



© Janroofcpix - stock.adobe.com

Aromastoffanalytik von Liquids für E-Zigaretten

Gaschromatographie-Ionenmobilitätsspektrometrie im Einsatz

Alexander L. R. M. Augustini^{1,2}, Stefanie Sielemann¹, Ursula Telgheder², Nina Reichelt¹

Tabakfreie, elektronische Zigaretten basieren auf der Vernebelung eines Gemisches aus Propylenglykol, Glycerin, Nikotin und verschiedenen Aromastoffen, den Liquids. Obwohl sie als Zigarettenersatz vermutlich weniger schädlich sind, geht von ihnen dennoch ein nicht zu vernachlässigendes Gefährdungspotential aus. Dieses Produkt ergibt somit neue analytische Herausforderungen. Der Einsatz der Gaschromatographie gekoppelt mit der Ionenmobilitätsspektrometrie ermöglicht eine nachweisstarke, schnelle und simple Aromastoffanalytik [1].

“Dampfen”, also das Konsumieren tabakfreier, elektronischer Zigaretten (E-Zigaretten), ist ein verhältnismäßig modernes Phänomen, das sich seit einigen Jahren einer großen Popularität erfreut. Verglichen mit klassischen Zigaretten stellen E-Zigaretten ein neues Produkt dar: Nutzer atmen ein Aerosol aus Propylenglykol, Glycerin, Nikotin und verschiedenen Aromastoffen ein und keinen Verbrennungsrauch aus getrocknetem Pflanzenmaterial.

Analytik

Während bei der klassischen Zigarette viele mittel- bis schwerflüchtige Komponenten eine große Rolle spielen, enthalten die Liquids (Nachfüllflüssigkeiten der E-Zigarette) nur wenige Substanzen mit geringer Flüchtigkeit. Die Trägersubstanzen Propylenglykol und Glycerin machen diesen weniger flüchtigen Anteil aus. Sie liegen in hohen Konzentrationen vor, so dass sie mit einfachen Techniken quantifiziert werden können. Deswegen liegt bei der Entwicklung neuer analytischer Methoden ein besonderes Augenmerk auf den

enthaltenen Aromastoffen – auch im Hinblick auf die in der Tabakerzeugnisverordnung [2] verbotenen Zusätze.

In der Vielfalt der eingesetzten Substanzen ist die besondere Herausforderung begründet: Viele sehr ähnliche Substanzen bedürfen einer selektiven und sensitiven Analytik. Die Selektivität wird durch die gaschromatographische Trennung der Substanzen erreicht. Da Aromastoffe bereits in sehr geringen Konzentrationen ihre Wirkung entfalten, ist eine hohe Nachweisstärke relevant. Entsprechend häufig wird hier ein Massenspektrometer (MS) als Detektor eingesetzt. Besonders bei flüchtigen Verbindungen hat sich die Probennahme aus dem Dampfraum (Headspace) bewährt. Sie ermöglicht eine Analytik mit geringer oder keiner Probenvorbereitung bei gleichzeitiger

Abtrennung der weniger flüchtigen Matrixkomponenten. [3]

Ein Massenspektrometer ist trotz der vielen Vorteile ein sehr komplexes System, welches nicht für jedes Einsatzgebiet optimal einzusetzen ist. Deswegen soll an dieser Stelle die Gaschromatographie gekoppelt mit der Ionenmobilitätsspektrometrie (GCxIMS) als Alternative vorgestellt werden.

Die Kopplung der unabhängigen Trenntechniken bestehend aus der Retention in der GC-Säule und der Mobilität im Driftrohr-IMS ermöglicht in kurzer Zeit komplexe Mischungen zu analysieren. Allgemeine Funktionsweise und Einsatzmöglichkeiten wurden in dieser Zeitschrift bereits vorgestellt [4].

