

Gaschromatographische Alternativmethoden im Druckereilabor

Eine Verfahrens- und Geräteentwicklung zur Bestimmung von Geruchssubstanzen auf Packstoffen für Lebensmittel (von Gerd Scharfenberger, Siegwerk Druckfarben)

Gaschromatographie wird seit über 25 Jahren in der Druckindustrie eingesetzt. Nicht nur die Probenzahl hat sich erhöht, auch die analytischen Ansprüche sind größer geworden. Die Anforderungen an Verpackungsmaterial und die Umweltauflagen sind gestiegen. Aus diesem Grund ist es wichtig, bei besonderen Problemen verschiedene Analysemethoden einzusetzen.

Die Steigerung der Qualität ist in der Regel mit hohen Investitionen verbunden. Für einen GC/MS-Arbeitsplatz (Gaschromatograph mit Massenspektrometer gekoppelt) kann man zwei GC-Arbeitsplätze zur Restlösemittelbestimmung einrichten.

Die GC/MS-Technik ist eine Steigerung der Analytik bei der Suche unbekannter Substanzen. Selbst kleinste Spuren geben ein gut aufgelöstes Massenspektrum. Kommerziell gibt es eine umfangreiche Spektrensammlung. Wir verfügen über eine Datenbank mit über 260.000 MS-Spektren.

Die beste Datenbank ist immer die eigene Spektrensammlung. Bei diesen Messungen liegt gleichzeitig die Retentionszeit auf der entsprechenden Kapillarsäule vor. (Abb.1)

Modifizierte sensorische Untersuchungsmethoden

Schwierigkeiten treten besonders bei Geruchsproblemen auf, eventuelle Übergänge auf das Füllgut sind besonders problematisch. Welche Substanzen sind für den Fremdgeruch verantwortlich? Hier kann zunächst eine sensorische Prüfung weiterhelfen. Jeder Analytiker sollte umfangreiche sensorische Erfahrungen haben und in ständiger Übung bleiben. Im Gegensatz zur Farbe hat der Mensch bezogen auf den Geruch ein besseres Erinnerungsvermögen. Leider wird diese Tatsache in vielen Fällen nicht stärker genutzt. Beim Menschen wird der Geruch verschieden emotional gewertet. Die qualitative Geruchsbeschreibung bereitet manchmal große Schwierigkeiten.

Die Geruchsschwellenbestimmung ist dagegen etwas einfacher. Im Normalfall kann der Mensch ca. 1.000.000 Nuancen, aber ca. 10.000 Gerüche unterscheiden. In der Praxis geht man folgendermaßen vor: Der Druck von der Rolle wird zunächst sensorisch auf Rück- und Vorderseite geprüft. Riechen beide Seiten sehr unterschiedlich, dann kann man Vorder- und Rückseite mit einer speziellen Glasapparatur untersuchen. (Abb.2) www.labc.de

Es handelt sich bei dieser Apparatur um zwei Halbkugeln aus Glas, die den Druck einklemmen und auf jeder Seite eine Verschraubung mit gasdichten Septen haben. (Abb.2) Nach einer bestimmten Lagerzeit wird mit einer Spritze (2-5 ml) eine Gasprobe auf jeder Seite entnommen. Die Probe wird als Analyse verwendet. Sie kann auch zur Geruchsprüfung verwandt werden. Eigene Versuche haben gezeigt, dass man auch mit geringen Volumina auskommt, Hier ist etwas Übung erforderlich. Im Normalfall finden solche Untersuchungen nicht statt. Es wird nicht zwischen Vorder- und Rückseite differenziert.



Abb. 1: GC/MS-Arbeitsplatz

-2-

Von der Probe werden 150 cm² in einer Weithalsflasche zwei Stunden bei 40°C erwärmt. Anschließend wird die abgekühlte Probe gerochen. Hat man einen GC mit einer Wärmeleitfähigkeitszelle, dann kann man die sensorische Prüfung am Ausgang der Wärmeleitfähigkeitszelle durchführen.

