



Neue Twister-Extraktionsphasen im Test

Doppelt misst besser

Neue kombinierte Sorptionsphasen wurden für die Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) mit dem GERSTEL-Twister entwickelt und getestet, um den Extraktionsbereich nun auch auf polare Analyten auszuweiten. In diesem Artikel wird die Leistungsfähigkeit der verschiedenen Twister-Typen untersucht, und zwar bei der Erstellung qualitativer Geschmacksprofile von Getränken wie Whisky, Weißwein und Multivitaminensaft. Die Nase vorn im Test hat das Duo EG-Silikon- und PDMS-Twister.

Die Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) basiert auf einem der Festphasenmikroextraktion (Solid Phase Micro Extraction, SPME) vergleichbaren Funktionsprinzip. Bei beiden Methoden erfolgt die Extraktion der Analyten aus flüssiger (wässriger) Phase (Probe) in eine polymere Sorptionsphase, die mit der Probe in Kontakt gebracht wird. Bei der SPME befindet sich die Sorptionsphase aufgebracht auf eine Faser; bei der SBSE wiederum wird als Träger des Sorptionsmaterials ein glasgekapseltes Rührstäbchen für Magnetrührer (GERSTEL-Twister) verwendet, das mit dem jeweiligen Sorptionsmedium regelrecht ummantelt ist: Der Twister bietet seiner Geometrie wegen nicht nur den Vorzug einer der SPME gegenüber deutlich großvolumigeren Sorptionsphase, sondern ebenfalls eine überaus effiziente Handhabung. So erfolgt die Extraktion der Analyten, während der Twister – seiner Natur nach ein „Rührfisch“ – die Probe durchmischt. Anschließend wird der Twister der Probe entnommen, trocken getupft, in ein Glasröhrchen überführt und mittels GERSTEL-MultiPurposeSampler (MPS) in Verbindung mit der GERSTEL-ThermalDesorptionUnit (TDU) oder dem GERSTEL-ThermalDesorptionSystem (TDS/TDSA) automatisiert in einem Trägergasfluss thermisch desorbiert, wobei die Analyten freigesetzt und in ein GC/MS-System überführt werden.

Seit mehr als zehn Jahren erfolgreich im Einsatz: der GERSTEL-PDMS-Twister

Die am häufigsten genutzte Twister-Phase ist das vergleichsweise unpolare Polydimethylsiloxan (PDMS). Wie sich der einschlägigen

Fachliteratur entnehmen lässt, besitzt der PDMS-basierte Twister eine bis zu 250-mal höhere Extraktionseffizienz als eine mit PDMS beschichtete SPME-Faser [1], was am deutlich höheren Sorptionsphasenvolumen liegt und woraus sich ein günstigeres Phasenverhältnis ergibt. Die genannten Aspekte begründen die effiziente Extraktion vor allem größerer Probenvolumina bis zu 50 oder 100 mL.

Obgleich erst um die Jahrtausendwende in den Markt eingeführt, konnte sich die SBSE in den zurückliegenden Jahren in einer Vielzahl von Anwendungsfällen gegenüber herkömmlichen Extraktionstechniken durchsetzen und etablieren. Bislang wurde die SBSE erfolgreich angewendet zur Extraktion und Bestimmung etwa von VOCs, SVOCs, PAHs, Pestiziden und Fremdgerüchen aus wässrigen Proben, Drogenwirkstoffen wie Tetrahydrocannabinol (THC), Barbituraten und Benzodiazepinen aus Körperflüssigkeiten und -geweben, Phthalaten und verschiedenen Metaboliten in biologischen Flüssigkeiten sowie Geschmacks- und Geruchsstoffen, Konservierungsmitteln, Trichloranisol, Pestiziden und Fungiziden in Lebensmitteln und Getränken [2,3].

Für polare Verbindungen mit einem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{ow}) unter 10.000 ($\log K_{ow} < 4$) gilt: Unter Einsatz des PDMS-Twisters nimmt die Wiederfindung der Analyten mit kleiner werdendem K_{ow} allmählich ab. Zu den stärker hydrophilen Verbindungen zählen zum Beispiel polare Pestizide, Alkohole, Ester und phenolische Verbindungen (siehe Kasten auf Seite 31).

