'intermédiaire d'une interface. Le logiciel est fourni par la même maison et travaille sous MS-Windows.

L'appareillage est doté d'une pompe à gradient qui est en mesure de mélanger les différents éluants dans un rapport donné et variable dans le temps.

L'échantillon est introduit à l'aide d'une boucle d'échantillonnage par le biais d'une vanne à plusieurs voies. La boucle est constitué d'un tuyau mince de téflon d'un volume défini de 20 μm , par exemple. La solution de



Fig. 10 *Ionenaustausch-Chromatograph – Chromatographie à échange d'ions*

Alle Komponenten der Apparatur, die gesteuert werden müssen oder Messwerte liefern, sind über eine Schnittstelle mit einem PC verbunden. Die Software stammt von der gleichen Firma und arbeitet mit der Oberfläche MS-Windows.

Die Apparatur ist mit einer Gradientenpumpe ausgerüstet, die verschiedene Eluenten in einem vorgegebenen, zeitlich variablen Verhältnis mischen kann.

Die Probe wird über ein Mehrwegventil mit einer Probeschleife aufgegeben. Die Schleife besteht aus einem dünnen Teflonschlauch mit einem definierten Volumen von beispielsweise 20 µm. Die Probelösung wird in der Ventilstellung *Füllen* in die Schleife gegeben, wobei diese durchspült wird. In der Stellung *Messen* wird die Schleife in den Strömungsgang des Eluenten gebracht, und die Probelösung wird in Richtung Säule transportiert. Bei stark verdünnten Probelösungen verwendet man anstelle der Probeschleife eine *Aufkonzentrier-säule*, die die Probesubstanz aus einer verhältnismässig grossen Wassermenge anreichert. Mit ihrer Hilfe kann man Ionenkonzentrationen noch im Spurenbereich, selbst in hochreinem Wasser, messen. Die Probenaufgabe kann automatisiert werden. Dazu dient der *Auto-sampler*.

Die Funktionen der Trennsäule und des Suppressors wurden bereits beschrieben. Vor der Trennsäule ist noch eine kleine Vorsäule eingebaut, die die genau gleiche Säulenfüllung besitzt wie die Trennsäule. Die Vorsäule schützt die viel teurere Trennsäule vor unbeabsichtigten Verschmutzungen.

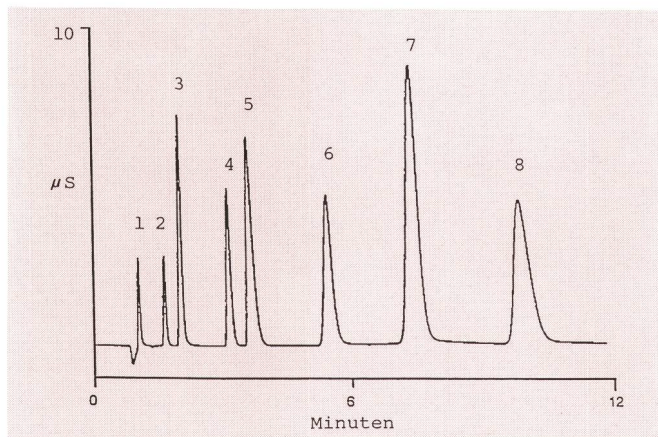
In den PTT-Laboratorien stehen zwei Trennsäulen zur Verfügung, eine für Anionen und die andere für Kationen. Die Anionensäule dient hauptsächlich zur Erfassung folgender Komponenten:

Fluorid (F⁻), Chlorid (Cl⁻), Bromid (Br⁻), Nitrat (NO₃⁻), Nitrit (NO₂⁻), Phosphat (PO₄³⁻) und Sulfat (SO₄²⁻).

Mit der Kationensäule lassen sich nachstehende Komponenten trennen:

Lithium (Li⁺), Natrium (Na⁺), Kalium (K⁺), Magnesium (Mg²⁺), Calcium (Ca²⁺), Strontium (Sr²⁺), Barium (Ba²⁺), Ammonium (NH₄⁺) und organische Amine.

In einem Durchgang misst man entweder alle interessierenden Anionen oder Kationen. Die eigentliche Prozedur dauert nur wenige Minuten. *Figur 11* zeigt ein typisches Anionen- und *Figur 12* ein Kationenchromatogramm.



l'échantillon est introduite dans la boucle lorsque la vanne est en position *remplissage*. Dans la position *mesure* la boucle est insérée dans le courant de l'éluant et la solution de l'échantillon est transportée en direction de la colonne. Pour les solutions d'échantillons hautement diluées, on utilise à la place de la boucle une *colonne de concentration* qui enrichit la substance de l'échantillon d'une quantité relativement élevée d'eau. Il est ainsi possible de mesurer des concentrations d'ions se présentant sous forme de traces dans de l'eau hautement pure. L'introduction de l'échantillon peut être automatisée à l'aide d'un *échantillonneur automatique* (Autosampler).

Les fonctions de la colonne et du suppressor ont déjà été décrites. Une petite colonne préliminaire est insérée avant la colonne. Son contenu est le même que celui de la colonne échangeuse. La colonne préliminaire protège la colonne échangeuse beaucoup plus chère contre les pollutions fortuites.

Deux colonnes sont disponibles dans les laboratoires des PTT, l'une pour les échanges d'anions et l'autre pour les échanges de cations. La colonne à anions sert principalement à déterminer les composants suivants:

Fluorures (F⁻), chlorures (Cl⁻), bromures (Br⁻), nitrates (NO₃⁻), nitrites (NO₂⁻), phosphates (PO₄³⁻) et sulfates (SO₄²⁻).

Avec la colonne à cations il est possible de séparer les éléments suivants:

Lithium (Li⁺), sodium (Na⁺), potassium (K⁺), magnésium (Mg²⁺), calcium (Ca²⁺), strontium (Sr²⁺), barium (Ba²⁺), ammonium (NH₄⁺) et les amines organiques.

En un passage, on mesure soit tous les anions, soit tous les cations. La procédure proprement dite ne dure que quelques minutes. La *figure 11* montre un chromatogramme typique d'anions et la *figure 12* un chromatogramme typique de cations.

