

Untersuchung der Gleichgewichtseinstellung bei der HS-SPME am Beispiel eines ätherischen Öls*

In vielen Veröffentlichungen, die sich mit der Probenaufgabe mittels Dampfraum-Festphasenmikroextraktion (Headspace Solid Phase Micro Extraction, HS-SPME) beschäftigen, wird die Beurteilung des Gleichgewichtszustandes zwischen Dampfphase und SPME-Faser lediglich von der Gesamtmenge an adsorbierten Substanzen abhängig gemacht. Ob die einzelnen Komponenten des zu trennenden Gemisches ebenfalls den Gleichgewichtszustand erreichen, bleibt dabei häufig unberücksichtigt. Ziel dieses Projektes ist es, mittels GC/FID und HS-SPME-Probenaufgabe ein Thymianöl (thymus zygis, Fa. Spinnrad) zu analysieren. Dabei sollen die Gleichgewichtseinstellungen einzelner Komponenten und die der Summe der Komponenten miteinander verglichen werden.

DURCHFÜHRUNG

Die Komponenten des Öls werden mittels GC/MS aufgetrennt und mit Hilfe der NIST 98-Spektrenbibliothek identifiziert. Die Trennparameter werden für die GC/FID-Messungen übernommen. Dies ist möglich, da in beiden Fällen die gleiche Säule verwendet wird. Abb. 1 zeigt ein GC/FID-Chromatogramm. Die für die Auswertung relevanten Substanzen sind gekennzeichnet. Dabei werden jeweils zwei Komponenten mit niedrigem, mittlerem und hohem Siedepunkt ausgewählt. Bei der HS-SPME werden alle Bedingungen (Temperatur, Rührgeschwindigkeit etc.) außer der Extraktionszeit konstant gehalten.

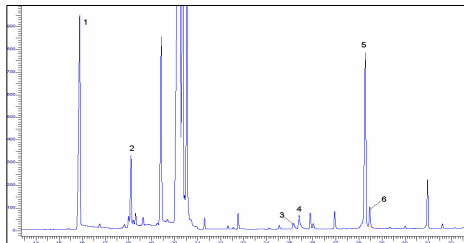


Abb. 1: GC/FID-Chromatogramm: Für die Auswertung werden herangezogen: 1 Pinen, 2-4 nicht identifiziert, 5 Thymol, 6 Carvacrol

EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN

- GC/MS: Trace GC 2000 Series, ThermoQuest CE Instruments
Voyager GC/MS, ThermoQuest Finnigan
PAL Autosampler
- GC/FID: Perkin Elmer AutoSystem Gas Chromatograph
PeNelson 600 Series Link
Xcalibur, NIST 98, TotalChrom Navigator
- Software: DB-5MS, Fa. J&W Scientific
- Säule: StableFlex DVB/CAR/PDMS, 50/30 µm, Fa. Supelco
- Temp.programm: 60°C (1min)–2,5°C/min–160°C–10°C/min–280°C (0min)
- SPME-Faser: 60 °C
- Extraktionstemp.: 70% Wasser, 25% Ethanol, 5% Öl (Volumenanteile)
- Probe:

ERGEBNISSE

Die Auftragung der Gesamtmenge an adsorbierten Substanzen (Flächeneinheiten) gegen die Extraktionszeit ergibt eine Kurve, bei der ab 35 Minuten ein Sättigungswert erreicht ist (Abb.2). Dies weist auf einen Gleichgewichtszustand hin, der jedoch noch nicht erreicht ist. Dies ist anhand der Adsorptionsisothermen der einzelnen Komponenten zu erkennen (Abb. 2-4). Dabei lassen sich zwei verschiedene Gruppen unterteilen; einerseits die Komponenten, deren Kurven ein Maximum bei ca. 35 Minuten (Abb. 2) besitzen, zum anderen die Substanzen, deren Kurven sich noch im Anstieg befinden (Abb. 3 und 4). Gemeinsam ist allen, dass noch kein Gleichgewicht erreicht ist.