Die Extraktion vieler polarer Pestizide konnte in den letzten Jahren erfolgreich verbessert werden, etwa durch Hinzufügen von 30 % NaCl (w/w) zur Probe. Diese Methode des Aussalzens zeigt allerdings

Analysenbedingungen

TDU: 40 mL/min Solvent-vent
(0,5 min)
EG-Silikon- und PA-Twister:
40 °C (0,5 min); 120 °C/min;
220 °C (5 min)
PDMS-Twister:
40 °C (0,5 min); 120 °C/min;
270 °C (5 min)
KAS: Split 1:10
-100 °C (0,5 min); 12 °C/s;
300 °C (5 min)

Polare Trennung

Säule: 15 m ZB-FFAP (Phenomenex)
di = 0,25 mm, df = 0,25 µm
Pneumatik: He, konstanter Fluss
= 1,4 mL/min
GC-Ofen: 50 °C (2 min); 5 °C/min;
60 °C; 10 °C/min;
165 °C; 20 °C/min;
250 °C (5 min)

Unpolare Trennung

Säule: 30 m ZB-5 (Phenomenex)
di = 0,25 mm, df = 0,25 µm
Pneumatik: He, konstanter Fluss
= 1,2 mL/min
GC-Ofen: 60 °C (2 min); 5 °C/min;
200 °C; 10 °C/min; 300 °C (5 min)

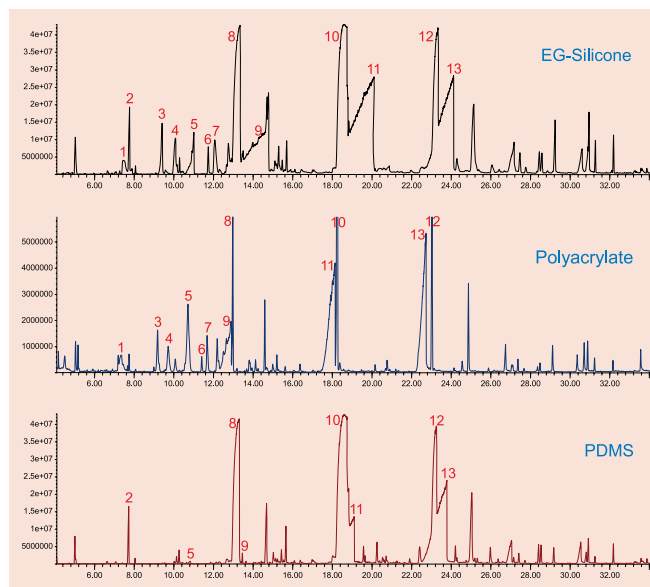


Abbildung 1. Chromatogramme der Whisky-Extraktion unter Einsatz des EG-Silikon-, Acrylat- und PDMS-Twisters: 5 mL Whiskyprobe (20 % EtOH (v/v), 1:1 Verdünnung mit Wasser, 1000 UpM) für die Dauer einer Stunde bei Zimmertemperatur. Peak-Identifikation: 1. Phenol; 2. Ethylhexanoat; 3. o-Kresol; 4. p-Kresol; 5. Phenethylalkohol; 6. o-Ethylphenol; 7. 2,4-Xylenol; 8. Ethyloctanoat; 9. Octansäure; 10. Ethyldecanoat; 11. Decansäure; 12. Ethyldodecanoat; 13. Dodecansäure.

Tabelle 1. Peakflächen markanter Peaks, erhalten durch Anwendung dreier verschiedener Twister-Typen.

Peak Nr.	Komponente [m/z]	Extracted Ion	Peak-Flächen		
			EG-Silikon	PA	PDMS
1	Phenol	94	1,1E+07	2,3E+06	6,0E+04
2	Ethylhexanoat	88	1,8E+06	2,8E+05	7,6E+06
3	o-Cresol	108	1,5E+07	1,7E+06	1,8E+05
4	p-Cresol	108	1,1E+07	1,4E+06	1,6E+05
5	Phenethylalkohol	91	2,4E+07	7,9E+06	1,6E+06
6	o-Ethylphenol	107	9,3E+06	6,1E+05	2,1E+05
7	2,4-Xylenol	107	1,7E+07	1,3E+06	43E+05
8	Ethyloctanoat	88	1,5E+08	4,0E+06	1,4E+08
10	Ethyldecanoat	88	2,3E+08	1,2E+07	2,3E+08
12	Ethyldodecanoat	88	1,1E+08	5,0E+06	7,0E+07

nicht notwendigerweise bei allen polaren Verbindungen Wirkung. (Siehe auch GERSTEL Aktuell 43, Seite 18: „(Nimm 2)²“ über den Einsatz der „sequentiellen SBSE“ als Multirückstandsmethode zum Nachweis einer großen Bandbreite unterschiedlich polarer Pestizide.)

Nachvollziehbar, warum vonseiten der Anwender der Ruf nach einem Twister laut wurde, der über eine polare Phase verfügt. Daraufhin hat GERSTEL im Rahmen eines geförderten, umfangreichen Forschungs- und Entwicklungsprojekts verschiedene Sorptionsmaterialien auf Eignung getestet; durchgesetzt und als überaus wirksam in der Praxis haben sich zunächst der sogenannte Polyacrylat (PA)-Twister und im Nachgang des Förderprojektes der Ethylenglycol (EG)-Silikon-Twister. Beide neuen Twister-Phasen extrahieren aufgrund ihrer chemischen Natur verschiedene Klassen polarer Verbindungen effizienter als der PDMS-Twister. Der EG-Silikon-Twister zeigt sich zudem seines unpolaren Silikonanteils wegen geeignet für die Extraktion nicht-polarer Verbindungen.

