

## 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 kann mit verschiedenen optischen Systemen ausgerüstet werden. Damit ist 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 Differenzen in der Brechzahl sensitiv. Durch synchrones Betreiben beider Systeme oder Messung der Absorption bei verschiedenen Wellenlängen können verschiedene Partikelsorten simultan registriert werden.<sup>1</sup>

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).

---

<sup>1</sup>Weitere gebräuchliche Detektoren basieren auf Fluoreszenz, Trübung oder dem SCHLIEREN-Effekt - letzterer Detektor wird nicht mehr gebaut. In der Entwicklung befinden sich Detektoren auf Basis des RAMAN-Effekts oder der Lichtstreuung. Mit Multiwellenlängendetektoren können Absorption oder Fluoreszenzemission in Form ganzer Spektren anstelle von einzelnen Wellenlängen registriert werden.

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 eine 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.

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

Während alternative Meßmethoden häufig in Bezug auf die verwendbaren 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, Teilchengrößenverteilung, Molmasse**

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

**Sedimentationsgleichgewichtsexperiment:** Unter niedrigem Sedimentationsfeld werden Sedimentation und Diffusion der Partikel ins Gleichgewicht gebracht.

**Liefert: Molmasse (gewichtsgemittelt).**

**Dichtevariation:** Variante des vorigen: erfordert zur Auswertung *nicht* die Dichte der Partikel.

**Liefert: Molmasse (gewichtsgemittelt), Partikeldichte.**

**Dichtegradient:** Bei hohem Sedimentationsfeld wird in der Lösung oder 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.**

Die untenstehende Tabelle gibt eine Übersicht über die vier klassischen Experimente.

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

Tabelle 1: Übersicht über die UZ-Basisexperimente