

Kopplung einer einfachen sub- oder superkritischen Extraktion mit normalen Analysenmethoden

Jutta Haupt-Schott und Harro Lentz

Universität-GH Siegen, Fachbereich Chemie-Biologie, Postfach 101240, D-57076 Siegen,
Bundesrepublik Deutschland

Combining of a Simple Sub- or Supercritical Extraction with Common Methods of Analysis

Summary. Substances can be extracted in pressure resistant hydraulic tubes with carbon dioxide, ammonia, or other compressed solvents and the extracts can be analyzed by conventional methods. The elevated pressure is indicated by a small gauge and after extraction reduced to normal pressure by a small capillary, which can be connected to the bulk volume of a syringe in order to collect the extract in this syringe. The extract is then transferred into an analytical apparatus, e.g. a gaschromatograph. The method is demonstrated by the gas chromatogram of clove oil from different preparation methods.

Keywords. Supercritical fluid extraction (SFE); High pressure; Natural products.

Einleitung

Für eine weitere Verbreitung der Extraktion mit verdichteten Gasen [1, 2] muß die Extrahierbarkeit von Substanzen in ihrer Abhängigkeit von verschiedenen Versuchsparametern untersucht werden. Es ist deshalb wünschenswert, ein einfaches Verfahren zu haben, das mit kleinen Mengen Extraktionsgut arbeitet und rasch zu den gewünschten Informationen führt. Eine Kopplung von Extraktion mit verdichteten Gasen und einem analytischen Verfahren minimiert den zeitlichen Aufwand von der Probenvorbereitung bis zur Analyse. Die Extraktion mit verdichteten Gasen kann z. B. mit der Gaschromatographie gekoppelt werden [3]. Diese Autoren führen die Extraktion in einer Vorsäulenhalterung durch, deren Auslaß aus einer Restriktions-Kapillare mit 150 µm Außendurchmesser besteht. Die Restriktions-Kapillare führt über einen speziellen Injektor („on-column“) direkt in die Kapillarsäule eines Gaschromatographen. Während der Extraktion wird der Ofen des Gaschromatographen gekühlt und der Extrakt im Inneren der Säule am Ende der Restriktions-Kapillare durch Ausfrieren gesammelt. Die anschließende gaschromatographische Analyse erfolgt auf die übliche Weise.

In dieser Arbeit wird beschrieben, wie mit sehr einfachen Mitteln aus kleinen Mengen Extraktionsgut durch komprimierte Lösungsmittel ein Extrakt gewonnen und dann für eine – z. B. chromatographische – Analyse verwendet werden kann. Das Verfahren eignet sich durch parallele Schaltung mehrerer Probenbehälter

und der sukzessiven Ansteuerung der zugehörigen Ventile zu einer – allerdings aufwendigen – Automatisierung.

Apparatur und Verfahren

Die Apparatur zur Extraktion (Abb. 1) besteht aus Bauteilen eines Hydraulik- oder Hochdrucksystems. Als Probenbehälter dient ein Rohrstück des Hydrauliksystems mit wenigen mm Innendurchmesser, dessen Volumen unter einem oder bis zu einigen cm^3 betragen kann. Durch Temperierung des Rohrstücks mit dem Extraktionsgut ist es möglich, den Druck zu variieren und auch überkritische Bedingungen einzustellen. Auf der einen Seite dieses Autoklaven wird eine Steigrohrflasche für Kohlendioxid, Lachgas, Ammoniak oder dergleichen und ein kleines Manometer angeschlossen. Auf der anderen Seite befindet sich ein Mikroventil als Auslaß. Das Ventil sollte z.B. mit einer Heizschnur temperiert werden, da es sonst durch die beim Entspannen des Gases entstehende Kälte (Jule-Thomson-Effekt) zufriert. An der Auslaßstelle hinter dem Ventil wird an ein Kapillarstück die Kanüle einer Spritze angelötet, wie sie für die Probenaufgabe bei der Gaschromatographie erhältlich ist.

