

CHROM. 6734

Note

Zur gaschromatographischen Untersuchung von Dampfphasen

Die spezielle Probenahme bei Zigarettenrauchanalysen

HEINRICH BINDER

Institut für Organische Chemie, Universität Graz, A-8010 Graz (Österreich)

(Eingegangen am 6. März 1973)

Der Tabakrauch besteht bekanntlich aus der Partikelphase und der Gasphase, deren Trennung definitionsgemäss durch ein spezielles Glasfaserfilter, das sogenannte Cambridgefilter, erfolgt. Bei der Analyse der das Cambridgefilter passierenden Gasphase sind folgende Gesichtspunkte zu berücksichtigen: Nach internationaler Übereinkunft¹ ist die bei 20° und 67% relativer Luftfeuchtigkeit bis zur Einstellung der Gleichgewichtsfeuchte konditionierte Zigarette in Zügen zu 35 ml abzurauchen, wobei die Zugdauer 2 sec und der Abstand zwischen zwei Zügen 1 min beträgt. Dazu bedient man sich verschiedener Rauchmaschinen, die hier verwendete Type ist an anderer Stelle abgebildet². Soll die Analyse der Gasphase zu einer Aussage über die Menge der einzelnen Inhaltsstoffe, wie sie beim Abrauchen einer Zigarette entstehen, führen, so kann man sich nicht auf die Analyse eines einzelnen Zugs beschränken. Der kühle Tabakstrang hinter der Glutzone hält bei den ersten Zügen ähnlich einem Filter eine gewisse Menge an Gasphasenbestandteilen zurück, die bei fortschreitendem Rauchvorgang wieder an die Gasphase abgegeben werden, sodass die Konzentration in der Gasphase von Zug zu Zug wächst. Zur Gesamtbeurteilung einer Zigarette bzw. Zigarettensorte wird man daher die Summe der Inhaltsstoffe aller Züge einer Abrauchung bestimmen müssen, wofür hier eine neue gaschromatographische Variante gezeigt werden soll.

Üblicherweise³ werden bisher die je nach Zigarettenlänge anfallenden sieben bis zwölf Züge in einem Plastiksack gesammelt und nach dem letzten Zug ein aliquoter Teil davon meist über das Gasprobeneinlasssystem auf die Trennsäule dosiert. Bei dieser Arbeitstechnik sind teilweise Verluste für einige Substanzklassen durch Verteilung in oder am Sackmaterial und durch Reaktion der Substanzen miteinander oder mit Sauerstoff sicher nicht ganz auszuschliessen.

EXPERIMENTELLES

Es ist nun in Anpassung an die eingangs erwähnte normierte Art der Abrauchung eine Methode entwickelt worden, die neben der Beseitigung obiger Fehlermöglichkeiten eine Reihe weiterer Vorteile bringt. Es wird von jedem Zug zu 35 ml sofort ein aliquoter Teil über das Gasprobeneinlasssystem auf die Trennsäule dosiert. Der Anfang der Trennsäule ist gekühlt und dient zum Konzentrieren der kondensierbaren Inhaltsstoffe der Gasphase. Ihre gaschromatographische Bestimmung er-

folgt im Zuge einer Temperaturprogrammierung. Eine ausführliche Zusammenstellung und Bewertung solcher Dampfphasenanalysen bringt Binder⁴ in einer Literaturübersicht. Im folgenden werden die einzelnen Schritte dieser Arbeitsweise durch Angabe wichtiger Details erklärt. Die je Zug zu dosierende Menge an Gasphase ist von der Nachweisempfindlichkeit des Detektors und der Nulliniendrift bei der Temperaturprogrammierung festgelegt, auch spielen die Anzahl der Züge und etwaig vorhandene gasphasenaktive Filter an der Zigarette eine Rolle. Wie aus den Fig. 1 und 2 ersichtlich ist, kann man sich mit Probenvolumina von 0.1 bis 1 ml begnügen. Der Einsatz von Trennkapillaren für diese Probenart steht wohl ausser Diskussion, bringt aber wegen der damit verbundenen niedrigen Strömungsgeschwindigkeit einige Schwierigkeiten mit sich. Zur Dosierung des Probenvolumens steht nur die Zeit zwischen zwei Zügen, das ist knapp 1 min, zur Verfügung. Zum quantitativen Überführen der Gasphase in den Gaschromatographen ist aber eine Durchspülung der Gasschleife mit einem Mehrfachen ihres Volumens notwendig. Dies erreicht man durch Verwendung eines Splitsystems vor der Trennkapillare, wobei gleichzeitig der negative Einfluss des zwischen Gasschleife und Splitstelle vorhandenen Tot-

