

Densimétrie en programmation de température

par Michel Conac* (*Instrulab, Z.I. La Valampe, 13220, Châteauneuf-les-Martigues.*)

Introduction

La détermination de la masse volumique des liquides ou des gaz avec une précision allant de $1 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ à $1 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$, résulte de mesures longues, délicates et fastidieuses. Jusqu'à maintenant, seule la pycnométrie permettait véritablement d'atteindre de telles précisions. Mais cette technique nécessite la consommation de volumes importants d'échantillons si l'on veut réduire l'erreur relative de la mesure et elle ne se prête pas à l'automatisation. Une méthode électronique, décrite en 1969 par Kratky (1) et sans cesse perfectionnée, concilie rapidité, précision et automatisation des mesures. Elle n'entraîne que l'utilisation de faibles volumes d'échantillon (0,1 à 0,7 cm^3) sans qu'il soit nécessaire de mesurer ces volumes.

Après avoir rappelé le principe de cette méthode, nous décrivons, parmi ses très nombreuses applications (2), celles ayant plus particulièrement trait aux mesures différentielles et aux mesures en programmation de température.

1. Principe

La masse volumique est mesurée à partir de la variation de la fréquence de résonance d'un oscillateur mécanique réalisé avec une géométrie particulière.

Cet oscillateur est constitué d'un tube en U en verre (ou en acier inox), maintenu rigidement à ses extrémités (figure 1) qui sont ouvertes.

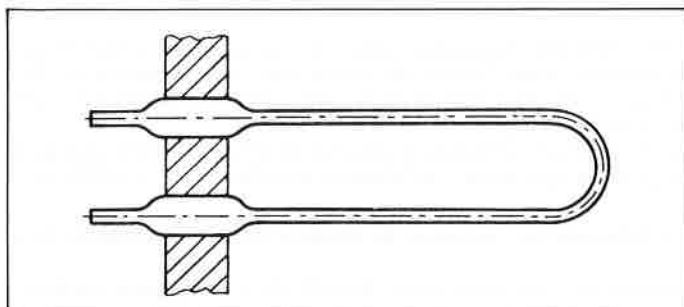


Figure 1. Tube en U formant cellule de mesure.

Soumis à une excitation électronique, ce tube vibre de façon non amortie à sa fréquence propre « f » d'où l'on déduit la période T des oscillations :

$$T = 2\pi \sqrt{\left(\frac{M_0 + V_0 \rho}{c}\right)} \quad (\text{I})$$

avec :

- M_0 : masse propre du tube entrant en vibration,
- V_0 : volume entrant en vibration,
- c : constante de rappel de l'oscillateur,
- ρ : masse volumique du fluide contenu dans l'oscillateur,

soit :

$$\rho = \frac{T^2 - B}{A} \quad (\text{II}) \quad \text{avec } A = \frac{4r^2 V_0}{c} \text{ et } B = \frac{4r^2 M_0}{c}$$

A et B : constantes d'une cellule donnée à une température constante.

Lorsque la cellule est remplie d'un liquide ou d'un gaz, la période des oscillations se modifie en fonction de la masse volumique de l'échantillon, puisque c peut être considéré comme constant et que

* Nous remercions vivement le Dr. Hans Stabinger qui a rendu possible la rédaction de cet article en nous fournissant de nombreux résultats sur les cristaux liquides et qui nous a assisté de ses conseils bienveillants.

V_0 et M_0 sont également maintenus constants en thermostatant l'appareil.

Ce volume V_0 est, en effet, celui entrant en vibration et est défini par les positions nodales précises à proximité immédiate des points de fixation de l'oscillateur (figure 2).

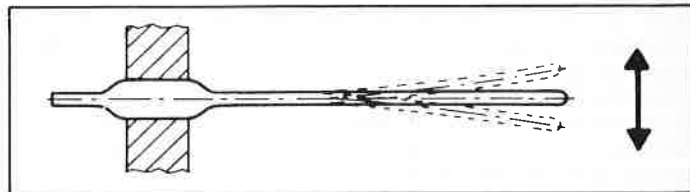


Figure 2. La cellule vibre perpendiculairement à son plan moyen.

La mesure précise de la fréquence de vibration, et donc de la période T , est obtenue par comparaison à celle d'un oscillateur à quartz servant de base de temps.

2. Le système électronique

La réalisation pratique d'appareils de laboratoire a été confiée, à partir des travaux de Kratky, Léopold et Stabinger (1), à la Société PAAR (3) qui commercialise actuellement 5 appareils de base, auxquels viennent s'adjoindre un nombre important d'options. Considérons le modèle DMA 60, l'un des mieux adaptés aux besoins de la recherche.

