

DUFTSTOFFANALYTIK (ZUSAMMENSETZUNG UND GERUCHSINFORMATION) MITTELS MDGC

H.-U. Baier und S. Böhme, Shimadzu Europa GmbH, Albert-Hahn-Str 6-10, 47269

Duisburg, hub@shimadzu.de

Sehr oft handelt es sich bei den zu analysierenden Proben um komplexe Gemische die anspruchsvolle Methoden benötigen um alle Komponenten chromatographisch zu trennen. Multidimensionale Trennungen, off line und on line können zur Analyse dieser Proben benutzt werden. Dabei weisen off line Vortrennungen oft Nachteile auf wie, lange Analysezeiten, Schwierigkeiten bei der quantitativen Wiederfindungsrate oder Bildung von Artefakten. In den letzten Jahren wurde dagegen an automatisierten Vortrennungsmöglichkeiten gearbeitet die maximale Information in Kombination mit einfacher Bedienbarkeit erreicht (Shimadzu MDGC-2010). Nachteile wie Retentionszeitverschiebungen und deren Korrektur durch Kopfdruckanpassungen sind damit beseitigt.

Das Grundprinzip der multidimensionalen Chromatographie beruht auf einer Kopplung von zwei analytischen Säulen. Wobei die erste Säule als Vorsäule dient, von der gezielt nicht aufgetrennte Komponenten auf eine zweite Säule geschickt werden können. Dieses „Ausschneiden“, auch als „Heart-cut“ bezeichnet erfolgt durch Ausnutzen eines Druckunterschiedes zwischen dem Ende der ersten Säule und den Eingang der zweiten Säule. Dabei wird der Druckunterschied durch ein Ventil mit unterschiedlichen Restriktoren so aufgebaut, dass sich der Ausgangsdruck der ersten Säule nicht verändert [1]. Das hat ganz enorme Vorteile und hebt sich somit von dem herkömmlichen „Dean-Switch“ Mechanismus ab. Ein schematische Darstellung des „Multi Deans switch“ ist in Abbildung 1 dargestellt.

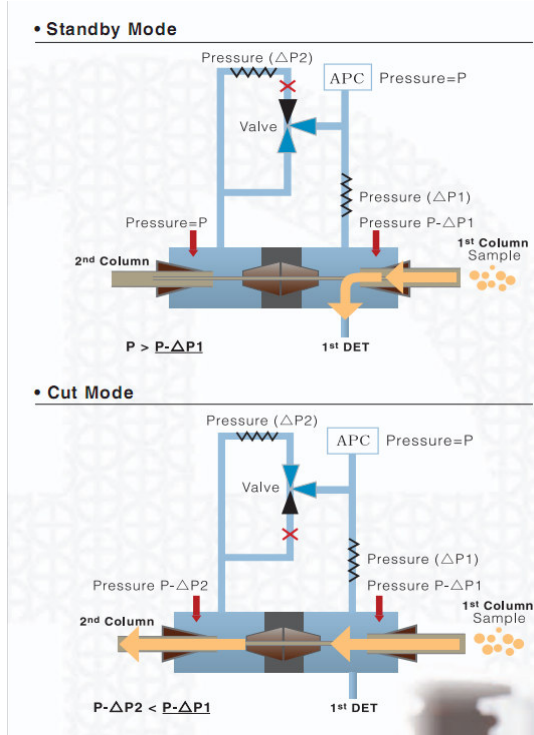


Abb.1: Multi Deans Switch in Stand by und heart cut mode

Die Retentionszeiten des Chromatograms der ersten Dimension bleiben unverändert, unabhängig davon wie viele Bereiche auf die Säule der 2. Dimension aufgegeben werden. Dies liegt daran dass der Ausgangsdruck der ersten Säule unverändert bleibt (Druck $P - \Delta P_1$). Die daraus resultierende Retentionszeitstabilität ermöglicht es nach nur einem Referenzlauf (Probe wird nur über Säule 1 geführt) die nichtgetrennten Bereiche zu identifizieren. Mit nur einem nachfolgenden analytischen Lauf können nun mehrerer Bereiche auf die zweite Säule transferiert werden.

Die Säulendimensionen der ersten und zweiten Säule sowie und die Wahl der stationären Phase können gezielt der Trennanforderung angepaßt werden und sind Methodenparameter. Das bedeutet, dass die Dimensionen der Säulen in der Geräte Steuerungssoftware berücksichtigt werden. Alle instrumentellen Parameter wie Temperaturen, Drücke und Flüsse werden auf das Trennproblem angepasst und sind in einem Methodenfile gespeichert. Die Recovery der Analyten, also die Menge die in die erste beziehungsweise die 2te Dimension überführt wird sollte 100% betragen. Diese ist abhängig von den Flüssen in der ersten und zweiten Dimension und ist ebenfalls ein Methodenparameter.

