

Was ist eine Molmassenverteilung?

PETER KILZ, PSS

Problemstellung

Bei der Charakterisierung von natürlichen und synthetischen Makromolekülen ist oft von der Molmassenverteilung die Rede. Sie spielt bei der Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Wirkungsbeziehungen eine herausragende Rolle.

Frage

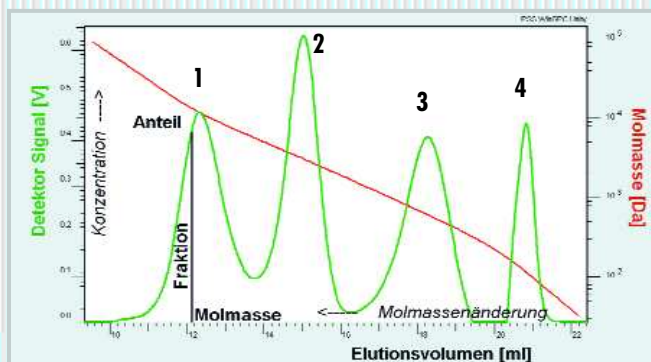
Was ist das besondere an Molmassenverteilungen? Wie genau bestimmt man sie und wodurch unterscheiden sie sich von Chromatogrammen?

Antwort

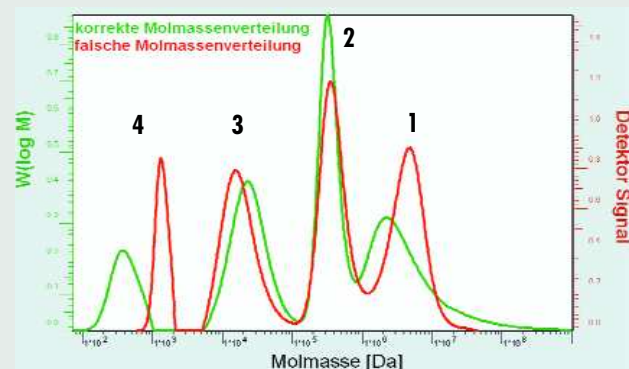
Kunststoffe, Polysaccharide oder auch Proteine besitzen im Unterschied zu niedermolekularen Verbindungen keine feste Molmasse sondern besitzen nur Molmassenmittelwerte. Die Bestimmung makromolekularer Eigenschaften erfolgt deshalb auch über trennende Verfahren (meist GPC). Die Chromatogramme zeigen die Anteile und die Änderung der Eigenschaftswerte (Abb. 1). Chromatogramme zeigen jedoch nie ausschließlich die Eigenschaften der Probe, sondern sind immer eine Überlagerung des Einflusses von Analysengerät und der Probe. Das lässt sich leicht in einem Gedankenexperiment verdeutlichen: die gleiche Probe wird in zwei Labors auf unterschiedlichen Instrumenten mit unterschiedlich langen Säulen gemessen. Die resultierenden Chromatogramme werden sich unterscheiden und man wird ohne Vorkenntnisse nicht vermuten, dass sie die gleiche Probe repräsentieren. Die Molmassenverteilungen der Proben würden sich nicht unterscheiden, denn diese enthalten keine Informationen mehr über das Mess-System. Dadurch erlauben Molmassenverteilungen eindeutigere und unverfälschte Aussagen und bieten einen direkten Vergleich von Produkteigenschaftsprofilen.

Wie erhält man aus GPC-Chromatogrammen Molmassenverteilungen? Das Chromatogramm stellt eine Konzentrationsverteilungskurve dar, bei der die Molmasse zu größeren Retentionszeiten (Elutionsvolumina) abnimmt. Im ersten Schritt wird die Retentionsachse (x-Achse) mit einer Molmassen-Kalibration in eine Molmassenachse umgewandelt. Im zweiten Schritt wird die y-Achse in Massenanteile (in einem Molmassenintervall), $w(\lg M)$, umgerechnet. Das ist nötig, da im Chromatogramm Signale nur in einem konstanten Zeitintervall aufgezeichnet werden, für die Molmassenverteilung aber die Konzentration in einem konstanten Molmassenintervall benötigt wird. Leider sieht man den von kommerziellen Datensystemen erzeugten „Molmassen-Diagrammen“ nicht an, ob es sich wirklich um Molmassenverteilungskurven handelt oder um Chromatogramme, bei denen nur die Retentionszeit in Molmassen umgewandelt wurden.

Mit einem einfachen Trick lässt sich das leicht selbst testen: Man gibt eine Mischung von Polymerstandards mit gleicher Konzentration auf eine GPC-Säule (keine Linear- oder Mixed-bed-Säule verwenden) und erstellt mit dieser eine nicht-lineare Molmassenkalibration (Abb. 1). Hiervon lässt man sich die Molmassenverteilung anzeigen. Wenn sich die Peakhöhen und Peakbreiten nicht ändern, zeigt das Datensystem keine Molmassenverteilungen, sondern nur umskalierte Chromatogram-



1 GPC-Chromatogramm einer Probenmischung (grün) mit überlagerter Kalibrierkurve (rot).



2 Überlagerung einer echten (grün) mit einer aus einem HPLC-Datensystem falsch berechneten Molmassenverteilung (rot).

me (Abb. 2). Dann sind Vergleiche zwischen Labors nur sehr schwer und mit sehr viel Aufwand möglich. Abbildung 2 zeigt deutlich, dass sowohl die Peaklagen (Molmassen) unrichtig sein können, als auch die Peakbreiten (Polydispersitäten). Sind nun die Molmassenmittelwerte auch falsch? Nein, denn meist werden Molmassenmittelwerte nicht aus den Verteilungskurven berechnet und sind daher von diesem Phänomen nicht betroffen.

Fazit

■ Molmassenverteilungen sind die wichtigste Eigenschaft von Makromolekülen, denn sie bestimmen viele Produktmerkmale.

■ Als Standardmethode wird die GPC eingesetzt, da sie neben Molmassenmittelwerten auch die -verteilung schnell, einfach und reproduzierbar ermitteln kann.

■ Chromatogramme eignen sich i.d.R. nicht zum Vergleich von Proben zwischen verschiedenen Labors, Molmassenverteilungen jedoch schon.

■ Ein einfaches Experiment zeigt, ob das verwendete Datensystem richtige Molmassenverteilungen bestimmt oder nur umskalierte Chromatogramme.

InfoClick

190824

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

In der nächsten Ausgabe wird die richtige Wahl einer Basislinie und ihr Einfluss auf GPC-Ergebnisse diskutiert.