

Bestimmung der Hamaker-Konstanten von polymeren Nanopartikeln in organischen Lösungsmitteln und wässrigen Elektrolytlösungen mittels asymmetrischer Fluss Feld-Fluss Fraktionierung

Dissertation

zur Erlangung des Grades
'Doktor der Naturwissenschaften'
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz.

Sergey Noskov

geboren in Almaty, Kasachstan



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 1. Februar 2007 bis zum 30. Juni 2010 am Institut für Physikalische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz angefertigt.

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung:

„Wir wissen zu unserer Lebensgestaltung nur, daß es Mächte gibt, die den Menschen überraschend fruchtbar werden lassen. Wo aber soll man das einzig Richtige, die Wahrheit für jeden Menschen finden? Wahrheiten kann man nicht durch Beweisketten erschließen, man muß sie erproben. Wenn Apfelsinenbäume in diesem Boden und nicht in jenem gut anwurzeln und reichlich Früchte tragen, dann ist dieser Boden ihre Wahrheit. Wenn ein Glaube, eine Kultur, ein Wertmaßstab, ein Arbeitsplan im Menschen jene Erfüllung, von der wir hier sprechen, auszulösen vermögen, dann ist eben dieser Wertmaßstab, diese Kultur, dieser Arbeitsplan, dieser Glaube die Wahrheit des Menschen. Die Logik? Sie sehe zu, wie sie mit dem Leben fertig wird und von ihm Rechenschaft abzulegen vermag!“

Antoine de Saint-Exupéry, *Terre des Hommes* (Wind, Sand und Sterne)

„Es gibt keine Lösungen im Leben. Es gibt Kräfte in Bewegung: die muß man schaffen; die Lösungen folgen nach.“

Antoine de Saint-Exupéry, *Vol de Nuit* (Nachtflug)

Gott und allen Menschen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danke ich.

Kurzfassungen

Bestimmung der Hamaker-Konstanten von polymeren Nanopartikeln in organischen Lösungsmitteln und wässrigen Elektrolytlösungen mittels asymmetrischer Fluss Feld-Fluss Fraktionierung

Die zwischen allen Objekten vorhandenen Wechselwirkungen können repulsiver und attraktiver Natur sein. Bei den attraktiven Kräften kommt der Bestimmung von Dispersionskräften eine besondere Bedeutung zu, da sie in allen kolloidalen Systemen vorhanden sind und entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften und Prozesse dieser Systeme nehmen. Eine der Möglichkeiten, Theorie und Experiment zu verbinden, ist die Beschreibung der London-Van der Waals-Wechselwirkung durch die Hamaker-Konstante, welche durch Berechnungen der Wechselwirkungsenergie zwischen Objekten erhalten werden kann. Für die Beschreibung von Oberflächenphänomenen wie Adhäsion, die in Termen der totalen potentiellen Energie zwischen Partikeln und Substrat beschrieben werden, benötigt man exakt bestimmte Hamaker-Konstanten. In der vorliegenden Arbeit wurde die asymmetrische Fluss Feld-Fluss Fraktionierung in Kombination mit einem auf dem Newton-Algorithmus basierenden Iterationsverfahren zur Bestimmung der effektiven Hamaker-Konstanten verschiedener Nanopartikel sowie Polystyrolatex-Partikel in Toluol bzw. Wasser verwendet. Der Einfluss verschiedener Systemparameter und Partikeleigenschaften wurde im Rahmen der klassischen DLVO-Theorie untersucht.

Determination of Hamaker constants of polymeric nanoparticles in organic solvents and aqueous electrolyte solutions by asymmetrical flow field-flow fractionation

The existing interaction forces between all objects are either of repulsive or attractive nature. Concerning attractive interactions, the determination of dispersion forces are of special interest since they appear in all colloidal systems and have a crucial influence on the properties and processes in these systems. One possibility to link theory and experiment is the description of the London-Van der Waals forces in terms of the Hamaker constant, which leads to the challenging problem of calculating the van der Waals interaction energies between colloidal particles. Hence, an exactly determined Hamaker constant for a given material is needed when interfacial phenomena such as adhesion are discussed in terms of the total potential energy between particles and substrates. In this work, the asymmetrical flow field-flow fractionation (AF-FFF) in combination with a Newton algorithm based iteration process was used for the estimation of Hamaker constants of different nanoparticles in toluene and polystyrene latices in water. The influence of various system parameters as well as particle properties was analysed using the classic DLVO-theory.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung	1
1.1.	Einleitung	1
1.2.	Problemstellung.....	3
2.	Poly(organosiloxan)-Nanopartikel.....	4
2.1.	Einführung	4
2.2.	Partikel mit Kern-Schale- und Schale-Schale –Architektur.....	7
2.2.1.	Kern-Schale-Architektur	7
2.2.2.	Schale-Schale-Architektur	8
3.	Charakterisierungsmethoden	9
3.1.	Lichtstreuung	9
3.2.	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	16
3.3.	Größenausschlusschromatographie (GPC).....	18
3.4.	Detektoren.....	22
3.4.1.	Fluoreszenz-Detektor	22
3.4.2.	ELSD-Detektor	23
4.	Theorie.....	25
4.1.	DLVO-Theorie	25
4.1.1.	Van der Waals Wechselwirkung zwischen Atomen und Molekülen	25
4.1.2.	Retardationseffekt	28
4.1.3.	Van der Waals Wechselwirkung zwischen Makromolekülen (Lifshitz Theorie)	29
4.1.4.	Abschirmung durch Ionen in einer Elektrolytlösung.....	31
4.1.5.	Approximative Relationen zwischen Hamaker-Konstanten	31
4.1.6.	Hamaker Gleichung für die London-Van der Waals Wechselwirkung.....	32
4.1.7.	Elektrostatische Stabilisierung: Gouy-Chapman-Modell	33
4.1.8.	Elektrostatische Stabilisierung: Stern Model	36
4.1.9.	Elektrostatische Wechselwirkung zwischen Partikeln	38
4.2.	Elektrokinetisches Potential	39
4.2.1.	Grundlagen	39
4.2.2.	Bestimmung des elektrokinetischen Potentials.....	40
4.2.2.1.	Laser-Doppler-Elektrophorese.....	41

4.2.2.2.	Bestimmung des Zetapotentials von Membranen	42
4.3.	FFF-Theorie	43
4.3.1.	Grundlagen	43
4.3.2.	Die klassische FFF	46
4.3.2.1.	Retention	46
4.3.2.2.	Trennvermögen.....	52
4.3.2.3.	Die Random-Walk-Theorie.....	54
4.3.2.4.	Nichtgleichgewichtstheorie	56
4.3.2.5.	Relaxationseffekt	60
4.3.2.6.	Polydispersität der Probe.....	62
4.3.2.7.	Andere, die Bodenhöhe beeinträchtigende Faktoren	63
4.3.2.8.	Selektivität	63
4.3.3.	Die asymmetrische Fluss-FFF	66
4.3.3.1.	Injektion, Fokussierung und Relaxation.....	67
4.3.3.2.	Elution	68
4.3.3.3.	Nichtgleichgewichtstheorie für die AF-FFF	73
4.4.	Kalibrierung der AF-FFF-Anlagen	79
5.	Ergebnisse und Diskussion.....	82
5.1.	Theoretisches Modell des AF-FFF-Prozesses basierend auf der DLVO-Theorie.....	82
5.2.	Kanalhöhenbestimmung	93
5.3.	Standards zur Kalibrierung	96
5.3.1.	Poly(organosiloxan)-Partikel VKB10.....	96
5.3.2.	Poly(organosiloxan)-Partikel HKS30 mit Hohlkugel-Architektur.....	98
5.4.	Ergebnisse der Kalibrierung.....	105
5.5.	Polystyrol in Toluol	108
5.6.	Fluorescein funktionalisierte Poly(organosiloxan)-Nanokugeln FHSK30	111
5.7.	Rhodamin B funktionalisierte Poly(organosiloxan)-Nanokugeln	113
5.8.	Lineare Polymere	115
5.9.	Polystyrolatexpartikel in Wasser	118
6.	Zusammenfassung und Ausblick	122
7.	Experimenteller Teil.....	124

7.1. Chemikalien und Lösungsmittel	124
7.2. Synthesen	124
7.2.1. Vollkugel VKB10	124
7.2.2. Hohlkugel HKS30	125
7.2.3. Funktionalisierung der Kugel HKS30 mit Fluorescein	125
7.3. Geräte	126
7.4. Simulation	127
8. Literaturverzeichnis	128
9. Danksagungen	133
10. Lebenslauf.....	134
11. Anhang.....	138
11.1. Abkürzungen	138
11.2. Symbole.....	139
11.3. Programmtexte	143

1. Einleitung und Problemstellung

1.1. Einleitung

Die schnelle Entwicklung der chemischen Industrie im Laufe des letzten Jahrhunderts basiert nicht nur auf einer Verbesserung der Synthesetechniken, sondern zu einem großen Teil auch auf den enormen Weiterentwicklungen der analytischen Methoden zur Erforschung von Struktur und Eigenschaften der Substanzen. Mit modernen Methoden kann man heute ca. 5000-mal mehr Information pro Zeiteinheit als noch vor 50 Jahren erhalten. Die Entwicklung neuer Synthese-Prozesse erfordert eine genaue und detaillierte Analyse der Struktur chemischer Produkte und ein besseres Verständnis der bei den Herstellungsprozessen ablaufenden Mechanismen und mit den stetigen Fortschritten wird dieses Wissen umso wichtiger. Der Analytik hochmolekularer Verbindungen kommt dabei eine besondere ökonomische Bedeutung zu, da die Objekte der Polymerforschung in Form zahlreicher Produkte Einzug in unser alltägliches Leben gehalten haben. Der Erfolg dieser Produkte, aber auch die Notwendigkeit einer exakten Analytik gründet sich auf die Vielfalt und Besonderheiten, die nur den Objekten der Polymer-Forschung eigen ist.

Da Materialien in der realen Welt immer eine Mischung von Stoffen darstellen, die oft aus mehreren Phasen bestehen, ist die Analyse und physikalisch-chemische Beschreibung kolloidaler Systeme besonders wichtig. Der kennzeichnende Zug von Kolloiden (von griechisch *κολλα* - Kleber und *ειδος* - Art) sind die Oberflächenphänomene. Je kleiner ein einzelnes Objekt eines Systems ist (bei gleichbleibendem Gesamtvolumen), desto größer ist die Gesamtoberfläche des Systems. Die Größe der Partikel bringt eine neue Dimension in die Eigenschaften des Systems, so dass z.B. Dichte, Farbe usw. von der Dispersität des Kolloides abhängig sind. Bei der Anwendung der meistens idealisierten Gesetze der Naturwissenschaften auf Kolloide werden die Abweichungen vom Idealzustand besonders deutlich, weil kolloidale Systeme aus zwei und mehr Phasen bestehen. Daher ist man bei ihrer Beschreibung auf die Verwendung komplizierterer Theorien angewiesen. In einem System in kolloidalem Zustand befindet sich ein großer Teil der Atome und Moleküle an der Grenzfläche zwischen den Phasen. Diese Atome und Moleküle unterscheiden sich von anderen nicht nur durch ihre Position innerhalb eines Makroobjekts eines Systems, sondern auch durch ihren energetischen Zustand. Daher ruft die Entstehung einer neuen Phasengrenze eine Änderung der freien Energie des Systems hervor. Somit bestimmt die Gesamtoberfläche an Phasengrenzen auch die thermodynamischen Eigenschaften des Systems und dadurch seine Stabilität. Das System kann ohne Änderung der chemischen Zusammensetzung seine freie Energie spontan durch die Änderung der Kolloidgesamtoberfläche ändern. Die Untersuchung der

Wechselwirkungen zwischen den Phasengrenzflächen hat eine große Bedeutung für die Beschreibung nicht nur des kolloidalen Systems selbst, sondern auch der chemischen Prozesse, die zwischen den verschiedenen Phasen stattfinden.

Da Dispersionskräfte oder auch London-Van der Waals-Kräfte immer zwischen allen Objekten vorhanden sind, ist ihre Beschreibung für ein kolloidales System von großer Notwendigkeit. Dispersionskräfte werden durch die Polarisierbarkeit der wechselwirkenden Objekte bestimmt, die bei Makroobjekten durch eine Hamaker-Konstante charakterisiert wird ^[1]. Da London-Van der Waals-Kräfte aufgrund der elektromagnetischen Wechselwirkungen entstehen, hat das Medium, über das die Objekte wechselwirken, einen großen Einfluss auf die Intensität und die Reichweite der Wechselwirkung. Die Bestimmung der Hamaker-Konstante liefert Informationen über die Wechselwirkungen innerhalb des Systems Objekt-Medium-Objekt und ist somit von immenser Wichtigkeit. Zur Bestimmung von Wechselwirkungskräften gibt es verschiedenartige Methoden, die entweder auf direkten (Atomic Force Microscopy (AFM), Surface Forces Apparatus (SFA)^[2], Total Internal Reflection Microscopy (TIRM)^[2], Optical tweezers ^{[3] [4] [5] [6]}) oder indirekten (Dynamik der Aggregation der Kolloide^[2] usw.) Kraftmessungen basieren. Direkte Methoden verlangen eine teurere Technik, die zum Messen sehr niedriger Kräfte genügend sensitiv ist und erfordern oft einen erhöhten Aufwand. Zudem muss beachtet werden, dass die Abhängigkeit der Dispersionskraft vom Abstand durch die Dimension der untersuchten Objekte bestimmt wird. Beispielweise ist die London – Van der Waals Kraft zwischen einem Atom und einer Oberfläche in dritter Potenz abhängig vom Abstand. Im Vergleich dazu ist die Abhängigkeit dieser Kraft zwischen einer Hohl- bzw. Vollkugel und einer Oberfläche von zweiter bzw. erster Potenz. Diese Tatsache kann einige Störungsfaktoren in die Messungen bringen und limitiert den Anwendungsbereich einer Methode. Alle diese direkten Methoden bestimmen die Summe der wirkenden Kräfte zwischen Makroobjekten und müssen auf der Basis des modernen Wissens analysiert werden. Die Lifshitz-Theorie hat einen Weg zur Bestimmung der Hamaker-Konstante und einer allgemeinen Beschreibung des Wechselwirkungsprozesses geliefert. Vorbereitung und Reinigung der Proben für die dabei verwendete Spektrometrie und spektroskopische Ellipsometrie ist relativ aufwendig. Dabei wird die Hamaker-Konstante eines Stoffes im Vakuum bestimmt. Die Beschreibung von Wechselwirkungen in einem komplexen System, z.B. eines Partikels in einem gemischten Medium mit Elektrolyten ist mit weiterem theoretischem Aufwand verbunden. Unter Verwendung der Sedimentations-FFF wurde 2006 ^[7] erstmalig auf die Sensitivität der FFF-Methoden zur Aufspürung dieser Wechselwirkungskräfte aufmerksam gemacht. Die herrschenden Kräfte im Sedimentationsprozess der FFF sind frei einstellbar und vergleichbar mit den London – Van der Waals und den elektrostatischen Kräften. Damit bieten sich die Methoden aus der FFF-Familie als ein passendes Instrument zur Bestimmung der effektiven Hamaker-Konstante eines realen Systems von der Form Partikel-Transportmittel-Membran an.

1.2. Problemstellung

Die Eigenschaften von Kolloiden sind komplizierte Funktionen einer Reihe von Parametern, die für das Kolloid charakteristisch sind. Zur Auswertung der durch verschiedene Charakterisierungsmethoden erhaltenen Daten können die vorhandenen theoretischen Modelle, die den Einfluss dieser Parameter auf die Eigenschaften beschreiben, verwendet werden. Wie oben erwähnt, kann die AF-FFF-Methode zur quantitativen Vermessung der Wechselwirkungseffekte während des Trennungsprozesses eingesetzt werden. Ausgehend von der AF-FFF- und der DLVO-Theorie muss dazu ein theoretisches Modell erarbeitet werden, das auch die dabei angenommenen Näherungen berücksichtigt. Das Modell wird dann in einer Computer-Simulation des AF-FFF-Trennungsprozesses verwendet. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung einer auf der Simulation basierenden Fitmethode zur Analyse von experimentellen Daten. Der Einfluss verschiedener Parameter des simulierten Systems, wie z.B. Hamaker-Konstante, Oberflächenpotential, Größe der Partikel, Querfluss usw., muss überprüft werden. Die durch die Simulation erhaltenen Werte können schließlich mit experimentellen Messungen verglichen werden. Durch einen Simulationsfit der experimentellen Daten sollten sich außerdem einige noch unbekannte Parameter des Systems, die einen Einfluss auf den Elutionsprozess haben, berechnen lassen. Um möglichst genaue Fitergebnisse zu erhalten, muss die Geometrie des AF-FFF-Kanals bekannt sein, weswegen eine genaue Bestimmung der Kanalhöhe von immenser Bedeutung ist. Bei Experimenten müssen möglichst engverteilte Proben verwendet werden, damit die Größenverteilung einen minimalen Einfluss auf die Messergebnisse hat. Ein bereits gut untersuchtes System, das diese Kriterien erfüllen sollte, stellen sphärische Poly(organosiloxan)-Partikel dar. Die Partikel müssen synthetisiert, getrennt und analysiert werden. Außerdem lassen sich diese Partikel in verschiedenen Architekturen herstellen, so dass ebenfalls überprüft werden kann, ob die entwickelte Methode sensitiv für unterschiedliche Topologien ist.

2. Poly(organosiloxan)-Nanopartikel

2.1. Einführung

Polymere, die aus Silizium-Sauerstoff Netzwerken bestehen, nennen sich Polysiloxane oder Silikone. Durch Polykondensation von Alkoxysilane mit organischen Resten erhält man Poly(organosiloxane). Vier Typen von Alkoxysilanen, die sich in der Zahl der funktionellen Gruppen unterscheiden, können als Monomere verwendet werden. In Abbildung 1 sind ihre allgemeinen Strukturen und Abkürzungen dargestellt.

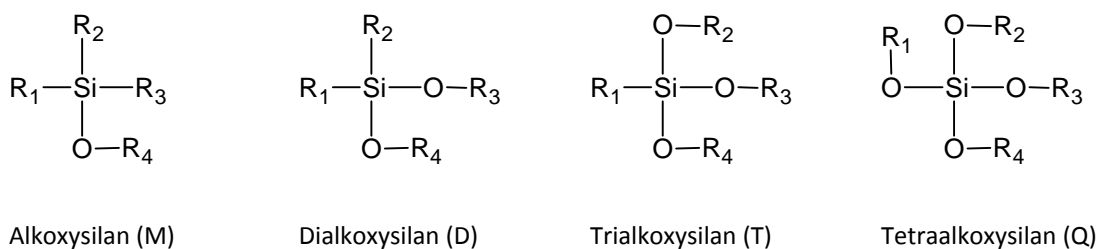


Abbildung 1. Typen von Alkoxysilanen

Tetraalkoxy- (Q) und Trialkoxy- (T) Monomere können aufgrund der Vielfalt der Verknüpfungsrichtungen dreidimensionale Netzwerke bauen. Dialkoxymonomere (D) bilden nur ketten- und ringartige Strukturen. Monoalkoxymonomere (M) bilden keine polymeren Strukturen, reagieren aber analog den Polyalkoxysilanen und werden als Endgruppen in den Polysiloxanstrukturen eingesetzt, um die noch reaktiven, während der Reaktion entstandenen Hydroxygruppen abzusättigen.

Die Polykondensation erfolgt über eine Hydrolyse bzw. Teilhydrolyse der Alkoxysilane. Dieser Prozess wird in einer wässrigen Phase entweder basisch oder sauer katalysiert durchgeführt.

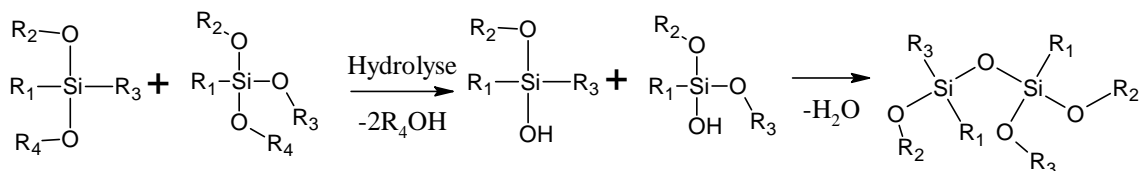


Abbildung 2. Polykondensation von Alkoxysilanen in Wasser

Bei der Synthese von Polysiloxan-Nanopartikeln ist die Verwendung eines Tensids notwendig. Das Verhältnis zwischen Tensid- und Monomermenge bestimmt die Größe der synthetisierten Poly(organosiloxan)-Partikel^[8].

Poly(organosiloxan)-Nanopartikel

Das Tensid wird je nach Reaktionstyp gewählt. Zum Beispiel wird Benzethoniumchlorid in einer basisch katalysierten und Dodecylbenzolsulfonsäure in einer sauer katalysierten Polykondensation verwendet^{[9] [10] [11] [12]}.

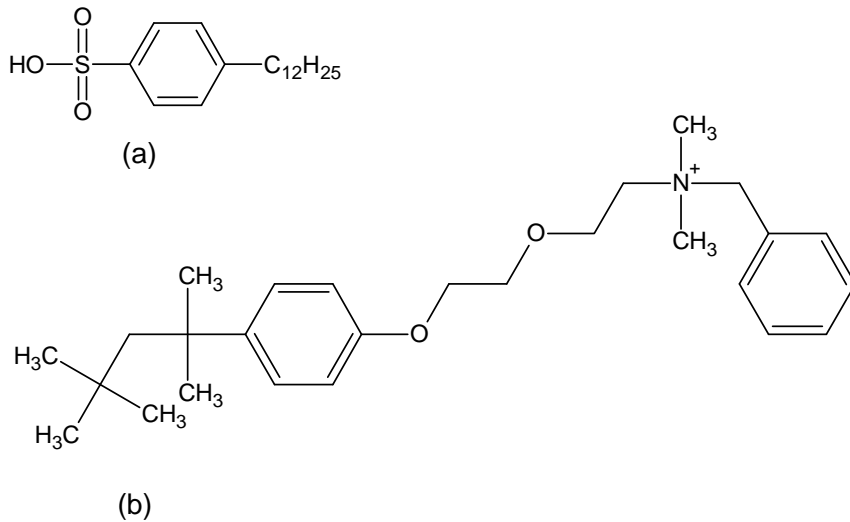


Abbildung 3. Struktur der verwendeten Tenside Dodecylbenzolsulfonsäure (a) und Benzethoniumchlorid (b)

Da während der Polykondensation freie Hydroxygruppen entstehen, führt dies dazu, dass die entstehenden Partikel sowohl im Inneren, als auch an der Oberfläche reaktiv sind und deshalb in Wechselwirkung mit der Umgebung oder anderen Partikeln treten können. So kommt es zu einer Assoziation der Partikel untereinander bei bestimmten Bedingungen, wie z.B. während eines Lösungsmittelwechsels oder es können weitere unkontrollierte Reaktionen in der Silikonstruktur stattfinden. Um dies zu vermeiden werden die freien Hydroxygruppen geendstoppt (Abbildung 4). Dabei finden Monoalkoxy- oder mit speziellen Gruppen funktionalisierte Silane, z.B. Hexamethyldisilazan (HMN) Anwendung (Abbildung 5).

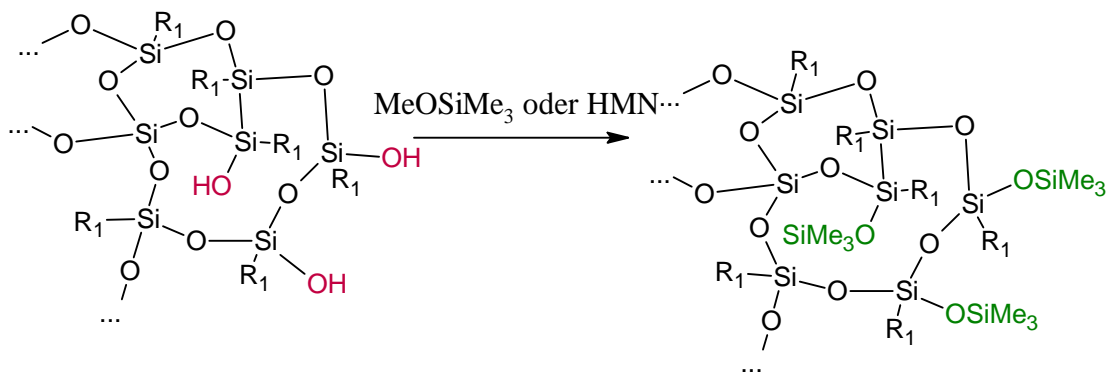


Abbildung 4. Endstoppreaktion

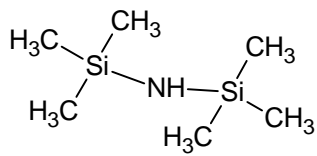


Abbildung 5. Struktur von Hexamethyldisilazan

Die nicht in der Polykondensation abreagierten Gruppen am Siliziumatom können verwendet werden, um eine Funktionalität in die Poly(organosiloxan)-Struktur einzuführen. Es können zum Beispiel Gruppen eingesetzt werden, die in weiteren Polymerisationen bzw. Copolymerisationen teilnehmen, eine bestimmte photochemische Eigenschaften haben oder in weiteren chemischen Reaktionen verwendet werden [11]. Unter Verwendung einer funktionellen Gruppe, die ionische Zentren hat oder die die Möglichkeit bietet, ein ionisches Zentrum zu bilden, werden amphiphile Poly(organosiloxane) erhalten. Die amphiphilen Polymerstrukturen enthalten geladene Zentren, die mit verschiedenen polaren Stoffen wechselwirken können, so dass sie ionische, stabile Strukturen bilden können. In Abbildung 6 ist die Quaternisierungsreaktion und Beladung der Poly(organosiloxan)-Struktur mit einem ionischem Farbstoff dargestellt.

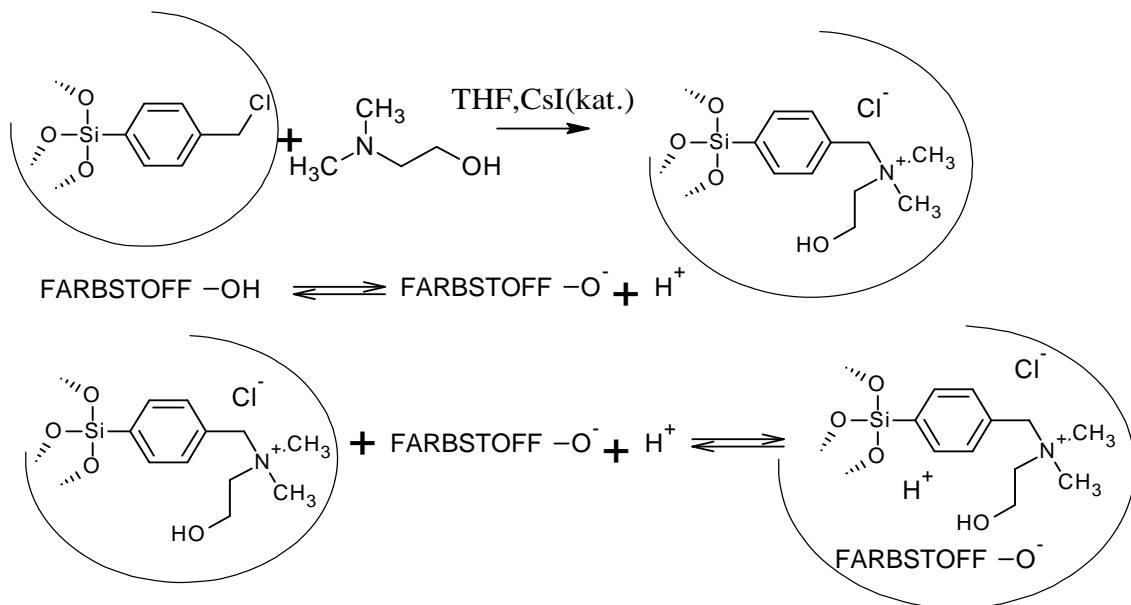


Abbildung 6. Quaternisierungsreaktion

Die in Abbildung 6 gezeigte Beladung kann beispielweise mit dem Farbstoff Calmagit durchgeführt werden [10]. Eine andere Möglichkeit, Partikel mit einem Farbstoff zu beladen, ist die kovalente Verbindung der Farbstoffgruppe mit der Struktur der Partikel. Hierbei wird in einer nukleophilen Substitutionsreaktion des Types S_N2 das Chlorid-Atom der Chlorbenzylgruppe durch ein Farbstoff-Anion ersetzt (Abbildung 7).

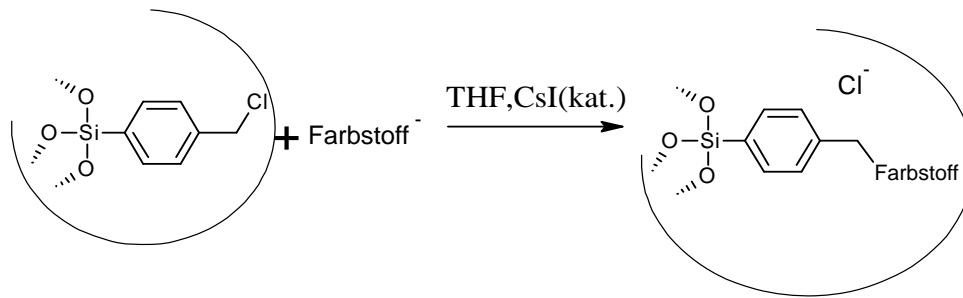


Abbildung 7. Funktionalisierung der Poly(organosiloxan)-Partikel mit Farbstoff

2.2. Partikel mit Kern-Schale- und Schale-Schale – Architektur

Da die Funktionalisierung der Partikelstruktur zu Wechselwirkungen zwischen den Partikeln führt, wird um den Kern eine neutrale Schale gebildet. Außer der Zusammensetzung sind die Synthesewege des Kernes und der Schale identisch.

2.2.1. Kern-Schale-Architektur

Der Kern wird aus einer Mischung von Chlormethylphenyltrimethoxysilan (ClBz-T), Trimethoxymethylsilan (T) und Diethoxydimethylsilan (D) durch Hydrolyse und Kondensation in wässriger, alkalischer Dispersion in Anwesenheit von Benzethoniumchlorid als Tensid synthetisiert. Die Schale um den Kern entsteht entsprechend durch Kondensation der Monomere T und D. Die auf der Oberfläche entstandenen Silanolgruppen werden danach in zwei Schritten geendstoppt, zuerst durch Reaktion mit Ethoxytrimethylsilan (M) in wässriger Dispersion und dann in Toluol mit Hexamethyldisilazan (HMN).

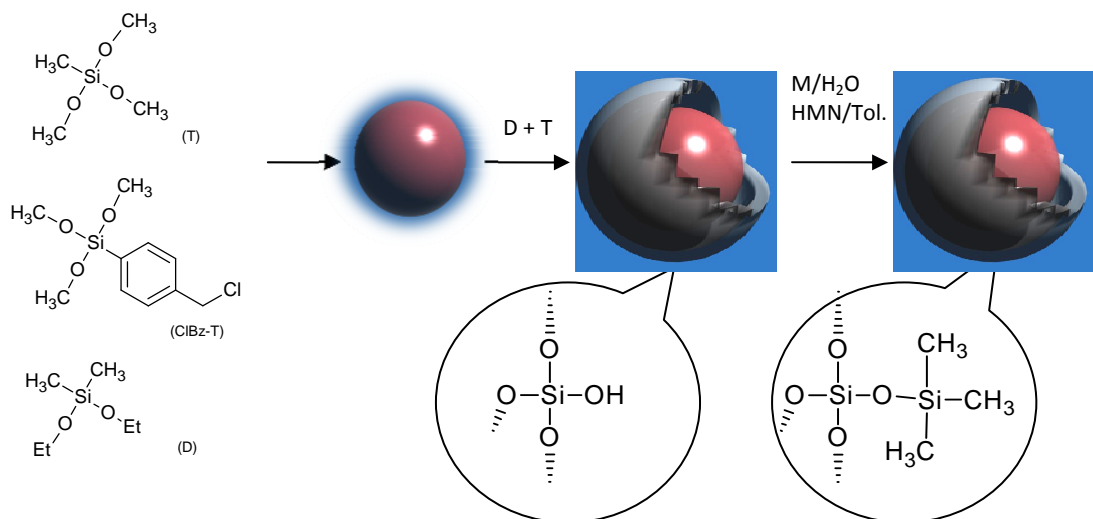


Abbildung 8. Herstellung der Poly(organosiloxan)-Partikeln mit einer Kern-Schale-Architektur

2.2.2. Schale-Schale-Architektur

Im Vergleich zu den Partikeln mit Kern-Schale-Architektur wird in diesem Fall der Kern lediglich aus dem Organosiloxan-Monomer D durch eine Polykondensation in wässriger, saurer Dispersion synthetisiert. Um eine Kondensation der danach zugegebenen Monomere für die Schale mit dem Kern zu verhindern, werden die Silanol-Gruppen durch den Zusatz von Ethoxytrimethylsilan abgesättigt. Die erste Schale um den Kern entstand entsprechend durch die Polykondensation der Monomere ClBz-T, T und D. Danach wird die zweite Schale analog aus T- und D-Monomeren aufgebaut. Die auf der Oberfläche entstandenen Silanolgruppen werden in zwei Schritten endgestoppt, zuerst durch Reaktion mit Ethoxytrimethylsilan in wässriger Dispersion und dann in Toluol.

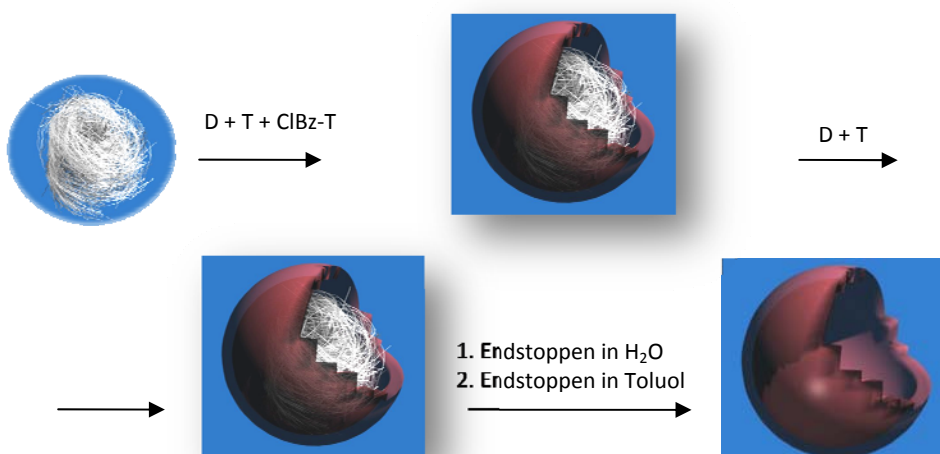
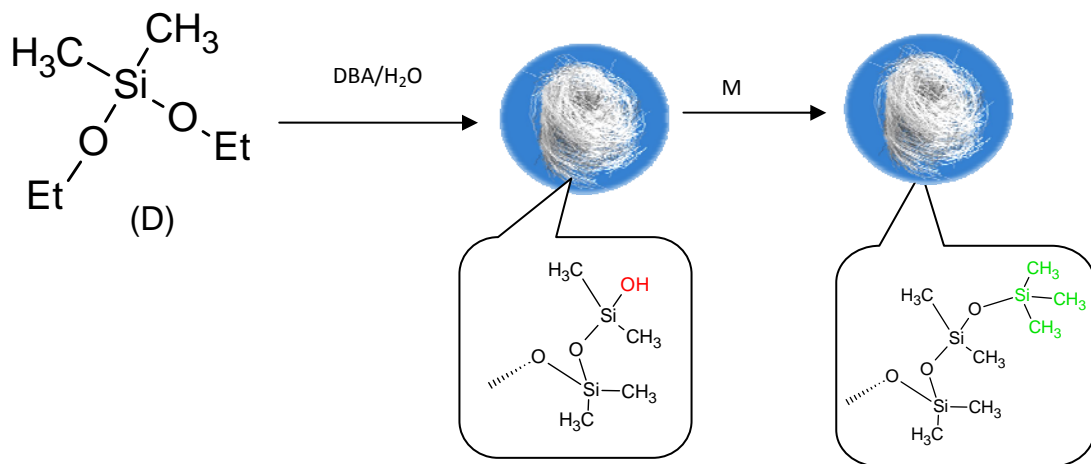


Abbildung 9. Synthese der Poly(organosiloxan)-Partikel

3. Charakterisierungsmethoden

3.1. Lichtstreuung

Ein Molekül, das unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes steht, wird polarisiert und bildet einen induzierten Dipol. Das Maß dieser Eigenschaft ist die Polarisierbarkeit.

$$u = E\alpha \quad , (3.1)$$

wobei u das Dipolmoment, E die Stärke des angelegten Feldes und α die Polarisierbarkeit des Moleküls ist. Wenn das Feld oszilliert, wird somit ein oszillierender Dipol induziert, der wiederum ein oszillierendes elektromagnetisches Feld erzeugt, also in allen Richtungen strahlt. Die Wellenlänge dieser Strahlung entspricht der Länge der induzierenden elektromagnetischen Welle. Die Lichtstreuung ist eine Charakterisierungsmethode, die auf der Analyse des durch die Probenlösung gestreuten Lichtes basiert.

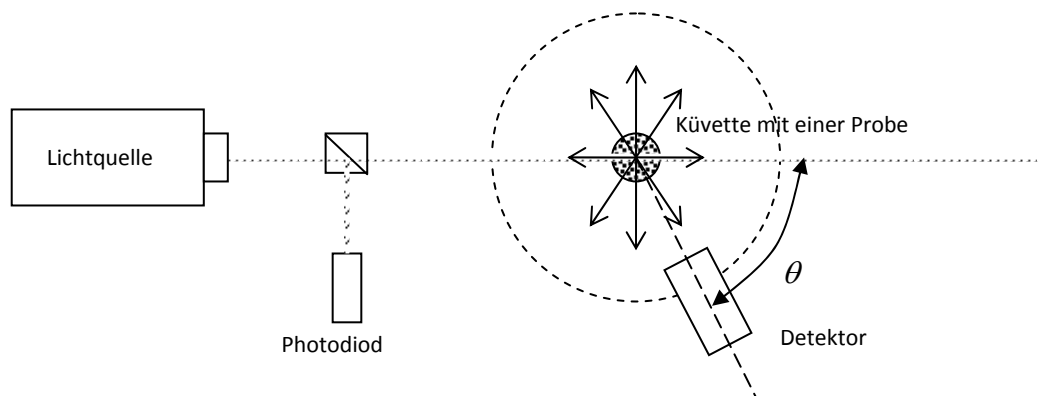


Abbildung 10. Aufbau der Anlage für die Charakterisierung von Dispersionen durch Lichtstreuung

Man unterscheidet zwischen statischer und dynamischer Lichtstreuung. In der statischen Lichtstreuung wird das Streusignal bei einem bestimmten Winkel über einen Zeitraum statistisch gemittelt. Dadurch werden das Gewichtsmittel der Molmasse M_w , das z-Mittel des Trägheits-Radius $\langle R_g^2 \rangle_z$ und der zweite Virial-Koeffizient A_2 erhalten. Der zweite Virial-Koeffizient beschreibt die thermodynamischen Eigenschaften der Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und der gelösten Substanz. In der dynamischen Lichtstreuung dagegen werden die Fluktuationen des Streusignals detektiert und mittels eines Intensitäts-Zeit-Autokorrelators bearbeitet. Daraus erhält man das z-Mittel des Diffusionskoeffizienten $\langle D \rangle_z$, aus welchem der hydrodynamische Radius $\langle R_h \rangle_z$ der Partikel berechnet werden kann.

Statische Lichtstreuung (SLS)

Das Rayleigh-Verhältnis der Intensitäten des gestreuten und nichtgestreuten Lichts ist gegeben durch:

$$R(\theta) = \frac{I r^2}{I_0} = \frac{8\pi^2}{\lambda_0^4} \sum_{k=1}^{\infty} N_k \alpha_k (1 + \cos^2 \theta) \quad , (3.2)$$

wobei $R(\theta)$ das Rayleigh Verhältnis, I die Intensität des gestreuten Lichts, I_0 die ursprüngliche Intensität des eingestrahnten Lichts, r die Distanz zwischen Detektor und Streuvolumen, λ_0 die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts, N_k die Zahl der Streuzentren und θ der Winkel zwischen Hauptstrahl und Detektorachse ist. Laut der Fluktuationstheorie von Einstein und Smoluchowski ist die dort beschriebene Schwankung der Polarisierbarkeit eine Funktion von den Dichte- und Konzentrationsfluktuationen, die aufgrund der thermischen Bewegung der Moleküle auftreten. Laut Theorie besteht das Rayleigh Verhältnis aus zwei Termen:

$$R(\theta) = \frac{4\pi^2 n_0^2 RT}{\lambda_0^4 N_A} \left(\rho \beta \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right)^2 + \frac{M_0}{\rho_0} \frac{c}{(-d\Delta\mu/dc)} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \right) \quad , (3.3)$$

wobei N_A die Avogadro-Konstante, ρ die Dichte der Lösung, ρ_0 die Dichte des Lösungsmittels, n der Brechungsindex der Lösung, n_0 der Brechungsindex des Lösungsmittels, R die universelle Gaskonstante, T die absolute Temperatur, β die isothermische Kompressibilität, M_0 die Molmasse des Lösungsmittels, c die Konzentration der gelösten Substanz, $\Delta\mu$ die Differenz chemischer Potenziale des Lösungsmittels in der Lösung und im reinen Lösungsmittel, $\frac{\partial n}{\partial c}$ die Änderung des Brechungsindex durch die Konzentrationsänderung und $\frac{\partial n}{\partial \rho}$ die Änderung des Brechungsindex durch die Dichteänderung ist. Der erste Term dieser Gleichung beschreibt den Einfluss der Dichtefluktuation, während der zweite sich auf den Einfluss der Konzentrationsfluktuation bezieht. Bei sehr verdünnten Lösungen kann angenommen werden, dass die Terme der Dichtefluktuationen der Lösung und des Lösungsmittels identisch sind. Daraus ergibt sich das Rayleigh Verhältnis für die gelöste Substanz^[13]:

$$R(\theta) = \frac{4\pi^2 n_s^2 M_0 c RT}{\lambda_0^4 N_L \rho_0 (-d\Delta\mu/dc)} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 = (I - I_s) \frac{r^2}{V_s} \quad , (3.4)$$

wobei r der Abstand zwischen dem Zentrum des Streuvolumens V_s und dem Detektor, I bzw. I_s die Streuintensität der Lösung bzw. des Lösungsmittels ist. Die

Änderung des chemischen Potentials $\Delta\mu$ ist durch den osmotischen Druck Π beschrieben:

$$-\frac{d\Delta\mu}{dc} = \frac{M_0}{\rho_0} \frac{d\Pi}{dc} \quad (3.5)$$

Das Differential des osmotischen Drucks ist gegeben durch:

$$\frac{d\Pi}{dc} = RT \left(\frac{1}{M} + \sum_{i=2}^{\infty} iA_i c^{i-1} \right) \quad (3.6)$$

wobei M die Molmasse der Substanz und A_i der i -te Virialkoeffizient ist. Durch Einsetzen der Gleichungen (3.5) und (3.6) kann die Gleichung (3.4) wie folgt umgeschrieben werden^[13]:

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \left(\frac{1}{M} + \sum_{i=2}^{\infty} iA_i c^{i-1} \right) \quad (3.7)$$

wobei $K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_L} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2$ die optische Konstante ist. Diese Gleichung gilt nur für

Partikel, deren Größe kleiner als $\lambda/20$ ist. Bei der Lichtstreuung an größeren Partikeln treten intramolekulare Interferenzen auf, welche zur Abhängigkeit der Streuintensität vom Streuwinkel führen. Um die Funktion der Streuintensität auch an den größeren Teilchen beschreiben zu können, wird der sogenannte Formfaktor $P(q)$ eingeführt^[13]:

$$P(\vec{q}) = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left\langle \exp(-i\vec{q}\vec{r}_{ij}) \right\rangle_r \quad (3.8)$$

wobei $q = |\vec{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$ der Betrag des Streuvektors, $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ die Distanz

zwischen den Streuzentren (Abbildung 11) und N die Zahl der Teilchen ist.

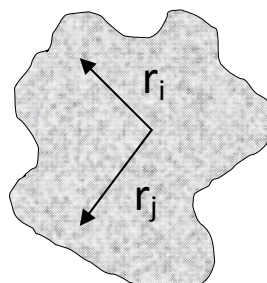


Abbildung 11. Zur Berechnung des Formfaktors

Die Abhängigkeit des Formfaktors vom Streuwinkel kann die Information über die Form der Partikel liefern. Nach Umschreibung in die Taylor-polynomiale Form erhält man:

$$P(\vec{q}) = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \left(1 + \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \frac{1}{(2k+1)!} q^{2k} r_{ij}^{2k} \right) \quad (3.9)$$

Diese Reihe kann in erster Näherung nach dem zweiten Term abgebrochen werden:

$$P(\vec{q}) = 1 - \frac{q^2}{3!N^2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N (r_{ij}^2) \quad (3.10)$$

Mit Hilfe der Definition des mittleren quadratischen Trägheitsradius $\langle R_g^2 \rangle$:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i^N \langle \vec{r}_i^2 \rangle = \frac{1}{2N^2} \sum_i^N \sum_j^N (r_{ij}^2) \quad (3.11)$$

erhält man:

$$P(q) = 1 - \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle + \dots \quad (3.12)$$

Wie bereits erwähnt, liefert die SLS im Fall einer polydispersen Probe das z-Mittel des Trägheitsradius:

$$\langle R_g^2 \rangle_z = \frac{\sum N_i M_i^2 \langle R_g^2 \rangle_i}{\sum N_i M_i^2} \quad (3.13)$$

mit N_i der Zahl der Teilchen mit der Molmasse M_i und $\langle R_g^2 \rangle_i$ dem mittleren Quadrat des Trägheitsradius der Teilchen mit der Molmasse M_i , sowie das Gewichtsmittel der Molmasse.

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (3.14)$$

wobei M_w das Gewichtsmittel der Molmasse ist. Somit lässt sich Gleichung (3.7) umschreiben:

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w P_z(q)} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots \quad (3.15)$$

Charakterisierungsmethoden

Wenn der Term $\frac{1}{3}q^2 \langle R_g^2 \rangle_z$ in $P_z(q)$ sehr klein ist und weitere Reihenterme in $P_z(q)$ vernachlässigbar sind, kann Gleichung (3.15) umformuliert werden und man erhält die sogenannte Zimm Gleichung:

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle_z \right) + 2A_2c + \dots \quad (3.16)$$

Aus der Extrapolation der experimentellen Daten von $\frac{Kc}{R(\theta)}$ als Funktion von $q^2 + kc$ gegen $c \rightarrow 0$ und $q^2 \rightarrow 0$ wird das Gewichtmittel der Molmasse berechnet. Die Steigung der Funktion in Abhängigkeit von q^2 ist $\frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle_z$ und in Abhängigkeit von c $2A_2$. Der Formfaktor großer Partikel kann direkt aus (3.8) durch Integration berechnet werden, was für Partikel verschiedener Architekturen in der Tabelle 1 dargestellt ist ^[13]:

Tabelle 1. Formfaktor und Trägheitsradius von Partikeln verschiedener Architektur ^[13]

Partikel	Formfaktorgleichung	Trägheitsradiengleichung
homogene Kugel des Radius R	$P(q) = \frac{9}{(qR)^6} (\sin(qR) - qR \cos(qR))^2$	$\langle R_g^2 \rangle_z = \frac{3}{5} R^2$
Hohlkugel des Radius R	$P(q) = \left(\frac{\sin(qR)}{qR} \right)^2$	$\langle R_g^2 \rangle_z = R^2$
dünne Scheibe des Radius R	$P(q) = \frac{2}{(qR)^2} \left(1 - \frac{1}{qR} J_1(2qR) \right)$ wobei J_1 die Bessel-Funktion erster Ordnung ist	$\langle R_g^2 \rangle_z = \frac{1}{2} R^2$
dünner Zylinder der Länge L	$P(q) = \frac{2}{qL} \int_0^{qL} \frac{\sin u}{u} du - \frac{\sin^2\left(\frac{qL}{2}\right)}{\left(\frac{qL}{2}\right)^2}$	$\langle R_g^2 \rangle_z = \frac{L^2}{12}$

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

In der DLS werden die Fluktuationen der Streuintensität, die aufgrund der Brownschen Molekularbewegung der Partikel stattfinden, mittels eines Intensitäts-Zeit-Autokorrelators korreliert. Die Autokorrelationsfunktion $g_2(\tau)$ ist definiert als^[14]:

$$g_2(\tau) = \langle I(t_0 = 0)I(t_0 + \tau) \rangle \quad , (3.17)$$

wobei $I(t)$ ein zeitabhängiges Signal und τ ein Zeitintervall ist. Daraus wird eine Korrelationsfunktion des elektrischen Feldes $g_1(t)$ ermittelt^[13]:

$$g_1(\tau) = \left(\frac{g_2(\tau) - A}{A} \right)^{1/2} \quad , (3.18)$$

wobei $A = \lim_{t \rightarrow \infty} g_2(t) = \langle I^2 \rangle$ die Basislinie darstellt. Andererseits ist die Funktion g_1 die Fourier Transformierung der van Hove Raum-Zeit Korrelationsfunktion $G(\vec{R}, t)$, die die Wahrscheinlichkeit beschreibt, dass ein Teilchen die Strecke ΔR innerhalb der Zeit t zurücklegt. Wenn die mittlere quadratische Strecke $\langle \Delta R^2 \rangle$ eine Gaußsche Verteilung hat, ist diese Funktion definiert als^[15]:

$$G(\vec{R}, t) = \left(\frac{2\pi}{3} \langle \Delta R^2(t) \rangle \right)^{-3/2} \exp \left(-\frac{3\Delta R^2}{2 \langle \Delta R^2(t) \rangle} \right) \quad (3.19)$$

Für die Fourier Transformation gilt:

$$g_1(q, \tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} G(\vec{R}, \tau) \exp(-i\vec{q}\vec{R}) d\vec{R} \quad , (3.20)$$

woraus man unter Verwendung von $\langle \Delta R^2(t) \rangle = 6Dt$ die Siegert-Gleichung erhält:

$$g_1(\tau) = \exp \left(-\frac{q^2}{6} \langle \Delta R^2(\tau) \rangle \right) = \exp(-q^2 D\tau) \quad (3.21)$$

Der gemessene Diffusionskoeffizient ist ein z-Mittel, somit erhält man durch die Stokes-Einstein Gleichung das z-Mittel des reziproken hydrodynamischen Radius.

$$R_h = \left\langle \frac{1}{R_h} \right\rangle_z^{-1} = \frac{kT}{6\pi\eta_0 \langle D \rangle_z} \quad , (3.22)$$

wobei η_0 die Viskosität des Lösungsmittels und k die Boltzmann Konstante ist. Für eine polydisperse Probe mit einer Größenverteilung P_{Rh} kann man $g_1(q, t)$ wie folgt formulieren^[13]:

$$g_1(q, \tau) = \int_0^{\infty} P(D) \exp(-q^2 D \tau) dD \quad (3.23)$$

In der Gleichung (3.23) werden exponentielle Terme mit der Polydispersität des Diffusionskoeffizienten gewichtet. Die Gleichung lässt sich in eine Form mit charakteristischen Abklingkonstanten Γ umschreiben^[16].

$$g_1(q, \tau) = \sum q(\Gamma_i) \exp(-\Gamma_i \tau) = \int_0^{\infty} q(\Gamma) \exp(-\Gamma \tau) d\Gamma \quad (3.24)$$

Die allgemeine Analyse von experimentellen Daten mit Hilfe von (3.24) ist sehr kompliziert, weil ein Partikel aufgrund der Rotation und Translation mehr als eine Abklingkonstante haben kann. Für den einfachen Fall, dass es sich bei den zu untersuchenden Partikeln um homogene harte Kugeln handelt, beziehen sich die Abklingkonstante auf die Teilchengrößenverteilung. Es gibt verschiedene Methoden der Datenanalyse anhand von Gleichung (3.24). Eine davon ist die Kumulantenanalyse. Die Methode basiert auf der Kompression der multiexponentiellen Gleichung (3.24) zu einer monoexponentiellen, deren Abklingkonstante dann zu einem Polynom expandiert wird^[16].

$$g_1(q, t) = \exp\left(\sum_{i=1}^{\infty} \frac{C_i (-\tau)^i}{i!}\right) = \exp\left(-\bar{\Gamma} \tau + \frac{\mu_2 \tau^2}{2!} - \frac{\mu_3 \tau^3}{3!} + \frac{(\mu_4 - 3\mu_2) \tau^4}{4!} - \dots\right), \quad (3.25)$$

wobei

$$\bar{\Gamma} = \int_0^{\infty} \Gamma q(\Gamma) d\Gamma \quad (3.26)$$

eine mittlere Abklingkonstante,

$$\mu_i = \int_0^{\infty} (\Gamma - \bar{\Gamma})^i q(\Gamma) d\Gamma \quad (3.27)$$

ein zentrales i -tes Moment ist. Das zweite Moment ist das Quadrat der Standardabweichung. Der dritte beschreibt das Ausmaß der Asymmetrie der Größenverteilung. Das Verhältnis (3.28) ist der Polydispersitätsindex.

$$PI = \frac{\mu_2}{\bar{\Gamma}^2} \quad (3.28)$$

Der Polydispersitätsindex beschreibt die Verteilung bezüglich der Diffusionskoeffizienten der Teilchen. Wenn diese Verteilung im Fall harter Kugeln gaußförmig ist, kann die Polydispersität des Diffusionskoeffizienten direkt aus Gleichung (3.29) berechnet werden^[17].

$$\sigma_D = \sqrt{\frac{\mu_2}{\bar{I}^2}} \quad (3.29)$$

3.2. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Bei der Bildformation in der Transmissionselektronenmikroskopie spielt die Beugung eine größere Rolle als die Absorption. Die Elektronen des Strahls werden elastisch an Atomkernen und nichtelastisch an Elektronenhüllen gestreut. Moderne TE-Mikroskope können in Vergrößerungs- und Diffraktionsmodus betrieben werden. Ein TE-Mikroskop besteht aus drei magnetischen Linsen Systemen^[18]:

- Objektiv-Linse
- Intermediat-Linse
- Projektor-Linse

Diese Linsen sind normalerweise komplexe magnetische Linsen, deren Konstruktionen eine schnelle Umschaltung zwischen Abbildungsvergrößerungs- und Diffraktionsbetriebsart ermöglichen. Abbildung 12 stellt die Elektronenstrahlengänge der jeweiligen Betriebsarten dar^[18].

