

UZ-Sedimentationsgeschwindigkeitsexperiment

Ziel des Experiments

Das Ziel eines Sedimentationsgeschwindigkeitsexperiments ist die Bestimmung der Sedimentationskonstanten s . Diese ist bei gegebener Molmasse, Dichte und Gestalt noch abhängig von Druck, Temperatur und Lösemittel. Daher wird das Experiment entweder bei vereinbarten Bedingungen durchgeführt, oder der gemessene Sedimentationskoeffizient wird auf diese Bedingungen korrigiert.

Durchführung des Experiments

Es wird ein *hohes* Zentrifugalfeld angelegt, so daß gelöste bzw. dispergierte Partikel zügig sedimentieren. In wählbaren Zeitintervallen wird die Konzentrationsverteilung über den Zellradius r (dieser ist keine feste Größe, sondern eine Variable, die den Abstand von der Rotationsachse angibt) mit optischen Methoden registriert. Abb. 1 zeigt in festem Zeitabstand aufgenommene Scans einer sedimentierenden Spezies.

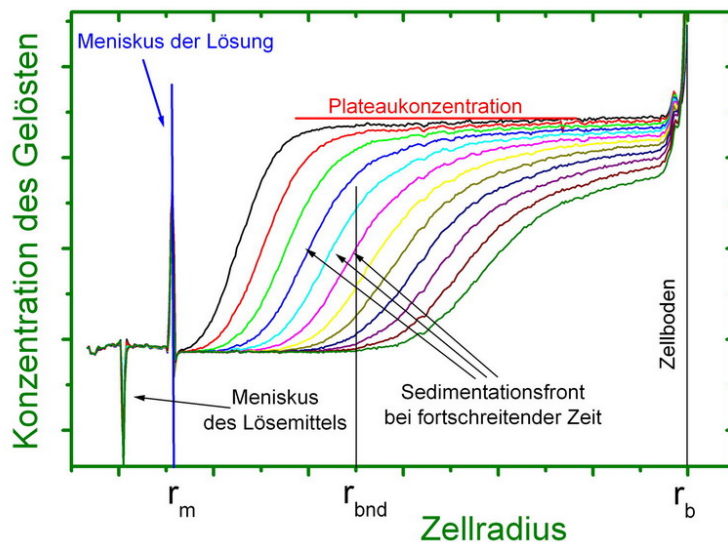


Abbildung 1: Zeitabhängige Bewegung der Sedimentationsfront bei einem Geschwindigkeitsexperiment. In einer Doppelsektorzelle wurde die Absorption der Probe gegen reines Lösemittel gemessen.

Der erste Scan zeigt die Sedimentationsfront noch in der Nähe des Meniskus, dessen Zellradius mit r_m angegeben wird. Mit Fortschreiten der Sedimentation bewegt sich die Sedimentationsfront zum Zellboden hin, an dem sich das sedimentierte Material in einer dünnen Schicht sammelt. Der Radius, an dem sich der Zellboden befindet, wird mit r_b bezeichnet.

Mathematische Beschreibung

Die Wendestelle der Sedimentationsfront r_{bnd} („boundary“) stellt eine gute Näherung für ihr (exakterweise anzusetzendes) zweites Moment dar. Die zeitliche Änderung von r_{bnd} , also die Wanderungsgeschwindigkeit u der Sedimentationsfront, steht in Beziehung zum Sedimentationskoeffizienten s :

$$u = \frac{dr_{bnd}}{dt} ; \quad s = \frac{u}{\omega^2 r} \quad (1)$$

Die Integration von Gl. (1) ergibt:

$$\ln \frac{r_{bnd}}{r_m} = s \int \omega^2 dt \quad (2)$$

$\int \omega^2 dt$ wird als Laufzeitintegral bezeichnet und ist ein Maß für die Zentrifugalbeschleunigung, der das Teilchen bis zum Zeitpunkt t insgesamt ausgesetzt war. Die logarithmische Auftragung des Verhältnisses r_{bnd}/r_m über dem Laufzeitintegral ergibt also eine Gerade mit der Steigung s . In Abb. 2 wurde