Le schéma de principe du système électronique est le suivant (figure 3) :

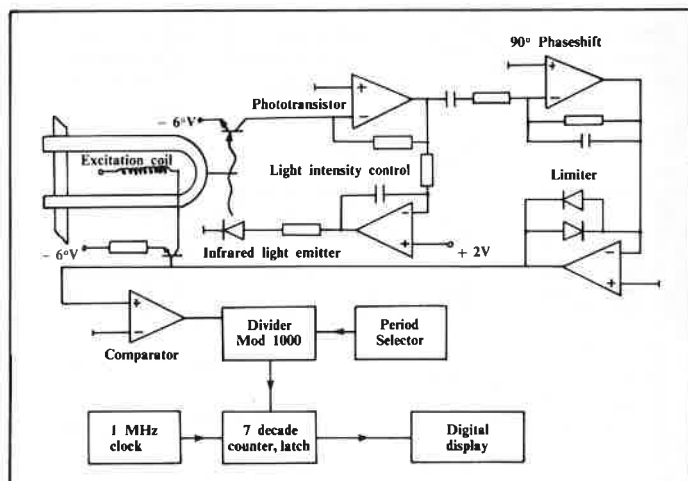


Figure 3. Schéma de principe du densimètre PAAR type DMA 60.

Ce système d'excitation est constitué d'une boucle de contre réaction comprenant un capteur infrarouge de position de l'oscillateur, un diviseur de phase à 90°, un amplificateur et une bobine qui applique la force d'excitation à un petit aimant placé sur l'oscillateur. Le tube est entouré d'une double enveloppe qui permet de le thermostatier.

Dans ce modèle, la mesure de la période (de l'ordre de 3 ms) se fait au maximum sur 50 000 oscillations complètes. L'horloge à quartz vibrant avec une fréquence de 10^5 Hz , on obtient les résultats avec 7 chiffres dont 6 décimales, soit une sensibilité de 10^{-6} g/cm^3 . La précision des résultats doit être appréciée comme étant l'écart entre la valeur obtenue pour un étalon et celle donnée par les tables pour ce même étalon.

3. Mesures de densité par la méthode de référence interne (« phase locked loop »)

3.1. Principe

Parmi les nombreux densimètres fabriqués par la société PAAR, le modèle DMA 60 (figure 4 et photo) offre la possibilité d'utiliser une seconde cellule non plus pour les mesures sur l'échantillon, mais comme base de temps à la place de l'horloge à quartz du système standard.

Dans ce cas, la période mesurée est une période relative, représentant le rapport des périodes de la cellule de mesure et de la cellule de référence.

Si l'on a soin de placer les 2 cellules, en série, dans un même circuit de thermostatisation, la dépendance du système vis-à-vis des variations de température devient pratiquement nulle (figures 5). Il devient alors possible de mesurer :

- des densités relatives avec une précision beaucoup plus élevée que celle que l'on obtient dans le cas de l'utilisation d'une seule cellule ;
- des variations de densité en différentiel à température constante ;

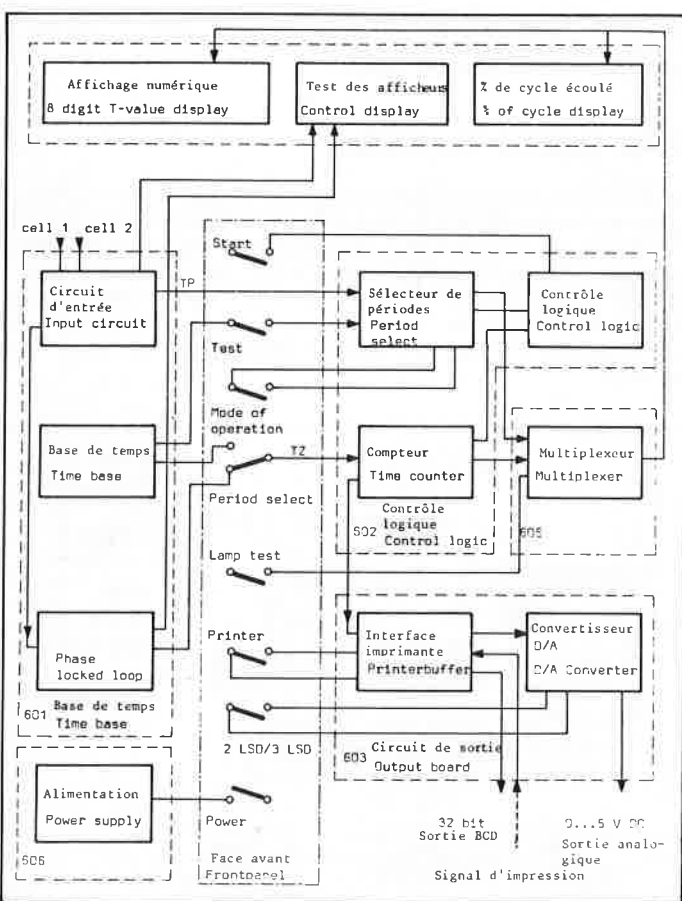


Figure 4. Schéma de principe du densimètre DMA 60.



