

CHROM. 5362

Die gaschromatographische Trennung von 2-Methylbutanol-1 und 3-Methylbutanol-1 beim im Gerbertest verwendeten Amylalkohol

Zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch wird in der Analytik der Milch-wirtschaft seit etwa achtzig Jahren laufend die Gerbermethode angewendet. Die Eigenschaften des bei dieser Methode verwendeten Amylalkohols wirken sich auf deren Genauigkeit aus. Unter anderem spielt hier auch die Struktur des Amyl-alkohols eine nicht unwesentliche Rolle. Das Gemisch 2-Methylbutanol-1 und 3-Methylbutanol-1 bildet die Grundkomponente des für die Gerbermethode geeigneten Amylalkohols. Die Anwesenheit sekundärer, tertiärer, eventuell auch anderer Alko-hole und ihr Verhältnis zum 2-Methylbutanol-1 und 3-Methylbutanol-1 beeinflussen die Genauigkeit der Methode¹. Im Hinblick darauf ist es vorteilhaft die Struktur des Amylalkohols mittels der Gaschromatographie zu bestimmen.

Bei bisherigen Untersuchungen über den Einfluss der Amylalkohol-Qualität auf die Genauigkeit der Gerbermethode mittels Gaschromatographie wurden die obenerwähnten zwei wichtigsten Alkohole (2-Methylbutanol-1 und 3-Methylbutanol-1) gewöhnlich gemeinsam bestimmt, da die Bedingungen der chromatographischen Analyse, insbesondere die Anwendung stationärer Phasen wie Carbowax 1500, Carbo-wax 400, Silicon E 301 usw. ihre Trennung nicht ermöglichten²⁻⁸.

COPIUS PEEREBOOM⁹ erwähnt die Möglichkeit der Trennung der genannten Alkoholzweiergruppe mittels der Glyzerylmonostearatsäule, die auch EISSES¹⁰ bei seiner Untersuchung auf Reinheit des Amylalkohols anwendet. Beide berufen sich dabei auf die ursprüngliche Methode von ROOS UND VERSNEL¹¹. Jedoch auch in den erwähnten Fällen treten im Hinblick auf die Konzentrationsunterschiede im Gemisch der im Amylalkohol vorkommenden Alkohole, Schwierigkeiten bei der vollkommenen Trennung der erwähnten Alkoholzweiergruppe auf und das, trotz Verwendung einer 5 m langen Säule.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Studium der Möglichkeiten der gaschromatographischen Trennung des 2-Methylbutanol-1 und des 3-Methylbutanol-1 im Hinblick auf ihre Anwesenheit im Gemisch mit den übrigen Alkoholen des beim Gerbertest verwendeten Amylalkohols.

Experimenteller Teil

Das analysierte Material. Der Test wurde mit handelsüblichem Amylalkohol tschechoslowakischer Herkunft, der zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch und Milchprodukte mittels der Gerbermethode in den Molkereibetrieben verwendet wurde, durchgeführt.

Analytische Methoden. Amylalkohol wurde mittels Gaschromatographie in ge-füllten sowie Kapillarsäulen unter Verwendung verschiedenpolarer stationärer für die Trennung von Alkoholen empfohlener Phasen analysiert. Für diesen Zweck verwendete man Carbowax 1500, Hallcomid, 1,2,3-Tri-(2-cyanoäthoxy)-propan, und Armeen SD. Die Bedingungen der Analyse sind im Text zu den einzelnen Figuren enthalten.

Die Identifizierung der einzelnen Chromatogrammpeaks wurde gemäss des Standards und auf Grund von Literaturangaben durchgeführt^{3,12}.

Resultate und Diskussion

Von den getesteten Füllsäulen zeigte sich mit Ausnahme der mit Armeen SD gefüllten Säule keine einzige auch nur für eine beiläufige Trennung des 2-Methylbutanol-1 und 3-Methylbutanol-1 geeignet. Aus diesem Grunde erwähnen wir ihre Resultate nicht.

Auch die Verwendung der Säule mit Armeen SD ergab keine zufriedenstellenden Ergebnisse (Fig. 1). Bei der Applikation von Armeen SD auf der Kapillarsäule zeigte sich eine wesentliche Besserung der Trennung beider Alkohole (Fig. 2) im Vergleich zur Füllsäule.

