

Liebe Leser, diese Ausgabe der GPC Tipps & Tricks beschäftigt sich mit der Reproduzierbarkeit in der GPC. Die nächste Ausgabe beschreibt die Kopplung mit molmassen-sensitiven Detektoren.
Autor: Dr. Thorsten Hofe, PSS

Präzision und Reproduzierbarkeit: Wie exakt ist die GPC?

Problemstellung

Moderne Datenverarbeitungssysteme für die GPC erlauben sehr genaue Aussagen hinsichtlich gemessener Molmassenwerte. Molmassenangaben als Ergebnis aus der GPC-Polymeranalytik basieren auf statistischen Mittelwerten, die wiederum auf einer Basiskalibration beruhen.

Frage

Wie genau misst die GPC? Was ist der Unterschied zwischen Genauigkeit und Reproduzierbarkeit? Wie kann die Güte der Messergebnisse beurteilt werden?

Antwort

Polymere sind immer ein Ensemble unterschiedlich großer Polymerketten. Dabei stellen die Molmasseninformationen immer nur Mittelwerte dar (z.B. Zahlenmittel Mn oder Gewichtsmittel Mw). Exakt ist die

GPC-Polymeranalytik deshalb nur, wenn folgende Voraussetzungen gegeben sind:

Optimale Kalibration:

- Kalibrationsstandards sind vom gleichen Typ wie die zu untersuchenden Proben.
- Molmassenmittelwerte bzw. Mp der Kalibrationsstandards sind möglichst exakt bestimmt.
- Fitfunktion zur Anpassung der Kalibrationsstandards muss physikalisch sinnvoll sein (d.h. Steigung der Fitfunktion, möglichst keine Minima und Maxima) und möglichst geringe Abweichungen zu den Stützpunkten der Kalibrierkurve aufweisen.

- Säulenkombination muss geeignet sein.

- Analysen im Ausschlussbereich der Säule sind zu vermeiden.

Optimale chromatographische Bedingungen:

- Die GPC muss wechselwirkungsfrei sein.
- Die Methode muss robust sein.
- Die Flussrate muss konstant sein (Flussschwankungen haben großen Einfluss auf die Molmassenbestimmung).

Wenn diese Randbedingungen eingehalten werden, erlauben GPC-Analysen die Bestimmung von Molmassen mit einer Genauigkeit von ± 3 bis ± 10 Prozent. Die laborinterne Genauigkeit kann durchaus bei drei Prozent oder sogar besser sein, Wiederholungsmessung an unterschiedlichen Tagen können aber zu größeren Messunsicherheiten führen (Standardabweichung etwa ± 7 Prozent). Laborübergreifende Rundversuche haben trotz normierter Randbedingungen zu Standardabweichungen von ± 10 – 12 Prozent geführt.

Die Reproduzierbarkeit, also die Präzision einer Wiederholmessung in der GPC, liefert bei optimalen Bedingungen Ergebnisse

Tabelle 1: Beispielhafte Fehlerbetrachtung: Einfluss der Kalibrationskurve auf die Molmassenbestimmung

Polystyrol Standards Mw	Ergebnisse, berechnet mit Polynom 3. Ordnung			Ergebnisse, berechnet mit Polynom 5. Ordnung		
	Mw	Mw/Mn	dMw	Mw	Mw/Mn	dMw
985 000	1 006 000	1,05	0,02	1 507 000	1,06	0,53
325 000	316 000	1,02	-0,03	393 000	1,04	0,21
98 000	96 300	1,05	-0,02	84 500	1,07	-0,16
34 000	31 500	1,05	0,03	26 400	1,05	-0,29
10 000	9 830	1,09	-0,02	7 800	1,06	-0,28
8 100	8 080	1,08	0	6 650	1,04	-0,22

mit einem statistischen Fehler kleiner als drei Prozent. Letztendlich hängt die Genauigkeit der Molmassenbestimmung von der Güte der zugrunde liegenden Kalibrationskurve ab. Je mehr Stützpunkte (N) zur Konstruktion einer Kalibrationskurve benutzt werden, desto besser kann die Fitfunktion angepasst werden. Eventuell unsichere Stützpunkte tragen nur mit $1/N$ zur Konstruktion der Kalibrationskurve bei und fallen somit weniger ins Gewicht. Insgesamt ist die Kalibration in der GPC eine sehr robuste Kalibrationsart, da diese auf mehreren Referenzstandards basiert.

Es ist deshalb wichtig zwischen Reproduzierbarkeit und Genauigkeit zu unterscheiden. Eine GPC-Messung kann sehr wohl reproduzierbar sein und trotzdem kann die Molmassenbestimmung große Fehler aufweisen. Die Reproduzierbarkeit liegt in erster Linie am Retentionsvolumen und der Robustheit der Methode. Die ermittelte Molmasse und somit die Genauigkeit der Molmassenbestimmung ist immer von der zugrunde liegenden Kalibration abhängig.

Abschließend noch ein Hinweis auf die mögliche Diskrepanz zwischen unterschiedlichen Methoden. GPC- oder GPC-Viskosität bzw. GPC-MALLS-Messungen können sich hinsichtlich ihrer Molmassenmittelwerte durchaus auch um etwa zehn Prozent unterscheiden, da jede Methode schon eine Messunsicherheit bis zu zehn Prozent beinhaltet. Die Beurteilung der Methoden bzw. der Ergebnisse bezüglich der Molmassen bedarf deshalb einer genauen Analyse und ist oftmals schwierig. Mit einer Betrachtung dazu beschäftigt sich die nächste Ausgabe der GPC Tipps & Tricks.

Fax: +49 (0 61 31) 9 62 39 - 11

InfoClick

149852

Sie interessieren sich für eine vorherige Ausgabe der GPC Tipps & Tricks? www.laborpraxis.de und InfoClick genügt!

Ausgabe	Thema	InfoClick
LaborPraxis 7-8/2004	Die richtige Probenkonzentration	130544
LaborPraxis 10/2004	Warum ist das Detektorsignal so klein?	136393
LaborPraxis 11/2004	Wechselwirkungsfreie GPC-Messungen	138181
LaborPraxis 12/2004	Warum ist die GPC eine Relativmethode?	140562
LaborPraxis 1/2 2005	Molmassen mit universeller Kalibration bestimmen	142368
LaborPraxis 3/2005	Wie erkennt man ein Säulenmismatch?	144656