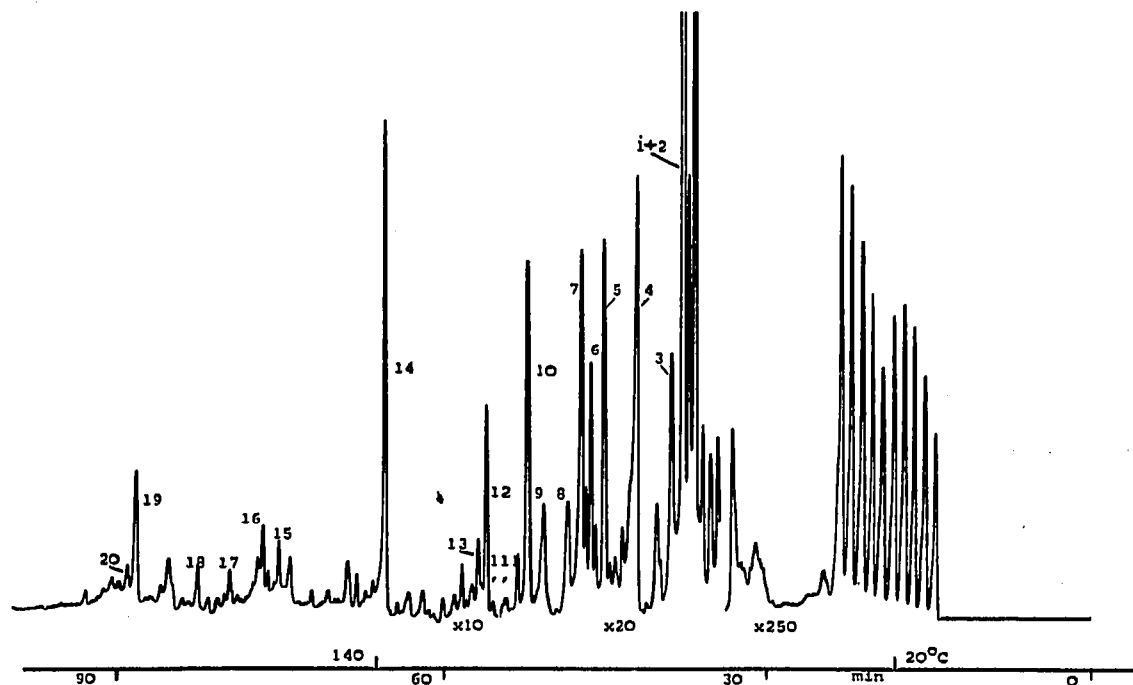


Fig. 1. Chromatogramm der Gasphase des Rauches einer Filterzigarette (Gesamtlänge 85 mm, Länge der Filtereinheit 21 mm, im Filter 6-mm Kammer mit gekörnter Aktivkohle und gekörntem Magnesiumsilikat, abgeraucht auf eine Länge von 26 mm). Probenvolumen 10×1 ml; Ofentemperatur 20° , Temperaturprogramm bis 140° mit einem Anstieg von $2.5^\circ/\text{min}$; Kühlkapillare aus Stahl 3 m lang, Durchmesser 0.5 mm, belegt mit Polypropylenglykol LB-550-X, gekühlt auf -90° ; Trennkapillare 90 m lang, belegt mit einer Mischung von Polypropylenglykol LB-550-X und Tween 80 im Verhältnis 1 : 1; Trägergasströmung durch die Trennkapillare 2.2 ml/min N_2 , durch die Splitkapillare 3.2 ml/min N_2 ; Fraktometer F7 der Firma Perkin-Elmer mit FID; 2.5-mV Schreiber. Für die Identifizierung der Peaks siehe Tabelle I.