Die Nadel hat z. B. einen Außendurchmesser von 0.5 mm, einen Innendurchmesser von 0.12 mm und eine Länge von 11.5 mm. Über Ventil und Nadel wird ein gleichmäßig schwacher Gasstrom eingestellt, der so gering sein muß, daß der Extrakt möglichst punktuell in der Vorlage ausfällt und nicht mit dem Gas wegtransportiert wird. Ist der Strom zu groß, kann außerdem durch den Joule-Thomson-Effekt die Nadel zufrieren. Außer dem eben geschilderten kontinuierlichen Durchströmen der Probe mit dem Extraktionsmittel ist es möglich und oft vorteilhaft, absatzweise zu arbeiten. Nachdem die mit Extraktionsgut beschickte Apparatur mit flüssigem Extraktionsmittel aus der Steigrohrflasche gefüllt und temperiert worden ist, läßt man sie eine halbe Stunde stehen. In dieser Zeit werden

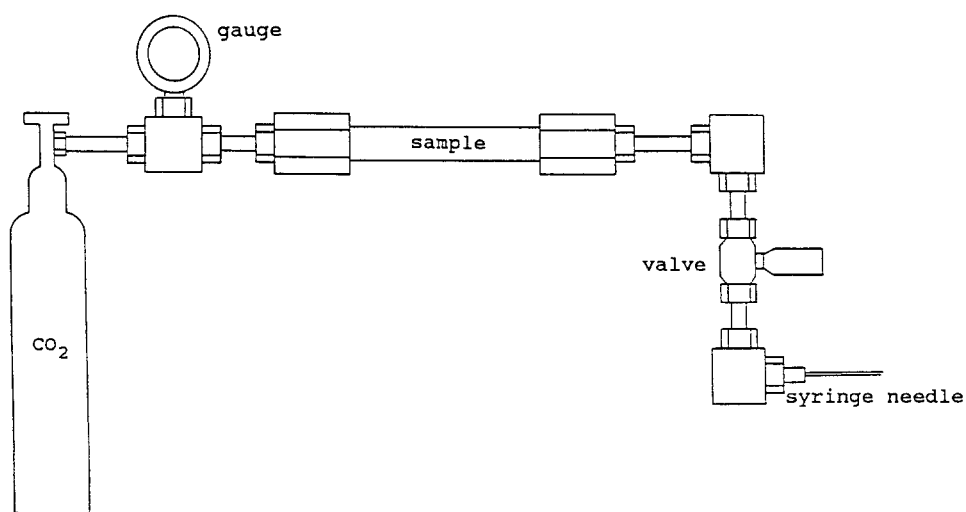


Abb. 1. Schematische Darstellung einer einfachen Anlage zur Extraktion mit komprimierten Lösungsmitteln

die Komponenten des Extraktes aus dem festen Material gelöst. Anschließend wird über das Ventil entspannt, und der Extrakt scheidet sich in der Vorlage ab. Die Ausbeute ist hierbei meist größer als bei dem kontinuierlichen Durchströmen. Bei flüssigem CO_2 und kleinen Mengen Extraktionsgut (0.2 g) wird dieses Verfahren ein- bis zweimal, bei größeren Mengen etwa vier- bis fünfmal durchgeführt. Bei höheren Temperaturen verläuft der Extraktionsprozeß deutlich schneller. Da die Extraktion einerseits immer eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, andererseits die Probenaufgabe z. B. in einen Chromatographen möglichst momentan erfolgen sollte, muß der Extrakt gesammelt und deponiert werden. Die Sammlung des Extraktes in einer Flüssigkeit („solvent trapping“) oder an einem Festkörper („solid trapping“) ist einfach und braucht nicht diskutiert zu werden. Bei dem hier beschriebenen Verfahren wird der Extrakt direkt in einer Spritze als Vorlage gesammelt. Er kann so unmittelbar zur Analyse eingespritzt werden oder, wie unten beschrieben, durch ein Lösungsmittel gesammelt und dann analysiert werden. Die vollständige Nutzung

