

Direkte gaschromatographische Bestimmung der einfachern Alkoholisomeren bis zu *n*-Pentanol in verdünnten, wässrigen Lösungen

Das in Wasser gut beständige 1-Nonylphenoxypropandiol-2,3 (Nonylphenol-Glyzerinäther, NPGA) eignet sich als stationäre Phase für die Trennung von Alkoholen und Ketonen¹. Wie systematische Untersuchungen² zeigten, lassen sich mit Chromosorb A—als Trägermaterial für Glyzerinäther—verbesserte Trennungen von Substanzgemischen in verdünnten, wässrigen Lösungen erzielen. Da die erwähnte stationäre Phase bis zu einer Temperatur von 100° verwendbar ist, untersuchten wir die Auflösefähigkeiten von NPGA-Chromosorb A-Kolonnen am Beispiel der Trennung von einfachen Alkoholen (die 16 möglichen Isomeren bis und mit 5 C-Atomen) unter Anwendung eines Temperaturprogrammes und eines empfindlichen Flammenionisationsdetektors (zur "Elimination" des Wassers).

Im Folgenden soll über die Möglichkeiten dieser Trennsäule berichtet werden.

Apparatives

Gaschromatograph: Beckman GC4 mit zwei Säulen, Doppelflammenionisationsdetektor und Temperaturprogrammereinheit.

Kolonnen: 12 ft. Stahlsäulen, 3/16 in. innerer Durchmesser, 10 % NPGA und 0.2 % Alkaterge T auf Chromosorb A, 60/80 mesh (Johns Manville). Die Kolonnen wurden vor Gebrauch 24 Std. bei 140° ausgeheizt.

Trägergas: Stickstoff ca. 17 ml pro Min.

Testlösungen: Für die Herstellung der Testgemische wurden analysenreine Alkohole (Merck, Fluka) verwendet.

Resultate

Dimensionen der Trennsäulen: Die Trennsäulen wurden für die Analyse von Probenmengen in der Grössenordnung von 10–15 µl ausgelegt. (Diese Mengen lassen sich—im Hinblick auf spätere quantitative Bestimmungen— ohne weiteres genau reproduzieren, z.B. mit dem Beckman liquid sampler.) Als geeignet erwies sich ein Säulendurchmesser von 3/16 in. mit Trägermaterial von 60/80 mesh Korngrösse. 1/8 in. Kolonnen ergaben durchwegs schlechtere Trennfaktoren, 1/4 in. Kolonnen erforderten zu lange Analysenzeiten.

Temperaturprogramm: Für die vorliegende Untersuchung wurde folgendes Temperaturprogramm gewählt: 6 Min isotherm bei 70°, anschliessend aufheizen bis auf 100° mit 1°/Min. Dadurch ergibt sich eine Retentionszeit für *n*-Pentanol von ca. 45 Min.

Nach dieser Zeit ist die Säule sofort wieder verwendbar, da das Wasser bereits eluiert ist (Retentionszeit des Wassers ist etwas grösser als diejenige von 2-Methylbutanol-2). In Fig. 1 ist ein mit diesem Temperaturprogramm ermitteltes Chromatogramm dargestellt (Alkoholgehalt je 1⁰/₀₀ in Wasser).

Auflösefaktoren: Gemische mit (gewichtsmässig) gleichen Teilen der Alkohole mit 1 bis 5 C-Atomen wurden analysiert (Einspritzmenge je 15 µl). Entsprechend der Alkoholkonzentration wurde das Detektor-Signal so verstärkt, dass sich am Schreiber ein Ausschlag pro Substanz von durchschnittlich 50 % registrieren liess. Aus den erhaltenen Chromatogrammen ergaben sich die in Tabelle I angeführten Trennfaktoren (vgl. auch Fig. 1).

