

GPC Tipps & Tricks

Wie bestimmt man das dn/dc?

DR. DANIELA HELD, PSS

PROBLEMSTELLUNG

Auch Absolutmethoden wie die Lichtstreuung können nicht ohne Eingabe wichtiger System- und Probenparameter ausgewertet werden. Der wichtigste probenabhängige Parameter in der Lichtstreuung ist das Brechungsindexinkrement, dn/dc, ohne dessen Kenntnis keine wahren Molmassen bestimmt werden können.

FRAGE

Welche Möglichkeiten gibt es, das dn/dc für eigene Proben zu bestimmen?

ANTWORT

Für die dn/dc-Bestimmung gibt es die unterschiedlichsten Möglichkeiten, die sich in Genauigkeit, Zeit- und Kostenaufwand unterscheiden. Als einfachste Methode ist zunächst die Literaturrecherche zu nennen. Eine gute Quelle für dn/dc-Werte ist das Polymer Handbook, das viele Daten zusammengefasst hat. Dabei ist allerdings zu beachten, dass das dn/dc von vielen experimentellen Faktoren abhängt, z.B. vom Polymertyp, Lösungsmittel, der Wellenlänge des Lasers oder der Temperatur. Natürlich findet man nicht für alle eigenen Systeme geeignete Werte. Zudem sollte man die angegebene Literaturstelle natürlich immer kritisch hinterfragen und die Genauigkeit der dn/dc-Bestimmung zumindest kontrollieren.

Eine weitere einfache Methode zur Bestimmung des dn/dc ergibt sich direkt bei der GPC/SEC-Lichtstreuungsmessung. Arbeitet man mit einem kalibrierten RI-Detektor, so besteht die Möglichkeit, das dn/dc entweder aus einer Einzelmessung direkt online oder mithilfe einer Konzentrationsreihe zu bestimmen. Dabei ist die Methode über die Konzentrationsreihe natürlich genauer als die Methode, bei der aus einer einzigen Messung der Wert bestimmt wird. Für die Konzentrationsreihe benötigt man jedoch auch mehr Probenvolumen und Zeit. Für beide Methoden gilt bezüglich der Anwendbarkeit:

Der RI-Detektor (der idealerweise bei derselben Wellenlänge arbeitet wie der Lichtstreuendetektor) ist vorher mithilfe einer Probe mit bekanntem dn/dc sorgfältig kalibriert worden (z.B. in THF mit Polystyrol, in wässrigen Systemen mit Pullulan), und die Konzentration (injizierte Masse) wird im chromatographi-

schen System nicht verändert. Das heißt u.a. das Injektionssystem arbeitet genau und reproduzierbar und es bleiben keine Probenbestandteile in Filtern oder auf der Säule zurück. Aufgrund des geringen Aufwands und Probenverbrauchs hat sich die Methode der Einzelpunktbestimmung des dn/dc durchgesetzt.

Bei der genauesten Methode zur Bestimmung des dn/dc werden spezielle dn/dc-Messgeräte eingesetzt. Hier arbeitet man wiederum mit einer Konzentrationsreihe, hat aber den entscheidenden Vorteil, dass das chromatographische System keinen Einfluss auf die am Detektor ankommende Probenkonzentration hat. Damit können sehr genaue dn/dc-Werte bestimmt werden, die sich zudem auch eignen, um nach der GPC/SEC-Messung eine Massenbilanz aufzustellen. Als Nachteil dieser Methode ist nur der höhere Zeit- und Kostenfaktor zu nennen. Gute Geräte erlauben hier auch Messungen mit sehr wenig Probensubstanz.

Generell gilt für alle bekannten Methoden zur dn/dc-Bestimmung noch die folgende Problematik: Das dn/dc hängt natürlich ab von der Probenchemie. Arbeitet man mit Copolymeren, bei denen sich die Zusammensetzung mit der Molmasse stark ändern kann (also mit Ausnahme von engverteilten Blockcopolymeren fast alle), dann erhält man in allen oben diskutierten Fällen nur Mittelwerte des dn/dc und nicht die für die GPC/SEC-Lichtstreuungsauswertung eigentlich benötigte streifenweise Information des dn/dc. Hier sollte man überlegen, ob nicht besser andere Methoden als die GPC/SEC-Lichtstreuung zum Einsatz kommen.

FAZIT

- Zur Bestimmung des dn/dc eignen sich neben der Literaturrecherche Einzelmessungen oder Konzentrationsreihen im GPC/SEC-Lichtstreusystem.
- Messungen bei denen Konzentrationsreihen verwendet werden sind genauer, benötigen aber mehr Probe und Zeit.
- Für genaue Messungen ohne Einfluss des chromatographischen Systems stehen spezielle dn/dc-Messgeräte zur Verfügung.

Alle bisher erschienenen Tipps & Tricks finden Sie online unter www.laborpraxis.de/tipsandtricks. In der nächsten Ausgabe geht es um unterschiedliche Chromatogramme bei unterschiedlichen Säulen.