Les utilisations principales sont les suivantes:

Analyses d'eau

- Eau potable de stations PTT qui ne sont pas, ou pas directement, raccordées au réseau public d'alimentation
- eau de chauffage
- eau de circuits de refroidissement
- eau d'installations de climatisation (dispositifs de lavage d'air).

Fig. 11 Anionen-Chromatogramm – Chromatogramme d'anions

Minuten – Minutes	
Probenvolumen: 25 µl – Volume d'échantillon: 25 µl	
1	Fluorid – Fluorure (1,0 mg/l)
2	Chlorid – Chlorure (1,5 mg/l)
3	Nitrit – Nitrite (7,5 mg/l)
4	Bromid – Bromure (10,0 mg/l)
5	Nitrat – Nitrate (15,0 mg/l)
6	Phosphat – Phosphate (20,0 mg/l)
7	Sulfat – Sulfate (25,0 mg/l)
8	Oxalat – Oxalate (25,0 mg/l)

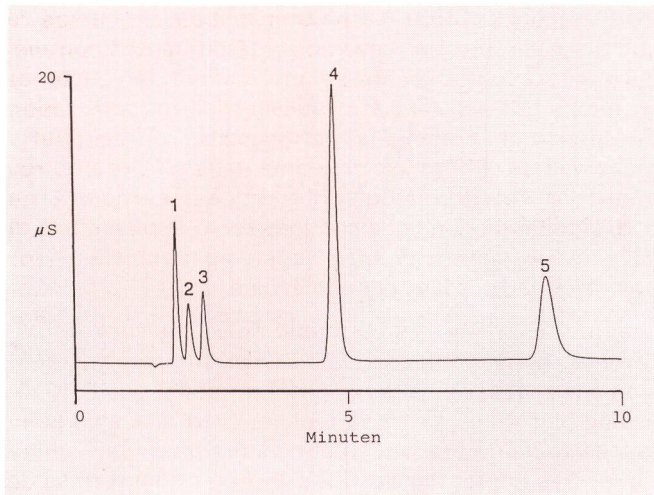


Fig. 12 Kationen-Chromatogramm – Chromatogramme de cations

Minuten – Minutes	
Probekvolumen: 10 μ l – Volume d'échantillon: 10 μ l	
1 Natrium – Sodium	(5 mg/l)
2 Ammonium	(5 mg/l)
3 Kalium – Potassium	(5 mg/l)
4 Magnesium – Magnésium	(10 mg/l)
5 Calcium – Calcium	(10 mg/l)

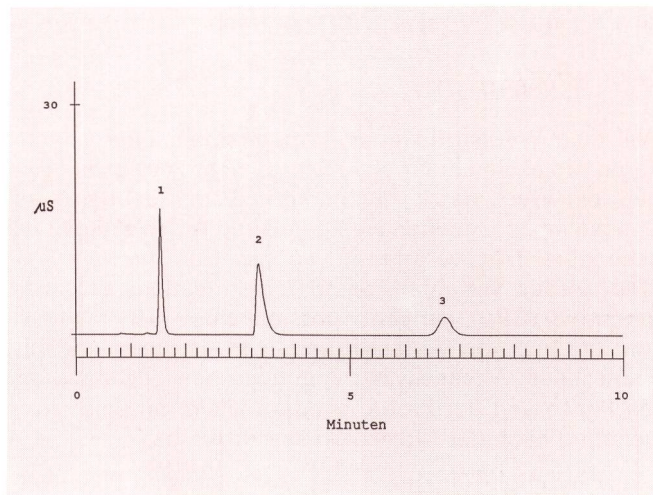


Fig. 13 Anionen-Chromatogramm eines Trinkwassers – Chromatogramme d'anions d'une eau potable

Minuten – Minutes	
Probekvolumen: 33 μ l – Volume d'échantillon: 33 μ l	
1 Chlorid – Chlorure	(24,7 mg/l)
2 Nitrat – Nitrate	(52,2 mg/l)
3 Sulfat – Sulfate	(20,8 mg/l)

Folgende Anwendungen stehen im Vordergrund:

Wasseranalysen

- Trinkwasser von PTT-Stationen, die nicht oder nicht direkt an die öffentliche Wasserversorgung angeschlossen sind
- Heizungswasser
- Wasser aus Kühlkreisläufen
- Wasser aus Klimaanlage (Luftwäscher).

Bei diesen Wasseranalysen geht es häufig um Korrosionsprobleme oder um Probleme von unerwünschten Ablagerungen. Die ionale Zusammensetzung des Trinkwassers interessiert aber auch wegen seiner Verwendung als Lebensmittel. *Figur 13* zeigt das Anionenchromatogramm eines Trinkwassers, das die Anforderungen des *Schweizer Lebensmittelbuches* infolge zu hohen Nitratgehalts (Linie 2) nicht erfüllt.

Analysen von Feststoffen

- Unbekannte störende Beläge und Ablagerungen
- Korrosionsprodukte (beteiligte Anionen)
- Bodenproben (Korrosivität durch Anionen)
- Erfassung der Brandgasverseuchung nach Bränden mit PVC-haltigen Materialien.

Die Feststoffe werden vor der Analyse in eine wässrige Lösung überführt. Bei der Erfassung der Brandgasverseuchung geht es darum, die Verbreitung der aus dem verbrannten PVC freigesetzten und wieder kondensierten Salzsäure zu bestimmen. Dazu muss die Belegung von Chlorid und weiteren Anionen an vielen Stellen im betroffenen Raum bzw. in den Räumen gemessen werden.

Ces analyses d'eau ont pour but le plus souvent de résoudre des problèmes de corrosions ou de dépôts indésirables. La composition ionique de l'eau potable est également intéressante, vu qu'elle est utilisée en tant que denrée alimentaire. La *figure 13* montre le chromatogramme d'anions d'une eau potable qui ne répond pas aux exigences du *manual suisse des denrées alimentaires*, à cause de sa teneur en nitrates trop élevée (ligne 2).

