

Welche Lichtstremethode ist die richtige?

DR. DANIELA HELD

Problemstellung

Die GPC/SEC ist eine Relativmethode: Sind Kalibrationsstandards und zu vermessende Proben unterschiedlich in Struktur und/oder Zusammensetzung, werden zwar reproduzierbare, aber keine genauen („richtigen“) Molmassen ermittelt. Für Homopolymere mit ausreichend hohem Brechungsindexinkrement dn/dc oder mit ausreichend hoher Molmasse ist die Lichtstreuung eine gute Methode, um genaue („absolute“) Molmassen zu bestimmen.

Frage

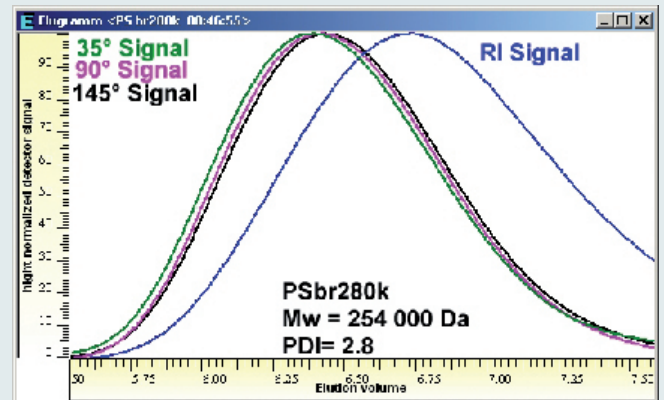
Es werden unterschiedliche Lichtstredetektoren und unterschiedliche Methoden angeboten. Welche Methode ist wann sinnvoll einsetzbar?

Antwort

LALLS (Low angle laser light scattering, Kleinwinkellichtstreuung), RALLS (Right angle laser light scattering, Rechtwinkellichtstreuung) und MALLS (Multi angle laser light scattering, Mehrwinkellichtstreuung) sind die Methoden, die für statische Lichtstreuung (LS) gekoppelt mit einer GPC/SEC zur Verfügung stehen. Alle Detektoren messen dabei die zeitlich gemittelte Streuintensität. Sie unterscheiden sich in der Anzahl und der Anordnung der Detektorwinkel, bei denen die Streuintensität gemessen wird.

LALLS- und RALLS-Detektoren messen bei einem einzigen Winkel: 6 bis 7° für LALLS, bzw. 90° bei RALLS. RALLS-Detektoren sind sehr einfach und robust aufgebaut; das Lichtstreuungssignal ist in der Regel nicht stark gestört. Jedoch liefert diese Art der Lichtstreuung nur bei isotropen Streuern mit relativ kleinen Molmassen (ungefähr 200 kg/mol bzw. Molekülgrößen unter 10 nm) richtige Ergebnisse.

Aufgrund ihrer Ausdehnung können größere Makromoleküle nicht in allen Fällen als punktförmige (und isotrope) Streuer angesehen werden. Sie streuen nicht mehr in alle Raumrichtungen gleich und die gemessene Streuintensität hängt wegen auftretender Interferenzen vom Detektorwinkel ab. Die Abbildung zeigt die gemessene Streuintensität bei drei unterschiedlichen Detektorwinkeln sowie das RI-Signal für eine Polystyrolprobe. Die scheinbare Verschiebung der LS-Signale zeigt, dass das Messergebnis von der Position des Detektorwinkels abhängt. RALLS-Detektoren messen in diesem Fall zu niedrige Molmassen. Bei LALLS-Detektoren ist das nicht der Fall, da die Streuintensität in der Nähe des Streuwinkels 0 gemessen wird, an dem keine Interferenzen auftreten. Allerdings ist die Signalqualität methodenbedingt deutlich beeinflusst durch kleine Luftbläschen oder Partikel. MALLS-Detektoren messen gleichzeitig die Streuintensität bei mehreren Winkeln. Durch



Gemessene Streuintensität bei 35°, 90° und 145° für eine Polystyrolprobe mit breiter Molmassenverteilung. Die Winkel messen unterschiedliche Streuintensitäten resultierend aus der Interferenz, die bei der Streuung an Makromolekülen auftritt. Zusätzlich angezeigt: RI-Signal zur Bestimmung der Konzentration im chromatographischen Streifen.

Extrapolation auf den Winkel 0 wird die korrekte Molmasse gemessen, zusätzlich kann aus der Winkelabhängigkeit der Trägheitsradius ermittelt werden.

Fazit

■ RALLS liefert nur für niedrige Molmassen und/oder kompakte Strukturen richtige Ergebnisse. Dafür ist das RALLS-Signal sehr stabil und ohne komplexe Optik und aufwändige Daten-Glättungen sauber messbar. Trägheitsradien sind nicht bestimmbar.

■ LALLS liefert Molmassenergebnisse ohne Extrapolation, kann dafür aber keine Trägheitsradien messen oder Strukturinformationen liefern. LALLS-Detektoren verlangen eine komplexe Optik und sehr häufig Glättung des Signals.

■ MALLS-Detektoren messen die Molmassen über Winkelextrapolation bis hin zu sehr hohen Molmassen und sind zusätzlich in der Lage, Trägheitsradien und Strukturen zu messen. Sind sehr kleine Winkel vorhanden, kann häufig eine Glättung der Signale erforderlich sein oder der Winkel kann nicht verwendet werden.

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

In der nächsten Ausgabe geht es um das richtige Verständnis der Triple-Detektion.

laborpraxis.de

InfoClick
288517