- des variations de densité dues à des changements de température et d'enregistrer ces $\Delta\rho$ en différentiel.

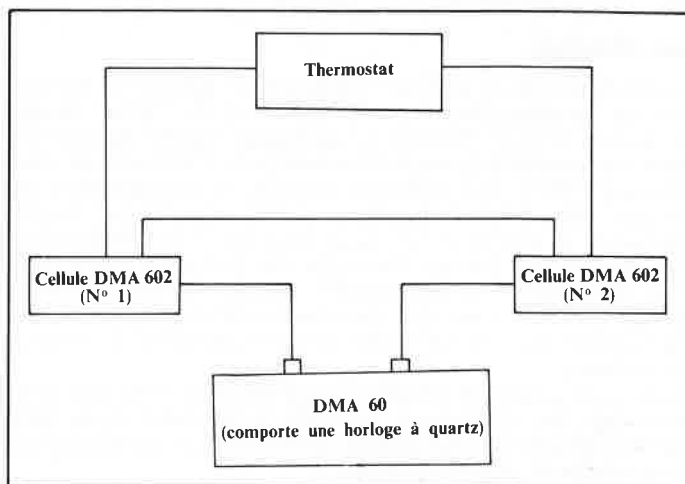


Figure 5A. DMA 60 en mode de fonctionnement standard

(Chaque cellule est référée à une horloge à quartz).

Figure 5B. DMA 60 en mode PLL.

(La fréquence de vibration d'une des cellules sert de base de temps pour la mesure de la fréquence de l'autre).

Cette dernière possibilité offre des avantages considérables, notamment dans l'étude de transitions thermo-tropiques des cristaux et les changements de structure des macromolécules dans les solutions diluées.

Nous décrivons ci-dessous le principe et les applications pratiques de chacune des modes de mesures possibles avec le DMA 60.

3.2. Influence des variations de température sur les mesures de ρ

L'équation I que nous avons rappelée dans le chapitre précédent s'exprime de la façon détaillée suivante :

$$T^{*2} = \frac{(M_1 + \rho_1 V_1) c_2}{(M_2 + \rho_2 V_2) c_1} \quad \text{(III)}$$

dans laquelle les indices 1 et 2 désignent respectivement la cellule de mesure et la cellule de référence. Cette équation III peut être réécrite sous la forme :

$$T^{*2} = \frac{(M_1/V_1 + \rho_1) V_1 c_2}{(M_2/V_2 + \rho_2) V_2 c_1} \quad \text{(IV)}$$

dans laquelle le rapport $\frac{M}{V}$ est le rapport entre la masse et le volume de l'oscillateur vide, rapport que nous désignerons par le terme E. L'équation IV peut donc s'écrire :

$$T^{*2} = \frac{(E_1 + \rho_1)}{(E_2 + \rho_2)} K \quad \text{(V)}$$

$$E_i = \frac{M_i}{V_i} = \text{facteur de sensibilité d'une cellule donnée.}$$

K est un coefficient dépendant de la température puisque, pour un même oscillateur, les changements de c et de V dus à la température s'annulent pour de petites variations de densité $\Delta\rho_1$. On obtient donc la relation VI :

$$\Delta\rho_1 = 2(E_1 + \rho_1) \frac{\Delta T^*}{T^*} \quad \text{(VI)}$$

Si l'on introduit les coefficients d'expansion cubique β_1 et β_2 , l'équation VI s'écrit :

$$T^{*2} = \frac{E_1 + \rho_1(1 - \beta_1\theta)}{E_2 + \rho_2(1 - \beta_2\theta)} K \quad (\text{VII})$$

En effectuant la dérivée de l'équation VII par rapport à la température, on obtient donc l'équation de la dépendance de la température.

$$\frac{\partial T^*}{\partial \theta} = \frac{T^*}{2} \left[\frac{\rho_2 \beta_2}{E_2 + \rho_2(1 - \beta_2\theta)} - \frac{\rho_1 \beta_1}{E_1 + \rho_1(1 - \beta_1\theta)} \right] \quad (\text{VIII})$$

4. Applications pratiques du mode PLL (phase locked loop).

4.1. Mesure de densités relatives précises

Le montage reste celui de la figure 5.

La fréquence de résonance de la cellule C_1 va être utilisée comme base de temps à la place de l'horloge à quartz.

