

GPC/SEC mit Dreifachdetektion

Tipps & Tricks Ausgabe Nr. 2

Negative Peaks im Brechungsindex-Detektor

Problemstellung

Ich verwende in meinem GPC/SEC-System einen Brechungsindexdetektor (RI) zusammen mit einem Rayleigh-Lichtstreuendetektor; das Signal des RI-Detektors ist für meine Probe negativ, das des Lichtstreuendetektors hingegen positiv.

Frage

Ist der RI-Detektor falsch eingestellt oder gibt es wirklich Proben die bei korrekter Einstellung ein negatives Signal im Brechungsindexdetektor und ein positives Signal im Lichtstreuendetektor erzeugen?

Lösung

Es gibt tatsächlich Proben die ein negatives Signal im Brechungsindexdetektor erzeugen. Ein typisches Beispiel sind Polydimethylsiloxane (PDMS) gelöst in Toluol (Abb. 1). Da Toluol einen relativ hohen Brechungsindex hat (25 °C, D-Linie: $n = 1,494$) führt eine Zugabe von PDMS zu einer Verringerung des Brechungsindex; die Verringerung wird mit steigender PDMS-Konzentration größer, was eben zu einem negativen Signal im RI-Detektor führt. Hierzu muss gesagt werden dass nahezu alle handelsüblichen RI-Detektoren so genannte differentielle Geräte sind bei denen immer ein Vergleich von Probenzelle und Referenzzelle gemacht wird, wobei die Referenzzelle in aller Regel statisch ist und mit reinem Lösungsmittel gefüllt ist. Es wird also kein absoluter Brechungsindex der Probe gemessen sondern die Differenz zwischen Probe und Lösungsmittel.

Bleibt die Frage warum der gleichzeitig verwendete Rayleigh-Lichtstreuendetektor ein positives Signal für dieselbe Probe im selben Laufmittel anzeigt. Um diese Frage beantworten zu können muss man einen Blick in die Physik werfen die für diese Detektoren gilt: Während das Signal des RI-Detektor proportional ist zum Brechungsindexinkrement der Probe (dn/dc , oft auch als „Kontrastfaktor“ bezeichnet) und somit negativ wird, wenn wie oben beschrieben der dn/dc -Faktor negativ ist, ist das Signal des Lichtstreuendetektors proportional zum Quadrat des Brechungsindexinkrements der Probe. Und da das

Quadrat einer negativen Zahl immer positiv ist kann auch das Signal eines Rayleigh-Lichtstreuendetektors niemals negativ sein.

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

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

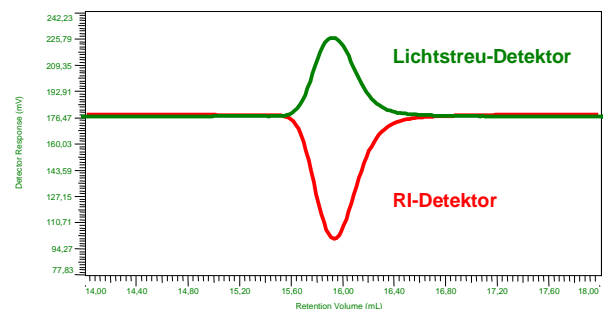


Abb. 1: Chromatogramm für eine Polydimethylsiloxan-Probe gelöst in Toluol. Negatives Signal im Brechungsindexdetektor (rot) und positives Signal im Rayleigh-Lichtstreuendetektor (grün)

Schlussfolgerung

Treten in der GPC/SEC seltsame Effekte auf wie z. B. negative Peaks, dann sollte man sich zuallererst Gedanken über die Funktionsweise der verwendeten Detektoren machen. Natürlich kann auch schlicht die Polarität des RI-Detektors falsch eingestellt sein, die Ursache kann aber auch in der gewählten Kombination von Lösungsmittel und gelöster Probe zu finden sein. Die schnellste Lösung des Problems liegt in diesem Fall in einer Umkehr der RI-Polarität; damit werden wieder in beiden Detektoren positive Signale erhalten.

Author: Dr. Gerhard Heinzmann, Viscotek GmbH

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