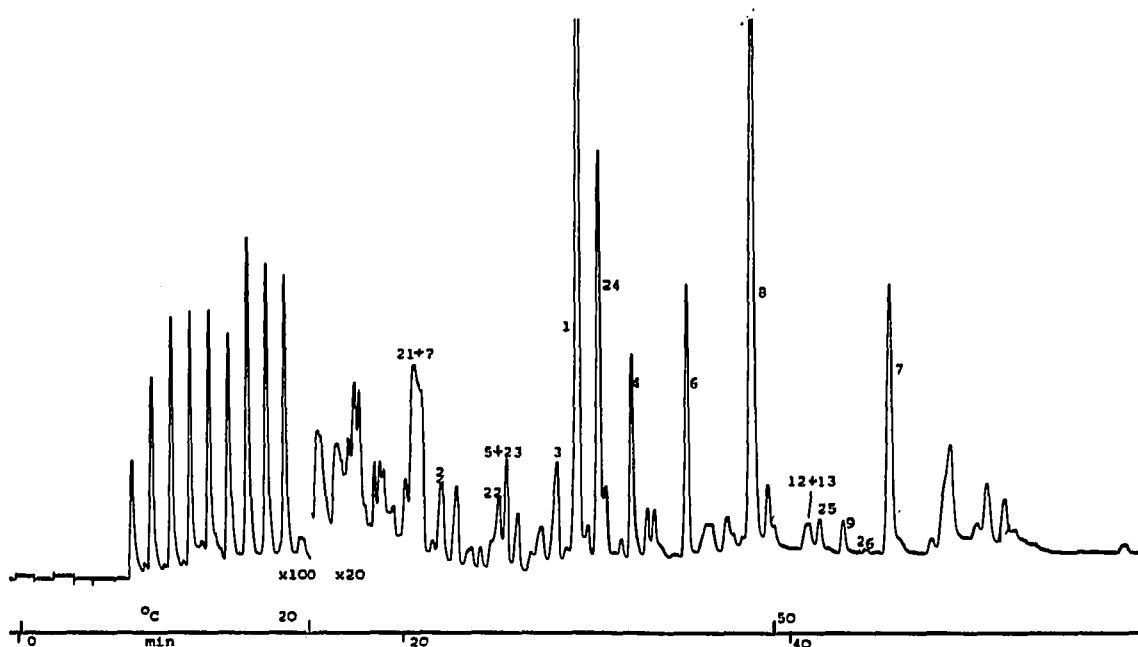


Fig. 2. Chromatogramm der Gasphase des Rauches einer Filterzigarette (Gesamtlänge 80 mm, Länge der Filtereinheit 18 mm, abgeraucht auf eine Länge von 24 mm). Probenvolumen 9×0.1 ml; Ofentemperatur 20° , Temperaturprogramm bis 50° mit einem Anstieg von $1.25^\circ/\text{min}$; Kühl- und Trennkapillare belegt mit einer Mischung von Polyglykol 400 und β, β' -Oxydipropionitril im Verhältnis 1 : 1; Trägergasströmung durch die Trennkapillare 3 ml/min N_2 , durch die Splitkapillare 2.5 ml/min N_2 ; 2-mV Schreiber; übrige Bedingungen siehe Fig. 1. Für die Identifizierung der Peaks siehe Tabelle I.

volumens auf die Trennleistung vermindert wird. Aufgrund der beim Dosieren auftretenden Druckschwankungen ist zur Aufrechterhaltung eines konstanten Splitverhältnisses ein Split zwischen zwei Kapillaren gleichen Durchmessers zu empfehlen, wobei das Splitverhältnis jetzt nur vom Verhältnis der Länge von Trennkapillare und Splitkapillare bestimmt wird. Daher ist auch der innere Durchmesser der Kapillare mit 0.5 mm nach unten begrenzt, auch ist die von Grob und Völlmin⁵ und Grob⁶ bei der Analyse der flüchtigen Bestandteile der Partikelphase bevorzugte splitlose Injektion auf Gasphasenanalysen nicht zu übertragen.

Die Temperatur der gekühlten Zone soll -90° nicht unterschreiten, um Kondensationen des reichlich vorhandenen Kohlendioxids auszuschliessen. Wählt man zum Kühlen flüssigen Stickstoff, so führt das kondensierte Kohlendioxid bei der nachfolgenden Erwärmung zu einer erheblichen Gasentwicklung, wodurch Probenbestandteile aus der schmalen Startzone gegen die Strömungsrichtung des Trägergases bis zum Eingangsmanometer, an dem ein Druckanstieg bis zu 0.5 kg/cm^2 festzustellen ist, zurückgedrückt werden können. Auch werden Kapillaren mit innerem Durchmesser unter 0.5 mm durch ausfrierendes Wasser verstopft. Vor dem Erwärmen der Kühlzone kann über das Gasprobeneinlasssystem oder den Einspritzblock ein innerer Standard zur Ermittlung relativer Retentionszeiten oder zur quantitativen Eichung zugegeben werden. Die tiefe Temperatur am Kapillaren-

anfang und die weitgehende Spülung mit inertem Trägergas verhindert Verfälschungen des quantitativen Ergebnisses durch Reaktionen der gesammelten Substanzen während der Abrauchzeit.