Hochauflösende Gaschromatographie mit Ionenmobilitätsspektrometrischer Detektion

Das IMS ist hauptsächlich im mobilen Bereich weit verbreitet. Daher sind auch kommerziell erhältliche GC-IMS Systeme oft für eine schnelle, mobile und einfache Analytik ausgelegt. Für komplexere Analysen reichen die eingesetzten Multikapillarsäulen (MCC) oder die isotherme Trennung auf kurzen Kapillarsäulen häufig nicht aus. Entsprechend gibt es immer mehr Bereiche, in denen ein Benchtop-GC mit einem separaten IMS ge-



Abb. 1: Für die Analyse eingesetztes HS-GCxIMS/GC-MS-System, basierend auf einem Gaschromatographen mit zwei separaten Flusslinien, einem statischen Headspace-Autosampler, einem Quadrupol-Massenspektrometer (links) und einem Driftrohr-Ionenmobilitätsspektrometer (rechts).

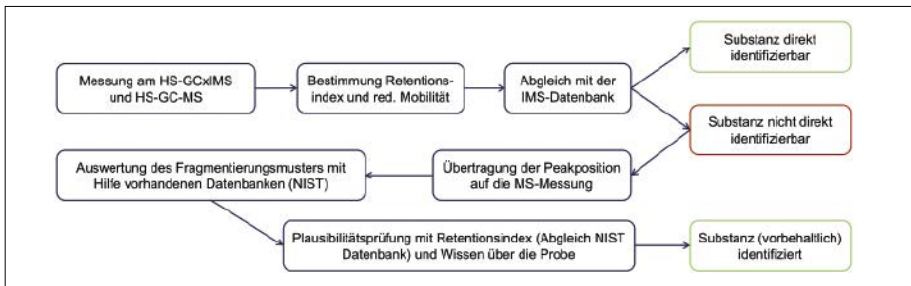


Abb. 2: Flussdiagramm für die Identifikation von unbekanntem Signalen mittels GCxIMS und GC-MS-Messung.

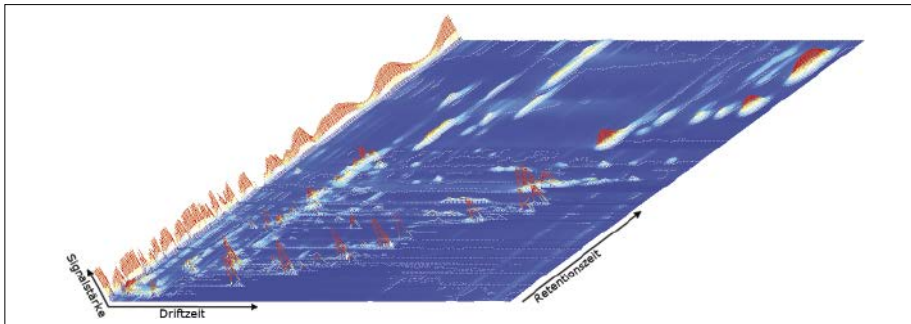


Abb. 3: 3D-Plot der GCxIMS-Analyse eines mentholhaltigen Liquids für E-Zigaretten, mit der Auftragung der Driftzeit und der Retentionszeit gegen die Signalstärke.