Neue Twister-Phasen auf dem Prüfstand

Für den Phasenvergleich wurden mit dem PDMS-, EG-Silikon- und PA-Twister unterschiedliche Probenmatrices untersucht, namentlich handelt es sich dabei um Scotch Whisky (40 % EtOH v/v), Weißwein (Sauvignon blanc; 13 % EtOH v/v) und Multivitamin-saft. Nach der Extraktion der jeweiligen Proben beziehungsweise Analyten wurden die Twister auf den GERSTEL-MultiPurposeSampler (MPS) übertragen und automatisiert in der GERSTEL-ThermalDesorptionUnit (TDU) thermisch desorbiert; die Analyten wurden auf das GERSTEL-KaltAufgabeSystem (KAS) mit temperaturgesteuertem Verdampfungs-(PTV)-Inlet überführt. Die anschließende Trennung und Detektion der Analyten erfolgte mit einer Gerätekombination GC 6890 N/MSD 5975 B von Agilent Technologies. Das gesamte Analysesystem wurde unter Kontrolle der GERSTEL-MAESTRO-Software betrieben, integriert in die Agilent ChemStation-Software unter Verwendung einer einzelnen integrierten Methode und einer einzelnen integrierten Sequenztabelle.

Blick auf den allgemeinen Extraktionsprozess

Die Extraktion wässriger Proben mit einem EG-Silikon- oder einem PA-Twister wird in exakt derselben Weise durchgeführt wie mit einem PDMS-Twister. Ihrer Natur folgend lagern die stärker polaren PA- und EG-Silikon-Twister allerdings während der Extraktion wässriger Proben etwas Wasser ein. Dieses kann jedoch vor der GC/MS-Analyse in Kombination mit dem Thermodesorptionsschritt automatisiert durch Trocknung entfernt werden. Hierzu wird die TDU für eine gewisse Dauer im Solvent-vent-Modus betrieben und das Lösungsmittel Wasser durch Verdunsten bei niedriger Ausgangstemperatur, etwa 30–40°C, und geringem Druck (0 kPa) aus dem System durch hohen Carrier-Gasfluss beseitigt.

Tabelle 2: Whisky-Verbindungen nach SBSE mithilfe des PDMS- beziehungsweise des EG-Silikon-Twisters.

Komponentenklasse	PDMS	EG-Silikon
Phenole und aromatische Verbindungen	14	40
Fuselalkohole	10	10
Fettsäuren	11	11
aliphatische Säureethylester	15	15
andere Ester-Verbindungen	22	22
Lactone	1	2
Acrolein-Derivate	7	7
Terpene und Norisoprenoide	6	7
verschiedene	6	12
gesamt	92	126

!) Umdrehungen pro Minute (UpM) auf einem Multipositions-Magnetrührer (GERSTEL). Nach Abschluss der Extraktionsphase wurde der Twister mit einem Magnetstab der Probe entnommen, kurz mit HPLC-Wasser abgespült und vorsichtig mit einem fusselfreien Papiertuch trocken getupft, in ein 1,5-mL-Vial überführt und bis zur GC/MS-Analyse aufbewahrt. Hierzu wurde der Twister auf einem abgedichteten Proben tray des MPS in einem TDU-Glasliner platziert.

Extraktion und Analyse von Scotch Whisky

Der EG-Silikon-Twister eignet sich in besonderer Weise für die Extraktion polarer Verbindungen, die wie Phenole und ähnliche Verbindungen Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Dies belegt die Extraktion von Scotch Whisky (Abbildung 1): Der EG-Silikon-Twister lieferte die beste Wiederfindung für Phenole, Ethylester und Fettsäuren. Der EG-Silikon-Twister extrahiert deutlich mehr Verbindungen in größerer Menge (siehe dazu Tabelle 1). Die Peakflächen, die aus der Extraktion mit dem EG-Silikon-Twister stammen, sind für fast alle Verbindungen eine Größenordnung höher als die Signale der Verbindungen, die mit dem PA- oder PDMS-Twister extrahiert wurden.

Aufgrund seiner Polydimethylsiloxan-Basis besitzt der EG-Silikon-Twister ebenfalls eine starke Affinität für nicht-polare Verbindungen wie Ethylester sowie Säuren mit langen Kohlenstoffketten. Wie der Chromatogrammvergleich offenkundig macht, liefert der EG-Silikon-Twister im Elutionsbereich nach 25 Minuten dieselbe Anzahl an Peaks wie der PDMS-Twister, allerdings sind die Peaks deutlich größer, sprich: die Wiederfindung ist erheblich besser.