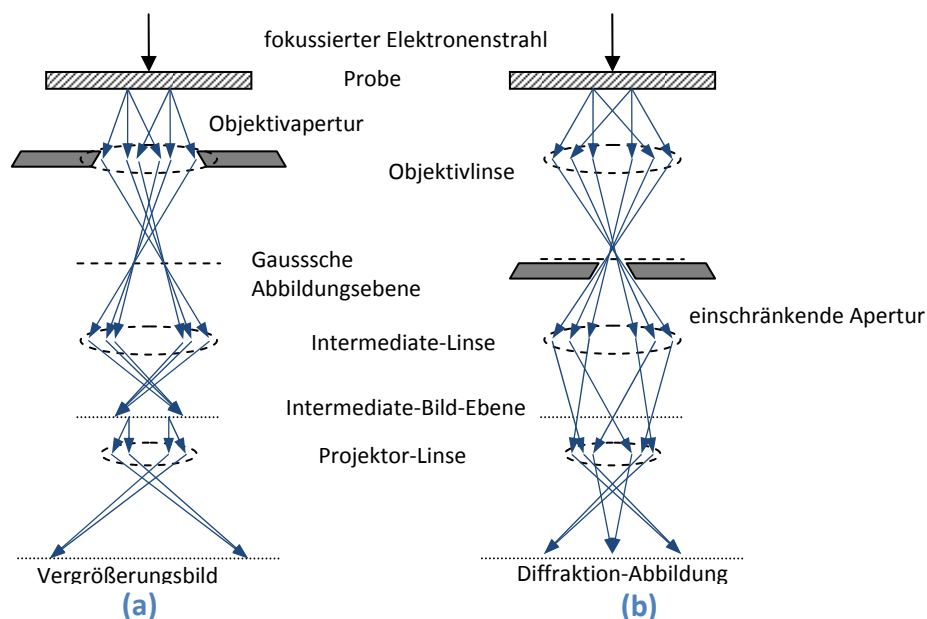


Abbildung 12. Elektronenstrahlengänge in Vergrößerungs- (a) und Diffraktions- (b) betriebsart

Als Elektronenquelle werden verschiedene erhitzte Metalloberflächen benutzt. In älteren Modellen wird ein V-förmiger Wolfram-Draht benutzt, dessen effektive Emittergröße sich auf 10 μm beläuft. Um die effektive Emittergröße zu verringern, wird ein zugespitzter V-förmiger Wolfram-Draht verwendet. Eine niedrigere Temperatur braucht ein zugespitzter LaB_6 -Singlekristall auf einem V-förmigen Tungsten-Drahts, um eine Elektronenmission mit einer engeren thermischen Energieverteilung (ca. 1 eV) von Elektronen zu starten. Durch die Verwendung von so genannten kalten Emissionskanonen („cold field emission gun“) lässt sich die thermische Energieverteilung bis zu weniger als 0,5 eV reduzieren. Dabei werden Elektronen durch Tunneling emittiert, was ein sehr starkes elektrisches Feld (ca. 10^6 V cm^{-1}) braucht. Die Effizienz von kalten Emissionskanonen ist viel größer als von einem herkömmlichen V-förmigen Tungsten-Draht. Emittierte Elektronen werden durch ein starkes elektrisches Feld zwischen Emitter und Anode beschleunigt. In der Nähe vom Emitter befindet sich eine zylindrische Elektrode („Wehnelt Zylinder“), deren Spannung sich auf ein paar hundert Volts relativ zum Emitter beläuft. Die Funktion des Wehnelt Zylinders ist die Stabilisierung des Elektronenstrahls. Dann wird der Strahl mit Hilfe eines Systems von Kondensor-Linsen und Aperturen parallel ausgerichtet. Normalerweise beträgt die Winkeldisparität weniger als 10^{-4} rad.

Vergrößerungsbetriebsart.

Der Elektronenstrahl wird durch eine Elektronenquelle produziert, durch ein Kondensor-Linsen-System ausgerichtet und durch eine Probe gestreut. Auf der Ebene der Objektiv-Linse entsteht eine Abbildung, deren Teil durch die Objektiv-Apertur selektiv abgegrenzt wird. Die abgegrenzte Abbildung wird durch die Intermediat-Linse weiter vergrößert. Da die Fokusse der Intermediat- und Objektiv-Linse aufeinander eingestellt sind, bildet sich ein Intermediat-Bild auf der Intermediat-Bild-Ebene. Dieses Bild wird dabei durch die Projektor-Linse auf einen Fluoreszenzbildschirm oder eine Detektoroberfläche eines Aufnahmegerätes fokussiert. Die Vergrößerung wird durch Intermediat- und Projektor-Linse geleistet. Dabei können Strukturen bis in Größenbereiche von 0,1-0,2 nm abgebildet werden.

Diffractionsbetriebsart.

In dieser Betriebsart wirkt die Intermediate-Linse abschwächend, so dass die fokale Länge größer wird und die fokale Ebene der Objektiv-Linse und Objekt-Ebene der Projektor-Linse koinzidieren. Dann wird die vergrößerte Diffractionsabbildung auf dem Fluoreszenzbildschirm dargestellt. Die Abgrenzung der Fläche wird durch die Intermediat-Linsenstärke bestimmt.

3.3. Größenausschlusschromatographie (GPC)

Größenausschlusschromatographie (engl. „Gel Permeation Chromatography“ auch „Size Exclusion Chromatography - SEC“) ist eine Subtechnik der Hochgeschwindigkeitsflüssigkeitschromatographie (High Performance Liquid Chromatography - HPLC), in der theoretisch keine Adsorption stattfindet und im Unterschied zur HPLC auf dem Ausschluss der Teilchengröße basiert. Eine Chromatographensäule ist mit einem porenhaltigen Gel oder Feststoff gefüllt, durch das die im Transportmittel gelöste Probe fließt. Da die Poren mit dem gleichen Transportmittel gefüllt sind, können die Teilchen der passenden Größe ebenfalls hinein diffundieren. Größere Teilchen eluieren durch die stationäre Phase, ohne das Volumen der Poren zu besetzen, so dass keine Trennung der größeren Teilchen stattfindet (Abbildung 13) und diese somit zuerst eluiert werden.

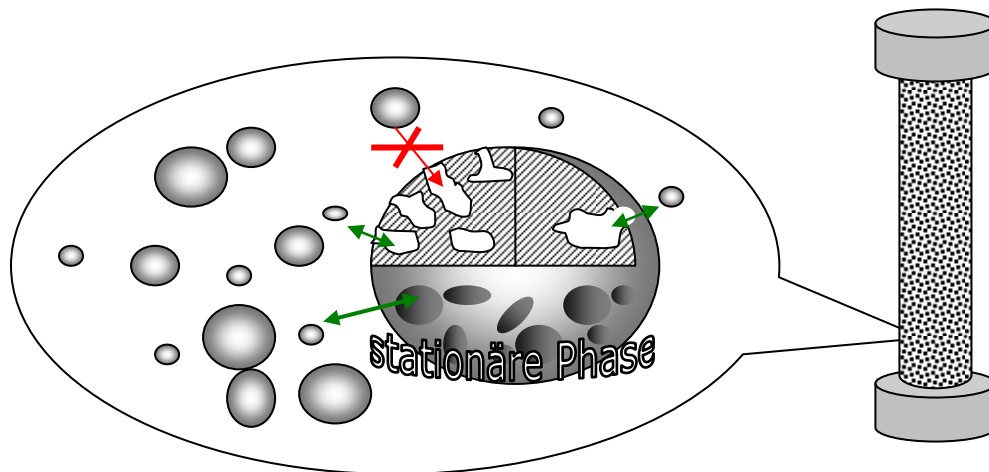


Abbildung 13. Schematische Darstellung einer SEC-Säule

Das Schema in Abbildung 14 stellt die Volumenverteilung in einer SEC-Säule dar.

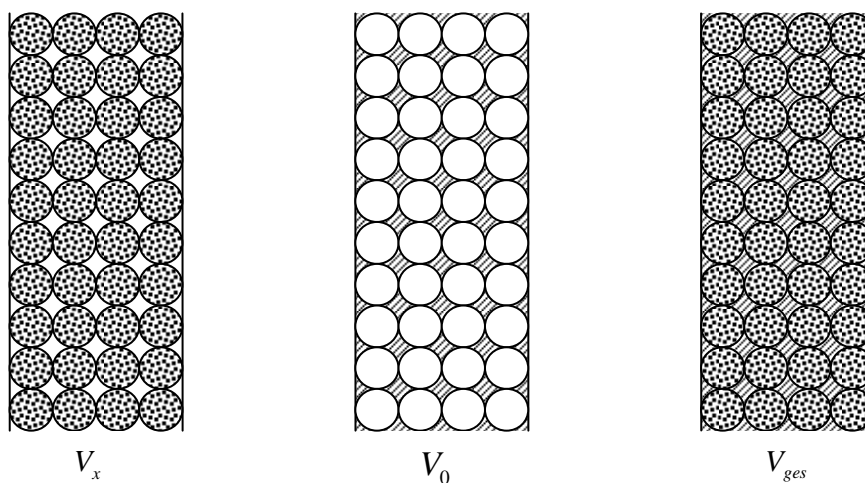


Abbildung 14. Volumenverteilung in einer SEC-Säule

Das interstitielle Volumen V_0 ist das gesamte Volumen der Säule V_{ges} ohne das Volumen der Poren und wird als obere Ausschlussgrenze V_0 bezeichnet. Das Volumen der Poren in der stationären Phase V_x bezeichnet man als untere Ausschlussgrenze. Das Elutionsvolumen einer Probe hängt nur von ihrem hydrodynamischen Volumen ab. Das heißt, dass Teilchen, die strukturell unterschiedlich sind, aber das gleiche hydrodynamische Volumen besitzen, mit der Hilfe der GPC nicht getrennt werden können, solange sie keine andere (z.B. chemische) Wechselwirkung mit der stationären Phase aufweisen. Die Triebkraft der Diffusion der Teilchen in die Poren ist ein Konzentrationsgradient, der zwischen Porenvolumen und interstitiellem Volumen entsteht. Nachdem Teilchen in eine Pore eingedrungen sind, kehrt sich der Vektor des Gradienten um, so dass Teilchen aus der Pore heraus diffundieren. Um eine Volumenänderung zu vermeiden, sollten sowohl Teilchen der Probe als auch der stationären Phase mit dem verwendeten Transportmittel im Gleichgewichtszustand sein. Für die Partikel, deren Größe über der oberen Ausschlussgrenze liegt, ist der Verteilungskoeffizient K gleich Null. Mit dem Abnehmen der Größe der Teilchen steigt der Verteilungskoeffizient bis zu einem Maximum bei der unteren Ausschlussgrenze. Die Partikel mit einer Größe zwischen den Ausschlussgrenzen haben größere oder kleinere Verzögerungen in der Säule. Ihr Elutionsvolumen V_e liegt zwischen V_0 und V_x .

$$V_e = V_0 + KV_x \quad (3.30)$$

Der scheinbare Verteilungskoeffizient K hängt von der Teilchengröße, der Porengröße, der Art der stationären Phase und des Lösungsmittels sowie von der Temperatur ab. Da die Größenausschlusschromatographie eine Relativmethode ist, wird zur Auswertung eine Kalibrierung benötigt. Der Zusammenhang zwischen Elutionsvolumen V_e und Molmasse M einer Probe wird durch folgende Gleichung beschrieben^[19].

$$\log(M) = A - BV_e \quad (3.31)$$

Dieses lineare Verhältnis liefert die Möglichkeit durch Kalibrierung eine Eichkurve zu erstellen (Abbildung 15). Durch Gleichung (3.31) kann man Molmasse M_{ob} bzw. M_u mit obere bzw. untere Ausschlussgrenze verbinden. In dem Diagramm sieht man, dass sich das Elutionsvolumen von Makromolekülen mit einer Molmasse, die nicht kleiner als M_{ob} ist, nicht mehr ändert. Moleküle, deren Molmasse zwischen M_u und M_{ob} liegt, haben verschiedene Elutionsvolumen, also verschiedene Elutionszeiten. Schließlich haben die Moleküle mit Molmassen, die kleiner als M_u sind, wiederum ein identisches Elutionsvolumen. In realen Messungen hat das Elugramm eine sigmoidale Form, deswegen wird bei der Kalibrierung ein Polynom (3.32) verwendet.

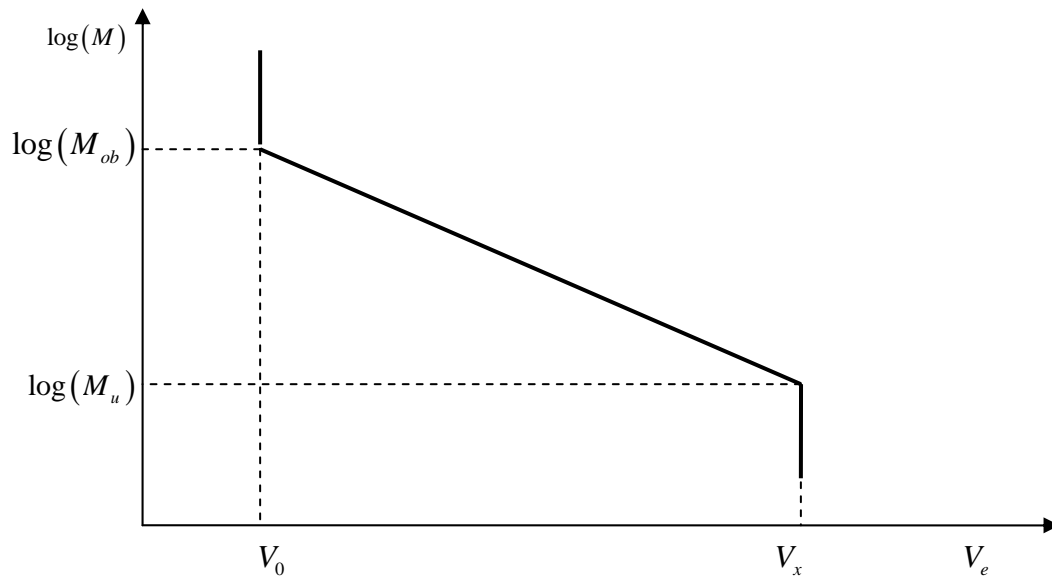


Abbildung 15. Zusammenhang zwischen der Molmasse und dem Elutionsvolumen einer Probe in der SEC (wobei M_{ob} bzw. M_u die obere bzw. untere Molmassengrenze ist)

$$\log(M) = \sum_i A_i V_e^i \quad (3.32)$$

Die Koeffizienten A_i für diese Funktion werden durch die Kalibrierung mit mehreren Standardpolymeren erhalten, deren Zahl die Genauigkeit der Eichkurve bestimmt. Gleichung (3.31) kann man in eine andere Form umschreiben:

$$V_e = C_1 - C_2 \log M \quad (3.33)$$

Der Koeffizient C_2 kann aus der Kalibrierung berechnet werden:

$$C_2 = \frac{V_{e,2} - V_{e,1}}{\log(M_1/M_2)} \quad (3.34)$$

wobei $V_{e,1}$ bzw. $V_{e,2}$ und M_1 bzw. M_2 das Elutionsvolumen und die Molmasse des ersten bzw. zweiten Standards sind. Die Selektivität der SEC ist wie folgt definiert:

$$S_M = \left| \frac{d(\log V_e)}{d(\log M)} \right| \quad (3.35)$$

wobei V_e das Elutionsvolumen und M die Molmasse ist. Vergleicht man diese zwei Gleichungen, kann der Parameter C_2 als der Selektivitätsfaktor betrachtet und zur Charakterisierung der Säule verwendet werden. Wie in jeder Chromatographiemethode spielt auch in der GPC die Bandenverbreiterung, die durch axiale Diffusion verursacht wird, eine Rolle. Die Höhe des theoretischen Bodens ist ein

Parameter, der das Trennvermögen einer Chromatographiemethode charakterisiert und wie folgt definiert ist:

$$H = \frac{\sigma^2}{Z} \quad , (3.36)$$

wobei σ^2 die Varianz und Z das erste Moment der mittleren Dislokation des Konzentrationsprofils ist. Durch die Bodenhöhe H kann die Bodenzahl N definiert werden.

$$N = \frac{Z}{H} \quad (3.37)$$

Die mittlere Dislokation für ein Gaußsches GPC-Profil ist sein Elutionsvolumen V_e . Die Zahl der theoretischen Böden ist durch Gleichung (3.38) definiert.

$$N = \left(\frac{V_{e,\max}}{\sigma} \right)^2 \quad , (3.38)$$

wobei σ die Standardabweichung des Peaks und $V_{e,\max}$ das Elutionsvolumen des Peakmaximums ist. Für ein Gaußsches Profil gilt auch:

$$\sigma = \frac{b}{4} \quad , (3.39)$$

wobei b die Distanz zwischen den Schnittpunkten der Tangenten und der Basislinie (Abbildung 16) ist^[19].

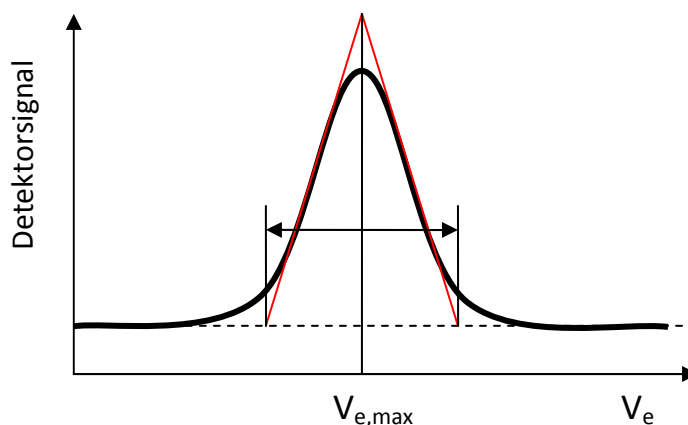


Abbildung 16. Schematische Darstellung zur Bestimmung der Standardabweichung eines Peaks

Da eine makromolekulare Probe normalerweise eine eigene Verteilung hat, wird ein niedermolekularer Stoff zur Erstellung des Charakterisierungsprofils gemessen.

3.4. Detektoren.

3.4.1. Fluoreszenz-Detektor

Das Prinzip stützt sich auf der Detektion der Fluoreszenz von Substanzen, die durch eine Zelle mit einem Lösungsmittel fließen. Lumineszenz ist ein Prozess der elektromagnetischen Emission durch eine Substanz, die sich in einem elektronisch angeregten Zustand befindet. Fluoreszenz ist eine Form der Lumineszenz, wobei die Emission von einem angeregten Singulettzustand ausgeht. Im Unterschied zu Phosphoreszenz tritt die Emission bei einem Fluoreszenzprozess nahezu ohne Verzögerung (Lebensdauer etwa 10^{-8} s) auf. Die Übergänge von Elektronen sind beispielweise in dem Jablonski Diagramm (Abbildung 17) dargestellt^[20].

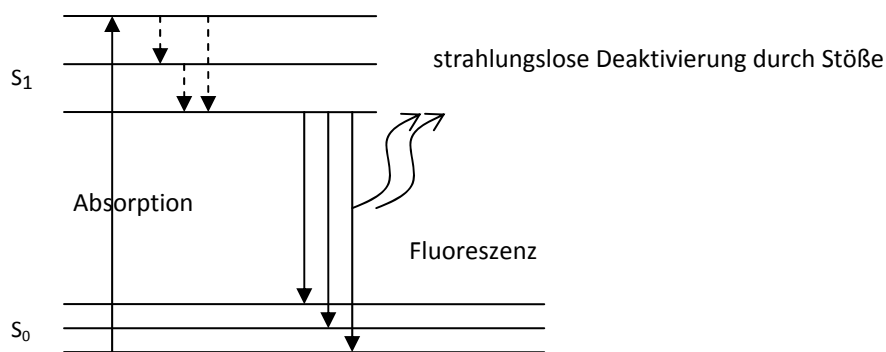


Abbildung 17. Jablonski Diagramm (Absorption und Fluoreszenz)

Nach der Anregung gibt das Molekül seine Energie durch Stöße mit anderen Molekülen an diese ab. Die Energie im angeregten Zustand nimmt bis zu seinem Schwingungsgrundzustand ab, wo das Molekül lange genug bleibt, um die verbleibende Restenergie durch spontane Emission abzugeben. Da ein Teil der absorbierten Energie in Form von Wärme abgesetzt wird, ist die Wellenlänge der Fluoreszenz größer als die der Absorption^[21]. Eine Struktur, die Fluoreszenzeigenschaften besitzt, nennt sich Fluorophor oder Fluorogen. Eine der wichtigsten Charakteristika der Fluorophoren ist die Quantenausbeute, die der Quotient aus der Zahl an emittierten zu absorbierten Photonen ist. Die Intensität der Fluoreszenz kann durch verschiedene Prozesse reduziert werden, man spricht dabei von dem sogenannten Quenching. Die Anwesenheit von beispielsweise Sauerstoff, Halogenen, Aminen oder elektronenarmen Molekülen führt zu einem Quenching durch Kollision. Darüber hinaus kann das emittierte Licht reabsorbiert werden. Die Quantenausbeute eines Fluorophors wird durch den Vergleich mit einem Standard bestimmt. Die Quantenausbeute einer Probe wird durch folgende Gleichung berechnet^[22].

$$Q = Q_{st} \frac{I}{I_{st}} \frac{n^2}{n_{st}^2} \quad ,(3.40)$$

wobei Q bzw. Q_{st} die Quantenausbeute, I bzw. I_{st} die Steigung der Funktion des Integrals des Fluoreszenzsignals in Abhängigkeit von der optischen Dichte und n bzw. n_{st} der Brechungsindex des Lösungsmittels der Probe bzw. des Standards ist. Bei der Fluoreszenzmessung eines Stoffes kann sowohl das anregende als auch das emittierte Licht absorbiert werden, was als Filtereffekt bezeichnet wird (Abbildung 18). Um den Filtereffekt zu minimieren, verwendet man Lösungen mit optischen Dichten kleiner als 0,1^[20]. Wenn dies nicht möglich ist, z.B. die Intensität der Fluoreszenz bei dieser optischen Dichte für die Messung nicht ausreichend ist, kann der Wert der Fluoreszenzintensität durch folgende Gleichung angemessen korrigiert werden.

$$F_{korr.} = F_{ex} e^{\left(\frac{A_{anr} + A_{em}}{2}\right)} \quad ,(3.41)$$

wobei F_{korr} bzw. F_{ex} die korrigierte bzw. experimentelle Fluoreszenzintensität und A_{anr} bzw. A_{em} die optische Dichte der Lösung bei der Anregungsfrequenz bzw. der Emissionsfrequenz ist.

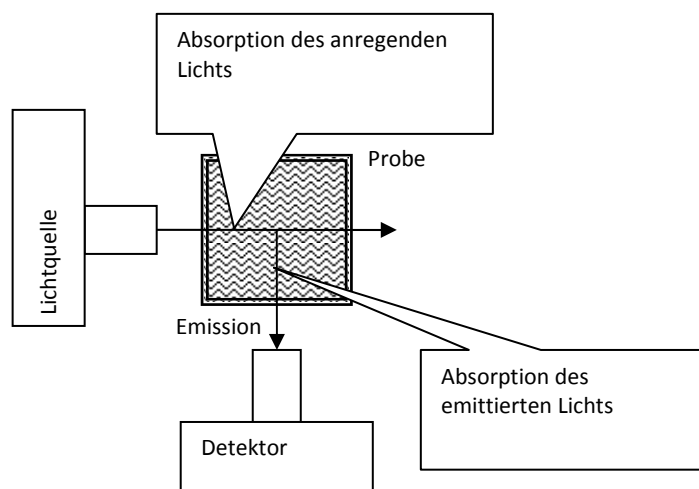


Abbildung 18. Prozess der Fluoreszenzdetektion

3.4.2. ELSD-Detektor

In einem ELSD-Detektor wird der Eluent mittels Stickstoffs vernebelt. Das entstandene Aerosol wird durch ein erhitztes Driftrohr transportiert, wo flüchtige Komponenten und Lösungsmittel verdampft werden. Die verbliebenen Festkomponenten in einer Teilchenform werden durch eine Detektionszelle transportiert, in der die Intensität des von den Partikeln gestreuten Lichts mit Hilfe

einer Fotodiode oder eines Fotomultipliers detektiert und als Spannungssignal generiert wird.

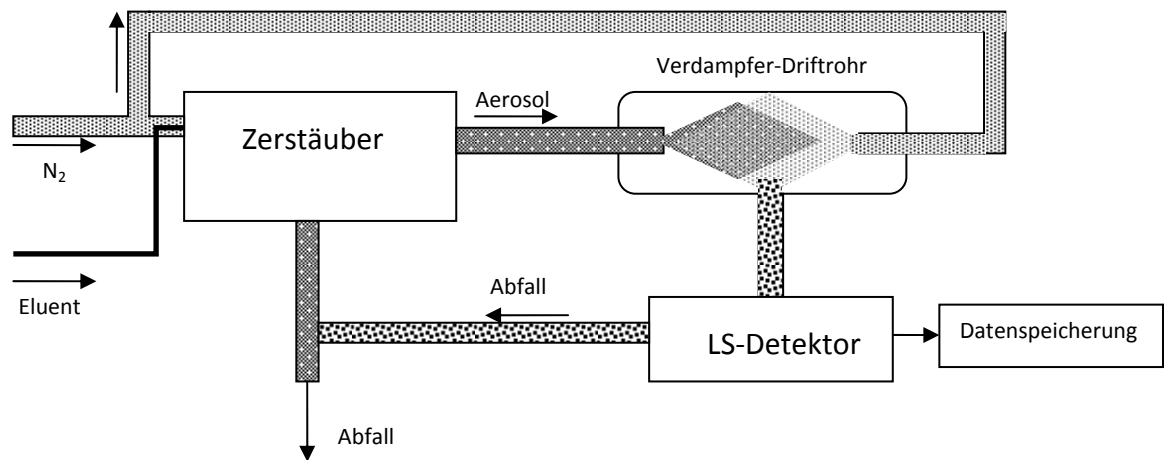


Abbildung 19. Aufbau eines ELS-Detektors

Die Intensität des Signals ist nicht linear und kann durch Gleichung (3.42) beschrieben werden^[23].

$$I_{ELSD} = \alpha M^\beta \quad , (3.42)$$

wobei I_{ELSD} die Intensität des Signals und α und β Konstanten sind, die experimentell bestimmt werden. Der in der Literatur^[23] angegebene, experimentell für eine Reihe von Stoffen bestimmte Wert des Koeffizienten α bzw. β liegt zwischen 6,09 und 6,80 bzw. 1,36 und 2,26.

4. Theorie

4.1. DLVO-Theorie

Die Wechselwirkung zwischen Partikeln in einer Lösung ist sehr kompliziert und heutige Theorien können beobachtete Phänomene nur zum Teil erklären. Nichtsdestoweniger stellt die in den 40.-50. Jahren des 20. Jahrhunderts von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek entwickelte Theorie der Stabilität von Kolloiden (DLVO-Theorie) Mechanismen dar, die die Stabilisierung zurzeit am besten beschreiben.

Man kann drei Stabilisierungsmechanismen nennen^[24]:

- die elektrostatische Stabilisierung
- die sterische Stabilisierung
- die Verarmungsstabilisierung

Die elektrostatische Stabilisierung erfolgt durch Ladungen an der Oberfläche der Teilchen oder im Grenzbereich zwischen Teilchen und Lösungsmittel. Dabei bilden die Gegenionen eine diffuse Ionenschicht um die Teilchen. Die elektrostatische Abstoßung der Ladungen stabilisiert die Dispersion. Normalerweise gibt es eine attraktive Kraft zwischen den Teilchen, die destabilisierend wirkt, so dass Dispersionen oder Emulsionen unter bestimmten Bedingungen instabil werden. Dies können beispielsweise attraktive Van der Waals Kräfte sein. Die sterische Stabilisierung wird durch an der Oberfläche der Teilchen adsorbierte oder kovalent verbundene Makromoleküle gewährleistet. Dabei muss das Lösungsmittel bezüglich der Oberflächenmoleküle gut sein. Gelöste Polymere destabilisieren normalerweise eine Dispersion durch Verarmungseffekte, die aber bei höheren Konzentrationen des Polymers wieder zur Stabilisierung führen.

4.1.1. Van der Waals Wechselwirkung zwischen Atomen und Molekülen

Dispersionskräfte sind zwischen Objekten immer vorhandene Kräfte, die aufgrund der Fluktuationen oder der Polarisation der Ladungsverteilung in den wechselwirkenden Objekten entstehen^[25]. Alle Atome und Moleküle sind polarisierbar. Die Größe eines induzierten Dipolmoments u_{ind} ist proportional zu der Polarisierbarkeit α und dem angelegten elektrischen Feld E ^[2].

$$u_{ind} = \alpha E \quad (4.1)$$

Die Polarisierbarkeit polarer Moleküle ist richtungsspezifisch, weil sie durch den Effekt des Felds auf die nach Boltzman mittlere Ausrichtung rotierender Dipole (der über die Zeit gemittelte Wert ist Null) verstärkt wird. Die gesamte Polarisierbarkeit von polaren Molekülen kann durch die Debye-Langevin-Gleichung ausgedrückt werden.

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{u_{perm}^2}{3kT} \quad , (4.2)$$

wobei α_0 die Polarisierbarkeit in unpolarem Zustand und u_{perm} das permanente Dipolmoment ist. Aus den in Tabelle 2 angegebenen Energiegleichungen von verschiedenen Wechselwirkungen sieht man, dass die Ordnung der Abstandabhängigkeit von der Natur der Kräfte abhängig ist^[2].

Tabelle 2. Energien der Wechselwirkungen verschiedener Typen,

Objekttypen	Wechselwirkungsenergie
Dipol – Dipol (fixiert)	$-u_1 u_2 (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi) / 4\pi \epsilon_0 r^3$
Dipol – Dipol (freie Rotation)	$-(u_1 u_2)^2 / 48\pi^2 \epsilon_0^2 r^6$ (Keesom-Energie)
Ladung – nicht polar	$-q^2 \alpha / 32\pi^2 \epsilon_0^2 r^4$
Dipol – nicht polar (fixiert)	$-u^2 \alpha (1 + 3 \cos^2 \theta) / 32\pi^2 \epsilon_0^2 r^6$
Dipol – nicht polar (freie Rotation)	$-u^2 \alpha / (4\pi \epsilon_0)^2 r^6$ (Debye-Energie)
nicht polar – nicht polar	$-3h\nu \alpha_0^2 / 64 (\pi \epsilon_0)^2 r^6$ (London-Dispersionsenergie)

wobei u das Dipolmoment, θ der Winkel zwischen dem Vektor eines Dipolmoments und der Wechselwirkungsachse, ϕ der Winkel zwischen Vektoren der wechselwirkenden Dipole, q die Ladungsmenge, α die Polarisierbarkeit, ν die Absorptionsfrequenz der Ionisierung und ϵ_0 die dielektrische Konstante des Vakuums ist.

Die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen wurde von London 1930 mit Hilfe der quantenmechanischen Störungstheorie beschrieben (Gleichung (4.3))^[2].

$$w(r) = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_{01}\alpha_{02}h\nu_1\nu_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6 (\nu_1 + \nu_2)} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_{01}\alpha_{02}hI_1I_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6 (I_1 + I_2)} \quad ,(4.3)$$

wobei I_i das erste Ionisationspotential des i -ten Atoms ist. Die London-Theorie basiert auf der Annahme, dass Atome und Moleküle nur ein erstes Ionisationspotential besitzen und kann die Wechselwirkung in einer Lösung nicht beschreiben. Die generelle Theorie von Van der Waals Kräften (McLachlan, 1963) berücksichtigt Induktion, Ausrichtung und Dispersionskräfte und kann die Wechselwirkung in einem Lösungsmittel durch Gleichung (4.4) beschreiben [2].

$$w(r) = -\frac{6kT}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \left(\frac{\alpha_1(iv_0)\alpha_2(iv_0)}{2\epsilon_3^2(iv_0)} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha_1(iv_n)\alpha_2(iv_n)}{\epsilon_3^2(iv_n)} \right) \quad ,(4.4)$$

wobei iv_n die imaginäre Frequenz ($\nu_n = 2\pi kTn/h$) ist. Wenn ein Molekül nur eine Ionisationsfrequenz ν_I besitzt, beschreibt Gleichung (4.5) ihre elektronische Polarisierbarkeit bei einer realen Frequenz ν [2].

$$\alpha(\nu) = \frac{\alpha_0}{1 - (\nu/\nu_I)^2} \quad (4.5)$$

Die gesamte Polarisierbarkeit eines Molekül $\alpha(iv_n)$ im Raum kann durch Gleichung (4.6) formuliert werden.

$$\alpha(iv_n) = \frac{u^2}{3kT(1 + \nu_n/\nu_{rot})} + \frac{\alpha_0}{1 + (\nu_n/\nu_I)^2} \quad ,(4.6)$$

wobei ν_{rot} die mittlere Rotations-Relaxationsfrequenz des Moleküls ist. Unter der Annahme, dass die diskreten Frequenzen sehr nah beieinander liegen, kann man die Summe in Gleichung (4.4) durch ein Integral über n bzw. ν (mit Hilfe von Gleichung (4.7)) ersetzen.

$$dn = \frac{h}{2\pi kT} d\nu \quad (4.7)$$

$$w(r)_{\nu>0} = -\frac{3h}{(4\pi\epsilon_0)^2 \pi r^6} \int_{\nu_1}^{\infty} \alpha_1(i\nu)\alpha_2(i\nu) d\nu \quad (4.8)$$

oder in Termen der Dielektrizitätskonstanten kann man Gleichung (4.8) in Gleichung (4.9) umschreiben:

$$w(r)_{\nu>0} = -\frac{3ha_1^3 a_2^3}{\pi r^6} \int_0^{\infty} \left(\frac{\epsilon_1(i\nu) - \epsilon_3(i\nu)}{\epsilon_1(i\nu) + \epsilon_3(i\nu)} \right) \left(\frac{\epsilon_2(i\nu) - \epsilon_3(i\nu)}{\epsilon_2(i\nu) + \epsilon_3(i\nu)} \right) d\nu \quad ,(4.9)$$

wobei a_i der Radius des i -ten Moleküls ist. Da vollständige Absorptionsspektren der meisten Stoffe nicht vorhanden sind, kann man andere bekannte makroskopische Eigenschaften einsetzen. Die dielektrische Permeabilität kann für ein dielektrisches Medium mit einem Absorptionsmaximum durch (4.10) ausgedrückt werden^[2].

$$\varepsilon(i\nu) = 1 + \frac{\varepsilon - n^2}{1 + \nu/\nu_{rot}} + \frac{n^2 - 1}{1 + (\nu/\nu_e)^2} \quad , (4.10)$$

$$\varepsilon = \varepsilon(0)$$

wobei n der Brechungsindex, ν_e die Frequenz des Absorptionsmaximums ist. Da in erster Näherung $\nu_1 \gg \nu_{rot}$ und $\nu_e \gg \nu_{vis}$ gilt (ν_{vis} ist die Frequenz visuellen Bereiches), kann man annehmen:

$$n \approx \sqrt{\varepsilon(i\nu_{vis})} \quad (4.11)$$

Aus den Gleichungen (4.9) und (4.11) erhält man nach der Integration, unter der Annahme, dass alle drei Medien die gleiche Frequenz ν_e haben^[2]:

$$w(r)_{\nu > 0} = - \frac{\sqrt{3} h \nu_e \alpha_1^3 \alpha_2^3 (n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{2r^6 \left(\sqrt{n_2^2 + 2n_3^2} (n_1^2 + 2n_3^2) + (n_2^2 + 2n_3^2) \sqrt{n_1^2 + 2n_3^2} \right)} \quad (4.12)$$

Die Wechselwirkung zwischen Molekülen oder kleinen Teilchen in einem Medium (z.B. Lösungsmittel) unterscheidet sich wesentlich von der Wechselwirkung im Vakuum oder einem Gas.

4.1.2. Retardationseffekt

Wenn zwei Atome sich in einer gewissen Distanz voneinander befinden, benötigt das elektrische Feld eine bestimmte Zeit, um von einem Atom zum anderen und wieder zurückzukommen. Diese Zeit ist normalerweise mit der Fluktuationsperiode des Dipols selbst vergleichbar, was zu dem sogenannten Retardationseffekt führt^[2]. Dieser Effekt tritt dadurch in Erscheinung, dass bei einer bestimmten Entfernung die Abnahme der Wechselwirkungsenergie nicht mehr zu r^{-6} , sondern zu r^{-7} proportional ist. Je kleiner die Lichtgeschwindigkeit in einem Medium bei umso niedrigeren Abständen tritt der Retardationseffekt auf.

4.1.3. Van der Waals Wechselwirkung zwischen Makromolekülen (Lifshitz Theorie)

Man kann die Van der Waals-Wechselwirkungsenergie $E_{vdw}(r)$ zwischen Atomen in der Form schreiben

$$E_{vdw}(r) = -\frac{C}{r^6} \quad ,(4.13)$$

wobei C eine Konstante und r der Abstand ist. Bei makroskopischen Objekten kann man annehmen, dass die Wechselwirkungsenergien zwischen allen Atomen der wechselwirkenden Objekten über das Volumen integriert werden können. Dabei wird die konventionelle Hamaker-Konstante A benutzt, die wie folgt definiert ist:

$$A = \pi^2 C \rho_1 \rho_2 \quad ,(4.14)$$

wobei ρ die Dichte als die Zahl von Atomen pro Volumen ist. Bei der Integration ist es notwendig, den Einfluss anderer Atome auf die Dispersionswechselwirkung zu berücksichtigen, was sehr kompliziert ist. Die Lifshitz-Theorie hebt dieses Komplikationsproblem auf. In dieser Theorie wird die atomare Struktur ignoriert und es werden die wechselwirkenden Objekte als kontinuierliche Medien betrachtet, deren dielektrische Konstanten und Brechungsindizes in die Wechselwirkungskraft eingehen. Zum Beispiel wirkt auf eine Punktladung der Menge Q , die sich in einem Medium mit einer dielektrischen Konstante ϵ_3 im Abstand d von einer flachen Oberfläche eines Mediums mit einer dielektrischen Konstante ϵ_2 befindetet, eine Kraft, als ob eine imaginäre Punktladung der Menge $Q' = -Q(\epsilon_2 - \epsilon_3)/(\epsilon_2 + \epsilon_3)$ sich innerhalb des Mediums 2 im Abstand d von der Oberfläche befände (Abbildung 20).

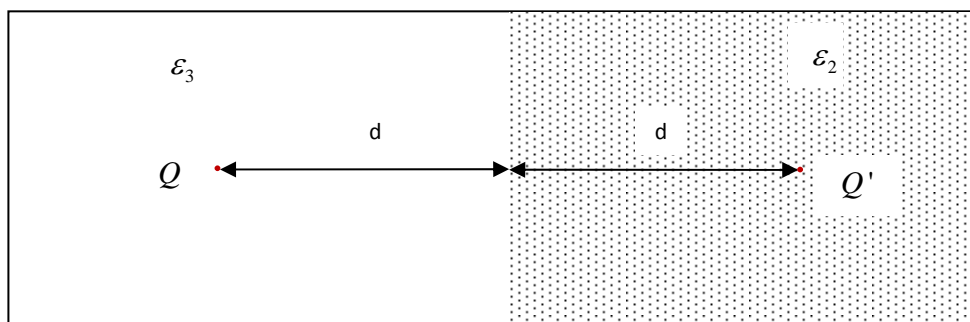


Abbildung 20. Wechselwirkung einer Punktladung mit einer Oberfläche

Somit kann die wirkende Kraft wie folgt formuliert werden:

$$F(r) = -\frac{Q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_3(2r)^2} \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right) \quad (4.15)$$

Die redundante Polarisierbarkeit α_2 eines dielektrischen Mediums 2 ist mit den makroskopischen Eigenschaften des Mediums durch die Gleichung (4.16) verbunden^[2].

$$\rho_2\alpha_2 = 2\epsilon_0\epsilon_3 \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right) \quad (4.16)$$

Die Wechselwirkung zwischen zwei Medien 1 und 2 über ein Medium 3 kann analog beschrieben werden. Dipole in einem Medium 1 spiegeln Dipole in einem wechselwirkenden Medium 2 und 3 auch entsprechend der makroskopischen Eigenschaften ϵ_i (Abbildung 21).

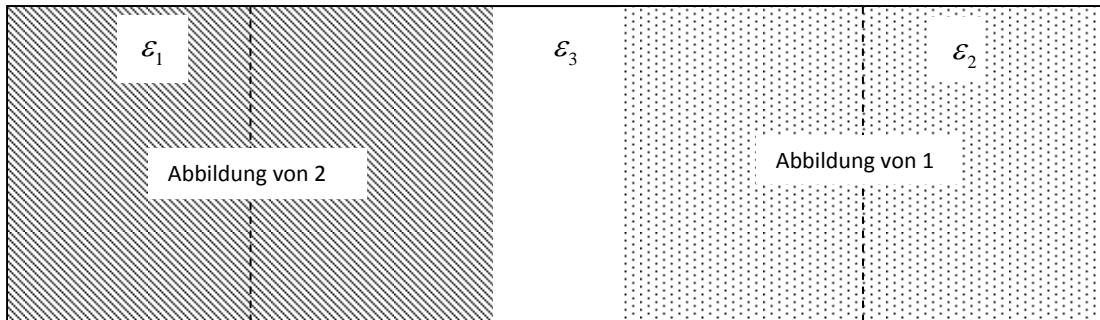


Abbildung 21. Wechselwirkung zwischen zwei Medien 1 und 2 über Medium 3

Die Hamaker-Konstante einer solchen Wechselwirkung kann durch die McLachlan-Gleichung ausgedrückt werden.

$$A = \frac{6\pi^2\rho_1\rho_2kT}{(4\pi\epsilon_0)^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha_1(iv_n)\alpha_2(iv_n)}{\epsilon_3^2(iv_n)} = \frac{3}{2}kT \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\epsilon_1(iv_n) - \epsilon_3(iv_n)}{\epsilon_1(iv_n) + \epsilon_3(iv_n)} \right) \left(\frac{\epsilon_2(iv_n) - \epsilon_3(iv_n)}{\epsilon_2(iv_n) + \epsilon_3(iv_n)} \right) \quad (4.17)$$

Die Summe in der rechten Seite von (4.17) kann durch ein Integral analog zu (4.8) ersetzt werden und man erhält den Ausdruck für eine nicht retardierte Hamaker-Konstante.

$$A \approx \frac{3kT}{4} \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right) \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right) + \frac{3h}{4\pi} \int_{\nu_1}^{\infty} \left(\frac{\epsilon_1(i\nu) - \epsilon_3(i\nu)}{\epsilon_1(i\nu) + \epsilon_3(i\nu)} \right) \left(\frac{\epsilon_2(i\nu) - \epsilon_3(i\nu)}{\epsilon_2(i\nu) + \epsilon_3(i\nu)} \right) d\nu, \quad (4.18)$$

wobei ϵ_j die statische und $\epsilon_j(i\nu)$ die Dielektrizitätskonstante des j-Mediums bei einer imaginären Frequenz $i\nu$ ist. Nach der Kombination von (4.18) und (4.10) kann die

Gleichung für eine nicht retardierte Hamaker-Konstante für das System aus zwei makroskopischen Phasen 1 und 2, die über das Medium 3 wechselwirken, formuliert werden.

$$A = A_{v=0} + A_{v>0} \approx \frac{3kT}{4} \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right) \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \right) + \frac{3h\nu_e (n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{8\sqrt{2} \left(\sqrt{n_2^2 + 2n_3^2} (n_1^2 + 2n_3^2) + (n_2^2 + 2n_3^2) \sqrt{n_1^2 + 2n_3^2} \right)} \quad (4.19)$$

4.1.4. Abschirmung durch Ionen in einer Elektrolytlösung

Der Beitrag des Null-Frequenz-Terms in der Hamaker-Konstante bezieht sich auf elektrostatische Wechselwirkungen. Wenn in einem Medium 3, wodurch Medium 1 und 2 wechselwirken, bewegliche geladene Teilchen enthalten sind (z.B. Ionen in Elektrolytlösung, freie Elektronen in Metall usw.), werden alle elektrostatische Felder durch Verschiebung dieser Ladungen abgeschirmt. Die Abnahme eines elektrischen Feldes in einem solchen Medium kann näherungsweise als exponentiell $\exp(-\kappa D)$ beschrieben werden (D -Abstand), wobei die reziproke Abklingkonstante κ^{-1} als Debye- oder Thomas-Fermi-Abschirmungslänge bekannt ist. Diese Abschirmung wirkt nur auf den Null-Frequenz-Term der Hamaker-Konstante, weil Elektrolytionen auf solche hohe Frequenz nicht reagieren können. Die Abschwächung des Null-Frequenz-Terms kann in der Hamaker-Konstante berücksichtigt werden^[2]:

$$A = A_{v=0} 2\kappa D \exp(-2\kappa D) + A_{v>v_1} \quad (4.20)$$

4.1.5. Approximative Relationen zwischen Hamaker-Konstanten

Die Indizes bei einer Hamaker-Konstante beziehen sich auf Stoffe, die miteinander wechselwirken. Wenn die Wechselwirkung im Vakuum stattfindet, wird die Hamaker-Konstante mit zwei Indizes bezeichnet. Aus Gleichung (4.17) kann man folgende Relationen formulieren.

Wechselwirkung in Medium 3:

$$A_{132} \approx \pm \sqrt{A_{131} A_{232}} \quad (4.21)$$

$$A_{131} \approx A_{313} \approx A_{11} + A_{33} - 2A_{13} \approx \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}} \right)^2 \quad (4.22)$$

Aus Gleichung (4.21) und Gleichung (4.22) erhält man:

$$A_{132} \approx (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (4.23)$$

Wechselwirkung in Vakuum:

$$A_{12} \approx \sqrt{A_{11}A_{22}} \quad (4.24)$$

Diese Gleichungen sind akzeptabel, wenn der Null-Frequenz-Term niedrig ist.

4.1.6. Hamaker Gleichung für die London-Van der Waals Wechselwirkung

Um die London-Van der Waals Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Makroobjekten zu berechnen, kann man die Wechselwirkungsenergie volumenweise integrieren^[1].

$$E_{vdW} = - \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{\rho^2 C}{r^6} dv_1 dv_2 \quad (4.25)$$

Für zwei kugelförmige Partikel ergibt sich^[1].

$$E_{vdW,pp} = - \frac{A_{121}}{12} \left(\frac{\zeta}{\omega^2 + \omega\zeta + \omega} + \frac{\zeta}{\omega^2 + \omega\zeta + \omega + \zeta} + 2 \ln \frac{\omega^2 + \omega\zeta + \omega}{\omega^2 + \omega\zeta + \omega + \zeta} \right) \quad (4.26)$$

wobei $\omega = H/2a_1$, $\zeta = a_2/a_1$ Relationen, $A_{121} = \pi^2 \rho^2 C$ die Hamaker-Konstante, H der Abstand zwischen zwei Oberflächen und a_i der Teilchenradius ist. Für die Wechselwirkung zwischen einer Kugel und einer flachen Oberfläche kann man unter der Annahme $\zeta = \infty$ Gleichung (4.26) umformulieren:

$$E_{vdW,pw} = - \frac{A_{123}}{12} \left(\frac{1}{\omega} + \frac{1}{\omega+1} + 2 \ln \frac{\omega}{\omega+1} \right) \quad (4.27)$$

Die London-Van der Waals-Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Hohlkugeln kann man durch Gleichung (4.28) beschreiben^[26].

$$E_{hh} = A_{121} \left(\frac{8a_1a_2(a_1+a_2)^2}{3(H^2 - 2H(a_1+a_2))^3} - \frac{8a_1a_2(a_1-a_2)^2}{3((H+a_1+a_2)^2 - (a_1-a_2)^2)^3} + \frac{2a_1a_2}{3(H^2 - 2H(a_1+a_2))^2} - \frac{2a_1a_2}{3((H+a_1+a_2)^2 - (a_1-a_2)^2)^2} \right) \quad (4.28)$$

Die London-Van der Waals-Wechselwirkungsenergie zwischen Hohlkugeln und flachen Oberflächen erhält man aus der Gleichung (4.29) ^[26] für Hohlkugel (a_2)-Vollkugel (a_1) unter der Annahme $a_1 \rightarrow \infty$

$$E_{vh} = A_{121} \left(\frac{2a_1a_2(a_1+a_2)}{3(H^2+2H(a_1+a_2))^2} - \frac{2a_1a_2(a_1-a_2)}{3((H+a_1+a_2)^2-(a_1-a_2)^2)^2} - \frac{a_2}{3(H^2+2H(a_1+a_2))} + \frac{a_2}{3((H+a_1+a_2)^2-(a_1-a_2)^2)} \right) \quad (4.29)$$

Somit erhält man

$$E_{hw} = A_{121} \frac{a_2}{6H^2} \quad (4.30)$$

4.1.7. Elektrostatistische Stabilisierung: Gouy-Chapman-Modell

Die Oberflächenladung und ihre Änderung mit den chemischen Parametern des Systems sind für die elektrostatistische Stabilisierung von großer Bedeutung. Oberflächenladung entsteht durch Desorption und Adsorption von Ionen auf der Oberfläche (Abbildung 22). Da dieser Prozess eher chemischer Natur ist, hängt die Oberflächenladung von der Konzentration aller Ionen und Stoffe ab, die auf das Gleichgewicht einen Einfluss haben. Somit kann die Oberflächenladung bei einer bestimmten Konzentration von Gegenionen Null werden ^[24].

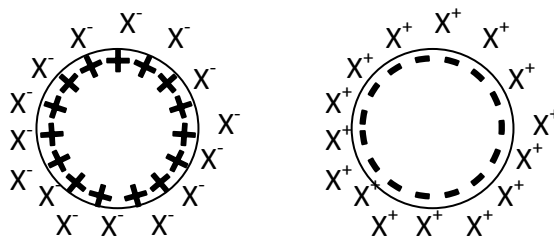


Abbildung 22. Oberflächenladung von Teilchen

Dispersionen von Silberjodid werden beispielweise dadurch stabilisiert, dass Iodid-Ionen bevorzugt an der Oberfläche adsorbiert werden und somit negative Ladungen an der Oberfläche eingebracht haben. Metallkolloide werden oft durch adsorbierte Ionen aus der Lösung, vor allem durch anionische oder kationische Tenside stabilisiert. Die chemische Struktur mancher Polymerkolloide enthält ursprünglich Gruppen, die in

einem Lösungsmittel eine Oberflächenladung bilden können (z.B. Carboxy- oder Aminogruppen). Die die Oberflächenladung kompensierenden Gegenionen bilden eine diffuse Ionenschicht um die Partikel. Die Verteilung der Gegenionen wird durch den Verlauf des elektrostatischen Potentials Ψ bestimmt, das einen Maximalwert Ψ_0 (Oberflächenpotential) hat. Das elektrostatische Potential und die Konzentration der Gegenionen fallen von der Oberfläche ausgehend exponentiell ab. Die reduzierten Potentiale werden wie folgt formuliert:

$$\begin{aligned} \Upsilon &= \frac{bF}{RT} \Psi \\ \Upsilon_0 &= \frac{bF}{RT} \Psi_0 \end{aligned} \quad , (4.31)$$

wobei b die Valenz des Ions und F die Faraday-Konstante ist. Die reziproke Debye-Hückel-Länge ist von der Ionenkonzentration abhängig. Es gilt der folgende Zusammenhang:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2F^2}{\varepsilon_0 \varepsilon RT} I} \quad , (4.32)$$

wobei $I = \frac{1}{2} \sum_j b_j^2 c_j$ die Ionenstärke ist.

Nach dem Gouy-Chapman-Modell werden Ionen als Punktladungen angesehen, die durch thermische Energie von der Stelle wegbewegt werden. Unter der Annahme der positiven Gegenionen kann die Gegenionenkonzentration nach dem Boltzman-Ansatz wie folgt formuliert werden.

$$c_i^+ = c_{0i}^+ \exp\left(-\frac{b_i F \Psi}{RT}\right) = c_{0i}^+ \exp(-\Upsilon) \quad (4.33)$$

Entsprechend kann die Konzentration der Coionen ausgedrückt werden

$$c_i^- = c_{0i}^- \exp\left(-\frac{b_i F \Psi}{RT}\right) = c_{0i}^- \exp(-\Upsilon) \quad (4.34)$$

Der Potentialverlauf kann über die Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung erhalten werden.

$$\Delta^2 \Psi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon} \quad (4.35)$$

Die Raumladungsdichte kann durch Gleichung (4.36) berechnet werden.

$$\rho = F \sum_i b_i c_i = F \sum_i b_i c_{0i} \exp(-\Upsilon) \quad (4.36)$$

Im Falle symmetrischer Elektrolyte gilt:

$$\rho = -2bc_0F \sinh(\Upsilon) \quad (4.37)$$

Schließlich erhält man durch Kombination von (4.35) und (4.36) eine Differentialgleichung (4.38), die das elektrische Potential im Raum beschreibt.

$$\Delta^2 \Psi = -\frac{F}{\varepsilon_0 \varepsilon} \sum_i b_i c_{0i} \exp(-\Upsilon) \quad (4.38)$$

Die Schwierigkeit, eine vollständige Lösung für Gleichung (4.38) zu erhalten, liegt an die Polarisation der Oberfläche und die dabei entstehenden „Imagekräfte“, die in Kapitel 4.1.3, Abbildung 20 erklärt wurden. Mit Hilfe der Debye-Hückel-Näherung für symmetrische Elektrolyte und kleine Potentiale ($\Psi \leq 25/b$ mV, $y < 1/b \Rightarrow \sinh \Upsilon \approx \Upsilon$) kann (4.38) in lineare Form (4.39) umgeschrieben werden^[24].

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{F}{\varepsilon \varepsilon_0} 2bc_0 \Upsilon \quad (4.39)$$

bzw.

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \kappa^2 \Psi \quad (4.40)$$

Die Lösung des Differential(4.40) für kugelförmige harte Teilchen liefert^[25]:

$$\Psi = \Psi_0 \frac{a}{a+x} \exp(-\kappa x) \quad (4.41)$$

wobei a der Partikelradius ist. Die Oberflächenladung der Partikel muss der Gesamtladung in der diffusen Schicht entsprechen, somit gilt für die Oberflächenladungsdichte^[25]:

$$\sigma_0 = \sqrt{2\varepsilon_0 \varepsilon c_0 RT} \sqrt{2 \cosh(z) - 2} \quad (4.42)$$

Das Gouy-Chapman-Modell zeigt, dass die Teilchen in einer Lösung mit niedriger Salzkonzentration aufgrund einer großen Ausdehnung der diffusen Ionenschicht weit voneinander entfernt sind. Mit steigender Konzentration an Partikeln wird ihre freie Bewegung eingeschränkt, was zu einer Erhöhung der Viskosität führt. Dieses Modell hat folgende Nachteile:

- Ionen werden als Punktladungen angesehen, aber es gibt aufgrund der endlichen Ausdehnung der Ionen einen Minimalabstand.
- Unterschiedliche Wirkungen von verschiedenen Ionen werden nicht erklärt.
- Die Differenz der Dielektrizitätskonstanten zwischen Oberfläche und Lösungsmittel werden nicht berücksichtigt.

Diese Unzulänglichkeiten des Gouy-Chapman-Modells sind im Stern-Modell gelöst.

4.1.8. Elektrostatische Stabilisierung: Stern Model

Nach dem Stern-Modell bleibt ein gewisser Anteil der Gegenionen in einer Schicht der Dicke δ an der Oberfläche adsorbiert, während die restlichen Ionen die diffuse Schicht bilden (Abbildung 23). Die Abnahme des Potentials in der Stern-Schicht ist linear. Die Menge der an der Oberfläche adsorbierten Ionen wird durch eine der Langmuirschen Adsorptionsisotherme ähnliche Beziehung berechnet. Somit lässt sich die Ladungsdichte in der Stern-Schicht berechnen durch^[24]:

$$\sigma_1 = \frac{\sigma_m}{1 + \frac{N_a}{V_m c_0} \exp\left(-\frac{bF\Psi_d + \phi}{RT}\right)} \approx \sigma_m \frac{V_m c_0}{N_a} \exp\left(\frac{bF\Psi_d + \phi}{RT}\right) \quad , (4.43)$$

wobei σ_m die maximal mögliche Ladungsdichte, c_0 die Bulk-Konzentration der Gegenionen, ϕ die spezifische Wechselwirkungsenergie und V_m das Molvolumen ist.