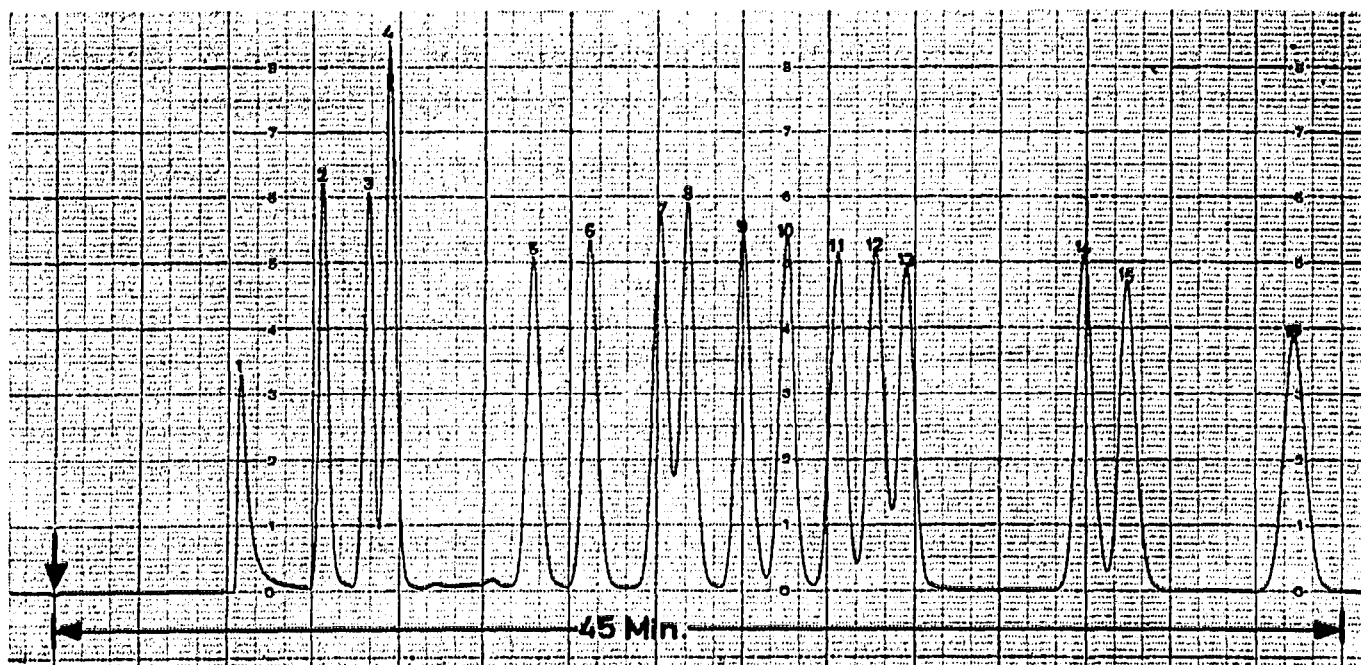


Fig. 1. Direkte Trennung der 16 Alkoholisomeren bis zu *n*-Pentanol in Wasser. Konzentration: je 1⁰/₁₀₀. 1 = Methanol; 2 = Äthanol; 3 = Propanol-2; 4 = 2-Methylpropanol-2; 5 = *n*-Propanol; 6 = Butanol-2; 7 = 2-Methylbutanol-2; 8 = 2-Methylpropanol-1; 9 = 2,2-Dimethylpropanol-1; 10 = 3-Methylbutanol-2; 11 = Pentanol-3; 12 = *n*-Butanol; 13 = Pentanol-2; 14 = 2-Methylbutanol-1; 15 = 3-Methylbutanol-1; 16 = *n*-Pentanol.

Diskussion

Wie aus Fig. 1 hervorgeht, lassen sich auf NPGA-Chromosorb A-Säulen alle 16 möglichen einfachen Alkohol-Isomeren mit 1 bis 5 C-Atomen recht gut auftrennen. Der niedrigste Trennfaktor lässt sich zwischen 2-Methylbutanol-2 und 2-Methylpropanol-1 mit *ca.* 0.6 beobachten (vgl. Tabelle I). Alle andern untersuchten Alkohole werden besser aufgetrennt. Die Auflösefähigkeit der Säulen wird offensichtlich