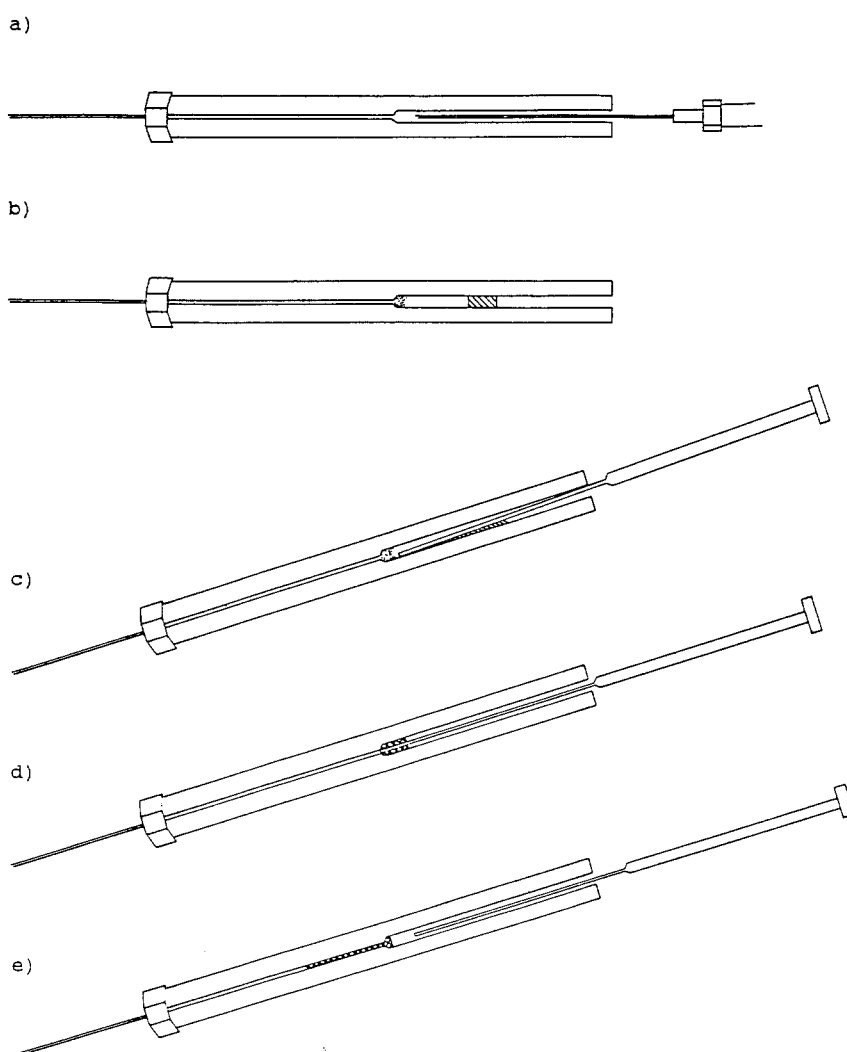


Abb. 2. Schematische Darstellung der Abscheidung eines Extraktes in einer Spritze (s. Text)

des gewonnenen Extraktes ist Voraussetzung dafür, daß auch kleine Mengen Extraktionsgut verwendet werden können.

Zur Deponierung des Extraktes wird die Kanüle am Ausgang der Extraktions-Apparatur in eine Spritze von etwa 10 µl Volumen mit Kolbenführung (z. B. von SGE) eingeführt (Abb. 2 a). Die Spritze hat einen verlängerten Glaskörper und einen entsprechend verlängerten und verstärkten herausnehmbaren Kolben.

Der Glaskörper ist insgesamt 16.8 cm lang. Der vordere Teil mit der Skaleneinteilung mißt 7.9 cm und hat einen Innendurchmesser von 0.6 mm. Der Kolben in diesem Glaskörper hat einen Durchmesser von 0.5 mm vorne und von 1 mm hinten.

Zur vollständigen Gewinnung des Extraktes kann ein einfacher Kühlmantel für die Spritze gebaut werden. Er besteht aus einem Stück Plexiglasrohr von ca. 80 mm Länge und 40 mm Innendurchmesser. Beide Enden dieses Rohres sind mit je einer Gummimatte verschlossen, durch die der hintere Teil der Spritze hindurchgeschoben wird. Das Kühlsystem ist dann wasserdicht und wird durch eine Öffnung im Plexiglasrohr, z. B. mit einer Eis-Kochsalz-Mischung, gefüllt. Auf diese Weise werden leichterflüchtige Bestandteile des Extraktes ausgefroren, die sonst vom Gasstrom wegtransportiert werden könnten.

Für den Fall, daß die Extraktmenge sehr klein ist, werden nach der Extraktion und mit einer anderen Spritze in den Glaskörper etwa 2 µl eines passenden Lösungsmittels – z. B. Ethanol – eingespritzt (Abb. 2 b). Dann wird der vordere Teil des Kolbens eingesetzt und das Lösungsmittel mit seiner Hilfe bis zum Extrakt geführt (Abb. 2 c). Die Spritze wird dabei gedreht und so der an der Wand haftende Extrakt gelöst. Der engere Teil der Spritze wird mit der Spitze des Kolbens so lange verschlossen, bis sich alle Lösung an der verengten Stelle gesammelt hat (Abb. 2 d). Beim Zurückziehen des Kolbens fließt die Lösung durch die Kapillarwirkung in den vorderen Teil des Glaskörpers (Abb. 2 e) und kann durch Wiedereinschieben des Kolbens dosiert werden. Die abgemessene Lösungsmenge wird mit dem Kolben zur Spritzennadel vorgeschoben und anschließend in das Analysengerät eingespritzt.

