

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 73 (1982)

Heft: 3

Artikel: Zur Brauchbarkeit von apolaren Fused-Silica-Kapillarsäulen für die Spurenanalyse labiler Substanzen = Trace analysis of labile compounds with the use of apolar fused silica capillary columns

Autor: Friedli, F. / Zimmerli, B.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983457>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 13.03.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Kurze Mitteilungen — Communications brèves

Zur Brauchbarkeit von apolaren Fused-Silica-Kapillarsäulen für die Spurenanalyse labiler Substanzen

Trace Analysis of Labile Compounds with the Use of Apolar Fused Silica Capillary Columns

F. Friedli und B. Zimmerli

Bundesamt für Gesundheitswesen, Bern

Einleitung

Gaschromatographie mit Glaskapillarsäulen ist infolge der erreichbaren großen Trennleistungen die vielversprechendste Methode zur Trennung komplexer Gemische flüchtiger Substanzen, wie z. B. polychlorierte Biphenyle, Dioxine und Dibenzofurane. Die hohen erreichbaren Trennleistungen fordern dazu heraus, die Methode auch auf Gemische anzuwenden, deren Komponenten infolge ihrer Labilität oder aufgrund mangelnder Flüchtigkeit Schwierigkeiten erwarten lassen. Oft wird dann vorgängig derivatisiert, um leichter chromatographierbare Komponenten zu erhalten. Die Derivatisierung vermindert jedoch oft die Einfachheit und möglicherweise die Präzision der Analysenmethode.

Für die Spurenanalysen labiler Substanzen mit Glaskapillarsäulen ergeben sich gegenüber der Gaschromatographie mit gepackten Säulen folgende Vorteile, die gelegentlich von größerer Bedeutung sein können als die große Trennleistung:

- Durch Vorbehandlung der leeren Glassäulen kann die «Aktivität» der Säulen gegenüber gewissen labilen Substanzen auf einfache Weise beeinflusst werden.
- Unter geeigneten Bedingungen kann im Vergleich zu gepackten Säulen mit tieferen Säulentemperaturen gearbeitet werden.

Fused-Silica-Kapillarsäulen weisen besonders günstige chemische (und mechanische) Eigenschaften auf (1). Es werden nachfolgend Versuche mitgeteilt, vorwiegend «schwierige» Pestizide aber auch Aflatoxine mit ihrer Hilfe ohne vorgängige Derivatisierung zu chromatographieren. Es wurde mit Standardlösungen gearbeitet: Quantitative Aspekte blieben vorerst unberücksichtigt (2). Die Versuche wurden einzig darauf ausgerichtet, die Grenze der Möglichkeiten neu abzustecken. Die Verwendung eines Massenspektrometers als gaschromatogra-

phischer Detektor erlaubte die Feststellung allfälliger Veränderungen der jeweils chromatographierten Substanz.

Experimentelles

Unbelegte Fused-Silica-Säulen von 25 m Länge und innerem Durchmesser von 0,3 mm (Hersteller Hewlett-Packard) wurden nach unterschiedlichen Methoden alle mit der apolaren Phase SE 30 belegt. Die Dicke des Trennfilms betrug je 0,15 μm .

Säule A wurde mit 20% HCl und Wasser kalt gespült, bei 250 °C am Vakuum getrocknet und ohne weitere Vorbehandlung nach der statistischen Methode (3) belegt.

Säule B wurde nach der Methode von *Grob* (4) vorgängig mit BaCO_3 belegt und mit PG 1000 deaktiviert.

Säule C wurde persilyliert nach einer Arbeitsvorschrift (5) für Glaskapillarsäulen, die sich auch für Fused-Silica-Säulen bewährt. Anstelle der Säurebehandlung in der Hitze (Leaching) wurde wie bei Säule A nur kalt mit 20% HCl und Wasser gespült und getrocknet (250 °C, 1 h).