Peakflächenvergleiche belegen, dass der EG-Silikon-Twister phenolische Substanzen sehr effizient extrahiert und für die Bestimmung vieler nicht-polarer Verbindungen bestens geeignet ist. Wie in

Tabelle 2 deutlich zu sehen, wurde mit dem EG-Silikon-Twister eine wesentlich höhere Anzahl an Phenolen und aromatischen Verbindungen aus der Whiskyprobe extrahiert als mit dem PDMS-Twister. Die Gesamtzahl der extrahierten Verbindungen beträgt 126 für den EG-Silikon-Twister und nur 92 für den PDMS-Twister. Für die anderen Verbindungsgruppen extrahieren beide Twister eine ähnliche Anzahl Verbindungen, doch erzielt der EG-Silikon-Twister generell eine bessere Wiederfindung.

Um eine bessere Trennung polarer Verbindungen aus der Whiskyprobe zu erreichen, wurde eine ZB-FFAP-Säule verwendet. Das resultierende Chromatogramm ist in Abbildung 2 zu sehen; das Whiskyprofil wurde auf Basis der Extraktion mit einem EG-Silikon-Twister gewonnen. Die gefundenen und mit den Daten der Massenspektren (Datenbank Wiley 6N) verglichenen Verbindungen sind in Tabelle 3 gelistet. Die Substanzbenennungen zeigen eine Trefferqualität von über 80.



Tabelle 3: Vorläufig identifizierte Verbindungen, die in Scotch Whisky durch Twister-Extraktion und GC/MS-Analyse auf einer ZB-FFAP-Säule gefunden wurden.

Peak Nr.	Verbindung gemäß Datenbank	Peak Nr.	Verbindung gemäß Datenbank	Peak Nr.	Verbindung gemäß Datenbank
1	Ethyl octanoat	9	Trans-Whiskylacton	17	Caprinsäure
2	Ethyl nonanoat	10	o-Cresol	18	Farnesol
3	Ethyl decanoat	11	p-Ethylguaiaicol	19	Laurinsäure
4	1-Decanol	12	d-Nerolidol	20	Vanillin
5	Phenethylacetat	13	Octansäure	21	Ethylvanillin
6	Ethyl dodecanoat	14	o-Ethylphenol	22	Myristinsäure
7	Guaiaicol	15	2,4-Xylenol		
8	Phenethylalkohol	16	p-Ethylphenol		

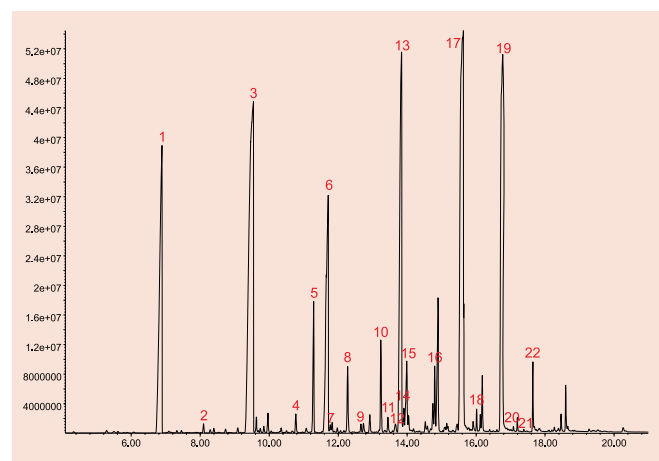


Abbildung 2. SBSE-TD-GC/MS-Chromatogramm, polare Säulentrennung, resultierend aus EG-Silikon-Twister-Extraktion einer 5-mL-Whiskyprobe, 1:1 mit Wasser verdünnt (20 % EtOH v/v). Die Probe wurde für eine Stunde bei Zimmertemperatur extrahiert.

Tabelle 4. Identifizierte Verbindungen, gefunden in Multivitaminensaft durch Twister-Extraktion und GC/MS-Analyse auf einer ZB-5-Säule.

Peak Nr.	Verbindung gemäß Datenbank	Peak Nr.	Verbindung gemäß Datenbank	Peak Nr.	Verbindung gemäß Datenbank
1	Ameisensäure	14	gamma-Terpinen	27	Nerolidol
2	Essigsäure	15	alpha-Terpinolen	28	Methoxyeugenol
3	Furfural	16	Linalool	29	alpha-Cubeben
4	Furfuralalkohol	17	Apfelöl	30	Myristinsäure
5	Isoamylacetat	18	2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one	31	Nootkaton
6	2-Hydroxycyclopent-2-en-one	19	4-Terpineol	32	8-Hydroxy-6-methoxy
7	alpha-Pinene	20	alpha-Terpineol	33	9-Hexadecensäure
8	3-Methyl-2,5-Furandion	21	Hydroxymethylfurfural (HMF)	34	Palmitinsäure
9	5-Methyl-2-furfural	22	Eugenol	35	Limetin
10	beta-Myrcene	23	trans-Caryophyllen	36	Xanthotoxin
11	delta-3-Carene	24	alpha-Humulen	37	Linolsäure
12	D-Limonen	25	Valencen	38	Isopimpinellin
13	Isoamylbutyrat	26	Elemicin	39	Squalen

Die Plausibilität der Identifikation wurde durch Literaturvergleich geprüft, um sicherzustellen, dass die gefundenen Verbindungen bekanntermaßen in Whisky vorkommen. Unter Einsatz der polaren Säule zeigen die Peaks für Säuren, Phenole und andere polare Verbindungen eine bessere Signalform im Chromatogramm. Viele wichtige Whiskyverbindungen (Vanillin, Ethylvanillat usw.), die von breiten, koeluiierenden Säurepeaks überdeckt wurden, wenn die ZB-5 (nicht-polare Säule) benutzt wurde, erweisen sich als gut getrennt und einfach zu identifizieren.

