

Note

Einfache Probenvorbereitung zur quantitativen "Multiple-Head-space"-Bestimmung flüchtiger Komponenten mit Hilfe von Adsorptionspatronen

J.O. BOSSET* und R. GAUCH

Eidgenössische Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, CH-3097 Liebefeld-Bern (Schweiz)

(Eingegangen am 24. Juni 1988; geänderte Fassung eingegangen am 7. September 1988)

Die für die kapillare Gaschromatographie mit Thermodesorption arbeitenden neu eingeführten Probengeber wie Microwave Sampler MW-1 (J. Rektorik, Genève, Schweiz), Thermal Desorption AutoSampler TDAS (Carlo Erba Strumentazione/Brechbuehler, Schlieren, Schweiz) und Automatic Thermal Desorption System ATD 50 (Perkin-Elmer) bieten gegenüber herkömmlichen Methoden zahlreiche Vorteile: keine Verwendung organischer Lösungsmittel, tiefere Nachweisgrenze, beträchtliche Zeit- und Arbeitseinsparung bei der Probenvorbereitung, einfache und ungefährliche Handhabung, Ortsunabhängigkeit bei der Probenahme usw.¹⁻⁶. Für die halbquantitative und quantitative Bestimmung von flüchtigen Stoffen müssen jedoch genau kontrollierbare und reproduzierbare Arbeitsbedingungen wie z.B. Aufladezeit der Patrone, Trägergasdurchfluss und -volumen, Temperatur und Druck streng eingehalten werden. Die entwickelte Apparatur ermöglicht es, auch in kleinen Laboratorien solche Arbeitsbedingungen zu schaffen.

APPARATUR

Die Apparatur besteht aus folgenden Teilen (siehe Fig. 1): Pos. 1: thermostatisierbares Gefäss aus Klarglas (ähnlich wie Titriergefäss Typ 6.1418.250 von Metrohm, Herisau, Schweiz). Pos. 2: Gefässoberteil mit 3 oder 4 Hälsen NS 14/23 aus Klarglas (Gesamtvolumen: z.B. 285 ml). Pos. 3: Dichtungsring aus Silikonkautschuk mit Metall-Schnellverschluss. Pos. 4: Magnetrührwerk mit -rührstäbchen. Pos. 5: Glaswollebausch aus silanisiertem Material. Pos. 6: Adsorptionspatrone: (a) leer für die Sättigungsstufe des Dampfraums; (b) mit Aktivkohle, Graphitpulver oder Tenax^R für die Analyse (je nach Hersteller des verwendeten Thermodesorptionsofens). Pos. 7: Tauchrohr. Pos. 8: Kontrollmanometer mit Wassersäule (U-Rohr). Pos. 9: umgebaute automatische Titrierbürette (z.B. Dosimat E 535, Metrohm): Sie saugt mit einstellbarer Geschwindigkeit und schaltet bei den Anschlägen nicht aus. Bürettenvolumen: z.B. 50 ml für offenen Kreislauf oder 10 ml für geschlossen Kreislauf. Pos. 10: Kolbenhubzählwerk. Pos. 11: Thermostat mit Umwälzpumpe (Temperatur = T_1), Arbeitstemperaturbereich: ca. 20–60°C. Pos. 12: 4-Weghahn aus PTFE: (o) positioniert im offenen Kreislauf, (g) positioniert im geschlossenem Kreislauf. Pos. 13: Stickstoff-Einleitungsrohr mit Druckausgleich. Pos. 14: Wärmeschrank (Temperatur = $T_2 > T_1$: z.B. $T_2 = T_1 + 5^\circ\text{C}$).

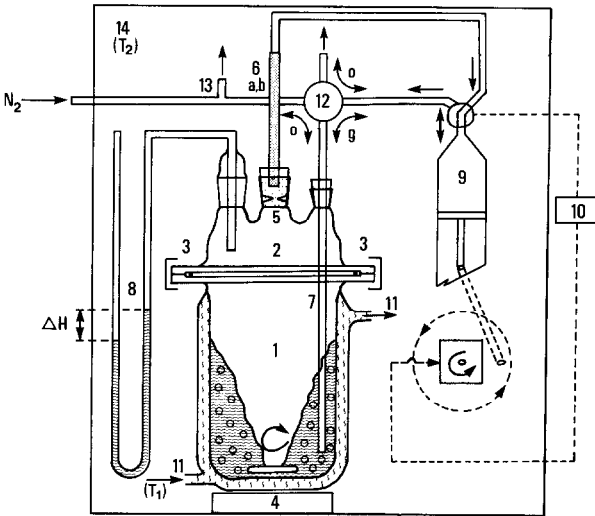


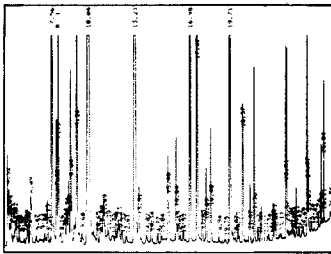
Fig. 1. Apparat für die Isolierung und Konzentrierung flüchtiger Komponenten mittels Adsorptionspatronen.