Lorsque l'on utilise la *période absolue* (mesure référée à la fréquence d'un quartz) pour atteindre la masse volumique, la résolution optimale est limitée par la qualité de la thermostatisation puisque tout écart de température $\Delta\theta$ conduira à une erreur $(\Delta\theta \cdot \beta \cdot \rho)$ et à une erreur supplémentaire sur le coefficient de température TK_0 de l'oscillateur.

Si l'on utilise la « méthode de référence », le résultat des mesures n'est affecté, en première approximation, que par la différence des coefficients d'expansion des solutions contenues dans la cellule de mesure et dans la cellule de référence. Cette erreur est exprimée par :

$$(\rho_1 \beta_1 - \rho_2 \beta_2) \Delta\theta$$

et, si l'on choisit une solution de référence adaptée, on peut réduire les erreurs de moitié. Il est clair que la mesure et l'étalonnage des appareillages doivent être effectués avec des réglages identiques et avec la même solution de référence.

Le calcul des différences de densité et des constantes d'étalonnage est fait de la même façon que pour les mesures de période absolue

puisque l'équation III peut se transformer sous la forme usuelle :

$$T^* = A + \rho_1 B$$

ou

$$T_1^{*2} - T_2^{*2} = B(\rho_1 - \rho_2) \quad (\text{IX})$$

dans laquelle on a :

$$A = \frac{E_1 \cdot K}{E_2 + \rho_2} \quad B = \frac{K}{E_2 + \rho_2}$$

Il en résulte donc que si l'on a soin de laisser en permanence dans C_1 un liquide de coefficient β_1 très voisin du coefficient β_2 du ou des produits mesurés dans la cellule C_2 , la *période relative* de C_2 , mesurée par rapport à la période de résonance de C_1 , sera pratiquement indépendante des variations de température.

En effet, toute variation Δt entraînant une variation ΔT_2 (période absolue de C_2) entraîne une variation ΔT_1 de C_1 , si bien que la période relative T'_2 reste inchangée.

En schématisant à l'extrême, on peut illustrer ce mode opératoire par la figure 6.

Prenons l'exemple d'une étroite similitude entre E_1 et E_2 ainsi qu'entre ρ_1 et ρ_2 : seule la différence des coefficients β_1 et β_2 aura une influence sur la variation de la période relative en fonction de la température.

Les coefficients E_1 et E_2 sont des constantes physiques de chaque oscillateur. Ces coefficients peuvent varier de $\pm 5\%$ au cours de la fabrication des cellules. Cependant, une sélection très attentive permet au fabricant de fournir des cellules dont les coefficients E_i varient de moins de 1%.

4.2. Mesures « différentielles » à température constante.

Si l'on maintient la température constante dans les 2 cellules C_1 et C_2 (figures 5), on va pouvoir effectuer des mesures différentielles après un étalonnage préliminaire.

Prenons l'exemple de solutions aqueuses d'éthylène glycol. Dans la cellule C_1 , on met de l'eau distillée. Dans la cellule C_2 , on mesurera