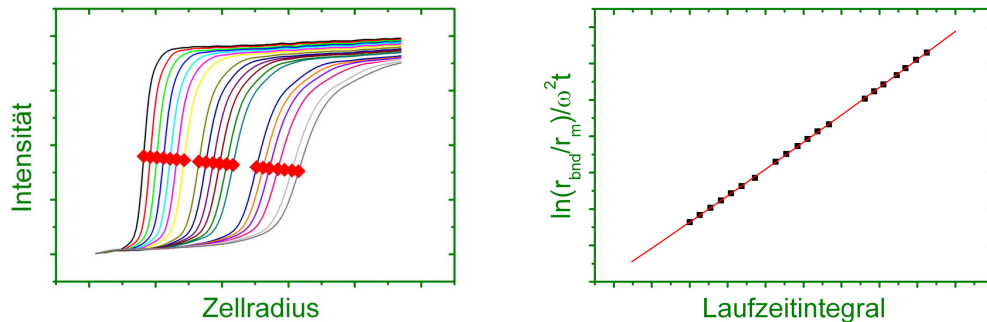


Abbildung 2: Auswertung der zeitabhängigen Bewegung der Sedimentationsfront nach Gl. (2).

aus den Konzentrationsprofilen die steilste Stelle, also die Mitte der Verteilung für die einzelnen Scans ermittelt. Die entsprechenden Zellradien wurden nach Gl. (2) über das Laufzeitintegral aufgetragen. Die Steigung ergibt s .

Konzentrationsabhängigkeit von s

In vielen Systemen ist der Sedimentationskoeffizient konzentrationsabhängig. Üblicherweise wird er über eine *reziproke* Auftragung auf unendliche Verdünnung extrapoliert:

$$\frac{1}{s} = \frac{1}{s_0} + \frac{1}{s_0} k_s c_2 \quad (3)$$

Darin ist s_0 der auf unendliche Verdünnung korrigierte Sedimentationskoeffizient und c_2 die Konzentration des Gelösten. k_s ist ein Maß für die Konzentrationsabhängigkeit von s . Abb. 3 zeigt eine Extrapolation anhand einer Konzentrationsreihe aus sechs Verdünnungen.

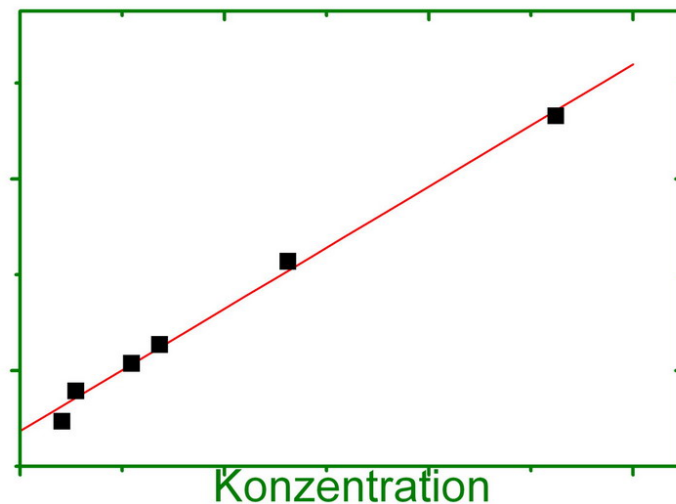


Abbildung 3: Reziproke Extrapolation von s auf unendliche Verdünnung.

Sedimentationskoeffizientenverteilungen

Anstelle von r_{bnd} kann auch die gesamte x-Achse in Abb. 1 über alle Zellradien r in den s -Raum umgerechnet werden. Dabei wird eine Sedimentationskoeffizientenverteilung erhalten. Auf diese Weise wird die Fähigkeit der Ultrazentrifuge, dispersiv zu messen, besser genutzt als bei der Auswertung eines Mittelwerts. In Abb. 4 ist dargestellt, wie auf diese Weise eine Sedimentationskoeffizientenverteilung erhalten wird. Bei Auswertung mehrerer Konzentrationsprofile, die zu verschiedenen Zeiten aufgenommen wurden (z. B. der Scans aus Abb. 2 links), sollten die ausgewerteten Verteilungen

