

Was heißt eigentlich Triple-Detektion?

DR. DANIELA HELD, PSS

Problemstellung

In den letzten Jahren hört man oft den Begriff Triple-Detektion und findet Molmassen, die mit dieser Methode bestimmt wurden. Leider oft ohne genaue Angaben, wie diese Molmassen wirklich erhalten wurden.

Frage

Wie funktioniert die Triple-Detektion und was sind die Vorteile und Nachteile? Was passiert bei dieser Methode wirklich?

Antwort

Der Begriff „Triple-Detektion“ wird heutzutage häufig benutzt, ohne genau zu definieren, was damit gemeint ist. Ursprünglich wurde dieses Verfahren eingeführt, um Molmassen von Polymeren auch ohne MALLS-Detektion (Mehrwinkellichtstreuung) bestimmen zu können (W. Yau, et. al., 1991). Triple-Detektion benötigt hier die Kombination eines Konzentrationsdetektors (z.B. RI) und eines 90°-Lichtstreuendetektors mit einem Online-Viskosimeter. Dabei ist 90°-Lichtstreuung zur Bestimmung von Molmassen nur bedingt geeignet, da Molmassen von linearen Polymeren schon ab ca. 200 000 Da unterschätzt werden.

Die Kombination mit den Viskosimeterdaten versucht nun diese Beschränkungen der 90°-Lichtstreuung zu überwinden. Zur Bestimmung der Molmasse wird folgendes gerechnet:

1. Aus dem 90°-Lichtstreu-Signal und dem RI-Detektorsignal wird eine (zu niedrige) Molmasse M_1 bestimmt.
2. Aus M_1 wird mithilfe der gemessenen intrinsischen Viskosität und der Flory-Fox-Beziehung ein (zu niedriger) Trägheitsradius R_1 berechnet.
3. Mit diesem Trägheitsradius und der Annahme eines Kettenmodells für die unbekannte Probe (Gaußknäuel, Stäbchen oder Kugel) wird die Streufunktion approximiert.
4. Nun wird mithilfe der Streufunktion ein neues (höheres) M_2 bestimmt.

Die Schritte 2-4 werden wiederholt, bis M und R konvergieren. Die Einschränkungen für diese Methode stecken in den Annahmen, die für die Berechnung gemacht werden müssen: zum einen gilt die Flory-Fox-Beziehung unter theta-Bedingungen und nicht für gute Lösungsmittel (wie sie in der GPC/SEC verwendet werden). Zum anderen muss die zu untersuchende Probe linear sein und durch ein Modell beschreibbar sein. Diese Bedingungen sind natürlich für viele Makromoleküle

nicht erfüllt und damit passt diese Methode nicht. Bei vielen Forschungsproben sollen ja gerade neue Polymerstrukturen synthetisiert werden, für die a priori ein Kettenmodell nicht angenommen werden kann.

Anders sieht es aus, wenn mehrere Detektoren eingesetzt werden und z.B. der Begriff Triple-Detektion nur für die Kombination eines RI-, MALLS/LALLS-Detektors und eines Viskosimeters verwendet wird, bei der die Molmassen nur aus der Lichtstreuung erhalten werden. Dann können auch Produkte charakterisiert werden, die nicht die oben genannten Bedingungen erfüllen. MALLS hat dabei den Vorteil, dass nicht nur bei einem Winkel gemessen wird und dass zusätzlich Trägheitsradien bestimmt werden.

Natürlich gelten auch für die Triple-Detektion (egal welcher Art) alle Einschränkungen, die für die Lichtstreuung im allgemeinen gelten: Das dn/dc der Probe muss bekannt, über den gesamten Molmassenbereich konstant und hoch genug sein. Außerdem können farbige Lösungen, Copolymere und Polymere in Mischlösungsmitteln nicht ohne deutliche Einschränkungen untersucht werden. Um Molmassenverteilungen bestimmen zu können, muss die GPC/SEC-Methode wechselwirkungsfrei laufen.

Fazit

■ Der Begriff Triple-Detektion ist nicht eindeutig, es muss immer nachgefragt werden wie die Molmassen bestimmt wurden.

■ Ursprünglich wurde Triple-Detektion eingeführt, um die Limitierungen der 90° Lichtstreuung zu überwinden. Dieses Verfahren gilt aber nur für lineare Polymere, für die ein Kettenmodell vorab bekannt ist.

■ Auch die Triple-Detektion unterliegt den Einschränkungen jeder Lichtstreuungsmessung.

■ Der Begriff Triple-Detektion wird auch verwendet, um zu beschreiben dass man einen Konzentrationsdetektor, einen Lichtstreuendetektor und ein Viskosimeter einsetzt. Wie die Molmassen bestimmt werden, hängt dann oft von dem eingesetzten Lichtstreuendetektor ab.

☎ +49 (0) 61 31 / 9 62 39 - 0

In der nächsten Ausgabe geht es um das Verständnis des dn/dc -Einflusses in der Lichtstreuung.

laborpraxis.de

InfoClick
298383