Der gekühlte Kapillarenanfang wird zu Beginn der Analyse mittels eines Wasserbads auf Raumtemperatur gebracht, gut abgetrocknet und mit der Trennkapillare dem Temperaturprogramm unterworfen.

CHROMATOGRAMME

Die eben beschriebene Versuchsanordnung kondensiert also die Inhaltsstoffe im Siedebereich von Acetaldehyd 21° bis Limonen 178°, lässt aber das reichlich vorhandene Methan durch die Kühlzone in die Trennkapillare wandern (siehe Fig. 1 und 2). Daher erscheinen nach dem Start am Chromatogramm mehrere Methanpeaks, deren Zahl der Zahl der dosierten Züge entspricht. Die Grösse der einzelnen Methanpeaks, die auch durch gasphasenaktive Filter kaum vermindert wird, gibt einen Einblick auf die Verhältnisse bei den Einzelzügen. Wird z.B. durch grobes Material im Tabakstrang die Glutzone soweit geöffnet, dass beim Zug unter Umgehung der Glutzone Luft einströmen kann, so lässt sich diese Störung nachträglich am Chromatogramm erkennen. Abweichende Porosität des Zigarettenpapiers oder Undichtigkeit im Filtermundstück oder gar ein Fehler im Dosiersystem zeigen sich ebenfalls in einer Veränderung der Methankonzentration in der Gasphase.

Das Ziel solcher Analysen kann nun die Bewertung eines gasphasenaktiven Filters, der Vergleich mehrerer Tabaksorten miteinander oder die Ermittlung des Streubereichs innerhalb der Zigaretten einer Sorte sein. Man wird sich aber bei der Vielzahl der Peaks — eine Aufstellung über die Inhaltsstoffe der Gasphase bringt Elmenhorst und Schultz⁷ — immer auf die Auswertung einiger weniger Substanzen, die man aus den einzelnen Klassen (Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Nitrile usw.) wählt, beschränken müssen. Trotzdem erscheint in Ergänzung zum

TABELLE I

IDENTIFIZIERUNG DER IN FIG. 1 UND 2 BEZEICHNETEN PEAKS

<i>Peak No.</i>	<i>Substanz</i>	<i>Peak No.</i>	<i>Substanz</i>
1	Aceton	14	Toluol
2	Furan	15	Äthylbenzol
3	Acrolein	16	<i>m</i> -Xylol
4	Methanol	17	<i>o</i> -Xylol
5	2-Methylfuran	18	Styrol
6	Äthylmethylketon	19	Limonen
7	Acetonitril	20	Furfural
8	Methylvinylketon	21	Acetaldehyd
9	Diacetyl	22	Propionaldehyd
10	Propionitril	23	Isobutyraldehyd
11	Isobutyronitril	24	<i>n</i> -Butyraldehyd
12	Methylisopropenylketon	25	Methylpropylketon
13	Diäthylketon	26	<i>sec.</i> -Butanol

Chromatogramm in Fig. 1 eine weitere Bestimmung der niedrigsiedenden Anteile zur besseren Auswertung vorteilhaft, wobei sich einige günstige Überschneidungen ergeben. Diese zusätzliche Bestimmung wird vor allem durch das Fehlen einer geeigneten stationären Phase für einen entsprechend weiten Temperaturbereich notwendig gemacht. In Tabelle I sind nur einige wenige Substanzen identifiziert, da das ja nicht der Sinn dieser Arbeit ist.

DANK

Für anregende Diskussionen danke ich Herrn Dr. H. Kuhn. Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit in den Jahren 1970 und 1971 danke ich den Austria Tabak Werken, Wien.

LITERATUR

- 1 Einheitliche Vorschriften des Verbands der Cigaretten-Industrie, *Beitr. Tabakforsch.*, 1 (1961) 32, Coresta Standard No. 1, Coresta Groupe Fumée, Les Rasses.
- 2 H. Kuhn und C. Braun, *Fachliche Mitt. Oesterr. Tabakregie*, 11 (1970) 175.
- 3 J. T. Williamson und D. R. Allman, *Beitr. Tabakforsch.*, 3 (1966) 590.
- 4 H. Binder, *Z. Anal. Chem.*, 244 (1969) 353.
- 5 K. Grob und J. A. Völlmin, *J. Chromatogr. Sci.*, 8 (1970) 218.
- 6 K. Grob und G. Grob, *Chromatographia*, 5 (1972) 3.
- 7 H. Elmenhorst und Ch. Schultz, *Beitr. Tabakforsch.*, 4 (1968) 90.