

Wozu breite Referenzstandards in der GPC?

Problemstellung

Es sollen die Molmassen einer bestimmten Polymerklasse ermittelt werden, für die keine ausreichende Kalibrierkurve zur Verfügung steht.

Frage

Wie können trotzdem verlässliche Molmassen und Molmassenverteilungen erzielt werden? Wann ist es sinnvoll breite Standards einzusetzen? Wie können breite Standards zur Kalibration eingesetzt werden?

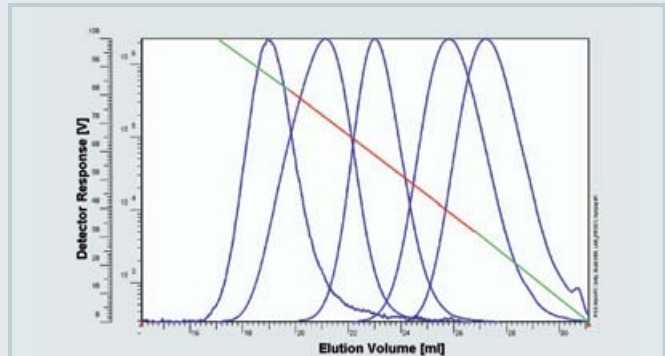
Antwort

Hersteller von Referenzmaterialien bieten für viele Produkte/Polymere eng und breit verteilte Standards an. Breit verteilte Referenzmaterialien ermöglichen eine GPC-Kalibration auch dann, wenn keine eng verteilten Standards zur Verfügung stehen.

Breite Referenzmaterialien sind durch einen Polydispersitätsindex ($PDI = M_w/M_n$) größer 1,5 und ein entsprechend breites Elutionsprofil (eluiert über mehrere ml) gekennzeichnet. Die Bestimmung der M_p -Werte für breite Standards ist oftmals nicht hinreichend genau, weswegen diese nur über M_w und M_n charakterisiert werden. Die Kombination unterschiedlich großer und breiter Referenzmaterialien des gleichen Typs ermöglicht es, mit wenigen Proben (ca. 3 bis 5) einen großen Trennbereich der GPC-Säule(n) abzudecken (s. Abb. 1)

Kalibration mit breiten Proben: a) Breite Kalibration: Über eine geeignete GPC-Auswertesoftware kann aus der Überlagerung der breiten Proben und den zugehörigen M_w - und M_n -Daten eine bestehende Kalibrierkurve in eine Kalibrierkurve umgerechnet werden, die zu den breiten Proben passt. Hierzu wird die Position (Lage und Steigung) der bestehenden Kurve variiert, bis die vorgegebenen M_w - und M_n -Werte der breiten Proben richtig ermittelt werden können. Die „alte Kalibrierkurve“ wird mithilfe der M_w - und M_n -„Stützpunkte“ der breiten Proben in eine neue Kalibrierkurve transformiert die zu der Polymerklasse der breiten Proben gehört. Anschließend lassen sich mit dieser die Molmassen der gewünschten Polymere bestimmen.

b) Integrale Kalibration: Breite Proben lassen sich mit geeigneter GPC-Software auch als sog. integral-verteilte Referenzstandards einsetzen. Hierbei macht man sich die Eigenschaft zu Nutze, dass die breiten Proben über einen großen Elutionsbereich eluieren. Wird die breite Probe gegen eine geeignete Kalibrierkurve „streifenweise“ ausgewertet, oder mit Hilfe eines molmassen-sensitiven Detektors gemessen, so können die Molmassen als Funktion der eluierten Gesamtmasse ausgegeben werden. Das Elutionsprofil der breiten Probe und die entsprechende Molmassenzuordnung der teileluieren Massen ist dann zur Konstruktion einer geeigneten Kalibrierkurve nutz-



1 Blau: breite Dextrane von $M_w = 3,8 \times 10^6$ bis 11 000 g/mol; Rot: Pullulan Kalibrierkurve von 800 000 g/mol bis 5000 g/mol; Grün: Verlängerung der Kalibrierkurve durch breite Proben

bar. Auch damit können aus breiten Proben Kalibrierkurven generiert werden, wenn keine engverteilten Referenzmaterialien zur Verfügung stehen. Bestehende Kalibrierkurven können, falls eng verteilte Standards fehlen, so in den hoch- oder niedermolekularen Trennbereichen physikalisch sinnvoll ergänzt werden (s. Abb.1).

Die Tatsache, dass breit verteilte Referenzmaterialien über einen großen Elutionsbereich verfügen, macht man sich bei dem Einsatz breiter Proben als „Sondenmoleküle“ zu Nutze. Erfolgt die Trennung auf einer Säulenkombination, sind geeignete breite Proben zur Überprüfung eines möglichen Säulenmismatch (siehe LP 3/2005) einsetzbar. Zeigen die Elugramme der breiten Proben Schultern oder Sidepeaks, so könnte dies auf ein Säulenmismatch hindeuten. Auch zur Überprüfung von GPC-Anlagen mit molmassen-sensitiven Detektoren (Viskositäts- oder Lichtstreuungsdetektoren), sind breite Standards hilfreich. Fehler in der Bestimmung des Versatz zweier Detektoren drücken sich direkt in einem falsch bestimmten PDI und/oder einem fehlerhaften MH-Koeffizient α aus.

Fazit

- Aus breiten Standards können Kalibrierkurven generiert werden.
- Kalibrierkurven sind über geeignete breite Kalibration oder integrale Verteilung möglich.
- breite Standards können als Sondenmoleküle für Säulenmismatch und Detektorversatz eingesetzt werden

☎ Tel. +49 (0) 61 31 / 9 62 39 - 31