

# Einfluß der Temperatur auf kapillarelektrophoretische Trennungen



Jana Boden



Ingo Haumann



Antje Mainka

## Einführung

Wie in allen analytischen Trennverfahren besitzt die Temperatur auch in der Kapillarelektrophorese (CE) eine Schlüsselstellung.

Eine Besonderheit bei den elektrophoretischen Methoden ist die Entstehung von Joule-Wärme während der Trennung. Die Wärmeentwicklung muß jedoch möglichst gering gehalten werden, da Temperaturänderungen eine erhebliche Auswirkung auf die Robustheit und die Selektivität der Trennung haben. Dies beruht darauf, daß in der CE verschiedene Parameter direkt oder indirekt von der Temperatur beeinflusst werden [1–17].

Da die Viskosität der Elektrolytlösung temperaturabhängig ist (ca. 2 %/°C), verändern sich mit der Temperatur sowohl der elektroosmotische Fluß [3, 4, 11], als

auch die elektrophoretische Mobilität [18,19] der Ionen und damit die Migrationszeiten der Analyten. Das Injektionsvolumen ist ebenfalls von der Viskosität der Elektrolytlösung abhängig [20] und durch radiale Temperaturunterschiede in der Kapillare bedingte Viskositätsgradienten führen zu Peakverbreiterungen [1–6,9,10,14]. In einigen Fällen führt die Erwärmung der Elektrolytlösung zu einer chemischen Veränderung der Probe [21,22]. Weiterhin kann die temperaturbedingte Änderung des Brechungsindex der Elektrolytlösung zu Störungen in der Basislinie führen [23]. Schließlich werden auch die Stromstärke und damit die elektrische Feldstärke von der Temperatur beeinflusst, so daß fast alle fundamentalen Größen in der CE temperaturabhängig sind.

Um eine möglichst hohe Robustheit zu erzielen, ist die Thermostatisierung ei-

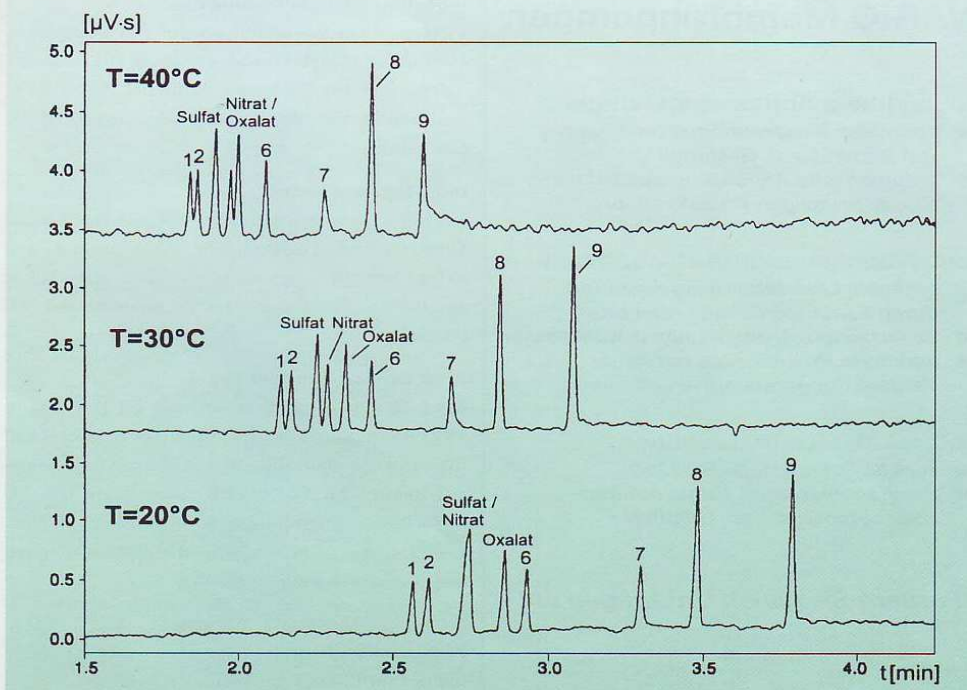


Abb. 1: Temperaturabhängigkeit der Trennung anorganischer und organischer Anionen

Experimentelle Bedingungen:

- CE-Gerät: SpectraPhoresis 1000 (ThermoQuest)
- Kapillare: fused-silica, 61 cm effektive Länge, 68 cm gesamte Länge, 75 µm I.D.
- Probe: je 25 µM: 1-Bromid, 2-Chlorid, 3-Sulfat, 4-Nitrat, 5-Oxalat, 6-Perchlorat, 7-Fluorid, 8-Phosphat, 9-Carbonat.
- Elektrolyt: 7,5 mM Salicylsäure, 15 mM TRIS, 0,1mM CTAOH, pH=8,1.
- Trennung: –28 kV.