Analyses de corps solides

- Revêtements et dépôts perturbateurs inconnus
- produits de corrosion (anions entrants en ligne de compte)
- échantillons de sols (corrosivité par les anions)
- détections de pollution par les gaz après des incendies dans lesquels des matériaux contenant du PVC entrent en jeu.

Les corps solides sont introduits dans une solution aqueuse avant l'analyse. Lors de la détermination de la pollution par gaz d'incendies, il y a lieu de définir la propagation de l'acide chlorhydrique libéré par la combustion du PVC et à nouveau concentré. Il s'agit de déceler la présence de chlorures et d'autres anions en de nombreux endroits du local ou des locaux touchés.

4 Chromatographie par perméabilité sur gel (GPC)

41 Introduction

Lorsqu'on veut analyser des matériaux ou des composants constitués de molécules avec une masse moléculaire

4 Gel-Chromatographie

41 Einleitung

Will man Werkstoffe oder Komponenten untersuchen, deren Moleküle eine molare Masse über 3000 g/mol haben, ein Wert, der in der herkömmlichen analytischen Chemie im allgemeinen wenig geläufig ist, so braucht es besondere Trennverfahren, wie die *Gel-Chromatographie*. Dieses Verfahren, auch Gelpermeations-Chromatographie (GPC) genannt, unterscheidet sich insofern von den anderen Verfahren, als man es hier nicht mit chemischen Wechselwirkungen zwischen der stationären Phase und der Probe, sondern allein mit einer Auftrennung nach der Molekülgrösse zu tun hat.

Die Makromoleküle, um die es hier geht, sind Polymere, im Volksmund wegen ihrer ausgeprägten Verformbarkeit *Plastik* genannt. Plastik findet in der Technik immer häufiger Verwendung, weil es sich billig herstellen und sehr vielseitig einsetzen lässt. Diese Polymere setzen sich aus mehreren Einheiten oder Monomeren zusammen, die bei der Herstellung miteinander zu Ketten verbunden (polymerisiert) werden. Sie können linear, als mit Seitenketten oder Verzweigungen ausgestattete Knäuel oder, wie in *Figur 14*, als dreidimensionale, steife und unauflösliche Gitter angeordnet sein. Weil in der Gel-Chromatographie mit Lösungen gearbeitet wird, können diese Gitter mit diesem Verfahren nicht analysiert werden.

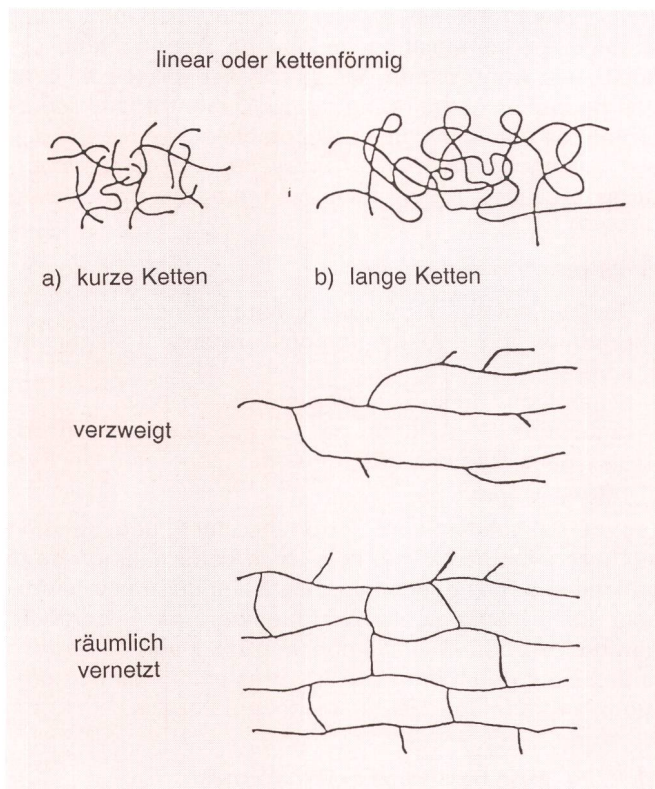


Fig. 14 *Gestalt der Makromoleküle – Organisation de la macromolécule*

Linear oder kettenförmig – Linéaire ou en forme de chaînes
Kurze Ketten – Chaînes courtes
Lange Ketten – Chaînes longues
Verzweigt – Ramifiée
Räumlich vernetzt – En réseau spatial

laire de plus de 3000 grammes par mole – valeur peu courante en chimie analytique traditionnelle où les échantillons ont une masse moléculaire de quelques grammes par mole – il faut utiliser d'autres techniques de séparation comme la perméabilité sur gel. Cette technique se différencie fondamentalement des autres méthodes de chromatographie, en ce sens que l'on a pas ici d'interactions quelconques entre la phase fixe et l'échantillon à analyser, mais simplement une classification selon la grosseur des molécules.

Les grosses molécules ou macromolécules sont *les polymères*, communément appelés «plastiques» par allusion à leur capacité élevée de déformation, que l'on utilise de plus en plus dans la technique en raison de leurs faibles coûts de production et de leurs propriétés spécifiques très intéressantes. Ces polymères sont formés de plusieurs unités ou monomères liées en chaînes lors des procédés de production. Ils peuvent être linéaires, ramassés en pelotes, avec parfois des chaînes latérales appelées embranchements ou encore exister sous forme de réseaux tridimensionnels rigides et insolubles, comme le montre la *figure 14*. Parce que l'on travaille avec des solutions, ces réseaux ne sont pas analysables par la méthode décrite dans cet article.

Les plus connus des procédés de production de polymères, la polyaddition et la polycondensation, regroupés sous le terme générique de polymérisation, sont donc des opérations qui ont pour effet de créer de longues chaînes d'atomes dont le poids augmente avec *le degré de polymérisation*, soit avec le nombre d'unités qui forment les chaînes.

