

Falsche Molmassen aus der Lichtstreuung?

DR. DANIELA HELD, PSS

Problemstellung

Auch die Absolutmethode Lichtstreuung oder Triple-Detektion liefert im Labor immer wieder falsche oder nicht reproduzierbare Ergebnisse, und die Molmassen stimmen nicht.

Frage

Was beeinflusst die Ergebnisse? Gibt es Proben, die sich nicht mittels Lichtstreuung/Triple-Detektion untersuchen lassen? Wie können falsche Molmassen vermieden werden?

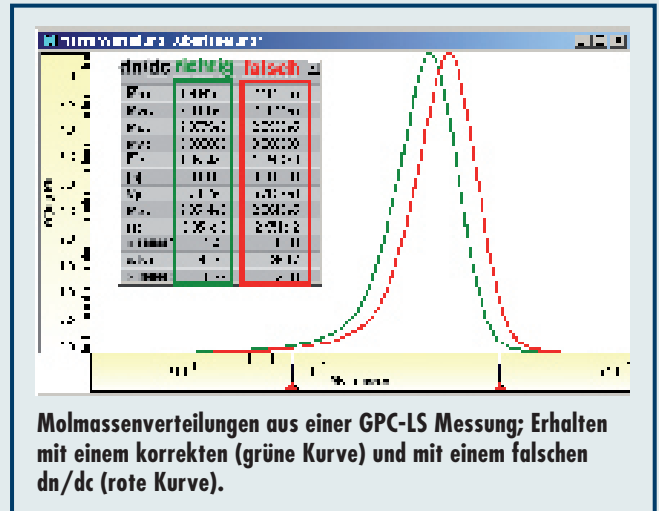
Antwort

Zunächst muss klar sein, dass auch eine Absolutmethode wie die Lichtstreuung nach einer sauberen Methodenentwicklung und nach richtigen Auswerteparametern verlangt. Absolutmethode heißt nur, dass die Messgröße direkt von der zu bestimmenden Größe abhängt. So hängt bei der GPC/SEC-LS die Signalintensität des Lichtstreuendetektors direkt von der Molmasse ab. Um zum richtigen Ergebnis zu kommen, braucht man trotzdem geeignete Proben, Probeninformationen und korrekte Auswerteparameter.

Für alle LS/Triple-Messungen ist die Kenntnis des richtigen Brechungsindexinkrements dn/dc absolut notwendig. Ein Fehler im dn/dc geht direkt in die Molmassenbestimmung ein. Die Abbildung zeigt Molmassenverteilungen aus einer GPC-LS-Messung – erhalten mit einem korrekten dn/dc (grüne Kurve) und mit einem falschen (fünf Prozent zu niedrigen) dn/dc (zweite Auswertung derselben Probe, rote Kurve). Die Überlagerung der Kurven und die Molmassenmittelwerte zeigen, wie drastisch die Auswirkung eines falschen dn/dc auf alle Ergebnisse ist. Im Umkehrschluss bedeutet das:

- Ist das dn/dc nicht über die gesamte Probe konstant (häufig bei Copolymeren) ist die LS/Triple-Detektion nicht die richtige Methode zur Molmassenbestimmung. Andere Methoden wie LAC/Polymer-HPLC, zweidimensionale Chromatographie und Copolymeranalytik mit Dualdetektion sind vorzuziehen.
- Ist das dn/dc einer Probe konstant, aber nicht bekannt, muss es genau bestimmt werden. Dazu stehen dn/dc -Geräte zur Verfügung. Ist nur wenig Probenmaterial vorhanden, kann die Messung auch online mit der GPC/SEC-LS-Messung durchgeführt werden. Dieses Verfahren ist aber weniger genau.

Ebenfalls falsche Molmassen aus der Lichtstreuung erhält man für alle absorbierenden oder fluoreszierenden Lösungen (farbig) sowie in Mischlösungsmitteln. Ist die der Lichtstreuung vorgeschaltete GPC/SEC-Trennung nicht effektiv oder erfolgt keine saubere Trennung ohne Wechselwirkung mit dem Säulenmaterial, ist die bestimmte Molmassenverteilung ebenfalls falsch. Erhält man trotz eines richtigen dn/dc -Wertes falsche



Molmassenverteilungen aus einer GPC-LS Messung; Erhalten mit einem korrekten (grüne Kurve) und mit einem falschen dn/dc (rote Kurve).

Molmassen, sollte man alle weiteren Auswerteparameter beurteilen. Dazu gehören:

- die Probenkonzentration,
- der Detektorversatz,
- die Gerätekonstanten für den Konzentrationsdetektor und den Lichtstreuendetektor,
- im Fall der Mehrwinkellichtstreuung die Normalisierung und im Fall der Triple-Detektion der DPT-Sense.

In der Praxis hat sich bewährt, bei jeder Sequenz mindestens eine Validierprobe (z.B. ein zertifiziertes Referenzmaterial) mit zu vermessen. Erhält man für diese Probe die richtigen Molmassen, dann sind die oben aufgeführten Messparameter mit relativ hoher Sicherheit weiterhin korrekt.

Fazit

■ Auch die Absolutmethode Lichtstreuung und die Triple-Detektion kann falsche Molmassen liefern, wenn das falsche dn/dc verwendet wird.

- Wichtige Auswerteparameter sind auch die Probenkonzentration sowie Geräte-/Detektorkonstanten.
- Gekoppelte Methoden verlangen zur Bestimmung der Molmassenverteilung eine sauber entwickelte GPC/SEC Methode.
- Copolymere, farbige Lösungen und Mischlösungsmittel sind a priori nicht geeignet.

+49 (0) 61 31 / 9 62 39 - 11

Titel der nächsten Ausgabe: „Wie breit ist eigentlich breit?“

laborpraxis.de

InfoClick
303699