Extraktion und Analyse von Multivitaminensaft

Die Extraktion von Multivitaminensaft oder anderen Fruchtsäften wird häufig durch Fruchtfleisch negativ beeinflusst, das den Zugang

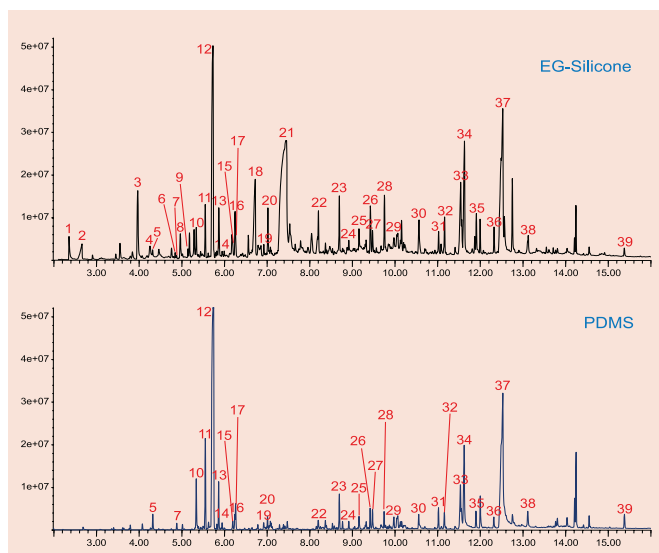


Abbildung 3. Multivitaminensaft-Chromatogramm, erhalten nach Extraktion mittels EG-Silikon- und PDMS-Twister; Trennung auf einer unpolaren Säule. 10-mL-Probe, eine Stunde, Zimmertemperatur.

der Analyte zur Extraktionsphase blockiert und/oder die Phasentrennung nach der Extraktion beeinträchtigt. Fruchtfleisch übt allerdings keinen Effekt auf den SBSE-Extraktionsprozess für Multivitaminensaft aus. Eine 10-mL-Probe wurde direkt in ein 10-mL-Vial gefüllt, der Twister wurde hinzugegeben und die Probe für die Dauer von einer Stunde gerührt. Extrahiert wurde sowohl mit dem EG-Silikon- als auch mit dem PDMS-Twister. Wie die Chromatogramme (Abbildung 3) der anschließenden Thermodesorptions-GC/MS-Analyse zeigen, extrahiert der EG-Silikon-Twister mehr Verbindungen mit einer besseren Wiederfindung als der PDMS-Twister.



Tabelle 5. Peakflächenvergleich ausgewählter Terpene aus Twister-Extraktionen von Multivitaminensaft.

Peak Nr.	Komponente	Extracted Ion [m/z]	Peakfläche	
			EG-Silikon	PDMS
7	alpha-Pinen	93	1,7E+05	3,9E+05
10	beta-Myrcen	93	1,4E+06	2,6E+06
11	delta-3-Carene	93	2,8E+06	4,7E+06
12	D-Limonen	68	1,3E+07	1,8E+07
16	Linalool	71	1,5E+06	4,3E+05
19	4-Terpineol	71	4,3E+05	2,7E+05
20	alpha-Terpineol	59	1,5E+06	4,3E+05
27	Nerolidol	69	5,2E+05	4,8E+05

Die Bestimmung der mit dem EG-Silikon-Twister extrahierten Analyten erbrachte 39 klar zu identifizierende Peaks. Mit dem PDMS-Twister wurden hingegen neun Verbindungen gar nicht gefunden oder identifiziert: Ameisensäure, Essigsäure, Furfural, Furfuralalkohol, 2-Hydroxycyclopent-2-en-on, 3-Methyl-2,5-Furandion, 5-Methyl-2-Furfural, 2,3-Dihydro-3,5-Dihydroxy-6-Methyl-4H-Pyran-4-on und Hydroxymethylfurfural (HMF). Die meisten dieser Verbindungen sind Furfurale und Furan-Derivate.