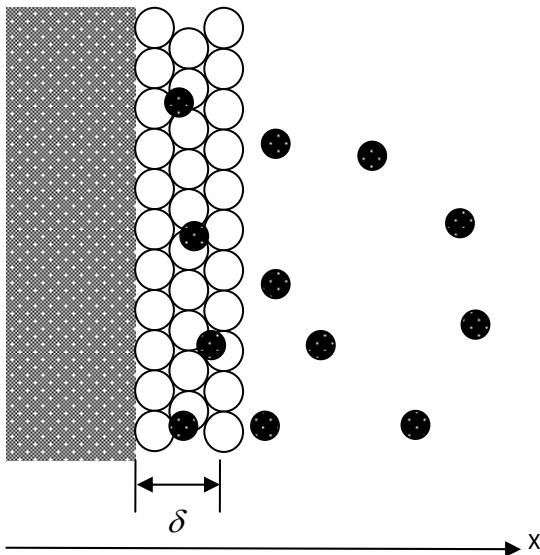


Abbildung 23. Verteilung der Gegenionen (schwarz), Solvation der Gegenionen in der Stern-Schicht (Lösungsmittelmoleküle sind weiß dargestellt)

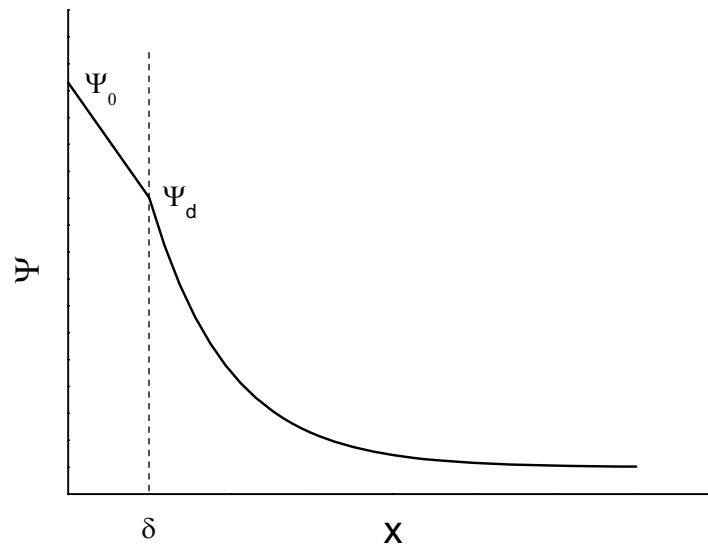


Abbildung 24. Potentialverlauf nach dem Stern-Modell

Die maximal mögliche Ladungsdichte σ_m ergibt sich aus dem Platzbedarf der hydratisierten Gegenionen. Die Stabilität einer Dispersion hängt von dem Stern-Potential ab. Je stärker die Adsorption in der Stern-Schicht, desto kleiner wird Ψ_d und folglich die Stabilität bei gleichbleibendem Oberflächenpotential. Wenn mehr Gegenionen adsorbiert werden, als zur Neutralisation der Oberflächenladungen notwendig ist, kommt es zu einer Umladung. Die spezifische Wechselwirkungsenergie ϕ wird eingeführt, um Unterschiede zwischen verschiedenen Ionen formal zu berücksichtigen. Typische Werte sind:

z.B. KNO_3 $\phi = 5RT$, $Ba(NO_3)_2$ $\phi = 6RT$,

Diese Energie hängt auch mit der Struktur des Lösungsmittels zusammen. Durch Gleichung (4.44) und die Betrachtung der Stern-Schicht als Kondensator wird die Veränderung der Dielektrizitätskonstante näherungsweise berücksichtigt:

$$\sigma_0 = \frac{\epsilon_0 \epsilon'}{\delta} (\Psi_0 - \Psi_d) \quad , (4.44)$$

wobei ϵ' die relative Dielektrizitätskonstante des Mediums an der Grenzfläche ist. Mit steigender Konzentration wird die Stern-Schicht dünner.

4.1.9. Elektrostatiche Wechselwirkung zwischen Partikeln

Die elektrostatiche Wechselwirkung zwischen zwei kolloidalen Partikeln kann aus dem Potentialverlauf nur durch eine numerische Lösung erhalten werden. Es gibt aber Näherungsformeln, die diese Wechselwirkung sehr gut beschreiben^[24].

Die Näherung betrachtet die folgenden zwei Fälle:

- Der Partikelradius ist größer als die Doppelschicht $\kappa a \gg 1$
- Der Partikelradius ist kleiner als oder vergleichbar mit der Doppelschicht $\kappa a \leq 1$

Zur Beschreibung der elektrostatichen Wechselwirkung zwischen zwei Partikeln gleicher Größe in einer symmetrischen Elektrolytlösung kann man Gleichungen (4.45), (4.46) verwenden^[27].

$\kappa a \gg 1$

$$E_{e.s.p-p} = 32\pi\epsilon_0\epsilon a \left(\frac{kT \tanh(b e_0 \Psi_0 / 4kT)}{b e_0} \right)^2 \ln(1 + \exp[-\kappa H]) \quad (4.45)$$

$\kappa a \ll 1$

$$E_{e.s.p-p} = 64\pi\epsilon_0\epsilon a \left(\frac{kT \tanh(b e_0 \Psi_0 / 4kT)}{b e_0} \right)^2 \frac{H+a}{H+2a} \ln\left(1 + \frac{a}{H+a} \exp[-\kappa H]\right), \quad (4.46)$$

wobei $E_{e.s.p-p}$ die elektrostatiche Wechselwirkungsenergie ist. Die Wechselwirkung zwischen einem kugelförmigen Partikel und einer flachen Oberfläche in einem symmetrischen Elektrolyt beschreiben die Gleichungen (4.47) und (4.48).

$\kappa a \gg 1$

$$E_{e.s.p-w} = 64\pi\epsilon_0\epsilon a \tanh(b e_0 \Psi_{0w} / 4kT) \tanh(b e_0 \Psi_{0p} / 4kT) \left(\frac{kT}{b e_0} \right)^2 \ln(1 + \exp[-\kappa H]) \quad (4.47)$$

$\kappa a \ll 1$

$$E_{e.s.p-w} = 128\pi\epsilon_0\epsilon a \tanh(b e_0 \Psi_{0w} / 4kT) \tanh(b e_0 \Psi_{0p} / 4kT) \left(\frac{kT}{b e_0} \right)^2 \frac{H+a}{H+2a} \ln\left(1 + \frac{a}{H+a} \exp[-\kappa H]\right), \quad (4.48)$$

wobei Ψ_{0p} die Oberflächenladung der Teilchen und Ψ_{0w} die Oberflächenladung der flachen Oberfläche ist.

4.2. Elektrokinetisches Potential

4.2.1. Grundlagen

Wenn eine Flüssigkeit sich entlang einer Feststoffoberfläche bewegt, bleibt immer eine gewisse Flüssigkeitsschicht mit ihren Ladungen an der Oberfläche haften. Auf dieser Scherebene findet eine Umverteilung der Ladungen statt, so dass ein sogenanntes elektrokinetisches Potential, das Zetapotential ζ , entsteht. Die Lage dieser Scherebene hängt von dem speziellen System Feststoff-Flüssigkeit, der Oberflächenstruktur und der Art der Ladungsverteilung ab. Experimentell wurde für glatte Oberflächen bestätigt, dass die Scherebene häufig nahe bei der Stern-Schicht liegt und $\zeta = \Psi_d$ angenommen werden kann^[24]. Die elektrophoretische Beweglichkeit u_e eines Teilchens, welches einem konstanten elektrischen Feld E unterliegt, ist definiert durch.

$$u_e = \frac{v}{E} \quad ,(4.49)$$

wobei v die Geschwindigkeit des Teilchens ist. Die Feldstärke hängt von der angelegten Potentialdifferenz U und dem Abstand L der Elektroden ab:

$$E = \frac{U}{L} \quad (4.50)$$

Die Feldstärke wird aber meist durch eine Strommessung I bei bekannter Leitfähigkeit K^L bestimmt:

$$E = \frac{I}{K^L s} \quad ,(4.51)$$

wobei s die Elektrodenfläche ist. Eine der entgegen der elektrostatischen Kraft F_1 auf die Teilchen wirkenden Kräfte ist die durch die Viskosität η des Lösungsmittels hervorgerufene Reibungskraft F_f , welche wie folgt definiert ist:

$$F_f = 6\pi\eta av \quad (4.52)$$

Die durch die in die Gegenrichtung wandernden Gegenionen entstehende Reibungskraft wird als elektrophoretische Retardation bezeichnet. Durch die Polarisierung der Ladungsverteilung um die Teilchen entsteht ein elektrisches Feld ΔE , welches dem ursprünglichen Feld entgegengesetzt ist und die Teilchenbewegung zusätzlich verzögert. Da diese Polarisierung eine gewisse Zeit benötigt, wird dieser Effekt als Relaxationseffekt bezeichnet. Die Retardations- und Relaxationskräfte sind

nicht additiv und können somit nicht unabhängig voneinander berechnet werden. Für die elektroforetische Beweglichkeit gilt die allgemeine Gleichung (4.53)^[24].

$$u_e = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon\zeta}{3\eta} f(\kappa a, K^S/K^L, Du) \quad (4.53)$$

wobei K^S bzw. K^L die Leitfähigkeit des Teilchens bzw. des Lösungsmittels und Du die Dukhin-Zahl ist. Die Dukhin-Zahl ist durch das folgende Verhältnis definiert:

$$Du = \frac{K^\sigma}{aK^L} \quad (4.54)$$

Die Funktion $f(\kappa a, K^S/K^L, Du)$ wird bei $\kappa a \ll 1$ zu 1 und bei $\kappa a \gg 1$ zu 1,5. Die Hückel-Onsager-Gleichung (4.55) gilt für $\kappa a \ll 1$.

$$u_e = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon\zeta}{3\eta} \quad (4.55)$$

Die Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung (4.56) gilt für $\kappa a \gg 1$.

$$u_e = \frac{\varepsilon_0\varepsilon\zeta}{\eta} \quad (4.56)$$

Zurzeit wird häufig eine numerische Methode zur Lösung der relaxations- und retardationseffektberücksichtigenden Differenzialgleichungen benutzt, die in der Arbeit von O'Brien und White (1978) erläutert ist^[24]. Die dimensionslose Größe $\Xi = 6\pi\eta e_0 u_e / \varepsilon kT$ bzw. die Mobilität wird dabei als Funktion der Größe $y = e_0\zeta / kT$ bzw. des Zetapotentials dargestellt. Experimentell werden diese Kurven bei konstantem κa durchlaufen. Das Zetapotential wird durch die Konzentration der potentialbestimmenden Ionen kontrolliert. Die Linearität von Ξ bzw. u_e stimmt nur für $\kappa a \leq 0,01$, bei größeren Werten geht die Linearität bereits bei $y=2$ verloren. Die Kurven haben ein Maximum, das sich mit steigendem κa zu niedrigeren y -Werten verschiebt.^[24]

4.2.2. Bestimmung des elektrokinetischen Potentials

Es gibt mehrere Methoden zur Bestimmung des Zetapotentials. Im Folgenden werden die Methoden behandelt, die auch in der vorliegenden Arbeit verwendet werden.

4.2.2.1. Laser-Doppler-Elektrophorese

Die Geschwindigkeit eines Teilchens kann auf verschiedene Arten bestimmt werden. In der elektrophoretischen Lichtstreuung wird die Geschwindigkeit eines Teilchens, das einem konstanten elektrischen Feld ausgesetzt ist, durch die Messung der Frequenzverschiebung des von den Partikeln gestreuten Lichtes bestimmt. Die ermittelte Frequenzverschiebung des Lichtes kann durch Gleichung (4.57) berechnet werden^[28].

$$\Delta\nu = 2\nu \frac{\sin(\theta/2)}{\lambda} \quad ,(4.57)$$

wobei $\Delta\nu$ die Frequenzverschiebung, ν die Geschwindigkeit der Partikel und θ der Streuwinkel ist. Da man bei der Detektion die Frequenz des Lichtes nicht direkt messen kann, wird die Überlagerung der elektromagnetischen Wellen benutzt, wobei das einfallende Licht mit dem Streulicht interferiert wird. Durch Überlagerung der Intensitäten entsteht eine Amplitudenoszillation, die durch einen Lichtdetektor registriert wird. Die in Gleichung (4.53) eingeführte Funktion $f(\kappa a, K^S/K^L, Du)$ wird näherungsweise folgendermaßen berechnet^[28]:

$$\kappa a > 1$$

$$f(\kappa a) = \frac{3}{2} - \frac{9}{2\kappa a} + \frac{75}{2\kappa^2 a^2} - \frac{330}{\kappa^3 a^3} \quad (4.58)$$

$$\kappa a < 1$$

$$f(\kappa a) = 1 + \frac{(\kappa a)^2}{16} - \frac{5(\kappa a)^3}{48} - \frac{(\kappa a)^4}{96} + \frac{(\kappa a)^5}{96} - \left[\frac{(\kappa a)^4}{8} - \frac{(\kappa a)^6}{96} \right] \exp(\kappa a) \int_{\infty}^{\kappa a} \frac{\exp(-t)}{t} dt \quad (4.59)$$

In modernen Geräten wie z.B. der „Zetasizer Nano ZS“ wird die Messung der Partikelgeschwindigkeit automatisch in einer stationären Schicht durchgeführt, wo der gesamte elektroosmotische Fluss des Lösungsmittels kompensiert ist.

4.2.2.2. Bestimmung des Zetapotentials von Membranen

Zur Bestimmung des Zetapotentials von Membranen kann die Messung des Strömungspotentials verwendet werden. Ein dazu geeignetes Gerät von Neale und Peters^[29] besteht aus einer Messzelle zwischen zwei Gefäßen. In dieser ist eine Membran zwischen zwei Ag-AgCl-Elektroden befestigt, so dass die Elektrolytlösung von einer Elektrode durch die Membran zur anderen fließt^[30].

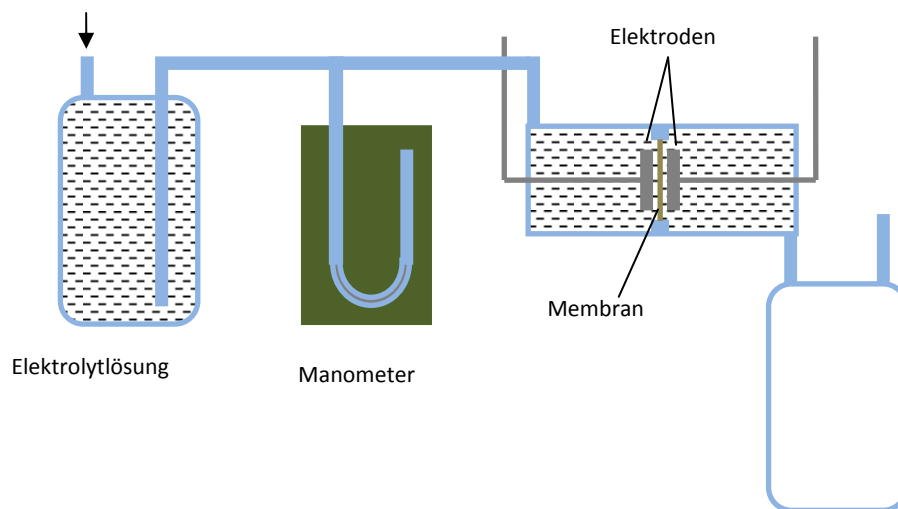


Abbildung 25. Aufbau des Geräts zur Strömungspotentialmessung

Trägt man die gemessene Strömungspotentialdifferenz U_s gegen den angelegten Druck P auf, lässt sich aus der Steigung das Zetapotential mit Hilfe der Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung (4.60) berechnen^[30].

$$\frac{U_s}{P} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta R}{\eta K} \quad , (4.60)$$

wobei R der Widerstand der Zelle mit der Probenlösung, K die Zellkonstante ist. Die Zellkonstante K kann durch eine Kalibrierung erhalten werden, indem der Widerstand der mit einer Elektrolytlösung gefüllten Messzelle bestimmt wird. Die Konstante K ist ein Produkt der spezifischen Leitfähigkeit dieser Elektrolytlösung und des gemessenen Widerstands. An dieser Stelle sollte darauf hingewiesen werden, dass die Verwendung der exakteren Gleichungen (4.53), (4.58) und (4.59) bessere Ergebnisse liefern sollten.

4.3. FFF-Theorie

4.3.1. Grundlagen

Die Feld-Fluss Fraktionierung (FFF) ist eine Chromatographie-Methode, die auf der Trennung in einem laminaren Strömungsprofil durch ein externes Feld basiert. Die Probe wird in einen transportierenden Fluss injiziert, der durch eine dünne, lange Kammer fließt. Im Flussverlauf werden die Komponenten der Probe getrennt und in einen Detektor und/oder Kollektor zu unterschiedlichen Zeitpunkten eluiert. Im Gegensatz zur Chromatographie enthält der Trennkanal keine stationäre Phase. Die Verzögerung und die darauf basierende Trennung beruhen auf der Verteilung der einzelnen Fraktionen in verschiedene Schichten relativ zu einer Wand. Die Verteilung wird durch ein externes, zum Kanal senkrecht angelegtes Feld verursacht. Die asymmetrische Fluss Feld Fluss Fraktionierung ist eine Untertechnik der FFF, wobei ein Lösungsmittelfluss als vertikales Feld benutzt wird.^[31] Eine wichtige Rolle im Prozess der Trennung spielt das laminare Strömungsprofil in dem Kanal. Bei einem laminaren Fluss bildet sich ein Geschwindigkeitsgradient der mobilen Phase aus. Die Geschwindigkeit an der Akkumulationswand ist gleich null und maximal in der Mitte des Kanals^[31]. Man erhält das in Abbildung 26 schematisch dargestellte parabolische Geschwindigkeitsprofil.

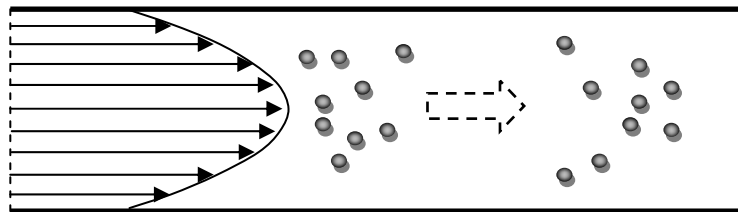


Abbildung 26. Brownsche Verteilung von Teilchen in einem laminaren Fluss

Wenn ein kleines Teilchen (seine Größe ist wesentlich kleiner als die Dicke des Kanals) einer durch ein Feld erzeugten Kraft ausgesetzt ist, unterliegt es zusätzlich noch der Brownschen Molekularbewegung (Abbildung 27).

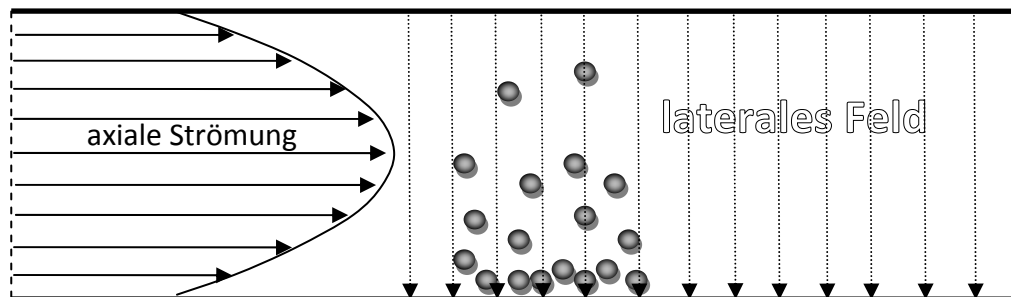


Abbildung 27. Anordnung der Teilchen durch ein Feld in einem laminaren Fluss

In der FFF übt das senkrecht zum Strom wirkende Feld eine solche Kraft auf die Teilchen aus, so dass sie sich zur Akkumulationswand bewegen. In Richtung des axialen Stroms hängt die Geschwindigkeiten der Partikel davon ab, in welcher Distanz von der Wand oder anders ausgedrückt in welcher Geschwindigkeitsschicht sich diese befinden. Die Gegenkraft, welche den Teilchen entgegen wirkt, hängt von ihrer Größe und Natur ab, und bestimmt die Betriebsart der FFF. Im Größenbereich von Submikrometern diffundieren Teilchen aufgrund des Konzentrationsgradienten von der Akkumulationswand in Richtung Kanalmitte. Wenn das Feld unabhängig von der Teilchenkonzentration ist, nimmt die Konzentration von der Akkumulationswand ausgehend exponentiell ab. In Abbildung 28 sind die Konzentrationsprofile der Teilchen bei verschiedenen lateral wirkenden Kräften dargestellt.

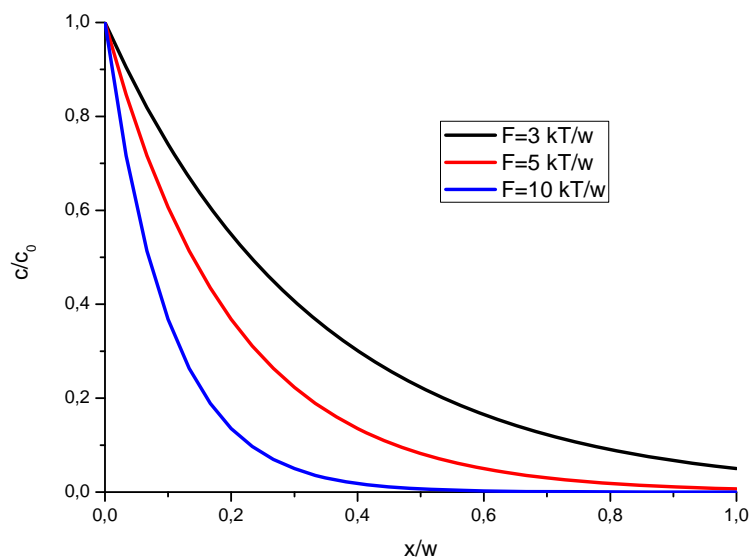


Abbildung 28. Konzentrationsprofile bei verschiedenen auf die Teilchen wirkende Kräfte (in thermische Energie pro Kanalhöhe)

Der Verlauf der exponentiellen Kurve hängt von der Wirkung des Feldes auf die Teilchen ab. Die Partikel gelangen in verschiedene Geschwindigkeitsschichten des Stroms, so dass sie zu entsprechend unterschiedlichen Zeitpunkten eluiert werden. Man spricht in diesem Fall von einer normalen oder brownischen Betriebsart^[31]. Sind die Teilchen größer als ca. ein Mikrometer, ist ihre Diffusion von der Akkumulationswand sehr schwach. Wenn das Feld die Teilchen zur Akkumulationswand treibt, bilden sie dort eine Schicht, deren Dicke zur Größe der Teilchen proportional ist. Diese als sterischer Modus bezeichnete Betriebsart ist schematisch in Abbildung 29 dargestellt.

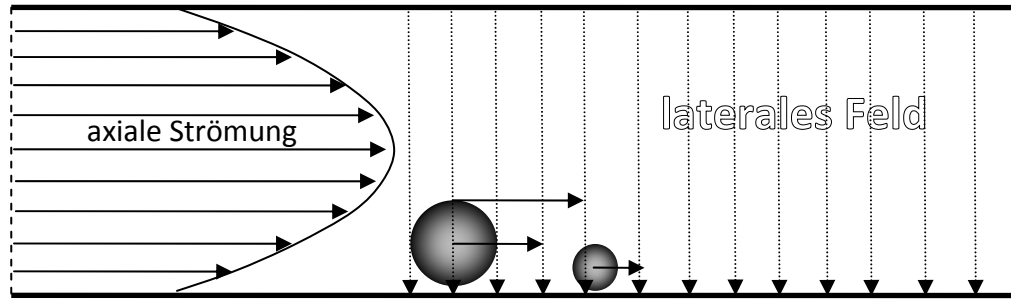


Abbildung 29. Sterische Betriebsart der FFF

Die große Vielfalt der Arten von Feldern liefert die Möglichkeit, Partikel nach entsprechenden Eigenschaften zu trennen, z.B. Ladung, Masse, Größe usw. Die praktisch wichtigsten FFF-Methoden sind in Tabelle 1 dargestellt^[31].

Tabelle 3. Die wichtigsten FFF-Methoden

Feld	Methode	Partikelgröße
Sedimentation	Sedimentation FFF (Sd-FFF)	0,01 - >500 μm
Thermisches	Thermische FFF (Th-FFF)	10^4 - 10^7 g-mol ⁻¹
Querfluss	(Asymmetrische) Fluss FFF ((A)F-FFF)	0,001 – 50 μm
Elektrisch	Elektrische FFF (EI-FFF)	-
Magnetisch	Magnetische FFF (Mg-FFF)	-
Dielektrisch	Dielektrische FFF (Diel-FFF)	-
Konzentrationsgradient	Konzentrationsgradient FFF (Cg-FFF)	-
Akustisch	Akustische FFF (Ac-FFF)	-

Neben diesen klassischen Methoden existieren noch weitere Systeme, die auf dem Trennprinzip der FFF basieren. Die Verwendung von parallel laufenden Kanälen, wie zum Beispiel in der CAFFFE-Anlage (circularer asymmetrischer Fluss Feld-Fluss Eluator), bietet die Möglichkeit der quantitativen Fraktionierung^[32]. Die Splitt-FFF unterscheidet sich von den anderen Methoden in der Kanalkonstruktion. Der Fluss am Ende des Kanals wird dabei in zwei Schichten separat in zwei Ausgänge eluiert. Dabei werden mehrere Fraktionen nicht in einem Durchlauf getrennt, sondern kontinuierlich mehrmals durch den Kanal eluiert, bis die gezielte Fraktion erhalten wird. Das eingespritzte Volumen der Probe kann in der Splitt-FFF beliebig groß sein. Der Nachteil der Splitt-FFF im Vergleich zur klassischen FFF ist die wesentlich stärkere Verdünnung der Probe. Die sekundäre Equilibrium-FFF bietet die Möglichkeit, niedermolekulare Komponenten zu trennen, die nur einem kleinen oder keinem Einfluss des Feldes unterliegen. Sie werden durch größere Partikel, wie z.B. Emulsionstropfen, adsorbiert und getrennt.

4.3.2. Die klassische FFF

4.3.2.1. Retention

Wie in jeder Chromatographiemethode wird auch in der FFF für die Probe ein Elutionspeak erhalten. Im Fall eines Konzentrationsdetektors ist das erste Moment eines Elutionspeaks als das Verhältnis (4.61) definiert^[31]:

$$M_1 = \frac{\int_{t_a}^{t_e} tc(t)dt}{\int_{t_a}^{t_e} c(t)dt} \quad ,(4.61)$$

wobei $c(t)$ die Konzentration einer Probe zum Anfang t_a bzw. zum Ende t_e des Elutionsprofils ist. Das Retentionsverhältnis ist durch Gleichung (4.62) definiert^[31]:

$$R = \frac{M_{1,u}}{M_{1,r}} \quad ,(4.62)$$

wobei $M_{1,u}$ das erste Moment des unverzögerten Peaks einer Markersubstanz und $M_{1,r}$ das erste Moment des verzögerten Peaks der Probe ist. Wenn das Elutionsprofil gaussförmig ist, wie im Fall des FFF-Profiles einer monodispersen Probe, kann das Peakmaximum als das erste Moment angenommen werden(Gleichung(4.63))

$$R = \frac{t_0}{t_r} \quad ,(4.63)$$

wobei t_0 bzw. t_r die Retentionszeit eines nichtverzögerten (Totzeit) bzw. verzögerten Peaks ist. Da die Retentionszeit direkt mit der Geschwindigkeit der Zone v_{zone} , in der sich die Fraktion befindet, zusammenhängt, kann man Gleichung (4.63) in Gleichung (4.64) umschreiben.

$$R = \frac{v_{zone}}{\langle U_z \rangle} \quad ,(4.64)$$

wobei $\langle U_z \rangle$ die mittlere Geschwindigkeit der Transportflüssigkeit ist. Die beiden Werte sind durch das Geschwindigkeitsprofil der Transportflüssigkeit in der transversalen Dimension bestimmt (Gleichungen (4.65)-(4.66)):

$$v_{zone} = \frac{\langle c(x)U_z(x) \rangle}{\langle c(x) \rangle} \quad (4.65)$$

$$\langle U_z \rangle = \frac{1}{w} \int_0^w U_z(x) dx \quad (4.66)$$

$$\langle c(x)U_z(x) \rangle = \frac{1}{w} \int_0^w c(x)U_z(x) dx \quad (4.67)$$

$$\langle c(x) \rangle = \frac{1}{w} \int_0^w c(x) dx \quad (4.68)$$

wobei w die Kanalhöhe ist.

In einem laminaren Fluss (bei niedrigen Werten der Reynolds-Zahl) sind die Trägheitsterme der Navier-Stokes-Gleichung vernachlässigbar und diese Gleichung kann wie folgt formuliert werden^[33]

$$\frac{d}{dx} \left(\eta \frac{dU_z}{dx} \right) = \frac{dP}{dz} \quad (4.69)$$

wobei η die Viskosität der Transportflüssigkeit und P der Druck ist. Die zweifache Integration dieser Gleichung mit den Randbedingungen ($U_z=0$ an den Wänden, $\eta = \text{const}$) liefert das folgende Geschwindigkeitsprofil.

$$U_z(x) = \frac{w^2 \Delta P}{2\eta L} \left(\frac{x}{w} - \frac{x^2}{w^2} \right) \quad (4.70)$$

wobei L die Kanallänge ist. Integriert man Gleichung (4.70) entsprechend Gleichung (4.66) kann man die Formel für die mittlere Flussgeschwindigkeit formulieren (4.71).

$$\langle U_z \rangle = \frac{w^2 \Delta P}{12\eta L} \quad (4.71)$$

Das Geschwindigkeitsprofil, als Lösung der Navier-Stokes-Gleichung für offene, planare Kanäle, kann wie folgt (4.72) beschrieben werden (Abbildung 30: schwarze Linie).

$$U_z(x) = 6 \langle U_z \rangle \left[\frac{x}{w} - \left(\frac{x}{w} \right)^2 \right] \quad (4.72)$$

Man sieht, dass in der Mitte des Kanals die Geschwindigkeit des Flusses $1.5\langle U_z \rangle$ beträgt. Allerdings wird bei höheren Querflüssen das laminare parabolische Profil gestört. Diese Störung kann über ein Polynom dritter Ordnung beschrieben werden^[34]:

$$\frac{U_z(x)}{\langle U_z \rangle} = 6 \left[\frac{x}{w} - \left(\frac{x}{w} \right)^2 \right] \left[1 + \nu \left(1 - 2 \frac{x}{w} \right) \right] \quad , (4.73)$$

wobei ν der Flusstörungsparameter ist, der näherungsweise über die Querfluss-Reynolds-Zahl berechnet werden kann^[34].

$$\nu = \frac{\text{Re}_c}{6} \quad (4.74)$$

Diese Zahl ist charakteristisch für das träge Verhalten einer Flüssigkeit.

$$\text{Re}_c = \frac{\rho_s |\bar{U}_l| w}{\eta} \quad , (4.75)$$

wobei ρ_s die Flüssigkeitsdichte, $|\bar{U}_l|$ die laterale Geschwindigkeit und η die dynamische Flüssigkeitsviskosität ist. Bei einem Querfluss von 6 mL/min beträgt der Flusstörungsparameter in Wasser bei 20 °C $7,77\text{E-}4$. In Abbildung 30 sieht man die Verzerrung des Profils bei einem Wert von 0,1, was darauf hinweist, dass selbst bei höheren Flüssen diese Störung vernachlässigt werden kann.

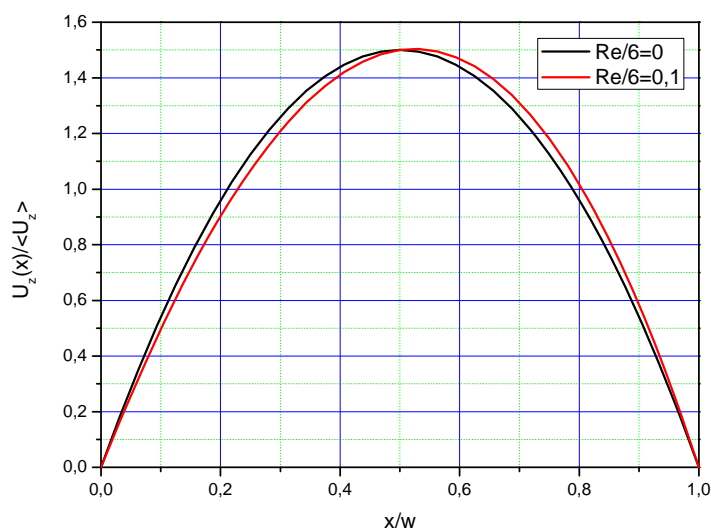


Abbildung 30. Geschwindigkeitsprofil in einem unendlich flachen Kanal

Das Konzentrationsprofil ist durch die auf die Partikel wirkenden Kräfte bestimmt. Die durch die Wirkung des Feldes entstehende Kraft bewegt die Partikel mit einer

Geschwindigkeit U_l zur Akkumulationswand. Der dadurch resultierende Konzentrationsgradient führt zur Diffusion, welche die Partikel in die Gegenrichtung treibt. Der resultierende Strom der Partikel wird durch das erste Ficksche Gesetz (4.76) beschrieben.

$$J_l = U_l c(x) - D_l \frac{dc(x)}{dx} \quad ,(4.76)$$

wobei D der Diffusionskoeffizient ist. In einem dynamisch stabilen Zustand sind die beiden Terme dieser Gleichung im Gleichgewicht, so dass der resultierende Strom gleich null ist.

$$U_l c(x) = D_l \frac{dc(x)}{dx} \quad (4.77)$$

Nach dem Integrieren von Gleichung (4.77) ergibt sich für das Konzentrationsprofil:

$$c(x) = c_0 \exp\left(\frac{xU_l}{D_l}\right) \quad ,(4.78)$$

wobei c_0 die Konzentration an der Akkumulationswand ist. Unter der Annahme, dass die Richtung von der Akkumulationswand weg positiv ist, ist U_l immer negativ und Gleichung (4.78) kann in Gleichung (4.79) umgeschrieben werden.

$$c(x) = c_0 \exp\left(-\frac{x|U_l|}{D_l}\right) \quad (4.79)$$

Für die transversale Partikel-Geschwindigkeit U_l gilt:

$$|U_l| = \frac{F}{f} \quad ,(4.80)$$

wobei f der Reibungskoeffizient und F die auf die Partikel wirkende Kraft ist. Beim Einsetzen in Gleichung (4.79) unter Verwendung der Einstein-Gleichung^[35] $f = kT/D$ und Gleichung (4.80) erhält man die allgemeine, das Konzentrationsprofil beschreibende Gleichung für die FFF:

$$c(x) = c_0 \exp\left(-\frac{xF}{kT}\right) \quad (4.81)$$

Im Fall der Fluss-FFF ist die transversale Partikelgeschwindigkeit U_x durch Gleichung (4.82) zu beschreiben.

$$|U_x| = \frac{V_q}{S_{yz}} = \frac{wV_q}{V_{ch}} \quad (4.82)$$

wobei S_{yz} die geometrische Kanalfäche, V_q der Querfluss und V_{ch} das geometrische Kanalvolumen ist. Damit ergibt sich für das Konzentrationsprofil der Fluss-FFF der folgende Ausdruck:

$$c(x) = c_0 \exp\left(-\frac{xwV_q}{DV_{ch}}\right) \quad (4.83)$$

Das Konzentrationsprofil geht in die Bildung des Retentionsverhältnisses ein. Das Verhältnis der thermischen Energie zu der auf die Partikel wirkenden Kraft bezeichnet man als die mittlere Schichthöhe l und unter bestimmten Bedingungen gilt für die Distanz zwischen der Akkumulationswand und dem Gravitationszentrum der Partikelwolke:

$$l = \frac{kT}{F} \quad (4.84)$$

Dieser Parameter kann in eine dimensionslose Form überführt werden.

$$\lambda = \frac{l}{w} = \frac{kT}{Fw} \quad (4.85)$$

λ wird als Retentionsparameter bezeichnet und charakterisiert die Wechselwirkung der Partikel mit dem angelegten Feld. Die exakte mittlere Schichthöhe l_e ist durch Gleichung (4.86) beschrieben.

$$l_e = \frac{\int_0^w xc(x) dx}{\int_0^w c(x) dx} \quad (4.86)$$

Der entsprechende exakte Retentionsparameter λ_e ist:

$$\lambda_e = \frac{l_e}{w} \quad (4.87)$$

Nach der Kombination der Gleichungen (4.81), (4.85), (4.86) und anschließender Integration erhält man

$$l_e = \frac{\exp\left(-\frac{w}{l}\right)(l+w) - l}{\exp\left(-\frac{w}{l}\right) - 1} = l + \frac{w}{1 - \exp\left(-\frac{w}{l}\right)} \quad (4.88)$$

Nach Division beider Seiten durch w erhält man das Verhältnis:

$$\lambda_e = \lambda + \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{1}{\lambda}\right)} \quad (4.89)$$

Der Bereich der Werte des Retentionsparameters liegt zwischen 0 und ∞ , was einer unendlich großen ($F \rightarrow \infty$) bzw. keiner ($F = 0$) Wirkung des Feldes auf die Partikel entspricht. Die zugehörigen Werte von λ_e variieren zwischen 0 und 0,5, was einer vollen Partikelkompression an der Akkumulationswand bzw. einer gleichmäßigen lateralen Partikelverteilung im Kanal entspricht. Aus der Kombination der Gleichungen (4.82), (4.80) und (4.85) ergibt sich für den Retentionsparameter in der Fluss-FFF:

$$\lambda = \frac{kTV_{ch}}{fV_q w^2} \quad (4.90)$$

Nach Ersetzen des Reibungskoeffizienten durch die Stokes Gleichung

$$f = 3\pi\eta d \quad (4.91)$$

erhält man:

$$\lambda = \frac{kTV_{ch}}{3\pi\eta V_q w^2 d} \quad (4.92)$$

wobei d der hydrodynamische Durchmesser der Partikel ist. Das Retentionsverhältnis eines Peaks wird direkt im Experiment gemessen. Wie bereits beschrieben, ist im Fall der Fluss-FFF der Retentionsparameter einer Fraktion direkt vom Radius der Partikel abhängig. Um den Zusammenhang zwischen diesen wichtigen Parametern zu zeigen, wird Gleichung (4.81) durch Einsetzen in Gleichung (4.85) in die folgende Form überführt:

$$c(x) = c_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda w}\right) \quad (4.93)$$

Das Lösen der Integrale (4.67) und (4.68) durch die Anwendung der Gleichungen (4.93) und (4.72) ergibt:

$$\langle c(x)U_z(x) \rangle = 6\lambda^2 c_0 \langle U_z \rangle \left(2\lambda \left(e^{-\frac{1}{\lambda}} - 1 \right) + e^{-\frac{1}{\lambda}} + 1 \right) \quad (4.94)$$

$$\langle c(x) \rangle = -c_0 \lambda \left(e^{-\frac{1}{\lambda}} - 1 \right) \quad (4.95)$$

Nach dem Einsetzen in die Gleichungen (4.64), (4.65) erhält man für das Retentionsverhältnis:

$$R = \frac{\langle c(x)U_z(x) \rangle}{\langle c(x) \rangle \langle U_z \rangle} = 6\lambda \coth\left(\frac{1}{2\lambda}\right) - 12\lambda^2 \quad (4.96)$$

Gleichung (4.96) liefert den Zusammenhang zwischen dem in einem Experiment gemessenen Retentionsverhältnis und dem von physikalisch-chemischen Eigenschaften der Partikel abhängigen Retentionsparameter in einem FFF-System mit einem konstanten Feld.

4.3.2.2. Trennvermögen

Wie jede Chromatographiemethode wird die FFF über verschiedene Parameter beschrieben, die ihr Trennvermögen charakterisieren. Zunächst spricht man von Faktoren, die das Trennvermögen der FFF beeinflussen. In erster Linie sind dies verschiedene Quellen der Dispersion. Darunter fallen axiale Diffusion, Nichtgleichgewichtsverteilung, Relaxation, Polydispersität der Probe und instrumentelle Effekte. Im Gegensatz zur Relaxation, Polydispersität und instrumentellen Effekten, können axiale Diffusion und Nichtgleichgewichtsverteilung durch das zweite Ficksche Diffusionsgesetz (4.97) beschrieben werden. Wenn sich ein Konzentrationsprofil in einem FFF-Kanal mit der Geschwindigkeit v_{zone} fortbewegt, benutzt man die relative Koordinate z_1 .

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z_1^2} \quad (4.97)$$

wobei t die Zeit, $z_1 = z - v_{zone}t$, z die axiale Koordinate und D der effektive Diffusionskoeffizient ist. Um das Ausmaß der Dispersion in der FFF zu beschreiben, verwendet man meistens die Bodenhöhe H , die über das zweite Moment (die Varianz σ^2) und das erste Moment (Z) der mittleren Dislokation des Konzentrationsprofils definiert wird^[36].

$$H = \frac{\sigma^2}{Z} \quad (4.98)$$

Theorie

Die Bodenhöhe kann man sich als Summe mehrerer additiver und konsekutiver Terme vorstellen, die von verschiedenen Quellen der Dispersion stammen. Die Lösung der Differentialgleichung (4.97) liefert im Falle einer monodispersen und unendlich verdünnten Probe ein gaußförmiges Profil:

$$c = \frac{m}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(z - v_{zone}t)^2}{4Dt}\right) \quad (4.99)$$

Nach der Einstein-Diffusionsgleichung ist dessen Varianz:

$$\sigma^2 = 2Dt \quad (4.100)$$

Der Diffusionskoeffizient D besteht allgemein aus der Summe (4.101).

$$D = D_z + \sum_i D_i \quad (4.101)$$

wobei D_z der axiale Diffusionskoeffizient und D_i der effektive, mit dem i -ten Diffusionsprozess verbundene Diffusionskoeffizient ist. Für die FFF wird in weiteren Überlegungen angenommen, dass nur der Diffusionsprozess des Nichtgleichgewichts effektiv zur Summe (4.101) beiträgt ($\sum D_i = D_n$). Unter Verwendung der Gleichungen (4.98), (4.100), (4.101) und $v_{zone} = Z/t$ kann die Bodenhöhe wie folgt ausgedrückt werden.

$$H = \frac{2D_z t + 2D_n t}{Z} = \frac{2D_z}{v_{zone}} + \frac{2D_n}{v_{zone}} \quad (4.102)$$

$$H_d = \frac{2D_z}{v_{zone}} \quad (4.103)$$

$$H_n = \frac{2D_n}{v_{zone}} \quad (4.104)$$

$$H = H_d + H_n \quad (4.105)$$

wobei H_d der Bodenhöhenanteil durch axiale Diffusion und H_n der Bodenhöhenanteil durch Nichtgleichgewicht ist. Die axiale Diffusion ist ein unvermeidbarer Prozess, der durch den Konzentrationsgradienten verursacht wird. Durch Ersetzen der Zonengeschwindigkeit durch Gleichung (4.64) ergibt sich für die axiale Diffusion:

$$H_d = \frac{2D_z}{R\langle U_z \rangle} \quad (4.106)$$

Das Nichtgleichgewicht ist ein Prozess, der dadurch verursacht wird, dass sich Partikel jeder Probenfraktion mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten bewegen. Der Geschwindigkeitsunterschied basiert auf dem Ausbreiten der Probenwolke auf verschiedene Geschwindigkeitsschichten des parabolischen Profils in einem laminaren Fluss (Abbildung 31). Das ist die signifikanteste Ursache für die Dispersion in der FFF. Es existieren zwei Theorien, die die Bandverbreiterung durch das Nichtgleichgewicht beschreiben, nämlich die Random-Walk-Theorie und die Nichtgleichgewichtstheorie^[31].

4.3.2.3. Die Random-Walk-Theorie

In der Random-Walk-Theorie wird zur Vereinfachung angenommen, dass die Probenwolke stark an die Akkumulationswand gedrückt wird und das Geschwindigkeitsprofil auf der von der Probenwolke besetzten Strecke linear ist (Abbildung 32). Dann verteilt sich die Partikelwolke aufgrund der Diffusion in beide Richtungen um die mittlere Wolkenposition innerhalb der Zeit t_d (Abbildung 31).

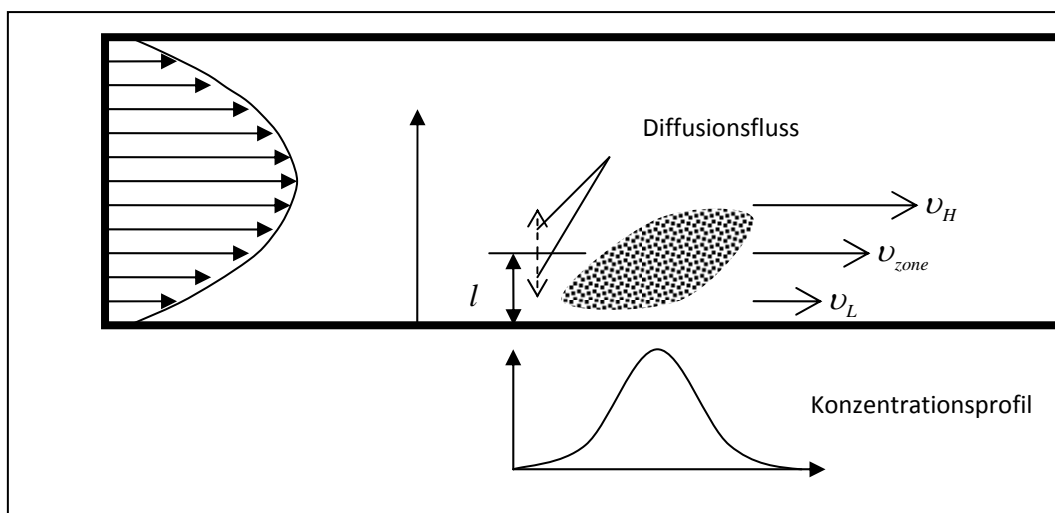


Abbildung 31. Verteilung der Partikel in verschiedene Geschwindigkeitsschichten

In der Zeit t_d wandern die Partikel eine Strecke Δz , die aufgrund der Linearität des Geschwindigkeitsprofils durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt werden kann:

$$\Delta z = (v_H - v_{zone})t_d = (v_{zone} - v_L)t_d \quad (4.107)$$

$$v_{zone} = (v_H + v_L)/2 \quad (4.108)$$

wobei v_H bzw. v_L die Geschwindigkeit der höchsten bzw. niedrigsten Schicht ist. Gleichung (4.109) beschreibt nur einen Verteilungsprozess zwischen den Geschwindigkeitsschichten. Nach n-mal stattfindenden Verteilungen ist die Varianz dieses Prozesses $\sigma^2 = \Delta z^2 n$.

Daraus ergibt sich für die Bodenhöhe ^[36]:

$$H_n = \frac{\sigma^2}{L} = \frac{\Delta z^2}{v_{zone} t_d} \quad (4.109)$$

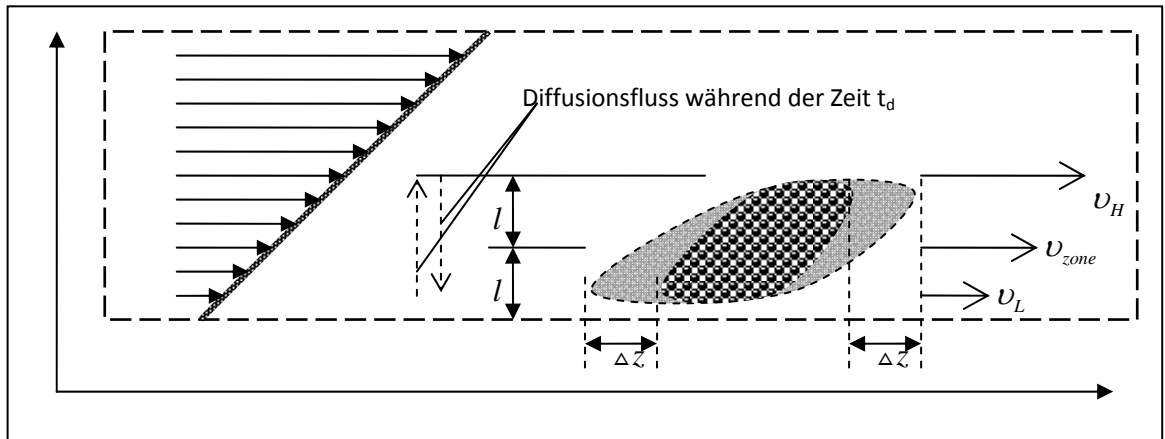


Abbildung 32. Schematische Darstellung der Bandenverbreiterung in der Random-Walk-Theorie

Da die untere Grenze der Probenwolke sehr nah an der Akkumulationswand ist, können die folgenden Annahmen gemacht werden: $v_H = 2v_{zone}$ bei $x = 2l$; $v_L = 0$ bei $x = 0$; $\Delta z = v_{zone} t_d$. Somit erhält man folgende Beziehung:

$$H_n = v_{zone} t_d \quad (4.110)$$

Die Zeit t_d brauchen die Partikel, um die Strecke $2l$ zwischen der v_H und der v_L -Schicht zurückzulegen. Laut der Einstein-Gleichung der Diffusion sind diese Parameter über die Beziehung (4.111) miteinander verbunden.

$$(2l)^2 \approx 2D_x t_d \quad (4.111)$$

wobei D_x der Diffusionskoeffizient in Richtung x ist. Damit lässt sich Gleichung (4.110) umschreiben:

$$H_n \approx \frac{2l^2}{D_x} v_{zone} \quad (4.112)$$

Gleichung (4.112) beschreibt eine Näherung für eine dünne, stark zur Akkumulationswand gedrückte Wolke und demonstriert einen großen Einfluss der Wolkendicke l auf die Bodenhöhe.

4.3.2.4. Nichtgleichgewichtstheorie

Ein genaueres Modell des Nichtgleichgewichtsprozesses stellt die Nichtgleichgewichtstheorie dar. Für die Beziehung (4.104) wird der Diffusionskoeffizient D_n über die Probenkonzentration $c(x, z, t)$ als zweitermiges Taylor-Polynom dargestellt^[37].

$$c = c^* (1 + \varepsilon) \quad , (4.113)$$

wobei c^* die Quasigleichgewichtskonzentration ohne axialen Fluss und ε der Gleichgewichtsverschiebungsterm ist.

Den Fluss der Probe kann man als eine Summe axialer und lateraler Komponenten verstehen $\bar{j} = \bar{j}_l + \bar{j}_z$

$$\bar{j}_l = -D_l \bar{\nabla}_l m + \bar{U}_l m, \quad (4.114)$$

$$\bar{j}_z = -D_z \bar{k} \frac{\partial m}{\partial z} + \bar{U}_z m, \quad , (4.115)$$

wobei die Indizes l bzw. z lateral bzw. axial bedeuten, D der Diffusionskoeffizient, \bar{k} ein zur Achse z paralleler Einheitsvektor, \bar{U}_l durch das Feld verursachte Geschwindigkeit und \bar{U}_z die durch den axialen Fluss verursachte Geschwindigkeit ist. Die Änderung der Konzentration in einem Punkt ist gegeben durch:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\bar{\nabla} \cdot \bar{j} = -(\bar{\nabla} \cdot \bar{j}_l + \bar{\nabla} \cdot \bar{j}_z) \quad , (4.116)$$

wobei \bullet das Skalarprodukt der Vektoren bildet. Aufgrund des lateralen Gleichgewichtes $\partial c / \partial t = \partial c^* / \partial t$ ergibt sich:

$$(D_l \bar{\nabla}_l - U_l) \bullet \nabla c^* = 0 \quad (4.117)$$

$$c^* = c_0^*(z) e^{-\frac{\bar{U}_l \bullet \bar{r}}{D_l}} \quad , (4.118)$$

wobei c_0^* die Konzentration der Probe an der Akkumulationswand darstellt. Da die Quasigleichgewichtskonzentration c^* und die Funktion ε sich entlang der z -Achse unbedeutend ändern, nimmt man in erster Näherung an, dass der axiale Gradient im Vergleich zum lateralen zu vernachlässigen ist. Die zweite Näherung ist, dass das laterale Gleichgewicht durch die axiale Bewegung bestimmt wird, d.h. Konzentrationsschwankungen werden schnell durch den lateralen Fluss beseitigt^[37].

