

Wahre Molmassen mit breiter Kalibration

Problemstellung

GPC/SEC ist eine Relativmethode und die Trennung in der GPC/SEC erfolgt nach hydrodynamischem Volumen. Zur Bestimmung der Molmassen benötigt man eine Kalibrationskurve. Werden nur Konzentrationsdetektoren (z.B. RI oder UV) verwendet und die Kalibrationsstandards sind chemisch unterschiedlich zu den Proben, dann erhält man apparente Molmassen basierend auf den verwendeten Kalibrationsstandards und keine wahren Molmassen.

Frage

Gibt es eine Möglichkeit schnell und einfach wahre Molmassen zu erhalten ohne viel Geld in Online-Lichtstreuung, Viskosimetrie oder Tripletdetektion zu investieren?

Antwort

Neben dem Einsatz von molmassensensitiven Detektoren gibt es natürlich noch andere Möglichkeiten wahre Molmassen zu bestimmen. Es gibt eine breite Auswahl an passenden Standards, die Möglichkeit Kalibrationskurven über Mark-Houwink-Parameter umzurechnen und (sehr gut geeignet bei langzeitstabilen Materialien) die Verfahren „Breite Kalibration“ und „Integrale Kalibration“.

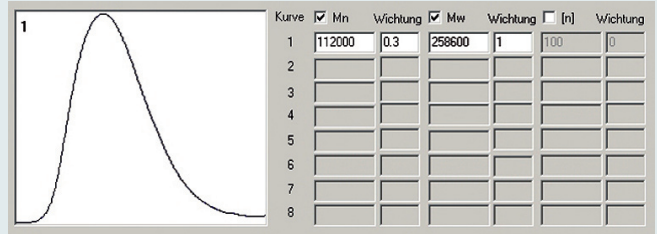
Bei der breiten Kalibration, basierend auf Arbeiten von Mahabadi, Weiss und Mori, benötigt man eine langzeitstabile Probe mit möglichst breiter Molmassenverteilung. Diese Probe wird dann charakterisiert (extern oder im eigenen Labor), sodass M_w und/oder M_n und/oder $[\eta]$ möglichst genau bekannt sind, und dient anschließend als breiter Standard.

Danach benötigt man zur Bestimmung der wahren Molmasse für Proben dieses Typs nur noch:

- eine GPC/SEC-Anlage mit RI-, UV- oder ELS-Detektor,
- engverteilte Kalibrationsstandards (beliebig) zur Erstellung einer Basiskalibration,
- den breiten Standard sowie
- eine Software, die breite Kalibration anbietet.

Die Vorgehensweise ist dann wie folgt: Zuerst wird mithilfe der engverteilten Standards eine Basiskalibration erstellt. Danach wird der breite Standard auf dem eigenen GPC/SEC-System vermessen und die bekannten Werte werden hinterlegt. Die Software führt anschließend die breite Kalibration durch. Hier werden Steigung und absolute Lage der gemessenen Kalibrationskurve so angepasst, dass man bei Auswertung des breiten Standards die korrekten Ergebnisse erhält.

Diese neue Kalibrationskurve wird gespeichert und für die Auswertung der Proben verwendet. Auf diese Art und Weise können mit einer einzigen Probe an vielen verschiedenen Firmen-



Breite Kalibration: Die vorhandene Basiskalibration wird mit einem oder mehreren breiten Standards bezüglich Steigung und Lage optimiert. Dazu werden M_w oder M_n oder $[\eta]$ benötigt.

Standorten wahre Molmassen mit geringstmöglichem finanziellen, apparativen und methodischen Aufwand gemessen werden.

Wichtig sind noch folgende Bemerkungen: Die Kalibrationskurve ist natürlich (wie alle Kalibrationskurven) nur gültig im kalibrierten Bereich, d.h. konkret in dem Bereich in dem der breite Standard eluiert. Deshalb ist es wichtig eine Probe mit möglichst breiter Molmassenverteilung zu verwenden. Ist diese nicht breit genug, dann erlaubt das Verfahren auch die Verwendung von mehreren breiten Standards. Das erhöht natürlich auch die Genauigkeit.

Wie immer, wenn GPC/SEC verwendet wird, sollte auch ein GPC/SEC-Trennmechanismus vorliegen. Dies bedeutet, dass die Trennung ausschließlich aufgrund des hydrodynamischen Volumens erfolgt und keine Wechselwirkung mit dem Säulenmaterial stattfindet.

Fazit

- Auch ohne teure Detektoren lassen sich wahre Molmassen bestimmen.
- Breite Kalibration ist ein theoretisch fundiertes Verfahren.
- Zur Durchführung benötigt man eine GPC/SEC-Anlage, eine Basiskalibration, ein oder mehrere breite Standards und eine GPC/SEC-Software.

+49 (0) 61 31 / 9 62 39 - 0

In der nächsten Ausgabe geht es um hochmolekulare Proben und was bei der GPC zu beachten ist.