

GPC/SEC mit Dreifachdetektion Tipps & Tricks Ausgabe Nr. 1

Unterschiedliche Ergebnisse mit konventioneller Kalibrierung, universeller Kalibrierung und Lichtstreuung?

Problemstellung

Ich arbeite mit einem GPC/SEC-System mit Dreifachdetektion (Brechungsindex- (RI), Lichtstreu- (LS) und Viskositätsdetektion; Abb.1). Eine besonders interessante Probe wurde zum einen gegen Polystyrolstandards gemessen wobei einmal nur der RI-Detektor zur Auswertung verwendet wurde (konventionelle Kalibrierung) und im zweiten Fall die Kombination von RI-Detektor und Viskositätsdetektor (universelle Kalibrierung). Schließlich wurde die Probe auch noch mit der Lichtstreuung ausgewertet; es resultieren drei verschiedene Ergebnisse.

Frage

Wenn mit den verschiedenen Auswertemethoden konventionelle Kalibrierung, universelle Kalibrierung und Lichtstreuung jeweils unterschiedliche Ergebnisse erhalten werden, welches Ergebnis ist dann korrekt? Und woher kommen die Unterschiede?

Lösung

Zunächst ist festzuhalten dass man zwischen Auswertemethoden unterscheiden muss die zu relativen Ergebnissen führen (konventionelle Kalibrierung) und Methoden die zu wahren oder absoluten Ergebnissen führen (universelle Kalibrierung, Lichtstreuung). Zwischen diesen Methoden werden natürlich immer dann Unterschiede gefunden wenn die Probe nicht dieselbe Struktur hat wie die verwendeten Standards.

Im Fall der Absolutmethoden sollte allerdings ein im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmendes Ergebnis resultieren, da ja beide Methoden die physikalisch vorliegenden Molekulargewichte bestimmen. Treten hier Unterschiede auf, dann muss man sehr sorgfältig die beiden Methoden betrachten. Im Fall der universellen Kalibrierung sind sehr oft Adsorptionseffekte die Ursache für falsche Resultate; adsorbiert die Probe partiell auf der Trennsäule, so führt dies zu einer Verfälschung der Retentionszeiten und dies wiederum zu falschen Molekulargewichten. Für die Lichtstreuung gilt dies nicht; hier spielen die Retentionszeiten keine Rolle. Vielmehr ist hier

das so genannte Brechungsindexinkrement (dn/dc) ein äußerst wichtiger Parameter, da er quadratisch in die Lichtstreugleichung eingeht; ein kleiner Fehler im dn/dc führt also sehr schnell zu einem großen Fehler in den berechneten Molekulargewichten.

In jedem Fall zeigt die Theorie wie auch die Praxis dass für den Idealfall, d. h. wenn keine chromatographischen Fehler oder Probleme vorliegen, die universelle Kalibrierung und die Lichtstreuung übereinstimmende Ergebnisse erzielen.

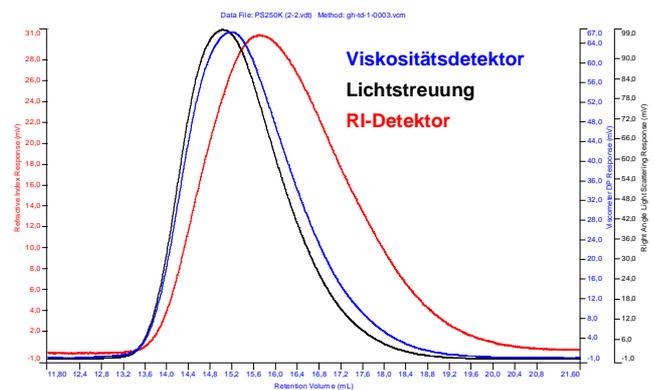


Abb. 1: Dreifachchromatogramm einer Polystyrolprobe

Schlussfolgerung

GPC/SEC mit Dreifachdetektion ist ein leistungsfähiges System zur Polymercharakterisierung. Mit der Anzahl der verwendeten Detektoren wachsen aber auch die Komplexität des Systems und die Zahl der möglichen Fehlerquellen. Werden mit verschiedenen Auswertemethoden unterschiedliche Ergebnisse erhalten, muss für jede Methode sorgfältig geprüft werden ob die Anforderungen an diese Methode (z. B. reiner SEC-Mechanismus für die universelle Kalibrierung) erfüllt sind und die vorgegebenen Parameter (z. B. dn/dc) korrekt sind. Nur wenn dies gegeben ist sind die Ergebnisse der Absolutmethoden übereinstimmend und zuverlässig.

Author: Dr. Gerhard Heinzmann, Viscotek GmbH

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