

GPC Tipps & Tricks, Folge 68

Wahre Molmassen für Oligomere

DR. DANIELA HELD, PSS

PROBLEMSTELLUNG

GPC/SEC ist eine Relativmethode. Stehen keine chemisch einheitlichen Kalibrierstandards zur Verfügung, dann erhält man nur relative Molmassen bezogen auf die verwendeten Kalibrationsstandards. In vielen Fällen reicht das aus, in einigen Fällen z.B. auch für REACH-Analytik sollten aber Methoden verwendet werden, die wahre Molmassen bestimmen können.

FRAGE

Welche Methoden stehen zur Verfügung, wenn für niedermolekulare Proben wahre Molmassen bestimmt werden müssen?

ANTWORT

Für hochmolekulare Proben bzw. Proben mit ausreichend hohem dn/dc steht mit der GPC/SEC-Lichtstreuung eine gute Methode zur Verfügung, um wahre Molmassen zu bestimmen. Lichtstreuendetektoren gehören zu den molmassensensitiven Detektoren, bei denen die Signalintensität von der Molmasse abhängt. Je höher die Molmasse (bei gleicher injizierter Masse und gleichem dn/dc), desto höher die Signalintensität. Für Oligomere ist dieser Ansatz schwierig, da die Signalintensität oft nicht ausreichend ist – selbst dann, wenn für die GPC/SEC unübliche, sehr hohe Konzentrationen verwendet werden.

Um Oligomere korrekt zu charakterisieren werden deshalb oft andere Methoden verwendet. Neben der Fraktionierung mittels einer (semi-)präparativen GPC/SEC und der anschließenden zusätzlichen Off-line-Charakterisierung der einzelnen Fraktionen können auch On-line-Methoden verwendet werden. Die Kombination einer GPC/SEC mit einem Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometer (ESI-MS) hat in den letzten Jahren durch die Entwicklung geeigneter Spektrometer zunehmend an Bedeutung gewonnen. Gegenüber anderen spektrometrischen Verfahren hat ESI-MS den Vorteil, dass Mehrfachladungen auftreten können, die den zugänglichen Molmassenbereich deutlich erweitern. In Kombination mit GPC/SEC ist die Molmassenbestimmung mit einem ESI-MS-Spektrometer bis hin zu 20000 Da möglich.

Bei einer GPC/SEC-ESI-MS-Kopplung werden ein oder mehrere konzentrationsabhängige Detektoren (UV, RI, ELSD) parallel zu einem ESI-MS verwendet. Wichtig ist dabei, das für beide Zweige optimale Split-Verhältnis zu wählen. Auf diese Weise erhält man zu jeder chromatographischen Fraktion ein Massenspektrum. Im Gegensatz zu ESI-MS-Direktinfusions-Messungen ist

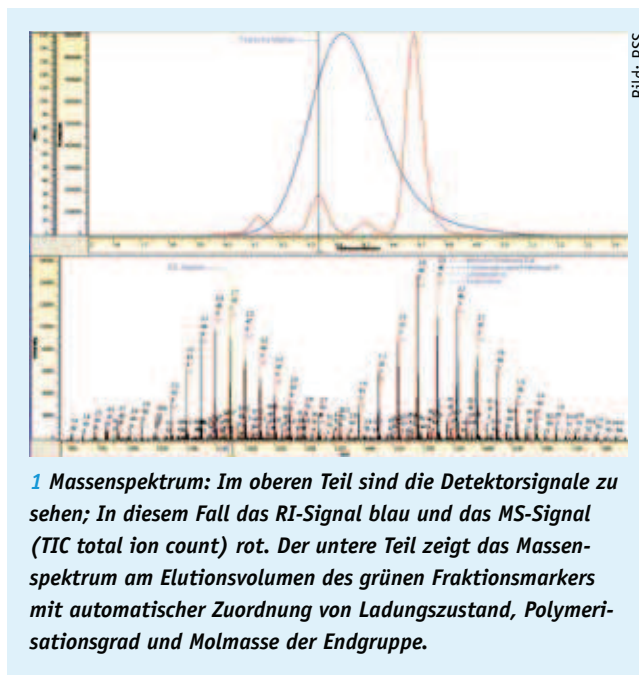


Bild: PSS

1 Massenspektrum: Im oberen Teil sind die Detektorsignale zu sehen; In diesem Fall das RI-Signal blau und das MS-Signal (TIC total ion count) rot. Der untere Teil zeigt das Massenspektrum am Elutionsvolumen des grünen Fraktionsmarkers mit automatischer Zuordnung von Ladungszustand, Polymerisationsgrad und Molmasse der Endgruppe.

durch die Kombination mit dem Konzentrationsdetektor eine Quantifizierung möglich. Geeignet ist dieses Verfahren für GPC/SEC-Messungen in THF, Chloroform und vielen anderen Lösungsmitteln. Ist die GPC/SEC-Trennung nur mit Salz-Zusatz möglich, muss eventuell eine Methodenanpassung vorgenommen werden. Wie bei der Verwendung eines ELS-Detektors müssen auch hier verdampfbare Salze eingesetzt werden.

FAZIT

- GPC/SEC-ESI-MS ist eine gute Ergänzung zur GPC/SEC-Lichtstreuung für den niedermolekularen Molmassenbereich.
- Durch die Kopplung können mit der ESI-MS höhere Molmassen gemessen werden, zudem ist eine Quantifizierung möglich.
- Für GPC/SEC-Methoden, die Salz-Zusatz verlangen, ist eine Methodenanpassung mit verdampfbaren Salzen notwendig.

Alle bisher erschienenen Tipps & Tricks finden Sie online unter www.laborpraxis.de/tippsandtricks. In der nächsten Ausgabe geht es um die Bestimmung der Bodenzahl.



HIGH END OPTICAL FILTERS
for fluorescence microscopy

ASK FOR DEMOS!

AHF ANALYSENTECHNIK

www.ahf.de :: info@ahf.de