Im Bereich der Duftstoffanalytik ist neben der Auswertung der physikalischen Detektorsignale auch die Geruchsintensität der Komponenten von sehr großem Stellenwert. Dies kann realisiert werden indem ein Olfactometer als zusätzlicher Komponente in das MDGC System installiert wird, in der die menschliche Nase die Wahrnehmung der Geruchsintensität übernimmt. Als Olfactometer wurde der „Phaser“ der Firma Atas GL verwendet, der sich durch eine besonders gute Temperaturhomogenität auszeichnet. Dies ermöglicht auch das „Abriechen“ höher siedender Komponenten. Eine entsprechende Software ermöglicht die Auswertung der Geruchsstoffe, und ein Übereinanderlegen des TIC und Sniffer Chromatograms. Das Olfactometer wurde am Ende der 2. Säule neben dem Massenspektrometer angebracht.

Das entsprechende Splitverhältnis zwischen Massenspektrometer und Olfactometer kann durch die gezielte Wahl der Restriktoren sowie der Drücken eingestellt werden. Eine entsprechende Software kalkuliert das Splitverhältnis nach Wahl von zur Verfügung stehenden Restriktoren. In dieser Analyse wurde das Splitverhältnis auf 1:3 eingestellt. Eine Kühlfalle am Anfang der Säule 2 kann zur zusätzlichen Aufkonzentrierung, der meist nur in Spuren vorhandenen Duftkomponenten, durch Mehrfachinjektionen und gezieltem Transfer auf die zweite Säule dienen.

Häufig ist es von Interesse auch in der ersten Dimension massenspektrometrische Identifikation zu haben. Dies wurde realisiert mittels einer Kapillare (1m, 0.175 mm), die zu einem Splitting der Analyten zwischen FID und MS am Ende der ersten Säule führt. Die Montage dieser Kapillare im MS wird zusammen mit der Säule der zweiten Dimension durch einen speziellen Adapter erreicht. Beide Säulen werden bis zur Ionenquelle an die optimale Position gebracht. Dadurch werden ohne Retentionszeitverschiebung zwei Chromatogramme der ersten Dimension aufgenommen: Das FID Chromatogramm und die TIC Spur durch das MS. Die Schematik ist in Abbildung 2 dargestellt.

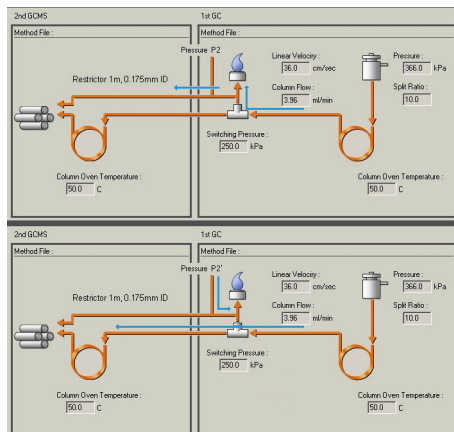


Abb.2: FID/MS splitting in der ersten Dimension (oben) und heart cut mode P2'. Der Olfaktometrische Detektor ist parallel zum MS am Ende der zweiten Dimension installiert

Zusätzlich gibt es ein Druckmodul P2. Im Standby (FID/MS splitting) wird dieses Modul nur mit einem sehr kleinen Druck betrieben um keine Peakverbreiterungen zu haben. Wenn man heart cuts durchführen will dürfen Analyten diese Kapillare nicht mehr passieren und das wird durch Erhöhung des Drucks P2 auf $P2' \approx P2 + 1 \text{ Kpa}$ erreicht. Zur Analyse des Lavendelöls wurde folgende Säulenkombination verwendet: Eine Carbowax 30 m, 0.25 mm, 0.25 μm in der ersten Dimension gekoppelt mit einer chiralen Säule (Rt-b DEXsm 30 m, 0.25 mm, 0.25 μm) in der zweiten Dimension zur Enantiomeren Trennung. Das Ofenprogramm war in der 1sten Dimension: 50 °C, 1 min, mit 5 °C/min auf 230 °C, 5 min und in der 2ten Dimension: 50 °C, 1 min, mit 5 °C/min auf 230 °C, 20 min.

In Abbildung 3 und 4 werden die Stand by Chromatogramme des Lavendelöls sowie die Trennung einiger Komponenten auf der zweiten Säule gezeigt.