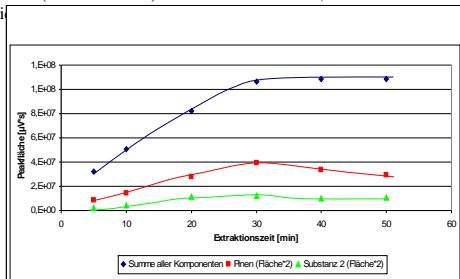


Abb. 2: Niedrigsiedende Komponenten im Vergleich zur Summe aller Komponenten

Die Isothermen mit einem Maximum können den Bestandteilen mit einem relativ niedrigen Siedepunkt von etwa 155 °C (Pinen, Substanz 2) zugeordnet werden. Die Siedepunkte der hochsiedenden Komponenten sind im Bereich um 235 °C angesiedelt (Thymol, Carvacrol). Für die nicht identifizierten Substanzen 3 und 4 werden aufgrund der Retentionszeiten Siedetemperaturen zwischen diesen beiden Werten vermutet.

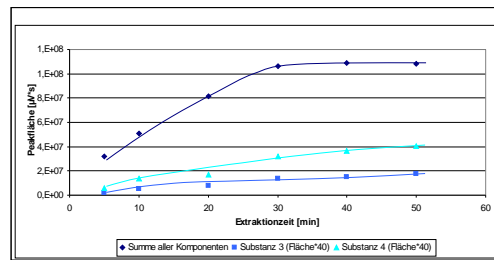


Abb. 3: Mittelsiedende Komponenten im Vergleich zur Summe aller Komponenten

Die verschiedenen Kurvenverläufe lassen sich folgendermaßen erklären: Nach einer ersten Gleichgewichtseinstellung zwischen Flüssig- und Gasphase findet durch Anlagerung der Komponenten an die Faser eine Verarmung in der Gasphase statt. Durch die schnellere Gleichgewichtseinstellung zwischen Flüssig- und Gasphase der niedrigsiedenden Analyten kommt es zunächst zu einer vermehrten Anreicherung dieser in der Gasphase und somit an der Faser. Erst bei längeren Extraktionszeiten stellt sich auch bei höhersiedenden Substanzen wieder ein Gleichgewicht zwischen Flüssig- und Gasphase ein, wodurch sich deren Anteil im Gasraum erhöht: Sie verdrängen die Niedrigsieder von der Faser, bis sich wieder ein Gleichgewicht im gesamten System eingestellt hat. Durch diesen Sachverhalt lässt sich sowohl der Kurvenabfall bei den Niedrigsiedern als auch das stetige Ansteigen der Adsorptionsisothermen der höhersiedenden Komponenten erklären.

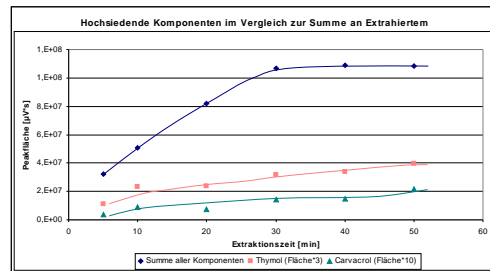


Abb. 4: Hochsiedende Komponenten im Vergleich zur Summe aller Extrahierten

FAZIT

Der Vergleich der Adsorptionsisothermen einzelner Komponenten und der Gesamtmenge aller Substanzen zeigt, dass die Beurteilung der Gesamtmenge fälschlicherweise auf einen Gleichgewichtszustand hindeutet, während sich bei allen Komponenten noch kein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Daher kann es hilfreich sein, auch die adsorbierten Mengen einzelner Analyten in Betracht zu ziehen.

AUSBLICK

Bei weiterführenden Versuchen ist es zur vollständigen Charakterisierung des Systems notwendig, die Extraktionszeiten zu erhöhen, bis alle Komponenten den Gleichgewichtszustand erreicht haben. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass sowohl Faser als auch Säule nicht überladen werden.



Fachhochschule
Bonn-Rhein-Sieg

* Durchgeführt im Rahmen des Wahlpflichtfaches „Instrumentelle Analytik III“ im SS 2004
J. Bösel, M. Klappat, K. Scharf, A. Unglaube, G. Wasserschaft

Ansprechpartner: Prof. Dr. W. Fink, Dr.-Ing. P. Kusch, FB Angewandte Naturwissenschaften