Die Analyse des EG-Silikon-Twisters erbrachte hingegen für die besagten neun Verbindungen sehr große Peaks, wie es zum Beispiel Peak 3 (Furfural) und Peak 21 (HMF) belegen (siehe Abbildung 3). Einige wichtige Terpene im Multivitaminensaft wurden von beiden Twistern extrahiert; diese sind in Tabelle 5 aufgelistet. Die Signale von acht ausgewählten Terpenen wurden basierend auf extrahierten Ionen-Chromatogrammen (EICs) integriert. Die verwendeten EIC-Massen und die resultierenden Peakflächen sind in Tabelle 6 aufgeführt. Es ist offenkundig, dass EG-Silikon- und PDMS-Twister eine ähnliche Extraktionseffizienz für Terpene besitzen, ausgehend von den sehr ähnlichen Signalflächen im Chromatogramm, die mit den beiden Twister-Typen erhalten wurden. Für die stärker polaren Alkohol-Terpene Linalool, 4-Terpineol, alpha-Terpineol und Nerolidol gelang dem EG-Silikon-Twister



eine bessere Wiederfindung als dem PDMS-Twister. Im Gegensatz dazu erreicht der PDMS-Twister eine bessere Wiederfindung für Monoterpene wie alpha-Pinen, beta-Myrcen, delta-3-Caren und d-Limonen.

Extraktion und Analyse von Weißwein (Sauvignon blanc)

EG-Silikon-, PA- und PDMS-Twister wurden verwendet, um ein breites Spektrum flüchtiger Verbindungen zu extrahieren und ein Aromastanzprofil von Weißwein zu erstellen; anschließend wurden die Extraktionsresultate verglichen. Während sich die Weinproben mit dem PA- und PDMS-Twister ohne Modifikation extrahieren lassen, erforderte der Einsatz des EG-Silikon-Twisters eine pH-Anpassung der Weinprobe auf 3,6, um eine partielle Hydrolyse der Sorptionsphase zu verhindern. Die thermodesorbierten Analyten wurden sowohl auf einer unpolaren ZB-5- als auch auf einer polaren ZB-FFAP-Säule getrennt. Die vorläufig identifizierten Weinverbindungen finden sich in Tabelle 6. Während die Temperaturprogramme und die Säulenflussraten von Fall zu Fall variierten, wurden die Bedingungen für TDU, KAS und MSD in allen Fällen konstant gehalten.

Es zeigte sich: Der EG-Silikon-Twister extrahiert gegenüber dem PDMS- und PA-Twister eine größere Anzahl individueller Substanzen (30 vorläufig identifizierte Peaks) aus Wein (siehe Abbildung 4). Substanzen wie Furfural, cis- und trans-4-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-dioxolan, Glycerin, Äpfelsäure und Methyl-2,3-Dihydroxybenzoat werden, wie die Chromatogramme zeigen, offenkundig nur von EG-Silikon- und PA-Twister extrahiert. Darüber hinaus sind die meisten Peaks im EG-Silikon-Twister-Chromatogramm deutlich größer als die im PA-Twister-Chromatogramm. Der EG-Silikon-Twister extrahiert Säuren effizienter aus Wein als der PDMS-Twister, wie die Signale 11, 17, 21, 22 und 24 im Chromatogramm belegen. Ähnlich verhält es sich in Bezug auf Alkohole wie 2,3-Butandiol (3), 1-Hexanol (6) und Phenethylalkohol (15).

Im Gegensatz zum EG-Silikon-Twister extrahiert der PDMS-Twister größere Mengen Esterverbindungen (4, 7, 12, 13, 18, 25). Um eine bessere Auflösung und Trennung der aus dem Wein extrahierten polaren Verbindungen zu erzielen, wurde eine polare Säule verwendet. Wie in Abbildung 5 ersichtlich, produziert die polare Säule scharfe Säure-Peaks, und sie ermöglichte die Trennung verschiedener polarer Schlüsselverbindungen, die im Chromatogramm der nicht-polaren Säule von dominanten Signalen koeluerender Ester überdeckt werden. Obwohl die Säulen in ihrer Polarität variieren, ergibt die Identi-

Tabelle 6. Vorläufig identifizierte Verbindungen in den Chromatogrammen (Abb. 4), extrahiert aus Weißwein mithilfe verschiedener Twister und getrennt auf einer ZB-5-GC-Säule.

Peak Nr.	gemäß Datenbank	Peak Nr.	gemäß Datenbank	Peak Nr.	gemäß Datenbank
1	2-Methyl-butanol	11	Hexansäure	21	Nonansäure
2	3-Methyl-butanol	12	Ethylhexanoat	22	Äpfelsäure
3	2,3-Butanediol	13	1-Hexylacetat	23	Methyl-2,3-dihydroxybenzoat
4	Ethylbutanoat	14	Glycerin	24	Caprinsäure
5	Furfural	15	Phenethylalkohol	25	Ethyldecanoat
6	1-Hexanol	16	2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one	26	p-Hydroxyphenethylalkohol
7	Isoamylacetat	17	Octansäure	27	2,4-Di-tert-butylphenol
8	trans-4-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-dioxolan	18	Ethyl octanoat	28	Methyl-2,5-dihydroxybenzoat
9	cis-4-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-dioxolan	19	Phenethylacetat	29	Laurinsäure
10	Citraconsäureanhydrid	20	Ethyl-dl-Malat	30	Ethyllaurat