Unter der Annahme, dass sich die Zone unter dem lateralen Gleichgewichtszustand bewegt, ergibt sich folgende Näherung für Gleichung (4.116):

$$\frac{\partial c}{\partial t} \cong - \left(\frac{c^*}{\langle c^* \rangle} \right) \bar{\nabla} \bullet \langle \bar{j}_z^* \rangle = D_z \frac{\partial^2 c^*}{\partial z^2} - \bar{v}_{zone} \bullet \bar{\nabla} c^* \quad (4.119)$$

wobei $\langle \rangle$ Quermittelwert bedeutet, $\bar{v}_{zone} = \langle c^* \bar{U}_z \rangle / \langle c^* \rangle$ die mittlere Geschwindigkeit der Zone und $(c^* / \langle c^* \rangle)$ der Gewichtungsfaktor für die mittlere Flusssdichte $\bar{\nabla} \bullet \langle \bar{j}_z^* \rangle$ ist. Nach der Kombination der Gleichungen (4.113)- (4.116) sowie (4.119) und Umstellung erhält man:

$$c^* (D_l \bar{\nabla}_l - \bar{U}_l) \bullet \bar{\nabla} \varepsilon - \bar{U}_z \bullet \bar{\nabla} (c^* \varepsilon) + D_z \frac{\partial^2 (c^* \varepsilon)}{\partial z^2} = (\bar{U}_z - \bar{v}_{zone}) \bullet \bar{\nabla} c^* \quad (4.120)$$

unter der Annahme, dass die Variation der Werte c^* und ε entlang der z-Achse und folglich die letzten beiden Terme im linken Teil vernachlässigbar sind, erhält man die differentiale Gleichung für den ε Parameter^[37]:

$$(D_l \bar{\nabla}_l - \bar{U}_l) \bullet \bar{\nabla} \varepsilon = (\bar{U}_z - \bar{v}_{zone}) \bullet \bar{\nabla} \ln c^* \quad (4.121)$$

Gleichung (4.121) hat die zwei folgenden Randbedingungen:

Die erste besagt, dass kein Fluss der Probe durch die Akkumulationswand stattfindet^[37].

$$\bar{j}_l(0) \bullet \bar{a} = 0 \quad (4.122)$$

wobei \bar{a} der Normaleneinheitsvektor zur z-Achse ist. Die Anwendung der Gleichung (4.114) ergibt somit:

$$\bar{a} \bullet \bar{\nabla}_l \varepsilon(0) = 0 \quad (4.123)$$

Die zweite Grenzbedingung (4.124) entspricht der Aussage, dass die Probenmenge entlang der lateralen Koordinate erhalten bleibt ($\langle c \rangle = \langle c^* \rangle$)^[37].

$$\langle c^* \varepsilon \rangle = 0 \quad (4.124)$$

Für lange Relaxationszeiten ergibt sich nach der Aussage des zentralen Grenzwertsatzes eine gaußförmige Verteilung^[38]. Beim Einsetzen der Gleichung (4.113) in (4.115) erhält man

$$\langle j_z \rangle = \left(-D_z \bar{k} \left\langle \frac{\partial c^*}{\partial z} \right\rangle + \langle \bar{U}_z c^* \rangle \right) + \left(-D_z \bar{k} \left\langle \frac{\partial c^* \varepsilon}{\partial z} \right\rangle + \langle \bar{U}_z c^* \varepsilon \rangle \right) = \langle j_z^* \rangle + \langle \Delta j_z^* \rangle, \quad (4.125)$$

wobei $\langle j_z^* \rangle$ die mittlere axiale Flussdichte unter Quasigleichgewichtsbedingungen ist. Aus denselben Gründen wie bei der Vereinfachung von Gleichung (4.120) ist der dritte Term $D_z \bar{k} \left\langle \frac{\partial c^* \varepsilon}{\partial z} \right\rangle$ vernachlässigbar. Der Nichtgleichgewichtsterm $\langle \bar{U}_z c^* \varepsilon \rangle = \langle \Delta j_z^* \rangle$ ist von großer Bedeutung. Um den effektiven Diffusionskoeffizienten des Dispersionsprozesses durch ein Nichtgleichgewicht auszudrücken, wird das erste Ficksche Gesetz auf den Nichtgleichgewichtsterm angewendet:

$$\langle \Delta j_z^* \rangle = -D_e \bar{k} \frac{\partial \langle c^* \rangle}{\partial z} \quad (4.126)$$

$$D_e = -\frac{\langle \bar{U}_z c^* \varepsilon \rangle}{\bar{k} \langle c^* \rangle \partial \ln \langle c^* \rangle / \partial z} = -\frac{\langle U_z c^* \varepsilon \rangle}{\langle c^* \rangle (\partial \ln c^* / \partial z)} \quad (4.127)$$

Um die Lösung für die differentiale Gleichung (4.121) zu finden, werden die folgenden dimensionslosen Variablen ϕ eingeführt:

$$\phi = \frac{\varepsilon D_l}{v_{zone} l^2 \partial \ln c^* / \partial z} \quad (4.128)$$

Für die lateralen Koordinaten wird der Parameter

$$\zeta = \frac{x}{l} \quad (4.129)$$

eingeführt, wobei $l = \frac{kT}{F} = \frac{D_l}{U_l}$ (siehe Definition (4.84)) ist. Der Parameter μ beschreibt die durch die Zonengeschwindigkeit v_{zone} reduzierte lokale Flussgeschwindigkeit:

$$\mu = U_z / v_{zone} \quad (4.130)$$

Gleichung (4.121) kann umgeschrieben werden zu:

$$\nabla_i^2 \phi - \frac{\partial \phi}{\partial \zeta} = \mu - 1 \quad (4.131)$$

Theorie

Die Grenzbedingungen für diese Gleichung sind den Grenzbedingungen für Gleichung (4.121) äquivalent. Der Ausdruck für den effektiven Diffusionskoeffizienten D_e lautet wie folgt:

$$D_e = \frac{\psi v_{zone}^2 l^2}{2D_l} \quad (4.132)$$

wobei

$$\psi = -\frac{2\langle c^* \mu \phi \rangle}{\langle c^* \rangle} \quad (4.133)$$

ist. Wenn man die Definition der Bodenhöhe H_n (4.104) verwendet, erhält man:

$$H_n = \frac{\psi v_{zone} l^2}{D_l} \quad (4.134)$$

Die differentiale Gleichung (4.131) wird für den Fall eines ideal planaren Kanals zu:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial \zeta^2} - \frac{\partial \phi}{\partial \zeta} = \mu - 1 \quad (4.135)$$

Das Lösen dieser Gleichung mit den oben genannten Randbedingungen und Einsetzen in (4.133) liefert:

$$\psi = \frac{4(1-e^{-1/\lambda})}{[(1+e^{-1/\lambda})-2\lambda(1-e^{-1/\lambda})]^2} \left((28\lambda^2+1)(1+e^{-1/\lambda}) - 10\lambda(1+e^{-1/\lambda}) - \frac{1}{3\lambda^2} - \frac{2}{\lambda} + 4 - \frac{1}{\lambda(1-e^{-1/\lambda})} \left(4\lambda \left(1 + \frac{1}{\lambda(1-e^{-1/\lambda})} \right) - \frac{1}{3\lambda} - 6 \right) \right) \quad (4.136)$$

und ^[39]

$$\chi = \psi \lambda^2 R \quad (4.137)$$

$$H_n = \frac{\chi w^2 \langle U_z \rangle}{D_l} \quad (4.138)$$

Der Wert von $H_n(\lambda)$ ist bei $\lambda = 0,142857143$ maximal (Abbildung 33b), wodurch sich für die betroffene Probenkomponente eine maximale Bandenverbreiterung ergibt. Um dieses Ergebnis mit Gleichung (4.112) aus der Random-Walk-Theorie zu vergleichen, führt man den Koeffizienten q ein und schreibt die Gleichung für H_n um:

$$H_n = \frac{q l^2 v_{zone}}{D_l} \quad (4.139)$$

In der Random-Walk-Theorie ist q gleich zwei, während die Nichtgleichgewichtstheorie besagt, dass dieser Koeffizient als eine komplizierte Funktion (4.136) von λ zu verstehen ist, die aber im Grenzbereich der Random-Walk-Theorie, d.h. unter der Bedingung einer hohen Retention, zu berechnen ist und folgende Grenzwerte liefert:

$$\begin{aligned} \lim_{\lambda \rightarrow 0} \psi &= 4 \\ \lim_{\lambda \rightarrow 0} \chi &= 24\lambda^3 \end{aligned} \quad (4.140)$$

Aus dieser Grenzwertbeschreibung ergibt sich, dass q nach der Nichtgleichgewichtstheorie gleich 4 ist, was einem Faktor von 2 im Vergleich zur Random-Walk-Theorie entspricht. Wenn λ nicht größer als 0,1 ist, können die folgenden Näherungen mit einem Fehler von 1 % zur Berechnung verwendet werden^[31]:

$$\begin{aligned} \psi &= 4(1 - 6\lambda + 24\lambda^3 + 96\lambda^4) \\ \chi &= 24\lambda^3(1 - 8\lambda + 12\lambda^2 + 24\lambda^3 + 48\lambda^4) \end{aligned} \quad (4.141)$$

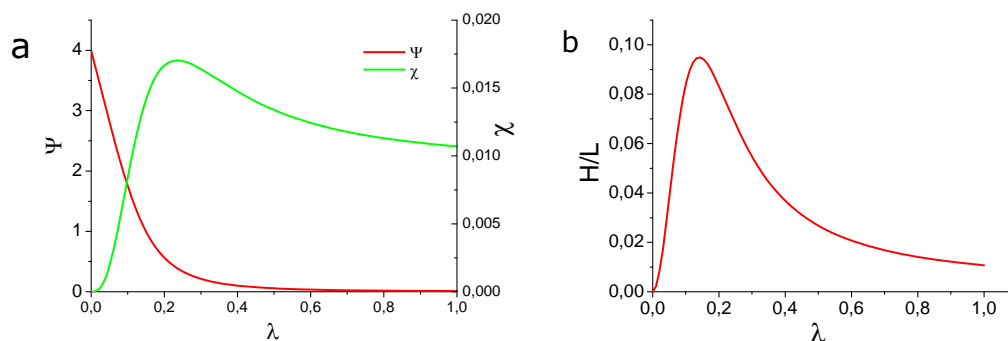


Abbildung 33. Verläufe der Funktionen $\Psi(\lambda)$ und $\chi(\lambda)$ (a) und der Bodenhöhe $H(\lambda)/L$ (b) für einen rechteckigen Kanal mit einem Flussverhältnis von 1,0

4.3.2.5. Relaxationseffekt

Wie bereits beschrieben, benötigt die Probe nach Injektion in den Kanal eine gewisse Zeit bis sie ihren Quasigleichgewichtszustand erreicht. Während dieser sogenannten Relaxationszeit verteilt sich die Probe nicht nur axial sondern auch lateral. Man spricht dabei von einem Nichtgleichgewichtseffekt in der Relaxationsstufe, der sich nicht durch die Nichtgleichgewichtstheorie beschreiben lässt, da sich das laterale Konzentrationsprofil mit der Zeit ändert. Der Anteil dieses Effekts am Wert der Bodenhöhe lässt sich unter der Annahme beschreiben, dass die axiale, durch die Wirkung des Feldes verursachte, Geschwindigkeit konstant, der Diffusionsfluss geringfügig und die Probenwolke nach dem Erreichen des

Quasigleichgewichts stark an der Akkumulationswand komprimiert ist^[40]. Mit h_0 , der Länge der Komprimierung der Probenwolke ergibt sich:

$$h_0 = \frac{w \langle U_z \rangle}{|U_l|} \quad , (4.142)$$

wobei $|U_l|$ die laterale Geschwindigkeit ist, mit der das Feld die Teilchen in Richtung Akkumulationswand bewegt. Außerdem gilt unter diesen Voraussetzungen die Beziehung $|U_l| / \langle U_z \rangle = dx/dz$. Nach dem Integrieren ergibt sich für die Position z in Abhängigkeit von x :

$$z = \int_0^x \frac{U_z(x)}{|U_l|} dx = \frac{1}{|U_l|} \int_0^x 6 \langle U_z \rangle \left(\frac{x}{w} - \frac{x^2}{w^2} \right) dx = 6h_0 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{x}{w} \right)^2 - \frac{1}{3} \left(\frac{x}{w} \right)^3 \right] \quad (4.143)$$

Das daraus resultierende, normierte Konzentrationsprofil ist definiert durch:

$$P(z) = \frac{dx}{wdz} = \frac{|U_l|}{U_z(x)w} = \frac{|U_l|}{6 \langle U_z \rangle w \left[\frac{x}{w} - \left(\frac{x}{w} \right)^2 \right]} \quad (4.144)$$

Seine Varianz ist:

$$\sigma_r^2 = \int_0^{h_0} P(z) \left(z - \frac{h_0}{2} \right)^2 dz = \frac{17h_0^2}{140} \quad (4.145)$$

Der durch den Relaxationsprozess verursachte Anteil der Bodenhöhe lässt sich nun durch Gleichung (4.146) beschreiben.

$$H_r = \frac{\sigma_r^2}{L} = \frac{17h_0^2}{140L} \quad (4.146)$$

Um den Relaxationseffekt zu verringern, können die folgenden Maßnahmen eingeführt werden^[31]:

- Stop-Fluss-Relaxation: Während der Relaxationszeit wird der laterale Fluss ausgeschaltet
- Komprimieren der Probenwolke durch das Verwenden eines Splitters am Eingang des Kanals
- Komprimieren der Probenwolke durch Verwendung einer Fritte mit axialem Fluss am Eingang des Kanals

Die Stop-Fluss-Relaxation hat aber einige Nachteile, wie z.B. die Adsorption der Probe an der Akkumulationswand, die Zunahme der Elutionszeit und die Instabilität der Basislinie^[41].

4.3.2.6. Polydispersität der Probe

Die durch die Polydispersität der Probe entstehende Ausbreitung des Profils Z wird durch ihre Varianz beschrieben^[41].

$$\sigma_p^2 = \left(\frac{dZ}{d\delta} \right)^2 \sigma_\delta^2 \quad , (4.147)$$

wobei δ entweder die Molmasse oder der Durchmesser und σ_δ^2 die jeweils dazugehörige Varianz ist. Des Weiteren kann diese Gleichung umgeschrieben werden zu^[42]:

$$\sigma_p^2 = \frac{Z^2}{\delta^2} \left(\frac{d \ln Z}{d \ln \delta} \right)^2 \sigma_\delta^2 = Z^2 \left(\frac{d \ln Z}{d \ln \delta} \right)^2 \frac{\sigma_\delta^2}{\delta^2} = Z^2 S^2 \frac{\sigma_\delta^2}{\delta^2} \quad , (4.148)$$

wobei S die Selektivität ist. Das Verhältnis $\frac{\sigma_\delta^2}{\delta^2}$ kann für Makromoleküle durch ihre Polydispersität σ ausgedrückt werden:

$$\frac{\sigma_\delta^2}{\delta^2} = \frac{\sigma - 1}{\sigma} \quad , (4.149)$$

wobei $\sigma = \frac{M_w}{M_n}$ die Polydispersität und $M_w = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^n N_i M_i}$ bzw. $M_n = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i}{\sum_{i=1}^n N_i}$ das Gewichts- bzw. Zahlenmittel der Molmasse ist. Die Polydispersitäts-Bodenhöhe am Ende des Kanals wird durch Gleichung (4.150) beschrieben^[42].

$$H_p = L \frac{\sigma - 1}{\sigma} S_m^2 \quad , (4.150)$$

wobei S_m die auf der Masse basierende Selektivität ist. Außerdem kann das Verhältnis $\frac{\sigma_\delta^2}{\delta^2}$ durch $\frac{\sigma_d^2}{d^2}$ ersetzt werden, wobei σ_d^2 die Varianz des Stokes-Durchmessers und d der mittlere Stokes-Durchmesser ist. Dann kann die

Polydispersitäts-Bodenhöhe durch die auf dem Durchmesser basierende Selektivität S_d beschrieben werden^[43]:

$$H_p = L \frac{\sigma_d^2}{d^2} S_d^2 \quad (4.151)$$

4.3.2.7. Andere, die Bodenhöhe beeinträchtigende Faktoren

Durch eine langsame Injektion der Probe eines bestimmten Volumens entsteht auch eine Verteilung, deren Beitrag zur Bodenhöhe wie folgt zu beschreiben ist^[44].

$$H_s = \frac{V_{inj}^2}{12b^2w^2L} \quad (4.152)$$

wobei V_{inj} das Injektionsvolumen, b die Kanalbreite, w die Kanalhöhe und L die Kanallänge ist. Andere Faktoren, die auch einen Einfluss auf die Bodenhöhe haben, sind nicht signifikant. Darunter fallen z.B. der Einfluss der dreieckigen Enden des Kanals, sowie Verdünnungen in der Detektorzelle und den Kapillaren^[31]. So kann man die allgemeine Bodenhöhe in der FFF als die Summe der oben beschriebenen, signifikanten Terme darstellen:

$$H = H_d + H_n + H_r + H_p + H_s \quad (4.153)$$

In erster Näherung ist der signifikanteste Term der Nichtgleichgewichtsterm H_n .

4.3.2.8. Selektivität

Die Selektivität einer Trennmethode ist charakteristisch für das Vermögen dieser Methode, zwei Komponenten voneinander zu trennen.

Man unterscheidet die Selektivität basierend auf der Größe

$$S_d = \left| \frac{d(\log t_r)}{d(\log d)} \right| \quad (4.154)$$

oder basierend auf dem Gewicht

$$S_m = \left| \frac{d(\log t_r)}{d(\log M)} \right| \quad (4.155)$$

wobei t_r die Retentionszeit, M die Molmasse und d der Durchmesser ist.

Die Selektivität hängt nur von den Retentionseigenschaften der FFF-Technik ab^[31]. Da die Fluss-FFF die Partikel nach der Größe trennt, ist die Selektivität basierend auf der Größe sinnvoll, und ihr Wert ist maximal $S_d = 1$ ^[31]. Die Auflösung R_s einer Methode ist das Maß der Separation von zwei Komponenten entlang einer Separationsachse z ^[31]:

$$R_s = \frac{\Delta z}{2(\sigma_1 - \sigma_2)} = \frac{\Delta z}{4\bar{\sigma}} \quad ,(4.156)$$

wobei Δz der Abstand zwischen den Gewichtszentren der benachbarten Zonen, σ_1 bzw. σ_2 die Standardabweichungen dieser Zonen und $\bar{\sigma}$ der dazu gehörige Mittelwert ist. In der FFF wird es durch die Retentionszeit ausgedrückt:

$$R_s = \frac{\delta t_r}{4\bar{\sigma}_t} \quad ,(4.157)$$

wobei δ das Intervall zwischen den Retentionszeiten zweier Komponenten und $\bar{\sigma}_t$ die mittlere Standardabweichung dieser Komponenten bezogen auf die Zeit ist. Noch ein das Trennvermögen beschreibender Parameter ist die Fraktionierungskraft F_d , die als Auflösung zwischen zwei Partikeln des Durchmessers d bzw. der Molmasse M , die den relativen Unterschied $\delta d/d$ bzw. $\delta M/M$ haben, definiert ist:

$$F_d = \frac{R_s}{\delta d/d} \quad (4.158)$$

$$F_m = \frac{R_s}{\delta M/M} \quad (4.159)$$

Die Fraktionierungskraft charakterisiert die relative Zunahme der Größe oder der Masse der Probe und wird auf die gerätespezifische Auflösung normiert. Aus der Kombination der Gleichungen (4.157), (4.158) und (4.159) in differentieller Form erhält man:

$$F_d = \frac{d}{\partial d} \frac{\partial t_r}{4\sigma_t} = \frac{t_r}{4\sigma_t} \frac{\partial \ln t_r}{\partial \ln d} = \frac{t_r}{4\sigma_t} S_d \quad (4.160)$$

$$F_m = \frac{M}{\partial M} \frac{\partial t_r}{4\sigma_t} = \frac{t_r}{4\sigma_t} \frac{\partial \ln t_r}{\partial \ln M} = \frac{t_r}{4\sigma_t} S_m \quad ,(4.161)$$

wobei S_d bzw. S_m die auf der Größe bzw. der Masse basierenden Selektivitäten sind.

Eine weitere wichtige Charakteristik einer Chromatographiemethode ist die theoretische Bodenzahl N , die wie folgt definiert ist^[31]:

$$N = \left(\frac{t_r}{\sigma_t} \right)^2 \quad (4.162)$$

Die theoretische Bodenzahl für einen Kanal kann auch über die Bodenhöhe ausgedrückt werden:

$$N = \frac{L}{H} \quad (4.163)$$

wobei L die Kanallänge und H die Bodenhöhe ist. Außerdem kann die Beziehung zwischen Bodenzahl und Fraktionierungskraft durch Einsetzen der Gleichung (4.162) in die Gleichungen (4.160) und (4.161) erhalten werden:

$$F_{d,M} = \frac{\sqrt{N}}{4} S_{d,M} \quad (4.164)$$

wobei die Indizes d bzw. M sich auf die Größe bzw. die Masse beziehen. Bei der Annahme, dass das Nichtgleichgewicht den Bodenhöhenwert dominiert, erhält man durch Einsetzen der Gleichungen (4.140), (4.138) und (4.163) in (4.164)^[31]:

$$F_{d,M} = S_{d,M} \sqrt{\frac{LD}{384\lambda^3 w^2 \langle U_z \rangle}} \quad (4.165)$$

wobei λ der Retentionsparameter, D der Diffusionskoeffizient, w die Kanalhöhe und $\langle U_z \rangle$ die mittlere axiale Geschwindigkeit ist. In dieser Gleichung ist der Einfluss verschiedener Parameter auf die Fraktionierungskraft ersichtlich. Wenn man die Gleichung (4.154) in die Form von Gleichung (4.166) umschreibt, unterscheidet man zwei Terme^[31].

$$S_d = \left| \frac{d(\log t_r)}{d(\log \lambda)} \frac{d(\log \lambda)}{d(\log d)} \right| \quad (4.166)$$

Der Term $\frac{d(\log \lambda)}{d(\log d)}$ bezieht sich auf die Wechselwirkung der Partikel mit dem Feld.

Der Term $\frac{d(\log t_r)}{d(\log \lambda)}$ ist durch Differenzierung von Gleichung (4.96) zu erhalten. Das resultierende Verhältnis ist^[45,31]:

$$S = \left| 3 \left(\frac{R}{36\lambda^2} + 1 - \frac{1}{R} \right) \right| S_{\max} \quad (4.167)$$

mit

$$S_{\max} = \frac{d(\ln \lambda)}{d(\ln d)} \quad (4.168)$$

Die Gleichung (4.167) hat ein Maximum für $R \rightarrow 0$. Die maximale Selektivität der Fluss-FFF liegt zwischen 0,5 und 0,7^[31].

4.3.3. Die asymmetrische Fluss-FFF

Im Vergleich zur klassischen FFF hat die AF-FFF ein asymmetrisches Fluss-Feld. Dies liegt an der Konstruktion des Kanals (Abbildung 34). Im Vergleich zur symmetrischen FFF, deren Kanal von zwei durchlässigen Membranen begrenzt wird, besteht der AF-FFF-Kanal aus einer oberen undurchlässigen Platte sowie einer unteren durchlässigen Membran.

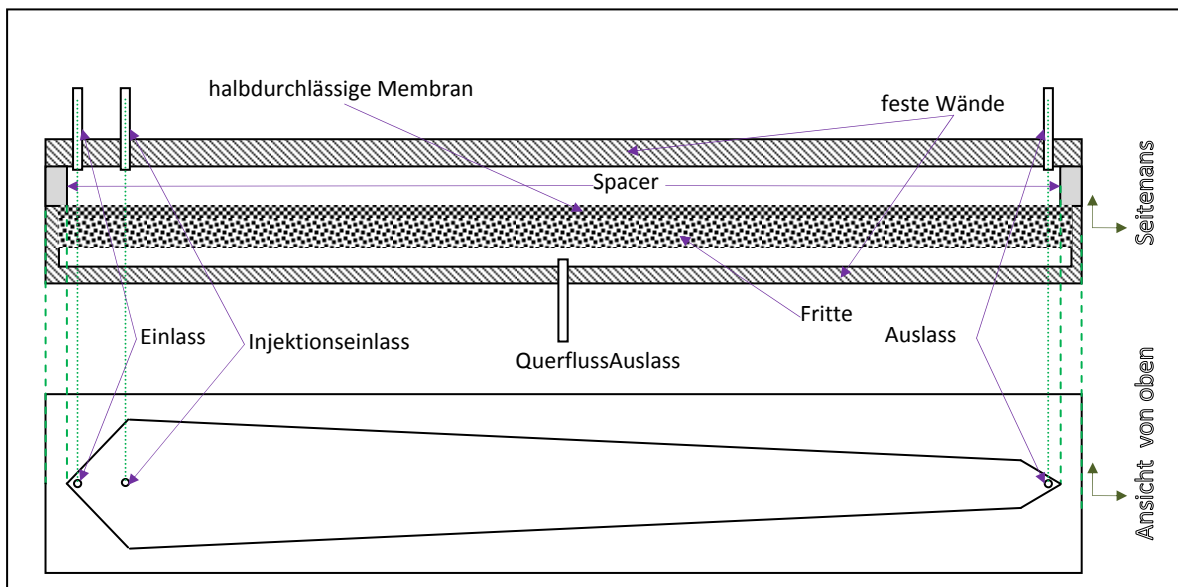


Abbildung 34. Aufbau eines AF-FFF-Kanals

Das Messverfahren besteht aus drei Hauptschritten:

1. Injektion der Probe
2. Fokussierung und Relaxation der Probe
3. Elution

4.3.3.1. Injektion, Fokussierung und Relaxation

Die ersten beiden Schritte erfolgen unter den gleichen Bedingungen, nämlich bei eingeschalteten eintretenden Flüssen über Einlass und Auslass. Diese Flüsse sind so eingestellt, dass die injizierte Probe zur Akkumulationswand gedrückt und auf der Startposition fokussiert wird (Abbildung 35). Nachdem die Probe injiziert ist, erfolgt die Fokussierung, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Die dazu benötigte Relaxationszeit hängt von der Probe und den Bedingungen des Prozesses ab. Die Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes bezüglich der Sedimentation und der thermischen Bewegung (ohne Betrachtung des sterischen Effekts) liefert die charakteristische Zeit für diesen Prozess^[34]:

$$t_c = \frac{w^2}{D(\pi^2 + 1/4\lambda^2)} \quad (4.169)$$

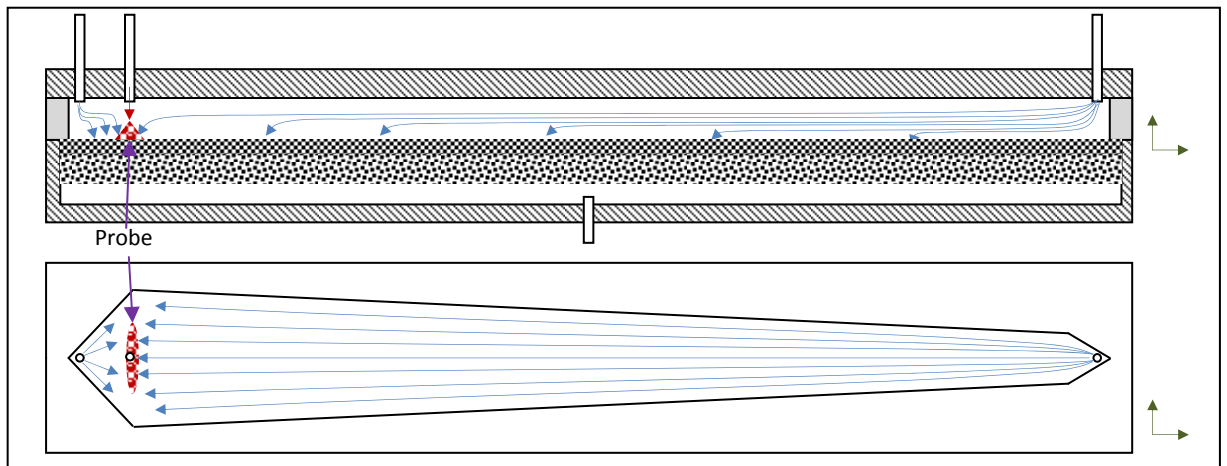


Abbildung 35. Verlauf der Flüsse in einem AF-FFF-Kanal bei der Injektion und Fokussierung

Experimentell wurde diese Formel allerdings nur für $\lambda \gg 1/2\pi$ bestätigt. Wenn man die Relaxationszeit als die Zeit betrachtet, die das Massenzentrum der Teilchen braucht, um die Gleichgewichtshöhe (4.89) zu erreichen, erhält man^[40]:

$$t_c = \frac{w^2 \lambda}{D_t} \left[\frac{1}{2} - \lambda + \left(\exp\left(\frac{1}{\lambda}\right) - 1 \right)^{-1} \right] \quad (4.170)$$

Dies bedeutet, dass die Größenordnung der Relaxationszeit für experimentelle Zwecke als $w/|\bar{U}_t|$ abgeschätzt werden kann.^[34]

4.3.3.2. Elution

Der Elutionsprozess beginnt nach der Relaxation der Probe mit dem Umschalten der Flüsse, so dass der Hauptfluss durch den Einlass strömt, und sich gleichmäßig entlang der Membran und dem Auslass verteilt (Abbildung 36).

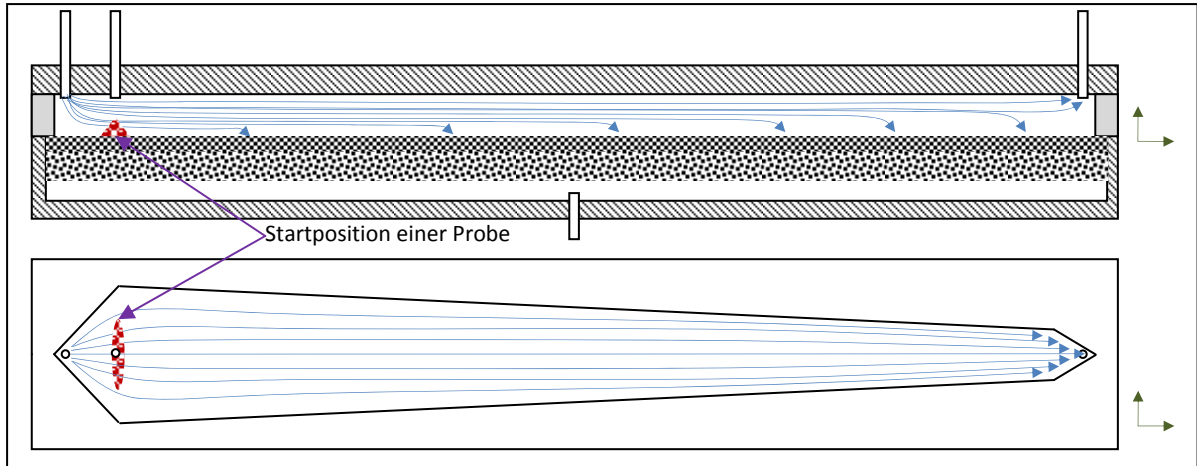


Abbildung 36. Verlauf der Flüsse in einem AF-FFF-Kanal bei der Elution

Im Gegensatz zur Fluss-FFF sind in der AF-FFF die axialen und lateralen Flüsse bestimmte Funktionen der entsprechenden Koordinate. Der laterale Fluss ist durch folgende Funktion des Abstands von der Akkumulationswand gegeben ^[46]:

$$|\bar{U}_l(x)| = |\bar{U}_{l0}| \left(1 - 3 \frac{x^2}{w^2} + 2 \frac{x^3}{w^3} \right), \quad (4.171)$$

wobei $|\bar{U}_{l0}|$ die laterale Geschwindigkeit der Flüssigkeit an der Akkumulationswand ist. Man sieht, dass der axiale Fluss an der oberen Wand gleich null ist (Abbildung 37).

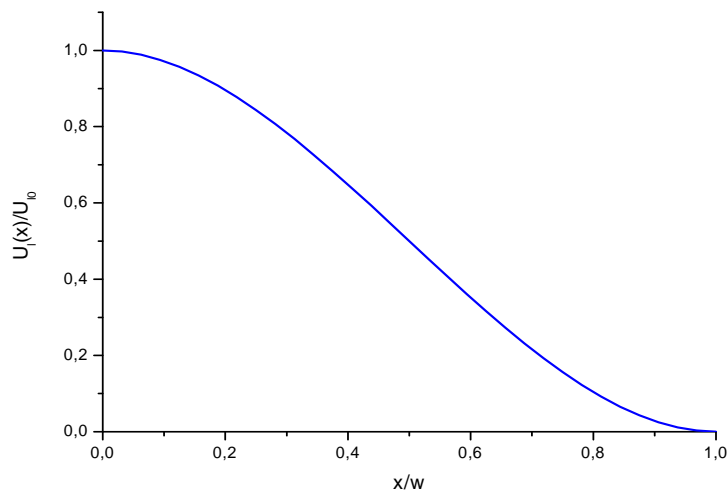


Abbildung 37. Verlauf der lateralen Flussgeschwindigkeit als Funktion von der auf die Kanalhöhe normierten x-Koordinate

Theorie

Der axiale Fluss ist eine Funktion der z-Koordinate und fällt vom Einlass zum Auslass aufgrund des durch den Querfluss verursachten Lösungsmittelverlustes ab:

$$\langle U_z \rangle(z) = \frac{V_z(z)}{S_{xy}(z)} \quad (4.172)$$

$$V_z(z) = V_{in} - \frac{S_{yz}(z)}{S_{yz0}} V_q, \quad (4.173)$$

$$\langle U_z \rangle(z) = \frac{1}{S_{xy}(z)} \left(V_{in} - \frac{S_{yz}(z)}{S_{yz0}} V_q \right) \quad (4.174)$$

wobei V_{in} der Einlassfluss, V_q der Querfluss, $V_z(z)$ der axiale Fluss im Punkt z , $S_{xy}(z)$ die Querschnittsfläche des Kanals im Punkt z , $S_{yz}(z)$ die Fläche der Akkumulationswand vom Einlass zur Position z , S_{yz0} die Gesamtfläche der Akkumulationswand ist. Während die Totzeit t_0 für die Fluss-FFF das Verhältnis der Kanallänge zur axialen mittleren Flussgeschwindigkeit ist, muss die Totzeit für die AF-FFF als Integral einer reziproken mittleren Flussgeschwindigkeit berechnet werden:

$$t_0 = \int_0^L \frac{dz}{\langle U_z \rangle(z)} \quad (4.175)$$

Aus Gleichung (4.173) erhält man:

$$\frac{\partial V_z(z)}{\partial z} = - \frac{V_q}{S_{yz0}} \frac{\partial S_{yz}(z)}{\partial z} \quad (4.176)$$

somit ergibt sich für einen flachen Kanal beliebiger Form:

$$S_{yz}(z) = \int_{z_0}^z b(z) dz \quad (4.177)$$

$$\frac{\partial S_{yz}(z)}{\partial z} = b(z) \quad (4.178)$$

$$S_{xy}(z) = w b(z), \quad (4.179)$$

wobei $b(z)$ die Kanalbreite im Punkt z ist. Das Einsetzen der Gleichungen (4.176)-(4.178) in (4.175) liefert:

$$t_0 = \int_0^L \frac{S_{xy}(z) dz}{V_z(z)} = \int_0^L \frac{w b(z) dz}{V_z(z)} = \int_0^L \frac{w}{V_z(z)} \left(\frac{\partial S_{yz}(z)}{\partial z} \right) dz = - \frac{w S_{yz0}}{V_q} \int_0^L \frac{dV_z(z)}{V_z(z)} \quad (4.180)$$

Die Integration führt zu:

$$t_0 = \frac{V_{ch}}{V_q} \ln \left(\frac{V_{in}}{V_{out}} \right) \quad , (4.181)$$

wobei V_{out} der Detektorfluss ist. Die Retentionszeit einer Probe in einem AF-FFF-Kanal kann durch ein Integral ausgedrückt werden.

$$t_r = \int_{z_0}^L \frac{dz}{v_{zone}(z)} \quad (4.182)$$

$$v_{zone}(z) = \frac{\int_0^w \bar{U}_z(z, x) c(x) dx}{\int_0^w c(x) dx} \quad (4.183)$$

Das Konzentrationsprofil kann durch Lösen der differentiellen Gleichung des ersten Fickschen Gesetzes für einen Gleichgewichtszustand erhalten werden^[34]:

$$\frac{dc}{c} = - \frac{|\bar{U}_l(x)|}{D_l} dx = \frac{|\bar{U}_{l0}|}{D_l} \left(1 - 3 \frac{x^2}{w^2} + 2 \frac{x^3}{w^3} \right) dx \quad (4.184)$$

Dadurch folgt für das Konzentrationsprofil:

$$c(x) = c_0 \exp \left[- \frac{|\bar{U}_{l0}| x}{D_l} \left(1 - \frac{x^2}{w^2} + \frac{x^3}{2w^3} \right) \right] \quad (4.185)$$

oder in der reduzierten Form

$$c(x) = c_0 \exp \left[- \frac{\alpha}{\lambda_0} \left(1 - \alpha^2 + \frac{\alpha^3}{2} \right) \right], \quad , (4.186)$$

wobei λ_0 der Retentionsparameter an der Akkumulationswand, $\alpha = \frac{x}{w}$ die reduzierte laterale Koordinate ist.

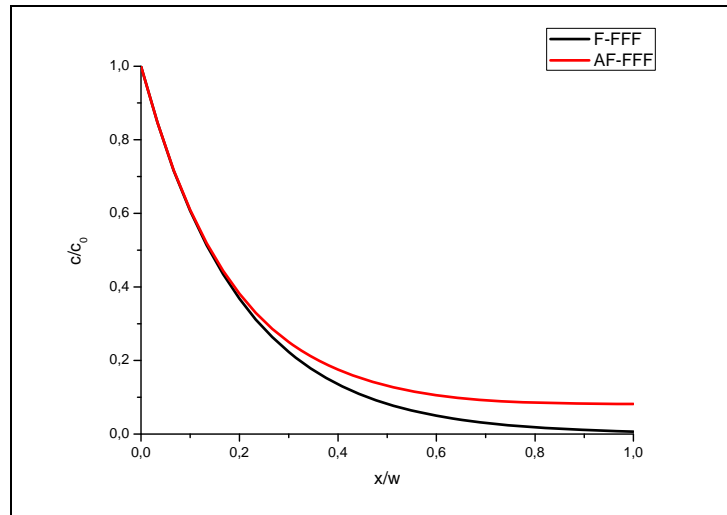


Abbildung 38. Verläufe der Konzentrationsprofile einer Probe in der F-FFF und der AF-FFF bei gleichen Querflussbedingungen an der Akkumulationswand

Der Vergleich des Verlaufs des Konzentrationsprofils einer Probe in einem F-FFF und AF-FFF Kanal bei $\lambda = \lambda_0 = 0,2$ ist in Abbildung 38 dargestellt. Einsetzen der Gleichungen (4.70), (4.174) und (4.183) in (4.182) liefert:

$$t_r = \int_{z_0}^L \frac{\int_0^w c(x) dx}{\int_0^w |\bar{U}_z(z, x)| c(x) dx} dz = \frac{\int_0^w c(x) dx}{6 \int_0^w c(x) \left(\frac{x}{w} - \frac{x^2}{w^2} \right) dx} \int_{z_0}^L \frac{dz}{|\bar{U}_{z,0}(z)|} = \frac{\int_0^w c(x) dx}{6 \int_0^w c(x) \left(\frac{x}{w} - \frac{x^2}{w^2} \right) dx} t_0 \quad (4.187)$$

Das Retentionsverhältnis einer Probe in der AF-FFF kann man nach Umformung der Gleichung (4.187) erhalten:

$$R = \frac{t_0}{t_r} = \frac{6 \int_0^w c(x) \left(\frac{x}{w} - \frac{x^2}{w^2} \right) dx}{\int_0^w c(x) dx} \quad (4.188)$$

Die integrale Gleichung (4.188) für das Retentionsverhältnis in der AF-FFF ist analog der integralen Form (4.96) in der F-FFF, der Unterschied besteht aber in der Gleichung für die Konzentration. Das obere und untere Integral in den Gleichungen (4.188) und (4.187) lässt sich numerisch berechnen.

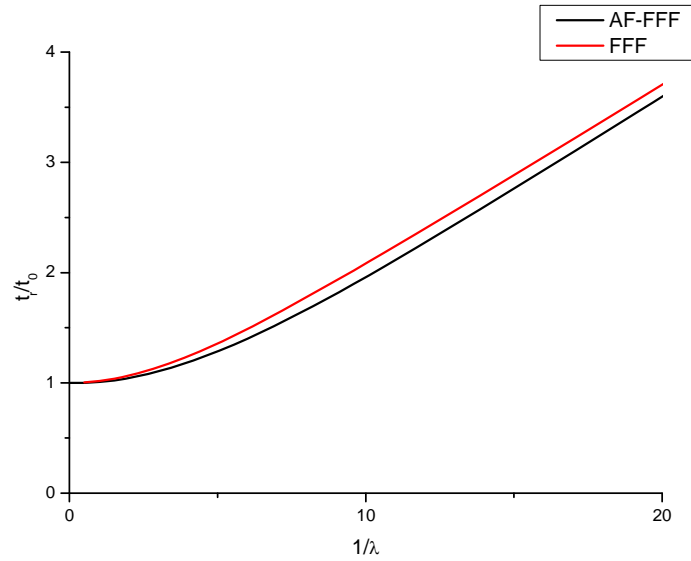


Abbildung 39. Vergleich der Retentionszeiten in der F-FFF und der AF-FFF als Funktion des reziproken Retentionsparameters

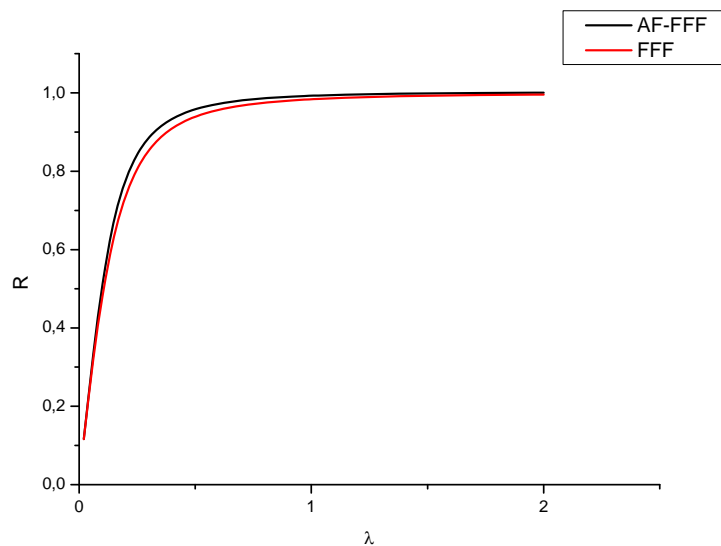


Abbildung 40. Vergleich der Retentionsverhältnisse in der F-FFF und der AF-FFF als Funktion des Retentionsparameters

Abbildung 39 und Abbildung 40 stellen den Verlauf der Funktionen $\frac{t_r(\lambda^{-1})}{t_0}$ und $R(\lambda)$ für die AF-FFF (Gleichungen (4.188), (4.187)) und die FFF (Gleichungen (4.96)) dar.

4.3.3.3. Nichtgleichgewichtstheorie für die AF-FFF

Die theoretischen Überlegungen dieses Kapitels basieren auf der klassischen Nichtgleichgewichtstheorie der FFF. Bei der Herleitung der Bodenhöhe für die AF-FFF müssen die Besonderheiten des Kanals berücksichtigt werden. Dafür kann man die bereits entwickelte Nichtgleichgewichtstheorie der klassischen FFF für einen asymmetrischen Kanal entsprechend anpassen. Dabei müssen einige für diese Theorie grundlegende Gleichungen neu formuliert werden. Unter der Berücksichtigung der Tatsache, dass die laterale Flussgeschwindigkeit eine Funktion (4.171) der lateralen Position im Kanal ist, erhält man unter Verwendung der Gleichungen (4.114)-(4.117), (4.171), (4.185) den folgenden Ausdruck:

$$D_z \frac{\partial^2 c^*}{\partial z^2} - \bar{U}_{zone} \bullet \bar{\nabla} c^* = D_l \bar{\nabla}_l \bullet \bar{\nabla} (c^* + \varepsilon c^*) - \bar{\nabla} \bullet (\bar{U}_l (c^* + \varepsilon c^*)) + D_z \frac{\partial^2 (c^* + \varepsilon c^*)}{\partial z^2} - \bar{U}_z \bullet \bar{\nabla} (c^* + \varepsilon c^*) \quad (4.189)$$

Nach Umstellung erhält man:

$$D_z \frac{\partial^2 c^*}{\partial z^2} - \bar{U}_{zone} \bullet \bar{\nabla} c^* = (D_l \bar{\nabla}_l - \bar{U}_l) \bullet \bar{\nabla} c^* + \varepsilon (D_l \bar{\nabla}_l - \bar{U}_l) \bullet \bar{\nabla} c^* + c^* (D_l \bar{\nabla}_l - \bar{U}_l) \bullet \bar{\nabla} \varepsilon - c^* (1 + \varepsilon) \bar{\nabla}_l \bullet \bar{U}_l + D_z \frac{\partial^2 c^*}{\partial z^2} + D_z \frac{\partial^2 c^* \varepsilon}{\partial z^2} - \bar{U}_z \bullet \bar{\nabla} c^* - \bar{U}_z \bullet \bar{\nabla} (c^* \varepsilon) \quad (4.190)$$

Aufgrund der Gleichgewichtsbedingungen für c^* , die im Fall der AF-FFF ebenfalls gelten (4.185), sind die beiden ersten Terme gleich Null (4.117), und Gleichung (4.190) kann vereinfacht werden:

$$D_z \frac{\partial^2 c^*}{\partial z^2} - \bar{U}_{zone} \bullet \bar{\nabla} c^* = c^* D_l \bar{\nabla}_l \bullet \bar{\nabla} \varepsilon - c^* \bar{U}_l \bullet \bar{\nabla} \varepsilon - c^* (1 + \varepsilon) \bar{\nabla}_l \bullet \bar{U}_l + D_z \frac{\partial^2 c^*}{\partial z^2} + D_z \frac{\partial^2 c^* \varepsilon}{\partial z^2} - \bar{U}_z \bullet \bar{\nabla} c^* - \bar{U}_z \bullet \bar{\nabla} (c^* \varepsilon) \quad (4.191)$$

Eine weitere Vereinfachung liefert:

$$c^* (D_l \bar{\nabla}_l - \bar{U}_l) \bullet \bar{\nabla} \varepsilon - \bar{U}_z \bullet \bar{\nabla} (c^* \varepsilon) + D_z \frac{\partial^2 (c^* \varepsilon)}{\partial z^2} - c^* (1 + \varepsilon) \bar{\nabla}_l \bullet \bar{U}_l = (\bar{U}_z - \langle \bar{v}_{zone} \rangle) \bullet \bar{\nabla} c^* \quad (4.192)$$

Wie bereits erwähnt, sind der zweite und dritte Term der linken Seite vernachlässigbar. Somit wird aus Gleichung (4.192) nach Umstellung:

$$D_l \bar{\nabla}_l \bullet \bar{\nabla} \varepsilon - \bar{\nabla} \bullet ((1 + \varepsilon) \bar{U}_l) = (\bar{U}_z - \langle \bar{v}_{zone} \rangle) \bullet \bar{\nabla} \ln c^* \quad (4.193)$$

Nach dem Multiplizieren mit den Einheitsvektoren erhält man eine skalare Form:

$$D_l \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2} - \frac{\partial((1 + \varepsilon) U_l)}{\partial x} = (U_z - \langle v_{zone} \rangle) \frac{\partial(\ln c^*)}{\partial z} \quad (4.194)$$

analog zur klassischen FFF-Gleichung (4.131) erhält man somit für die AF-FFF:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - \frac{1}{D_l} \frac{\partial(\varphi U_l)}{\partial x} = \mu - 1 \quad , (4.195)$$

wobei

$$\varphi = \frac{(1 + \varepsilon) D_l}{\nu_{zone} \partial(\ln c^*) / \partial z} \quad (4.196)$$

ist. Die Randbedingungen sind identisch zur klassischen FFF (Gleichungen (4.123), (4.124)). Eine erste Integration liefert

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\varphi U_l}{D_l} = \int_0^x (\mu(\gamma) - 1) d\gamma - \frac{\varphi(0) U_{10}}{D_l} \quad , (4.197)$$

wobei γ ein Ersatzvariable für x in den Integralen von 0 bis x ist. Unter der Berücksichtigung, dass

$$\frac{\partial \left(\varphi \exp \left(- \int \frac{U_l}{D_l} dx \right) \right)}{\partial x} = \exp \left(- \int \frac{U_l}{D_l} dx \right) \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\varphi U_l}{D_l} \right) \quad (4.198)$$

ist, lässt sich Gleichung (4.197) umschreiben zu:

$$\frac{\partial \left(\varphi \exp \left(- \int \frac{U_l}{D_l} dx \right) \right)}{\partial x} = \exp \left(- \int \frac{U_l}{D_l} dx \right) \left[\int_0^x (\mu - 1) d\gamma - \frac{\varphi(0) U_{10}}{D_l} \right] \quad (4.199)$$

Nach einer weiteren Integration erhält man:

$$\varphi \exp \left(- \int \frac{U_l}{D_l} dx \right) - \varphi(0) = \int_0^x \exp \left(- \int \frac{U_l}{D_l} d\gamma \right) \left[\int_0^x (\mu - 1) d\gamma - \frac{\varphi(0) U_{10}}{D_l} \right] d\gamma \quad (4.200)$$

Die formale Beziehung zwischen U_l und U_z (gültig nur für die AF-FFF)

$$\frac{1}{U_{10}} \frac{\partial U_l}{\partial x} = - \frac{U_z(x)}{w \langle U_z \rangle} \quad (4.201)$$

vereinfacht das Integral in den quadratischen Klammern

$$\varphi \exp \left(- \int \frac{U_l}{D_l} dx \right) - \varphi(0) = \int_0^x \exp \left(- \int \frac{U_l}{D_l} d\gamma \right) \left[- \frac{w \langle U_z \rangle}{U_{10} \nu_{zone}} (U_l - U_{10}) - \gamma - \frac{\varphi(0) U_{10}}{D_l} \right] d\gamma \quad (4.202)$$

$$\varphi \exp\left(-\int \frac{U_l}{D_l} dx\right) - \varphi(0) = \quad (4.203)$$

$$-\frac{w\langle U_z \rangle}{U_{10} \nu_{zone}} \int_0^x \exp\left(-\int \frac{U_l}{D_l} d\gamma\right) U_l d\gamma - \int_0^x \exp\left(-\int \frac{U_l}{D_l} d\gamma\right) \gamma d\gamma + \left(\frac{w\langle U_z \rangle}{\nu_{zone}} - \frac{\varphi(0)U_{10}}{D_l}\right) \int_0^x \exp\left(-\int \frac{U_l}{D_l} d\gamma\right) d\gamma$$

$$\varphi \exp\left(-\int \frac{U_l}{D_l} dx\right) - \varphi(0) = \quad (4.204)$$

$$\frac{w\langle U_z \rangle D_l}{U_{10} \nu_{zone}} \left(\exp\left(-\int \frac{U_l}{D_l} d\gamma\right) - 1 \right) - \int_0^x \exp\left(-\int \frac{U_l}{D_l} d\gamma\right) \gamma d\gamma + \left(\frac{w\langle U_z \rangle}{\nu_{zone}} - \frac{\varphi(0)U_{10}}{D_l}\right) \int_0^x \exp\left(-\int \frac{U_l}{D_l} d\gamma\right) d\gamma$$

$$\varphi c^* - \varphi_0 c_0^* = \frac{w\langle U_z \rangle D_l}{\nu_{zone} U_{10}} (c^* - c_0^*) - \int_0^x \gamma c^* d\gamma + \left(\frac{w\langle U_z \rangle}{\nu_{zone}} - \frac{\varphi_0 U_{10}}{D_l}\right) \int_0^x c^* d\gamma \quad (4.205)$$

wobei $\varphi_0 = \varphi(0)$ ist. Der quer über den Kanal gemittelte Wert ergibt sich durch:

$$\langle \varphi c^* \rangle - \varphi_0 c_0^* = \frac{w\langle U_z \rangle D_l}{\nu_{zone} U_{10}} (\langle c^* \rangle - c_0^*) - \left\langle \int_0^x \gamma c^* d\gamma \right\rangle + \left(\frac{w\langle U_z \rangle}{\nu_{zone}} - \frac{\varphi_0 U_{10}}{D_l}\right) \left\langle \int_0^x c^* d\gamma \right\rangle \quad (4.206)$$

Der Wert $\langle \varphi c^* \rangle$ kann dabei folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\langle \varphi c^* \rangle = \frac{D_l}{\nu_{zone}} \frac{\partial (\ln c^*)}{\partial z} \langle \varepsilon c^* \rangle + \frac{D_l \langle c^* \rangle}{\nu_{zone} \partial (\ln c^*) / \partial z} \quad (4.207)$$

Aufgrund der zweiten Randbedingung (4.124) erhält man folgenden Ausdruck für φ_0 :

$$\varphi_0 = \left(\frac{w\langle U_z \rangle D_l}{\nu_{zone} U_{10}} (\langle c^* \rangle - c_0^*) - \left\langle \int_0^x \gamma c^* d\gamma \right\rangle + \frac{w\langle U_z \rangle}{\nu_{zone}} \left\langle \int_0^x c^* d\gamma \right\rangle - \frac{\langle c^* \rangle D_l}{\nu_{zone} \partial (\ln c^*) / \partial z} \right) / \left(\frac{U_{10}}{D_l} \left\langle \int_0^x c^* d\gamma \right\rangle - c_0^* \right) \quad (4.208)$$

womit sich Gleichung (4.205) zu

$$\varphi c^* = \frac{w\langle U_z \rangle D_l}{\nu_{zone} U_{10}} (c^* - c_0^*) - \int_0^x \gamma c^* d\gamma + \frac{w\langle U_z \rangle}{\nu_{zone}} \int_0^x c^* d\gamma - \left(\frac{U_{10}}{D_l} \int_0^x c^* d\gamma - c_0^* \right) \varphi_0 \quad (4.209)$$

umformulieren lässt. Der Ausdruck für den effektiven Diffusionskoeffizienten des Nichtgleichgewichts D_e ergibt sich wie folgt:

$$\langle \varphi c^* U_z \rangle = \frac{D_l \langle \varepsilon c^* U_z \rangle}{\nu_{zone} \partial \ln(c^*) / \partial z} + \frac{D_l \langle c^* \rangle}{\partial \ln(c^*) / \partial z} = \frac{D_l \langle c^* \rangle}{\nu_{zone}} D_e + \frac{D_l \langle c^* \rangle}{\partial \ln(c^*) / \partial z} \quad (4.210)$$

Die Kombination der Gleichungen (4.209) und (4.210) liefert:

$$\begin{aligned} \frac{D_l \langle c^* \rangle}{v_{zone}} D_e + \frac{D_l \langle c^* \rangle}{\partial \ln(c^*) / \partial z} = \frac{w \langle U_z \rangle D_l}{U_{10}} \left(\langle c^* \rangle - \frac{\langle U_z \rangle}{v_{zone}} c_0^* \right) - \left\langle U_z \int_0^x \gamma c^* d\gamma \right\rangle + \\ + \frac{w \langle U_z \rangle}{v_{zone}} \left\langle U_z \int_0^x c^* d\gamma \right\rangle - \left(\frac{U_{10}}{D_l} \left\langle U_z \int_0^x c^* d\gamma \right\rangle - c_0^* \langle U_z \rangle \right) \varphi_0 \end{aligned} \quad (4.211)$$

Unter der Annahme, dass die Zonengeschwindigkeit sich auch über eine Massenverteilung berechnen lässt

$$v_{zone} = \left(\frac{U_{10}}{D_l} \left\langle U_z \int_0^x c^* d\gamma \right\rangle - c_0^* \langle U_z \rangle \right) / \left(\frac{U_{10}}{D_l} \left\langle \int_0^x c^* d\gamma \right\rangle - c_0^* \right) \quad (4.212)$$

kürzt sich Gleichung (4.211) wie folgt:

$$\begin{aligned} \frac{D_l \langle c^* \rangle}{v_{zone}} D_e = \\ \frac{w \langle U_z \rangle D_l}{U_{10}} c_0^* \left(1 - \frac{\langle U_z \rangle}{v_{zone}} \right) - \left\langle U_z \int_0^x \gamma c^* d\gamma \right\rangle + \frac{w \langle U_z \rangle}{v_{zone}} \left\langle U_z \int_0^x c^* d\gamma \right\rangle + v_{zone} \left\langle \int_0^x \gamma c^* d\gamma \right\rangle - w \langle U_z \rangle \left\langle \int_0^x c^* d\gamma \right\rangle \end{aligned} \quad (4.213)$$

Somit kann der effektive Nichtgleichgewichtsdiffusionskoeffizient ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} D_e = \frac{w \langle U_z \rangle}{U_{10} \langle c^* \rangle} \left(\frac{U_{10}}{D_l} \left\langle U_z \int_0^x c^* d\gamma \right\rangle - c_0^* \langle U_z \rangle \right) + \frac{w \langle U_z \rangle v_{zone}}{U_{10} \langle c^* \rangle} \left(c_0^* - \frac{U_{10}}{D_l} \left\langle \int_0^x c^* d\gamma \right\rangle \right) - \\ - \frac{v_{zone}}{D_l \langle c^* \rangle} \left\langle U_z \int_0^x \gamma c^* d\gamma \right\rangle + \frac{v_{zone}^2}{D_l \langle c^* \rangle} \left\langle \int_0^x \gamma c^* d\gamma \right\rangle \end{aligned} \quad (4.214)$$

wobei die beiden ersten Terme der rechten Seite sich bei der Anwendung von Gleichung (4.212) auflösen:

$$D_e = \frac{v_{zone}}{D_l \langle c^* \rangle} \left(v_{zone} \left\langle \int_0^x \gamma c^* d\gamma \right\rangle - \left\langle U_z \int_0^x \gamma c^* d\gamma \right\rangle \right) \quad (4.215)$$

Dabei ist der effektive Diffusionskoeffizient D_e allerdings eine Funktion der z -Koordinate, weil er die Parameter v_{zone} und $\langle U_z \rangle$ enthält. Die effektive Bodenhöhe für ein AF-FFF-System ist laut Definition (4.98) zu berechnen. Die Varianz der Verbreiterung der Probe durch den Nichtgleichgewichtsprozess, dessen effektiver Diffusionskoeffizient sich entlang des Kanals ändert, muss über das Integral von $d(\sigma^2) = 2D_e dt$ berechnet werden:

$$H_n = \frac{\sigma^2}{L} = \frac{1}{L} \int_0^{t_r} 2D_e dt = \frac{1}{L} \int_0^L \frac{2D_e}{v_{zone}} dz \quad (4.216)$$

Nach Einsetzen von (4.215) in (4.216) erhält man:

$$H_n = 2 \left\langle \frac{D_e}{v_{zone}} \right\rangle_z = \frac{2}{D_l \langle c^* \rangle} L \int_0^L \left(v_{zone} \left\langle \int_0^x \gamma c^* d\gamma \right\rangle - \left\langle U_z \int_0^x \gamma c^* d\gamma \right\rangle \right) dz \quad (4.217)$$

Eine analytische Lösung von Gleichung (4.217) existiert nicht, weil Integrale der Form $\int \exp(-p_n) dx$ mit einem Polynom p_n der n-ten Ordnung > 1 Error-Funktionen liefern, die nur numerisch oder durch bestimmte Approximationen zu berechnen sind. Um das numerische Integrieren zu optimieren, kann man in Gleichung (4.217) die x- und z-Funktionen trennen. Im ersten Term lässt sich die Zonengeschwindigkeit mit Hilfe von (4.64) als $v_{zone} = \langle U_z \rangle R$ ausdrücken. Der zweite Term kann umgeschrieben werden:

$$\begin{aligned} \left\langle U_z \int_0^x \gamma c^* d\gamma \right\rangle &= \frac{1}{w} \int_0^w U_z \left(\int_0^x \gamma c^* d\gamma \right) dx = \frac{1}{w} \int_0^w \left(-\frac{w \langle U_z \rangle}{U_{l0}} \right) \frac{dU_l}{dx} \left(\int_0^x \gamma c^* d\gamma \right) dx = \\ &= -\frac{\langle U_z \rangle}{U_{l0}} \int_0^w \left(\int_0^x \gamma c^* d\gamma \right) dU_l = -\frac{\langle U_z \rangle}{U_{l0}} \left(\left(U_l(w) \int_0^w x c^* dx - U_{l0} \int_0^w x c^* dx \right) - \int_0^w U_l x c^* dx \right) = \\ &= \frac{\langle U_z \rangle}{U_{l0}} \int_0^w U_l x c^* dx = \frac{\langle U_z \rangle}{U_{l0}} \int_0^w x U_l c_0^* \exp\left(-\int \frac{U_l}{D_l} dx\right) dx = -\frac{c_0^* \langle U_z \rangle D_l}{U_{l0}} \int_0^w x d \left[\exp\left(-\int \frac{U_l}{D_l} dx\right) \right] = \\ &= -\frac{\langle U_z \rangle D_l}{U_{l0}} (w c^*(w) - w \langle c^* \rangle) = \frac{w \langle U_z \rangle D_l}{U_{l0}} (c^*(w) - \langle c^* \rangle) \end{aligned} \quad (4.218)$$

wobei $c^*(w)$ die Konzentration an der oberen Wand ist.