Die Säulen A, B und C wurden in einen Carlo Erba-Gaschromatographen, ausgerüstet mit einem On-Column-Injektor (6) eingesetzt. Als Detektor diente ein modifiziertes Massenspektrometer Finnigan 3100. Die technischen Einzelheiten wurden bereits mitgeteilt (7). Gearbeitet wurde mit Temperaturprogrammierung: Von 70 °C Einspritztemperatur wurde raschmöglichst aufgeheizt auf 170 °C, dann mit 5 °C/min Temperaturerhöhung bis 250 °C. Für Aflatoxine wurde in der Regel rasch bis 270 °C aufgeheizt. Als Trägergas diente Helium mit einem Säulenvordruck von nominell 0,4 bar.

Resultate und Diskussion

Alle drei Säulen A, B und C wiesen vergleichbare, hohe Trennleistungen auf [TZ ca. 40 für $\text{C}_{11}/\text{C}_{12}$ bei 70 °C (2)]. Tabelle 1 zeigt einen Vergleich der Säulen B (BaCO_3) und C (persilyliert) anhand einer Auswahl der untersuchten Substanzen. Die Retentionszeiten spiegeln den Einfluß der Säulenvorbehandlung wider. Säule A erwies sich als sauer (2). Auf ihr wurden nur drei Phenole sowie Acephat chromatographiert. Diese wurden daher in Tabelle 1 nicht aufgeführt.

Einige Substanzen erwiesen sich auf Säule B und C als nicht chromatographierbar: Ethephon, Bis(tri-n-butylzinn)-oxid, n-Tributylzinnbenzoat und -acetat (zersetzt zu Benzoesäure bzw. Essigsäure) sowie Dithianon. Kelthan (Bis-p-chlorphenyl-trichlorethanol) zersetzte sich auf Säule B vollständig zu p,p'-Dichlorbenzophenon, passierte aber Säule C ohne Zersetzung (vgl. (7)). Thiram war ebenfalls auf Säule B nicht chromatographierbar, auf Säule C jedoch problemlos. Acephat, ein Phosphorsäureacetamid, konnte nur auf Säule A, mit deutlicher Peakverbreiterung, befriedigend chromatographiert werden. Säule C erzeugte starke Peakverbreiterung mit Tailing, Säule B war völlig ungeeignet.

Tabelle 1. Vergleich von Retentionszeiten auf Säule B und C*

	B (min)	C (min)
Tri-n-butyl-methyl-zinn	3,56	3,30
Acephat**	(3,7)	(3,2)
Chloranil	(4,1)	3,59
2,4-Dinitro-o-cresol (DNOC)**	(4,3)	3,92
Diphenylamin	4,50	4,06
Tri-n-butylzinnchlorid	4,79	4,43
Tetra-n-butylzinn	5,04	4,64
Hexachlorbenzol	5,19	4,68
Pentachlorphenol (PCP)**	(5,4)	(5,0)
Lindan	5,44	4,86
Diazoxon (Diazinon-O-analog)	5,70	5,22
Tetrachlorhydrochinon	—	5,19
Chlorothalonil	5,88	5,30
Diazinon	5,95	5,37
Carbaryl	6,82	6,20
p,p'-Dichlorbenzophenon	6,93	7,29
Dinoseb-acetat	7,18	6,64
Fenitrothion	7,37	6,71
Pentachlororthoanisol	7,47	6,86
Malathion	7,66	6,89
Aldrin	7,73	7,00
Fenthion	7,73	7,87
Phenthoat-O-analog	7,84	7,07
Parathion	7,87	7,11
Chlorpyrifos	7,95	7,89
Captan	8,49	7,58
Heptachlorepoxyd	8,71	7,87
Phenthoat	(9,2)	8,20
Folpet	9,87	7,84
Dieldrin	10,23	9,32
p,p'-DDE	10,38	9,47
Endrin	10,74	9,80
Thiram**	***	10,56
Chlorbenzilat	11,36	10,63
p,p'-TDE	11,47	10,49
Ethion	11,76	11,03
p,p'-DDT	12,73	11,68
Captafol	12,84	12,01
Propargit	13,42	12,70
Kelthan	***	13,61
Iprodion	14,11	12,99
Azinphos-methyl	(15,1)	14,11
Phosalon	15,31	14,48

* Auf Säule A wurden nur drei Phenole sowie Acephat untersucht, sie figurieren daher nicht in dieser Tabelle.

170 °C erreicht nach 2,7 min, 250 °C nach 18,7 min.