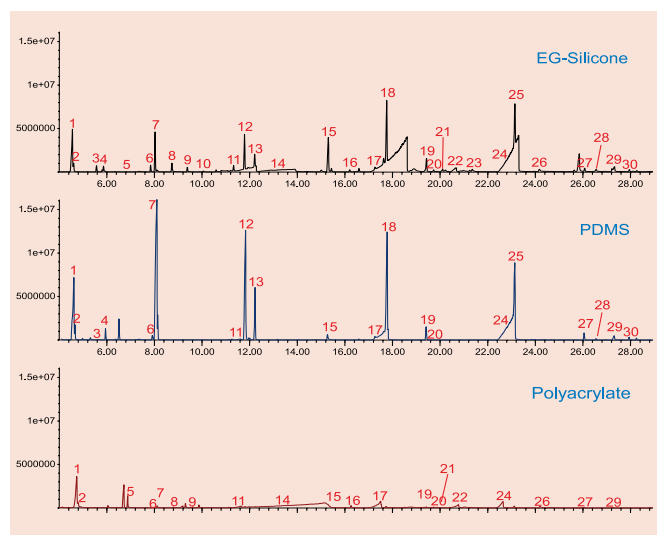


Abbildung 4. Chromatogrammvergleiche der Analyse eines Weißweins nach thermischer Desorption der EG-Silikon-, PDMS- und PA-Twister: 5-mL-Proben, Extraktion für eine Stunde, ZB-5-Säule.

fizierung der EG-Silikon- und PDMS-Twister-Extraktionen bei den verschiedenen Verbindungsklassen gute Übereinstimmungen. Einige polare Säuren, Alkohole und andere polare Verbindungen konnten nur mit dem EG-Silikon-Twister extrahiert werden. Allerdings ließen sich folgende Verbindungen nur dann aufklären, wenn die Trennung der mittels EG-Silikon-Twister extrahierten Analyten auf einer polaren Säule erfolgte (siehe Tabelle 7): 5-Methyl-2-Furfural (11), Hydroxymethylfurfural (HMF) (24), p-Hydroxyphenethylalkohol (27) und Ethyl-3-(4-Hydroxyphenyl)-Propenoat (Z oder E) (29).

Zusammenfassung

Wie die vorliegende Arbeit zeigt, ermöglicht der neuartige EG-Silikon-Twister von Fall zu Fall eine höhere Extraktionseffizienz als der traditionelle PDMS-Twister, und zwar für polare Verbindungen; untersucht wurden im Rahmen dieser Studie Whisky, Multi-

Weitere Informationen

www.gerstel.de/Applications/..._AppNote_3/2011
www.gerstel.com/pdf/p-gc-an-2011-03.pdf

vitaminsaft und Weißwein. Der EG-Silikon-Twister überzeugt bei der Extraktion vor allem polarer Komponenten wie Phenole, Furane, Alkohole und Säuren. Nicht so das PA-Material, aufgrund dessen wird im Folgenden nicht darauf eingegangen.

Entscheidend für eine gute Extraktionseffizienz der Verbindungen mit dem EG-Silikon-Twister scheint die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen als H-Donoren zu sein. Für nicht-polare Verbindungen wie Terpene und Ethylester u. a. bieten EG-Silikon-Twister aufgrund ihrer unpolaren Dimethylsiloxan-Basis eine Extraktionseffizienz vergleichbar dem PDMS-Twister. Das Resultat der vorliegenden Studie lässt den Schluss zu, dass sich ein umfangreiches Profil der unterschiedlichen Analyten einer Probe erstellen lässt, werden der EG-Silikon-Twister und der PDMS-Twister in Form einer sequenziellen SBSE auf die zu untersuchende Probe angewandt [5]. Der pH-Wert der Probe ist eine kritische Marke für den EG-Silikon-Twister. In wasserbasierten Standards liegt der optimale Bereich zwischen pH 3,5 und 10,0, bei Weinproben zwischen pH 3,6 und 7,0. Die Durchführung der SBSE mit dem EG-Silikon-Twister ist ähnlich einfach wie mit dem PDMS-Twister; es bedarf ausschließlich der Abstimmung einiger instrumenteller Parameter. Hervorzuheben sind im Fall der thermischen Desorption des EG-Silikon-Twisters die niedrige Desorptionstemperatur und die Einstellung des Solvent-vent-Modus am TDU, um überschüssiges Wasser zu entfernen, welches aufgrund seiner polaren Natur im Sorptionsmaterial zurück-behalten wird. Durch die Ausblendung des Lösungsmittels bleibt das GC/MS-System unbelastet.

Das Fazit der Experten: PDMS-Twister und EG-Silikon-Twister bilden ein starkes Duo mit enormem Potenzial für die Extraktion einer deutlich erweiterten Bandbreite unterschiedlich polarer Verbindungen.

Tabelle 7. Vorläufig identifizierte Verbindungen in den Chromatogrammen (Abb. 5), extrahiert aus Weißwein mit verschiedenen Twistern und getrennt auf einer ZB-FFAP-Säule.