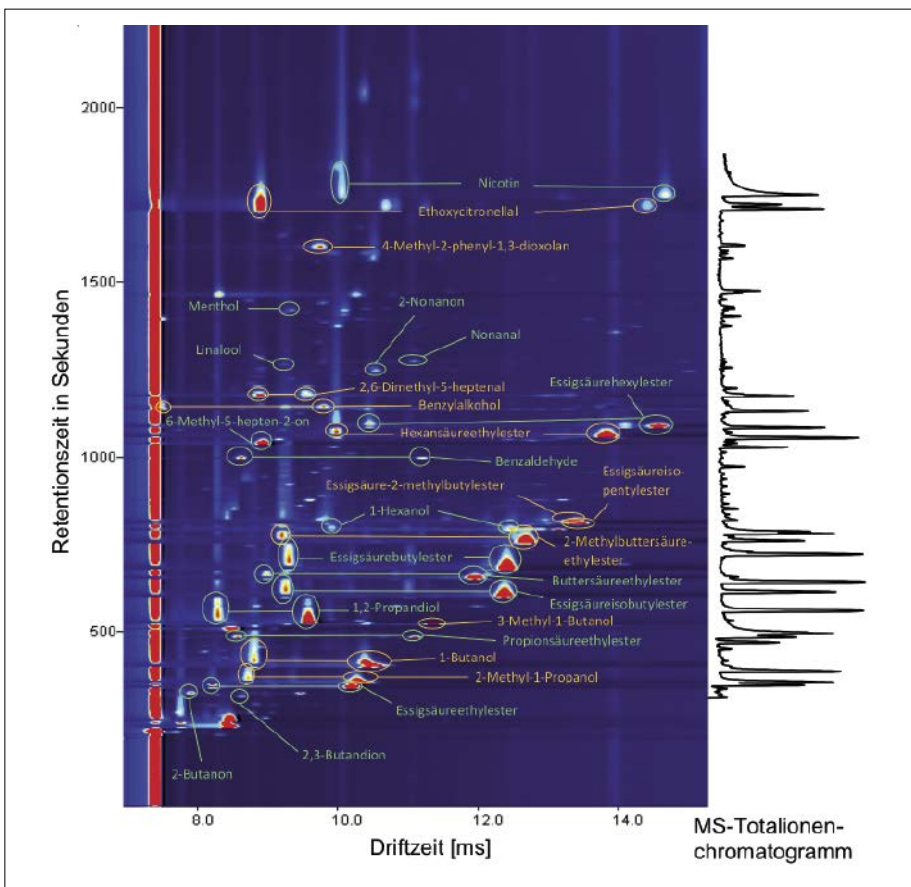


Abb. 4: Topographischer Plot der GCxIMS-Messung eines Liquids für E-Zigaretten des Typs Honigmelone, mit der Identifikation der Substanzen über Referenzsubstanzen (grün) und der Korrelation mit dem Massenspektrum (orange); Aufgetragen ist die Driftzeit [ms] gegen die Retentionszeit [s], die Signalintensität ist von blau=gering bis rot=stark dargestellt; auf der rechten Seite der Abbildung ist das Totalionenchromatogramm der GC-MS-Messung des Liquids, anhand der Retentionszeit der IMS-Messung skaliert gegen die logarithmische Signalintensität aufgetragen.

koppelt wird [5]. Diese Steigerung der Leistungsfähigkeit erhöht auch die Komplexität der Anwendung. Allerdings ist der Aufwand, der für ein MS mit Hochvakuumssystem betrieben werden muss, bedeutend höher.

Ähnlich einfach wie die Anwendung ist auch die Auswertung ionenmobilitätsspektrometrischer Daten. Die häufig eingesetzte weiche Ionisation im IMS verhindert die Fragmentierung der Analyten, sodass in der Regel nur zwei Signale eine Substanz repräsentieren. Hierbei handelt es sich um protonierte Clusterionen. Die weiche Ionisation bietet sich bei Aromastoffen besonders an, da diese kleinen, leicht polaren Substanzen sehr empfindlich detektiert werden können. Die zwei Signale einer Substanz ermöglichen durch die charakteristischen Driftzeiten eine spezifische Identifikation bei komplexen Gemischen, da eine vollständige Überschneidung der Retentionszeit und beider Driftzeiten auch bei isomeren Analyten nicht vorkommt [3].

Identifizierung

Nachweis- und Trennstärke der GC-IMS-Systeme ermöglichen bereits den Einsatz im Fingerprinting für die Authentizitäts- [6] oder Qualitätskontrolle [7] bei Lebensmitteln. Allerdings bietet sich das Fingerprinting nur an, wenn das Produkt als Ganzes betrachtet wird. Bei den Liquids liegt das Kerninteresse bei den individuellen Analyten. Die Identifizierung der Substanzen ist die Grundlage einer sinnvollen Quantifizierung.

Bei der Prüfung auf regulierte Substanzen ermöglichen entsprechende Referenzsubstanzen eine Identifikation anhand der charakteristischen Retentions- und Driftzeiten [8]. Wenn auf diese Weise eine Identifikation aller Substanzen eines Produktes möglich sein soll, müsste im Vorhinein unter den gleichen Bedingungen eine exorbitante Datenbank aufgebaut werden. Dies ist aufgrund des hohen Aufwandes nicht möglich.