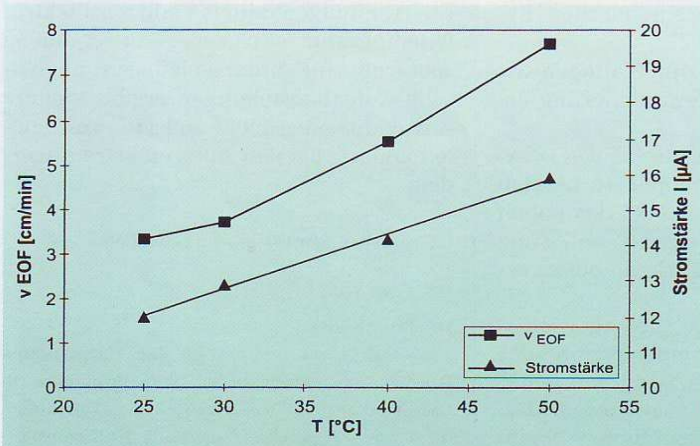


Abb. 2: Temperaturabhängigkeit der EOF-Geschwindigkeit und der Stromstärke  
Experimentelle Bedingungen:

- CE-Gerät: SpectraPhoresis 1000 (ThermoQuest)
- Kapillare: fused-silica, 36 cm effektive Länge, 44 cm gesamte Länge, 75 µm I.D.
- Elektrolyt: ELAN 1 ■ Trennung: +25 kV

ner CE-Anordnung deshalb von entscheidender Bedeutung [13,17].

Andererseits kann die Temperaturabhängigkeit der Trennung auch effizient bei der Methodenentwicklung genutzt werden. So läßt sich mittels Optimierung der Elektrolyttemperatur eine selektive Beeinflussung der Migrationsgeschwindigkeiten der Analyten erzielen [13,24–28].

### Einfluß der Temperatur auf die Trennung anorganischer und organischer Anionen

Beispielhaft ist der Einfluß der Temperatur in der CE für die Trennung einiger anorganischer und organischer Anionen in Abbildung 1 dargestellt. Abbildung 2 zeigt die Veränderung des elektroosmotri-

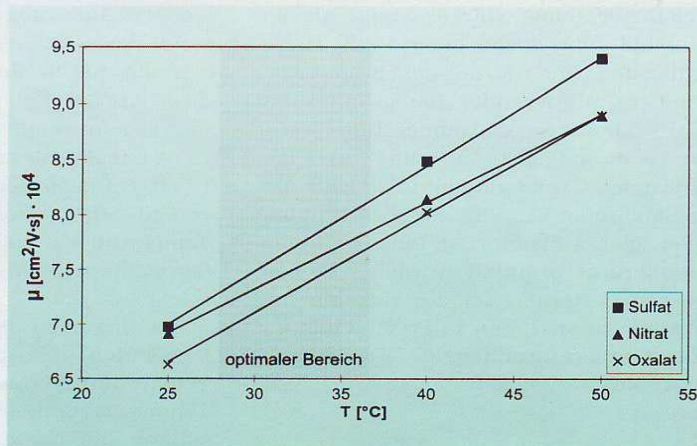


Abb. 3: Temperaturabhängigkeit der Mobilitäten von Sulfat, Nitrat und Oxalat

Experimentelle Bedingungen: s. Abb. 2

- Trennung: –25 kV

schon Flusses und der Stromstärke mit der Temperatur. Diese für die Trennung der Analytionen unselektiven Effekte können zur Optimierung der Trenneffizienz und der Analysenzeit herangezogen werden. Für die Optimierung der Selektivität der Trennung ist jedoch entscheidend, daß mit Erhöhung der Elektrolyttemperatur die Mobilität zweifach

## TEMPERIEREN

geladener Ionen stärker steigt als die Mobilität einwertiger Ionen (Abb. 3). Die Auflösung der in diesem System bei 20 °C co-migrierenden Ionen Sulfat und Nitrat nimmt mit steigender Temperatur zu, während die Auflösung zwischen Nitrat und Oxalat abnimmt. Mit Hilfe dieser Meßreihe kann die für die Trennung aller hier aufgeführten Ionen optimale Temperatur ermittelt werden. In dem gezeigten Beispiel ist die Verschiebung der Migrationszeiten in erster Linie auf die temperaturabhängige Dissoziation und Solvatation der Ionen zurückzuführen.

### Zusammenfassung

Anhand der beispielhaften Trennung anorganischer und organischer Anionen ist zu erkennen, daß die Variation der Temperatur ein einfaches aber effektives Mittel zur Optimierung der Auflösung ohne

weitere Änderung des chemischen Systems darstellt.

Auch für weitere Applikationen ist diese Art der Trennungsoptimierung erfolgreich anwendbar.

So hat sich für die Trennung von DNA-Fragmenten in dem Temperaturbereich von 20–50 °C gezeigt, daß bei den hohen Temperaturen eine bessere Auflösung der niedermolekularen Fragmente zu erreichen ist [28].