Somit erhält man:

$$H_n = \frac{2}{D_l \langle c^* \rangle} L \left(R \left\langle \int_0^x \gamma c^* d\gamma \right\rangle - \frac{w D_l}{U_{l0}} \left(c_0^* \exp\left(-\frac{w U_{l0}}{2 D_l}\right) - \langle c^* \rangle \right) \right) \int_0^L \langle U_z \rangle dz \quad (4.219)$$

Die unbekannte Variable c_0^* lässt sich aus der Gleichung entfernen:

$$H_n = \frac{2}{L} \left(\frac{R \left\langle \int_0^x \gamma \exp\left[-\frac{U_{l0} \gamma}{D_l} \left(1 - \frac{\gamma^2}{w^2} + \frac{\gamma^3}{2w^3}\right)\right] d\gamma \right\rangle}{D_l \left\langle \exp\left[-\frac{U_{l0} x}{D_l} \left(1 - \frac{x^2}{w^2} + \frac{x^3}{2w^3}\right)\right] \right\rangle} + \frac{w}{U_{l0}} \left(1 - \frac{\exp\left[-\frac{w U_{l0}}{2 D_l}\right]}{\left\langle \exp\left[-\frac{U_{l0} x}{D_l} \left(1 - \frac{x^2}{w^2} + \frac{x^3}{2w^3}\right)\right] \right\rangle} \right) \right) \int_0^L \langle U_z \rangle dz \quad (4.220)$$

Unter der Annahme, dass Gleichung (4.138) näherungsweise für die Bestimmung der Bodenhöhe in der AF-FFF verwendet werden kann, muss der Retentionsparameter λ an die Bedingungen der AF-FFF angepasst werden. Der Retentionsparameter λ in

der F-FFF ist durch Gleichung (4.85) definiert, dabei ist die mittlere Schichthöhe das Verhältnis der thermischen Energie zu der auf die Partikel wirkenden Kraft. In der AF-FFF ist die wirkende Kraft eine Funktion der lateralen Koordinate, weswegen eine Korrektur eingeführt werden muss. Die mittlere Schichthöhe ist die laterale Position im Kanal, für die gilt, dass die Arbeit für das Transportieren eines Teilchens von der Akkumulationswand bis zu diesem Punkt der thermischen Energie äquivalent ist.

$$\int_0^l F(x) dx = kT \quad (4.221)$$

Wenn auf das Teilchen auch andere Kräfte wirken, kann man eine allgemeine Gleichung formulieren:

$$E(l) - E_0 = kT \quad (4.222)$$

wobei $E(l)$ bzw. E_0 die potentielle Energie des Teilchens in der Position der mittleren Schichthöhe bzw. an der Akkumulations-Wand ist. Unter der Annahme, dass auf das Teilchen nur die Flusskraft wirkt, erhält man die Verhältnisse für die mittlere Schichthöhe und den Retentionsparameter:

$$f |U_{l0}| l \left(1 - \frac{l^2}{w^2} + \frac{l^3}{2w^3} \right) = kT \quad (4.223)$$

$$f |U_{l0}| w \left(\lambda - \lambda^3 + \frac{\lambda^4}{2} \right) = kT \quad (4.224)$$

Gleichung (4.222) und folglich Gleichung (4.223) liefern die Konzentration der Partikel in der Position der mittleren Schichthöhe.

$$\ln \left(\frac{c(l)}{c_0} \right) = -1 \quad (4.225)$$

Diese Gleichung kann durch ein iteratives Verfahren zur Berechnung von λ verwendet werden.

4.4. Kalibrierung der AF-FFF-Anlagen

Um die unbekanntenen Konstanten der Anlage zu ermitteln, wird eine Kalibrierung der AF-FFF-Anlage durchgeführt. Dabei werden gut charakterisierte Proben vermessen und eine Kalibrierungskurve $a(t_r)$ erstellt. Die Kalibrierung kann sich dabei auf verschiedene theoretische Modelle und Approximationen stützen. Oft wird das Modell der klassischen F-FFF für die Kalibrierung der AF-FFF verwendet. Um Gleichung (4.96) benutzen zu können, muss man iterativ die inverse Funktion $\lambda(R)$ berechnen.

Durch die Kalibrierung werden zwei Konstanten ermittelt: t_0 und $\frac{kT}{6\pi\eta U_i}$. Die lineare Kalibrierung benutzt man bei niedrigen Werten von λ . Unter der Annahme

$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \left[\coth\left(\frac{1}{2\lambda}\right) \right] = 1$ erhält man aus Gleichung (4.96):

$$\lambda = \frac{R}{6} \quad (4.226)$$

In diesem Fall liefert die Kalibrierung nur eine Konstante $\frac{\pi\eta t_0 U_i}{kT}$. Nach Gleichung (4.226) folgt, dass t_r Null ist, wenn a gegen Null geht, was in der Realität jedoch nicht möglich ist. Deswegen wird eine lineare Gleichung (4.227) verwendet, die eine Anlagenkonstante A liefert, die nur näherungsweise als $\frac{\pi\eta t_0 U_i}{kT}$ angenommen werden kann und proportional zum hydrodynamischen Radius der Partikel ist.

$$a = A(t_r - t_0) \quad (4.227)$$

Zur Bestimmung des hydrodynamischen Radius der zur Kalibrierung verwendeten Partikel bietet sich die dynamische Lichtstreuung an. Da die durch DLS ermittelten hydrodynamischen Radien aus dem z-Mittel des Diffusionskoeffizienten berechnet werden und somit nicht dem Peakmaximum entsprechen, müssen die Retentionszeiten der Peaks entsprechend kalkuliert werden. Wenn in der AF-FFF ein ELS-Detektor verwendet wird, kann man annehmen, dass die Intensität I_{ELSD} zur Massenkonzentration c wie folgt proportional ist^[23].

$$I_{ELSD} \sim c^2 \quad (4.228)$$

Somit erhält man:

$$N_j M_j \sim \sqrt{I_{ELSD}} \quad (4.229)$$

Aus der Definition des z-Mittels und des Diffusionskoeffizienten erhält man Gleichung (4.230):

$$\left\langle \frac{1}{R_h} \right\rangle_z = \frac{\sum_j N_j M_j^2 R_{h,j}^{-1}}{\sum_j N_j M_j^2} \quad (4.230)$$

Die Beziehung zwischen Molmasse und Geometrie einer Hohlkugel kann durch Gleichung (4.231) formuliert werden.

$$M_j = 4\pi\rho R_j^3 \zeta (1 - \zeta + \zeta^2/3) \quad (4.231)$$

wobei ζ die auf den Radius normierte Dicke der Wand ist, woraus entnommen werden kann, dass die Masse einer Hohlkugel nach Gleichung (4.232) proportional zum Radius ist.

$$\begin{aligned} \lim_{\zeta \rightarrow 0} M_j &\sim R_j^2 \\ 0 < \zeta \leq 1 &\Rightarrow M_j \sim R_j^3 \end{aligned} \quad (4.232)$$

Unter der Annahme $R_j = R_{h,j}$ und nach der Kombination von Gleichung (4.229), (4.230) und (4.232) erhält man (4.233).

$$\begin{aligned} \lim_{\zeta \rightarrow 0} \left\langle \frac{1}{R_h} \right\rangle_z &= \frac{\sum_j R_{h,j} \sqrt{I_{ELSD,j}}}{\sum_j R_{h,j}^2 \sqrt{I_{ELSD,j}}} \\ 0 < \zeta \leq 1 &\Rightarrow \left\langle \frac{1}{R_h} \right\rangle_z = \frac{\sum_j R_{h,j}^2 \sqrt{I_{ELSD,j}}}{\sum_j R_{h,j}^3 \sqrt{I_{ELSD,j}}} \end{aligned} \quad (4.233)$$

Die Randbedingung $\zeta \rightarrow 0$ bzw. $0 < \zeta \leq 1$ bedeutet eine Hohlkugel mit unendlich dünnen Wänden bzw. eine Vollkugel oder eine Hohlkugel mit dicken Wänden. Die Retentionszeit ist näherungsweise proportional zu dem hydrodynamischen Radius (siehe Kapitel 4.3). Nach der Kombination der Gleichungen (4.233) und (4.229) erhält man die Formulierung der Retentionszeit eines Peaks, die dem in der DLS gemessenen hydrodynamischen Radius entspricht.

$$\lim_{\zeta \rightarrow 0} t_{r,z} = \frac{\sum_j t_{r,j}^2 \sqrt{I_{ELSD,j}}}{\sum_j t_{r,j} \sqrt{I_{ELSD,j}}} \quad , (4.234)$$

$$0 < \zeta \leq 1 \Rightarrow t_{r,z} = \frac{\sum_j t_{r,j}^3 \sqrt{I_{ELSD,j}}}{\sum_j t_{r,j}^2 \sqrt{I_{ELSD,j}}}$$

wobei $I_{ELSD,j}$ die Intensitäten des ELS-Detektors, $t_{r,j}$ die entsprechenden Retentionszeiten sind und die Summierung vom Anfang bis zum Ende des Elutionsprofilbereichs erfolgt. Wenn man für die Kalibrierung das in Kapitel 5.1 beschriebene theoretische Modell verwendet, erhält man einzelne, unbekannte Parameter des Systems, wie z.B. die Wechselwirkungskonstanten.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Theoretisches Modell des AF-FFF-Prozesses basierend auf der DLVO-Theorie.

Für die Simulation des Retentionsprozesses wurde das in diesem Kapitel beschriebene Modell benutzt.

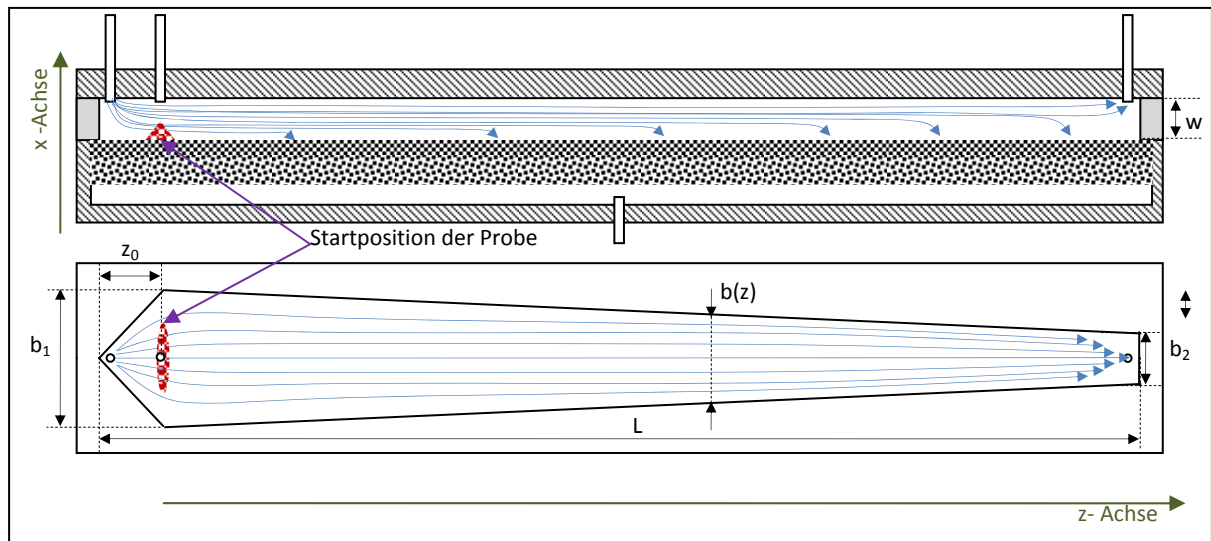


Abbildung 41. Geometrie des AF-FFF-Kanals

Die Geometrie des Kanals ist in Abbildung 41 schematisch dargestellt und die Werte der entsprechenden Parameter in Tabelle 4 festgehalten.

Tabelle 4. Geometrische Werte des Kanals

Parameter	Wert
Spacer	190 μm
Kanalbreite b_1	2,12 cm
Kanalbreite b_2	0,47 cm
Kanallänge L	28,60 cm
Abstand vom Einlass zur Startposition z_0	2,00 cm

Der Elutionsprozess wird von dem Startpunkt z_0 bis zum Auslass des Kanals berechnet. In diesem Bereich ist die Kanalbreite $b(z)$ linear von der z-Koordinate abhängig.

Es wird angenommen, dass

- die axialen und lateralen Geschwindigkeiten unabhängig von der y -Koordinate sind,
- die lateralen Geschwindigkeiten unabhängig von der z -Koordinate sind,
- die Probe sich in einem Bereich bewegt, wo es keinen Einfluss von den Kanalseiten gibt und der Kanal aus zwei unendlich planaren Wänden mit dem Abstand w voneinander besteht,
- die Geometrie des Kanals, wie in Abbildung 41 dargestellt ist,
- die Teilchen in der Probenwolke hydrodynamischen, elektrostatischen und Van der Waals London Wechselwirkungen unterliegen.

Unter diesen Annahmen kann die axiale Flussgeschwindigkeit $U_z(x, z)$ durch Gleichung (5.1) berechnet werden.

$$U_z(x, z) = 6 \langle U_z(z) \rangle \left(\frac{x}{w} - \frac{x^2}{w^2} \right) \quad (5.1)$$

Die mittlere axiale Geschwindigkeit $\langle U_z(z) \rangle$ unter Verwendung von Gleichung (4.174) und der angenommenen Geometrie des Kanals kann wie folgt ausgedrückt werden.

$$\begin{aligned}
 b(z) &= b_2 + \frac{(L-z)(b_1-b_2)}{(L-z_0)} \\
 S_{yz0} &= \frac{b_1 z_0}{2} + \frac{(b_1+b_2)(L-z_0)}{2} = \frac{(b_1+b_2)L - b_2 z_0}{2} \\
 S_{yz}(z) &= \frac{b_1 z_0}{2} + \frac{(b_1+b(z))(z-z_0)}{2} \\
 S_{xy}(z) &= b(z)w \\
 \langle U_z \rangle(z) &= \frac{1}{b(z)w} \left(V_a + \frac{(b_2+b(z))(L-z)}{2S_{yz0}} V_q \right)
 \end{aligned} \quad (5.2)$$

In die auf die Teilchen wirkende hydrodynamische Kraft $F_h(x)$ (5.3) geht die über Gleichung (4.171) berechnete laterale Geschwindigkeit ein.

$$F_h(x) = \frac{kT}{D} U_l(x) = fU_l(x) \quad (5.3)$$

Das Wechselwirkungsmodell wurde bereits in einer früheren Arbeit verwendet, wo Konzentrationsprofile in der Sd-FFF berechnet wurden ^[27]. In der hier vorliegenden Arbeit wurde dieses Modell erweitert, um es zur Simulation von Konzentrationsprofilen in der AF-FFF nutzen zu können. Elektrostatische und Van der Waals–London-Kräfte können durch Energiegradienten formuliert werden.

$$\begin{aligned} F_{e.s.} &= -\nabla E_{e.s.} \\ F_{VdW} &= -\nabla E_{VdW} \end{aligned} \quad (5.4)$$

wobei $F_{e.s.}$ die elektrostatische und F_{VdW} die Van der Waals-London Kraft ist. Auf die Teilchen wirken additive Kräfte von den Partikel–Partikel–(F_{pp}) und Partikel–Wand–(F_{pw}) Wechselwirkungen.

$$\begin{aligned} F_{pp} &= F_{e.s.pp} + F_{VdW.pp} \\ F_{pw} &= F_{e.s.pw} + F_{VdW.pw} \end{aligned} \quad (5.5)$$

Die Partikel-Partikel Wechselwirkung hängt nur vom Abstand zwischen den Partikeln ab, welcher eine Funktion der Konzentration und somit der x-Koordinate ist.

$$F_{pp}(x) = -\frac{\partial E_{pp}}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (5.6)$$

Das erste Ficksche Gesetz für dieses System kann durch Gleichung (5.7) formuliert werden.

$$D\bar{\nabla}_l c + cf(\bar{F}_h + \bar{F}_{e.s.} + \bar{F}_{VdW}) = 0 \quad (5.7)$$

Die Auflösung der Vektoren liefert Gleichung (5.8).

$$-\frac{\partial c}{\partial x} + c \frac{(-F_h + F_{e.s.} - F_{VdW})}{kT} = 0 \quad (5.8)$$

Nach der Integration erhält man

$$\ln \frac{c}{c_0} + \frac{1}{kT} \left(\frac{kT}{D} U_{10} x \left(1 - \frac{x^2}{w^2} + \frac{x^3}{2w^3} \right) + E_{e.s.} - E_{vdW} - E_0 \right) = 0 \quad , (5.9)$$

wobei

$$E_0 = \frac{kT}{D} U_{10} x_0 \left(1 - \frac{x_0^2}{w^2} + \frac{x_0^3}{2w^3} \right) + E_{e.s.}(x_0) - E_{vdW}(x_0) \quad (5.10)$$

die Wechselwirkungsenergie in einem Referenzpunkt x_0 ist. Unter Verwendung der Stokes-Einstein-Gleichung (4.91) wird die zentrale Gleichgewichtsgleichung der Simulation erhalten.

$$\ln \frac{c}{c_0} + \frac{1}{kT} \left(6\pi\eta a U_{10} x \left(1 - \frac{x^2}{w^2} + \frac{x^3}{w^3} \right) + E_{e.s.pw} + E_{e.s.pp} - E_{vdW.pw} - E_{vdW.pp} - E_0 \right) = 0 \quad (5.11)$$

Die Wechselwirkungsenergien werden durch die Gleichungen (4.26)-(4.27) und (4.45)-(4.48) berechnet. Der Zusammenhang zwischen der Konzentration der Teilchen und dem Teilchenabstand wird durch Gleichung (5.12) formuliert^[27].

$$H = 2a \left(\sqrt[3]{P_m \left(\frac{1-c}{\rho_s c} \rho_p + 1 \right)} - 1 \right) \quad , (5.12)$$

wobei P_m das maximale Packungsvolumenverhältnis ist. Dieser Parameter beträgt 0,74 für eine Tetraeder-Anordnung der Teilchen. Ein analytischer Ausdruck für die Konzentration in Gleichung (5.11) existiert nicht, aber es ist möglich durch ein iteratives Verfahren, die Konzentrationswerte für die angegebenen Koordinatenwerte zu finden. Der dem Programm zu Grunde liegende Algorithmus zur Berechnung der Konzentration ist schematisch in Abbildung 42 dargestellt.

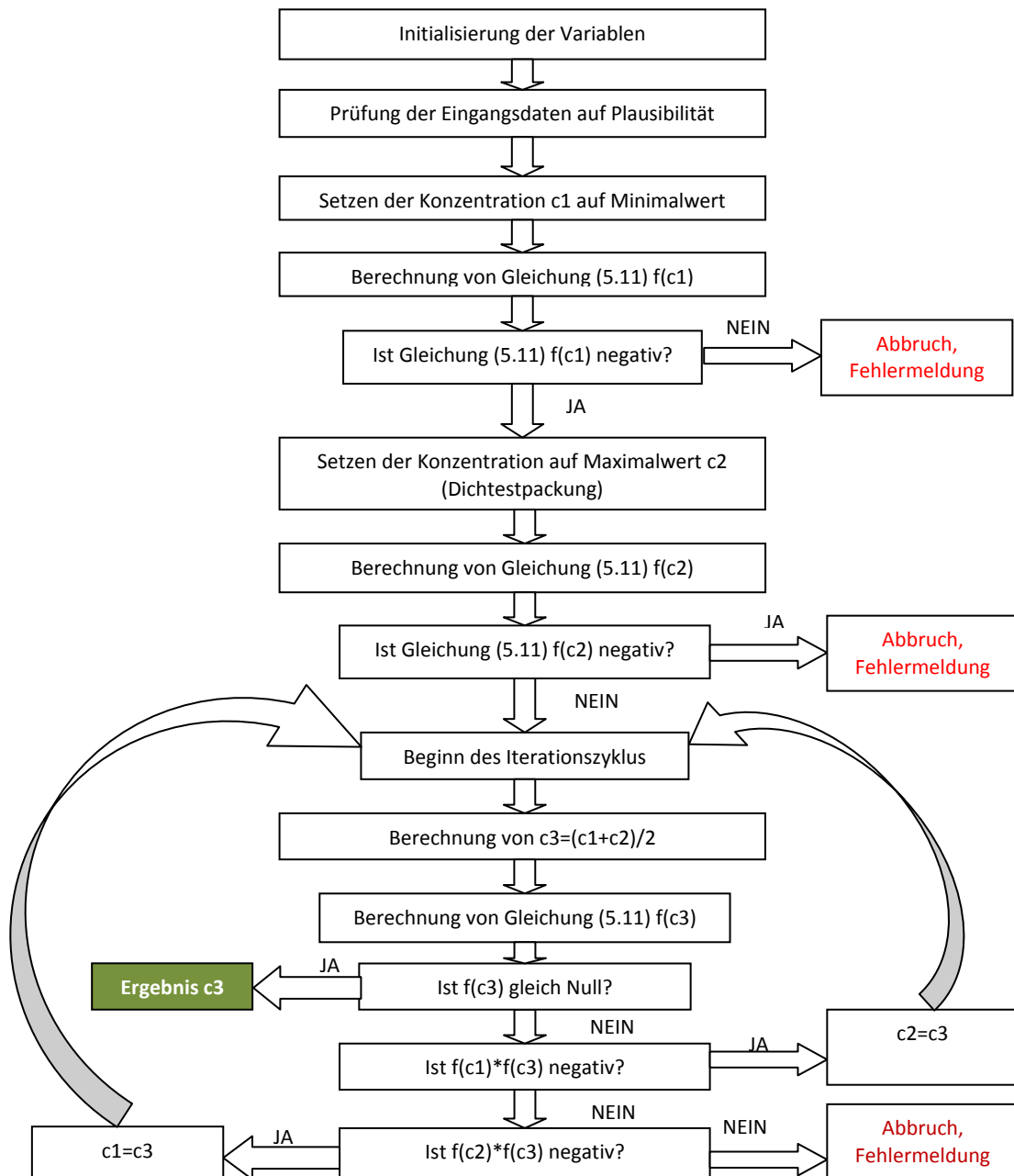


Abbildung 42. Flussdiagramm zur iterativen Konzentrationsbestimmung nach dem Newton-Verfahren

Somit erhält man das Konzentrationsprofil der lateralen Verteilung der Teilchen im Kanal. Wenn die Zahl der berechneten Punkte für eine numerische Integration ausreicht, kann man unter Verwendung von Gleichung (4.187) die Retentionszeit der Probe berechnen. Außerdem können auch andere Parameter berechnet werden, die von dem Konzentrationsprofil abhängig sind, wie z.B. der dimensionslose Retentionsparameter λ . Diese Prozedur unter Verwendung von modernen Rechnern ist relativ schnell. Aufgrund dessen besteht die Möglichkeit unbekannte Konstanten des Systems, wie z.B. die Hamaker-Konstante, aus experimentell bestimmten

Ergebnisse und Diskussion

Retentionszeiten durch eine weitere Iteration analog der Konzentrationsbestimmung zu erhalten.

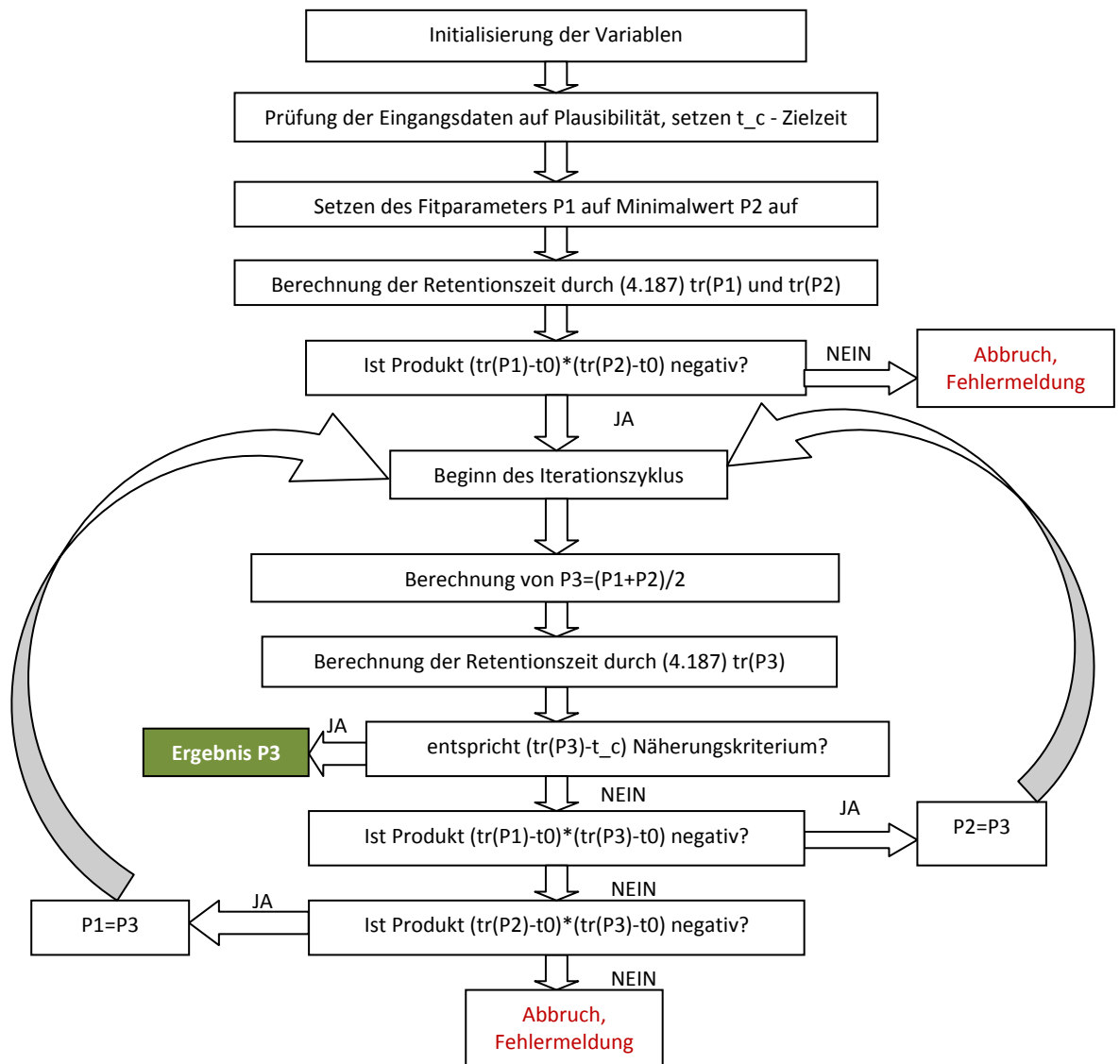


Abbildung 43. Flussdiagramm zum iterativen Fitverfahren nach dem Newton-Verfahren

Um zu überprüfen, ob der zur Simulation verwendete Algorithmus sinnvolle Werte liefert, wurden diverse Konzentrationsprofile in Abhängigkeit unterschiedlicher Wechselwirkungskonstanten erstellt. Die in Abbildung 44 dargestellten, auf $\langle c \rangle$ normierten Konzentrationsprofile sind durch die Simulation bei verschiedenen Hamaker-Konstanten A_{123} erstellt. Man sieht, dass mit steigender Hamaker-Konstante die Konzentrationsprofile näher zur Akkumulationswand verschoben werden. Dies lässt sich dadurch verstehen, dass es sich bei der Hamaker-Konstante um eine attraktive Wechselwirkung handelt. Je größer diese attraktive Wechselwirkung ist, desto höher ist die Konzentration der Partikel an der Membran. Die Abhängigkeit der

aus der Simulation berechneten auf die Totzeit normierten Retentionszeit von der Hamaker-Konstante ist in Abbildung 45 gezeigt.

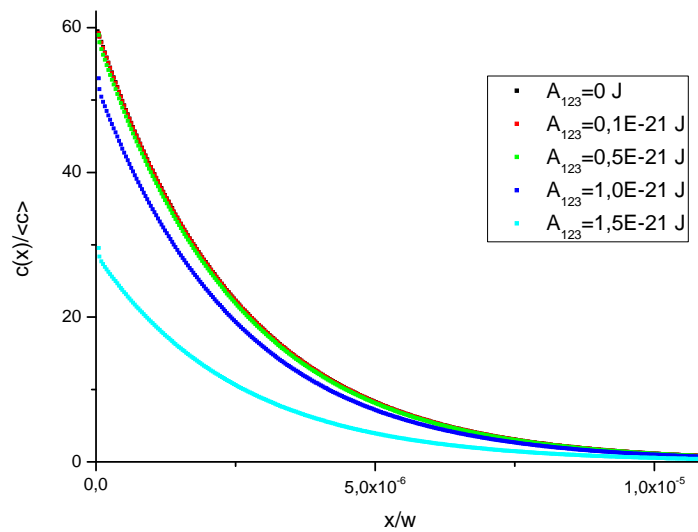


Abbildung 44. Simulierte Konzentrationsprofile von kugelförmigen Partikeln mit einem Radius von 32 nm in Toluol bei einem Querfluss von 1 mL/min bei verschiedenen Hamaker-Konstanten ohne Einfluss von repulsiven Kräften

Man erkennt, dass der Einfluss der Hamaker-Konstante A_{123} auf die Retentionszeit nicht linear ansteigend ist, sondern die Retentionszeit bei niedrigeren Werten der Hamaker-Konstante gegen einen konstanten Wert läuft, da die London-Van der Waals-Kräfte so gering sind, dass der Einfluss auf die Retentionszeit minimal ist.

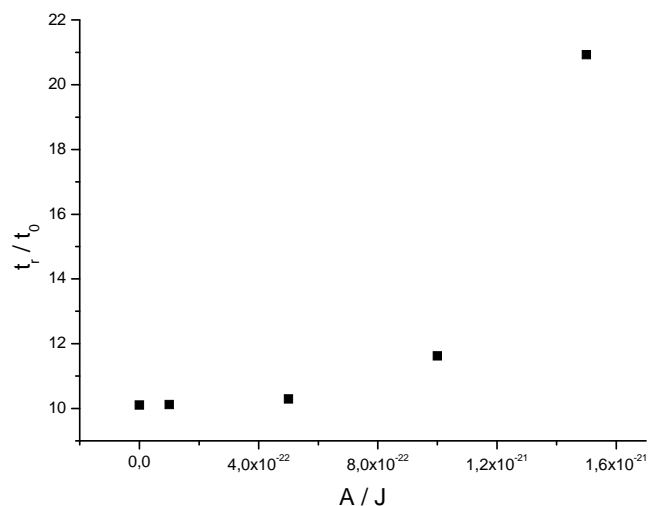


Abbildung 45. Abhängigkeit der durch die Simulation berechneten Retentionszeiten (auf Totzeit normiert) von der Hamaker-Konstante A_{123}

Ergebnisse und Diskussion

In wässrigen Elektrolytlösungen unterliegen die Partikel zusätzlich noch elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den elektrolytischen Doppelschichten an den Teilchenoberflächen. Wenn die Potentiale der Partikel und der Membran dasselbe Vorzeichen haben, findet keine Adsorption der Partikel an der Membran statt. Die in Abbildung 46 dargestellten, auf $\langle c \rangle$ normierten Konzentrationsprofile der Partikel sind aus der Simulation bei verschiedenen Oberflächenpotentialen der Teilchen Ψ_p berechnet worden. Die bei der Simulation verwendeten Parameter sind in der Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5. Parameter für die Simulation bei verschiedenen Oberflächenpotentialen der Partikel

R_h	I	V_q	A_{123}	Ψ_w
15 nm	1,0E-3 mol/L	1 mL/min	1,0E-22 J	-34 mV

Man sieht, dass mit steigendem Oberflächenpotential die Konzentrationsprofile weiter in Richtung Kanalmitte hin verschoben werden. Dies lässt sich dadurch verstehen, dass es sich bei dem Oberflächenpotential um eine repulsive Wechselwirkung handelt. Je größer diese repulsive Wechselwirkung ist, desto niedriger ist die Konzentration der Partikel an der Membran.

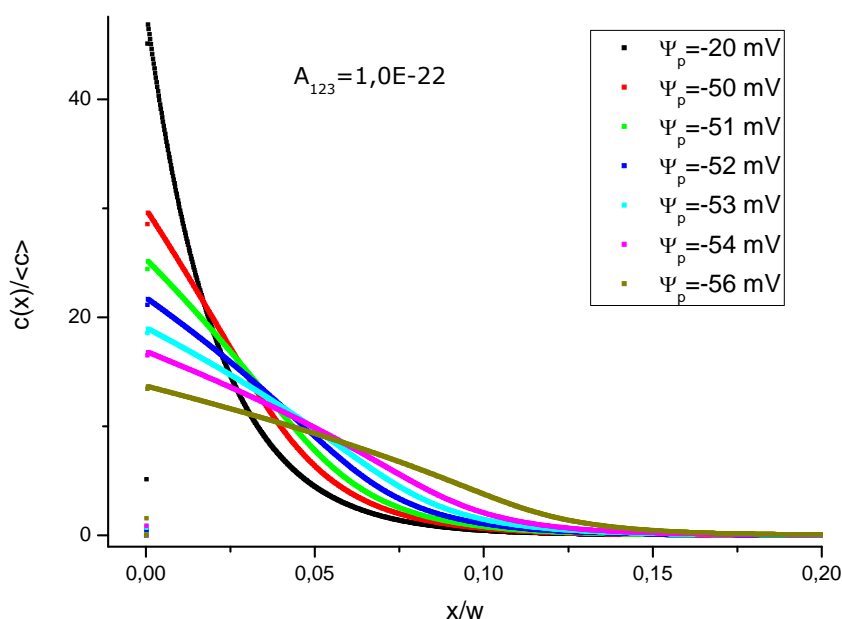


Abbildung 46. Simulierte Konzentrationsprofile von kugelförmigen Partikeln in einer wässrigen Elektrolytlösung ($I=1,0E-3$ M) bei verschiedenen Oberflächenpotentialen der Partikel

Die Abhängigkeit der durch die Simulation berechneten, auf die Totzeit normierten Retentionszeiten von dem Oberflächenpotential ist in Abbildung 47 gezeigt. Man erkennt, dass sich die Retentionszeit bei niedrigeren Potentialwerten kaum ändert.

Man kann dies dadurch erklären, dass die repulsive elektrostatische Wechselwirkung bei niedrigeren Potentialen weniger Einfluss hat und bei größeren Werten die Probe in Richtung Kanalmitte so verschoben wird, dass sich das Massenzentrum der Partikelwolke der Kanalmitte asymptotisch annähert. Dabei würde ein Wert von $t_r/t_0 = 1$ bedeuten, dass die Probe keinerlei Retention erfährt und die elektrostatische Wechselwirkungsenergie die benötigte Arbeit der Querkraft zum Transportieren der Partikel an die Akkumulationswand kompensiert.

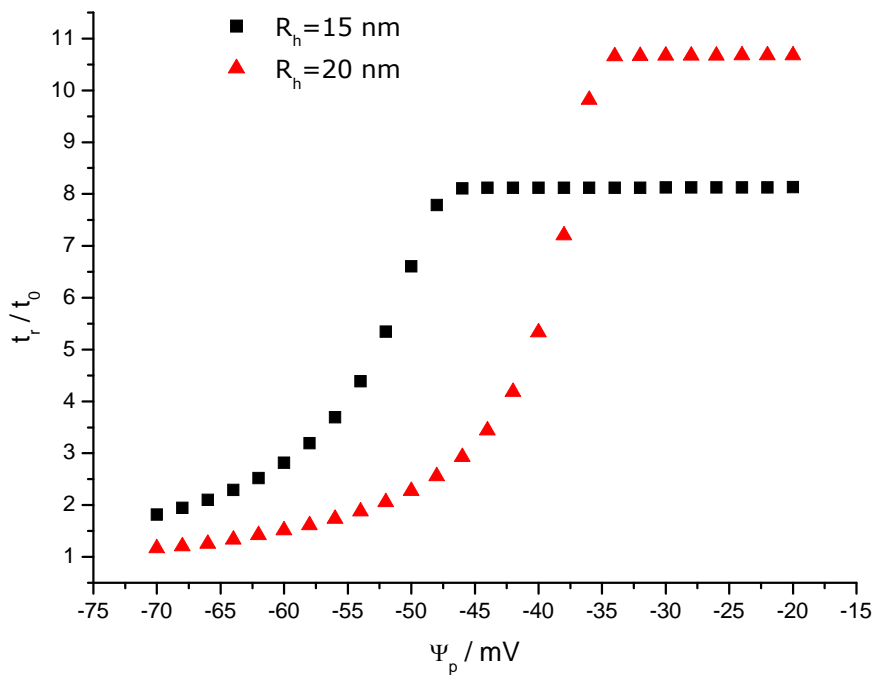


Abbildung 47. Abhängigkeit der durch die Simulation berechneten Retentionszeiten (auf Totzeit normiert) von dem Oberflächenpotential der Partikel mit verschiedenen Radien

Größere Partikel besitzen eine höhere Gesamtoberflächenladung und verursachen entsprechend eine höhere elektrostatische Wechselwirkungskraft. Bei gleichem Oberflächenpotential werden also die größeren Partikel weiter von der Akkumulationswand abgestoßen und eluieren aufgrund des parabolischen Geschwindigkeitsprofils verhältnismäßig früher.

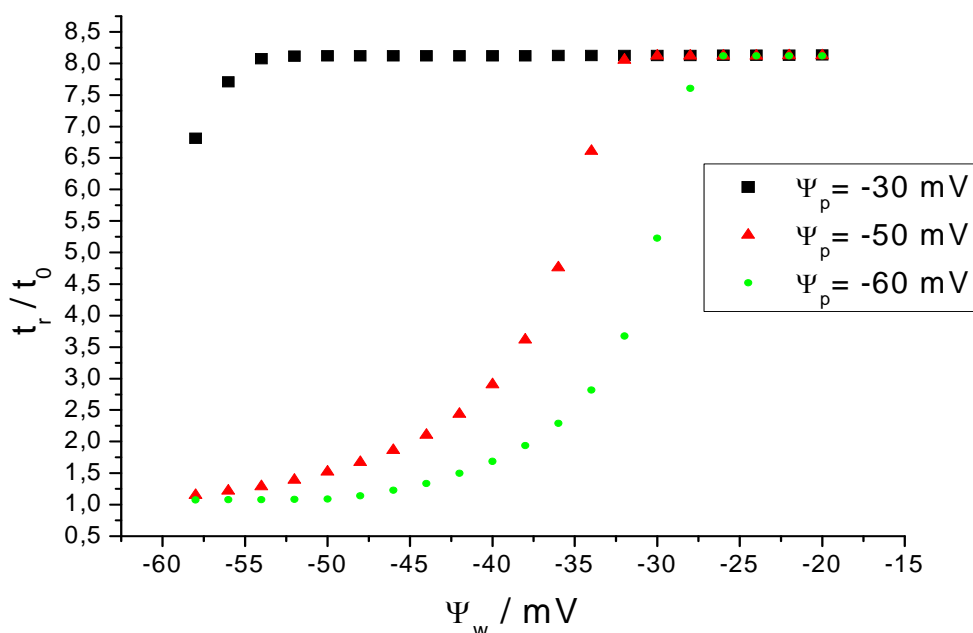


Abbildung 48. Abhängigkeit der Retentionszeiten der 15 nm - Partikel mit verschiedenen Oberflächenpotentialen vom Oberflächenpotential der Membran

In Abbildung 48 ist die Abhängigkeit der bei gleichen Elutionsbedingungen simulierten Retentionszeiten vom Oberflächenpotential der Membran bei verschiedenen Oberflächenpotentialen der Teilchen ($R_h=15 \text{ nm}$) dargestellt. Der Verlauf dieser Funktion ist der in Abbildung 47 dargestellten Abhängigkeit identisch. Laut Gleichung (4.47) gehen die Oberflächenpotentiale in die Energie der elektrostatischen Wechselwirkung als Argument des Tangens Hyperbolicus ein. Das Multiplizieren von zwei Tangens Hyperbolicus Funktionen kann man näherungsweise als proportional zum Tangens Hyperbolicus der Summe der beiden Argumente annehmen.

$$\tanh(x) \tanh(y) \sim \tanh(x + y) \quad (5.13)$$

Der Graphik lässt sich entnehmen, dass die kritische Summe der Oberflächenpotentiale der Partikel und der Membran, ab der sich die Retentionszeit mit einem der beiden Potentiale ändert, bei den angenommenen Bedingungen ca. -85 mV beträgt. Wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben wurde, bestimmt die Elektrolytkonzentration die Dicke der elektrischen Doppelschicht und somit auch die elektrostatische Wechselwirkungsenergie. Die in Abbildung 49 dargestellten, auf $\langle c \rangle$ normierten Konzentrationsprofile sind aus der Simulation bei verschiedenen Ionenstärken des Laufmittels erstellt worden. Die für die Simulation verwendeten Parameter sind in Tabelle 6 festgehalten.

Tabelle 6. Parameter für die Simulation bei verschiedenen Ionenstärken

R_h	V_q	A_{123}	Ψ_p	Ψ_w
15 nm	1 mL/min	1,0E-22 J	-50 mV	-34 mV

Man sieht, dass mit steigender Ionenstärke die Konzentrationsprofile weiter in Richtung Akkumulationswand verschoben werden. Dies lässt sich dadurch verstehen, dass mit zunehmender Ionenstärke das elektrostatische Feld stärker abgeschirmt wird. Je größer diese Abschirmung ist, desto näher können die Partikel an die Membran transportiert werden und desto höher ist folglich die Teilchenkonzentration an der Akkumulationswand.

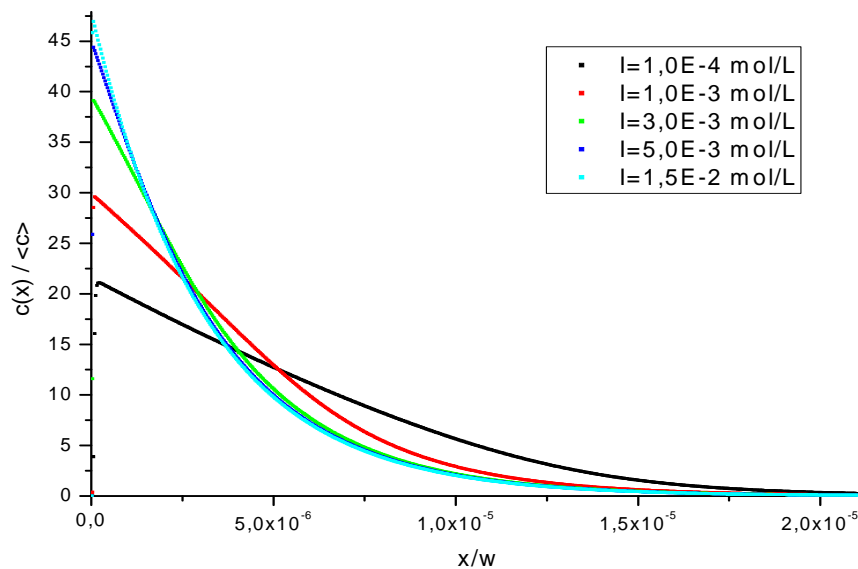


Abbildung 49. Simulierte Konzentrationsprofile von kugelförmigen Partikeln einer wässrigen Elektrolytlösung bei verschiedenen Ionenstärken

Wie erwartet ändert sich auch die aus den Konzentrationsprofilen berechnete Retentionszeit mit der Ionenstärke. Abbildung 50 stellt die Abhängigkeit der auf die Totzeit normierten Retentionszeit von der Ionenstärke dar.

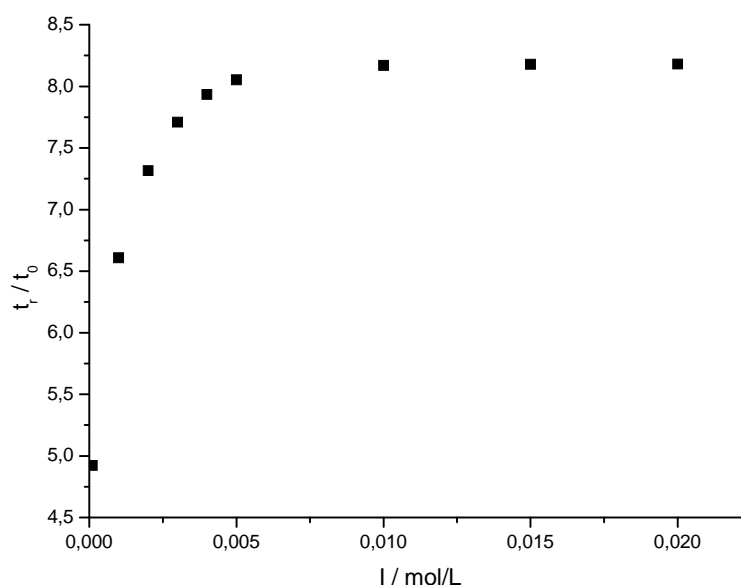


Abbildung 50. Abhängigkeit der durch Simulation berechneten Retentionszeiten (auf Totzeit normiert) von der Ionenstärke des Laufmittels.

Man erkennt, dass mit zunehmender Ionenstärke die Retentionszeit einer Probe steigt bis sie bei einer vollständigen Abschirmung gegen einen Grenzwert läuft. Alle Simulationen des Retentionsprozesses bei verschiedenen Parametern des Systems zeigen, dass die berechnete Retentionszeit durch das Konzentrationsprofil bestimmt wird und somit abhängig von allen das Konzentrationsprofil beeinträchtigenden Parametern ist.

5.2. Kanalhöhenbestimmung

Aufgrund der Kompressibilität der Membran ist die reale Kanalhöhe nicht gleich der Spacerhöhe, weil der Spacer beim Zusammenschrauben des Kanals in die weiche Membran hineingepresst und dadurch die effektive Kanalhöhe reduziert wird. Aus diesem Grund ist eine Kanalhöhenbestimmung notwendig. Die reale Kanalhöhe kann über die Totzeit bestimmt werden^[47]. Der Voidpeak-Anfang einer Probe stellt die ersten Partikel dar, die mit 1,5-facher axialer Geschwindigkeit (siehe Abbildung 30) eluiert werden. In Abbildung 51 ist der Anfangsbereich der Elutionsprofile kugelförmiger Poly(organosiloxan)teilchen in Toluol bei unterschiedlichen Kombinationen von Haupt- (I_{in}) und Injektionsfluss (I_{inj}) bei einem Querfluss von 0,0 mL/min dargestellt und die entsprechenden Flussgeschwindigkeiten und Retentionszeiten in Tabelle 7 aufgelistet. Mit zunehmender Injektionsgeschwindigkeit sollte die Zeit des Peakbeginns entsprechend verkürzt werden, da die Partikel schneller im Kanal ankommen. Man erkennt jedoch, dass die Variation der Injektionsgeschwindigkeit bei gleich bleibendem Detektorfluss ($I_{in} + I_{inj}$) die Zeit des

Peakbeginns nicht erwartungsgemäß beeinflusst. Vermutlich sind Schwankungen in der Kanalhöhe aufgrund der flexiblen Membran die Ursache für diese nicht erwartungsgemäße Zeitverschiebung. Desweiteren lässt sich Abbildung 51 entnehmen, dass die Elutionszeit einer Probe neben der Kanalhöhe auch von dem Detektorfluss abhängig ist. Je kleiner der Gesamtfluss im Kanal ist desto später eluiert die Probe.

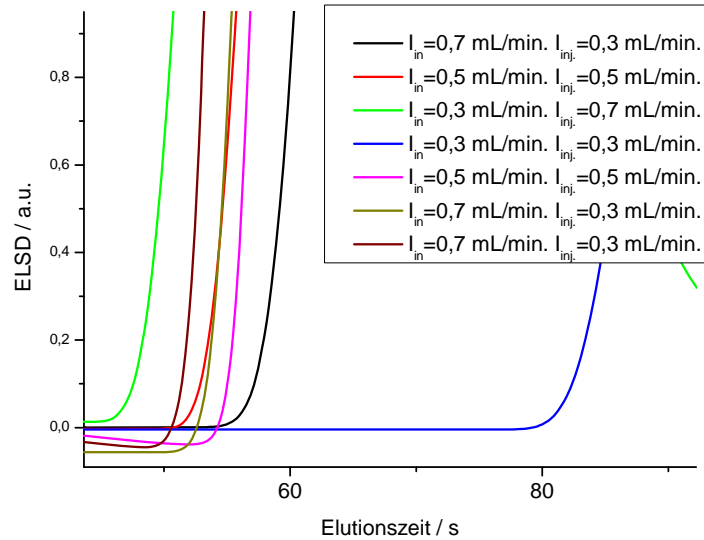


Abbildung 51. Elutionsprofile (Peakbeginn) bei verschiedenen Injektions- und Kanaleinlassgeschwindigkeiten bei einer Querflussgeschwindigkeit von 0 mL/min

Da der innere Aufbau unbekannt ist, wird der Beitrag des Volumens V_d in die Flusszeit als $V_d / (I_{inj} + I_{in})$ angenommen. Mit Hilfe des folgenden Ausdrucks (5.14) lässt sich die Zeit des Peakbeginns t_i berechnen

$$t_i = \frac{2V_{ch} / 3 + V_d + V_{k.d} / 2}{I_{inj,i} + I_{in,i}} + \frac{V_{inj} + V_{k.inj}}{2I_{inj,i}} \quad (5.14)$$

wobei V_d die Summe des inneren Detektor- und Kontrollboxvolumens und $V_{k.d}$ bzw. $V_{k.inj}$ das Volumen der Detektor- bzw. Injektionskapillare ist. Unter Berücksichtigung des Flussprofils in einem planaren Kanal ($U_{l,max} = 3 \langle U_l \rangle / 2$) und in einer Kapillare $U_{l,max} = 2 \langle U_l \rangle$ erhält man das Kanalvolumen (5.15).

$$V_{ch} = \frac{3}{2} \left(t_i (I_{inj,i} + I_{in,i}) - (V_{inj} + V_d + V_{k.d}) + \frac{V_{k.d}}{2} - \frac{V_{inj} + V_{k.inj}}{2} \left(\frac{I_{in,i}}{I_{inj,i}} - 1 \right) \right) \quad (5.15)$$

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 7. Flussgeschwindigkeiten und Retentionszeiten zur Kanalhöhebestimmung

Einlassfluss	Injektionsfluss	Zeit des Peakbeginns
0,7 mL/min	0,3 mL/min	58 ; 54 ; 52 s
0,5 mL/min	0,5 mL/min	54 ; 56 s
0,3 mL/min	0,7 mL/min	49 s

Das Gesamtvolumen der Injektions- und Detektoranlage mit Kapillaren $V_{inj} + V_d + V_{k.d}$ wurde gemessen, indem der Ausgang der Injektionsanlage direkt an den Eingang der die Kanalflüsse regulierenden Kontrollbox angeschlossen wurde. Die Laufzeiten der Probe VKB10 über die so angeschlossene Anlage und die dadurch berechneten Gesamtvolumina $V_{inj} + V_d + V_{k.d}$ sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8. Ergebnisse der Berechnung des Gesamtvolumens der Anlagenteile außer dem Kanal

Fluss	Zeit des Peakbeginns	$V_{inj} + V_d + V_{k.d}$
0,5 mL/min	34,5 ; 35,6 ; 36,0 s	0,58 – 0,60 mL
0,7 mL/min	25,0 ; 25,5 s	0,58 – 0,60 mL

Die Berechnung des Volumens der Kapillaren der Injektions- bzw. der Detektoranlage über ihre Geometrie lieferte einen Wert von $V_{k.inj} = 0,014$ bzw. $V_{k.d} = 0,063$ mL. Unter der Annahme, dass das innere Volumen der Injektionsanlage ca. 20 μ L beträgt, kann das Volumen der Injektionsanlage als $V_{inj} + V_{k.inj} \approx 0,034$ mL angenommen werden. Aus diesen Ergebnissen lässt sich das Kanalvolumen durch Gleichung (5.15) berechnen und daraus schließlich die gesuchte Kanalhöhe bestimmen (siehe Tabelle 9).

Tabelle 9. Ergebnisse der Kanalhöhenbestimmung

Einlassfluss	Injektionsfluss	V_{ch}	Kanalhöhe
0,7 mL/min	0,3 mL/min	0,336 mL	92 μ m
0,5 mL/min	0,5 mL/min	0,480 mL	131 μ m
0,3 mL/min	0,7 mL/min	0,458 mL	125 μ m

Der durch die beschriebene Methode bestimmte Mittelwert der Kanalhöhe beträgt 116 μ m.

5.3. Standards zur Kalibrierung

Als Standardproben zur Kalibrierung der Anlage mit organischem Lösungsmittel als Laufmittel wurden verschiedene, bereits in früheren Arbeiten ^[11] ^[10] beschriebene, Poly(organosiloxan)-Partikel verwendet. Zur Kalibrierung der wässrigen Anlagen wurden kommerziell erhältliche Polystyrolatexpartikel unterschiedlicher Größe benutzt.

5.3.1. Poly(organosiloxan)-Partikel VKB10

Die Partikel VKB10 wurden durch eine basisch katalysierte Polykondensation in Gegenwart des Tensids Benzethoniumchlorid hergestellt. Dabei wurde zunächst ein Kern aus einer Mischung von D-, T-, und ClBz-T-Silan-Monomeren synthetisiert. Danach wurde eine Schale aus den T- und D-Monomeren um den Kern in derselben Reaktionslösung aufgebaut. Vor der Überführung der Dispersion in ein organisches Lösungsmittel (Toluol), wurde die Probe zunächst in wässriger Lösung geendstoppt und nach dem Überführungsprozess in das organische Lösungsmittel die noch vorhandenen reaktiven Oberflächengruppen vollständig abgesättigt. Die TEM-Aufnahme dieser Partikel ist in Abbildung 52 dargestellt und zeigt, dass es sich um eine engverteilte Probe mit Teilchendurchmessern von etwa 16 nm handelt.

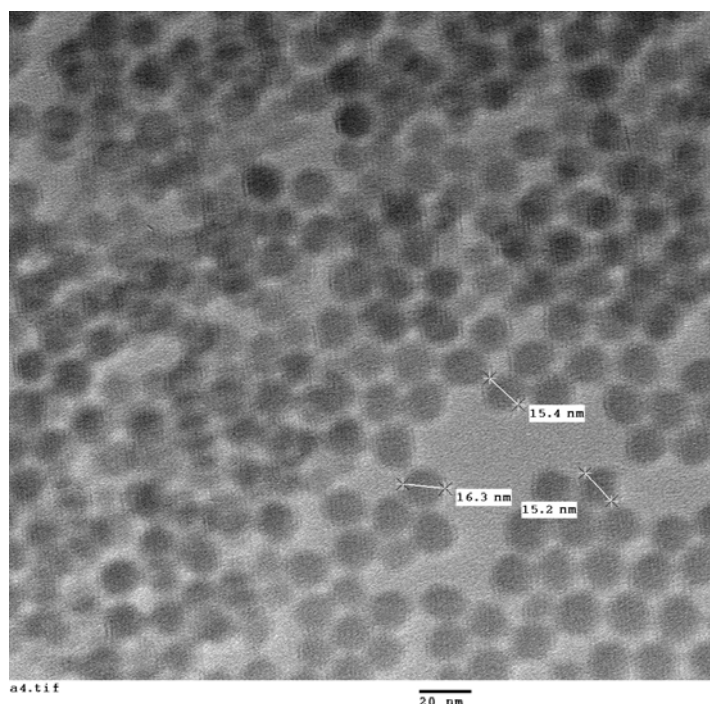


Abbildung 52. TEM-Aufnahme der monomodalen Probe VKB10

Aus der mit Polystyrolstandards kalibrierten Messung der Größenausschlusschromatographie wurde ein Wert von 1,08 für die Polydispersität der Probe bestimmt (Abbildung 53).