Ainsi, des polymères courants, désignés par leurs initiales dans la littérature professionnelle comme le polyéthylène (PE) ou le polychlorure de vinyle (PVC), sont constitués de maillons d'éthylène ou de chlorure de vinyle répétés plusieurs fois et assemblés dans des chaînes de différentes longueurs. Ce qui est remarquable, c'est que l'on donne le nom de polyéthylène à un polymère formé aussi bien de chaînes à 1000 maillons d'éthylène que de chaînes à 10 000 maillons, la raison étant que les propriétés physico-chimiques sont quasiment indiscernables entre les grandes et les petites chaînes. En revanche, les propriétés mécaniques pourront varier d'une manière importante: très schématiquement, un produit contenant de longues chaînes d'atomes sera grosso modo rigide et dur alors qu'un produit constitué de chaînes plus courtes apparaîtra plus flexible. Ces propriétés liées à la longueur des chaînes sont dues essentiellement à des liaisons physiques secondaires appelées liaisons de Van der Waals et à des enchevêtrements des chaînes entre elles bloquant leurs mouvements et empêchant toute déformation du matériau.

Malheureusement, une longueur uniforme des chaînes de polymère est, pour des raisons techniques, extrêmement difficile à obtenir, si ce n'est en laboratoire. Il est alors courant de trouver sur le marché des plastiques industriels vendus comme PVC ou PE, mais dont la microstructure sera formée d'un mélange de chaînes de différentes longueurs. Ces longueurs sont réparties autour d'une valeur moyenne (1000 ou 10 000 maillons p.ex.) qui est en général publiée dans les notices techniques sous

Die gängigsten Verfahren zur Herstellung von Polymeren, die Polyaddition und die Polykondensation, werden im Oberbegriff der Polymerisation zusammengefasst. Die langen Atomketten, die hierbei entstehen, nehmen an Masse zu, je höher der Polymerisationsgrad ist, der nichts anderes ausdrückt als die mittlere Anzahl Glieder (Monomere) je Kette.

Die Polymere werden in der Fachliteratur mit ihren Anfangsbuchstaben des englischen Ausdrucks bezeichnet. Beispiele hierfür sind PE (Polyäthylen, englisch Polyethylene) und PVC (Polyvinylchlorid), die sich aus mehrmals wiederholten und zu Ketten unterschiedlicher Länge vereinten Äthylen- bzw. Vinylchloridgliedern zusammensetzen. Bemerkenswert ist nun aber, dass vom Namen her kein Unterschied zwischen einer Kette aus tausend Äthylengliedern und einer Kette aus zehntausend Äthylengliedern besteht: Beide werden als Polyäthylen bezeichnet. Dies ist damit zu erklären, dass sich die kurzen und die langen Ketten chemisch kaum voneinander unterscheiden. Sehr wohl unterscheiden sie sich jedoch hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften. So ist ein Polymer, das sich aus sehr langen Atomketten zusammensetzt, mehr oder weniger steif und hart, sein Gegenteil aber biegsam und weich. Diese Erscheinung beruht in erster Linie auf zwischenmolekularen Kräften, Van-der-Waals-Kräfte genannt, und auf Verwicklungen der Ketten selbst, die ihre Beweglichkeit einschränken und eine Verformung des gefertigten Werkstoffs verhindern.

Leider sind Polymerketten gleicher Länge nur im Labor zu gewinnen. So erklärt sich, dass die im Handel erhältlichen industriellen Kunststoffe wie PVC oder PE keinen einheitlichen Polymerisationsgrad aufweisen. Ihr Mittelwert, der bei tausend oder zehntausend Gliedern liegen mag, wird in den technischen Beschreibungen als molekulare Masse MW angegeben, weil jedem Glied eine bestimmte Masse entspricht. Die Verteilung der Kettenlängen oder – gleichbedeutend – der molekularen Massen ist also ein entscheidendes Kriterium, wenn es darum geht, die Beschaffenheit der Polymere und ihre kurz- oder langzeitigen mechanischen Eigenschaften wie etwa die Festigkeit, den Elastizitätsmodul, die Härte und die Dehnung zu veranschlagen.

42 Trennungsvorgang

Die Gel-Chromatographie ist eine Technik, die es erlaubt, die Moleküle der Polymere aufgrund der unterschiedlichen Molekülgrösse zu trennen. Ein anderer Name ist *Ausschlusschromatographie*, (englisch: Size Exclusion Chromatography, SEC). Das Prinzip der Gel-Chromatographie lässt sich mit dem Modell der Bootsfahrt wie folgt veranschaulichen: Das Substanzgemisch stellt auch hier eine Ansammlung von Booten verschiedener Grösse dar, die sich treiben lassen. Statt der Aare stellen wir uns aber einen Fluss mit vielen, verschieden breiten Verzweigungen vor, die schliesslich wieder in den Hauptstrom münden. Die ganz grossen Boote bleiben auf dem Hauptstrom, weil alle Seitenarme für sie zu schmal sind. Mittlere Boote können die breiteren Seitenarme passieren und werden deshalb gegenüber den ganz grossen zeitlich etwas verzögert. Die kleinsten

forme d'une masse moléculaire M_w , puisqu'à chaque élément de la chaîne correspond une masse précise.

La répartition des longueurs des chaînes ou, de manière équivalente, des masses moléculaires autour d'une valeur moyenne est donc un aspect très important pour la connaissance des caractéristiques des polymères et pour l'évaluation de leurs propriétés mécaniques à court et à long terme, telles que la résistance, le module d'élasticité, la dureté et l'allongement.

42 Chromatographie par perméabilité sur gel (GPC)

Il faut alors mettre en évidence cette distribution de masses moléculaires des polymères.

Il existe pour ce faire, parmi les diverses techniques de chromatographie, un procédé particulier qui permet de séparer les masses moléculaires différentes et qui est connu sous des noms plus ou moins descriptifs, mais tous équivalents. Ainsi, on parle de chromatographie par perméabilité sur gel (en anglais: Gel Permeation Chromatographie ou GPC) ou encore de chromatographie par exclusion de taille (SEC en anglais pour Size Exclusion Chromatographie ou Ausschusschromatographie en allemand). Le premier terme (GPC) est le plus connu et sera utilisé pour la suite de cet article.