ARBEITSPRINZIP

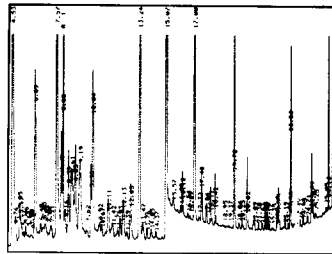
Der Dampfraum eines gasdichten (Pos. 3), thermostatisierten (Pos. 11) und unter Atmosphärendruck stehenden Glasgefässes (Pos. 1) wird zuerst mit den flüchtigen Komponenten einer flüssigen oder in Wasser fein dispergierten Probe gesättigt (Gleichgewicht Dampf- und Probephase). Dazu wird langsam und regelmässig das 1–2-fache Gasvolumen des Dampfraumes mit Hilfe einer umgebauten Titrierbürette (Pos. 9) durch eine leere Adsorptionspatrone (Pos. 6a) gesaugt. Arbeitet das System im offenen Kreislauf (Pos. 12/o), wird dabei ein äquivalentes, auf Atmosphärendruck eingestelltes Ausgleichsvolumen von reinem Stickstoff (Pos. 13) in das Gefäss durch das Tauchrohr (Pos. 7), unter sorgfältigem Rühren (Pos. 4) des Messgutes angesaugt. Das durch die Bürette aufgesaugte Dampfraumvolumen wird kurz nachher in die Atmosphäre ausgestossen. Arbeitet das System im geschlossenen Kreislauf (Pos. 12/g), wird dieses Volumen durch dasselbe Tauchrohr wieder in das Probengefäss zurückgeführt. Für die Analyse wird dann die leere Adsorptionspatrone (Pos. 6a) gegen eine gefüllte (Pos. 6b) ausgetauscht (Sovirel Schraubdeckel/Durchführung SVL 15 mit PTFE-Dichtung). In gleicher Weise wird diese mit einem genau bestimmten Dampfraumvolumen (d.h. Pos. 9 × Pos. 10) im offenen, resp. geschlossenen Kreislauf aufgeladen. Schliesslich wird die geladene Patrone herausgenommen, in den entsprechenden GC-Probengeber (MW-1, TDAS 5000 oder ATD 50) eingeführt, desorbiert und analysiert.

Mit dem mit Wasser gefüllten Kontrollmanometer (Pos. 8) lässt sich gleichzeitig die Dichtigkeit der Apparatur überprüfen sowie das Tauchrohr (Pos. 7) auf Verstopfung kontrollieren. Um zu grosse Druckschwankungen im System bei der Aufsaugphase (nur im geschlossenen Kreislauf) zu vermeiden, soll das Volumenverhältnis Bürette/Dampfraum klein (z.B. < 5:100) gehalten werden. Der

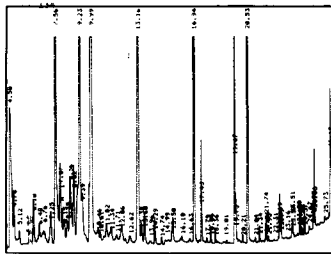
Glaswollebausch (Pos. 5) und ein geringer Antischaumittelzusatz in der Probephase (z.B. Stearinsäure à 0.1%) verhindern meistens die Kontamination der Adsorptionspatrone mit Schaum oder Spritzer. Durch Erwärmung des Gefäßes mit einem Umwälzthermostaten (Pos. 11: Temperatur = T_1) kann die Konzentration der zu analysierenden Komponenten im Dampfraum erhöht werden. Eine Erwärmung der gesamten Vorrichtung mit Hilfe eines Wärmeschrankes (Pos. 14: Temperatur $T_2 > T_1$) verhindert zudem Kondenswasserbildung im System, d.h. unkontrollierte Verluste von flüchtigen Komponenten sowie unreproduzierbare Adsorption in der Patrone. Für die Verbindungen wurden PTFE-Schläuche gewählt, da dieser Kunststoff sehr wenige Fremdkomponenten abgibt und keine der extrahierten Stoffe adsorbiert. Ein Blindwert ohne Probe (aber mit dem entsprechenden Lösungsmittel im Gefäß) soll immer ermittelt werden, um die unvermeidbaren Verunreinigungen und Artefakte zu



