

GPC Tipps & Tricks, Folge 70

Wie erkennt man Adsorption in der GPC?

PROF. DR. THORSTEN HOFE, PSS

PROBLEMSTELLUNG

Die GPC/SEC basiert auf einem wechselwirkungsfreien Trennmechanismus. Nur so ist sicher gestellt, dass die Proben nach molekularer Größe separiert und charakterisiert werden können.

Wechselwirkungsphänomene (WW) wie Adsorption führen zu einem veränderten Elutionsverhalten und somit zu falschen Molmassen oder Molmassenverteilungen.

FRAGE

Wie kann vom Anwender erkannt werden, ob die Elugramme bzw. Molmassenergebnisse durch Adsorption oder andere Wechselwirkungen zwischen Polymer und Trägermaterial beeinflusst wurden?

ANTWORT

Die Voraussetzungen für eine wechselwirkungsfreie Chromatographie ist ein perfekt ausbalanciertes System hinsichtlich der Polarität von Probe, Lösungsmittel und Trägermaterial. Dieses kann sehr schön in einer Dreiecksbeziehung, auch magisches Dreieck genannt, dargestellt werden (siehe Tipps & Tricks Folge 1). Ist diese Balance gestört, können WW zwischen Trägermaterial und Polymer, aber auch zwischen den Polymeren untereinander auftreten. Grundsätzlich unterscheidet man zwei Klassen: hydrophobe und hydrophile Wechselwirkungen. Darüber hinaus können WW entweder attraktiv (anziehend) oder repulsiv (abstoßend) sein.

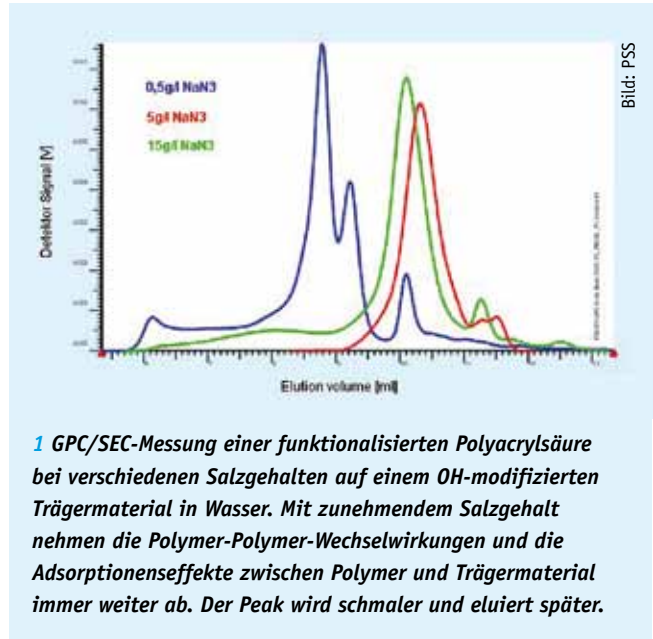
Derartige hydrophobe oder hydrophile attraktive WW sind auch die Ursache für die Adsorptionsphänomene in der GPC und führen zu veränderten Peakformen und zu veränderter Peaklage des Elugramms.

Wechselwirkungen zwischen Trägermaterial und Polymer:

Liegen attraktive adsorptive WW zwischen Polymer und Trägermaterial vor, eluieren die Polymere verspätet, da diese teilweise von der Matrix adsorbiert und somit retardiert werden. Elugramme können durch Schultern oder Tailing ausgezeichnet sein, die Peakbreite kann deutlich zunehmen. Die gefundenen Molmassenverteilungen sind sehr breit und die Molmassenmittelwerte niedriger als erwartet.

Im ungünstigsten Fall, wenn die WW zwischen Monomerwiederholeinheit und Trägermatrix stattfinden (starke WW, die über die große Zahl der Monomereinheiten ausgebildet werden), kann es aufgrund der nicht linearen Adsorptionsisotherme für Polymere auch zur vollständigen Absorption des Polymers auf der Oberfläche des Matrix kommen.

Adsorptions-Phänomene können entweder durch echte Ladungen auf dem Polymer, aber auch durch Wasserstoff-Brückenbindungen (SH, OH, NH), π - π -Wechselwirkungen oder „van der Waals Kräfte“ (Dipol-Dipol-Wechselwirkungen) hervorgerufen werden.



1 GPC/SEC-Messung einer funktionalisierten Polyacrylsäure bei verschiedenen Salzgehalten auf einem OH-modifizierten Trägermaterial in Wasser. Mit zunehmendem Salzgehalt nehmen die Polymer-Polymer-Wechselwirkungen und die Adsorptionseffekte zwischen Polymer und Trägermaterial immer weiter ab. Der Peak wird schmaler und eluiert später.

Repulsive Wechselwirkungen zwischen Polymer und Matrix und Polymer-Polymer: Wechselwirkungen führen im Gegensatz zu adsorptiven Wechselwirkungen zu kleineren Elutionszeiten und somit oft zu apparent großen Molmassen. Polymer-Polymer Wechselwirkungen können zu supramolekularer Strukturen und somit kleinen Elutionsvolumen also apparent großen Molmassen führen.

Durch die Modifizierung des Lösungsmittels werden die WW unterbunden. Der Zusatz im Lösungsmittel richtet sich nach der Art der Probe und der Art der Wechselwirkung. Zur Minimierung oder Restriktion dieser WW kann dem Lösungsmittel entweder ein Salz (hydrophile WW), ein organischer Modifier (hydrophobe WW), ein Puffersystem, eine organische Säure (pH abhängige hydrophile Produkteigenschaften) oder ein Amin zugesetzt werden. In Wasser können Salze wie NaCl, NaNO₃, NaN₃, Phosphatpuffer oder ähnliche und in organischen Lösungsmittel (DMF, DMAc oder DMSO) LiCl bzw. LiBr eingesetzt werden.

FAZIT

Adsorption führt zu verzögerter Elution und somit zu breiten und verschmierten Peaks; auch die Wiederfindungsrate kann abnehmen; Adsorption unterbindet die Elution vollständig.

Alle bisher erschienenen Tipps & Tricks finden Sie online unter www.laborpraxis.de/tippsandtricks. In der nächsten Ausgabe geht es um die Haltbarkeit von Polymeren und Polymerlösungen.