Le principe de séparation est contenu dans les noms: en effet, le polymère va traverser (perméabilité) une colonne contenant un gel fait de particules poreuses et ressortir fractionné en ses composants de masses différentes. En d'autres termes, le polymère va être transporté en solution par la phase mobile qui va passer au travers et autour des particules poreuses du gel formant la phase fixe. Les molécules de grande taille ne traversent pas les pores mais restent avec le solvant qui contourne les particules (size exclusion) tandis que les molécules de taille inférieure vont pouvoir pénétrer dans les pores et être retardées dans leur cheminement (*fig. 15*). Ces pores ayant des dimensions comprises dans une certaine plage de grandeurs, on détectera donc au sortir de la colonne des chaînes moléculaires de masse décroissante, les fractions lourdes apparaissant en premier. On a ainsi pu, en retardant de plus en plus les molécules de tailles décroissantes, étaler dans le temps le passage des composants dans le détecteur, c'est-à-dire séparer le mélange.

L'appareillage nécessaire à l'analyse par GPC des polymères est constitué tout à fait classiquement de pompes, d'un injecteur, d'une ou de plusieurs colonnes en série et d'un détecteur. Les solvants organiques dans lesquels les polymères sont solubles permettent de s'affranchir des liaisons de Van der Waals et des enchevêtrements moléculaires. Ces mêmes solvants servent en outre de phase mobile. Les colonnes contiennent la phase fixe, un gel de fines particules poreuses, et leur choix est essentiel pour effectuer une bonne séparation: les masses moléculaires à séparer doivent être comprises entre les limites d'exclusion totale et de perméabilité totale de la colonne. On a toutefois la possibilité d'utiliser des colonnes remplies de gel à porosités différentes que l'on place en série sur le parcours de la solu-

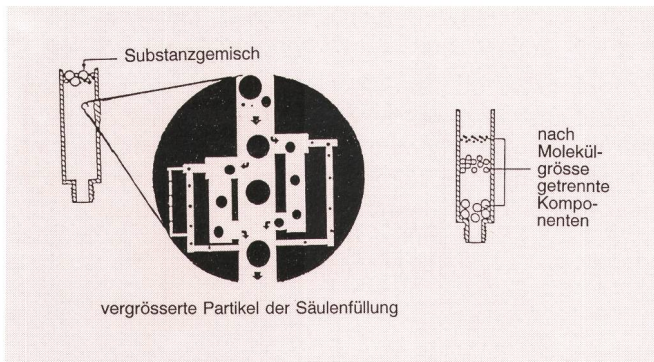


Fig. 15 Prinzip des Trennvorgangs bei der Gel-Chromatographie – Mécanisme de séparation de la chromatographie sur gel

Substanzgemisch – Mélange de substance
 Vergrösserte Partikel der Säulenfüllung – Particule agrandie du contenu de la colonne
 Nach Molekülgrösse getrennte Komponenten – Composants séparés selon la grandeur moléculaire

Boote schliesslich gelangen bis in die schmalsten Seitenarme und erleiden deshalb die grösste Verzögerung.

Beim Trennvorgang durchdringt also das in Lösung vorliegende Polymer eine Säule mit Gel aus porösen Partikeln und wird dabei in einzelne Massenfraktionen aufgetrennt. Die Trennung geschieht, indem das im Laufmittel gelöste Polymer durch die und entlang der porösen Gelpartikel (stationäre Phase) befördert wird. Während die kleineren Moleküle in die Poren (Flussseitenarme) eindringen und dadurch in ihrem Lauf gebremst werden (Fig. 15), verbleiben die grossen Moleküle im Fließmittel, das an den Partikeln vorbeifliesst (Size Exclusion).

Die Poren sind den Molekülgrössen angepasst. Aus der Gelsäule treten die Molekülketten mit abnehmender Grösse bzw. Masse aus. Die grösseren machen den Anfang, weil die Moleküle um so stärker zurückgehalten werden, je kleiner sie sind. In der Säule wird das Polymerengemisch also aufgetrennt, und im Detektor werden die einzelnen Massenfraktionen nachgewiesen.

Die Apparatur zur Gel-Chromatographie besteht aus einer Pumpe, einem Injektor, aus einer oder mehreren in Serie angeordneten Säulen und einem Detektor. Das organische Lösungsmittel, in dem das Polymerengemisch gelöst wird, bewirkt die Aufhebung der zwischenmolekularen Kräfte (Van-der-Waals-Kräfte) und der Verwicklungen der Molekülketten und dient zugleich als mobile Phase. Die Säulen enthalten als stationäre Phase ein Gel aus feinen porösen Partikeln, dessen Auswahl über die Güte der Trennung entscheidet, denn die zu trennenden molekularen Massen müssen zwischen der Totalausschlussgrenze und der Totalpermeabilitätsgrenze der Säule liegen. Es lassen sich auch Säulen mit Gel unterschiedlicher Porosität verwenden, indem man sie nacheinander anordnet. Dadurch können auch Proben, bestehend aus einem breiten Spektrum weit auseinanderliegender molekularer Massen untersucht werden.

