

GPC Tipps & Tricks, Folge 72

Welche Bedeutung hat die Partikelgröße?

PROF. DR. THORSTEN HOFE, PSS

PROBLEMSTELLUNG

In der HPLC zeigte der Trend der letzten Jahre eindeutig in Richtung kleinerer Partikel (<2µm) in den Trennsäulen. In der GPC, insbesondere bei der Analyse höhermolekularer Polymere kann die Partikelgröße jedoch nicht beliebig verkleinert werden. Auch das Mischen von Säulen mit unterschiedlicher Partikelgröße ist nicht zu empfehlen.

FRAGE

Wieso kann in der GPC die Partikelgröße nicht beliebig verkleinert werden und was sind die Vorteile bzw. Nachteile von großen und kleinen Partikeln in der Trennsäule?

ANTWORT

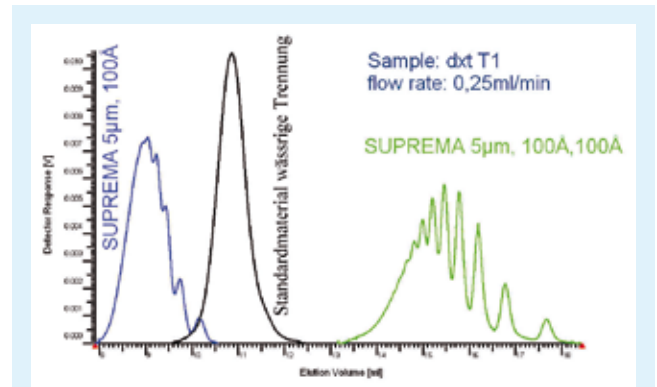
Grundsätzlich ist es von Vorteil, die Partikelgröße möglichst klein zu gestalten. Kleine Partikel des Trägermaterials führen zu größeren Packungsdichten (d.h. auch mehr zugängliche Oberfläche für die Trennung) der GPC-Säulen. Diese dichten Packungen haben dann auch deutlich weniger Zwischenkornvolumen (Raum zwischen den Partikeln). Das verbesserte Zwischenkornvolumen verkürzt die Diffusionsstrecke der Polymere aus der mobilen Phase in die Poren der Partikel, da die Entfernungen zwischen Pore und Polymer in mobiler Phase geringer sind. Die optimierten Diffusionswege führen zu schmalere Peaks im Chromatogramm. Eine geringere Bandenverbreiterung ist eine Folge des „Down sizing“ der Partikel. All diese Effekte machen sich positiv auf die GPC bemerkbar und die Auflösung wird letztlich deutlich verbessert.

In der GPC gibt es eine scheinbare Grenze der Partikelgröße nach unten: Die kleinsten Partikel sind ca. 3 µm im Durchmesser. Das „Down sizing“ der Partikelgröße birgt aber auch Risiken für die Polymeranalytik, insbesondere wenn die untersuchten Polymere groß sind, d.h. wenn die Molmassen größer werden.

Nimmt die Partikelgröße immer weiter ab, so nimmt auch, wie oben beschrieben, das Zwischenkornvolumen zwischen den Partikeln ab. Dieses beträgt rund 1/6 des Partikeldurchmessers, für einen 3 µm Partikel also rund 500 nm und das Polymer 1/3 = 170 nm. Um eine „stressfreie“ Chromatographie für die Polymere zu gewährleisten, sollte das Zwischenkornvolumen ca. dreimal größer als das hydrodynamische Volumen der Polymere sein.

Polymere mit Molmassen zwischen 100 000 g/mol und 10 000 000 g/mol können durchaus einen Trägheitsradius im Bereich von 10 bis 200 nm haben. Eine Gegenüberstellung der Dimensionen des Zwischenkornvolumens und des Trägheitsradius der Polymere zeigt, dass Polymere ab einer bestimmten Molmasse in die Dimension des Zwischenkornvolumens kommen.

Wenn dies eintritt, können Scherkräfte (physikalische Wechselwirkungen wie z.B. Reibung der Polymerketten mit den Partikeln) zur Zerstörung der Polymerketten führen. Dieser Scherabbau wird u.a. dadurch verhindert, dass höhermolekulare Po-



1 Einfluss der Partikelgröße bei einem niedermolekularen Dextran; Mit einer 5-µm-Säule erhält man eine deutlich bessere Auflösung gegenüber einer 10-µm-Säule. Eine weitere Verbesserung erhält man mit zwei Säulen (grüne Kurve).

lymere in GPC-Säulen mit größeren Partikeln vermessen werden. Große Partikel haben größere Zwischenkornvolumina, vermindern den Gegendruck, verhindern so die Scherung der Polymere und sorgen für eine schonende Chromatographie. Immer wenn die Polymere sehr groß oder der Säulengegendruck sehr hoch ist, sollte die Partikelgröße zu größeren Partikeln variiert werden, um den Scherstress auf die Polymere zu verkleinern.

Der Gegendruck einer Säule hängt auch von der Viskosität des verwendeten Lösungsmittels ab. Eine SDV-5µm-Säule in THF hat einen Gegendruck von 25 bis 35 bar, in DMAc von 50 bis 70 bar. Die beiden Lösungsmittel unterscheiden sich um einen Faktor fünf in ihrer Viskosität.

Deshalb gilt auch der Ratschlag, bei hochviskosen Lösungsmitteln den Gegendruck der GPC-Säulen durch größere Partikel herabzusetzen. Hohe Viskosität (eingeschränkter Massentransport) und große Partikel (längere Diffusionswege) führen aber zu schlechteren chromatographischen Bedingungen.

FAZIT

- Kleine Partikel ergeben eine bessere Auflösung und höhere Bodenzahlen.
- Säulen mit kleinen Partikeln sind vor allem in der Oligomeranalytik von Vorteil.
- Kleine Partikel führen zu höherem Gegendruck und ggf. zu Scherabbau.
- Bei großen Molmassen sollten Säulen mit großen Partikeln (10 µm oder größer) eingesetzt werden.

Alle bisher erschienenen Tipps & Tricks finden Sie online unter www.laborpraxis.de/tippsandtricks. In der nächsten Ausgabe geht es um den Einfluss der Porosität.