

Das Wichtigste über die AUZ

Zwei zentrale Eigenschaften kennzeichnen die Analytische Ultrazentrifugation (AUZ):

1. Die AUZ ist eine dispersive Meßmethode. Daher ist sie besonders zur Charakterisierung von *Gemischen* geeignet. Sie liefert prinzipiell für alle Größen nicht nur Mittelwerte, sondern *Verteilungen*. Dies können Molmassen-, Größen- oder Dichteverteilungen sein.
2. Die AUZ ist eine *Absolutmethode*. Sie erfordert keine Kalibrierung.

Die Analytische Ultrazentrifuge ist mit verschiedenen optischen Systemen ausgerüstet. Damit sind eine Vielzahl chemischer Systeme zugänglich. Wenn die zu registrierenden Partikel über eine nennenswerte Absorption im UV/VIS-Bereich verfügen, bietet sich die Verwendung der Absorptionsoptik an. Dagegen ist die RAYLEIGH-Interferenzoptik auf Brechungsindexinkremente sensitiv. Durch synchrones Betreiben beider Systeme oder Messung der Absorption bei verschiedenen Wellenlängen können verschiedene Partikelsorten simultan registriert werden.

Die kennzeichnenden Partikeleigenschaften wie Masse, Dichte oder Größe werden als *absolute Größen* erhalten. Bei mehrmodalen Gemischen ist zu beachten, daß die relative Konzentration der verschiedenen Partikelsorten dann richtig erhalten wird, wenn

- die Partikelsorten über ähnliche Extinktionskoeffizienten verfügen (Absorption),
- die Partikelsorten chemisch ähnlich sind und damit ähnliche Brechungsindexinkremente gegenüber dem Lösemittel aufweisen (Interferenz),
- die Partikelsorten keine sehr großen Größenunterschiede aufweisen (Mie-Theorie, Absorption).

Wenn diese Voraussetzungen nicht gegeben sind, erschwert sich die Auswertung der Konzentrationsverhältnisse der Partikelsorten zueinander. Dessen ungeachtet werden die *Eigenschaften der Partikelspezies* korrekt erhalten.

Aus AUZ zugängliche Größen

Die AUZ registriert die *Masse* bzw. *Dichte* von Partikeln anhand ihrer Sedimentation im Schwerfeld. Die primäre Meßgröße ist der *Sedimentationskoeffizient*, welcher angibt, wie schnell ein Partikel im normierten Schwerfeld um ein Längeneinheit sedimentiert. Der Sedimentationskoeffizient bzw. dessen Verteilung ist häufig schon ausreichend, um bestimmte Fragestellungen zum untersuchten System zu beantworten. Er wird ohne weitere Annahmen oder Interpretationen direkt aus den Meßdaten erhalten.

Darüber hinaus sind folgende Größen aus AUZ-Experimenten zugänglich:

Größe Teilchengrößenverteilungen werden aus Sedimentationskoeffizientenverteilungen direkt berechnet, wenn die Dichte der Partikel bekannt ist. Ist dies nicht der Fall, so können Teilchengrößenverteilungen anhand der Dichtevariationsmethode erhalten werden.

Dichte Teilchendichteverteilungen werden anhand der Dichtevariationsmethode oder anhand der Dichtegradientenmethode erhalten.

Masse Molmassen werden als Gewichtsmittel erhalten; der größeren Genauigkeit wegen wird i. d. R. das Sedimentationsgleichgewichtsexperiment eingesetzt. Prinzipiell können Molmassen auch aus Sedimentationsgeschwindigkeitsexperimenten berechnet werden, sofern der Diffusionskoeffizient bzw. der Partikeldurchmesser bekannt ist.

Wechselwirkung Aus Konzentrationsreihen sind Wechselwirkungsparameter wie k_s (beschreibt interpartikuläre Wechselwirkungen) oder der Zweite Osmotische Virialkoeffizient A_2 zugänglich.

Geometrie Hydrodynamische Berechnungen erlauben die Auswertung des Sedimentationsverhaltens hinsichtlich z. B. der Achsenverhältnisse nicht-globulärer Partikel.