Da die Gel-Chromatographie keine absolute Messmethode ist, müssen die Säulen zuerst geeicht werden, damit zwischen den Retentionszeiten der Moleküle und den Molekulargewichten der analysierten Probe eine Be-

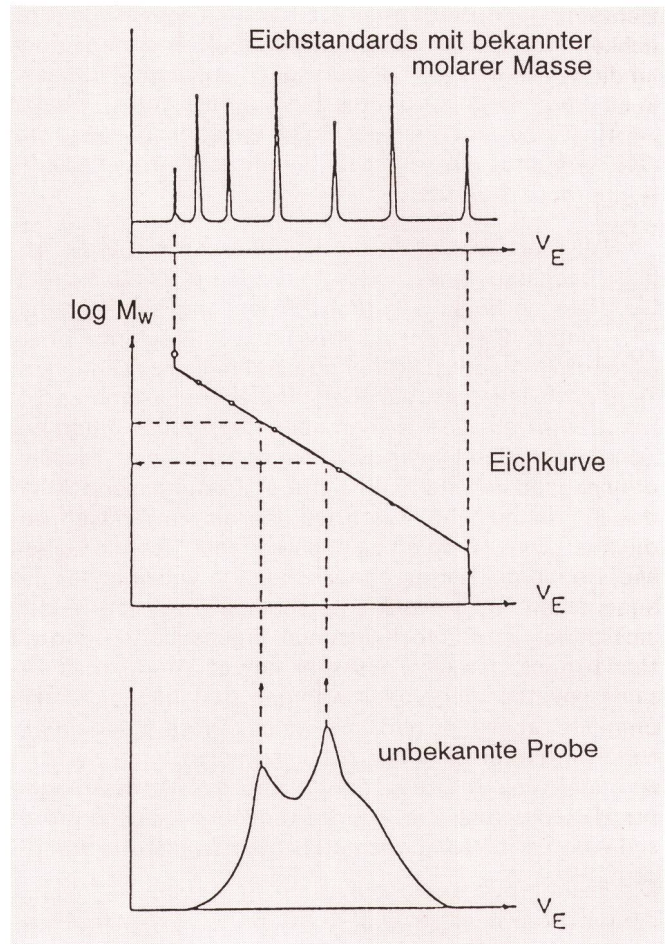


Fig. 16 Ermittlung der Molekularmassenverteilung – Courbe de calibration servant à déterminer la distribution des masses moléculaires

Eichstandards mit bekannter molarer Masse – Standards d'étalonnage avec masse moléculaire connue
 Eichkurve – Courbe d'étalonnage
 Unbekannte Probe – Echantillon inconnu

tion afin d'augmenter la séparation et pouvoir faire face à des échantillons très dispersés, constitués d'un large spectre de masses moléculaires.

La GPC n'étant pas une méthode absolue de caractérisation, on devra d'abord effectuer un étalonnage des colonnes afin de donner une relation quantitative entre le temps de rétention des molécules et le poids moléculaire de l'échantillon analysé. Il y a plusieurs manières de calibrer les colonnes, la plus courante étant d'utiliser des polymères de poids moléculaire connu, appelés standards, que l'on injecte normalement et dont on mesure très facilement les temps de rétention (fig. 16, en haut). Ces standards sont préparés en laboratoire par polymérisation contrôlée et ont un poids moléculaire unique, c'est-à-dire qu'ils sont formés de chaînes de longueurs uniformes. En revanche, les échantillons des matériaux sont constitués en général de molécules qui peuvent être distribuées autour d'un degré de polymérisation moyen. C'est pourquoi le chromatogramme montre des pics élargis (fig. 16, en bas).

Il reste encore à mettre en évidence la séparation des composants à l'aide du détecteur. Celui-ci enregistre toutes les variations intervenant dans la phase mobile et

ziehung hergestellt werden kann. Es gibt mehrere Möglichkeiten, die Säulen zu eichen. Am gebräuchlichsten ist die Verwendung von Polymeren mit bekanntem Molekulargewicht, Standards genannt, die ganz normal injiziert werden und deren Retentionszeit gemessen wird (Fig. 16 oben).

Diese Standards werden im Labor durch kontrollierte Polymerisation erzeugt und haben ein einheitliches Molekulargewicht, d.h., sie bestehen aus Ketten gleicher Länge. Demgegenüber bestehen Werkstoffproben im allgemeinen aus Molekülen, denen lediglich ein mittlerer Polymerisationsgrad zugeordnet werden kann. Das Chromatogramm zeigt deshalb breite Massensignale (Fig. 16 unten).

Zum Nachweis der Moleküle misst der Detektor die Änderung einer bestimmten physikalischen Eigenschaft der im Laufmittel vorhandenen Moleküle und übermittelt die Werte an einen Computer. Der Nachweis kann durch Messung des Brechungskoeffizienten oder durch Messung der Absorption von Ultraviolettstrahlung (UV) oder sichtbarer Strahlung (VIS) in der die Fraktionen enthaltenden Lösung stattfinden. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass das Fließmittel für die Strahlung absolut durchlässig ist und dass das Polymer im vorgegebenen Bereich absorbiert. In beiden Fällen misst der Detektor eine zur Konzentration der jeweiligen Molekülfraction proportionale Grösse. Mit Hilfe der Eichwerte lassen sich daraus die Konzentrationen berechnen.

Die Fachgruppe «Korrosionsschutz und Kunststoffe» der Abteilung «Materialtechnik und Prüfwesen» der Generaldirektion PTT verwendet ein Gel-Flüssigchromatographiegerät von Waters. Fig. 4 zeigt das für Hochleistungs-Flüssigchromatographie allgemein gültige Funktionsprinzip. Ein PC steuert das System und speichert die anfallenden Daten. Diese werden mit einer ebenfalls von der gleichen Firma entwickelten GPC-Software verarbeitet.

Die Gradienten-Pumpe erlaubt es, mehrere Lösungsmittel in einem beliebigen Verhältnis zu mischen. Das Lösungsvermögen und die Verträglichkeit zwischen Fließmittel und den Polymeren lassen sich dadurch optimal anpassen. Trotzdem wird die Trennung unter *isokratischen Bedingungen* durchgeführt, d.h., es werden konstante Trennbedingungen während der Messung aufrechterhalten. Die Durchflussmenge kann beispielsweise 1 ml/min betragen. Die Konzentration der zu analysierenden Lösung ist gering (rund 0,1 %). Die Lösung wird mit einer Spritze in die Probeschleife des Injektors befördert, der es erlaubt, ohne Unterbrechung des Flusses und ohne Druckabfall eine geringe Lösungsmenge (typischerweise 25 µl) in die mobile Phase zu transferieren. Die Lösung wird sodann zur Gel-Säule befördert, dort getrennt und mit einem UV-Detektor analysiert. Es steht ein vollständiger Satz Säulen der Marke Waters-Ultrastragel zur Verfügung, die sich vielseitig einsetzen lassen. Die Porositäten bewegen sich zwischen 0,01 und 100 µm, wobei die kleinen Säulen – «klein» bezeichnet hier die mittlere Porosität und nicht das Volumen, das bei allen Säulen gleich ist – Moleküle geringer molekularer Masse wie die der Weichmacher und Zusatzstoffe trennen, die grossen Säulen aber grössere Moleküle, wie sie in Kunststoffen von Kabelmänteln und Telefongehäusen vorkommen.