Ergebnisse und Diskussion

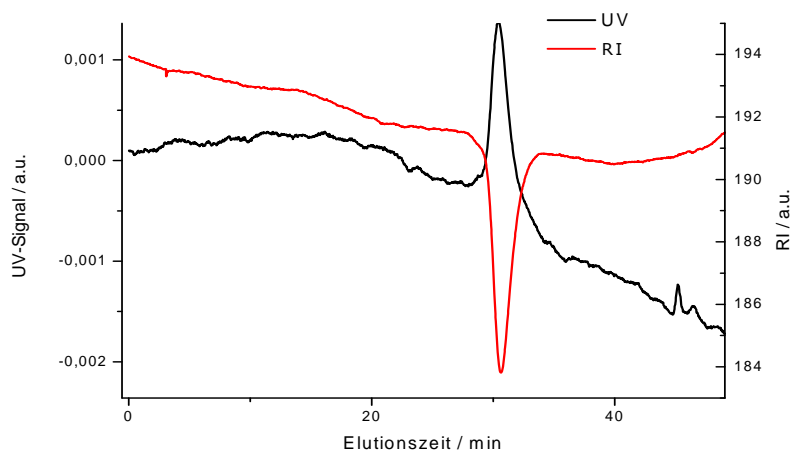


Abbildung 53. SEC-Elugramm der Probe VKB10 in Toluol

Die relativ monodisperse Verteilung wird auch durch das AF-FFF-Elutionsprofil bestätigt, welches in Abbildung 54 gezeigt ist.

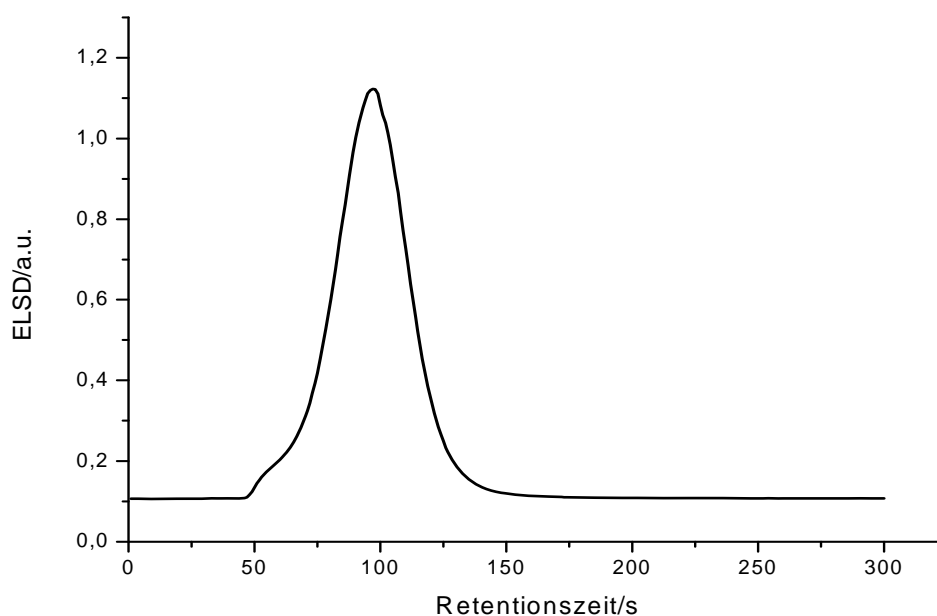


Abbildung 54. AF-FFF-Elutionsprofil der Probe VKB10 bei einem Querfluss und einem Detektorfluss von 1 mL/min

Die AF-FFF-Messung wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Querfluss = 1 mL/min

Detektorfluss = 1 mL/min

Spacerhöhe = 190 μm

Temperatur = ca. 293 K

Die über Gleichung (4.234) berechnete Retentionszeit des Peaks beträgt 106 s. Die exakte Größenbestimmung der Partikel erfolgte durch DLS-Messungen bei unterschiedlichen Winkeln. Abbildung 55 zeigt exemplarisch die Korrelationsfunktion bei einem Winkel von 90°. Die Kumulantenanalyse lieferte einen hydrodynamischen Radius von 11,0 nm und eine Größenverteilung, ausgedrückt durch den zweiten Kumulanten μ_2 , von 0,05.

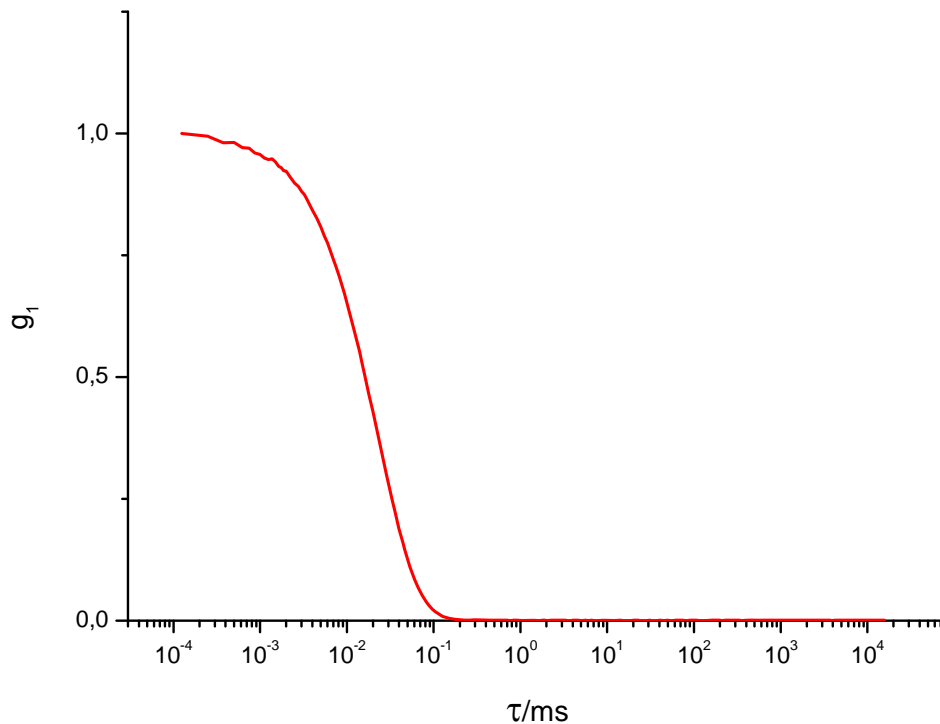


Abbildung 55. Korrelationsfunktion der Probe VKB10 bei einem Winkel von 90°

5.3.2. Poly(organosiloxan)-Partikel HKS30 mit Hohlkugel-Architektur

Um einen breiteren Größenbereich zur Kalibrierung zu erhalten, wurden zusätzlich noch weitere Kern-Schale-Schale Systeme auf Poly(organosiloxan)-Basis synthetisiert. Zur Herstellung dieser Teilchen mit einer Hohlkugelarchitektur wurden die Partikel in einer sauer katalysierten Polykondensation in wässriger Dispersion in Gegenwart von Dodecylbenzolsulfonsäure, welche sowohl als Tensid wie auch als Katalysator dient, hergestellt. Dabei wurde zunächst ein Kern aus reinem D-Silan-Monomer synthetisiert, der sofort geendstopt wurde, so dass die darauf kondensierten Schalen nicht mit dem Kern verbunden waren. Die Schale wurde dabei aus T-, D- und ClBz-T-Monomeren aufgebaut. Um den Teilchen eine höhere Stabilität zu verleihen, wurde eine zweite

Ergebnisse und Diskussion

Schale aus D- und T-Monomeren hergestellt. Die Endstopp-Prozedur erfolgte analog zu der Synthese von Probe VKB10. Während des Hydrophobisierungsprozesses werden die Kerne aus den Teilchen vollständig herausgelöst. Die in Abbildung 56 dargestellten TEM-Aufnahmen dieser Probe zeigen neben einer breiten Größenverteilung auch die Hohlkugelarchitektur der Partikel (unteres Bild). Wie bereits in früheren Arbeiten ^{[9], [12]} gezeigt werden konnte, entstehen zwei Hauptfraktionen bei der sauer katalysierten Synthese mit Maxima bei Radien von etwa 23 und 62 nm im wässrigen Medium.

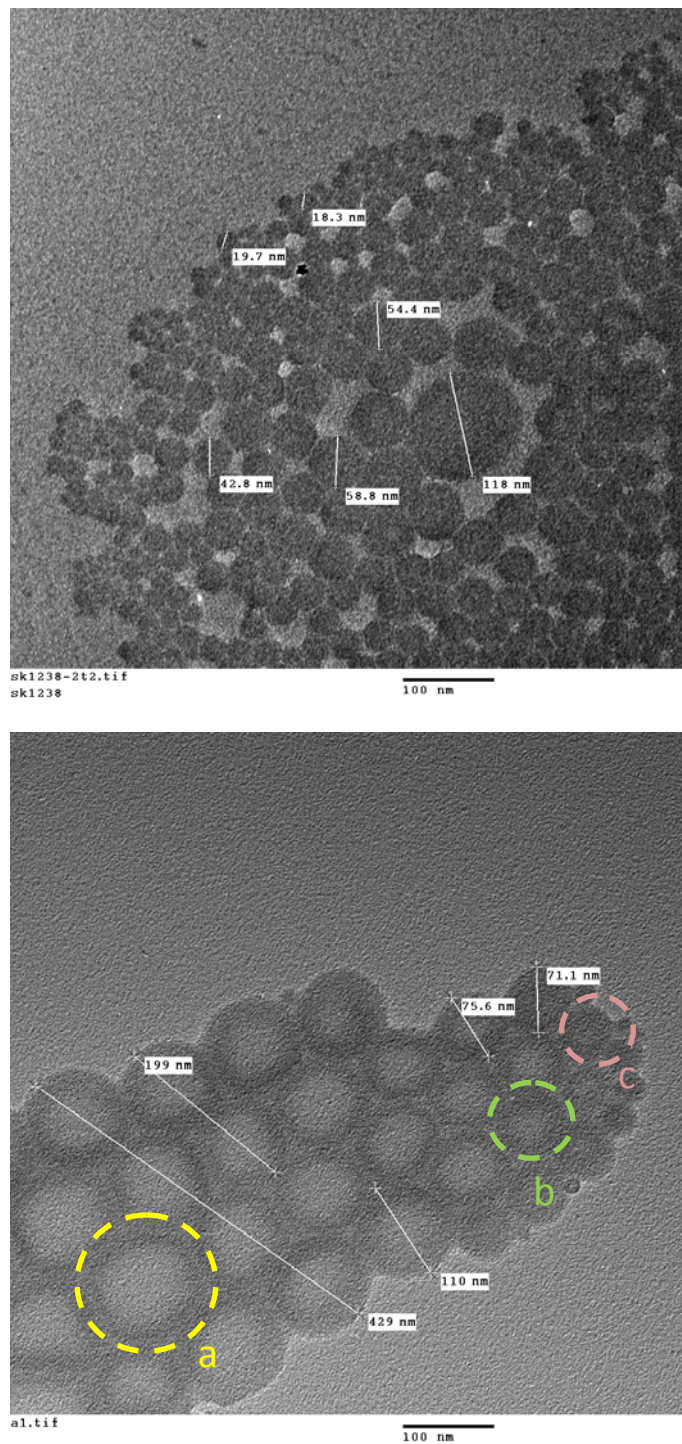


Abbildung 56. TEM-Aufnahmen der bimodalen Probe HKS30

Die TEM-Bilder liefern auch die Information über die Architektur der Partikel. Wenn Partikel eine Hohlkugel-Architektur besitzen, erkennt man eine Erhöhung der Helligkeit in der Mitte des Teilchens, denn die Intensität der Bildhelligkeit ist umgekehrt proportional zu der gesamten Stärke der Wände S , durch die die Elektronen des TEM-Strahls gestreut werden (Abbildung 57).

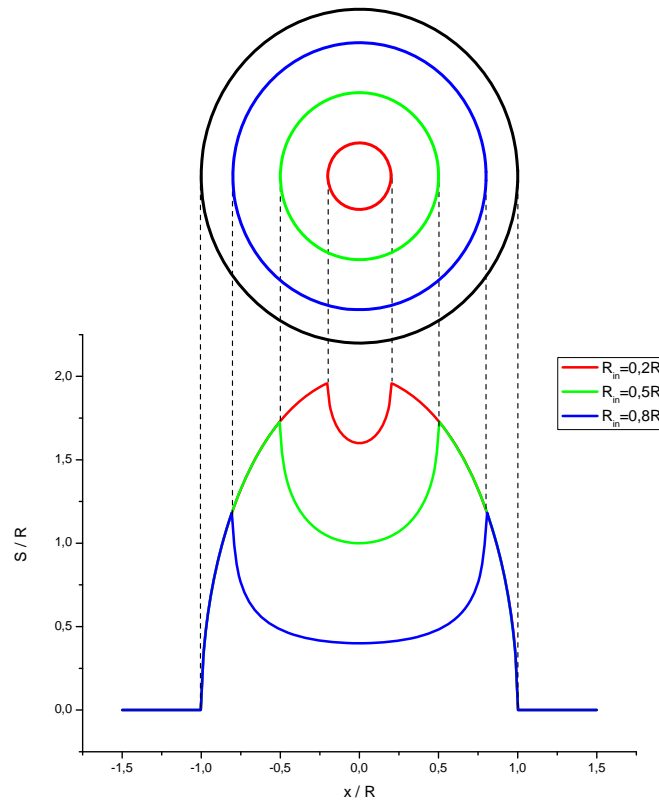


Abbildung 57. Die gesamte, auf den Radius normierte Stärke S einer Hohlkugel mit verschiedenen Radien des inneren Hohlraums R_{in}

Die Verdunkelung des Bildes ist direkt proportional zu S , wodurch man die Stärke der Wände abschätzen kann. Dafür wird die Abbildung einer Hohlkugel ausgeschnitten.



Abbildung 58. Bildbearbeitung zur Berechnung der Stärke der Wand einer Hohlkugel

Ergebnisse und Diskussion

Nach dem Interpolieren und dem Invertieren der Intensitäten erhält man eine Abbildung, deren Helligkeit proportional zur gesamten Stärke der Wände ist, durch die Elektronenstrahl durchgeht.

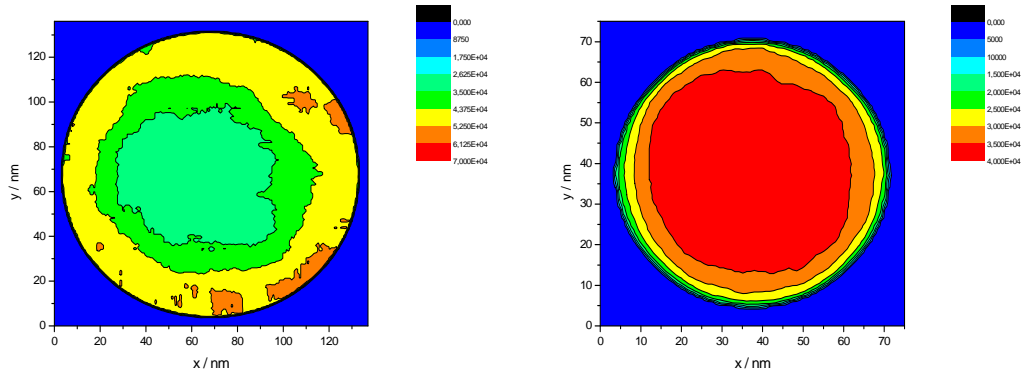


Abbildung 59. Konturdiagramme der Intensitäten der Helligkeiten der TEM-Bilder der Hohlkugel eines Durchmessers von ca. 138 nm (links) und 67 nm (rechts)

Abbildung 59 (rechts) lässt sich entnehmen, dass die Partikel der mittleren Fraktion mit einem Durchmesser von ca. 67 nm (Abbildung 56, Ausschnitt c) näherungsweise als Vollkugel angenommen werden können. Für die Partikel mit einem Durchmesser von 138 nm (Abbildung 56, Ausschnitt a) kann die Stärke der Wand unter der Annahme der Proportionalität der Helligkeitsintensität zur gesamten Stärke der Streuschicht durch einen Fit der Funktion (5.16) berechnet werden.

$$\begin{aligned}
 R > |x| > R_{in} &\Rightarrow I = A\sqrt{R^2 - x^2} \\
 |x| < R_{in} &\Rightarrow I = A\left(\sqrt{R^2 - x^2} - \sqrt{R_{in}^2 - x^2}\right)
 \end{aligned}
 \tag{5.16}$$

wobei I die Intensität der Helligkeit, A der Normierungsfaktor und x der Abstand von der Mitte der Teilchen ist.

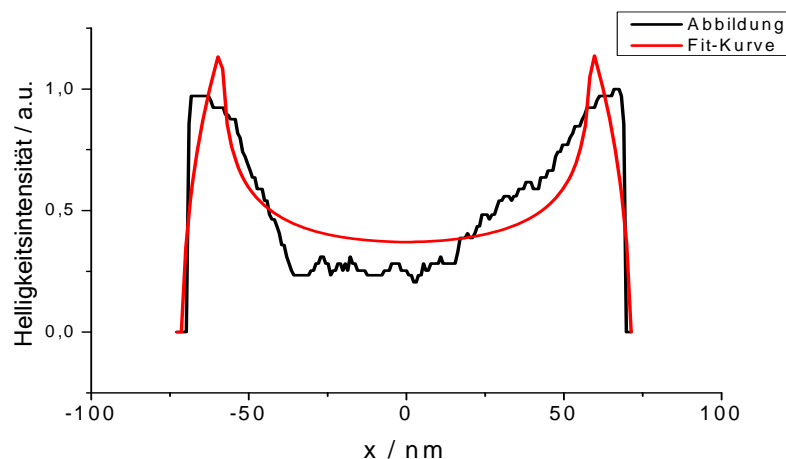


Abbildung 60. Fit der Gleichung (5.16) für die Partikel mit einem Durchmesser von 138 nm der Probe HKS30

Das graphische Fit-Ergebnis ist in Abbildung 60 dargestellt, man erhält einen Radius von ca. 71 nm für das gesamte Teilchen und einen inneren Radius des Hohlraums der Partikel von ca. 58 nm, was einer Wandstärke von ca. 13 nm entspricht. Analog wurde die Wandstärke der Partikel mit einem Radius von 40 nm (Abbildung 56, Ausschnitt b) erhalten, diese beträgt 10 nm. Aus der mit Polystyrolstandards kalibrierten Messung der Größenausschlusschromatographie wurde ein Wert von 1,33 für die Polydispersität des Hauptpeaks der Probe bestimmt (Abbildung 61).

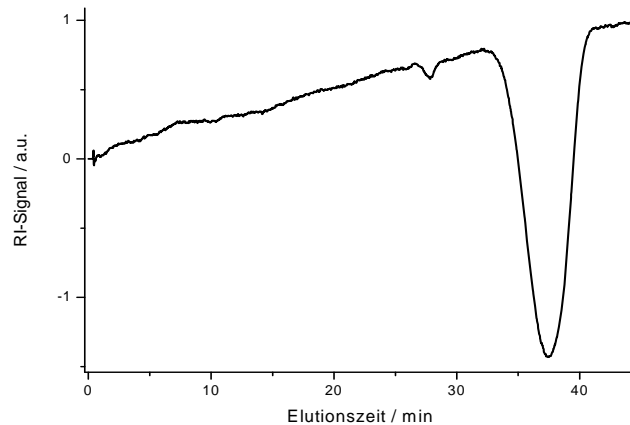


Abbildung 61. SEC-Elugramm der Probe HKS30 in Toluol

Die Bimodalität der Probe lässt sich auch in dem in Abbildung 62 dargestellten Elutionsprofil der AF-FFF-Messung erkennen.

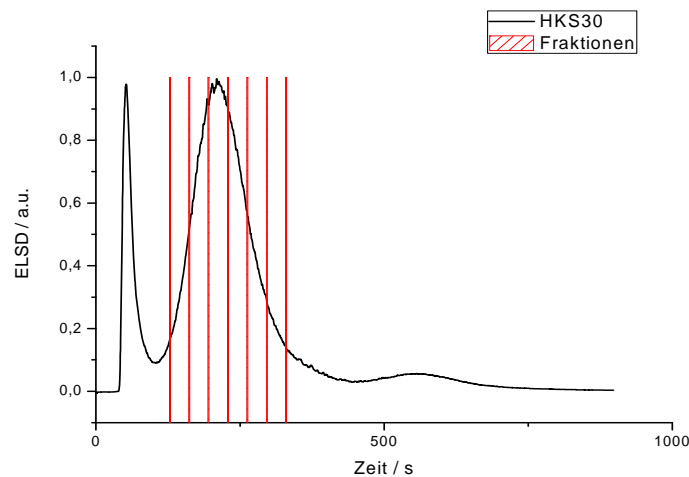


Abbildung 62. AF-FFF-Elutionsprofil der bimodalen Probe HKS30 und die Einteilung in Fraktionen

Um aus dieser Probe mehrere Punkte für die Kalibrierung zu erhalten, wurde sie in sechs Fraktionen, dargestellt durch die vertikalen Linien in Abbildung 62, bei den folgenden Elutionsbedingungen getrennt:

Ergebnisse und Diskussion

Querfluss = 1 mL/min

Detektorfluss = 1 mL/min

Spacerhöhe = 190 μm

Temperatur = ca. 293 K

Jede Fraktion wurde mittels DLS und TEM charakterisiert. Aus den TEM-Aufnahmen (Abbildung 63) lassen sich die folgenden Schlussfolgerungen ziehen. Die erste Fraktion ist relativ monodispers und enthält nur kleine Teilchen mit einem Durchmesser von 40 nm. In der Fraktion 2 sind größere und kleinere Partikel vorhanden, deren Durchmesser einen Wert von 50 nm nicht überschreitet. Die dritte und vierte Fraktion sind optisch nicht zu unterscheiden und bestehen hauptsächlich aus Partikeln, deren Durchmesser in einem Bereich von 50 bis zu 60 nm liegen. Die Fraktion 5 kann definitiv als eine Mischung aus den Teilchen bezeichnet werden, deren Hauptteil eine Größe zwischen 80 und 90 nm besitzt und zwischen den auch kleinere Partikel von ca. 60 nm vorhanden sind. Die sechste Fraktion enthält Partikel mit einem Durchmesser von hauptsächlich ca. 95 nm. Zusammenfassend lässt sich bemerken, dass die Trennung der Teilchen bei diesen Bedingungen nicht optimal ist. Obwohl eine Trennung stattfindet, findet man kleinere Teilchen auch in den Folgefraktionen.

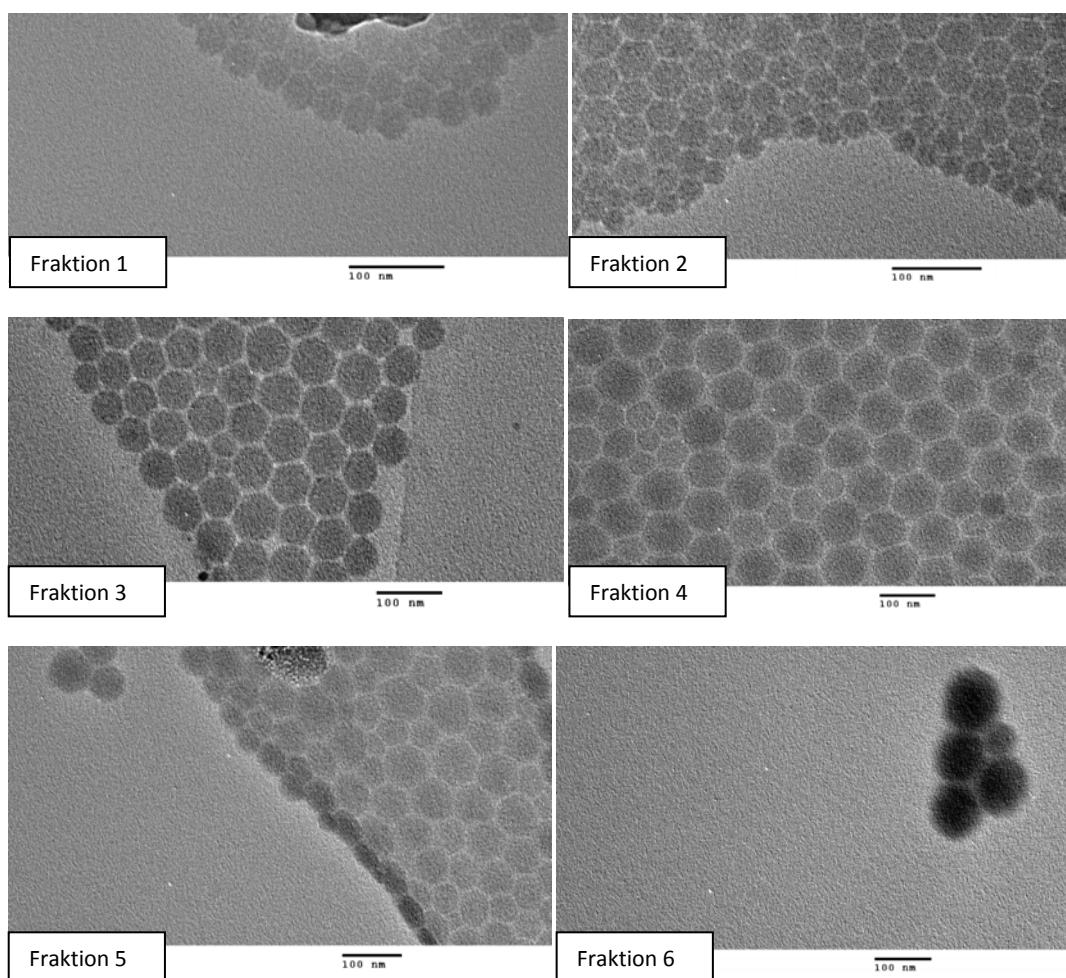


Abbildung 63. TEM-Aufnahmen der AF-FFF-Fraktionen der Probe HKS30

Abbildung 64 zeigt exemplarisch die Korrelationsfunktion der 4. Fraktion bei einem Winkel von 90°.

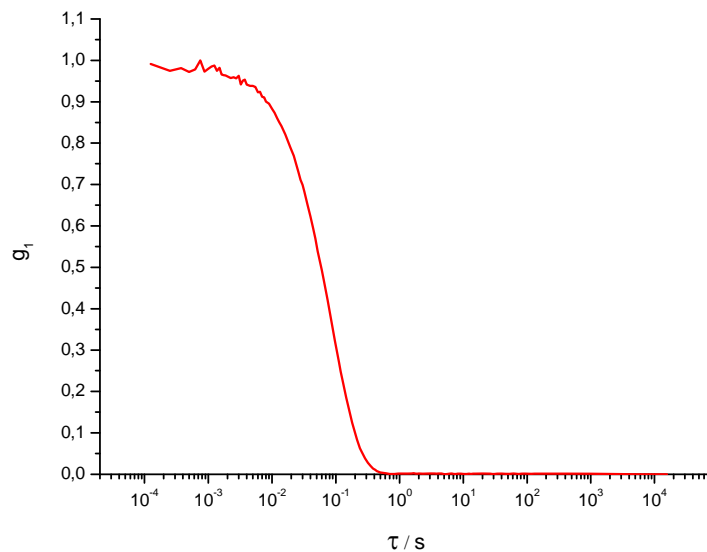


Abbildung 64. Korrelationsfunktion der Fraktion 4 der Probe HKS30 bei einem Winkel von 90°

Die daraus berechneten Ergebnisse, sowie die entsprechenden AF-FFF-Retentionszeiten sind in

Tabelle 10 aufgelistet. Die Elutionszeiten der einzelnen Fraktionen wurden nach Gleichung (4.234) für Vollkugel- und Hohlkugel-Architekturen berechnet.

Tabelle 10. AF-FFF-Retentionszeiten und DLS-Ergebnisse der Fraktionen der Probe HKS30

Fraktion	Ret. Zeit Beginn	Ret. Zeit Ende	kalkulierte Ret. Zeit		hydr. Radius	μ_2
			Vollkugel	Hohlkugel		
1	128 s	162 s	148 s	147 s	23,0 nm	0,10
2	162 s	194 s	180 s	179 s	27,8 nm	<0,05
3	194 s	229 s	213 s	212 s	32,2 nm	<0,05
4	229 s	263 s	246 s	246 s	37,2 nm	<0,05
5	263 s	296 s	280 s	279 s	43,5 nm	<0,05
6	296 s	330 s	312 s	312 s	50,0 nm	<0,05

5.4. Ergebnisse der Kalibrierung

Die Kanalhöhe wurde aus den in Kapitel 5.2 beschriebenen Totzeitmessungen erhalten. Um die Hamaker-Konstante zu bestimmen, wurden Elutionsprozesse für alle Standardproben gemäß dem in Abbildung 43 gezeigten Algorithmus simuliert. Durch Zetapotential-Messungen wurde kontrolliert, ob in der Simulation zusätzlich noch elektrostatische Wechselwirkungen berücksichtigt werden müssen. Die Zetapotential-Verteilungen der zur Kalibrierung verwendeten Poly(organosiloxan)-Partikel sind in Abbildung 65 dargestellt. Aufgrund der Tatsache, dass bei beiden organischen Proben das Zetapotential nahezu Null ist, wird angenommen, dass keine elektrostatischen Ladungen in den Teilchen vorhanden sind und somit kein Einfluss auf den Retentionsprozess vorhanden ist.

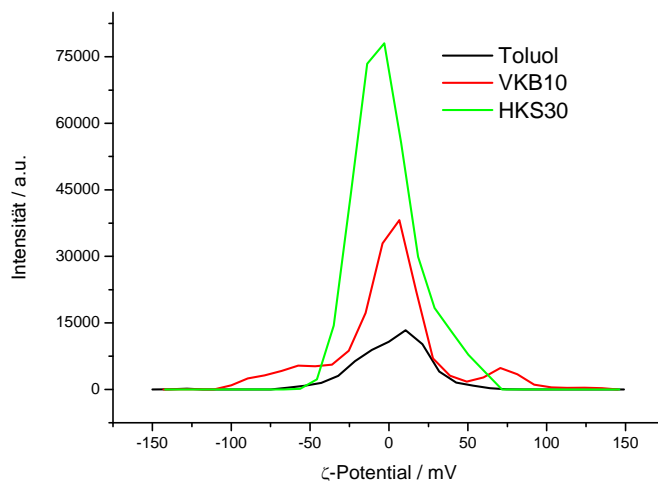


Abbildung 65. Verteilung des Zetapotentials der Poly(organosiloxan)-Partikel und reinem Toluol

Die Fitergebnisse für die Hamaker-Konstante in Abhängigkeit von den experimentell bestimmten Retentionszeiten, Radien und der Kanalhöhe sind in Tabelle 11 notiert.

Tabelle 11. Ergebnisse der Kalibrierung bei einem Querfluss von 1 mL/min und einer Kanalhöhe von 116 μm

Probe	Retentionszeit	hydr. Radius	Hamaker-Konstante A_{123}
VKB10	106 s	11,0 nm	2,1E-21 J
HKS30 Fr.1	148 s	23,0 nm	2,0E-21 J
HKS30 Fr.2	180 s	27,8 nm	2,3E-21 J
HKS30 Fr.3	213 s	32,2 nm	2,1E-21 J
HKS30 Fr.4	246 s	37,2 nm	2,4E-21 J
HKS30 Fr.5	280 s	43,5 nm	2,2E-21 J
HKS30 Fr.6	312 s	50,0 nm	2,2E-21 J

Die Abweichung der Hamaker-Konstante der ersten Fraktion der Probe HKS30 kann dadurch erklärt werden, dass ihre Konzentration im Vergleich zu den Fraktionen 2 bis 5 aufgrund der Konzentrationsverteilung (Abbildung 62), sowie auch der Radius der Partikel niedriger sind, was zu einem höheren Fehler bei der Größenbestimmung in der DLS führen kann. Die Probe VKB10 unterscheidet sich nicht wesentlich von der Probe HKS30 im Wert der Hamaker-Konstante, obwohl man auf Unterschiede in der Struktur der Partikel hinweisen kann, da sie durch grundsätzlich verschiedene Methoden synthetisiert wurden. In der Simulation wurden die Gleichungen (4.26) und (4.27) für die London-Van der Waals-Wechselwirkungsenergie verwendet, die allerdings in dieser Form nur für die Energie zwischen Vollkugeln gilt. Allgemein liegen die Werte innerhalb des Fehlerbereichs. Somit kann der Mittelwert der berechneten Hamaker-Konstanten für die Größenbestimmung unbekannter Poly(organosiloxan)proben verwendet werden. Daher wurde zur Bestimmung der Hamaker-Konstante von Poly(organosiloxan) im Vakuum die in der Simulation ermittelte Konstante der Probe VKB10 und die Literaturwerte der Hamaker-Konstanten von Cellulose und Toluol in die Lifshitz-Näherungen (4.21)-(4.24) eingesetzt. Das Ergebnis ist in Tabelle 9 festgehalten.

Tabelle 12. Die über die Lifshitz-Näherungen berechnete Hamaker-Konstante A_{11} für Poly(organosiloxan)

Stoff	Hamaker-Konstante A_{11}
Cellulose ^[48]	5,8E-20 J
Toluol ^[49]	4,0E-20 J
Poly(organosiloxan)	6,4E-20 J

Um die Abhängigkeit der Kanalhöhe vom Querfluss zu bestimmen, wurden die Retentionszeiten der Probe VKB10 bei unterschiedlichen Querflüssen gemessen. Dieentsprechenden Elutionsprofile sind in Abbildung 66 dargestellt.

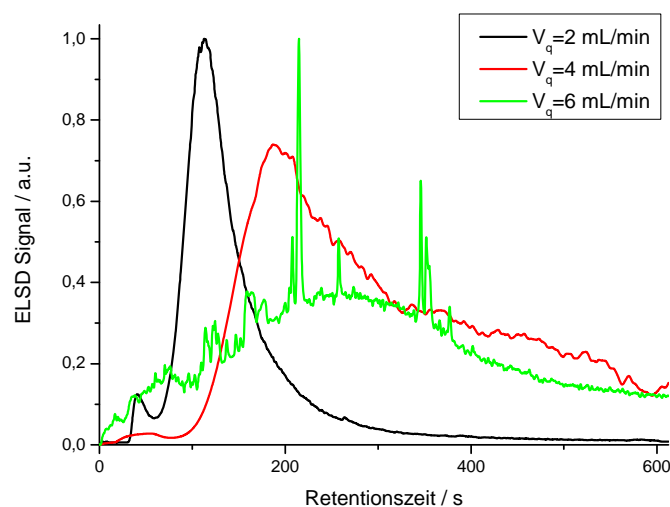


Abbildung 66. Elutionsprofile der Probe VKB10 bei den Querflüssen von 2, 4 und 6 mL/min

Ergebnisse und Diskussion

Man erkennt, dass mit steigendem Querfluss die Retentionszeit der Probe zunimmt, da die Partikel aufgrund der stärkeren Querkraft näher an die Akkumulationswand transportiert werden und sich in Schichten niedrigerer Geschwindigkeiten aufhalten. Diese experimentell ermittelten Retentionszeiten wurden in der Simulation basierend auf dem zuvor verwendeten Algorithmus zur Bestimmung der Kanalhöhe benutzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 aufgelistet.

Tabelle 13. Ergebnisse der Messungen und des Simulationsfits der Kanalhöhe als Funktion des Querflusses

Querfluss	Druck	Detektorfluss	Hamaker-Konstante	Kanalhöhe
1,90 mL/min	5,5 bar	1,10 mL/min	2,1E-21 J	121 μm
3,75 mL/min	6,5 bar	1,25 mL/min	2,1E-21 J	123 μm
5,60 mL/min	8,0 bar	1,40 mL/min	2,1E-21 J	123 μm

Wie erwartet, zeigen die Ergebnisse, dass je höher der Querfluss ist, desto größer ist auch die Kanalhöhe (Abbildung 67). Dies lässt sich dadurch verstehen, dass bei höherem Fluss die Membran stärker auf die Fritte gepresst wird.

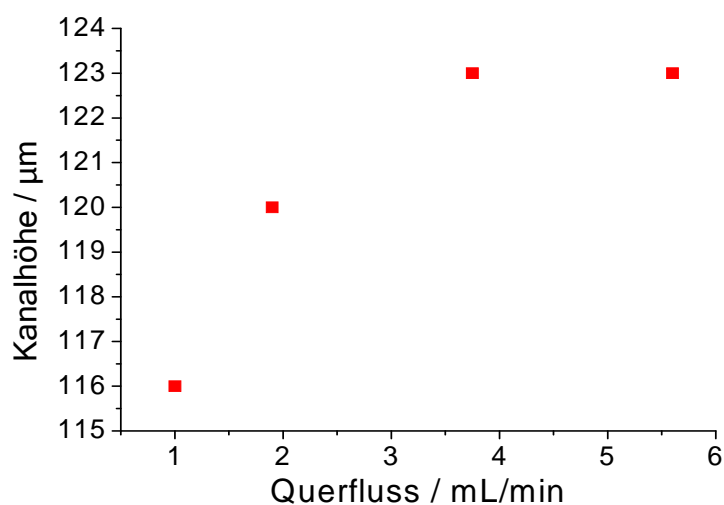


Abbildung 67. Abhängigkeit der Kanalhöhe vom Querfluss

Nach der erfolgreichen Kalibrierung der Anlage mit kugelförmigen Partikeln, stellt sich die Frage, ob Teilchen einer anderen Architektur Abweichungen von der Theorie zeigen.

5.5. Polystyrol in Toluol

Eine Polystyrolprobe MS4 in Toluol wurde mittels der DLS und der AF-FFF untersucht. Die Probe mit einem Vernetzungsgrad von 2 % wurde von Carl-Christian Stilke aus dem Arbeitskreis Bartsch in Freiburg hergestellt. Aus der durch DLS-Messungen erhaltenen Korrelationsfunktion (Abbildung 68) und der Winkelabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten (Abbildung 69) kann man erkennen, dass die Probe große Teilchen mit einer breiten Verteilung enthält.

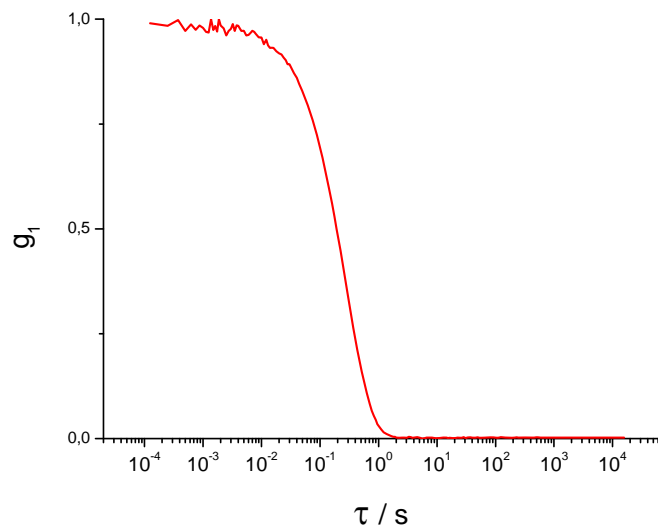


Abbildung 68. Korrelationsfunktion g_1 der Polystyrolprobe MS4 bei einem Winkel von 90°

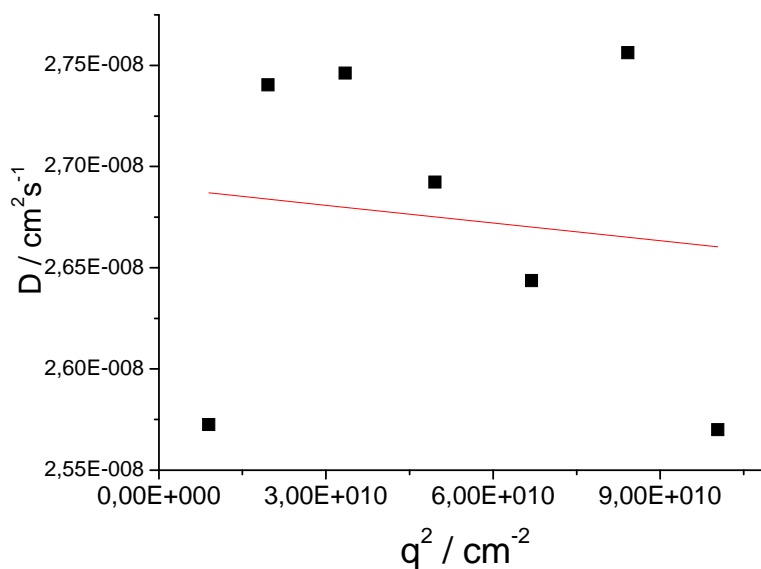


Abbildung 69. Winkelabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten der Polystyrolprobe MS4

Ergebnisse und Diskussion

Nach der Extrapolation des Diffusionskoeffizienten auf $q^2=0$ erhält man einen z-Mittelwert von $\langle D \rangle_z = 2,69E-8 \text{ cm}^2/\text{s}$, was einem hydrodynamischen Radius von 135 nm entspricht.

Tabelle 14. Lichtstreudaten der Probe MS4 – Polystyrol in Toluol

q^2	D	R_h	μ_2	Winkel
$0,90E10 \text{ cm}^{-2}$	$2,57E-8 \text{ cm}^2/\text{s}$	141,5 nm	0,02	30°
$1,96E10 \text{ cm}^{-2}$	$2,74E-8 \text{ cm}^2/\text{s}$	132,8 nm	<0,01	45°
$3,34E10 \text{ cm}^{-2}$	$2,75E-8 \text{ cm}^2/\text{s}$	132,5 nm	<0,01	60°
$4,96E10 \text{ cm}^{-2}$	$2,69E-8 \text{ cm}^2/\text{s}$	135,2 nm	0,02	75°
$6,69E10 \text{ cm}^{-2}$	$2,64E-8 \text{ cm}^2/\text{s}$	137,7 nm	<0,01	90°
$10,0E10 \text{ cm}^{-2}$	$2,57E-8 \text{ cm}^2/\text{s}$	141,6 nm	0,01	120°

In Abbildung 70 ist das Elutionsprofil dieser Polystyrolprobe in Toluol dargestellt. Die Messbedingungen waren die folgenden:

Querfluss = 0,2 mL/min	Detektorfluss = 1,4 mL/min
Spacerhöhe = 190 μm	Temperatur = ca. 293 K

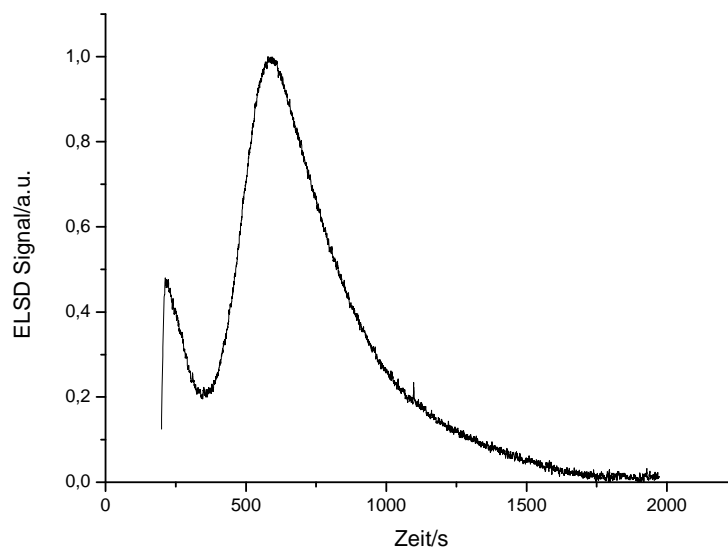


Abbildung 70. Elutionsprofil der Polystyrolprobe MS4 in Toluol

Die Polystyrolprobe besteht aus linearem und vernetzendem Monomer. Wenn der Vernetzungsgrad hoch ist, kann man davon ausgehen, dass die Teilchen als homogene Vollkugeln vorliegen und $M \sim R^3$ angenommen werden kann. Die entsprechende Retentionszeit beträgt 747 s. Unter der Annahme, dass die Kanalhöhe 116 μm beträgt, ergibt sich aus der Simulation eine effektive Hamaker-Konstante von $A_{123} = 3,2E-21 \text{ J}$

für die Wechselwirkung zwischen Polystyrolpartikel und einer Membran aus regenerierter Cellulose in Toluol. Wenn es sich bei der Polystyrolprobe um nur schwach vernetzte Partikel handelt (Vernetzungsanteil < 10 %), ist es nicht auszuschließen, dass diese als Knäuel vorliegen. Für ein Knäuel kann man näherungsweise $M \sim R^2$ annehmen. In diesem Fall beträgt die Retentionszeit des Peaks 745 s und die aus der Simulation bestimmte effektive Hamaker-Konstante $A_{123} = 3,1E-21$ J. Der Literaturwert der Hamaker-Konstante von Polystyrolpartikeln im Vakuum beträgt $(6,6-7,9)E-20$ J^[2]. Daraus erhält man näherungsweise über die Lifshitz-Näherungen eine Hamaker-Konstante A_{123} , die mit dem Simulationsergebnis verglichen werden kann. Man erkennt, dass die aus der Simulation erhaltenen Werte innerhalb des in der Literatur angegebenen Bereiches liegen (Tabelle 15).

Tabelle 15. Hamaker-Konstanten im Vakuum

Quelle	Hamaker-Konstante A_{123}
aus dem Literaturwert	(2,3-3,3)E-21 J
aus der Simulation $M \sim R^2$	3,1E-21 J
aus der Simulation $M \sim R^3$	3,2E-21 J

5.6. Fluorescein funktionalisierte Poly(organosiloxan)-Nanokugeln FHSK30

Die Probe HKS30 enthält in der Struktur Chlor-Benzyl-Gruppen, die sich über eine S_N2 -Reaktion mit hydrophilen Farbstoffen funktionalisieren lassen. Die mit Fluorescein funktionalisierten Teilchen FHKS30 absorbieren im Gegensatz zu den Ausgangsteilchen im UV/VIS-Bereich mit einem Maximum bei einer Wellenlänge von 460 nm. In Abbildung 71 sind die Spektren der funktionalisierten Partikel im Vergleich zu den Ausgangsteilchen dargestellt.

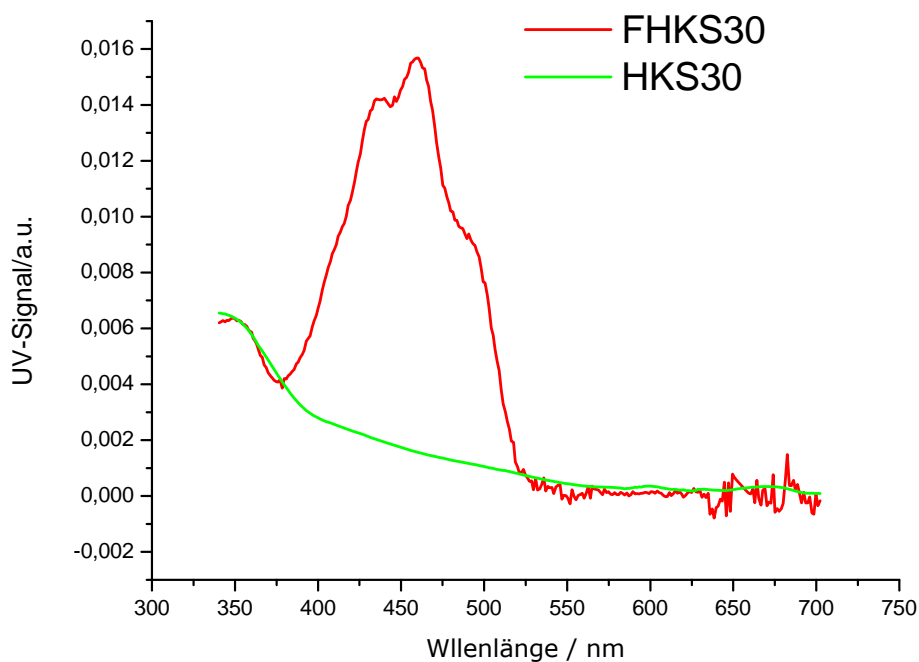


Abbildung 71. Spektren der mit Fluorescein funktionalisierten Poly(organosiloxan)-Partikel und der Ausgangsteilchen in Toluol

Die funktionalisierten Partikel wurden mit der AF-FFF (Laufmittel: Toluol) bei den folgenden Bedingungen untersucht (Abbildung 72):

Querfluss = 2 mL/min

Detektorfluss = 1 mL/min

Spacerhöhe = 190 μm

Temperatur = ca. 293 K

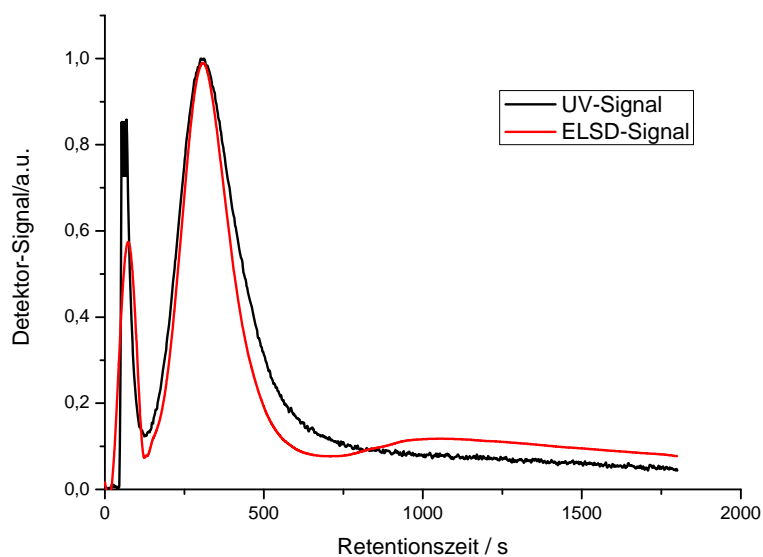


Abbildung 72. Mit ELSD- und UV/VIS-Detektor registriertes Elutionsprofil der Probe FHK30

In der Graphik ist deutlich zu sehen, dass die Positionen der beiden ersten Peaks koinzidieren und der zweite Peak im UV/VIS-Signal nicht vorhanden ist. Dafür gibt es mehrere mögliche Erklärungen:

- Die Schalen der größeren Teilchen sind so dünn und somit die Konzentration an Farbstoffgruppen so gering, dass die Sensibilität des Detektors zur Registrierung nicht ausreichend ist.
- Die Chlorbenzyl-Gruppen wurden während der Synthese in den größeren Partikeln aus unbekanntem Gründen nicht umgesetzt.

Die gleiche Position der Peaks weist darauf hin, dass sich die Wechselwirkungsenergie zwischen den Partikeln und der Akkumulationswand nicht wesentlich geändert hat. Der Abbildung 72 kann man auch entnehmen, dass die Breite des ersten Peaks des ELSD-Signals etwas niedriger als des UV-Signals, obwohl beide Peaks auf das Peak-Maxima normiert wurden. Dieses Phänomen kann nicht durch die Bandenverbreiterung der Probe in Kapillaren in diesem Fall erklärt werden, weil der ELSD-Detektor erst nach dem UV-Detektor angeschlossen ist. Die höhere Intensität des UV-Signals im Vergleich zum ELSD-Signal lässt sich dadurch erklären, dass während einer UV/VIS-Absorption in der UV-Detektor-Zelle auch die Lichtstreuung stattfindet. Man sieht, dass bei den später eluierten und folglich größeren Partikeln die Differenz zwischen den UV- und ELSD-Signal-Intensitäten höher als bei früher eluierten Teilchen ist, was die Vermutung über den Beitrag der Lichtstreuung zum Verlust der Lichtintensität in der UV-Detektor-Zelle bestätigt.

5.7. Rhodamin B funktionalisierte Poly(organosiloxan)-Nanokugeln

Die Probe Rho-Ku1N1 wurde von O. Koshkina während ihrer Diplomarbeit^[50] synthetisiert. Die AF-FFF-Messung der Probe wurde bei folgenden Bedingungen durchgeführt.

Querfluss = 2 mL/min

Detektorfluss= 1 mL/min

Spacerhöhe= 100 μm

Temperatur= ca. 293 K

In Abbildung 73 ist das Elutionsprofil der Probe dargestellt.

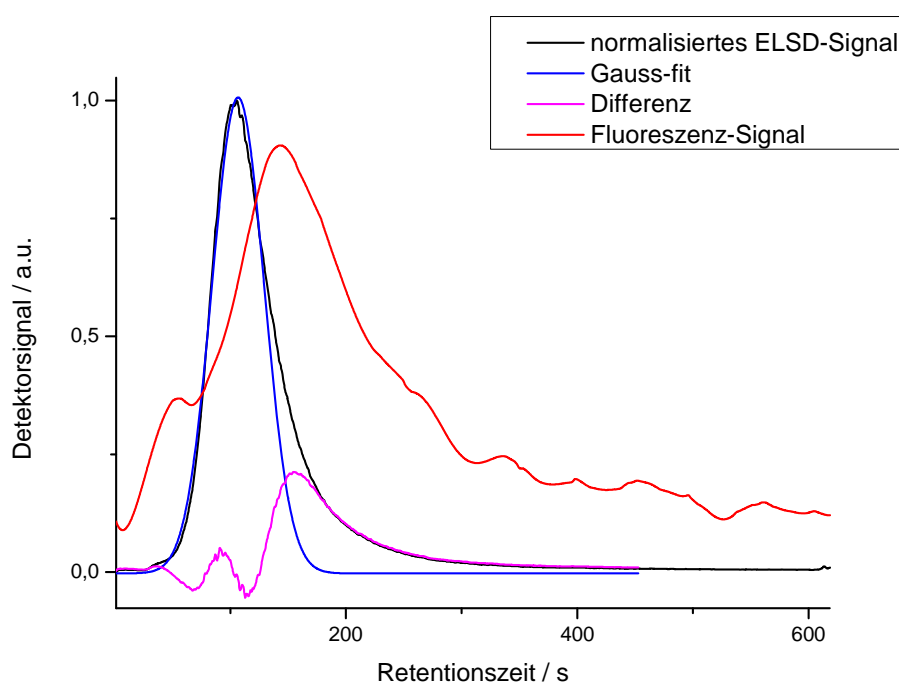


Abbildung 73. AF-FFF Elutionsprofil der mit Rhodamin B funktionalisierten Poly(organosiloxan)-Partikeln

Sowohl die Verschiebung des Fluoreszenz-Signals als auch die Asymmetrie des ELSD-Signals kann durch die Aggregation bzw. durch die Größe der funktionalisierten Teilchen erklärt werden. Durch die Differenz zwischen dem ELSD-Peak und dem daran gefitteten Gauß-Peak erhält man eine Verteilung, die vermutlich die der farbstoffmodifizierten Partikel ist und nahezu den Peak des Fluoreszenz-Signals wiedergibt. Über die Integration der Fläche unter Berücksichtigung der Eigenschaften des ELS-Detektors ($I_{ELSD} \sim c^2$) erhält man einen Anteil der mit Rhodamin B modifizierten Nanopartikel von ca. 13 %. Unter der Annahme, dass sich die Hamaker-Konstante der Teilchen durch ihre Farbstoffmodifizierung nicht ändert, erhält man aus den Peakmaxima die folgenden Radien (Tabelle 16) der Partikel. Wenn die Aggregation die Ursache der Radienerhöhung ist, dann beträgt die mittlere Zahl an aggregierten

Teilchen 2,7. Da jedoch das Fluoreszenz-Signal der größeren Partikel deutlich stärker als das der kleineren ist, ist eine Aggregation der Partikel als Ursache der Größenzunahme unwahrscheinlich. Wesentlich wahrscheinlicher ist, dass die während der Synthese entstandenen größeren Partikel mehr Farbstoff enthalten, und deswegen ein größeres Fluoreszenz-Signal zeigen.

Tabelle 16. AF-FFF-Ergebnisse der mit Rhodamin B modifizierten Poly(organosiloxan)-Nanokugeln

Detektor	Retentionszeit des Maximums	hydrodynamischer Radius
ELSD	107 s	11,1 nm
Fluoreszenz-Detektor	149 s	15,5 nm

Eine weitere Erklärung der Peak-Verschiebung bei den funktionalisierten Partikeln ist die Änderung der Wechselwirkung zwischen den Teilchen und der Akkumulationswand durch die Farbstofffunktionalisierung. Unter der Annahme, dass die funktionalisierten und nicht funktionalisierten Partikel etwa gleiche Größe besitzen^[50], kann man durch die Simulation die Hamaker-Konstante der funktionalisierten Teilchen berechnen. Dabei wurde für die nicht funktionalisierten Teilchen die Hamaker-Konstante aus den Daten der Kalibrierung (Tabelle 11) genommen und die folgenden Werte berechnet (Tabelle 17).