Da sich auch diverse Gleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur verändern, sind mit einer Temperaturoptimierung außerdem micellare und chirale Trennungen beeinflussbar [21]. Die elektrophoretische Bestimmung von Kohlenhydraten auf der Grundlage ihrer Boratkomplexe gelingt am besten bei hohen Temperaturen zwischen 40–60 °C [27].

Anhand dieser Aufzählung ist zu erkennen, daß sich für die Optimierung von

CE-Trennungen mittels Wahl der Elektrolyttemperatur ein großes Anwendungsspektrum für unterschiedliche analytische Aufgabenstellungen ergibt. Weitere Anwendungsbeispiele und Literaturquellen können bei den Autoren erfragt werden.

Literatur bei den Verfassern erhältlich.

### Die Autoren

#### Dr. Jana Boden

1985–91 Chemiestudium an den Universitäten Dresden und Darmstadt, 1996 Promotion in Darmstadt, 1996 wissenschaftliche Tätigkeiten bei der Merck KGaA in Darmstadt, 1997 selbständige Tätigkeit, seit August 1998 in der Ingenieurgesellschaft für Chemische Analytik (ICA)

#### Dr. Ingo Haumann

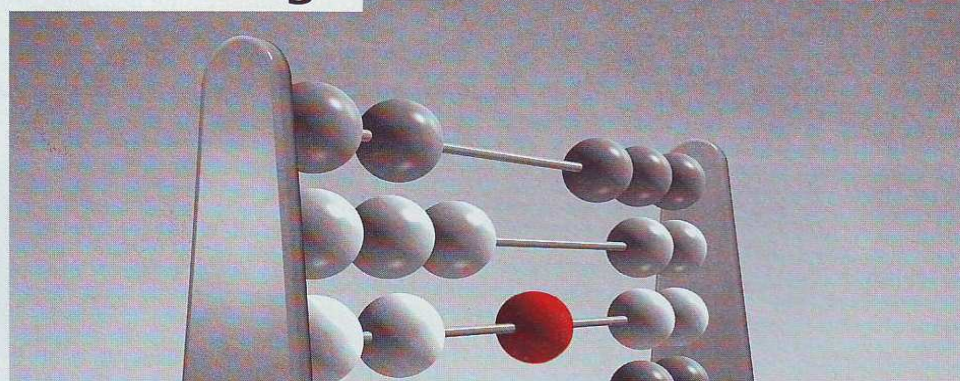
1985–91 Chemiestudium an der Universität Darmstadt, 1995 Promotion in Darmstadt, 1996 Methodenentwicklung im Bereich der Analytischen Chemie bei der Merck KGaA in Darmstadt, seit August 1998 in der Ingenieurgesellschaft für Chemische Analytik (ICA)

#### Dr. Antje Mainka

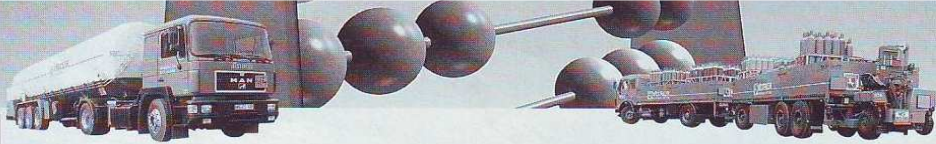
1988–94 Chemiestudium an den Universitäten Leipzig und Darmstadt, 1998 Promotion in Darmstadt, anschließend selbständige Tätigkeit, seit August 1998 in der Ingenieurgesellschaft für Chemische Analytik (ICA)

ICA – Ingenieurgesellschaft für Chemische Analytik  
Carl-Friedrich-Gauß-Str. 5  
D-63263 Neu-Isenburg

## Gase flüssig?







## Nur ein Rechenexempel!

Bei bestimmten Anwendungen und großem Mengenbedarf lohnt sich fast immer die Umstellung auf die Gasversorgung mit tiefkalten, verflüssigten Gasen. Wann das der Fall ist, ermitteln wir durch individuelle Berechnung der Wirtschaftlichkeit. Sind die Voraussetzungen gegeben, planen und

montieren wir die kompletten Gasversorgungsanlagen mit Standtank, Leitungen und allem, was dazugehört. Die zuverlässige Versorgung garantiert unser Fuhrpark. Rufen Sie uns doch einfach an. Vielleicht können wir auch für Ihre Gasversorgung die richtige Rechnung aufmachen.

Westfalen AG · Postfach 6940

48136 Münster · Fon 02 51/6 95-4 72

Fax -1 29 · [www.westfalen-ag.de](http://www.westfalen-ag.de)



**WESTFALEN**  
Industriegase und Kälte

**Gase, Service und Know-how**

# DIE SMARTE NUMMER!

Um kostenlos  
weitere Infos zu  
den Produkten zu  
erhalten, tragen  
Sie einfach die  
entsprechenden  
Kenn-Nummern  
auf der Leser-  
dienstkarte ein.

007