

Bestimmung des Detektorversatzes

DR. MARTINA ADLER, PSS

Problemstellung

In der GPC werden für bestimmte Fragestellungen häufig mehrere Detektoren eingesetzt, die in Reihe (in manchen Fällen auch parallel) geschaltet werden. Dadurch erreicht das Eluat die Detektoren zu unterschiedlichen Zeitpunkten, die gemessenen Elutionsvolumina sind unterschiedlich.

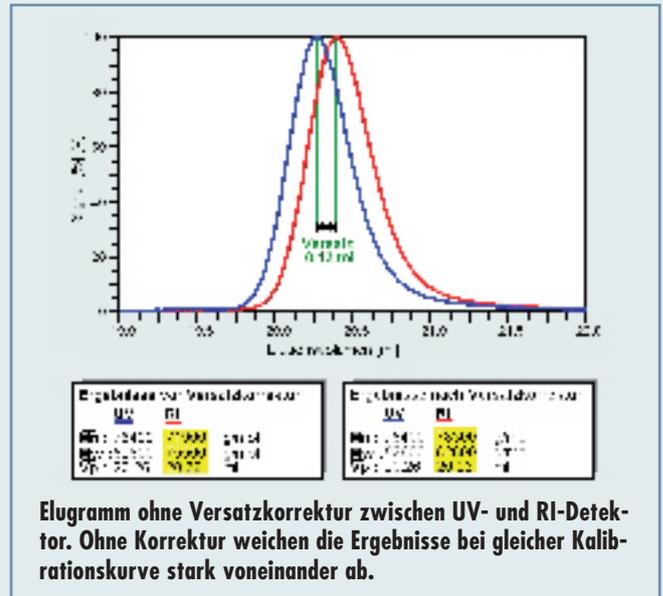
Frage

Bei Multidetektion soll eine Versatzkorrektur durchgeführt werden. Weshalb muss diese vorgenommen werden und wie wird sie durchgeführt?

Antwort

Der Detektorversatz (Interdetektorvolumen) setzt sich zusammen aus dem Zellvolumen sowie aus den verwendeten Verbindungskapillaren zwischen den Detektoren und muss aus mehreren Gründen korrigiert werden: Bei der Multidetektion mit zwei oder mehr Konzentrationsdetektoren (UV, RI oder ELSD) müsste ohne Versatzkorrektur für jeden Detektor eine eigene Kalibrationskurve erstellt werden, um richtige Ergebnisse zu erhalten (s. Abbildung). Nach einer Versatzkorrektur kann die gleiche Kalibrationskurve für alle Konzentrationsdetektoren eingesetzt werden. Ein Vergleich der Signale kann bei Copolymeren dann auch bereits Zusatzinformationen zur Homogenität der Probe liefern. Sobald die Signale der Detektoren zur Ergebnisberechnung direkt miteinander gekoppelt werden, ist es unerlässlich, den Versatz sehr genau zu bestimmen. Ist dies nicht der Fall, werden falsche Wertepaare miteinander kombiniert, sodass falsche Ergebnisse erhalten werden.

Die genaue Bestimmung des Versatzes ist beispielsweise bei der Copolymer- oder Endgruppenanalytik (z.B. für Heparine) extrem wichtig, die UV- mit RI-Detektion kombiniert. Bei der Multidetektion mit molmassensensitiven Detektoren (Viskosimeter, Lichtstreuendetektor) gilt das ebenso. Ohne Versatzkorrektur werden falsche Molmassen (Lichtstreuung) und falsche Viskositäten (Viskosimeter) im Streifen bestimmt. Die Molmassenverteilung kann somit nicht richtig bestimmt werden. Die Bestimmung des Detektorversatzes erfolgt durch eine Testmessung mit einem eng verteilten Standard, der in allen Detektoren gut bestimmt werden kann. Bei der Kombination von UV- und RI-Detektion (in THF) reicht z.B. auch das häufig als interner Standard verwendete BHT oder Toluol aus. Die Maxima beider Peaks werden ermittelt und die Volumendifferenz als Detektorversatz eingesetzt. GPC/SEC-Softwarepakete erlauben es, diesen Versatz direkt in die Methodenparameter einzutragen. Werden mehr als zwei Detektoren verwendet, sollte jeweils der Versatz relativ zum ersten Detektorsignal bestimmt werden.



Eluogramm ohne Versatzkorrektur zwischen UV- und RI-Detektor. Ohne Korrektur weichen die Ergebnisse bei gleicher Kalibrationskurve stark voneinander ab.

Bei der Viskositäts- und Lichtstreuendetektion reicht es in der Regel nicht aus, nur die Peakmaxima zu überlagern. Hier sollte zusätzlich für die Viskosimetrie ein breit verteilter Standard mit bekannten Mark-Houwink-Koeffizienten, gemessen werden. Der Versatz der Viskositätssignale wird dann relativ zu den Konzentrationssignalen so lange angepasst, bis der korrekte Wert für Mark-Houwink α erzielt wird. Bei der Lichtstreuung sollte der Verlauf der gemessenen Molmasse zum Elutionsvolumen kontrolliert werden. Hier kann durch Überlagerung von Daten mit unterschiedlichem Versatz der richtige Wert genau bestimmt werden.

Fazit

- Bei der kombinierten Auswertung verschiedener Detektoren muss immer eine Versatzkorrektur erfolgen.
- Der Versatz in UV/RI-Systemen wird durch die Bestimmung der Peakmaxima eng verteilter Proben ermittelt.
- Für Systeme mit Viskositätsdetektoren kann durch eine breit verteilte Probe der Versatz genau bestimmt werden.

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

Die nächste Ausgabe beschäftigt sich damit, wie Additive in komplexen Werkstoffen bestimmt werden können.

laborpraxis.de

InfoClick
317527