

GPC/SEC mit Dreifachdetektion

Tipps & Tricks Ausgabe Nr. 30

Bestimmung des exakten dn/dc-Wertes einer makromolekularen Probe

Problemstellung

Wir betreiben eine GPC/SEC-Anlage mit Dreifachdetektion. Von einigen Proben kennen wir den dn/dc-Wert nicht und möchten diesen daher bestimmen. Dafür steht zum einen ein externes Differential-Refraktometer zur Verfügung, andererseits kann der dn/dc-Wert auch über die GPC/SEC-Software und den GPC/SEC-Brechungsindexdetektor bestimmt werden.

Frage

Wie bestimmt man am besten dn/dc-Werte für GPC/SEC-Proben? Ist die Messung mit einem externen Differential-Refraktometer exakter oder ist es besser, wenn man den dn/dc-Wert mit dem GPC/SEC-Brechungsindexdetektor bestimmt?

Lösung

Eine exakte Bestimmung des dn/dc-Wertes einer Probe kann je nach Applikation eine einfache oder aber auch sehr komplexe Aufgabe sein. Sehr einfach ist die Bestimmung des dn/dc-Wertes, wenn man mit reinen, pulverförmigen Polymerproben arbeitet ohne Verunreinigungen, die sich vollständig und rückstandsfrei in einem Lösungsmittel (z. B. THF) lösen. Man kann von diesen Proben eine exakte Konzentration in Lösung herstellen und diese Lösung entweder in einer Küvette mit einem externen Differential-Refraktometer vermessen oder aber den dn/dc-Wert mit dem GPC/SEC-Brechungsindexdetektor bestimmen. Wenn die Wiederfindung in der GPC/SEC-Messung 100% beträgt (also keine Verluste auf den Trennsäulen entstehen), dann wird man mit beiden Verfahren ein im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmendes, korrektes Resultat erzielen. Zu beachten ist aber in jedem Fall, dass die Wellenlänge der Lichtquelle im externen Differential-Refraktometer oder im GPC/SEC-Brechungsindexdetektor mit der Wellenlänge des später verwendeten Lichtstreuendetektors übereinstimmt. Der dn/dc-Wert hängt ist nicht nur vom verwendeten Lösungsmittel und der Temperatur sondern auch von der Wellenlänge der Lichtquelle ab.

Sehr viel schwieriger wird die Bestimmung des dn/dc-Wertes, wenn man mit Proben arbeitet die Verunreinigungen oder Additive enthalten. Misst man bei diesen Proben den dn/dc-Wert in einer Küvette mit einem externen Differential-Refraktometer, dann können die nicht abgetrennten Verunreinigungen oder Additive das Resultat verfälschen. Hier ist sicherlich eine Messung mit dem GPC/SEC-Brechungsindexdetektor nach der Trennung der Probe über der GPC/SEC-Trennsäule besser, da in diesem Fall die störenden Verunreinigungen oder Additive von der zu messenden Probe getrennt werden. Es muss aber die exakte Konzentration der Probe nach Abtrennung der störenden Anteile bekannt sein.

Der schwierigste Fall liegt vor, wenn mit salzhaltigen Lösungen gearbeitet wird, z. B. bei der wässrigen GPC und ggf. Polyelektrolyte untersucht werden. Zwar kann man in diesem Fall die Probe mit demselben Salzgehalt wie im Laufmittel der GPC/SEC-Anlage verwendet in einem externen Differential-Refraktometer messen, allerdings bewirkt der Durchgang der Probe durch die GPC/SEC-Trennsäule einen gewissen Dialyseeffekt so dass die Mikroumgebung der Probe nach der Trennsäule eine ganz andere sein kann als dies im ursprünglichen Laufmittel der Fall war. Dies kann Einflüsse z. B. auf den Dissoziationsgrad einer Probe und somit auch deren dn/dc-Wert haben. Daher ist hier eindeutig die Bestimmung des dn/dc-Wertes mit dem GPC/SEC-Brechungsindexdetektor am Ort der Detektion zu bevorzugen. Im idealen Fall sollte die Bestimmung des dn/dc-Wertes nicht nur über einen Punkt durchgeführt werden, sondern über mehrere Punkte. Dazu kann man z. B. vier verschiedene Volumina einer Probe aus einem Vial messen und mit der OmniSEC-Software von Viscotek, a Malvern company eine Mehrpunkt-dn/dc-Bestimmung durchführen wie in Abbildung 1 gezeigt.

GPC/SEC mit Dreifachdetektion

Tipps & Tricks Ausgabe Nr. 30

Schlussfolgerung

Die Bestimmung des dn/dc -Wertes kann je nach vorliegender Applikation entweder eine sehr einfache oder aber auch sehr komplexe Aufgabe sein. Man kann den dn/dc -Wert entweder mit einem externen Differential-Refraktometer vermessen oder aber mit dem GPC/SEC-Brechungsindexdetektor. In jedem Fall müssen aber das Lösungsmittel, die Temperatur und die Wellenlänge der verwendeten Lichtquelle mit der späteren Lichtstreuung übereinstimmen. Für einfache Fälle (z. B. reine, gut lösliche Polymere) ist eine Messung mit einem externen Differential-Refraktometer durchaus zu empfehlen. Sobald aber störende Anteile wie Verunreinigungen oder Additive oder Puffersalze im Laufmittel hinzukommen ist eindeutig die Bestimmung des dn/dc -Wertes mit dem GPC/SEC-Brechungsindex-detektor am Ort der Detektion zu bevorzugen, da sich in diesen Fällen die Bedingungen in der Mikroumgebung der Probe nach der GPC/SEC-Trennung ggf. erheblich von den Bedingungen der ursprünglich gelösten Probe unterscheiden können.

Autor:

Dr. Gerhard Heinzmann,
Viscotek, a Malvern company

Abb.1: Mehrpunktbestimmung des dn/dc -Wertes einer Polystyrolprobe mit der OmniSEC-GPC/SEC-Software von Viscotek, a Malvern company