Universelle Datenbanken, wie die des National Institute of Standards and Technology [8], verwenden für Retentionszeiten Retentionsindices, die eine gewisse Übertragbarkeit der Ergebnisse unterschiedlicher Messsysteme ermöglichen. Für die Driftzeiten im IMS wird häufig die reduzierte Mobilität eingesetzt, die die Driftzeiten gegen systembedingte Parameter korrigiert. Leider sind aktuell keine großen Datenbanken verfügbar, weswegen weiterhin die Identifikation über die Massen/Ladungssignale aus massenspektrometrischer Detektion (MS) notwendig ist. Beim verwendeten GCxIMS/GC-MS System wird die Identifizierung der Analyten durch ein parallel eingesetztes GC-MS ermöglicht (Abb. 1).

Über eine Korrelation der Messsignale mittels der Retentionsindices lassen sich die Signale des GCxIMS-Plots auf das Chro-

matogramm der GC-MS Analyse abbilden. Dieses Vorgehen bedeutet, dass eine Substanz zur Identifizierung in einer Probe in einer signifikanten Konzentration vorliegen muss, sodass sie mittels GC-MS im Scan identifiziert werden kann. (siehe hierzu auch Abbildung 2 bis 4).

Quantifizierung

Um die auch im MS bekannten Einflüsse auf die Ionisationseffizienz zu reduzieren, erfolgt in der Praxis die Kalibration in der Probenmatrix und bei gleichen Bedingungen für Probe und Referenz.

Bei der Analytik von Liquids bietet sich grundsätzlich die direkte Probennahme aus der Nachfüllflüssigkeit an. Diese können für eine matrixangepasste Kalibration auch leicht nachgestellt werden. Die Liquids werden verdünnt direkt in die Probengefäße abgefüllt und analysiert.

In der ersten hierzu veröffentlichten Arbeit wurde mittels externer Kalibration der Gehalt von 10 Aromastoffen in einigen frei verkäuflichen Liquids bestimmt [7]. Die untersuchten Substanzen teilen sich auf in die vier zugelassenen Aromastoffe Linalool, Geraniol, Menthol und Menthon, sowie 2,3-Butandion, 2,3-Pentandion, 2,3-Hexandion, 2,3-Heptandion, Estragol und Methyleugenol, deren Einsatz in Liquids in Deutschland verboten ist. Über das Signal-zu-Rausch-Verhältnis wurden Nachweisgrenzen zwischen 8 und 70 µg/L, sowie Bestimmungsgrenzen zwischen 25 und 200 µg/L für dieses Verfahren berechnet. Die Probennahme aus dem konsumierten Aerosol ist deutlich komplexer, da bei einer direkten Injektion die Trägersubstanzen die Messung negativ beeinflussen würden. Neue Ansätze, die auf dem Auffangen des Aerosols an einem Feststoff oder in einer Flüssigkeit basieren, sind zum jetzigen Stand noch in der Entwicklung.

Fazit

Verbunden mit einer einfachen Probeninjektion wie der Head-

space-Aufgabe ermöglicht die Gaschromatographie gekoppelt mit der Ionenmobilitätsspektrometrie eine sehr sensitive Analytik im Bereich der Aromastoffanalytik und kann so einen sinnvollen Beitrag in der Produkt- und Qualitätskontrolle von elektronischen Zigaretten leisten. Für einen zuverlässigen Einsatz im Routinebetrieb – insbesondere bei der Quantifizierung oder

der Probennahme aus dem Aerosol – gibt es noch einen Bedarf an der Weiterentwicklung der bisherigen Techniken.

Zugehörigkeiten

¹Hochschule Hamm-Lippstadt, Analytische Chemie, Hamm, Deutschland

²Universität Duisburg Essen, Instrumental Analytical Chemistry, Essen, Deutschland

● KONTAKT |

Alexander L. R. M. Augustini
Hochschule Hamm-Lippstadt
Hamm, Deutschland
alexander.augustini@hshl.de

[1] Literatur: <https://bit.ly/GIT-Augustini>