

## GPC/SEC mit Dreifachdetektion Tipps & Tricks Ausgabe Nr. 27

### Wie viele Messwinkel benötigt man in einem Lichtstreuendetektor?

#### Problemstellung

Wir betreiben eine GPC/SEC-Anlage mit Brechungsindexdetektion. Nun soll zusätzlich ein Lichtstreuendetektor angeschafft werden für die Bestimmung von absoluten Molekulargewichten und Polymerstrukturen. Es sind Geräte am Markt verfügbar mit nur einem Messwinkel, mit zwei Messwinkeln und mit bis zu 24 Messwinkeln.

#### Frage

Wie viele Messwinkel können in einem GPC/SEC-Lichtstreuendetektor sinnvoll eingesetzt werden?

#### Lösung

In Bereich der Lichtstreuung in der GPC/SEC sind verschiedene Geräte am Markt verfügbar. Die Anzahl der Messwinkel reicht von nur einem Winkel (90 Grad) bis zu 24 Winkeln. Die Frage nach der sinnvollen Anzahl an Messwinkeln kann nur beantwortet werden, wenn man sich die Applikation näher betrachtet. Für kleine Moleküle ist ein reiner Rechtwinkeldetektor vollkommen ausreichend, für größere Moleküle ist ein zweiter Messwinkel möglichst nahe Null Grad erforderlich (Kleinwinkel-Lichtstreuung). Mit diesen beiden Winkeln kann der gesamte der GPC/SEC zugängliche Molekulargewichtsbereich erfasst werden.

Der physikalische Hintergrund der Lichtstreuung ist in Abbildung 1 aufgezeigt: Bei kleinen Molekülen (Trägheitsradius kleiner 15 nm) wirkt das Polymermolekül als Punktquelle für die Lichtstreuung. Das Streulicht wird in alle Raumrichtungen gleichförmig ausgestrahlt (isotrope Streuung), daher kann das Streulicht bei jedem beliebigen Winkel gemessen werden. Am einfachsten ist eine Messung bei 90°, da hier ein direkter, beugungsfreier Durchgang durch die Glaswand der Messzelle gewährleistet wird und man bei diesem Messwinkel das beste Signal/Rausch-Verhältnis und somit die höchste Sensitivität und Nachweisstärke erhält.

Als Beispiel: Bei Polystyrol entspricht ein Trägheitsradius von 15 nm immerhin einem Molekulargewicht von ca. 150.000 Dalton. Wichtig ist die Tatsache, dass bei Molekülen mit einem Trägheitsradius unterhalb von 15 nm die Bestimmung der Polymer- bzw. Verzweigungsstruktur mit der reinen Lichtstreuung physikalisch unmöglich ist, egal wie viele Messwinkel zur Verfügung stehen. Um die Struktur dieser Moleküle bestimmen zu können ist zwingend ein Viskositätsdetektor erforderlich [1].

Wird der Trägheitsradius der zu messenden Moleküle deutlich größer als 15 nm dann kann das Molekulargewicht der Proben nicht mehr bei einem Winkel von 90° gemessen werden. Aufgrund der nun auftretenden Interferenzen im Streulicht würde man bei 90° eine zu geringe Streulichtintensität und somit auch ein zu geringes Molekulargewicht messen. Nun muss ein zweiter Messwinkel verwendet werden, der möglichst nahe bei Null Grad liegen sollte um den Streulichtverlust zu minimieren. Der kleinste am Markt verfügbare Messwinkel liegt bei nur 7 Grad. Mit diesem Winkel kann das Molekulargewicht von Polymermolekülen bis ca. 100 Millionen Dalton zuverlässig bestimmt werden.

Alternativ zu der Kleinwinkel-Lichtstreuung werden auch Detektoren angeboten, die drei, sieben oder bis zu 24 Messwinkel im mittleren Bereich, z. B. zwischen 35° und 150°, aufweisen. Hier wird versucht über mehrere Messwinkel auf das Streulicht bei Null Grad zu extrapolieren. Da die Winkelabhängigkeit des Streulichtes aber für große Moleküle nicht linear ist muss eine mathematische Anpassung (Fit) verwendet werden die das Resultat verfälschen kann. Zwar kann man mit diesen Detektoren aus der Anfangssteigung der Winkelabhängigkeit auch den Trägheitsradius einer Probe bestimmen und somit Informationen über die Polymerstruktur bzw. den Verzweigungsgrad einer Polymerprobe erzielen, dies ist aber nur für relativ große Moleküle mit einem Trägheitsradius größer 15 nm möglich und aufgrund der notwendigen mathematischen Anpassung sehr fehlerbehaftet. Eine sehr viel zuverlässigere

Methode zur Bestimmung von Polymerstrukturen und Verzweigungsgraden ohne jede Größenbeschränkung ist der Einsatz eines Viskositätsdetektors zusätzlich zu einem Lichtstreuendetektor (so genannte GPC/SEC mit Dreifachdetektion).

### Schlussfolgerung

Für einen GPC/SEC-Lichtstreuendetektor genügen zwei Messwinkel um den gesamten der GPC/SEC zugänglichen Molekulargewichtsbereich erfassen zu können. Es sollte eine Kombination aus einem 90° Rechtwinkeldetektor und einem Kleinwinkeldetektor mit möglichst geringem Messwinkel sein. Mehrwinkeldetektoren sind aufgrund der notwendigen mathematischen Anpassung der Messdaten fehlerbehaftet. Ist auch die Bestimmung von Polymerstrukturen bzw. Verzweigungsgraden ein Thema dann eignet sich ein zusätzlicher Viskositätsdetektor sehr viel besser als zusätzliche Messwinkel in der Lichtstreuung da der Viskositätsdetektor die Polymerstrukturen bis in den Oligomerebereich bestimmen kann und nicht der Größenbeschränkung von 15 nm Trägheitsradius unterworfen ist.

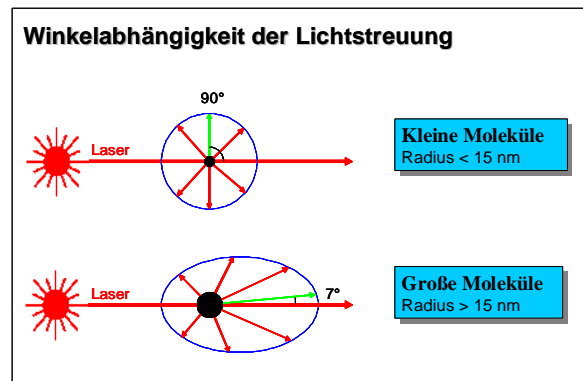
### Author:

Dr. Gerhard Heinzmann,  
Viscotek, a Malvern company

### Literatur:

- [1] Tartsch, B., „Sehen Sie das komplette Bild Ihrer Makromoleküle? „Triple Detection“ in der Gel-permeationschromatographie“, LABO, (April 2005)

Abb.1: Lichtstreuung an kleinen und großen Molekülen



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