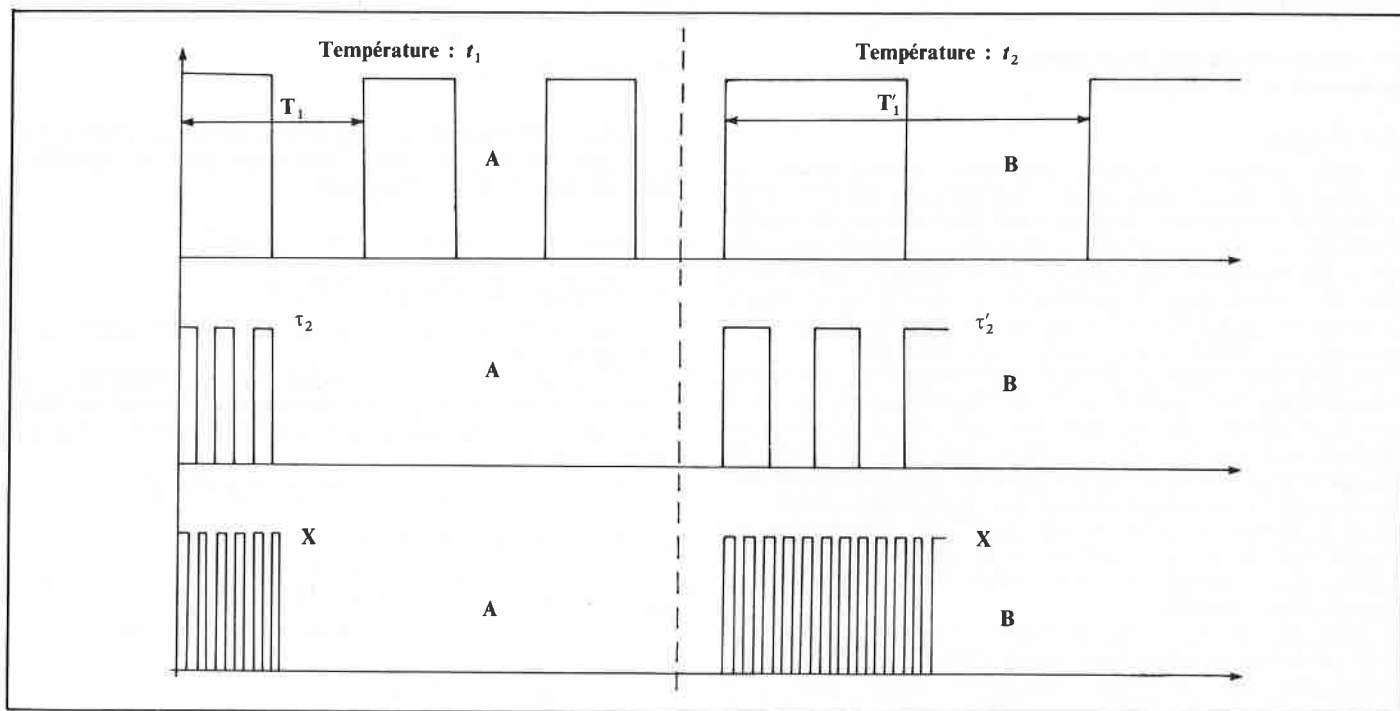


Figure 6. A : température t_1 ; B : température t_2 .

T_1, T'_1 : Périodes de vibration de la cellule n° 1 aux températures t_1 et t_2 .

τ_2, τ'_2 : Oscillations de la cellule n° 2 aux températures t_1 et t_2 en mode PLL.

X : Oscillations du quartz invariables aux températures t_1 et t_2 .

successivement des solutions à 2 et 6 % d'éthylène glycol. On obtient, par exemple, dans ce cas les valeurs suivantes :

- Cellule C_2 :
- Eau distillée $T_{\text{eau}} = 6,25881$ ($\rho = 0,99820 \text{ g.cm}^{-3}$)
 - Solution à 2 % $T_{2\%} = 6,26280$ ($\rho = 1,00090 \text{ g.cm}^{-3}$)
 - Solution à 6 % $T_{6\%} = 6,27000$ ($\rho = 1,00622 \text{ g.cm}^{-3}$)

Le DMA 60 est équipé d'une sortie analogique qui permet de convertir au choix les trois ou les deux derniers chiffres affichés. Dans notre exemple, on choisira de convertir les trois derniers chiffres. Si l'on fait circuler maintenant dans C_2 une solution de concentration variable en éthylène glycol, on pourra enregistrer les variations de concentration (figure 7).

Ceci suppose bien entendu que l'échantillon circulant dans C_2 soit préthermostaté à la température de mesure.

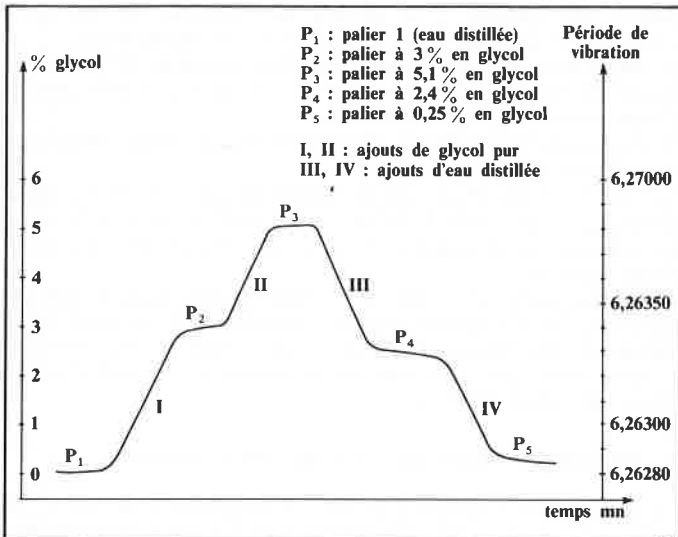


Figure 7. Addition de glycol pur dans l'eau, puis d'eau dans la solution de glycol obtenue.

Mesures effectuées avec un densimètre DMA 60, en mode PLL (deux cellules de mesure).

4.3. Mesure des variations de densité en fonction de la température

4.3.1. Principe

Ce mode opératoire illustre la façon dont on peut mesurer la variation de densité entre deux échantillons en fonction d'une variation de température, même sur une plage étendue de mesure. L'exemple que nous prendrons est celui d'une substance cristalline liquide qui montre des variations de densité, faibles et discontinues dans une certaine plage de température, en suivant une transition de phase thermique. En outre, les densités absolues doivent être mesurées par différence par rapport à de l'eau pure.