Peak Nr.	gemäß Datenbank	Peak Nr.	gemäß Datenbank	Peak Nr.	gemäß Datenbank
1	1-Hexylacetat	11	5-Methyl-2-furfural	21	Glycerin
2	1-Hexanol	12	Phenethylacetat	22	2,3-Dihydrobenzofuran
3	Ethylacetat	13	Hexansäure	23	Laurinsäure
4	Essigsäure	14	Phenethylalkohol	24	Hydroxymethyl-furfural (HMF)
5	Furfural	15	Ethyl-dl-malat	25	Äpfelsäure
6	trans-4-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-dioxolan	16	Octansäure	26	Myristinsäure
7	2,3-Butanediol	17	Nonansäure	27	p-Hydroxyphenethylalkohol
8	Ethyldecanoat	18	2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-on	28	Palmitinsäure
9	cis-4-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-dioxolan	19	Decansäure	29	Ethyl-3-(4-hydroxyphenyl)-propenoat (Z oder E)
10	Clorius	20	2,4-Di-tert-butylphenol		

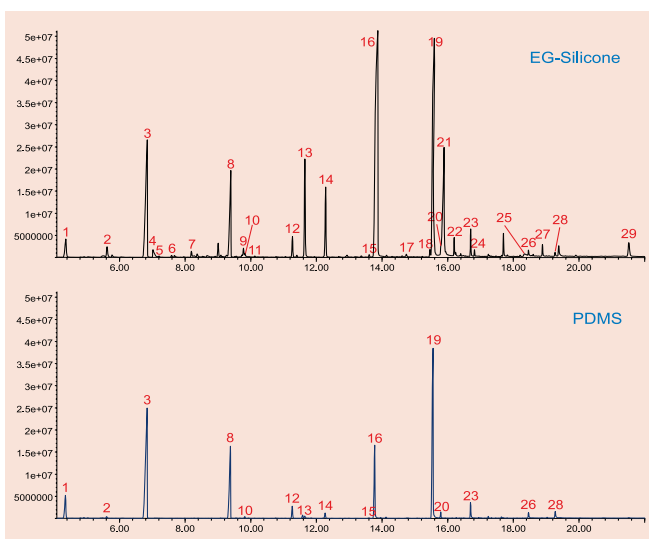


Abbildung 5. Sauvignon-blanc-Chromatogrammprofile, erhalten durch SBSE von 5-mL-Proben mit EG-Silikon- und PDMS-Twister; eine Stunde Extraktion, Trennung auf einer polaren Säule.

Danksagung

Unser Dank gilt in besonderer Weise Dr. Kevin Mac Namara, Irish Distillers, Pernod-Ricard, Irland, für seine freundliche Unterstützung. Des Weiteren bedanken wir uns beim Bundeswirtschaftsministerium der Bundesrepublik Deutschland, die das vorliegende Projekt im Rahmen des Programms ProINNO II finanziell gefördert hat (Förderkennzeichen KF 0189604VT). Ebenfalls bedanken wir uns beim Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung (IOM) in Leipzig für die Entwicklung der Acrylatphasen.

Referenzen

- [1] Frank David, Bart Tienpont, Pat Sandra: Stir-bar sorptive extraction of trace organic compounds from aqueous matrices, LCGC North America, 21 (2003) 21-27
- [2] Kevin Mac Namara, Michelle Lee, Albert Robbat Jr., J. Chromatogr. A 1217 (2010) 136
- [3] Kevin Mac Namara, Dagmara Dabrowska, Meike Holtmann, Norbert Helle, LC/GC Chromatography, Sept. 2011
- [4] M. W. Maylan, P. H. Howard: Atom/Fragment contribution method for estimating octanol-water partition coefficients. J. Pharm. Sci. 84 (1995) 83-92
- [5] G. Deußing. (Nimm zwei)². GERSTEL Aktuell 44 (2011) 18-20

Autoren

Yunyun Nie, Dr. Eike Kleine-Benne, GERSTEL GmbH & Co. KG, Eberhard-Gerstel-Platz 1, D-45473 Mülheim an der Ruhr, Deutschland

Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient

Der Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{ow}) ist ein dimensionsloser Wert, der das Verhältnis der Konzentrationen einer Chemikalie in einem Zweiphasensystem, bestehend aus 1-Octanol und Wasser, angibt. Der Logarithmus des K_{ow} einer Substanz beschreibt in guter Annäherung ihr Verteilungsverhalten in einem PDMS/Wasser-System. Der K_{ow} dient dazu, die hydrophoben beziehungsweise hydrophilen Eigenschaften einer Chemikalie zu beschreiben [4]. Ein großer Log K_{ow} -Wert steht für hohe Hydrophobizität, was bedeutet: Die Substanz sorbiert sehr gut im PDMS und lässt sich mit entsprechend hoher Wiederfindung mit dem GERSTEL-Twister extrahieren.