

GPC/SEC mit Dreifachdetektion

Tipps & Tricks Ausgabe Nr. 4

Negativer Peak im Viskositätsdetektor

Problemstellung

Ich arbeite mit einem GPC/SEC-System mit Dreifachdetektion. Im Chromatogramm des Viskositätsdetektors ist bei jeder Messung gegen Ende des Chromatogramms (kurz nach dem Durchbruchpeak des Brechungsindexdetektors) ein vergleichsweise breiter negativer Peak zu sehen, der weder im Brechungsindexdetektor noch in der Lichtstreuung zu sehen ist. Wenn ich mit vier Trennsäulen anstelle von zwei Trennsäulen arbeite, fällt dieser negative Peak in den Trennbereich und macht zum Teil eine Auswertung der Viskositätschromatogramme unmöglich.

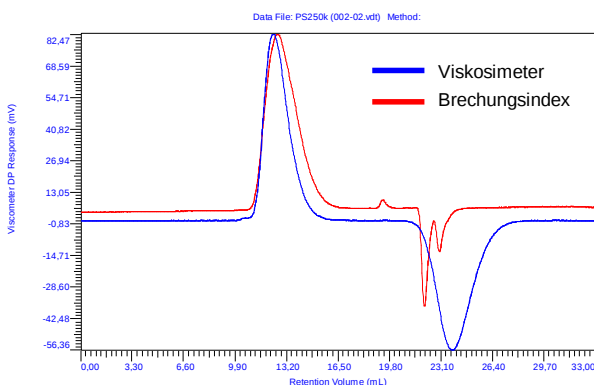


Abb. 1: Brechungsindex- und Viskosimeter DP-Chromatogramm

Frage

Woher kommt der negative Peak im Chromatogramm des Viskositätsdetektors und warum ist er in den beiden anderen Detektoren nicht zu sehen? Wie kann man vermeiden, dass er bei der Verwendung von vier Trennsäulen in den Trennbereich wandert und somit die Auswertung der Viskositätschromatogramme teilweise zunichte macht?

Lösung

Der negative Peak im Viskositätsdetektor wird bedingt durch das technische Design des ausbalancierten 4-Kapillar Viskositätsdetektors, welches an die Wheatstone'sche Brücke in der Elektrotechnik erinnert

(siehe Abb. 2). Im Viskositätsdetektor sind 4 Kapillaren in Form einer Brücke angeordnet. Der Differenzdruckaufnehmer (DP) misst den Druck zwischen der oberen Hälfte der Brücke (negativer Ast) und der unteren Hälfte (positiver Ast). Der Eingangsdruckaufnehmer (IP) misst den Druckabfall zwischen dem Eingang der gesamten Viskosimeterbrücke und deren Ausgang, der quasi druckfrei ist. Der Eingangsdruck ist bei vorgegebener Temperatur und Flussrate für jedes Laufmittel konstant und ändert sich nur minimal, wenn eine Probe durch das System läuft. Der Differenzdruck hingegen ist bei reinem Laufmittel nahe Null und ändert sich stark, wenn eine makromolekulare Probe durch die Viskosimeterbrücke läuft. Bedingt wird dies durch die Verzögerungskolonnen, die im hinteren Teil des negativen Asts der Viskosimeterbrücke eingebaut sind. Diese Verzögerungskolonne ist mit silanisierten Glasperlen gefüllt und stellt physikalisch lediglich ein Volumen dar, in dem sich die eine Hälfte der Probe, die durch den oberen Ast der Brücke läuft, zunächst druckfrei ausbreiten kann. Gleichzeitig erzeugt aber die zweite Hälfte der Probe, die im unteren Ast der Brücke durch eine analytische Kapillare läuft, aufgrund ihrer Viskosität, die höher ist als die des reinen Laufmittels, einen bestimmten Rückdruck, der auf den positiven Teil des DP-Druckaufnehmers drückt. Somit entsteht im Chromatogramm der DP-Peak oder Viskositätspeak. Hat die untere Hälfte der Probe die Brücke verlassen, ist das DP-Signal wieder auf dem Basiswert angekommen. Nun dauert es eine definierte Zeit, bis die zweite Probenhälfte die Verzögerungskolonne verlassen hat und durch die vierte Kapillare aus der Brücke fließt. Dadurch wird aber für eine kurze Zeit ein Rückdruck im negativen Ast der Viskosimeterbrücke aufgebaut, der im Viskositätschromatogramm (DP) einen negativen Peak erzeugt. Hat schließlich auch die zweite Hälfte der Probe die Viskosimeterbrücke verlassen, dann befindet sich nur noch reines Laufmittel in der Brücke, und die nächste Probe kann gemessen werden. Der Elutionszeitpunkt des negativen Peaks wird durch das Volumen der Verzögerungskolonne bestimmt; es stehen kurze, mittlere und lange Verzögerungskolonnen zur Verfügung. Seitens des Geräteherstellers wird das

GPC/SEC mit Dreifachdetektion

Tipps & Tricks Ausgabe Nr. 4

Volumen der Verzögerungskolonne so gewählt dass es auf das Volumen der GPC/SEC-Trennsäulen abgestimmt ist und der negative Peak möglichst kurz nach dem Trennende eluiert. Wechselt der Anwender aber nun von zwei auf vier Trennsäulen so erhöht er das Volumen der Trennsäulen und muss daher auch das Volumen der Verzögerungskolonne erhöhen (z. B. durch den Einbau einer zweiten oder längeren Verzögerungskolonne) um zu vermeiden dass der negative Peak im Viskositätschromatogramm in den Trennbereich wandert.

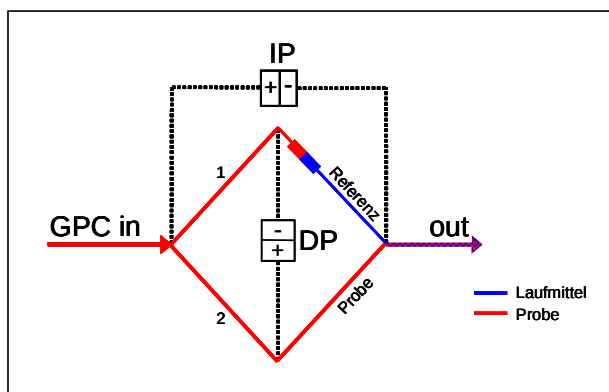


Abb. 2: Schematischer Aufbau des Viscotek 4-Kapillar-Viskositätsdetektors

Schlussfolgerung

Ein negativer Peak im DP-Chromatogramm eines 4-Kapillar Viskositätsdetektors ist durch das technische Design des Systems bedingt. Nach der Elution des negativen Peaks ist der Viskositätsdetektor wieder in der Balance und frei von Probe und somit bereit für die nächste Messung. Somit ist für jede Messung die höchstmögliche Sensitivität des Systems gewährleistet. Der Zeitpunkt der Elution des negativen Peaks wird durch das Volumen der Verzögerungskolonne bestimmt; dieses muss auf das Volumen der GPC/SEC-Trennsäulen abgestimmt sein.

Author: Dr. Gerhard Heinzmann, Viscotek GmbH

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