Les sorties analogiques du DMA 60 et du thermostat sont reliées respectivement aux voies X et Y de l'enregistrement. On peut également effectuer les mesures par sauts de température en effectuant à chaque fois l'enregistrement. Comme nous l'avons déjà indiqué, toutes les mesures doivent être faites avec la même solution de référence et les mêmes réglages des appareillages utilisés.

Avant la mesure, la cellule de référence C_1 est remplie avec un liquide dont la masse volumique et le coefficient d'expansion cubique sont voisins de ceux de l'échantillon. La cellule est alors soigneusement bouchée.

La similitude des deux solutions conduit à une diminution de la pente de mesure et réduit également la précision de la mesure de température. Des coefficients d'expansion compris entre 2 et $5 \cdot 10^{-4}$ peuvent être facilement obtenus avec des solutions aqueuses de NaCl.

Bien entendu, la cellule doit être remplie sans bulle et l'échantillon doit être stable sur toute la plage de température de mesure. On procède alors comme il a été décrit dans le paragraphe 4.1 et l'on mesure la densité de l'échantillon à différentes températures.

Dans la plupart des cas, cependant, on préfère utiliser la programmation de température. Celle-ci est très facilement réalisable avec un thermostat programmable et, dans ce cas, le changement d'échantillon n'intervient qu'à l'issue d'un cycle de mesures.

Le mode opératoire suivant est appliqué même pour de faibles différences de masse volumique. La période relative T est mesurée à une température arbitraire (température d'étalonnage) pour l'air, l'eau, l'échantillon.

De ces valeurs, on déduit la densité de l'échantillon, comme cela est décrit au paragraphe 4.1 ainsi que la sensibilité de l'oscillateur selon l'équation ci-dessous :

$$E = \frac{1}{\left(\frac{T_{\text{eau}}}{T_{\text{air}}}\right)^2 - 1}$$

On mesure alors des fonctions $T_\theta = f(\theta)$ pour l'échantillon et pour l'eau dans la plage de température souhaitée. Ces deux fonctions sont enregistrées directement sur l'enregistreur XY. De façon à calculer la masse volumique à chaque température θ , on rapporte la valeur de la densité à la température de référence et on calcule seulement le changement de densité apparent induit par le changement de température.

La valeur de $\Delta\rho_\theta$ est une grandeur apparente puisque la plus grande partie de l'influence de la température est éliminée du fait de l'utilisation de la méthode de référence puisque l'effet de la cellule de référence est le même pour les mesures sur l'eau que pour les mesures sur l'échantillon. La différence des changements de densité apparents correspond à la différence réelle des changements de densité entre l'eau et l'échantillon. La différence de densité entre l'eau et l'échantillon à la température d'étalonnage est :

$$\bar{\rho}_P - \bar{\rho}_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\rho_P = \text{masse volumique du produit à mesurer}$$

et à une température θ comprise dans la plage de mesure :

$$(\bar{\rho}_P + \Delta\rho_{\theta P}) - (\bar{\rho}_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta\rho_{\theta \text{H}_2\text{O}})$$

La masse volumique réelle de l'échantillon est obtenue en ajoutant la densité de l'eau à la température θ , densité donnée dans les tables.

$$\Delta\rho_\theta = 2(E + \bar{\rho}) \frac{T_\theta - \bar{T}}{\bar{T}}$$

En utilisant une équation approximative simple, la variation de densité par rapport à la valeur d'étalonnage peut être calculée à partir des valeurs T par l'équation :

$$\rho_{P\theta} = \rho_{\theta \text{H}_2\text{O}} + (\bar{\rho}_P + \Delta\rho_{\theta P}) - (\bar{\rho}_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta\rho_{\theta \text{H}_2\text{O}})$$

4.3.2. Résultats expérimentaux (Figure 8)

L'exemple numérique ci-dessous illustre le mode opératoire décrit au paragraphe 4.3.1.

Les valeurs de périodes de T ont été mises en mémoire et les calculs ont pu être réalisés, très facilement, par un petit calculateur programmable capable seulement de stocker la valeur de la masse volumique de l'eau.

- a) Mesures à la température d'étalonnage (30 °C).

