

GPC/SEC mit Dreifachdetektion

Tipps & Tricks Ausgabe Nr. 15

Isorefraktive Proben

Problemstellung

Wir betreiben in unserem Labor eine GPC/SEC-Anlage mit Dreifachdetektion. Normalerweise erhalten wir für unsere Proben gute Signale in allen drei Detektoren. Nun haben wir aber eine neue Art von Proben vermessen bei denen reproduzierbar nur gute Signale im Viskositätsdetektor zu erkennen sind. Das Signal des Brechungsindexdetektors ist sehr klein und verrauscht, im Lichtstreuendetektor ist überhaupt kein Signal mehr zu erkennen.

Frage

Gibt es Proben auf die in der GPC/SEC mit Dreifachdetektion nur der Viskositätsdetektor anspricht? Wie ist dies physikalisch zu erklären?

Lösung

Tatsächlich gibt es in seltenen Fällen Proben die nur im Viskositätsdetektor ein gutes Signal erzeugen während der Brechungsindexdetektor und der Lichtstreuendetektor nur noch ein sehr kleines oder gar kein Signal mehr aufzeichnen. Derartige Proben nennt man *isorefraktiv*, d.h. der Brechungsindex der Probe unterscheidet sich nicht oder nur sehr wenig von dem Brechungsindex des gewählten Löse- und Laufmittels. Warum bei diesen Proben dann die beschriebenen Effekte auftreten zeigt ein Blick auf das Ansprechverhalten der Detektoren:

Signal RI = $K_{RI} \times dn/dc \times \text{Konzentration}$

Signal Visk = $K_{VISC} \times \text{Intr. Viskosität} \times \text{Konzentration}$

Signal LS = $K_{LS} \times (dn/dc)^2 \times Mw \times \text{Konzentration}$

RI: Brechungsindexdetektor

Visk: Viskositätsdetektor

LS: Lichtstreuendetektor

Sowohl der Brechungsindexdetektor wie auch der Lichtstreuendetektor sprechen auf das so genannte

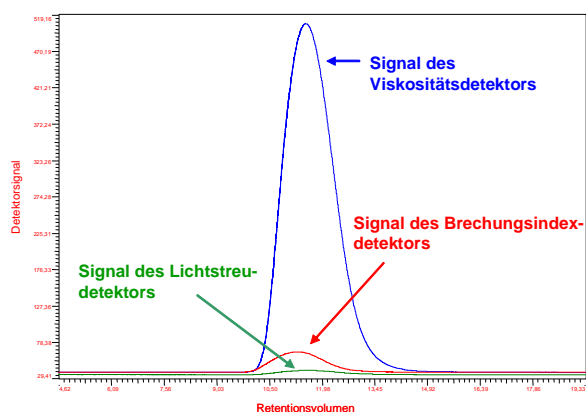
Brechungsindexinkrement der Probe an (dn/dc -Wert); im Fall der Lichtstreuung geht dieser Wert sogar quadratisch in die Gleichung ein. Dieser dn/dc -Wert ist die Änderung des Brechungsindex der Probenlösung über der Probenkonzentration. Für Polystyrol in Tetrahydrofuran (THF) beträgt dieser Wert z. B. 0,185 ml/g, für Dextran in Wasser liegt er bei 0,147 ml/g. Ist dieser Wert nahe Null dann wird das Signal des Brechungsindexdetektors auch bei hoher Probenkonzentration sehr klein sein. Aufgrund des quadratischen Faktors in der Lichtstreugleichung wird das Signal des Lichtstreuendetektors noch deutlich geringer ausfallen bzw. gar nicht mehr zu sehen sein. Ein Beispiel für eine solche Probe/Lösungsmittelkombination ist Polydimethylsiloxan (PDMS) in THF. Nur der Viskositätsdetektor liefert in solchen Fällen ein normales Signal da das Ansprechverhalten dieses Detektors nicht vom dn/dc -Wert einer Probe abhängt. Um diese Proben dennoch mit der GPC/SEC messen zu können muss auf ein Laufmittel mit anderem Brechungsindex ausgewichen werden. Im aufgezeigten Fall von PDMS bietet sich Toluol als Löse- und Laufmittel an. In Toluol haben die Proben dann zwar einen negativen dn/dc -Wert, dies stört aber nicht da das Signal des Lichtstreuendetektors aufgrund der quadratischen Ansprechfunktion dennoch positiv ausfällt und das negative Signal des Brechungsindexdetektors in der Regel mittels der verwendeten GPC/SEC-Software einfach „umgedreht“ werden kann (siehe Tipps und Tricks Ausgabe Nr. 2).

Schlussfolgerung

Proben die nur im Viskositätsdetektor ein gutes Signal aufweisen sind in aller Regel isorefraktiv, d. h. der dn/dc -Wert dieser Proben liegt nahe bei Null. Um diese Proben dennoch mit der GPC/SEC mit Dreifachdetektion messen zu können muss auf ein anderes Lösungs- und Laufmittel ausgewichen werden welches einen anderen Brechungsindex besitzt.

GPC/SEC mit Dreifachdetektion Tipps & Tricks Ausgabe Nr. 15

Abb.1: Dreifachchromatogramm einer nahezu isorefraktiven Probe (PDMS in THF)



Author: Dr. Gerhard Heinzmann, Viscotek GmbH

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