Diffusionskoeffizienten Aus der Diffusionsverbreiterung können Diffusionskoeffizienten bestimmt werden. Hierzu sind alternative Verfahren meist besser geeignet. Es existieren jedoch u. U. Fragestellungen, für welche die Analytische Ultrazentrifugation hilfreich sein kann. Dazu gehören Deformationen von Partikeln unter dem Einfluß starker Scherfelder.

Während alternative Meßmethoden häufig auf *ein* Lösemittel beschränkt sind, gestattet die AUZ den Einsatz nahezu beliebiger Lösemittel.

Zusammenfassung der AUZ-Experimente

Die auf der AUZ durchführbaren Experimente lassen sich prinzipiell in zwei Kategorien einteilen:

Gleichgewichtsmessungen Sedimentations- und Diffusionskräfte werden ins Gleichgewicht gebracht. Es treten keine Transportgrößen auf. (Sedimentationsgleichgewicht, Dichtegradient)

dynamische Experimente Die Geschwindigkeit der Sedimentation (Sedimentationsgeschwindigkeitsexperiment) bzw. der Diffusion (*synthetic-boundary*-Experiment) wird bestimmt. Das *pseudo-synthetic-boundary*-Experiment stellt eine Kombination dieser beiden Methoden dar.

Detaillierte Beschreibungen der Meßmethoden sind von der Theorieseite dieser Website zugänglich. Im folgenden werden Kurzbeschreibungen der Basisexperimente gegeben:

Sedimentationsgeschwindigkeitsexperiment: Unter hohem Sedimentationsfeld wird die Geschwindigkeit der Sedimentation registriert. **Liefert: Sedimentationskoeffizientenverteilung** sowie mit Annahmen über die hydrodynamischen Eigenschaften **Teilchengrößenverteilung, Molmassenverteilung**

Dichtevariation: Variante des vorigen, bei der zusätzlich eine **Dichteverteilung** erhalten wird.

Sedimentationsgleichgewichtsexperiment: Unter niedrigem Sedimentationsfeld wird Sedimentation und Diffusion der Partikel ins Gleichgewicht gebracht. **Liefert: Molmasse (gewichtsgemittelt)** ohne Annahmen über die hydrodynamischen Eigenschaften.

Dichtevariation: Variante des vorigen: erfordert zur Auswertung *nicht* die Dichte der Partikel. **Liefert: Molmasse (gewichtsgemittelt), Partikeldichte.**

Dichtegradient: Unter niedrigem Sedimentationsfeld wird aus einem Lösemittelgemisch ein Dichtegradient ausgebildet. Partikel reichern sich entsprechend innerhalb des Dichteprofiles an. **Liefert: Dichteverteilung.**

synthetic-boundary-Experiment: Unter niedrigem Sedimentationsfeld wird die Sedimentation der Teilchen soweit als möglich vermieden und die Verbreiterung der Grenzschicht infolge Diffusion registriert. **Liefert: Diffusionskoeffizient.**

pseudo-synthetic-boundary-Experiment: Unter hohem Sedimentationsfeld wird die Bewegung *und* die Verbreiterung der Sedimentationsfront registriert. Die Methode stellt eine Kombination von Sedimentationsgeschwindigkeits- und *synthetic-boundary-Experiment* dar. **Liefert: Sedimentationskoeffizientenverteilung, Teilchengrößenverteilung, Diffusionskoeffizient.**

Tab. 1 gibt eine Übersicht über die vier klassischen Experimente:

Experiment	benötigte Größen	erhaltene Größen
Sedimentationsgeschwindigkeit	–	s
	\bar{v}, D	M
	\bar{v}, M	D bzw. R_h
- <i>pseudo-synthetic-boundary</i>	–	D bzw. R_h
Sedimentationsgleichgewicht	\bar{v}	M
Dichtegradient	–	\bar{v}
<i>synthetic boundary</i>	–	D

Tabelle 1: Übersicht über die UZ-Basisexperimente