les transforme en signal électrique qui est transmis à une table traçante ou, de manière plus intéressante, à un ordinateur. La détection peut se faire soit par mesure de la variation de l'indice de réfraction, soit par mesure de l'absorption d'un rayonnement ultraviolet (UV) ou visible (VIS) par la solution contenant les fractions, la condition nécessaire étant évidemment que le solvant soit totalement transparent aux UV et aux VIS et que le polymère absorbe dans les domaines précités. Dans les deux cas, on obtient une mesure de la concentration en composants dans la fraction considérée.

L'appareillage utilisé dans le groupe Protection contre la corrosion et polymères de la Division Technique du matériel et contrôle de la Direction générale des PTT est un système de chromatographie en phase liquide équipé d'une option GPC de la maison Waters Division of Millipore AG. Le schéma de principe est décrit par la figure 4.

Ce système est piloté par un PC (NEC Powermate 386/20) et les données sont sauvegardées dans sa mémoire. Elles sont traitées avec un logiciel GPC (Maxima 825) également de Waters.

La pompe à gradient a été choisie dans le but de pouvoir mélanger plusieurs solvants de manière à résoudre les éventuels problèmes de solubilité ou de compatibilité entre solvants et polymères. On travaille toutefois avec le solvant ou le mélange choisi en mode isocratique (i.e.

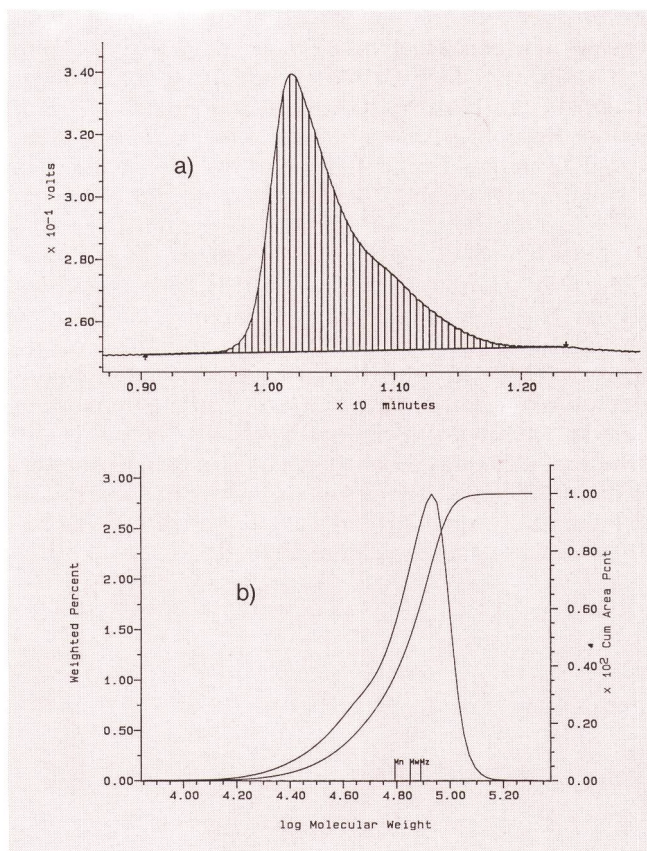


Fig. 17 Gel-Chromatogramm – Chromatogramme sur gel

Weighted Percent – Gewichtete Prozente – Pourcents pondérés
Molecular Weight – Molekulargewicht – Poids moléculaire
Cum Area Pcnt – Kumulierte Flächenprozent – Pourcents surfaciques cumulés

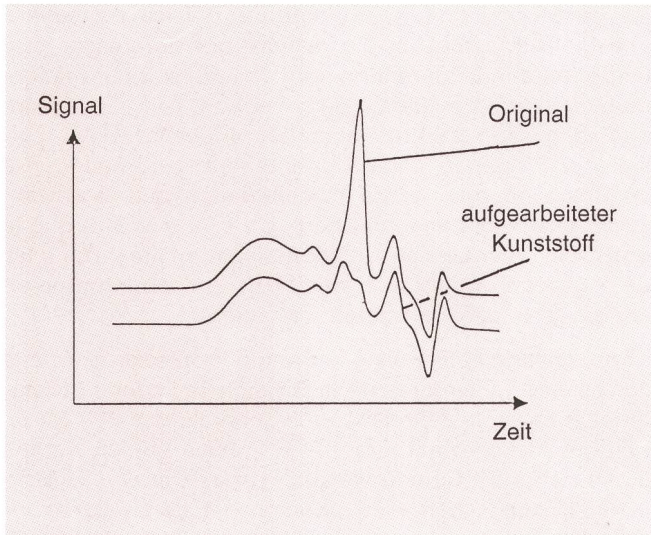


Fig. 18 Chromatogramme eines Polyesters – Chromatogrammes d'un polyester
 Aufgearbeiteter Kunststoff – Matière plastique préparée
 Zeit – Temps