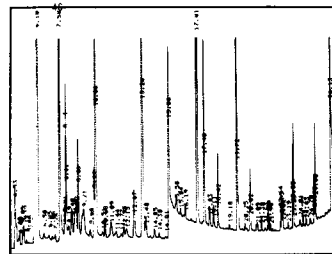
Sbrinz



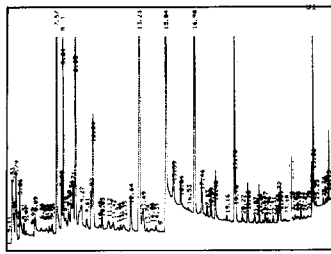
Appenzeller



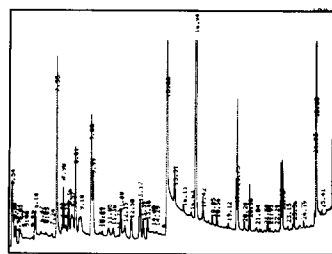
Emmentaler



Tilsiter



Greyerzer



Raclette

Fig. 2. "Fingerprints" der flüchtigen neutralen Aromakomponenten von 6 typischen Schweizerischen Käsesorten.

erkennen. Für die Streuung der Bestimmung ist die Qualität der Adsorptionspatrone meist massgebend.

Der Hauptvorteil des geschlossenen Kreislaufs ist die hohe Ausbeute der Extraktion, mit der jegliche Verluste von flüchtigen Komponenten und Verdünnung der Dampfphase vermieden werden können. Die Verwendung dieses Systems ist jedoch durch die Temperatur des Wärmeschanks beschränkt, in dem sich die Bürette befinden sollte. Für Temperaturen gleich oder grösser als ca. 45°C soll nur bei offenem Kreislauf gearbeitet werden, wobei die Bürette extern, d.h. bei Raumtemperatur eingesetzt wird.

Fig. 2 zeigt eine praktische Verwendung der Apparatur für die Bestimmung flüchtiger neutraler Aromakomponenten ("Fingerprints") von einigen typischen Schweizerischen Käsesorten. Die Arbeitsbedingungen sind die im folgenden.

PROBEVORBEREITUNG

Probe: 20 g feingeriebener Käse (Emmentaler, Greyerzer, Tilsiter, Appenzeller, Sbrinz und Raclette) in 50 ml frisch bidestilliertem Wasser dispergieren; mit 5 mol/l NaOH auf pH 7.5 einstellen (um die vorwiegend flüchtigen Fettsäuren zu neutralisieren). System: offener Kreislauf. Temperatur: $T_1 = 40^\circ\text{C}$; $T_2 = 50^\circ\text{C}$. Angesaugtes Dampfvolumen: 10×50 ml. Durchfluss durch die Patrone: 21 ml/min. Adsorptionspatrone: Quarzrohr gefüllt mit ca. 100 mg Graphitpulver (Bestell-Nr. 1-1010 R, J. Rektorik).

ANALYSEBEDINGUNGEN

Desorptionsgerät: MW-1 Sampler (J. Rektorik). GC-Gerät: Sigma 1 (Perkin-Elmer) ausgerüstet mit FID und DB-Wax-Säule (60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm); Temperaturprogramm: 13 min bei 45°C, 10°C/min bis 120°C, 15°C/min bis 220°C, 15 min bei 220°C. Weitere Details werden demnächst in einer separaten Arbeit veröffentlicht⁷.

LITERATUR

- 1 J. Rektorik, in P. Sandra (Editor), *Sample introduction in Capillary gas Chromatography*, Vol. 1, Huethig Verlag, Heidelberg, Basel and New York, 1985, p. 217.
- 2 R. R. Arnts, *J. Chromatogr.*, 329 (1985) 399.
- 3 K. Grob und A. Habich, *J. Chromatogr.*, 321 (1985) 45.
- 4 Z. S. Jarda, *Chimia*, 32 (1978) 484.
- 5 A. J. Núñez, L. F. González und J. Janák, *J. Chromatogr.*, 300 (1984) 127.
- 6 J. Namiesnik, L. Torres, E. Kozłowski und J. Mathieu, *J. Chromatogr.*, 208 (1981) 239.
- 7 J. O. Bosset, in Vorbereitung.