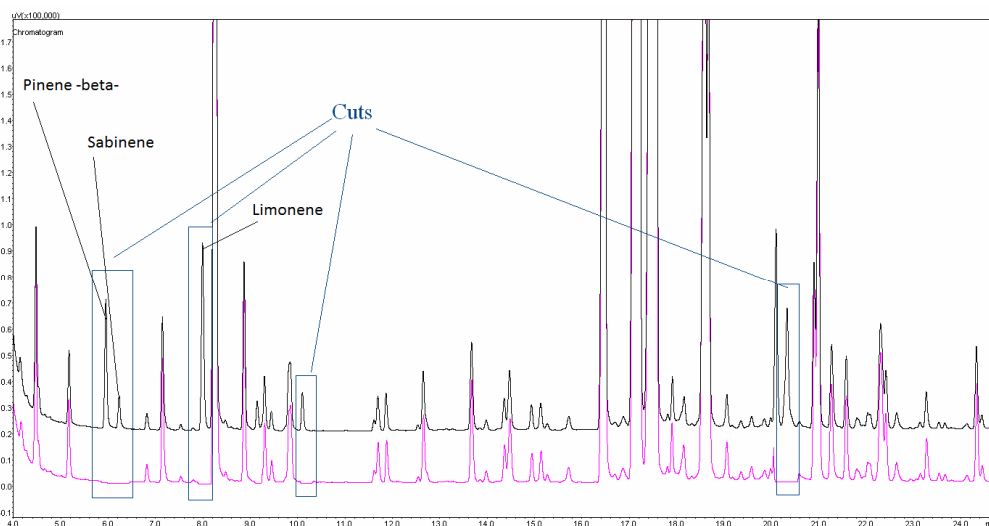


Abb.3: Stand by und heart cut chromatogramm von lavendelöl. Identifikation über MS durch FID/MS splitting in der ersten Dimension

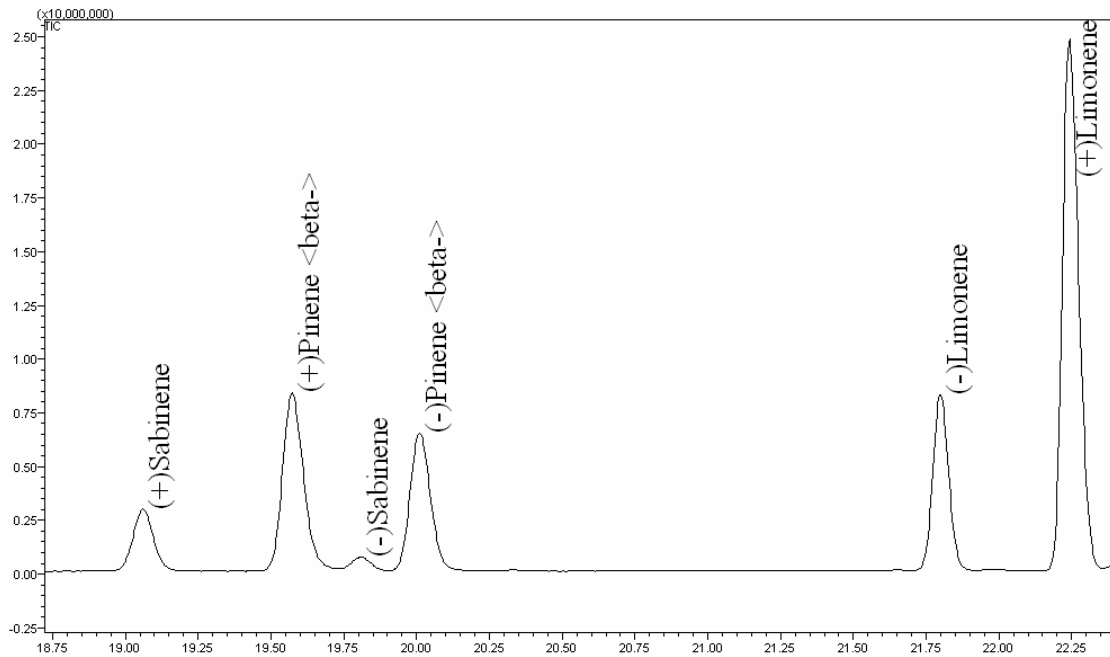


Abb.4: Chirale Komponenten-Trennung in der 2ten Dimension nach heart cut

Durch die oben beschriebene Anordnung ist es möglich Koelutionen in der ersten Dimension über das Massenspektrometer zu identifizieren und die Positionen der cuts zum weiteren Auftrennen zu setzen. Als Beispiel wurde die Enantiomereentrennung einiger Komponenten gezeigt. Durch einen zusätzlichen Olfaktometrischen Detektor am Ende der 2ten Dimension können die Komponenten entsprechend abgerochen werden.

Literatur:

[1] L. Mondello et al. LCGC, Mar 2008, vol 21 Issue 3, 130-137