Bei einem GC mit einer gepackten Säule und einem FID-Detektor ist dieses aber auch über eine Bypass-Leitung möglich. Diese Untersuchungen sind für den Analytiker sehr anstrengend; schließt man an den GC einen 2-Kanal-Schreiber an, dann ist es möglich, an den zweiten Kanal einen Druckschalter anzuschließen. Bei jedem Geruchseindruck wird der Schalter gedrückt. Auf diese Weise erhält man neben dem Gaschromatogramm ein Geruchschromatogramm. Es können dort Gerüche auftreten, wo keine Peaks zu sehen sind.

Es gibt auch heute immer noch Probleme, für die die Nase besser ist als das empfindlichste Analysegerät. Ebenfalls kann man an Stellen, wo die sensorische Analyse stattfindet, mit einer IR-Gasküvette Proben entnehmen. Alle Vergleichs-IR-Spektren sollten Gasspektren sein.

Qualitative Untersuchungsmethoden

Die gängige Untersuchung von unbekanntem Substanzen ist die Analyse auf zwei verschiedenen Säulen mit unterschiedlichen Polaritäten, z.B. OV 1 und Carbowax. Diese Technik hilft in vielen Fällen weiter. Wichtig ist, dass im Vorfeld viele Vergleichssubstanzen untersucht werden. Die Analytik unbekannter Stoffe lebt von Vergleichssubstanzen. Als Alternative zur näheren Identifizierung bietet sich die Reaktionschromatographie an. Die Head-Space-Flasche ist die ideale Apparatur für chemische Reaktionen. Interessant sind chemische Reaktionen, bei denen sich ein neuer Stoff mit einer signifikanten Retentionszeit bildet oder die Substanz als GC-Peak verschwindet. Die Reaktionen können an einem Feststoff oder in einer Flüssigkeit verlaufen.

Da die Head-Space Analysen bei höherer Temperatur verlaufen (ca. 60-120°C), wird die chemische Reaktion noch erheblich beschleunigt. In der Praxis werden 1g Flüssigkeit oder 1-3g Feststoff für die chemischen Reaktionen in der Head-Space-Flasche benötigt, für gezielte chemische Reaktionen 5-30 Mikroliter Flüssigkeit. Dies sind nur Faustregeln. Enthält die Head-Space-Flasche Verpackungsmaterial, dann wird von der erwärmten Flasche eine Gasprobe (ca. 2-5 ml) entnommen und in die vorbereitete Reaktionsflasche dosiert.

Folgende Reaktionen wurden von uns erprobt:

1. Bei Zugabe von Essigsäure verschwinden basische Stoffe.
2. Mit Ammoniak reagieren Aldehyde. Der Peak verschwindet. Außerdem reagiert Ethylglykolacetat mit Ammoniak. Auch hier verschwindet der Peak.
3. Gibt man 2 g 5prozentige Natriumsulfidlösung in die Head-Space-Flasche, dann verschwinden alle Ketone und Aldehyde.
4. Reaktion mit 2 g konzentrierter Phosphorsäure. Bei einem Standard von 19 gängigen Lösungsmitteln bleiben als Hauptpeaks Benzin und die Aromaten übrig. Ähnliche Ergebnisse erhält man auch mit 2,5 g Molekularsieb, 34 Angstrom oder 2,5 g Aluminiumoxid basisch aktiv.
5. Freie Säuren reagieren mit Zinkoxid.
6. Phosphorsäure reagiert mit Diacetonalkohol. Es bleibt Aceton übrig, und ein unbekannter Peak entsteht.