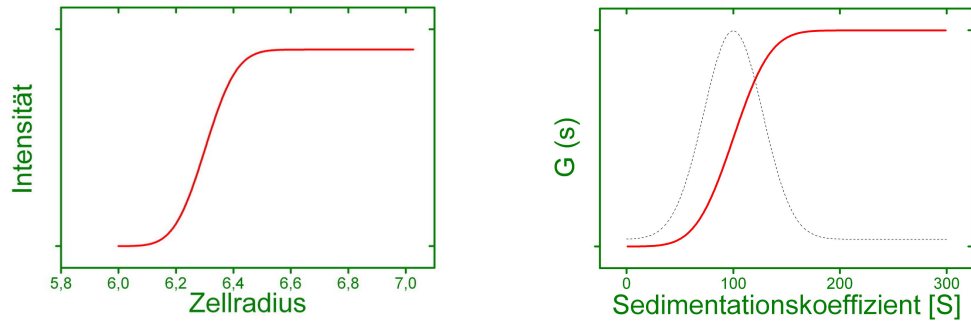


Abbildung 4: Die Auswertung des gesamten Konzentrationsprofils liefert eine Sedimentationskoeffizientenverteilung (hier zusätzlich in der differentiellen Form dargestellt).

übereinanderfallen. Ist dies nicht der Fall, so liegen weitere Prozesse vor (Diffusion, Aggregation, chemische Umsetzung), die auf diese Weise zugänglich werden.

Radiale Verdünnung

Zur Vermeidung von Konvektionen sind die Meßzellen sektorförmig gestaltet. Deshalb tritt mit fortschreitender Sedimentation eine sogenannte *radiale Verdünnung* auf, die sich in Abb. 1 durch die zeitlich abnehmende Plateaukonzentration zeigt. Unter Kenntnis von r_{bnd} für den jeweiligen Scan wird dieser nach

$$c_2 = c_{02} \cdot \left(\frac{r_{bnd}}{r_m} \right)^2 \quad (4)$$

korrigiert, wobei c_2 unter bestimmten Voraussetzungen der registrierten Intensität direkt proportional ist. c_{02} ist die Ausgangskonzentration des Gelösten. Anstelle der s -Verteilung ist auch die Funktion $g(s)$ gebräuchlich, welche eine Korrektur auf radiale Verdünnung bereits enthält und zusätzlich die Konzentration normiert:

$$g(s_i) = \frac{1}{c_{0i}} \cdot \frac{dc_i}{dr} \cdot \left(\frac{r_{bnd,i}}{r_m} \right)^2 \cdot r\omega^2 t \quad (5)$$

Anstelle der Beobachtung der radialen Konzentrationsänderungen nach Gl. (5) kann auch deren zeitliche Änderung ausgewertet und eine äquivalente, aber wesentlich rauschärmere $g(s)$ berechnet werden. Die integrierte Form von $g(s)$ wird mit $G(s)$ bezeichnet.

Weitere Auswertungen

Häufig ist der Sedimentationskoeffizient bereits eine geeignete Größe zur Charakterisierung des sedimentierenden Partikels. Es können jedoch auch weitere Auswertungen vorgenommen werden. In der Einführung ist beschrieben, wie unter Kenntnis der Partikeldichte sowie der Dichte und Viskosität des Lösemittels aus der Sedimentationskonstante die *Partikelgröße* berechnet werden kann. Auch hier erhält man nicht nur einen Mittelwert, sondern eine ganze *Verteilung* von Teilchengrößen (TGV = Teilchengrößenverteilung bzw. psd = particle size distribution).

Bei dieser Umrechnung muß, insbesondere bei organischen Lösemitteln, berücksichtigt werden, daß aufgrund der Kompressibilität des Lösemittels dessen Dichte nicht über den Zellradius konstant ist, sondern zum Boden hin zunimmt. Daher wird eine lokale Druckkorrektur häufig bereits in die Berechnung der $g(s)$ (Gl. 5) einbezogen.

Eine weitere Größe, die aus der Sedimentationskonstante berechnet werden kann, ist die *Molmasse* des Partikels. Der Zusammenhang ist in der Einführung beschrieben. Hierzu ist jedoch eine weitere Transportgröße in Form des Diffusionskoeffizienten erforderlich. Da sich dabei die Fehler aus der Bestimmung der beiden Transportgrößen summieren, werden Molmassen in der Regel aus Gleichgewichtsexperimenten bestimmt, die ohne Transportgrößen ausgewertet werden. Prinzipiell sind jedoch auch Molmassen aus dem Sedimentationsgeschwindigkeitsexperiment in hoher Genauigkeit zugänglich.