Tabelle 17. Die durch Simulation berechneten Hamaker-Konstanten der Partikel der Probe

Teilchen	Retentionszeit des Maximums	Hamaker-Konstante A_{123}
nicht funktionalisiert	107 s	2,13E-21 J
funktionalisiert	149 s	2,28E-21 J

Daraus lässt sich schließen, dass schon geringe Änderungen der Hamaker-Konstante eine deutliche Verschiebung der Retentionszeit bewirken kann. Eine alternative Ursache unterschiedlicher Fluoreszenzintensitäten kann eine höhere Dichte an fluoreszierenden Gruppen im Kern der kleineren Partikel und das daraus resultierende höhere Quenching sein.

5.8. Lineare Polymere

Diese Proben wurden während der Doktorarbeit von Frau Nicole Rugen-Penkalla am Max Planck Institut für Polymerforschung synthetisiert. Bei den Proben handelt es sich um lineare Carbazol-Fluoren-Copolymere, deren molekulare Strukturen in Abbildung 74 dargestellt sind. Die Anordnung der Carbazol- und Fluoreneinheiten erfolgt sowohl alternierend als auch statistisch. Die Ergebnisse der DLS-Messungen wurden ebenfalls von Frau Rugen-Penkalla zur Verfügung gestellt.

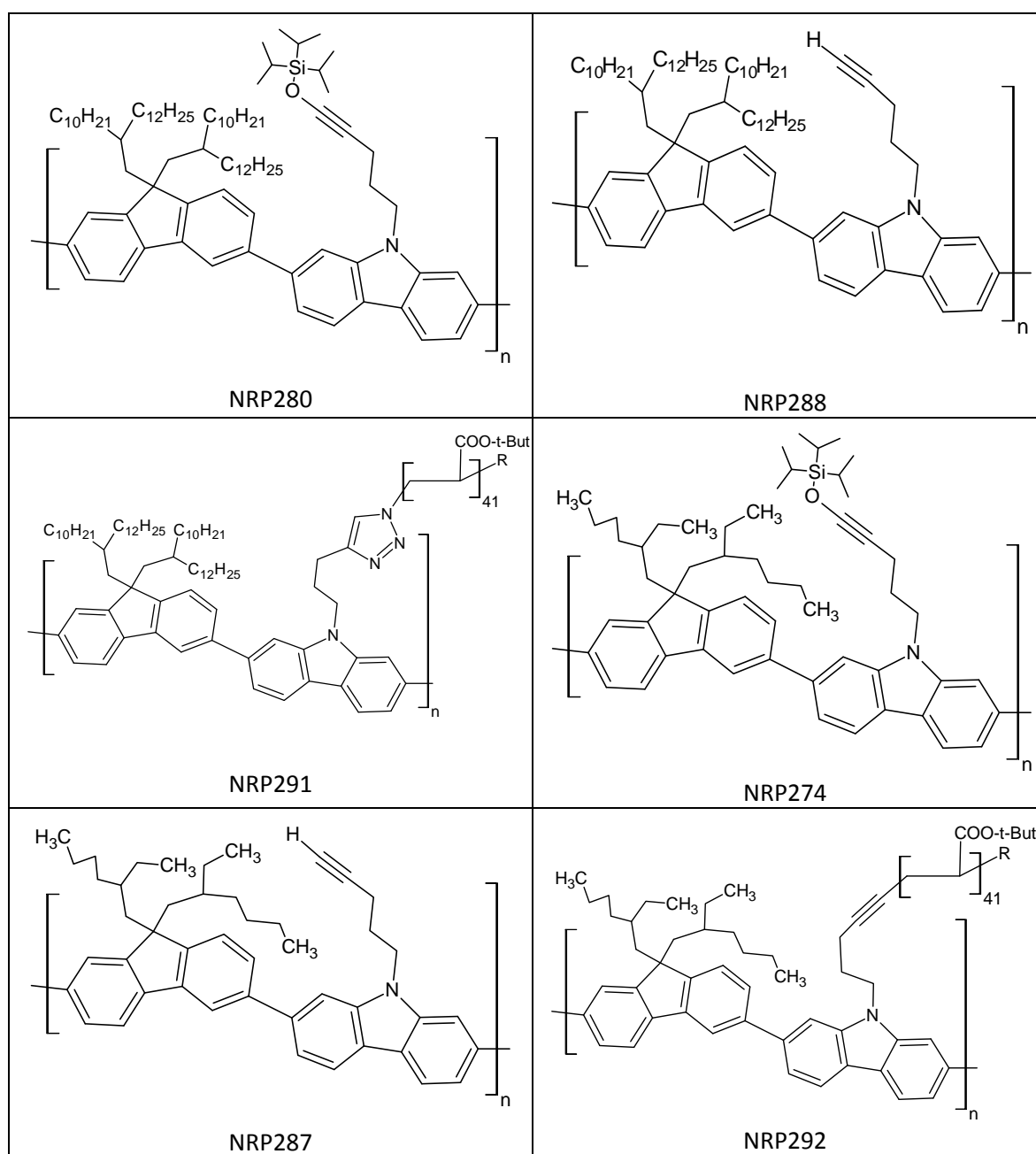


Abbildung 74. Molekulare Strukturen der Proben NRP280, NRP288, NRP291, NRP274, NRP287, NRP292

Den Strukturformeln lässt sich das Folgende entnehmen. Obwohl die Polymere die Architektur einer linearen Kette besitzen, wird die freie Rotation der Glieder durch voluminöse Seitengruppen eingeschränkt. Man kann die Struktur dieser Makromoleküle als kettensteif bezeichnen, deren Molmasse zum mittleren Fadenenden Abstand linear proportional ($M \sim \langle R^2 \rangle$) ist. Die AF-FFF Messungen für die Proben NRP274-NRP287, NRP292 wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Querfluss = 6,8 mL/min	Detektorfluss= 2,2 mL/min
Spacerhöhe= 190 μ m	Temperatur= ca. 293 K

Bei der Probe NRP291 musste auf Grund der Größe der Partikel ein geringerer Querfluss (2 mL/min) wie auch ein geringerer Detektorfluss (1 mL/min) gewählt werden. Aus den Elutionsprofilen lassen sich die dem z-Mittel des Diffusionskoeffizienten entsprechenden Retentionszeiten berechnen, die zusammen mit den aus den DLS-Messungen erhaltenen Radien der Teilchen in

Tabelle 18 aufgelistet sind.

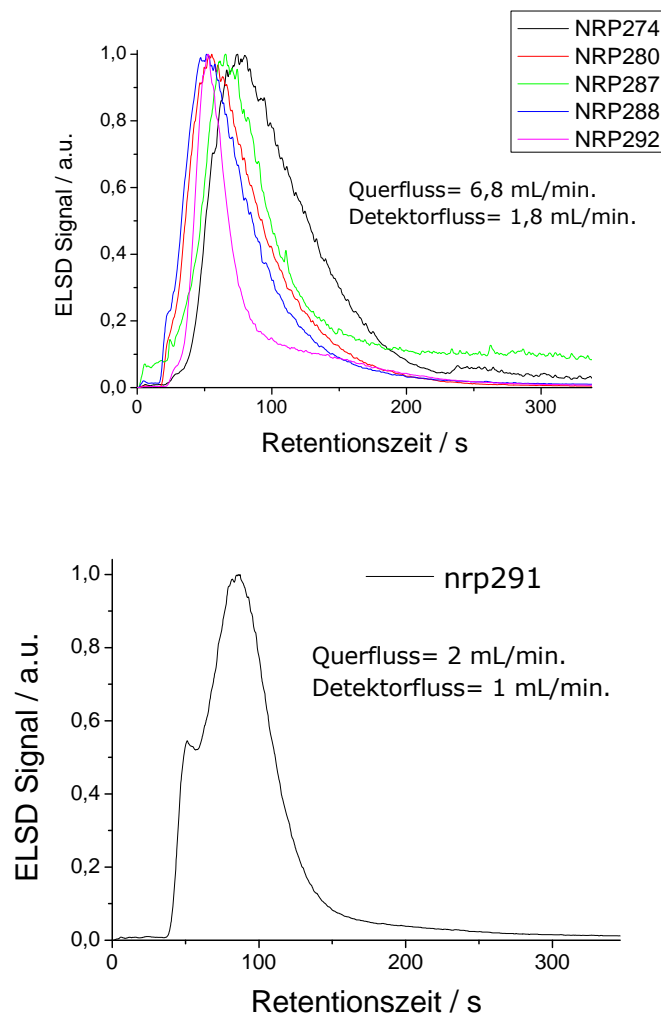


Abbildung 75. AF-FFF-Elutionsprofile der Carbazol-Fluoren-Copolymere

Ergebnisse und Diskussion

Aus den Ergebnissen kann man schließen, dass es sich um Proben mit einer breiten Größenverteilung handelt. Die Ergebnisse der DLS-Messung für die Proben NRP287 und NRP288 sind stark von hochmolekularen Anteilen geprägt.

Tabelle 18. Ergebnisse der AF-FFF- und DLS-Charakterisierung der linearen Copolymeren

	NRP274	NRP280	NRP287	NRP288	NRP292	NRP291
Retentionsverhältnis	6,89E-02	8,01E-02	6,06E-02	6,58E-02	6,20E-02	7,03E-02
DLS - R_h	6,5 nm	5,9 nm	13,1 nm	14,6 nm	-	277,0 nm
AF-FFF - R_h	8 nm	7 nm	10 nm	9 nm	9 nm	14 nm
A_{123}	2.0E-21 J	2.0E-21 J	-	-	-	-

Der aus der DLS erhaltene hydrodynamische Radius der Probe NRP291 zeigt, dass der Anteil an Aggregaten im Vergleich zu den restlichen Proben deutlich größer ist. Die durch AF-FFF bestimmten hydrodynamischen Radien der Proben NRP274 und NRP280 sind größer als die durch die DLS bestimmten, was darauf hinweisen kann, dass die zusätzliche Retention der Partikel durch Van der Waals-London-Wechselwirkungen verursacht wird. Unter der Annahme, dass die DLS-Größen der Realität entsprechen, betragen die durch den Simulationsfit berechneten Hamaker-Konstanten den in

Tabelle 18 aufgelisteten Werten. Diese liegen zwischen einem Wert von $3,1E-21$ für das System Polystyrol-Toluol-Cellulose (siehe Kapitel 5.5) und einem Wert von $1,14E-21$ J für Polypropylen-Toluol-Cellulose, der unter Verwendung von Gleichung (4.23) und den Literaturwerten der Hamaker-Konstanten A_{11} für Polypropylen^[51], Toluol^[49] und Cellulose^[48] im Vakuum erhalten wurde.

5.9. Polystyrolatexpartikel in Wasser

Das in der Simulation eingesetzte auf der DLVO-Theorie basierende Modell enthält auch repulsive elektrostatische Wechselwirkungen, die in stabilen wässrigen Dispersionen dominant vorhanden sind. Im Vergleich zu Dispersionen in organischen Lösungsmitteln, sind dispergierte Partikel in Wasser normalerweise durch elektrostatische Wechselwirkungen stabilisiert. Deswegen kann man ihre Auswirkung auf den Retentionsprozess nicht vernachlässigen. Somit erscheinen im wässrigen AF-FFF-Prozess zwei weitere unbekannte Variablen, nämlich die Oberflächenpotentiale der Teilchen und der Membran, die separat bestimmt werden müssen. Die AF-FFF Messungen dieser Partikel wurden in der Dissertation von C. Scherer durchgeführt und detailliert untersucht^[12].

Tabelle 19 zeigt die Retentionszeiten der Polystyrolstandards in 5 mM NaCl bzw. KCl Lösung mit dem Tensid TWEEN 20 (100 mg/L).

Tabelle 19. AF-FFF- Ergebnisse der Polystyrolstandards

Probe	hydrodyn. Radius	Retentionszeit	
		NaCl	KCl
PS30	15,0 nm	159 s	166 s
PS50	23,0 nm	250 s	286 s
PS70	36,5 nm	400 s	436 s

Zur Bestimmung der Oberflächenpotentiale der Partikel im Laufmittel wurden Zetapotentialmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 und Abbildung 76 dargestellt.

Tabelle 20. Ergebnisse der Zetapotential-Messungen der Polystyrolstandards in wässrigen Elektrolytlösungen

Probe	ζ -Potential	Probe	ζ -Potential
NaCl 5 mM , TWEEN20 100 mg/l		KCl 5 mM, TWEEN20 100 mg/l	
PS30	-47,2 mV	PS30	-44,1 mV
PS50	-48,8 mV	PS50	-47,3 mV
PS70	-47,9 mV	PS70	-45,9 mV

Die durch Strömungspotentialmessungen berechneten Oberflächenpotentiale der Cellulosemembran in verschiedenen Elektrolytlösungen wurden der Literatur entnommen und sind in Tabelle 21 aufgelistet^[30].

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 21. Literaturwerte der Oberflächenpotentiale von Cellulose in wässrigen Elektrolytlösungen

Elektrolyt, Konzentration	Oberflächenpotential
NaCl, 5 mM	-35,3 mV
KCl, 5 mM	-34,0 mV

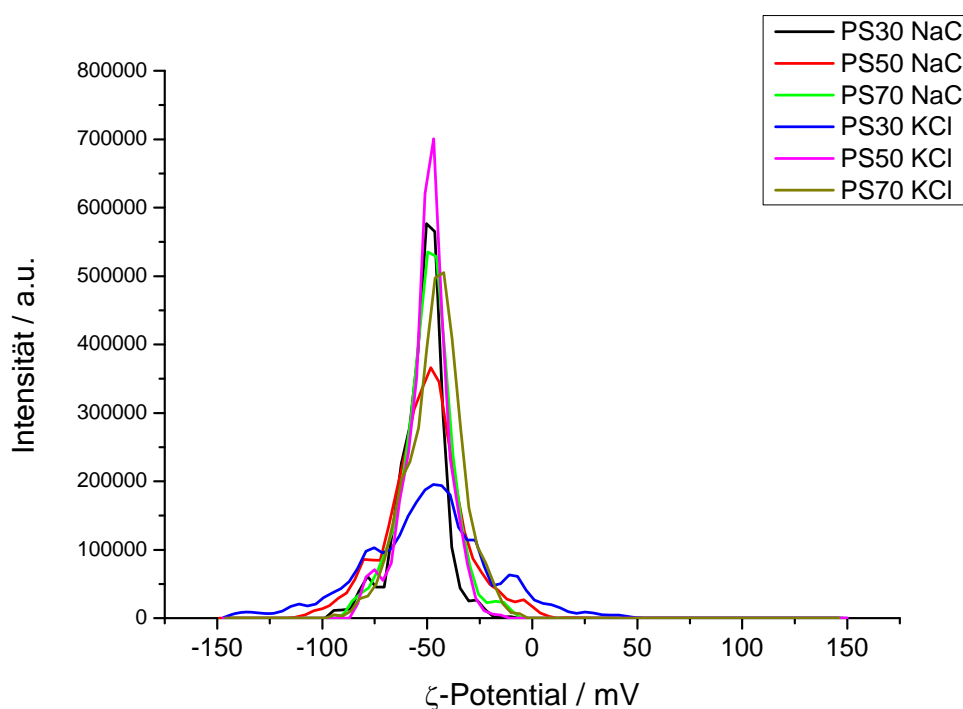


Abbildung 76. Verteilung des Zetapotentials bei Polystyrollatex-Standards

Die Kanalhöhe wurde durch verschiedene in der Dissertation von C. Scherer beschriebene Methoden bestimmt. Die Werte der Messbedingungen für die Simulation wurden aus realen Messungen entnommen ^[12].

Querfluss = 2 mL/min	Detektorfluss= 1 mL/min
Spacerhöhe= 190 μm	Kanalhöhe= 112 μm Temperatur= ca. 293 K

Die Fit-Ergebnisse der Simulation bezüglich der effektiven Hamaker-Konstante A_{123} für das System Polystyrollatexpartikel-(H₂O + 5mM NaCl bzw. KCl + 100g/l TWEEN20)-Cellulosemembran sind in Tabelle 22 dargestellt.

Tabelle 22. Ergebnisse der Simulation für die wässrigen Dispersionen der Polystyrolstandards

Probe	A_{123}	
	NaCl 5 mM , TWEEN20 100 mg/l	KCl 5 mM, TWEEN20 100 mg/l
PS30	0,923E-20 J	0,875E-20 J
PS50	1,440E-20 J	1,365E-20 J
PS70	2,155E-20 J	2,034E-20 J

Die Abweichungen der Hamaker-Konstanten voneinander können durch allgemeine Messfehler und theoretische Näherungen erklärt werden. Z.B. wird die Induktion von Dipolen in den wechselwirkenden Objekten durch Ladungen in der Lösung in den in der Theorie beschriebenen Modellen nicht berücksichtigt. Anhand der Ergebnisse aus Tabelle 22 kann man allerdings beobachten, dass in allen Fällen die Hamaker-Konstante der Polystyrolpartikel, welche mit NaCl im Laufmittel gemessen wurden, größer ist, im Vergleich zu den Messungen, in denen KCl verwendet wurde. Dies lässt sich dadurch erklären, dass Partikel mit KCl im Laufmittel aufgrund der größeren Konzentration der Ionen an der Oberfläche^[52] ein geringeres Zetapotential haben. Eine größere Ionenkonzentration an der Oberfläche führt zu einer stärkeren Abschirmung der Hamaker-Konstante (siehe Kapitel 4.1.4) und somit ist deren Wert reduziert. Eine mögliche Erklärung für die Zunahme der Hamaker-Konstante mit der Größe liefert der bereits diskutierte Sachverhalt, dass die Reduzierung der Hamaker-Konstante, verursacht von der Abschirmung durch Ionen, auch von der Dicke der abschirmenden Schicht (siehe Gleichung (4.20)) abhängig ist. Für kleinere Partikel ist aufgrund einer stärkeren Krümmung der Oberfläche mehr Elektrolytlösung zwischen der Oberfläche des Partikels und der Wand vorhanden (Abbildung 77).

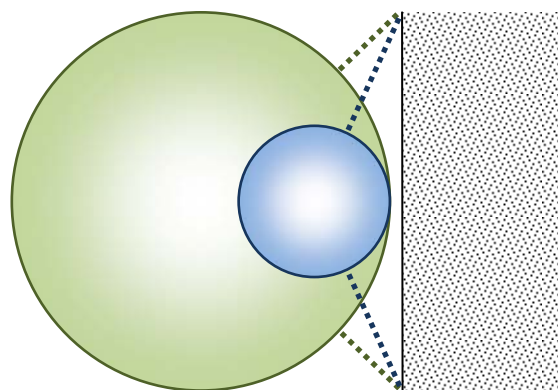


Abbildung 77. Abschirmung der Van der Waals – London - Wechselwirkung der Partikel verschiedener Größen mit einer flachen Oberfläche durch die Elektrolytlösung

Die berechneten Werte der Hamaker-Konstanten können näherungsweise für die Bestimmung des Zetapotentials dieser Partikel oder der Cellulose-Membran in anderen Elektrolyt-Lösungen verwendet werden. Beispielweise wurde die AF-FFF-Retentionszeit der Proben PS30 bzw. PS50 von 84 bzw. 201 s bei denselben

Ergebnisse und Diskussion

Bedingungen unter der Verwendung von 5 mM Natriumthiocyanat als Elektrolyt im Laufmittel gemessen. Das durch die Simulation gefittete Zetapotential der Cellulose-Membran im genannten Laufmittel und die für den Simulationsfit verwendeten Daten sind in Tabelle 23 aufgeführt.

Tabelle 23. Verwendete Daten aus den AF-FFF-Messungen der Proben PS30 und PS50 bei einer Kanalhöhe von 119 μm und Fitergebnisse für das Zetapotential der Cellulose-Membran in 5 mM NaSCN und 100 mg/L TWEEN 20 in Wasser

Probe	Vq	Va	T	R _h	Ψ_p	t _r	A ₁₂₃	Ψ_w
PS30	2 mL/min	1 mL/min	293 K	15 nm	-53,5 mV	143 s	0,886E-20 J	-76,1 mV
PS50	2 mL/min	1 mL/min	293 K	23 nm	-50,4 mV	286 s	1,440E-20	-35,1 mV

Das berechnete Zetapotential der Cellulose im verwendeten Laufmittel ist im Vergleich zu den Werten mit Natrium- und Kaliumchlorid im Laufmittel höher. Dieser Befund entspricht der Tendenz, die man mit der Hoffmeister Serie verbinden kann.

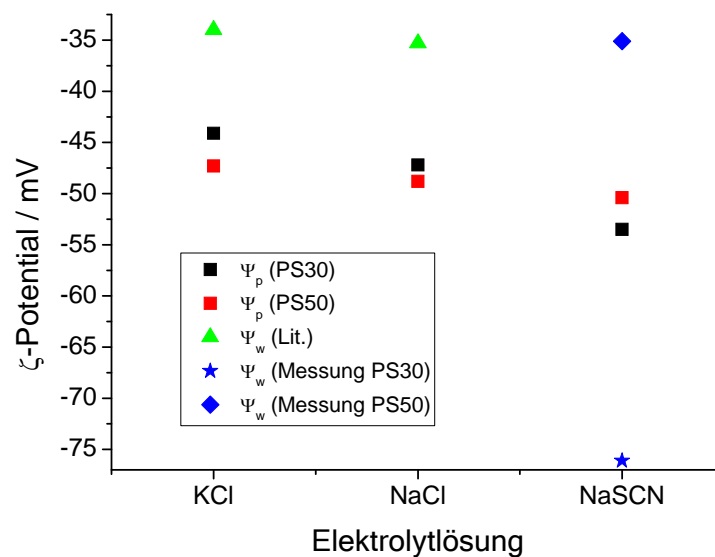


Abbildung 78. Vergleich der Literaturwerte, der gemessenen und der durch die Simulation berechneten Zetapotentiale

In Abbildung 78 sind die Werte der ζ -Potentiale zusammenfassend dargestellt, die aus der Literatur entnommenen, die aus den ζ -Potentialmessungen bestimmten und die durch die Simulation berechneten. Im Gegensatz zur PS50-Probe liefert die Messung mit der PS30-Probe einen nicht erwartungsgemäßen Wert von -76,1 mV. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Membran der AF-FFF-Anlage direkt vor der Messung gewechselt wurde.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde der Prozess der Trennung von Partikeln bekannter Geometrie und Architektur mittels AF-FFF untersucht und mittels eines theoretischen Modells simuliert. Das theoretische Modell umfasst die hydrodynamischen Prozesse (nach der Navier-Stokes-Näherung) während der Elution in einem AF-FFF-Kanal sowie Wechselwirkungen zwischen Partikeln, Lösungsmittel und Akkumulationswand im Rahmen der klassischen DLVO-Theorie. Für die Simulation wurde ein Programm verwendet, das in der Programmiersprache C angefertigt und in dem ein Iterationsverfahren basierend auf dem Newton-Algorithmus verwendet wurde. Es wurden die Abhängigkeiten der Retentionszeit von verschiedenen Eigenschaften der Probe und Parametern des Systems simuliert. Aufgrund der Vermutung über die ausreichende Sensibilität der FFF-Methode zur Detektion der elektrostatischen und London-Van der Waals-Wechselwirkungskräfte, wurde eine Methode entwickelt, um unbekannte Parameter des AF-FFF-Prozesses durch ein Fitverfahren zu ermitteln. Für Messungen in einem organischen Lösungsmittel wurden sphärische Poly(organosiloxan)-Nanopartikel (POSN) synthetisiert. Die Kanalhöhe der AF-FFF-Anlage wurde nach der von Giddings^[47] beschriebenen Methode ermittelt. Um eine größere Zahl an Standardproben zur Kalibrierung der AF-FFF-Anlage zu erhalten, wurde eine Probe mit einer breiten Größenverteilung mittels der AF-FFF-Anlage fraktioniert. Diese Partikel wurden mittels dynamischer und elektrophoretischer Lichtstreuung, sowie durch Transmissionselektronen-Mikroskopie charakterisiert. Entsprechend dem z-Mittel des durch die DLS ermittelten Diffusionskoeffizienten wurden die Retentionszeiten aus den Elutionsprofilen berechnet. Die erhaltenen Daten wurden in der Computer-Simulation mittels des bereits beschriebenen Fitverfahrens bearbeitet. Daraus erhielt man die effektiven Hamaker-Konstanten für die Wechselwirkung des Systems Partikel-Transportmittel-Cellulose. Die berechneten Werte sind nahezu identisch und können daher näherungsweise für die Auswertung der Daten aus den AF-FFF-Messungen von POSN-Teilchen verwendet werden. Es wurden verschiedene Proben mittels der AF-FFF im organischen Lösungsmittel (Toluol) gemessen und mit Hilfe der entwickelten, auf der Computer-Simulation basierenden Methode analysiert. Die erhaltenen Hamaker-Konstanten stimmen mit den Literaturwerten (sofern vorhanden) überein. Für die Messungen in wässrigem Medium wurden Dispersionen von Polystyrol (PS)-Standards verwendet. Die Daten der wässrigen AF-FFF-Messungen wurden der Dissertation von C. Scherer entnommen. Für diese sphärischen PS-Partikel wurden die Zetapotentiale in Gegenwart verschiedener Salze sowie des Tensids (TWEEN20) bestimmt, was den Zusammensetzungen des Laufmittels in der AF-FFF-Anlage entspricht. Die experimentell erhaltenen Daten wurden durch die beschriebene Computer-Simulation analysiert, wobei die effektiven Hamaker-Konstanten des Systems Polystyrolatex-Laufmittel-Cellulosemembran in der Anwesenheit verschiedener Elektrolyte berechnet

wurden. Die Wirkung der Ionen auf die Retentionszeiten der Proben entspricht der lyotropen Reihe (Hofmeister) der Elektrolyte. Die erhaltenen Hamaker-Konstanten sind für größere Partikel höher als für kleinere. Dies weist darauf hin, dass die Partikel durch den Herstellungsprozess bedingt unterschiedliche dielektrische Eigenschaften haben. Eine andere mögliche Erklärung ist der Einfluss der Abschirmung der Dispersionswechselwirkung und die daraus resultierende Änderung der Hamaker-Konstante. Die unterschiedliche Verteilung der Ionenkonzentration verschiedener Salze, bekannt als spezifischer Ioneneffekt, hat somit nicht nur Änderungen des Zetapotentials, sondern auch der Abschirmung zufolge. Zusätzlich kann auch die Form der Teilchenoberfläche eine Rolle spielen, da diese die Menge der Elektrolytlösung zwischen den wechselwirkenden Partikeln entscheidend bestimmt. Als ein weiteres Anwendungsbeispiel der Simulationsmethode wurde das Oberflächenpotential der Cellulosemembran mit Natriumthiocyanat im Laufmittel berechnet. Die erhaltenen Oberflächenpotentiale ändern sich dabei entsprechend der Hofmeister-Reihe. Die entwickelte auf der Simulation basierende Methode erwies sich für die Ermittlung unbekannter Systemparameter als geeignet. Die Streuung der durch diese Methode berechneten Werte liegt innerhalb des Fehlers. Die Verwendung weicher Membranen, beispielsweise Cellulosemembranen, erschwert aufgrund der Änderung des Kanalvolumens eine genaue Messung. Wie gezeigt wurde, verursacht die Verwendung weicher Membranen eine große Diskrepanz der Messergebnisse. Deswegen ist ein Umbau der AF-FFF-Anlage auf eine feste Membran, z.B. keramische Membran, notwendig. Die Bestimmung der Wechselwirkungsparameter der verwendeten Membran ist generell von großem Interesse. Die Untersuchung der Membran und ihrer Oberfläche mittels Strömungspotential-Messungen, Rasterelektronenmikroskopie und Rasterkraftmikroskopie vor und nach der AF-FFF-Messung kann Informationen über die Änderung des Oberflächenpotentials und die Adsorption von Partikeln an der Membran während des Trennungsprozesses liefern. Das theoretische Modell muss mit neuen Entwicklungen in der Theorie zur Stabilität von Kolloiden z.B. bezüglich des spezifischen Ioneneffekts verbessert werden. Den AF-FFF-Experimenten von Polymeren, deren Architekturen sich deutlich voneinander unterscheiden, und der Analyse der Messdaten mittels der für die entsprechende Architektur angepassten Simulationsmethode kann entnommen werden, ob die Genauigkeit der AF-FFF ausreichend ist, Unterschiede in der Architektur aufzuspüren. Durch eine Optimierung des Algorithmus bezüglich Geschwindigkeit und Genauigkeit kann das Simulationsmodell auf AF-FFF-Prozesse mit programmiertem Feld erweitert werden. Die Untersuchung von spezifischen Ioneneffekten mittels der AF-FFF-Methode bietet eine sehr interessante Perspektive, dieses Phänomen bezüglich der Kräfte bzw. der potentiellen Wechselwirkungsenergien zu untersuchen. Dies erfordert eine Anpassung des theoretischen Modells an neue theoretische Beschreibungen der Wechselwirkungsprozesse in Gegenwart von Elektrolytionen (B. Ninham, W. Kunz) ^[53] ^[54].

7. Experimenteller Teil

7.1. Chemikalien und Lösungsmittel

Die folgenden Chemikalien wurden, wenn nicht anders beschrieben, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die Silane Trimethoxymethylsilan (T), Diethoxydimethylsilan (D), Ethoxytrimethylsilan (M), Hexamethyldisilazan (HMN), sowie Dodecylbenzolsulfonsäure (DBS) wurden von der Wacker Chemie GmbH zur Verfügung gestellt. p-Chlormethylphenyltrimethoxysilan (T-CIBzl) stammte von ABCR. Tween®20, Natriumhydroxid und Cäsiumiodid wurden von Fluka, Benzethoniumchlorid, Brillantsulfoflavin und Calmagit von Sigma-Aldrich bezogen. Sämtliche verwendeten Lösungsmittel wurden entweder in technischer Form eingesetzt (entsprechende Hinweise finden sich in den Synthesevorschriften) oder in p. a. Qualität verwendet. Das THF für die Farbstofffunktionalisierung wurde von Riedel de Häen und alle anderen Lösungsmittel von Merck bezogen. Das für die Synthesen verwendete Wasser wurde in einer Milli-Q-Anlage (Millipore) entionisiert. Die wässrige Dispersionen der Polystyrolstandards (1 Gew.-%) wurden von der Duke Scientific Corporation geliefert.

7.2. Synthesen

7.2.1. Vollkugel VKB10

Zu einer Mischung von 125 g Wasser, 300 mg 10%- wässriger Natriumhydroxidlösung und 2,5g Benzethoniumchlorid wurde eine Mischung von 5 g Diethoxydimethylsilan, 7 g Trimethoxymethylsilan und 3 g p-Chloromethylphenyltrimethoxysilan mit einer Geschwindigkeit von 15 mL/h unter Rühren bei 250 U/min zugegeben. Dann wurde die Reaktionsmischung eine Woche weiter gerührt, damit der Kernaufbau vollständig ist. Danach wurde eine Mischung von 3 g Diethoxydimethylsilan und 7 g Trimethoxymethylsilan zur wässrigen Kerndispersion bei gleicher Rührgeschwindigkeit mit einer Geschwindigkeit von 10 mL/h zugegeben, und die Lösung für weitere 18 Stunden gerührt. Die erhaltene Dispersion wurde durch einen Faltenfilter filtriert bevor die Partikel endgestoppt wurden. Der Endstopp-Prozess der Kern-Schale-Partikel erfolgte in zwei Schritten:

1. 25 g der erhaltenen Dispersion wurden mit 5 g Ethoxytrimethylsilan umgesetzt und ca. 18 Stunden gerührt. Danach wurden weitere 2,5 g Ethoxytrimethylsilan zugegeben und erneut für 5 Stunden gerührt. Nachdem die Dispersion durch die Zugabe von 100 mL Methanol gebrochen worden

war, wurde sie dreimal zentrifugiert und mit Methanol gewaschen. Der erhaltene Niederschlag wurde in 50 mL Toluol gelöst und mittels eines Rotationsverdampfers im Vakuum von den Wasser- und Methanolresten befreit.

2. Zu der Toluollösung wurde 1,6 g HMN gegeben. Nachdem die Reaktionsmischung ca. 18 Stunden gerührt worden war, wurde sie durch die Zugabe von 150 mL Methanol gebrochen und erneut zentrifugiert. Der erhaltene Niederschlag wurde abschließend aus Benzol gefriergetrocknet und ein farbloser Feststoff erhalten. Ausbeute: 1,9 g

7.2.2. Hohlkugel HKS30

Zu 125 g Milli-q-Wasser und 5 g Dodecylbenzolsulfonsäure (10 Gew.%) wurden bei Raumtemperatur und einer Rührergeschwindigkeit von 300 U/min 5 g D (33.6 mmol) mit 8 mL/h zugefügt. Die Dispersion wurde 12 h gerührt und im Abstand von 5 h wurden zweimal 0,1 g (1 mmol) Trimethylethoxysilan zur wässrigen Dispersion gegeben. Nach 12 h Rühren wurde mit 8 mL/h eine Mischung von 3 g ClBz-T (12 mmol), 2 g T (15 mmol) und 7 g D (47 mmol) der wässrigen Dispersion zugefügt. Anschließend wurde die Dispersion weitere 4 h gerührt und eine Mischung von 6 g T (44 mmol) und 2 g D (13 mmol) mit 8 mL/h zum Aufbau der zweiten Schale zugegeben. Nach weiteren 12 h Rühren wurden feste Bestandteile der Dispersion abfiltriert. Zu 12,5 g der wässrigen Dispersion wurden 2,5 g Trimethylethoxysilan (24mmol) und nach 12 h Rühren nochmals 1,25 g (12 mmol) Trimethylethoxysilan zugefügt. Die wässrige Dispersion wurde weitere 5 h gerührt und anschließend in 100 mL Methanol gebrochen. Der entstandene Niederschlag wurde abzentrifugiert und 3 mal mit je 100 mL Methanol gewaschen. Das Präzipitat wurde in 50 mL Toluol gelöst. Bei 40°C wurden i. Vak. die letzten Spuren Wasser und Methanol entfernt. Zur toluolischen Lösung wurden 0,8 g Trimethylethoxysilan (8 mmol) zugefügt und die Lösung 12 h gerührt. Anschließend wurde die Lösung in 400 mL Methanol gebrochen und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Der zurückgebliebene Feststoff wurde 3 mal mit je 50 mL Methanol gewaschen und 12 h an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 0,65 g

7.2.3. Funktionalisierung der Kugel HKS30 mit Fluorescein

1,0 g Poly(organosiloxan)-Kugeln (HKS30), 0,18 g Cäsiumsalzes des Fluoresceins, 0,11 g Cäsiumiodid und 320 μ L 18-Krone-6-Ether wurden unter Lichtausschluss und Argonatmosphäre in 100 mL THF gelöst und 48 h unter Rühren auf 60 °C erhitzt. Die

Reste von ungelöstem Cäsiumiodid wurden abgesaugt und die Kugeln mit 400 mL Methanol ausgefällt und für zwei Tage im Kühlschrank aufbewahrt. Der Feststoff wurde durch Zentrifugation abgetrennt in 30 mL Toluol gelöst mit 150 mL Methanol ausgefällt und erneut für zwei Tage im Kühlschrank gelagert. Die Fällung wurde drei Mal, bis der Überstand farblos war, wiederholt. Schließlich wurde der Feststoff in 10 mL Toluol gelöst. Die Konzentrationsbestimmung lieferte eine Ausbeute von 0,415 g.

7.3. Geräte

Asymmetrische Fluss-Feld Fluss Fraktionierung (AF-FFF)

Die AF-FFF-Messungen wurden mittels einer Anlage der CONSENXUS GmbH durchgeführt. Dabei wurde der Hauptfluss von einer constaMETRIC® 3200 Flusspumpe von Thermo Separations geleistet. Die Injektion erfolgte mit Hilfe einer Knauer HPLC Mini-Star K-501 Injektionspumpe. Die in Toluol vorhandenen Luftreste wurden mittels eines Gastorr 152 Degasers entfernt. Der AF-FFF Kanal wurde mit einer speziellen Glasplatte ausgestattet, deren innere Oberfläche besonders glatt poliert war. Zum Kontrollieren der Flüsse und Umschalten zwischen den Messvorgängen wurde ein Liqui-Flow® von Bronkhorst Hi-Tec, eine Ventil- und Kontrollbox von der CONSENXUS GmbH verwendet. Die Kontrollbox wurde von dem Software AF-FFF-Control-Programm gesteuert. Die Speicherung des Absorptionssignals im UV/Vis-Bereich und Steuerung des UV/Vis-Detektors Waters Photoarraydetector 2996 erfolgte mit Hilfe des Programms Software Waters Millennium 32 v3.2. Die auf der Lichtstreuung basierende Detektion erfolgte durch einen Verdampfungslichtstreuendetektor ELSD-1000 PL. Es wurden Membranen „Cellgrad 10k“ aus regenerierter Zellulose (MWCO: 10 kDa) verwendet. Als Elutionsmittel wurde Toluol in p.a. Qualität verwendet. Die Proben wurden in einem Volumen von 20 µl injiziert.

Lichtstreuung

Die Lichtstremessungen erfolgten an einer Lichtstreuapparatur bestehend aus einem Spectra Physics 2060-Argonionenlaser (514,0 nm; betrieben bei 250 mW) mit einem Goniometer SP-125 von ALV mit Lichtleitfaseroptik und einem ALV-5000 Multiple-Tau- Digitalkorrelator. Die Proben wurden durch Millex™-LCR-Filter (Porengröße: 0,45 nm) oder Millex-LG-Filter (Porengröße: 0,2 nm) von Millipore filtriert. Die Temperatur betrug bei allen Messungen 20°C. Die DLS wurde winkelabhängig von 30° bis 150° in 20° bzw. 30° Schritten gemessen. Die Korrelationsfunktionen wurden mit einem Simplex-Algorithmus ausgewertet.

Größenausschlusschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie in Toluol wurde mit einer Hitachi L-2130 Pumpe durchgeführt. Als Degasser wurde ein ERC 3114 verwendet. Die Trennung

erfolgte an vier (Porengröße: 10^6 , 10^5 , 10^4 und 10^3 Å von MZ Analysetechnik) hintereinander geschalteten Styrol-/Divinyl Copolymersäulen. Als Detektoren wurden ein RI Waters 2410, sowie ein UV Waters 487 verwendet. Die Eichung erfolgte mit Polystyrolstandards von PSS, die die folgenden Molmassen hatten: für die Probe VKB10 von 9770 Da bis 3,9E6 Da und HKS30 von 1450 Da bis 5,0E6 Da.

UV-Spektroskopie

Bei der Vorbereitung der Proben zur Bestimmung der optischen Dichte wurde ein UV/VIS-Spektrometer, Cary 100 Bio, verwendet.

Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen wurden mit einem CM 12 von Phillips bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV angefertigt. Die untersuchten Proben wurden aus wässriger Dispersion auf ein mit Kohle bedampftes Kupfernetz aufgetropft.

7.4. Simulation

Die Simulationsberechnungen wurden unter dem Betriebssystem Linux auf Rechnern mit folgender Konfiguration durchgeführt:

Für einfache Berechnungen wurde ein virtueller Computer mit 1 GB Arbeitsspeicher unter dem Gast-Betriebssystem OpenSuse 11.2 64 bit mit dem Linuxkern 2.6.31 und dem GCC-Compiler 4.4.1 verwendet. Der virtuelle Computer lief in der Umgebung von Oracle VM VirtualBox v.3.2.4 unter dem Host-System Microsoft Windows 7 Professional 64 bit auf einem Notebook LG P310-S.CBRAG Tarsia mit 4 GB Arbeitsspeicher und einem Prozessor Intel Centrino 2 (P9650).

Für die Berechnungen mit großem Leistungsanspruch wurde das Linux-Cluster LC1 vom Zentrum für Datenverarbeitung an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz genutzt. Das Cluster besteht aus 84 Knoten mit jeweils zwei 1.8 GHz Opteron CPUs. 32 Knoten haben 2 GB, 36 haben 4 GB und 16 haben 8 GB Hauptspeicher; alle haben eine ca. 250 GB große Festplatte, so dass etwa 200 GB lokaler Scratch-Platz pro Knoten zur Verfügung stehen. Das Verbindungsnetzwerk basiert auf Gigabit Ethernet, allerdings in einer besonders schnellen Variante: Die Knoten sind mit einem Flat Neighborhood Networks (FNN) bestehend aus 3 bzw. 4 Gigabit-Interfaces pro Knoten und sechs 48 Port Gigabit Switches (HP ProCurve 2848) verbunden. Als Speicher sind 5 Linux-Fileserver mit jeweils einem ca. 3.5 TB großen S-ATA Raid im Cluster integriert.

8. Literaturverzeichnis

1. Hamaker, H. C.: The London-Van der Waals attraction between spherical particles. *Physica* IV(10), 1058 (1937)
2. Israelachvili, J.: *Intermolecular and surface forces*(2.edition). Academic Press, London, San Diego, New York, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto (1991)
3. Salomo, M., Kegler, K., Gutsche, C., Struhalla, M., Reinmuth, J., Skokow, W., Hahn, U., Kremer, F.: The elastic properties of single double-stranded DNA chains of different lengths as measured with optical tweezers. *Colloid Polym Sci*(284), 1325 (2006)
4. Gutsche, C., Keyser, U., Kegler, K., Kremer, F.: Forces between single pairs of charged colloids in aqueous salt solutions. *PHYSICAL REVIEW E*(76), 31403 (2007)
5. Kegler, K., Salomo, M., Kremer, F.: Forces of Interaction between DNA-Grafted Colloids: An Optical Tweezer Measurement. *Physical review letters*(PRL 98), 58304 (2007)
6. Salomo, M., Kroy, K., Kegler, K., Gutsche, C., Struhalla, M., Reinmuth, J., Skokow, W., Immisch, C., Hahn, U., Kremer, F.: Binding of TmHU to Single dsDNA as Observed by Optical Tweezers. *J. Mol. Biol.*(359), 769 (2006)
7. Farmakis, L., Lioris, N., Koliadima, A., Karaiskakis, G.: Estimation of the Hamaker constants by sedimentation field-flow fractionation. *Journal of Chromatography A*(1137), 231 (2006)
8. Antonietti, M., Bremser, W., Schmidt, M.: Microgels: model polymers for the crosslinked state. *Macromol.*, 23, 3796, 1990.(23), 3796 (1990)
9. Scholz, S. A.: *Synthese und Analytik von sauer katalysiert dargestellten Polyorganosiloxan-Nanokugeln mit Kern-Schale-Architektur*. Dissertation, Mainz (2005)
10. Jungmann, N., Schmidt, M., Maskos, M.: Synthesis of Amphiphilic Poly(organosiloxane) Nanospheres with Different Core-Shell Architectures. *Macromolecules*(35), 6851 (2002)

11. Jungmann, N., Schmidt, M., Maskos, M.: Characterization of Polyorganosiloxane Nanoparticles in Aqueous Dispersion by Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation. *Macromolecules*(34), 8347 (2001)
12. Scherer, C.: Nanopartikelcharakterisierung: Untersuchung des Retentionsverhaltens in der AF-FFF und der bimodalen Größenverteilung sauer katalysierter Poly(organosiloxan)-Dispersionen. Dissertation, Mainz (2010)
13. Schärftl, W.: Light scattering from Polymer Solutions and nanoparticle Dispersions. Springer, Berlin, Heidelberg (2007)
14. Pecora, R.: Dynamic Light Scattering. Plenum Press, New York (1985)
15. Berne, B., Harp, G.: On the calculation of time correlation functions. In : *Advances in chemical physics XVII*. John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto (1970)
16. Xu, R., Beckman, C.: Particle characterisation: Light scattering methods. Kluwer academic publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow (2002)
17. Schmidt, M., Brown, W.: Dynamic light scattering. The method and some applications. Clarendon press, Oxford (1993)
18. Amelinckx, S., van Dyck, D., van Landuyt, J.: Electron Microscopy. Principles and Fundamentals. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1997)
19. Yau, W., Kirkland, J., Bly, D.: Modern Size-Exclusion Liquid Chromatographie.
20. Lakowicz, J. R.: Principles of fluorescence spektroskopie, 2nd ed. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (1999)
21. Atkins, P. W.: Physikalische Chemie, 3. Aufl. Wiley-VCH, Weinheim (2001)
22. Jobin Yvon: A guide to recording Fluorescence Quantum Yields.

23. Vervoort, V., Daemon, D., Török, G.: Performance evaporation of evaporative light scattering detection and charged aerosol detection in reversed phase liquid chromatography. *Journal of chromatography A*(1189), 92 (2008)
24. Lagaly, G., Schulz, O., Zimel, R.: *Dispersionen und Emulsionen*. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, GmbH & Co. KG, Darmstadt (1997)
25. Verwey, E., Overbeek, J.: *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Dover Publications, inc., Mineola, New York (1999)
26. Zon, R.: Effective pair potentials for spherical nanoparticles. *Journal of statistical mechanics: theory and experiment*(02), 02008 (2009)
27. Mori, Y., Kimura, K., Tanigaki, M.: Influence of particle-wall and particle-particle interactions on retention behavior in sedimentation field-flow fractionation. *Analytical Chemistry* 62, 2668 (1990)
28. MI Technical support library. In: *Software for Zetasizer Nano ZS*. (Accessed December 07, 2006) Available at: <http://www.malvern.com/>
29. Neale, M. S., Peters, R. H.: Electrokinetic measurements with textile fibres and aqueous solutions. *Trans. Faraday Soc.*(42), 478 (1946)
30. Iyer, S. R. S., Jayaram, R.: Zetapotential studies in cellulose fibre-aqueous electrolyte solution systems. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*(October), 338 (1971)
31. Giddings, J. C., Schimpf, M. E., Caldwell, K.: *Field – Flow Fractionation handbook*. Wiley Interscience (2000)
32. Maskos, M., Schupp, W.: Circular Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation for the Semipreparative Separation of Particles. *Anal.Chem.*(75), 6105 (2003)
33. Bird, R., Stewart, W., Lightfoot, E.: *Transport phenomena*. Wiley, New York (2002)
34. Martin, M.: *Theory of Field Flow Fractionation*. *Advances in*

Chromatography(39), 1 (1998)

35. Einstein, A.: Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. Annalen der Physik(17), 549 (1905)
36. Giddings, J.: Nonequilibrium Kinetics and Chromatography. The journal of chemical physics(31(6)), 1462 (1959)
37. Giddings, C.: Nonequilibrium Theory of Field-Flow Fractionation. The journal of chemical physics(49), 81 (1968)
38. Schimpf, M., Caldwell, K., Giddings, J.: Field-Flow Fractionation handbook. Wiley Interscience, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto (2000)
39. Giddings, C. J., Hovingh, M. E., Myers, M. N., Caldwell, K. D., Hee Yoon, Y.: Nonequilibrium plate height for Field-Flow fractionation in ideal parallel plate columns. Separation Science and Technology(10(4)), 447 (1975)
40. Hovingh, M., Thompson, G., Giddings, C.: Column Parameters in Thermal Field-Flow Fractionation. Anal.Chem.(42), 195 (1970)
41. Lee, S., Myers, M., Giddings, J.: Hydrodynamic Relaxation Using Stopless Flow Injection in Split Inlet Sedimentation Field-Flow Fractionation. Anal.Chem.(61), 2439 (1989)
42. Schimpf, M., Giddings, J.: Measurement of polydispersity of ultra-narrow polymer fractions by thermal field-flow fractionation. Journal of Applied Polymer Science(31), 117 (1987)
43. Giddings, J., Yang, F., Myers, M.: Sedimentation Field-Flow Fractionation. Anal.Chem.,46,1917(46), 1917 (1974)
44. Liu, M., Williams, P., Myers, M., Giddings, J.: Hydrodynamic Relaxation in Flow Field-Flow Fractionation Using Both Split and Frit Inlets. Anal.Chem.(63), 2115 (1991)
45. Caldwell, K.: Modern methods of polymer characterisation, Chapter 4. In :

Modern methods of polymer characterisation. John Wiley, New York (1991)

46. Giddings, C.: Crossflow Gradients in Thin Channels for Separation by Hyperlayer FFF, SPLIT Cells, Elutriation, and Related Methods. *Separation Science and Technology*(21), 831 (1986)
47. Giddings, J. C., Williams, P. S., M.A., B.: Rapid breakthrough measurement of void volume for field-flow fractionation channels. *Journal of Chromatography*(627), 23 (1992)
48. Bergström, L., Stemme, S., Dahlfors, T., Arwin, H., Ördberg, L.: Spectroscopic ellipsometry characterisation and estimation of the Hamaker constant of cellulose. *Cellulose*(6), 1 (1999)
49. Dong, K. J., Yang, R. Y., Zou, R. P., Yu, A. B.: Role of Interparticle Forces in the Formation of Random Loose Packing. *Physical review letters*(96), 145505 (2006)
50. Koshkina, O.: Diplomarbeit., Mainz (2010)
51. Bernazzania, P., Sanchez, R. F.: Effect of substrate interactions on the melting behavior of thin polyethylene films. *The european physical journal E*(26), 427 (2008)
52. D., H., Netz, R.: Specific Ion Adsorption at Hydrophobic Solid Surfaces. *Physical review letters*(99), 226104 (2007)
53. Kunz, W., Ninham, B.: *Curr.opin.colloid interf.sci.*, 1 (2004)
54. Kunzt, W., M'Hallat, J., S., F.: Hypernetted chain theory for electrolyte solutions: a new approach between continuous and discrete solvent models. *J. Phys: Condens. Matter*(3), 7907 (1991)

11. Anhang

11.1. Abkürzungen

Ac-FFF	Akustische FFF
AF-FFF	Asymmetrische Fluss Feld-Fluss-Fraktionierung
AFM	Atomic Force Microscopy
CAFFFE	Circularer Asymmetrischer Fluss Feld-Fluss Eluator
Cg-FFF	Konzentrationsgradient FFF
CIBz-T	Chlormethylphenyltrimethoxysilan
Diel-FFF	Dielektrische FFF
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek
EI-FFF	Elektrische FFF
FFF	Feld Fluss Fraktionierung
GPC	Gel Permeation Chromatography
HMN	Hexamethyldisilazan
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
Mg-FFF	Magnetische FFF
Sd-FFF	Sedimentation FFF
SEC	Size Exclusion Chromatography
SFA	Surface Forces Apparatus
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
Th-FFF	Thermische FFF
TIRM	Total Internal Reflection Microscopy

11.2. Symbole

α	Polarisierbarkeit; Konstante; reduzierte laterale Koordinate
a_i	Radius des i-ten Moleküls
A	Basislinie; Hamaker-Konstante
A_i	i-ter Virialkoeffizient
A_2	zweiter Virial-Koeffizient
$b(z)$	Kanalbreite im Punkt z
β	isothermische Kompressibilität; Konstante
C	Konstante
c	Konzentration
$\frac{\partial n}{\partial c}$	Änderung des Brechungsindex durch Konzentrationsänderungen
$\frac{\partial n}{\partial \rho}$	Änderung des Brechungsindex durch Dichteänderungen
D	Diffusionskoeffizient
E	Stärke eines elektrischen Feldes; Energie
ϵ_0	dielektrische Konstante des Vakuums
ϵ	dielektrische Konstante; Gleichgewichtsverschiebungsterm
ϕ	Winkel; Funktion
f	Reibungskoeffizient
F_{korr}	korrigierte Fluoreszenzintensität
F_{ex}	experimentelle Fluoreszenzintensität
$F(r)$	Kraft
F	Faraday-Konstante
F_d	auf der Größe basierende Fraktionierungskraft
F_m	auf dem Gewicht basierende Fraktionierungskraft
$g_1(t)$	Korrelationsfunktion des elektrischen Feldes
$g_2(\tau)$	Autokorrelationsfunktion
Γ	charakteristische Abklingkonstante
$\bar{\Gamma}$	mittlere Abklingkonstante

$G(\Delta\vec{R}, t)$	van Hove Raum-Zeit Korrelationsfunktion
H	Abstand; theoretische Bodenhöhe
I	Intensität des Lichts
J_1	Bessel-Funktion erster Ordnung
κ^{-1}	Debye- oder Thomas-Fermi-Abschirmungslänge
K	optische Konstante; Konstante
k	Boltzmann Konstante
K^L	Leitfähigkeit eines Lösungsmittels
K^S	Leitfähigkeit des Teilchens
χ, ϕ, ζ	dimensionslose Variablen in der Nichtgleichgewichtstheorie
λ	Wellenlänge
L	Länge
M_w	Gewichtsmittel der Molmasse
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_z	Z-Mittel der Molmasse
M_1	erstes Moment eines Elutionspeaks
μ	chemisches Potential; dimensionslose Variable in der Nichtgleichgewichtstheorie
μ_i	i-tes zentrales Moment
N_k	Zahl der Streuzentren
N_A	Avogadro-Konstante
N	Bodenzahl
η	Viskosität
n	Brechungsindex
ν	Flusstörungsparameter; reale Frequenz
$i\nu$	imaginäre Frequenz
θ	Winkel
$P(q)$	Formfaktor
$P(D)$	Größenverteilung
PI	Polydispersitätsindex
P	Druck
Π	osmotischer Druck

Anhang

Ψ	elektrisches Potential; dimensionslose Variable in der Nichtgleichgewichtstheorie
Q	Quantenausbeute
q	Beitrag des Streuvektors; Ladungsmenge
Re	Reynolds-Zahl
$\langle R_g^2 \rangle_z$	z-Mittel des Trägheits-Radius
R	universelle Gaskonstante; Radius; Widerstand; Retentionsverhältnis
$R(\theta)$	Rayleigh Verhältnis
R_s	Auflösung einer Chromatographie-Methode
r	Distanz
ρ	Dichte; Ladungsdichte
σ_R	Radienpolydispersität
σ^2	Varianz
σ	Oberflächenladungsdichte
s	Elektrodenfläche
S	Fläche
S_d	auf der Größe basierende Selektivität
S_m	auf dem Gewicht basierende Selektivität
$S_{xy}(z)$	Quersektionsfläche
$S_{yz}(z)$	Sektionsfläche
T	absolute Temperatur
t, τ	Zeit
t_0	Totzeit
u	Dipolmoment
u_e	elektrophoretische Beweglichkeit
v	Geschwindigkeit des Lösungsmittels
v_{zone}	Geschwindigkeit der Zone
$\langle U \rangle$	mittlere Geschwindigkeit
V	Volumen
V_s	Streuolumen
V_{ch}	geometrisches Kanalvolumen

V_{in}	Einlassfluss
V_q	Querfluss
$V_z(z)$	axialer Fluss im Punkt z
V_{out}, V_d	Detektorfluss
w	Kanalhöhe
x, y, z	räumliche Koordinaten
Z	erstes Moment der mittleren Dislokation
ζ	Zetapotential

11.3. Programmtexte

Datei "fff.c"

```

#include "fff.h"

#define prmfildflt "fff.ini"

main(int argc, char* argv[])
{
    int i,j;

    char inputfilename[256];

    double tmp;

    flags.odf_f=0;

    flags.create_ipf=0;

    flags.use_dft=1;

    flags.calibr=0;

    DIR *Dir;

    bzero(inputfilename,256);

    flags.grd_f=0;

    if(argc==1){
        printf("\tUse: %s [-i] [-d[d]] [filename]\n\
                where \"filename\" - name of file with input parameter\n\
                arguments:      \"-i\" - create file with default input parameter and nothing
more\n\

                \"-s\" - silent working\n\
                \"-d[d]...\" - debug messages level\n\
                \"-c\" - calibrate using calibration data\n\

                \"-b\" - calculate the ret.time from radius in batch from calibration file\n\
                \"-r\" - calculate the radius using calibration data\n\
                \"-a\" - calculate the A123 as function of w\n\
                \"-H\" - calculate the Bandbroading\n\
                \"-\" - take input parameters from \"fff.ini\" and calculate\n\",argv[0]);

        return 0;
    }

    i=argc;

    while(--i>0){
        if(argv[i][0]=='-'){