Abb. 2 links: Glasgerät zur Untersuchung der Rück- und Vorderseite von Verpackungsmaterial, Vakuumpumpe

- 3 -

Die Technik der Reaktionsgaschromatographie ist im Druckereibereich bei weitem nicht ausgeschöpft. Es lassen sich bestimmt noch wesentlich mehr Reaktionen durchführen. Es ist also für alle Head-Space-Anwender noch genug Neuland vorhanden. Ein Erfahrungsaustausch wäre hier sehr nützlich. Bei der quantitativen Restlösemittelanalyse haben sich vier alternative Methoden etabliert:

- interner Standard
- externer Standard
- Aufstockverfahren
- MHE

Der externe Standard ist heute eine gängige Methode. Mit diesem Analyseverfahren ist ein hoher Probendurchsatz möglich. Eine einfache Methode zur absoluten Restlösemittelanalyse ist die Totalextraktion. Hierzu benötigen wir eine Doppelnadel und eine Vakuumpumpe. Die Pumpe muss an der Vakuumseite eine Injektionsnadel haben. (Abb.2)

Eine Probe, z.B. 100 cm² bedrucktes Material, wird 30 Min. bei 90°C temperiert. Nun wird mit einer Doppelnadel und einer evakuierten Head-Space-Flasche eine Probe entnommen. (Abb.2)

Die Doppelnadel muss gleichzeitig in die Probeflasche und die evakuierte Flasche eindringen. Von der evakuierten Flasche wird nun eine Analyse durchgeführt. Anschließend wird dieser Vorgang so oft wiederholt, bis keine Peaks mehr zu sehen sind. Es können bis zu 10 Extraktionen erforderlich sein. Mit diesem Analyseverfahren wird die hauseigene Analysemethode überprüft. Man weiß mit dieser Technik, wieviel Prozent des Lösemittels bei der ersten Analyse im Gleichgewicht stehen. Durch diese Funktion kann die e-Funktion beim MHE-Verfahren überprüft werden. Es gibt Fälle, wo die e-Ergebnisse von der idealen e-Funktion abweichen. Eine sehr interessante Analysetechnik ist das Purge-and-Trap-Verfahren. Diese Methode erlaubt die Anreicherung von Spuren und eine quantitative Bestimmung. Gerade bei der Analyse von Geruchsstoffen ist eine Anreicherung von großem Interesse. Das Verpackungsmaterial wird in einem Glasgefäß erwärmt, und anschließend werden die Substanzen mittels eines Adsorbers gesammelt, danach findet eine Desorption statt. Als letzter Schritt erfolgt die GC-bzw. GC/MS-Analyse.

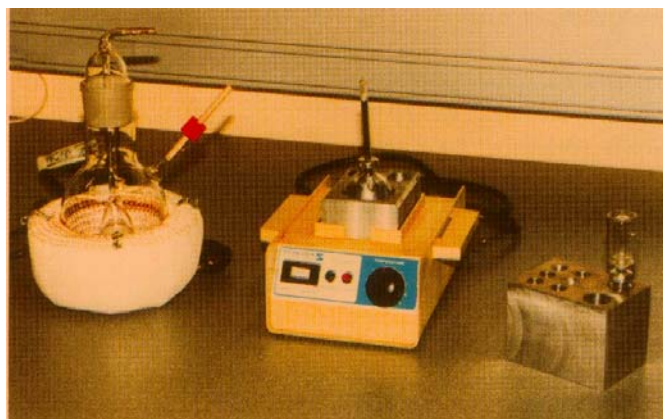
Die Schwierigkeiten dieser Methode liegen im Detail und im Anschaffungspreis. Hierzu wurden nun in unserem Haus eigene Verfahren entwickelt. Um die Desorption zu umgehen, wurde eine Glasapparatur entwickelt. Das Verpackungsmaterial wird in einem Glasgefäß erhitzt und anschließend mit Hilfe von Stickstoff durch Minigaswaschflaschen geleitet. In den Minigaswaschflaschen befindet sich ein Hochsieder als Absorptionsmittel. Die Wiederfindungsrate von den untersuchten Lösemitteln war schlecht.

