

GPC/SEC mit Dreifachdetektion

Tipps & Tricks Ausgabe Nr. 14

Lichtstreuung und Universelle Kalibration - Einsatzmöglichkeiten und Grenzen

Problemstellung

Wir betreiben in unserem Labor eine konventionelle GPC/SEC-Anlage mit Brechungsindexdetektion. Um mehr Informationen über unsere Proben zu erhalten möchten wir die Anlage mit einem Absolutdetektor ausstatten. Dies soll entweder ein Lichtstreuendetektor sein oder ein Viskositätsdetektor mit dessen Hilfe wir eine Universelle Kalibriergerade erstellen möchten. Welcher Detektor liefert mehr Informationen?

Frage

Es gibt im Wesentlichen zwei molekulargewichtssensitive Detektoren für die GPC/SEC; einen Lichtstreuendetektor und einen Viskositätsdetektor. Welche zusätzlichen Informationen können mit diese Detektoren erhalten werden und welcher Detektor ist für welche Applikationen besser geeignet?

Lösung

Absolute, also real vorliegende Molekulargewichte können sowohl mit einem Lichtstreuendetektor wie auch mit einem Viskositätsdetektor bestimmt werden. Während das Signal des Lichtstreuendetektors direkt proportional zum Molekulargewicht einer Probe ist wird dieses mit dem Viskositätsdetektor über eine universelle Kalibriergerade gemessen (\log Molekulargewicht \times Intrinsische Viskosität). Daher ist der Messaufwand bei einem Viskositätsdetektor höher da hier nach wie vor mit Standards mit bekanntem Molekulargewicht eine Säulenkalibrierung erstellt werden muss. Diese ist im Falle der Lichtstreuung nicht mehr notwendig was den Lichtstreuendetektor zunächst als den besseren und eleganteren Absolutdetektor erscheinen lässt. Dennoch gibt es verschiedene Applikationen wo sich ein Viskositätsdetektor besser einsetzen lässt als ein Lichtstreuendetektor. Dies ist zum einen der niedermolekulare Bereich; hier weist der Viskositäts-

detektor ein deutlich besseres Ansprechverhalten auf als der Lichtstreuendetektor. Gleiches gilt für Proben die ein geringes Brechungsindexinkrement (dn/dc -Wert) im verwendeten Laufmittel aufweisen. Besondere Bedeutung kommt dem Viskositätsdetektor aber zu wenn man die Strukturen (z. B. hydrodynamische Größen und/oder Verzweigungsgrade) von Proben bestimmen möchte. Hier ist der Lichtstreuendetektor aus physikalischen Gründen nur für relativ große Moleküle einsetzbar; im Fall von linearem Polystyrol können die Strukturen zuverlässig erst ab einem Molekulargewicht von ca. 200.000 D bestimmt werden. Der Viskositätsdetektor hingegen ist nicht limitiert; solange ein auswertbares Viskositätssignal erhalten werden kann können daraus auch die Strukturen der untersuchten Proben bestimmt werden. Dies reicht im idealen Fall bis in den Oligomerbereich herunter. Ein weiterer Fall wo sich der Viskositätsdetektor besser eignet ist der Bereich der Copolymeranalyse. Hier können sich über die Molekulargewichtsverteilung ändernde dn/dc -Werte zu großen Fehlern in der Analyse mittels Lichtstreuung führen da der dn/dc -Wert quadratisch in die Lichtstreuung eingeht. Im Fall der Viskositätsdetektion ist die Abhängigkeit vom dn/dc -Wert nicht gegeben bzw. nur linear in der Konzentration und der eventuell auftretende Fehler somit deutlich geringer.

Schlussfolgerung

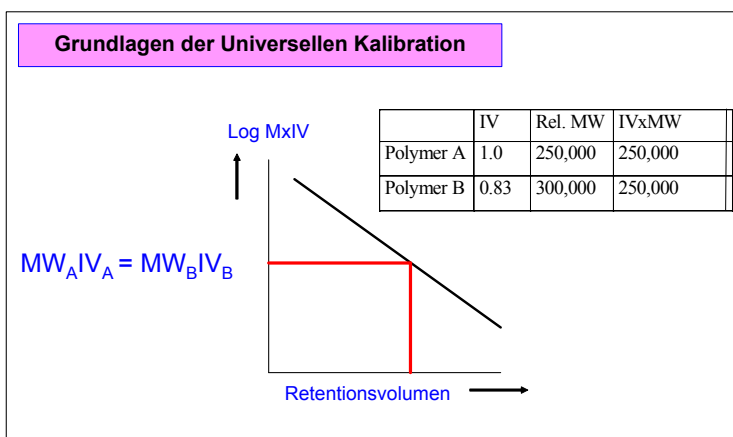
Die Frage ob sich ein Lichtstreuendetektor oder ein Viskositätsdetektor besser als Absolutdetektor für eine GPC/SEC-Anlage eignet kann nur über die Betrachtung der Applikation beantwortet werden. Ist der Anwender primär an der Bestimmung von absoluten Molekulargewichten interessiert und sind die zu untersuchenden Substanzen nicht zu niedermolekular und mit einem hohen dn/dc -Wert verbunden dann ist sicherlich der Lichtstreuendetektor die bessere Wahl. Sind die zu untersuchenden Substanzen aber niedermolekular

GPC/SEC mit Dreifachdetektion Tipps & Tricks Ausgabe Nr. 14

und/oder weisen sie einen geringen dn/dc -Wert auf so ist ggf. der Viskositätsdetektor die bessere Wahl. Ist der

Anwender zusätzlich an den Strukturen der zu untersuchenden Proben interessiert so ist diese Information für Proben mit einem Molekulargewicht unterhalb von ca. 200.000 D nur noch mit einem Viskositätsdetektor zu erhalten. Ein Lichtstreuendetektor kann diese Informationen aus physikalischen Gründen nicht mehr erzeugen. Optimal ist in jedem Fall eine Kombination aus Lichtstreuung und Viskositätsdetektion. Mit dieser so genannten Dreifachdetektion (der dritte Detektor ist immer ein Konzentrationsdetektor; meist ein Brechungsindexdetektor) können alle Limitierungen umgangen werden und die größtmögliche Menge an Informationen erhalten werden. Auch für den Bereich der Copolymeranalyse ist der Viskositätsdetektor besser geeignet da er nicht auf den eventuell variierenden dn/dc -Wert einer Probe anspricht.

Abb. 1: Grundlagen der Universellen Kalibration



Author: Dr. Gerhard Heinzmann, Viscotek GmbH

Für weitere Informationen können Sie jederzeit sehr gerne Kontakt zu uns aufnehmen