```

```

j=strlen(argv[i]);
while(--j>0){
    switch(argv[i][j]){
        case 'i':flags.create_ipf=1;break;
        case 'c':simmod=1;flags.calibr=1;break;
        case 'b':simmod=2;flags.calibr=1;break;
        case 's':flags.silent=1;break;
        case 'r':simmod=3;flags.calibr=1;break;
        case 'a':simmod=4;flags.calibr=1;flags.silent=1;break;
        case 'H':bbflag=1;break;
        //default:strncpy(outputfilename,argv[i]+1,256);break;
    }
}
} else {
//printf("%s\n",argv[i]);
    strncpy(inputfilename,argv[i],256);
//if(flags.dbg_lvl>=1)printf("input:%s\noutput:%s",inputfilename,outputfilename);
}
}
if(inputfilename[0]==0){
    strncpy(inputfilename,prmfiledft,12);
    printf("no input parameter filename - using by default\n");
}
/*if(outputfilename[0]==0){
    strncpy(outputfilename,"konzout.txt",12);
    printf("no output filename - using by default\n");
}*/
printf("Setting input parameter filename to \"%s\"\n",inputfilename);
if(flags.create_ipf==1){ flags.mkbkp=1;create_inp(inputfilename,flags.use_dft);return(0);}

if(read_ip(inputfilename)!=0){
    printf("error of reading input parameters.\n");
    return(-1);
}

printf("input parameters were read successfully\n");

```

Anhang

```
if(flags.calibr==1){if(calibrfile[0]!=0){if(read_calibrdata()!=0){printf("Reading error of the calibration file.\n");return(-1);}}else {printf("Error: field \"calibration\" in the parameter file is empty.\n");return(-1);}

if(outputkonz[0]==0)strncpy(outputkonz,"konzout",PATHLEN);

if(outputelgrm[0]==0)strncpy(outputelgrm,"tr_out.txt",PATHLEN);

if(project[0]==0)strncpy(project,"default",256);

if(mkdir(project,493)!=0)perror("Cann\'t create the project folder.");

if(chdir(project)){

    perror("Fatal error, cann\'t change to the project folder.");

    printf("Exiting...");

    return(EXIT_FAILURE);

}

printf("Current working directory:\'%s'\n",project);

printf("Setting output data filename for concentration profile to \'%s'\n",outputkonz);

printf("Setting output data filename for chromatogram to \'%s'\n",outputelgrm);

printf("On this machine: size of <double> is %d bytes, ",sizeof(double));

printf("size of <long double> is %d bytes\n",sizeof(long double));

data_c=calloc(Pnum,sizeof(double));

if(data_c==NULL){perror("Cann\'t allocate memory for <c> data:");return(-1);}

data_x=calloc(Pnum,sizeof(double));

if(data_x==NULL){perror("Cann\'t allocate memory for <x> data:");free(data_c);return(-1);}

// data_lambda=calloc(PLnum,sizeof(double));

// if(data_lambda==NULL){perror("Cann\'t allocate memory for <t> data:");free(data_c);free(data_x);return(-1);}

//konz_lateral(data_c,data_x,z0);//calculation of concentration profile at the begining position

//printf("simmod=%d flag.calibr=%d\n",simmod,flags.calibr);

if(flags.calibr){

    switch(simmod){

        case 1: bbflag=0;calibration();break;

        case 2: batch();break;

        case 3: bbflag=0;radius_calculation();break;

        case 4: bbflag=0;A123fitW();break;

    }

}

else{
```

```

init_var();

//printf("\nk_=%e 1/m\t1/k_=%e m\tka=%e\n",k_,1/k_,ka_);

////////////////////////////////////

tmp=kb*T/(6*M_PI*visc*a*U0*spacer);

printf("classical flowFFF:\n\t lambda=%e \n",tmp);

BH=24*tmp*tmp/(1+exp(-1/tmp)-2*tmp*(1-exp(-1/tmp)))*((28*tmp*tmp+1)*(1-exp(-1/tmp))-
10*tmp*(1+exp(-1/tmp))-1/3/tmp/tmp-2/tmp+4-1/tmp/(1-exp(-1/tmp)))*(4*tmp*(1+1/tmp/(1-exp(-1/tmp)))-1/3/tmp-6));

lambda=tmp;

tmp=6*tmp*(1/tanh(1/(2*tmp))-2*tmp);

printf("\tR=%e\n\tBH=%e m\n\tBN=%e m\n",tmp,BH*L,1/BH);

printf("\tt0=%e\n\tt=%e\n",Vch/Va,Vch/(Va*tmp));

////////////////////////////////////

if(FFF_params_calc(data_c,data_x)!=0)printf("error: FFF_params_calc returned -1\n");

lambda=x_c(c0/exp(1),c0)/w;printf("\nla=%e\n",lambda);

BH=24*lambda*lambda/(1+exp(-1/lambda)-2*lambda*(1-exp(-1/lambda)))*((28*lambda*lambda+1)*(1-
exp(-1/lambda))-10*lambda*(1+exp(-1/lambda))-1/3/lambda/lambda-2/lambda+4-1/lambda/(1-exp(-
1/lambda)))*(4*lambda*(1+1/lambda/(1-exp(-1/lambda)))-1/3/lambda-6));

printf("\n\tRh= %e \n\ttr= %e \n\tt0= %e\n\tlambda=%e\n\tBH=%e\n\tBN=%e\n\tR= %e\n\telambda= %e
\n\tA123= %e \n\tA121= %e \n\tfi_p= %e \n\tfi_w= %e \n\tc0= %e \n\t<c>= %e \n\tVq= %e ml/min\n\tVa= %e
ml/min",a,tr,t0,lambda,BH*L,1.0/BH,t0/tr,elambda,A123,A121,fi_p,fi_w,c0,Cm, Vq*6e7, Va*6e7);

/*printf("fi_p tr/t0\n");

flags.calibr=1;

for(i=20;i<72;i+=2){

    fi_p=-i*1.0e-3;

    init_var();

    if(FFF_params_calc(data_c,data_x)!=0)printf("error: FFF_params_calc returned -1\n");

    printf("%e %e\n",fi_p,tr/t0);

}

printf(" t0= %e\n",t0);*/

write_data(outputkonz);

//write_el(outputelgrm);

}

free(data_c);

free(data_x);

//for(tmp=0;tmp<L;tmp+=L/20)printf("<VI>(%e)=%e\n",tmp,AxVelM(tmp));

if(gnuplot[0]>0 && !flags.calibr){

    if(mkgpltfile("gpcmd.txt")>0)return(-1);

    execlp(gnuplot,gnuplot,"-persist","gpcmd.txt",NULL);

```

```
        perror("Cann't start gnuplot.");
    }
    return(EXIT_SUCCESS);
}
```

Datei „fff.h“

```
//    konz_axial.h

#include <math.h>
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <string.h>
#include <errno.h>
#include <time.h>
#include <sys/stat.h>
#include <sys/types.h>
#include <unistd.h>

int i_stop=0;

#include "aflowfield.h" //Calculations and Parameters for AFFFF

double H(double c){
    double result=0;
    result=2*a*(pow(Mpv*((1-c)/roro/c+1),1.0/3.0)-1);
    //printf("\ncalculation of H(%e)=%e\n",c,result);
    return result;
} // end of H(c) distance between particles

double lpw(double x){
    double result=0;
    double ipw_r=0;
    //printf("calculation of lpw: \n");
    if(Interaction.rw){
        if(ka_>ka_lim){
```

```

        ipw_r=ipw_r_const*log(1.0+exp(-k_*(x-a)));
    } else {
        ipw_r=2.0*ipw_r_const*x/(x+a)*log(1.0+a/x*exp(-k_*(x-a)));
    }
    //printf("\t ipw_r=%e\n",ipw_r);
}
if(Interaction.aw){
    result=-A123*(a/(x-a)+a/(x+a)+log((x-a)/(x+a)))/6.0;
    //printf("A123=%e\ta=%e\tx=%e\t ipw_a=%e\n",A123,a,x,result);
}
//printf("\t ipw_a(%e):=%e\t ipw_r=%e",x,result,ipw_r);
result=result+ipw_r;
//printf("\t ipw(%e):=%e\n",x,result);
return result;
} // end of ipw()
double lpp_r(double Hc){
    double result=0;
    double t;
    if(!Interaction.rp)return(0);
    if(ka_>ka_lim){
        result=lpp_r_const*log(1.0+exp(-k_*Hc));
    } else {
        result=2.0*lpp_r_const/(1+a/(Hc+a))*log(1.0+a/(Hc+a)*exp(-k_*Hc));
    }
    //printf("calculation of lpp_r:const=%e H(c)=%e, lpp_r=%e\n",lpp_r_const,Hc,result);
    return result;
} // end of lpp_r()
double lpp_a(double Hc){
    double result=0;
    double t_ippa;
    if(!Interaction.ap)return 0;
    result=(Hc+2*a)*(Hc+2*a);
    t_ippa=(Hc*Hc+4*a*Hc);
    //printf("(Hc*Hc+4*a*Hc)/(Hc+2*a)^2=%e",t_ippa/result);
    result=-A121/6.0*(2*a*t_ippa+2*a*result+log(t_ippa/result));
}

```

Anhang

```
//printf("calculation of Ipp_a: H(c)=%e, Ipp_a=%e\n",Hc,result);

return result;

} // end of Ipp_r()

double Ipp(double c){

double result=0;

double Hc=0;

if(!(Interaction.ap || Interaction.rp))return(0);

Hc=H(c);

result=Ipp_a(Hc)+Ipp_r(Hc);

//printf("calculation of Ipp:=%e H=%e\n",result,Hc);

return result;

} // end of Ipp()

double F(double c,double C0,double x){

double result=0;

result=log(Ca(c)/Ca(C0))+(Force(x)+Ipp(c)+Ipw(x)-F0)/(T*kb);

//printf("calculation of F: iForce=%e, F=%e\n",Force(x,C0),result);

return result;

} // end of F()

double Fx(double c,double x){

double result=0;

result=Force(x)+Ipp(c)+Ipw(x)-F0-T*kb;

//printf("calculation of Fx: iForce=%e, F=%e\n",Force(x),result);

return result;

} // end of F()

double c_x(double x, double C0){

double result=0;

static unsigned int i=0;

static unsigned int j,ui,t;

double f[5];

double c[5];

double F_M0=0;
```

```

double F_M1=0;

int f_asymptotic=0;

int exact=0;

char tmps[256];

f_asymptotic=0;

exact=0;

c[1]=c_zero;

c[2]=c_crit*0.99;

//print_all_vars(0);

f[2]=F(c[2],C0,x);

f[1]=F(c[1],C0,x);

if(f[1]*f[2]>0){printf("\nf1*f2>0 error in c(x)\n");return(-1);}

//printf("null interval: F(%e)=%e - F(%e)=%e \n",c[1],f[1],c[2],f[2]);

f_asymptotic=0;

exact=0;

j=0;

while(f[1]*f[2]<0 && fabs(f[1])>prec_lim && fabs(f[2])>prec_lim && f_asymptotic==0 && exact==0){

    c[0]=(c[1]+c[2])/2;

    f[0]=F(c[0],C0,x);

    if(f[2]*f[0]<0){

        c[1]=c[0];

        f[1]=f[0];

    } else if(f[1]*f[0]<0){

        c[2]=c[0];

        f[2]=f[0];

    }else if(f[0]==0)exact=1;

    //printf("shorted null interval: F(%e)=%e - F(%e)=%e (dF=%e)\n",c[1],f[1],c[2],f[2],F_M0-f[2]);

    if(j++>100 && exact==0){

        //printf("shorted null interval: F(%e)=%e - F(%e)=%e (dF=%e)\n",c[0],f[0],c[1],f[1],F_M0-f[2]);

        j=0;

        if(F_M0==F_M1){

            //printf("Warning point at x=%e : no iteration changing of <F>=%e, c[1]-

c[0]=%e\n",x,F_M0,c[1]-c[0]);

```

Anhang

```
        f_asymptotic=1;
    }
    else{
        F_M1=F_M0;
        F_M0=0;
    }
    }else F_M0=(F_M0*(j-1)+f[0])/j;
}

    if(isnan(f[0])==1 || isnan(f[1])==1 || isnan(f[2])==1){printf("NAN point at x=%e : F0=%e, F1=%e,
F2=%e,\n",x,f[0],f[1],f[2]);return(-1);}

    //printf("Point: F(%e)=%e, c(%e)=%e\n",c[0],f[0],c[1],x);

    return(c[0]);
} // end of c_x(double x, double z, double C0)

double x_c(double c, double C0){
    double result=0;

    static unsigned int i=0;
    static unsigned int j,ui,t;
    double f[5];
    double x[5];

    double F_M0=0;
    double F_M1=0;

    int f_asymptotic=0;
    int exact=0;
    char tmps[256];

    f_asymptotic=0;
    exact=0;

    x[1]=data_x[0];
    x[2]=w*0.9;
    //print_all_vars(0);
    f[1]=Fx(c,x[1]);
```

```

f[2]=Fx(c,x[2]);
if(f[1]*f[2]>0){printf("\nf1*f2>0 error in x(c)\n");return(-1);}
//printf("null interval: F(%e)=%e - F(%e)=%e \n",x[1],f[1],x[2],f[2]);
f_asymptotic=0;
exact=0;
j=0;
while(f[1]*f[2]<0 && f_asymptotic==0 && exact==0){
    x[0]=(x[1]+x[2])/2;
    f[0]=Fx(c,x[0]);
    if(f[2]*f[0]<0){
        x[1]=x[0];
        f[1]=f[0];
    } else if(f[1]*f[0]<0){
        x[2]=x[0];
        f[2]=f[0];
    } else if(f[0]==0)exact=1;
    //printf("shorted null interval: F(%e)=%e - F(%e)=%e (dF=%e)\n",x[1],f[1],x[2],f[2],F_M0-f[2]);
    if(j++>100 && exact==0){
        //printf("shorted null interval: F(%e)=%e - F(%e)=%e (dF=%e)\n",x[0],f[0],x[1],f[1],F_M0-f[2]);
        j=0;
        if(F_M0==F_M1){
            //printf("Warning point at x=%e : no iteration changing of <F>=%e, c[1]-
c[0]=%e\n",x,F_M0,c[1]-c[0]);
            f_asymptotic=1;
        }
        else{
            F_M1=F_M0;
            F_M0=0;
        }
    } else F_M0=(F_M0*(j-1)+f[0])/j;
}

if(isnan(f[0])==1 || isnan(f[1])==1 || isnan(f[2])==1){printf("NAN point at x=%e : F0=%e, F1=%e,
F2=%e\n",c,f[0],f[1],f[2]);return(-1);}

//printf("Point: F(%e)=%e, c(%e)=%e\n",c[0],f[0],c[1],x);

return(x[0]);

```

Anhang

```
} // end of x_c(double c, double z, double C0)

int konz_lateral(double* data_y, double* data_x, double z){

    static unsigned int i,j,ui,t;

    unsigned int Snum;

    //unsigned int passn=1;

    int nosolution=0;

    double c;

    double C0=0;

    double X0=0;

    double x=0;

    double exact_range=0;

    double time_in_sec;

    clock_t proc_time=0;

    double F_M0=0;

    double F_M1=0;

    int f_asymptotic=0;

    int exact=0;

    int i_stop=0;

    char tmps[256];

    C0=data_y[0];

    X0=data_x[0];

    //exact_range=kb*T*Vch/(6*M_PI*visc*Vq*w*w*a); //classic lambda*w

    exact_range=0;

    //printf("lambda = %e",exact_range);

    //exact_range=3*w*(exact_range+1/(1-exp(1/exact_range))); //exact lambda*w

    //if(exact_range<X0){printf("exact_range(%e) < X0(%e)",exact_range,X0);return(-1);}

    //printf("\nexact_range = %e\n",exact_range);

    step_x=0;

    step_c=0;

    i=Pnum;

    x=x_max;

    //printf("Force(X0=%e,C0=%e)=%e lpp(C0=%e)=%e lpw(X0=%e)=%e\n",X0,C0,Force(X0,C0),C0,lpp(C0),X0,lpw(X0));
```

```

F0=Force(X0)+Ipp(C0)+Ipw(X0);

//printf("exact range: %e\nInitial values of step_x=%e\tparam_c=%e\n",exact_range,step_x,step_c);

//printf("F0=%e\nchoosed c0=%e\ncritical c=%e\nX0=%e x_max=%e\n",F0,C0,c_crit,X0,x_max);

proc_time=clock();

while(i-->1 && !nosolution){

    c=c_x(x,C0);

    while(c==1 && !nosolution){

        if(C0>2*c_zero)C0=C0*0.5;else if(X0<exact_range)X0=X0*1.01;else nosolution=1;

        printf("Overloading. Reduce or shift the reference point concentration to %e, %em ,
restart\n",C0,X0);

        if(!flags.silent)printf("\r->C0=%e x0=%e \r",C0,X0);

        F0=Force(X0)+Ipp(C0)+Ipw(X0);

        i=Pnum;

        x=x_max;

        c=c_x(x,C0);

    }

    //if(c<0){

    //    printf("\n!!!! There are no solutions for point %d at x=%e
!!!\nw=%e\tC0=%e\tX0=%e\n",i,x,w,C0,X0);

    //    return(-1);

    //}else if(!flags.silent)printf("point %d c(%e) = %e \n",i,x,c);

    data_y[i]=c;

    data_x[i]=x;

    //nosolution=0;

    if(exact_range==0){

        x=(X0+3*x)/4;

        if(i<Pnum-2)if(fabs((data_y[i]-data_y[i+1])*(data_x[Pnum-1]-data_x[Pnum-2]))/(data_y[Pnum-1]-
data_y[Pnum-2]))/(data_x[i]-data_x[i+1]))>5){

            exact_range=x;

            step_x=exact_range/(i-1);

            //printf("exact          range=%e\tparam_c=%e\ti=%d\n",exact_range,abs((data_y[i]-
data_y[i+1])*(data_x[Pnum-1]-data_x[Pnum-2]))/(data_y[Pnum-1]-data_y[Pnum-2]))/(data_x[i]-data_x[i+1])),i);

        }

        //printf("exact          range=%e\tparam_c=%e\ti=%d\n",exact_range,fabs((data_y[i]-
data_y[i+1])*(data_x[Pnum-1]-data_x[Pnum-2]))/(data_y[Pnum-1]-data_y[Pnum-2]))/(data_x[i]-data_x[i+1])),i);

        //printf("\tparam1=%e\tparam2=%e\n",(data_y[i]-data_y[i+1])/(data_x[i]-
data_x[i+1]),(data_x[Pnum-1]-data_x[Pnum-2])/(data_y[Pnum-1]-data_y[Pnum-2]));

```

Anhang

```
        }else if(x-step_x<X0)x=(x+X0)/2;else x=-step_x;

        //printf("exact range=%e\tx=%e\ti=%d\n",exact_range,x,i);

        //if(x>exact_range)step_x=(x_max-exact_range)/Pnum/0.1;

        if(!flags.silent)printf("point:%'.1f%% done \r",100.0*(Pnum-i)/Pnum);

    }

    proc_time=clock()-proc_time;

    time_in_sec=proc_time/CLOCKS_PER_SEC;

    //printf("done with speed=%'.1f sec/set\nprocessor time=%d CLOCKS\r",time_in_sec,proc_time);

    data_y[0]=C0;

    data_x[0]=X0;

    //printf("\r->C0=%e\tx0=%e\t\r",C0,X0);

    return(0);

} // end of konz_axial()
```

Datei "data.h"

```
#define null_ratio 1.01

#define c_zero 1E-300

#define fiw_max 100e-3

#define PATHLEN 512

#define AP 1

#define RP 2

#define AW 4

#define RW 8

#define ALL 15

#define A123max 1e-19

#define A123min 1e-24

#define A121max 1e-20

#define fi_pmax -100e-3

#define fi_pmin -20e-3

#define fi_wmax -100e-3

//#define DEBUG 2

//#define DEBUGKEY

////////// Section of the input parameters for calculation //////////

struct i_flags{

    unsigned int ap : 1;
```

```

    unsigned int rp : 1;

    unsigned int aw : 1;

    unsigned int rw : 1;

} Interaction;

float a=11E-9; //particles radius 11nm

float T=293; //temperature

float A121=9.5E-21; //Hamaker const PP

float A123=5.6E-21; //Hamaker const PW

float A323=0; //Hamaker const WW for Lifshitz-Appr.

float I=1E-3; //ionic strength

float roP=1054; //particles dencity

float roS=1000; //solvent dencity

float psi_h2o=78.3; //dielectric constant of water

int Z=1; //valence of ion

float visc=1e-3; //Viscosity of solvent n*sec/m^2

float Va=1.666667e-08; //axial Flow m^3/sec.

float L=0.286; //channel length, m

float w=190E-6; //Channel thickness 210µm

float kb=1.38065E-23; //Boltzmann const

float psi0=8.85419E-12; //Vacuumpermittivity

float e0=1.60218E-19; //electroncharge

float Na=6.02214E23; //Avogadro const

float fi_p=-80E-3; //surface potential of particles

float fi_w=-10E-3; //surface potential of wall

unsigned int Pnum=2000; //number of points axial

unsigned int PLnum=2000; //number of points lateral

float Mpv=0.74; //maximum packing volume

float ka_lim=10.0; //ka-ratio limit

float prec_lim=1E-20; // precesion limit

float time_prec_lim=1E-2; // time precesion limit

double x_max=0; // x - maximum

float c0=1.0e-5; // c0 concentration ratio

char spr=' '; // separator character

char outputkonz[PATHLEN]; //output file name for concentration profile

char outputelgrm[PATHLEN]; //output file name for chromatogram

```

Anhang

```
char calibrfile[PATHLEN]; //file name with calibration data

char project[256]; //project name

char gnuplot[PATHLEN]; // path to gnuplot program

////////// End Section of the input parameter for calculation //////////

double ka_=0; //Debye length to particle radius ratio

double k_=0; //inverse Debye length

double Fl_p=0;

double Fl_w=0;

double F0=0;

double Cm=0;

double lambda=0;

double BH=0;

double elambda=0;

double R=0;

double tr=0;

double t0=0;

double* data_c;

double* data_x;

double* data_lambda;

double* calibrdata_t;

double* calibrdata_r;

int calibrdata_N=0;

int radiusdata_N=0;

short simmod=0;

short bbflag=0;

double lpp_r_const;

double lpw_r_const;

double roro=0;

double c_crit=0;

double c_min=0;

double x0=0;

double time_tick=0; // time tick in sec.

double step_z=0;

double step_x=0;
```

```

double step_c=0;

double delta_c=0;

double delta_x=0;

double Vch=0;//geometric volume of channel

double nue=0; // flow distortion parameter

// int ui=0;//point of insertionl

struct {

    unsigned int grd_f : 1;

    unsigned int odf_f : 1;

    unsigned int create_ipf : 1;

    unsigned int use_dft : 1;

    unsigned int silent : 1;

    unsigned int mkbkp : 1;

    unsigned int calibr : 1;

} flags;

int print_all_vars(int b){

    printf("-----\n");

    printf("data_c[0,1,2,3]=%e, %e, %e, %e\n",data_c[0],data_c[1],data_c[2],data_c[3]);

    printf("data_x[0,1,2,3]=%e, %e, %e, %e\n",data_x[0],data_x[1],data_x[2],data_x[3]);

    printf("Rh=%e T=%e A121=%e A123=%e A323=%e l=%e roP=%e roS=%e\n",a,T,A121,A123,A323,l,roP,roS);

    printf("fi_p=%e fi_w=%e Pnum=%d PLnum=%d c0=%e\n",fi_p,fi_w,Pnum,PLnum,c0);

    printf("Cm=%e elambda=%e tr=%e t0=%e FI_p=%e FI_w=%e\n",Cm,elambda,tr,t0,FI_p,FI_w);

    printf("roro=%e c_crit=%e c_min=%e x0=%e Vch=%e\n",roro,c_crit,c_min,x0,Vch);

    printf("\n");

    printf("-----\n");

    return(0);

}

void* valustr(char* inpstr,int n){

void* adr=0;

if(n==0)return(0);

adr=strstr(inpstr,"/");

```

Anhang

```
if(adr>0)memset(adr,0,1);

adr=memchr(inpstr,'=',n);

if(adr++==0){

    printf("error of parsing of the input parameters file at \"%s\":\n",inpstr);

    return 0;

}

#if DEBUG>=3

printf("found string \"%s\" in \"%s\"\n",adr,inpstr);

#endif

return adr;

}

int getstring(char* inpstr,char* tagstr){

    void* adr=0;

    void* adr1=0;

    size_t n=0;

    n=strlen(inpstr);

    if(n==0)return(0);

    adr=strchr(inpstr,"");

    if(adr>0){

        adr++;

        adr1=strchr(adr,"");

        if(adr1>0)memset(adr1,0,1);else{

            printf("parsing error of the line of input parameters file:\n\t \"%s\"\n",inpstr);

            return(1);

        }

    }

#if DEBUG>=3

    printf("ignoring of the found character '\" in the line of input parameters file for \"%s\"\n",inpstr);

#endif

    n=adr1-adr+1;

}else adr=inpstr;

if(n>0)strncpy(tagstr,adr,n);

#if DEBUG>=3

    printf("found string \"%s\" in \"%s\"\n",tagstr,inpstr);

#endif

#endif
```

```

        return(0);
    }
double Ca(double Cm){
    double result;

    result=1/(Na*4*M_PI*a*a*a/3*(1+(1/Cm-1)/roro));
#ifdef DEBUG>=3
    printf("\nConcentration conversion Cm=%e -> Ca=%e\n",Cm,result);
#endif
    return result;
}
int create_inp(char* ipf,char bydefault){
    FILE *fh;
    int res=0;

    if(bkp_file(ipf)>0)printf("Cann't make backup copy of input parameters file. Sorry.\n");
    if(!flags.calibr)printf("\nCreating new input parameters file %s\n", ipf);
    if(bydefault){
        printf("with input parameters by default\n");
        strncpy(project,"p11nm",256);
        strncpy(outputkonz,"konzout.txt",256);
        strncpy(outputelgrm,"tr_out.txt",256);
        strncpy(gnuplot,"/usr/bin/gnuplot",256);
        flags.mkbkp=0;
    }
    fh=fopen(ipf,"w");
    if(fh==NULL){
        perror("cann't create input parameters file:\n");
        return 1;
    }
    fprintf(fh,"\n
Pnum=%d //number of points axial\n\
PLnum=%d //number of points lateral\n\
project=%s //project name\n\
calibration=\"%s\" // filename with calibration data \"time Rh\"\n\

```

Anhang

outputkonz=%s //output data file for concentration profile\n\
outputelgrm=%s //output file name for chromatogram\n\
mkbkp=%d //making backup of existing files 0-no\n\
gnuplot="%s" //path to gnuplot programm\n\
P.a=%d //Including of atr.PP-interactions\n\
P.r=%d //Including of rep.PP-interactions\n\
W.a=%d //Including of atr.PW-interactionss\n\
W.r=%d //Including of rep.PW-interactions\n\
Rh= %e //Partikles radius, m\n\
T= %e //Temperature, K\n\
A121= %e //Hamaker const for PSP-Interaction\n\
A123= %e //Hamaker const for PSW-Interaction\n\
A323= %e //Hamaker const for WSW-Interaction, if not zero then Lifshitz-aprox\n\
L= %e //channel length m\n\
w= %e //Channel thickness, m\n\
I= %e //ionic strength\n\
roP= %e //particles dencity kg/m^3\n\
roS= %e //solvent dencity kg/m^3\n\
psi_h2o= %e //dielectric constant of watter\n\
Z= %d;//valence of ion\n\
Va= %e // outlet flow ml/min\n\
visc= %e //Viscosity of solvent\n\
kb= %e //Boltzmann const\n\
psi0= %e //Vacuumpermittivity\n\
e0= %e //electroncharge\n\
Na= %e //Avogadro const\n\
fi_p= %e //surface potential of particles, V\n\
fi_w= %e //surface potential of wall, V\n\
Mpv= %e //maximum packing volume\n\
ka_lim= %e //ka-ratio limit\n\
prec_lim= %e // precesion limit\n\
time_prec_lim= %e // time precesion limit\n\
x_max=%e // end-position calculation, if 0 then x_max=w\n\
c0= %e; // c0 required concentration of particles at the wall\n\
spr= %x // separator character ASCII code for output file. for example: 20=' ', 5F='-', 2C='.', 3A=':', 3B=';', etc.\n\

```

",Pnum,PLnum,project,calibrfile,outputkonz,outputelgrm,flags.mkbkp,gnuplot,Interaction.ap,Interaction.rp,Interaction.aw,Interaction.rw,a,T,A121,A123,A323,L,w,l,roP,roS,psi_h2o,Z,Va*1e6*60,visc,kb,psi0,e0,Na,fi_p,fi_w,Mpv,ka_lim,prec_lim,time_prec_lim,x_max,c0,spr);

```

```

    res=write_field_params(fh);

    fclose(fh);

    return(res);
}

int read_ip(char* ipf){
    FILE *fh;

    int i,j;

    void* adr=0;

    char tmp[256];

    memset(tmp,0,256);

    printf("read input parameter from file : \"%s\"\n",ipf);

    fh=fopen(ipf,"r");

    if(fh==NULL){
        perror("cann't open input parameters file:\n");
        return 1;
    }

    i=0;

    tmp[0]=getc(fh);

    while(tmp[i]!=EOF && i<255){
#if DEBUG >= 4
        printf("the %d. byte read from file : \"%d\"\n",i,tmp[i]);
#endif

        if(tmp[i]>32 && tmp[i]<123){
            i++;
        } else if(tmp[i]=='\n'){
            tmp[i]=0;
        }

#if DEBUG >= 3
        printf("line read from file: \"%s\"\n",tmp);
#endif

        adr=valustr(tmp,i);

        if(adr<=0)exit(1);

        if(read_field_params(tmp,adr)>0)switch(tmp[0]){
            case 'w':

```

Anhang

```
w=atof(adr);

#ifdef DEBUG

printf("seting w to %e\n",w);

#endif

break;

case 'R':

a=atof(adr);

#ifdef DEBUG

printf("seting a to %e\n",a);

#endif

break;

case 'T':

T=atof(adr);

#ifdef DEBUG

printf("seting T to %e\n",T);

#endif

break;

case 'A':

if(tmp[3]=='1'){

A121=atof(adr);

#ifdef DEBUG

printf("seting A121 to %e\n",A121);

#endif

if(A121>10e-20)printf("!!! Warning : A121 = %e !!!\n",A121);

} else if(tmp[1]=='1' && tmp[3]=='3'){

A123=atof(adr);

#ifdef DEBUG

printf("seting A123 to %e\n",A123);

#endif

if(A123>10e-20)printf("!!! Warning : A123 = %e !!!\n",A123);

} else if(tmp[1]=='3' && tmp[3]=='3'){

A323=atof(adr);

#ifdef DEBUG

printf("seting A323 to %e\n",A323);

#endif

#endif
```

```

        if(A323>10e-20)printf("!!! Warning : A323 = %e !!!\n",A323);
    }
    break;
case 'L':
    L=atof(adr);
    #ifdef DEBUG
    printf("seting L to %e\n",L);
#endif

    break;
case 'I':
    I=atof(adr);
    #ifdef DEBUG
    printf("seting I to %e\n",I);
#endif

    break;
case 'r':
    if(tmp[2]=='P'){
        roP=atof(adr);
        #ifdef DEBUG
        printf("seting roP to %e\n",roP);
#endif

    } else {
        roS=atof(adr);
        #ifdef DEBUG
        printf("seting roS to %e\n",roS);
#endif

    }

    break;
case 'p':
    switch(tmp[3]){
        case '_':
            psi_h2o=atof(adr);
            #ifdef DEBUG
            printf("seting psi_h2o to %e\n",psi_h2o);
#endif

    }
#endif

```

Anhang

```

                                break;
                                case '0':
                                psi0=atof(adr);
                                #ifdef DEBUG
                                printf("seting psi0 to %e\n",psi0);
#endif
                                break;
                                case 'c':
                                prec_lim=atof(adr);
                                #ifdef DEBUG
                                printf("seting prec_lim to %e\n",prec_lim);
#endif
                                break;
                                case 'j':
                                if(getstring(adr,project)!=0)return(1);
                                #ifdef DEBUG
                                printf("seting project name to %s\n",outputkonz);
#endif
                                break;
                                }
                                break;
                                case 'Z':
                                Z=atoi(adr);
                                #ifdef DEBUG
                                printf("seting Z to %d\n",Z);
#endif
                                break;
                                case 'v':
                                visc=atof(adr);
                                #ifdef DEBUG
                                printf("seting visc to %e\n",visc);
#endif
                                break;
                                case 'V':
                                switch(tmp[1]){
```

```

                                case 'a':
                                    Va=atof(adr);
                                    Va=Va*1e-6/60;
                                    #ifdef DEBUG
                                    printf("seting Va to %e m^3/s\n",Va);
#endif
                                    break;
                                }
                                break;
                                case 'k':
                                switch(tmp[1]){
                                    case 'a':
                                        ka_lim=atof(adr);
                                        #ifdef DEBUG
                                        printf("seting ka_lim to %e\n",ka_lim);
#endif
                                        break;
                                    case 'b':
                                        kb=atof(adr);
                                        #ifdef DEBUG
                                        printf("seting kb to %e\n",kb);
#endif
                                        break;
                                }
                                break;
                                case 'e':
                                    e0=atof(adr);
                                    #ifdef DEBUG
                                    printf("seting e0 to %e\n",e0);
#endif
                                    break;
                                case 'M':
                                    Mpv=atof(adr);
                                    #ifdef DEBUG
                                    printf("seting Mpv to %e\n",Mpv);

```



```

                                case 'u':
                                    Pnum=atoi(adr);
                                    #ifdef DEBUG
                                    printf("seting Pnum to %d\n",Pnum);
#endif
                                    break;
                                case 'n':
                                    PLnum=atoi(adr);
                                    #ifdef DEBUG
                                    printf("seting PLnum to %d\n",PLnum);
#endif
                                    break;
                                }
                                break;
                                case 'W':
                                    if(tmp[2]=='a'){
                                        if(tmp[4]=='0')Interaction.aw=0;else
if(tmp[4]=='1')Interaction.aw=1;else {printf("parsing error of parameter atr. PW-interaction:\\"%s\\",tmp);exit(1);}
                                        printf("atr. PW-interaction: %d\n",Interaction.aw);
                                    } else {
                                        if(tmp[4]=='0')Interaction.rw=0;else
if(tmp[4]=='1')Interaction.rw=1;else {printf("parsing error of parameter rep. PW-interaction:\\"%s\\",tmp);exit(1);}
                                        printf("rep. PW-interaction: %d\n",Interaction.rw);
                                    }
                                    break;
                                case 'x':
                                    switch(tmp[3]){
                                        case 'a':
                                            x_max=atof(adr);
                                            if(x_max==0)x_max=w;
                                            #ifdef DEBUG
                                            printf("seting x_max to %e\n",x_max);
#endif
                                            break;
                                    }
                                    break;

```

Anhang

```
case 'c':
    switch(tmp[1]){
        case '0':
            c0=atof(adr);
            //printf("seting c0 to %e\n",c0);
            break;
        case 'a':
            if(getstring(adr,calibrfile)!=0)return(1);
            strncpy(outputkonz,calibrfile,PATHLEN);
            strncat(outputkonz,"_c.txt",PATHLEN-
strlen(outputkonz));
            //printf("seting path to calibration datafile to
%s\n",calibrfile);
            break;
    }
    break;
case 's':
    switch(tmp[2]){
        case 'r':
            spr=strtol(adr,NULL,16);
            #ifdef DEBUG
            printf("seting separator character to \"%c\"\n",spr);
            #endif
            break;
    }
    break;
case 'o':
    switch(tmp[6]){
        case 'k':
            if(outputkonz[0]==0)if(getstring(adr,outputkonz)!=0)return(1);
            #ifdef DEBUG
            printf("seting output file for concprofile to
%s\n",outputkonz);
            #endif
            break;
        case 'e':
```

```

        if(getstring(adr,outputelgrm)!=0)return(1);
        #ifdef DEBUG
        printf("seting output file for chromatogram to
%s\n",outputelgrm);
        #endif
        break;
    }
    break;
case 'g':
    if(getstring(adr,gnuplot)!=0)return(1);
    #ifdef DEBUG
    printf("seting path to gnuplot program to %s\n",gnuplot);
    #endif
    break;
case 't':
    time_prec_lim=atof(adr);
    #ifdef DEBUG
    printf("seting time_prec_lim to %e\n",time_prec_lim);
    #endif
    break;
    }
    i=0;
}
tmp[i]=getc(fh);
}
fclose(fh);
return(0);
} //end of read_ip(char* ipf)

```

Datei "aflowfield.h"

```

// aflowfield.h

#include "data.h"

////////// Section of the input parameters for calculation //////////

```

Anhang

```
float Vq=1.666667e-08;//crossflow m^3/sec

char crossflowfile[PATHLEN]; //file with <time> <crossflowvalue> data

float* cfd; //cross flow data array

float b1=0.0212; // inlet width, m

float b2=0.0047; // outlet width, m

float z0=0.02; // distance between inlet and inject

float spacer=190.0e-6;

//////////////////////////////// End Section of the input parameter for calculation //////////////////////////////////

double S1,S0,Ul0;

double SForce(){

    return(6*M_PI*visc*a*Ul0);

} // end of double SForce()

double Force(double x){ //integrall of assymetric flow force

    double x2w,result;

    x2w=x/w;

    result=SForce()*(1-x2w*x2w+x2w*x2w*x2w/2)*x;

    //printf("calculation of int.force(%e)=%e w=%e\n",x,result,w);

    return (result);

} // end Force(double x)

double force(double x){ //assymetric flow force

    double x2w;

    x2w=x/w;

    return SForce()*(1-3*x2w*x2w+2*x2w*x2w*x2w);

} // end of force(double x)

int write_field_params(FILE *fh){

    if(fprintf(fh,"\

b1= %e // inlet width, m\n\

b2= %e // outlet width, m\n\

z0= %e // distance between inlet and inject, m \n\

Vq= %e // crossflow ml/min\n\

spacer= %e // spacer thickness m\n\
```

```

crossflowfile="%s\" //file with <time> <crossflowvalue> data\n\
    ",b1,b2,z0,Vq*1e6*60, spacer,crossflowfile)<0){
    perror("Cann\'t write fields parameters:\n");
    return(-1);}
return 0;
}

int read_field_params(char* tmp, void* adr){
    switch(tmp[0]){
        case 'c':
            switch(tmp[1]){
                case 'r':
                    if(getstring(adr,crossflowfile)!=0)return(1);
                    //#ifdef DEBUG
                    printf("seting path to cross flow program file to %s\n",crossflowfile);
                    break;
            }
            break;
        case 'V':
            switch(tmp[1]){
                case 'q':
                    Vq=atof(adr);
                    Vq=Vq*1e-6/60;
                    //#ifdef DEBUG
                    printf("seting Vq to %e m^3/s\n\n",Vq);
                    //#endif
                    return(0);
                    break;
            }
            break;
        case 's':
            switch(tmp[2]){
                case 'a':
                    spacer=atof(adr);
                    //#ifdef DEBUG

```

Anhang

```
        printf("setting spacer to %e m\n",spacer);
    #endif
    return(0);
}
return(0);
break;
}
return 1;
} //end of read_ip(char* ipf)
double AxVelM(double z){
    double b_z=0;
    double result;
    b_z=b2+(L-z)*(b1-b2)/(L-z0);
    result=Va+Vq*(b2+b_z)/2*(L-z)/S0;
    #if DEBUG >= 4
        printf("b(%e)=%e ; Va(z)=%e\n",z,b_z,result);
    #endif
    result=result/b_z/w;
    return(result);
} // end of AxVelM(double z)

double Ax_vel_p(double x2w){
    return(x2w*(1-x2w));
} // end of Ax_vel_p(double x2w)

double Axial_vel(double x2w,double z){
    return(6*AxVelM(z)*Ax_vel_p(x2w));
    //return(((AxVelM(z)-Uw/2)*6*x2w+Uw)*(1-x2w));
} // end of Axial_vel(double x2w,double z)

double cross_flow(float t){
    double result;
    return(Vq);
} // end of cross_flow(float t)

int read_cfd(char* icfd){
```

```

FILE *fh;

int i,j;

void* adr=0;

char tmp[256];

memset(tmp,0,256);

printf("read crossflow data from the file \"%s\": ",icfd);

fh=fopen(icfd,"r");

if(fh==NULL){

    perror("cann't open input parameters file:\n");

    return(-1);

}

i=0;

tmp[0]=getc(fh);

while(tmp[i]!=EOF && i<255){

    //printf("cfd:the %d. byte read from file : \"%d\"\\n",i,tmp[i]);

    if(tmp[i]>32 && tmp[i]<123){

        i++;

    } else if(tmp[i]=='\\n'){

        tmp[i]=0;

#ifdef DEBUG >= 4

        printf("cfd:line read from file: \"%s\"\\n",tmp);

#endif

        adr=valuestr(tmp,i);

        if(adr<=0)exit(1);

        i=0;

    }

    tmp[i]=getc(fh);

}

fclose(fh);

printf("ok.\\n");

return(0);

} //end of read_cfd(char* ipf)

int init_var(){

    double x2w;

```

Anhang

```
double ax_vel_min=0;

double ax_vel_mean=0;

int fdesc=0;

S1=(b1+b2)*(L-z0)/2;
S0=S1+b1*z0/2;

UI0=Vq/S0;

Vch=S0*w;

roro=roS/roP;

c_crit=1/(roro/Mpv-roro+1);

c_min=4*M_PI/3*a*a*a/Vch/roro;

if(c0>=c_crit){

    printf("\nInput parameter error:The concentration in the referenz point must be lower than %e",c_crit);

    return(1);

}else if(!flags.calibr)printf("\nc_crit = %e\tc_min=%e \n",c_crit,c_min);

if(A323>0)if((A121=A123*A123/A323)>A121max)A121=1e-21;

k_ =sqrt(2000*e0*e0*Na*/(psi0*psi_h2o*kb*T)); //inverse Debye length

ka_ =k_ *a; //Debye length to particle radius ratio

//printf ("\nk_=%e 1/m\t1/k_=%e m\tka=%e\n",k_,1/k_,ka_);

FI_p=tanh(Z*e0*fi_p/(4*kb*T));

FI_w=tanh(Z*e0*fi_w/(4*kb*T));

lpp_r_const=kb*T*FI_p/Z/e0;

lpp_r_const=32.0*M_PI*psi0*psi_h2o*a*lpp_r_const*lpp_r_const;

lpw_r_const=64.0*M_PI*psi0*psi_h2o*a*FI_w*FI_p*pow(kb*T/Z/e0,2);

nue=roS*Vq*L/Vch*w*w/visc/6;

#ifdef DEBUG

printf("Initialization:\nDebye length characterisation parameters ka=%e, k=%e, ka/ka_lim=%e \n",ka_,k_,ka_/ka_lim);

printf("Fi particle %e\nFi wall %e\n",FI_p,FI_w);

printf("the cross-flow Reynolds number=%e\nflow distortion parameter=%e\n",nue*6,nue);

printf("Vch=%e lpp_r_const=%e roro=%e c_crit=%e c_min=%e",Vch,lpp_r_const,roro,c_crit,c_min);

#endif

x0=null_ratio*a;

if(!flags.calibr)printf("Fill the allocated memory with zeros...");

bzero(data_c,Pnum*sizeof(double));

bzero(data_x,Pnum*sizeof(double));
```

```

//print_all_vars(0);

if(!flags.calibr)printf("ok\n");

data_c[0]=c0;

data_x[0]=x0;

tr=0;

elambda=0;

Cm=0;

x_max=w;

step_z=L/PLnum;

#ifdef DEBUG

printf("on the acc.wall: flow force = %e\n",SForce());

printf("\nstep_z=%e\nVch=%e\nS=%e\n",step_z,Vch,S0);

#endif

t0=Vch/Vq*log(1+Vq*S1/S0/Va);

//print_all_vars(0);

return(0);

} // end of init_var()

```

Datei "konz_lateral.h"

```

// konz_axial.h

#include <math.h>

#include <stdio.h>

#include <stdlib.h>

#include <string.h>

#include <errno.h>

#include <time.h>

#include <sys/stat.h>

#include <sys/types.h>

#include <unistd.h>

int i_stop=0;

#include "aflowfield.h" //Calculations and Parameters for AFFFF

```

Anhang

```
double H(double c){
    double result=0;
    result=2*a*(pow(Mpv*((1-c)/roro/c+1),1.0/3.0)-1);
    //printf("\ncalculation of H(%e)=%e\n",c,result);
    return result;
} // end of H(c) distance between particles

double lpw(double x){
    double result=0;
    double ipw_r=0;
    //printf("calculation of lpw: \n");
    if(Interaction.rw){
        if(ka_>ka_lim){
            ipw_r=lpw_r_const*log(1.0+exp(-k_*(x-a)));
        } else {
            ipw_r=2.0*lpw_r_const*x/(x+a)*log(1.0+a/x*exp(-k_*(x-a)));
        }
        //printf("\tlpw_r=%e\n",ipw_r);
    }
    if(Interaction.aw){
        result=-A123*(a/(x-a)+a/(x+a)+log((x-a)/(x+a)))/6.0;
        //printf("A123=%e\ta=%e\tx=%e\tlpw_a=%e\n",A123,a,x,result);
    }
    //printf("\tlpw_a(%e):=%e\tlpw_r=%e",x,result,ipw_r);
    result=result+ipw_r;
    //printf("\tlpw(%e):=%e\n",x,result);
    return result;
} // end of lpw()

double lpp_r(double Hc){
    double result=0;
    double t;
    if(!Interaction.rp)return(0);
    if(ka_>ka_lim){
        result=lpp_r_const*log(1.0+exp(-k_*Hc));
    } else {
```

```

        result=2.0*Ipp_r_const/(1+a/(Hc+a))*log(1.0+a/(Hc+a)*exp(-k_*Hc));
    }
    //printf("calculation of Ipp_r:const=%e H(c)=%e, Ipp_r=%e\n",Ipp_r_const,Hc,result);
    return result;
} // end of Ipp_r()

double Ipp_a(double Hc){
    double result=0;
    double t_ippa;
    if(!Interaction.ap)return 0;
    result=(Hc+2*a)*(Hc+2*a);
    t_ippa=(Hc*Hc+4*a*Hc);
    //printf("(Hc*Hc+4*a*Hc)/(Hc+2*a)^2=%e",t_ippa/result);
    result=-A121/6.0*(2*a*a/t_ippa+2*a*a/result+log(t_ippa/result));
    //printf("calculation of Ipp_a: H(c)=%e, Ipp_a=%e\n",Hc,result);
    return result;
} // end of Ipp_r()

double Ipp(double c){
    double result=0;
    double Hc=0;
    if(!(Interaction.ap || Interaction.rp))return(0);
    Hc=H(c);
    result=Ipp_a(Hc)+Ipp_r(Hc);
    //printf("calculation of Ipp:=%e H=%e\n",result,Hc);
    return result;
} // end of Ipp()

double F(double c,double CO,double x){
    double result=0;
    result=log(Ca(c)/Ca(CO))+(Force(x)+Ipp(c)+Ipw(x)-F0)/(T*kb);
    //printf("calculation of F: iForce=%e, F=%e\n",Force(x,CO),result);
    return result;
} // end of F()

double Fx(double c,double x){
    double result=0;
    result=Force(x)+Ipp(c)+Ipw(x)-F0-T*kb;

```

Anhang

```
//printf("calculation of Fx: iForce=%e, F=%e\n",Force(x),result);

return result;

} // end of F()

double c_x(double x, double C0){

    double result=0;

    static unsigned int i=0;

    static unsigned int j,ui,t;

    double f[5];

    double c[5];

    double F_M0=0;

    double F_M1=0;

    int f_asymptotic=0;

    int exact=0;

    char tmps[256];

    f_asymptotic=0;

    exact=0;

    c[1]=c_zero;

    c[2]=c_crit*0.99;

    //print_all_vars(0);

    f[2]=F(c[2],C0,x);

    f[1]=F(c[1],C0,x);

    if(f[1]*f[2]>0){printf("\nf1*f2>0 error in c(x)\n");return(-1);}

    //printf("null interval: F(%e)=%e - F(%e)=%e \n",c[1],f[1],c[2],f[2]);

    f_asymptotic=0;

    exact=0;

    j=0;

    while(f[1]*f[2]<0 && fabs(f[1])>prec_lim && fabs(f[2])>prec_lim && f_asymptotic==0 && exact==0){

        c[0]=(c[1]+c[2])/2;

        f[0]=F(c[0],C0,x);
```

```

        if(f[2]*f[0]<0){
            c[1]=c[0];
            f[1]=f[0];
        } else if(f[1]*f[0]<0){
            c[2]=c[0];
            f[2]=f[0];
        }else if(f[0]==0)exact=1;
//printf("shorted null interval: F(%e)=%e - F(%e)=%e (dF=%e)\n",c[1],f[1],c[2],f[2],F_M0-f[2]);
if(j++>100 && exact==0){
    //printf("shorted null interval: F(%e)=%e - F(%e)=%e (dF=%e)\n",c[0],f[0],c[1],f[1],F_M0-f[2]);
    j=0;
    if(F_M0==F_M1){
        //printf("Warning point at x=%e : no iteration changing of <F>=%e, c[1]-
c[0]=%e\n",x,F_M0,c[1]-c[0]);
        f_asymptotic=1;
    }
    else{
        F_M1=F_M0;
        F_M0=0;
    }
}else F_M0=(F_M0*(j-1)+f[0])/j;
}

if(isnan(f[0])==1 || isnan(f[1])==1 || isnan(f[2])==1){printf("NAN point at x=%e : F0=%e, F1=%e,
F2=%e,\n",x,f[0],f[1],f[2]);return(-1);}

//printf("Point: F(%e)=%e, c(%e)=%e\n",c[0],f[0],c[1],x);
return(c[0]);
} // end of c_x(double x, double z, double C0)
double x_c(double c, double C0){
    double result=0;
    static unsigned int i=0;
    static unsigned int j,ui,t;
    double f[5];
    double x[5];
    double F_M0=0;
    double F_M1=0;

```

Anhang

```
int f_asymptotic=0;

int exact=0;

char tmps[256];

f_asymptotic=0;

exact=0;

x[1]=data_x[0];

x[2]=w*0.9;

//print_all_vars(0);

f[1]=Fx(c,x[1]);

f[2]=Fx(c,x[2]);

if(f[1]*f[2]>0){printf("\nf1*f2>0 error in x(c)\n");return(-1);}

//printf("null interval: F(%e)=%e - F(%e)=%e \n",x[1],f[1],x[2],f[2]);

f_asymptotic=0;

exact=0;

j=0;

while(f[1]*f[2]<0 && f_asymptotic==0 && exact==0){

    x[0]=(x[1]+x[2])/2;

    f[0]=Fx(c,x[0]);

    if(f[2]*f[0]<0){

        x[1]=x[0];

        f[1]=f[0];

    } else if(f[1]*f[0]<0){

        x[2]=x[0];

        f[2]=f[0];

    }else if(f[0]==0)exact=1;

    //printf("shorted null interval: F(%e)=%e - F(%e)=%e (dF=%e)\n",x[1],f[1],x[2],f[2],F_M0-f[2]);

    if(j++>100 && exact==0){

        //printf("shorted null interval: F(%e)=%e - F(%e)=%e (dF=%e)\n",x[0],f[0],x[1],f[1],F_M0-f[2]);

        j=0;

        if(F_M0==F_M1){

            //printf("Warning point at x=%e : no itteration changing of <F>=%e, c[1]-

c[0]=%e\n",x,F_M0,c[1]-c[0]);

            f_asymptotic=1;

        }

        else{

            F_M1=F_M0;

        }

    }

}
```

```

        F_M0=0;
    }
    }else F_M0=(F_M0*(j-1)+f[0])/j;
}
if(isnan(f[0])==1 || isnan(f[1])==1 || isnan(f[2])==1){printf("NAN point at x=%e : F0=%e, F1=%e,
F2=%e,\n",c,f[0],f[1],f[2]);return(-1);}
//printf("Point: F(%e)=%e, c(%e)=%e\n",c[0],f[0],c[1],x);
return(x[0]);
} // end of x_c(double c, double z, double C0)

```

```

int konz_lateral(double* data_y,double* data_x,double z){
    static unsigned int i,j,ui,t;
    unsigned int Snum;
    //unsigned int passn=1;
    int nosolution=0;
    double c;
    double C0=0;
    double X0=0;
    double x=0;
    double exact_range=0;
    double time_in_sec;
    clock_t proc_time=0;
    double F_M0=0;
    double F_M1=0;
    int f_asymptotic=0;
    int exact=0;
    int i_stop=0;
    char tmps[256];

    C0=data_y[0];
    X0=data_x[0];
    //exact_range=kb*T*Vch/(6*M_PI*visc*Vq*w*w*a); //classic lambda*w
    exact_range=0;
    //printf("lambda = %e",exact_range);
    //exact_range=3*w*(exact_range+1/(1-exp(1/exact_range))); //exact lambda*w
    //if(exact_range<X0){printf("exact_range(%e) < X0(%e)",exact_range,X0);return(-1);}
}

```

Anhang

```
//printf("\nexact_range = %e\n",exact_range);

step_x=0;

step_c=0;

i=Pnum;

x=x_max;

//printf("Force(X0=%e,C0=%e)=%e lpp(C0=%e)=%e lpw(X0=%e)=%e\n",X0,C0,Force(X0,C0),C0,lpp(C0),X0,lpw(X0));

F0=Force(X0)+lpp(C0)+lpw(X0);

//printf("exact range: %e\nInitial values of step_x=%e\tstep_c=%e\n",exact_range,step_x,step_c);

//printf("F0=%e\nchoosed c0=%e\ncritical c=%e\nX0=%e x_max=%e\n",F0,C0,c_crit,X0,x_max);

proc_time=clock();

while(i-->1 && !nosolution){

    c=c_x(x,C0);

    while(c==1 && !nosolution){

        if(C0>2*c_zero)C0=C0*0.5;else if(X0<exact_range)X0=X0*1.01;else nosolution=1;

        printf("Overloading. Reduce or shift the reference point concentration to %e, %em ,

restart\n",C0,X0);

        if(!flags.silent)printf("\r->C0=%e x0=%e \r",C0,X0);

        F0=Force(X0)+lpp(C0)+lpw(X0);

        i=Pnum;

        x=x_max;

        c=c_x(x,C0);

    }

    //if(c<0){

        //    printf("\n!!!! There are no solutions for point %d at x=%e

!!!\nw=%e\tC0=%e\tX0=%e\n",i,x,w,C0,X0);

        //    return(-1);

        //}else if(!flags.silent)printf("point %d c(%e) = %e \n",i,x,c);

    data_y[i]=c;

    data_x[i]=x;

    //nosolution=0;

    if(exact_range==0){

        x=(X0+3*x)/4;

        if(i<Pnum-2)if(fabs((data_y[i]-data_y[i+1])*(data_x[Pnum-1]-data_x[Pnum-2]))/(data_y[Pnum-1]-

data_y[Pnum-2]))/(data_x[i]-data_x[i+1]))>5){
```

```

        exact_range=x;

        step_x=exact_range/(i-1);

        //printf("exact          range=%e\tmagic=%e\ti=%d\n",exact_range,abs((data_y[i]-
data_y[i+1])*(data_x[Pnum-1]-data_x[Pnum-2])/(data_y[Pnum-1]-data_y[Pnum-2])/(data_x[i]-data_x[i+1])),i);

    }

    //printf("exact          range=%e\tmagic=%e\ti=%d\n",exact_range,fabs((data_y[i]-
data_y[i+1])*(data_x[Pnum-1]-data_x[Pnum-2])/(data_y[Pnum-1]-data_y[Pnum-2])/(data_x[i]-data_x[i+1])),i);

    //printf("\tmagic1=%e\tmagic2=%e\n",(data_y[i]-data_y[i+1])/(data_x[i]-
data_x[i+1]),(data_x[Pnum-1]-data_x[Pnum-2])/(data_y[Pnum-1]-data_y[Pnum-2]));

    }else if(x-step_x<X0)x=(x+X0)/2;else x=step_x;

    //printf("exact range=%e\tx=%e\ti=%d\n",exact_range,x,i);

    //if(x>exact_range)step_x=(x_max-exact_range)/Pnum/0.1;

    if(!flags.silent)printf("point:%'.1f%% done   \r",100.0*(Pnum-i)/Pnum);

}

proc_time=clock()-proc_time;

time_in_sec=proc_time/CLOCKS_PER_SEC;

//printf("done with speed=%'.1f sec/set\nprocessor time=%d CLOCKS\r",time_in_sec,proc_time);

data_y[0]=C0;

data_x[0]=X0;

//printf("\r->C0=%e\tx0=%e\t\r",C0,X0);

return(0);

} // end of konz_axial()

```