P = Produit (de densité inconnue)

$$\bar{T}_{\text{Air}} = 2,914872 \quad \rho_{\text{Air}} = 0,00115 \text{ (Table)}$$

$$\bar{T}_{\text{H}_2\text{O}} = 4,109518 \quad \rho_{\text{H}_2\text{O}_{30^\circ}} = 0,99565 \text{ (Table)}$$

$$\bar{T}_P = 4,115909 \quad \rho_P = \text{Produit de densité inconnue}$$

$$A = \frac{\bar{T}_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \bar{T}_{\text{Air}}^2}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} - \rho_{\text{Air}}} = 8,438069$$

$$\rho_P - \rho_{\text{H}_2\text{O}} = \bar{T}_P^2 - \bar{T}_{\text{H}_2\text{O}}^2 / A = 6,23 \cdot 10^{-3}$$

$$\rho_P = 1,001880 \quad E = \frac{1}{\left(\frac{T_{\text{H}_2\text{O}}}{T_{\text{Air}}}\right)^2 - 1} = 1,01249$$

θ °C	T_{H_2O}	T_P	$\Delta T_{\theta P}$	$\Delta T_{\theta H_2O}$	$\Delta \rho_{\theta P}$	$\Delta \rho_{\theta H_2O}$	ρ_{H_2O}	ρ_P	
23 °C	4,109602	4,116173	264	84	$25,8 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-5}$	0,99754	1,00395	Valeur d'étalonnage
30 °C	4,109518	4,115909	0	0	0	0	0,99565	1,00188	
40 °C	4,109354	4,115273	- 636	- 164	$- 62,3 \cdot 10^{-5}$	$- 16 \cdot 10^{-5}$	0,99221	0,99798	

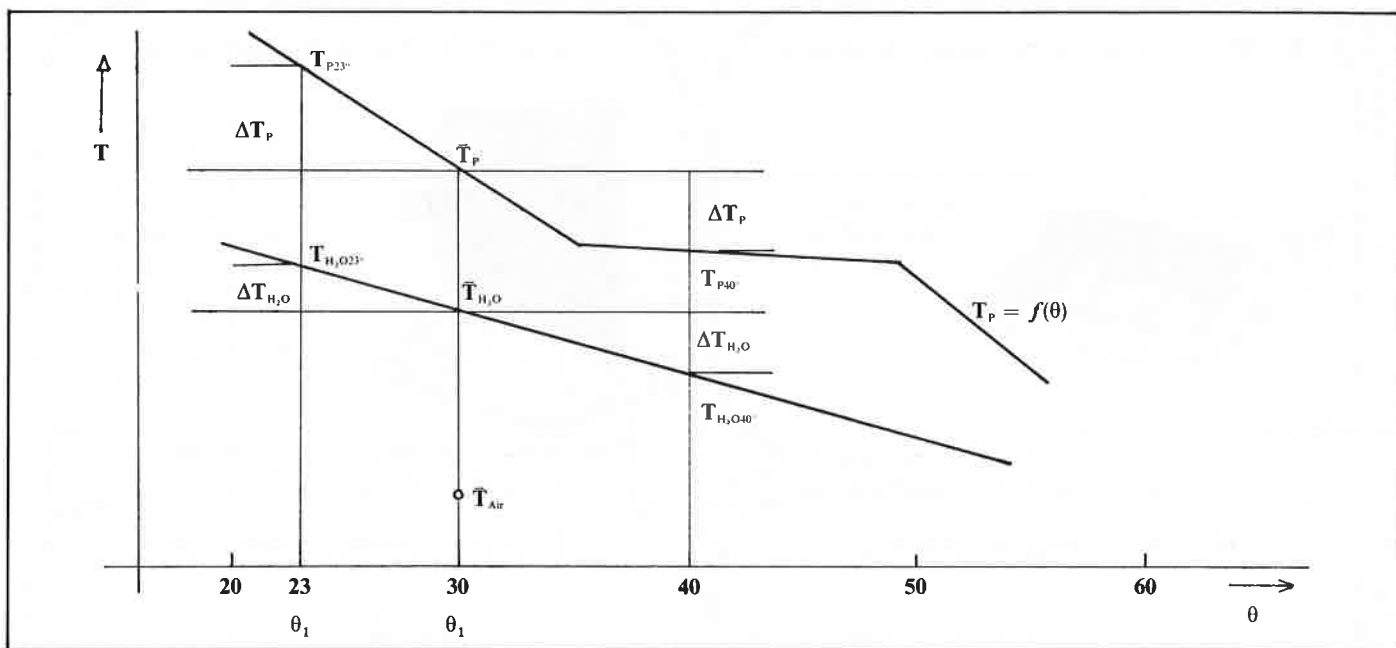


Figure 8.

• b) Mesure à $\theta_1 = 23$ °C et $\theta_2 = 40$ °C.