Bei Kartonproben führte der Wassergehalt zu Kondensationen. Auch ein besseres Isolieren bzw. Erwärmen der Übergangsleitungen führte zu keiner höheren Wiederfindungsrate. Daraufhin wurden verschieden feste Adsorbentien getestet. Nach einigen Versuchen entschieden wir uns für das Aktivkohleröhrchen Typ B/G. Das Röhrchen enthält in der Adsorptionsschicht 300mg und in der Nachschaltschicht 700 mg Aktivkohle (Kokosnussschalenkohle). Das Röhrchen hat eine hohe Aufnahmekapazität. Dieses Röhrchen wird unter anderem zur MAK-Wert-Messung im Lösemittelbereich eingesetzt. Für Spezialfälle stehen noch andere Adsorptionsmaterialtypen zur Verfügung:

Silicalgel

- Molekularsiebe
- Organische Polymere (Tenax)
- Graphit

Abb. 3: Glaskolben mit Aktivkohleröhrchen, Heizblock mit Head-Space-Flasche und Aktivkohleröhrchen, Head-Space-Flasche mit Flüssigadsorbtiionsaufsatz



Des Weiteren gibt es noch spezielle Proben-Sampler, z.B. für Aldehyde oder Isocyanate. Das Aktivkohleröhrchen wird in einen Glaskolben gesteckt und verschraubt (Abb.3). In dem 500-ml-Glaskolben lassen sich ca. 2000 cm² Verpackungsmaterial untersuchen. Über eine große Fritte wird Stickstoff eingeleitet, welcher anschließend durch Aktivkohle geht. Der Kolben steht in einem Heizpilz. Mit dieser Lösung waren wir vorerst zufrieden. Nach diesen Versuchen kamen wir schließlich zu der einfachsten und elegantesten Lösung. Aufgrund von umfangreichen Aufstockungsversuchen stellen wir fest, dass die Aluminium-Silikonsepten für die Head-Space-Flaschen besonders dicht sind. Sticht man in eine mit Aluminium-Silikonsepten verschlossene Head-Space-Flasche ein Loch, dann kann man bequem in diese Flasche das Aktivkohleröhrchen einführen. Die Eindringtiefe beträgt ca. 1-1,5 cm. Jetzt wird eine Injektionsnadel mit seitlichem Licht in das Septa gesteckt. Die Nadel ist mit einer Stickstoffleitung verbunden. (Abb.3) Außer den 22-ml-Head-Space Flaschen gibt es auch noch 100-ml-Flaschen. Die 22-ml-Flasche hat ein Volumen für ca. 200 cm² Druckfläche; die 100-ml-Flasche ca. 500-1000 cm² Druckfläche. Diese Angaben richten sich sehr nach dem Verpackungsmaterial. Die Flaschen wurden auf 90°C temperiert und waren auch nach zwei Stunden noch dicht.

Zunächst wurden das Adsorptionsvermögen und die Wiederfindungsrate getestet, indem die Lösemittel einzeln und auch Gemische in die leeren Flaschen eingespritzt wurden. Ausgetrieben wurde mit Stickstofftyp 5.0 (99.999). Es gibt auch 200-ml-Septumflaschen auf dem Markt. Leider haben wir hierfür nicht die entsprechenden GC-geeigneten Septen gefunden. Für die Desorption von Aktivkohleröhrchen gibt es zwei Methoden:

1. Die Desorption mit Schwefelkohlenstoff und anschließender Direkteinspritzung
2. Desorption mit Benzylacetat in der Head-Space-Flasche bei erhöhter Temperatur.

Die Aktivkohle der beladenen Probe wird in die Head-Space-Flasche überführt und mit 2g Benzylacetat versetzt. Anschließend wird die Flasche eine Stunde bei 120°C erwärmt. Danach wird der Gasraum analysiert. Die Wiederfindungsrate lag zwischen 90 und 95 Prozent. Schwefelkohlenstoff ist zwar ein problematisches Lösemittel; es hat aber den Vorteil, dass es fast keinen Peak beim FID gibt und somit breit einzusetzen ist.

Beide Methoden haben sich im Handling bewährt. Außer bei der Untersuchung von Restlösemitteln und anderen flüchtigen Stoffen lässt sich dieses Analyseverfahren auch für andere Untersuchungen einsetzen.