TABELLE I

TRENNFAKTOREN SCHWIERIGER ZU TRENNENDER ALKOHOLPAARE IN DIVERSEN VERDÜNNUNGEN

Substanzpaare	Konzentration des einzelnen Alkohols					
	Ohne Wasser	In Wasser je				
		5 ⁰ / ₁₀₀	1 ⁰ / ₁₀₀	0.5 ⁰ / ₁₀₀	0.1 ⁰ / ₁₀₀	0.05 ⁰ / ₁₀₀
Äthanol						
Propanol-2	0.99	1.0	0.99	0.99	0.99	0.92
Propanol-2						
2-Methylpropanol-2	0.81	0.90	0.90	0.85	0.82	0.78
2-Methylbutanol-2						
2-Methylpropanol-1	0.48	0.73	0.73	0.69	0.66	0.66
Pentanol-3						
Butanol-1	0.71	0.93	0.93	0.92	0.90	0.85
Butanol-1						
Pentanol-2	0.78	0.77	0.77	0.77	0.77	0.72
2-Methylbutanol-1						
3-Methylbutanol-1	0.92	0.95	0.95	0.94	0.93	0.89

durch zwei Faktoren beeinflusst, einerseits durch das Wasser und andererseits durch die Menge der einzelnen Substanzen. Letzteres manifestiert sich vor allem bei den wasserfreien Alkoholgemischen durch niedrigere Trennfaktoren. Der Grund dazu dürfte in einer Überlastung der Säulen zu suchen sein.

Eine Verschlechterung der Trennfähigkeit infolge des Wassergehaltes tritt erst bei sehr starken Verdünnungen, 0.1⁰/₀₀, andeutungsweise zutage. Störend wirkt sie sich bei noch niedrigeren Konzentrationen im Bereiche von 0.05⁰/₀₀ aus (vgl. Tabelle I).

Die Dauer einer Analyse liegt mit dem vorgeschlagenen Temperaturprogramm unter einer Stunde. *n*-Pentanol erscheint nach *ca.* 45 Min. Zudem ist die Trennsäule sofort wieder betriebsbereit, da das Wasser schon nach dem 2-Methylpropanol-2 eluiert wird. Allerdings wird der Wasser-peak durch den Flammenionisationsdetektor nur durch eine geringfügige Nullpunktverschiebung — und nur bei hoher Empfindlichkeit — angezeigt. Die vorgeschlagene Säule eignet sich somit für rasche, direkte Analysen wässriger Alkohollösungen bis hinunter zu Konzentrationen von 0.1⁰/₀₀.

*Gerichtlich-Medizinisches
Institut der Universität
Bern (Schweiz)*

U. P. SCHLUNEGGER

1 U. P. SCHLUNEGGER, *J. Chromatog.*, 20 (1965) 23.

2 U. P. SCHLUNEGGER, *J. Chromatog.*, 20 (1965) 452.

Eingegangen den 3. März 1966

J. Chromatog., 24 (1966) 165–167

A simple reproducible technique for sample introduction in analyses of volatile fatty acids by gas chromatography

The determination of the composition of volatile fatty acid mixtures by gas-liquid chromatography in association with automatic titration was first described by JAMES AND MARTIN¹. Their technique has the advantage over more elaborate detection systems in that absolute values may be estimated easily and with greater precision. Usually relative ratios only of acids are obtained with other types of detectors. To judge from the literature, *cf.* for example SMITH², if actual concentrations are desired correction factors must be applied to the calculations.

A difficulty in the JAMES AND MARTIN technique is to obtain a satisfactory method for sample injection which gives a quantitative and smooth delivery of the ethereal solution. The technique now described is satisfactory for this purpose.

A pellet of sintered glass is immersed in the ethereal solution of volatile fatty acids prepared as described by MCINNES³ and then placed inside the inlet end of the column well within the heated vapour jacket. The amount of acids introduced to the column depends on pellet size and time of immersion. With the equipment in the Fats Research Division D.S.I.R., New Zealand, satisfactory graphs were obtained using

J. Chromatog., 24 (1966) 167–168