$\theta = 23$ °C, $T_{H_2O_{30^\circ}} = 4,109602$; $T_{P_{23^\circ}} = 4,116173$

$\Delta T_{\theta P} = T_{P_{23^\circ}} - \bar{T}_P = 4,116173 - 4,115909 = 0,000264$

$\Delta T_{\theta H_2O} = T_{H_2O_{23^\circ}} - \bar{T}_{H_2O} = 4,109602 - 4,109518 = 0,000084$

$\Delta \rho_{\theta P} = \Delta T_{\theta P} \cdot 2(E + \bar{\rho}_P) \cdot \frac{1}{\bar{T}_P} = 0,000258$

$\Delta \rho_{\theta H_2O} = \Delta T_{\theta H_2O} \cdot 2(E + \bar{\rho}_{H_2O}) \cdot \frac{1}{\bar{T}_{H_2O}} = + 0,000082.$

$(\rho_{H_2O})_{23^\circ} = 0,99754$ (table)

$(\rho_P)_{23^\circ} = (\rho_{H_2O})_{23^\circ} + [\bar{\rho}_P + \Delta \bar{\rho}_{P_{23^\circ}}] - [\bar{\rho}_{H_2O} + \Delta \bar{\rho}_{H_2O_{23^\circ}}]$

$(\rho_P)_{23^\circ} = 0,99754 + [1,00188 + 2,58 \cdot 10^{-4}] - [0,99565 + 8,2 \cdot 10^{-5}]$

$(\rho_P)_{23^\circ} = 1,00395 \text{ g.cm}^{-3}$

$\theta = 40$ °C, $T_{H_2O_{40^\circ}} = 4,109354$; $\rho = 0,99221$ (Table); $T_{P_{40^\circ}} = 4,115273$

$\Delta T_{\theta P} = (T_P)_{40^\circ} - \bar{T}_P = 4,115273 - 4,115909 = - 0,000636$

$\Delta T_{\theta H_2O} = (T_{H_2O})_{40^\circ} - \bar{T}_{H_2O} = 4,109354 - 4,109518 = - 0,000164$

$\Delta \rho_{\theta P} = \Delta T_{\theta P} \cdot 2(E + \bar{\rho}_P) \cdot \frac{1}{\bar{T}_P} = - 0,000160$

$\Delta \rho_{\theta H_2O} = \Delta T_{\theta H_2O} \cdot 2(E + \bar{\rho}_{H_2O}) \cdot \frac{1}{\bar{T}_{H_2O}} = - 0,000160$

$(\rho_P)_{40^\circ} = (\rho_{H_2O})_{40^\circ} + \bar{\rho}_P + \Delta \bar{\rho}_{P_{40^\circ}} - \bar{\rho}_{H_2O} + \Delta \bar{\rho}_{H_2O_{40^\circ}}$

$(\rho_P)_{40^\circ} = 0,99221 + (1,00188 - 6,23 \cdot 10^{-4}) - (0,99565 - 1,6 \cdot 10^{-4})$

$(\rho_P)_{40^\circ} = 0,99798 \text{ g.cm}^3$

Conclusion

La densimétrie électronique déjà très largement utilisée en contrôles de routine notamment en brasserie, pharmacie,

pétrochimie, est désormais d'un grand intérêt en recherche grâce aux possibilités offertes par la méthode de référence interne. Les applications sont nombreuses (2) non seulement dans la chimie macromoléculaire (4, 5, 6, 8) et la mesure des volumes spécifiques partiels (7) mais aussi en chimie nucléaire.

Bibliographie

- (1) O. Kratky, H. Leopold, H. Stabinger : Dichtemessung an Flüssigkeiten und Gasen auf 10^{-6} g/cm^3 bei $0,6 \text{ cm}^3$ Präparatvolumen, *Z. angew. Physik*, 1969, **27**, 273.
- (2) Liste sur demande à INSTRULAB, Z.I. La Valampe, 13220 Châteauneuf-les-Martigues. Tél. (42) 76.21.50.
- (3) Anton PAAR KG, Kärntnerstrasse 322, Postfach 58, A-8054 Graz (Autriche).
- (4) B. Trathnigg : Die Messung der Dichte zur Umsatzbestimmung bei Polymerisationsreaktionen II. Umsatzbestimmung in einem Polymerisationsansatz nach verschiedenen Methoden. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1980, **88**, 127 (N. 1356).
- (5) B. Trathnigg : Die Messung der Dichte zur Detektion in der Gelchromatographie III. Einfluss der Messdauer bei erhöhter Empfindlichkeit. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1980, **89**, 65 (N. 1369).
- (6) D. Sarazin, I. Le Moigne, I. François : Description of a high-performance density cell. Application to new investigations in the field of polymers studies. *Journal of Applied Polymer Science*, 1978, **22**, 1377.
- (7) O. Kratky, H. Leopold, H. Stabinger : The determination of the partial specific volume of proteins by the mechanical oscillator technique. In : Hirs, C.H.W., S.N. Timasheff (Eds) : *Methods in Enzymology*, Vol. XXVII. Part D, Academic Press, New York - London, 1973, p. 98-110.
- (8) B. Trathnigg : Die Messung der Dichte zur Detektion in der Gelchromatographie IV. Quantitative Auswertung. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1980, **89**, 73 (N. 1370).