Wie ein Chromatogramm aussieht, zeigt *Figur 17*. Die erhaltene Messkurve wird «in Scheiben geschnitten», die den jeweiligen Retentionszeiten zugeordnet werden (*Fig. 17a*). Mit Hilfe der Eichkurve ist es möglich, die mittlere Molekularmasse M_w und gegebenenfalls weitere Größen zu ermitteln. Die Ergebnisse dieser Operation werden schliesslich in digitaler und grafischer Form dargestellt, wie dies die Molekularmassen-Verteilungskurven in *Figur 17b* zeigen. Die UV-Strahlung, die Oxidation der Makromoleküle durch Luftwirkung und mannigfaltige andere Einflüsse können die Molekülmassen verändern und so eine Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften, ein anderes Verhalten oder eine beschleunigte Alterung der Kunststoffe zu Folge haben. In den PTT-Laboratorien wird versucht, diesen Vorgängen mit Analysen auf die Spur zu kommen, und es werden am Ausrüstungsmaterial Qualitätskontrollen vorgenommen. *Figur 18* zeigt beispielweise zwei Chromatogramme eines Polyesters (PET). Der obere Kurvenzug stellt das Chromatogramm des Originalkunststoffes und der untere jenes des mechanisch gestressten Kunststoffes dar. Die physikalischen Eigenschaften des Kunststoffes haben sich verändert, was aus der anderen Molekularmassenverteilung ersichtlich wird.

sous conditions constantes de séparation) avec un débit de 1,0 millilitre par minute par exemple. La solution à analyser, de faible concentration (environ 0,1 %) est introduite dans la boucle d'entrée de l'injecteur à l'aide d'une seringue. Cet injecteur, breveté, permet d'amener une faible quantité de solution (typiquement 25 μ l) dans la phase mobile sans interruption du flux et sans chute de pression. La solution est ensuite transportée vers la colonne de gel, séparée et analysée avec un détecteur UV. On dispose d'un jeu complet de colonnes UltrastyrageTM couvrant un domaine d'utilisation très étendu. Les particules poreuses du gel ont un diamètre de 10 microns environ et chaque colonne porte gravée à l'extérieur l'indication de sa porosité moyenne. Les porosités sont comprises entre 0,01 et 100 μ m, les «petites» colonnes (en référence à leur porosité et non pas à leurs dimensions géométriques, toujours pareilles) séparant les molécules à faible masse moléculaire comme les plastifiants ou les additifs alors que les «grandes» colonnes différencient les molécules plus grosses provenant, par exemple, des gâines de câbles, des boîtiers de téléphone ou d'autres produits plus rigides.

Un exemple de chromatogramme est représenté à la *figure 17*. Le pic obtenu lors de l'acquisition est «coupé en tranches» auxquelles correspondent des temps de rétention, ce que montre la *figure 17a*. A l'aide de la courbe de calibration, il est alors possible de calculer une masse moléculaire moyenne M_w et éventuellement d'autres paramètres. Ces résultats sont ensuite donnés sous forme numérique et sous forme graphique, de manière similaire à la *figure 17b* où l'on voit les courbes de distribution des masses moléculaires.

Le rayonnement UV, l'oxydation des macromolécules, les attaques chimiques diverses (acides, etc.) sont entre autres des facteurs influençant les masses moléculaires et qui tendent à diminuer les propriétés mécaniques, à modifier le comportement des polymères et à accélérer leur vieillissement. Des analyses de ces problèmes sont effectuées dans les laboratoires des PTT, en plus des contrôles de qualité, sur les matériels d'équipement, principalement les câbles de transmission.

La *figure 18* montre, par exemple, deux chromatogrammes d'un polyester (PET). La courbe supérieure est celle du polymère d'origine, alors que la courbe inférieure représente celle du polymère soumis à un vieillissement mécanique. Les propriétés physiques du polymère ont été modifiées, ce qui est rendu visible par la distribution différente des poids moléculaires.

Zusammenfassung *Résumé*

Chromatographie

Die Chromatographie ist eine chemische Trennungs- und Analysemethode, die zu Beginn dieses Jahrhunderts erstmals eingesetzt wurde, um Pflanzenfarbstoffe zu trennen. Die chromatographischen Methoden sind heute sehr weit entwickelt und werden in allen Bereichen der Chemie eingesetzt. Von grosser Bedeutung ist die Hochleistungs- bzw. Hochdruck-Flüssigchromatographie (engl.: High Performance bzw. High Pressure Liquid Chromatography = HPLC). Die Ionenaustausch-Chromatographie für *geladene, wassergelöste Stoffe* und die Gel- oder Ausschlusschromatographie für *die Analyse von Kunststoffen* kommen in der Abteilung Materialtechnik und Prüfwesen der Generaldirektion PTT zum Einsatz.

Chromatographie

La chromatographie, une méthode de séparation et d'analyse chimique, a été utilisée pour la première fois au début de ce siècle pour séparer des colorants végétaux. Actuellement, les méthodes de chromatographie sont très développées et l'on y recourt dans tous les domaines de la chimie. La chromatographie à haute performance ou en phase liquide sous pression (en anglais: High Performance or High Pressure Liquid Chromatography = HPLC) revêt une grande importance. La division de la technique du matériel et du contrôle de la Direction générale des PTT se sert de la chromatographie par échange d'ions pour les *substances chargées et dissoutes dans l'eau* et de la chromatographie par perméation sur gel ou par exclusion de tailles pour *l'analyse de matières synthétiques*.

Riassunto

Cromatografia

La cromatografia è un metodo chimico di separazione e di analisi, utilizzato per la prima volta all'inizio del secolo per separare i coloranti vegetali. Attualmente i metodi cromatografici hanno raggiunto un grado di perfezionamento molto avanzato e vengono impiegati in tutti i settori della chimica. Una tecnica cromatografica di rilevante importanza è la cromatografia ad alto rendimento, risp. ad alta pressione, dei liquidi (ingl.: High Performance risp. High Pressure Liquid Chromatography = HPLC). La divisione tecnica e controllo del materiale della Direzione generale delle PTT applica la cromatografia a scambio ionico, *per sostanze cariche, disciolte nell'acqua*, e la cromatografia a permeazione su gelo o per esclusione, *per l'analisi di materie sintetiche*.

Summary

Chromatography

Chromatography is a chemical separation and analysis method which was used for the first time at the beginning of this century in order to separate vegetable dyes. The chromatographic methods are very highly developed today and are used in all areas of chemistry. High Performance or High Pressure Liquid Chromatography (HPLC) is of great importance. The Ion Substitution Chromatography *for charged substances in aqueous solution* and the Gel or Elimination Chromatography *for the analysis of plastics* are being put to use in the materials technology and testing department of the PTT.