Die Aktivkohleröhrchen können mit einer entsprechenden Langzeitpumpe für die MAK-Werte eingesetzt werden. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Emissions- und Immissionsanalyse. Es lassen sich außerdem auch andere Feststoffe wie Kunststoff, Nahrungsmittel oder Arzneimittel auf flüchtige Inhaltsstoffe untersuchen. Bei 90°C Ausheiztemperatur lassen sich auch schwerflüchtige Substanzen bestimmen, wenn sie lange genug ausgetrieben werden. Anstelle von Aktivkohleröhrchen können auch Röhrchen für die Thermodesorption eingesetzt werden. Für Substanzen, die z.B. in Wasser oder verdünnten Säuren absorbieren, haben wir einen besonderen Absorptionsaufsatz entwickelt. (Abb.3)

Hochtemperatur-Head-Space-Chromatographie



Abb 4: Apparatur für Hochtemperatur Head-Space-Chromatographie

- 5 -

In der Praxis wird die Head-Space-Chromatographie nicht über einen Temperaturbereich von 150°C eingesetzt. In der Regel beträgt der Temperaturbereich 60-120°C. Für spezielle Untersuchungen, z.B. beim Siegeln oder bei Einbrennvorgängen, wären höhere Temperaturen von Interesse. Für solche Untersuchungen mittels Head-Space-GC haben wir eine neue Apparatur entwickelt (Abb.4). Ab ca. 150°C treten bei Head-Space-Flaschen Dichtigkeitsprobleme auf. Erhitzt man nur die untere Hälfte der Head-Space-Flaschen, dann können die Temperaturen drastisch gesteigert werden. Zum Einsatz kommen zunächst die normalen Head-Space-Flaschen von 22 ml. Diese Flaschen lassen sich mit einem besonderen Heißluftgebläse bis auf 520°C erwärmen. Die Temperaturen sollte man nur kurzzeitig anwenden. Die höchste Erhitzung von Glasgeräten sollte etwa 50-60°C unter dem Transformationspunkt liegen. Besser eignen sich hierfür Quarz-Head-Space-Flaschen. Diese haben wir uns speziell für diese Versuche anfertigen lassen. Der Transformationspunkt von Quarzglas beträgt 1450°C. Unsere Versuche mit Quarz-Head-Space-Chromatographie läßt sich für analytische und anwendungstechnische Fragen beliebig erweitern. Die Head-Space-Flasche lässt sich evakuieren, man kann unter Sauerstoff und Inertgasverhältnissen arbeiten. Außerdem können andere Stoffe als Reaktionspartner zugesetzt werden.

Wichtig ist, dass bei diesen Versuchen mit geringen Substanzmengen gearbeitet wird, da sonst ein zu hoher Druck entsteht. Problematisch sind Substanzen mit einem hohen Wassergehalt. Mit Hilfe einer Doppelnadel kann man während der Erhitzungsphase mit einer anderen evakuierten Head-Space-Flasche ziehen. Diese Untersuchungsmethode ist noch im Anfangsstadium und lässt sich bestimmt für viele Problemfälle einsetzen.

Fazit

Die vorgestellten neuentwickelten Methoden und Geräte sind einfach in der Handhabung und vielseitig in der Anwendung. Die Investitionskosten für diese Geräte sind niedrig. Der Autor ist gerne bereit, Interessenten über diese Versuche persönlich zu informieren und Hilfestellung für entsprechende eigene Untersuchungen zu geben. Für die Mitarbeit bei diesen umfangreichen Versuchen möchte ich mich bei Frau Heide Lehmler, Frau Ulrike Burggraf und Frau Ulrike Neff bedanken.

Literatur:

Gaschromatographische Spurenanalyse, K. Metzner, Akademische Verlagsstellschaft, Geest & Portig

Handbook of Analytical Derivation Reactions, Daniel r. Knapp. John Wiley & Sons

Glasbearbeitung im Labor, Rudi Kleinteich, Umschau Verlag Frankfurt am Main

Probenahme-Handbuch, Drägerwerk Aktiengesellschaft

Lebensmittel mit allen Sinnen prüfen, Alfons Fricker, Springer-Verlag

Gaschromatographic Alternative Methodes in the Printer`s Lab

Innovations in the field of determining of odour on packaging materials for food. A printer`s lab carries out analyses by means of the headspace chromatography and developed efficient devices and methods for easy handling.