** Im Text erwähnt.

*** «Nicht chromatographierbar», vgl. Text.

() Werte in Klammern bezeichnen unbefriedigende Peakform.

— = nicht untersucht.

Säule A erwies sich als sehr geeignet für Phenole, die sowohl auf Säule B und C Tailing erlitten: DNOC (Dinitro-o-cresol), PCP (Pentachlorphenol) und BHT (Butylhydroxytoluol) wurden ohne Derivatisierung bestimmt, letzteres auch aus Kunststoffmigraten. Allerdings veränderte sich hierbei das Verhalten der Säule gegenüber Säuren und Basen. Die ursprünglich eher saure Säule wurde basisch (2), ohne daß die Elution von BHT dadurch beeinträchtigt worden wäre, ganz im Gegensatz zu PCP. Dies weist darauf hin, daß die nicht vorbehandelte Silica-Oberfläche nicht als zeitlich stabile Unterlage betrachtet werden darf.

Nur auf Säule C konnten Aflatoxine, ohne vorgängige Derivatbildung, gaschromatographiert werden. Aflatoxin B₁ verließ die Säule unzersetzt mit unverbreiteter Peakform und minimalem Tailing (7). Die Aflatoxine B₂, G₁, G₂, M₁ und M₂ hingegen erlitten auf der Säule eine enorme Peakverbreiterung, so daß kleine Mengen leicht übersehen wurden. Die Massenspektren deuteten immerhin darauf hin, daß auch diese Aflatoxine nicht zersetzt wurden.

Diese Resultate zeigen, daß die beschriebenen Säulen, insbesondere die persilylierten Fused-Silica-Säulen, der Gaschromatographie neue Möglichkeiten eröffnen, die weitere Anstrengungen zur Überwindung ungelöster Probleme mehr als rechtfertigen.

Dank

Herrn Dr. B. Marek, Chef der Sektion Pestizide und Kunststoffe, danken wir für seine Förderung und Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Zusammenfassung

Persilylierte Fused-Silica-Säulen, belegt mit einer Methylsilicon-Gummiphase eröffnen neue gaschromatographische Perspektiven. Ohne Persilylierung, mit derselben Phase belegt, wurden die Säulen eingesetzt zur Bestimmung von Phenolen und anderen polaren Substanzen.

Résumé

Les colonnes capillaires persilanisées, en «fused silica», revêtues (WCOT) de méthylsilicone (gum) permettent une performance chromatographique améliorée en ce qui concerne les substances labiles. Ces mêmes colonnes non persilanisées sont adéquates pour la détermination de phénols et d'autres composés polaires.

Summary

Open tubular fused silica capillary columns, persilanized and coated by a methylated silicon gum phase, offer improved chromatographic performance with respect to labile substances. It was found that omitting persilanization leads to columns suitable for the determination of phenols and other polar compounds.

Literatur

1. *Jennings, W.*: Evolution and application of the fused silica column. *J. HRC & CC* **3**, 601–608 (1980).
2. *Grob, K. jr., Grob, G. and Grob, K.*: Comprehensive, standardized quality test for glass capillary columns. *J. Chromatogr.* **156**, 1–20 (1978).
3. *Grob, K.*: Static coating of glass capillary columns. *J. HRC & CC* **1**, 93–94 (1978); **3**, 525–526 (1980).
4. *Grob, K. jr., Grob, K. and Grob, G.*: Preparation of apolar glass capillary columns by the barium carbonate procedure. *J. HRC & CC* **1**, 149–155 (1978).
5. *Grob, K., Grob, G. and Grob, K. jr.*: Deactivation of glass capillary columns by silylation. *J. HRC & CC* **2**, 31–35; 677–678 (1979); **3**, 197–198; 493–496 (1980).
6. *Grob, K. and Grob, K. jr.*: On column injection onto glass capillary columns. *J. Chromatogr.* **151**, 311–320 (1978); *J. HRC & CC* **1**, 263–267 (1978).
7. *Friedli, F.*: Fused silica capillary GC/MS coupling. *J. HRC & CC* **4**, 495–499 (1981).

Dr. F. Friedli
Dr. B. Zimmerli
Bundesamt für Gesundheitswesen
Abteilung Lebensmittelkontrolle
Postfach 2644
CH-3001 Bern