Extraktion und Gaschromatographie der Extrakte von Gewürznelken

Der Einsatz der einfachen Apparatur soll am Beispiel von gemahlenen Blüten der Gewürznelke (*Eugenia caryophyllata*) demonstriert werden. Extrahiert wurde im diskontinuierlichen Verfahren mit CO₂ bei 54 bar und 17.5 °C. Der gewonnene Extrakt wurde gaschromatographisch analysiert (Hewlett Packard 5790A, 30 m Kapillarsäule SPB 5, Injektionstemperatur 275 °C, 140–270 °C). In Abb. 3 oben ist das Gaschromatogramm schematisch dargestellt.

Zum Vergleich des erhaltenen Extraktes aus Nelken wurde dasselbe Ausgangsmaterial in einem periodischen Flüssigkeitsextraktor [4] (ähnlich Soxhlet-Verfahren) bei 58 bar und 20.5 °C und in einem Strömungsrohr mit überkritischem Kohlendioxid bei 280 bar und 50 °C extrahiert. Außerdem wurde auf herkömmliche Weise mit Wasserdampf destilliert und eine Destillation mit inversem Wasserabscheider durchgeführt. Es ergeben sich unterschiedliche Zusammensetzungen der Öle. Bei den Extraktionen werden bis zu 12 Komponenten mehr gewonnen als bei den Destillationen. Mit zunehmendem Druck nimmt der Gehalt an höhersiedenden Komponenten zu. Bei der Destillation werden nur die leichterflüchtigen Komponenten gewonnen.

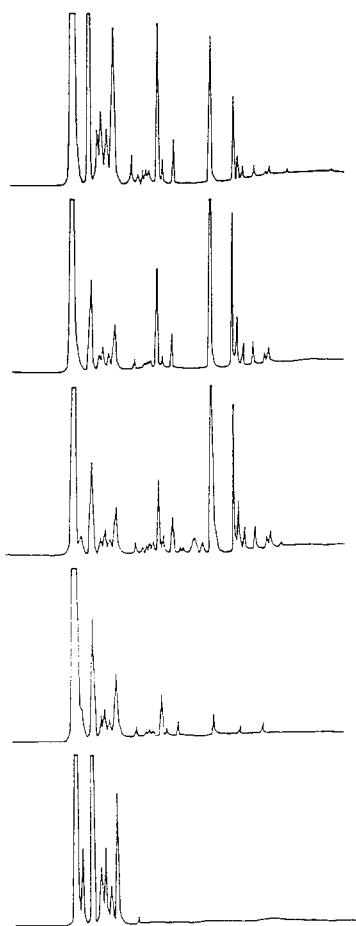


Abb. 3. Gaschromatogramme verschiedener Extrakte von Gewürznelken, von oben nach unten: Extrakt, gewonnen mit Kohlendioxid bei 54 bar und 17.5 °C; Extrakt, gewonnen mit Kohlendioxid im periodischen Flüssigkeitsextraktor bei 58 bar und 20.5 °C; Extrakt, gewonnen mit Kohlendioxid im Strömungsrohr bei 280 bar und 50 °C; Wasserdampfdestillat; erstes Destillat aus dem inversen Wasserabscheider

Vorteile der Extraktion gegenüber der herkömmlichen Wasserdampfdestillation sind die unmittelbare Gewinnung und die geringere Temperaturbelastung des ätherischen Öles sowie der Wegfall aufwendiger Aufbereitungs- bzw. Isolierungsschritte, wie sie nach der Destillation notwendig sind.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] Widmer M. H. (1991) Nachr. Chem. Tech. Lab. **39**: M1
- [2] Stahl E., Quirin K.-W., Gerard D. (1987) Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination. Springer, Berlin
- [3] Hawthorne S. B., Miller D. J. (1987) J. Chromatogr. **403**: 63
- [4] Naik S. N., Lentz H., Maheshwari R. C. (1989) Fluid Phase Equilibria **49**: 115

Eingegangen 12. Oktober 1992. Angenommen 8. Januar 1993