Beim Vergleich mit der Trennung der erwähnten Alkohole auf der Kapillar-

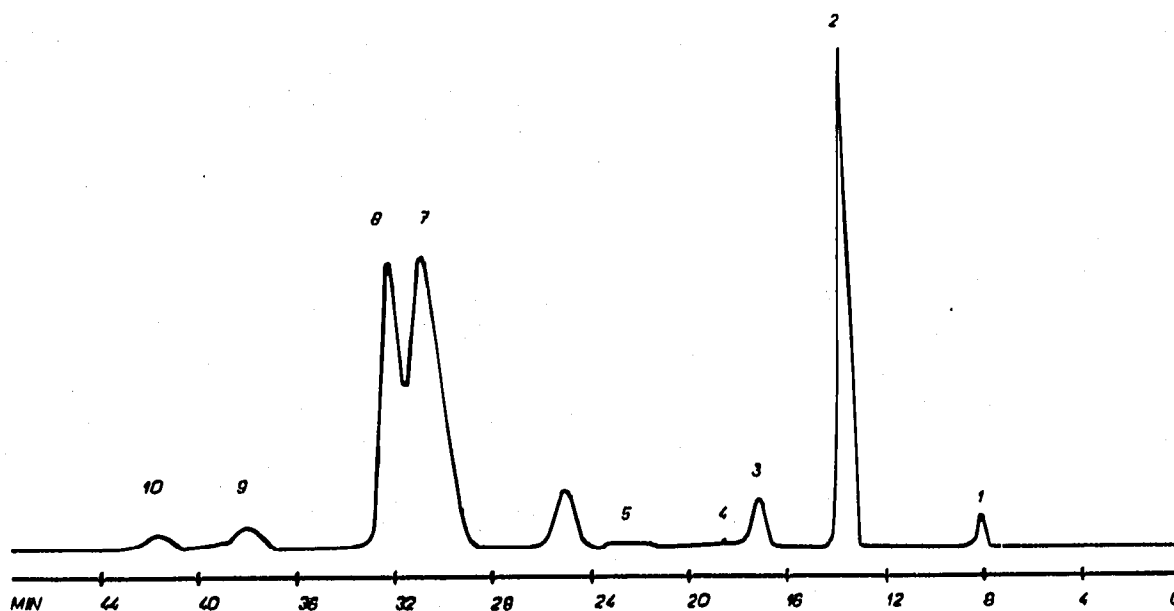


Fig. 1. Chromatogramm des Amylalkohols. Apparat: Fractovap Mod. GB (Carlo Erba, Milan) mit FID. Säule: Glas 263×0.3 cm, gefüllt mit 8% Armeen SD auf Chromosorb W, 80-100 mesh. Temperatur, 90° ; Trägergas, Stickstoff 1.25 kp/cm²; Dosierung, 0.25 μ l. (1) Propanol-1 und Äthanol; (2) 2-Methylpropanol-1; (3) Butanol-1; (6) 2,2-Dimethylpropanol-1; (7) 2-Methylbutanol-1; (8) 3-Methylbutanol-1; (9) Pentanol-1; (4, 5, 10) Nicht identifiziert. Empfindlichkeit: $10^2/4$, Peak 2; $10^2/8$, Peaks 1, 3, 4, 5, 6, 9, 10; $10^2/256$, Peaks 7, 8.

säule mit Igepal CO 210, Igepal CO 530 oder ihrer Gemische¹³, Armeen SD (Lit. 12) und der von uns angewandten Methode bei Benützung von Armeen SD ergab sich, dass die Trennung der beiden Alkohole mit unserer Methode günstiger war und dass, sowohl was die Zeit, als auch was die Zusammensetzung und die verschiedenartigen Konzentrationen dieser sich im für den Gerbertest bestimmten Amylalkoholgemisch vorkommenden Alkohole betrifft. Eine weitere Verbesserung bedeutet auch die Symmetrie der Elutionspeaks des Chromatogramms. Das gleiche gilt auch hinsichtlich der beschriebenen Trennung der Alkoholzweiergruppe auf der Füllsäule mit "Tide" (Lit. 14).

Die Symmetrie der chromatographischen Peaks bei Anwendung der Kapillarsäule mit Armeen SD wird auf die Zugabe von Tetrahydroxyäthylendiamin zurückgeführt (Fig. 2).

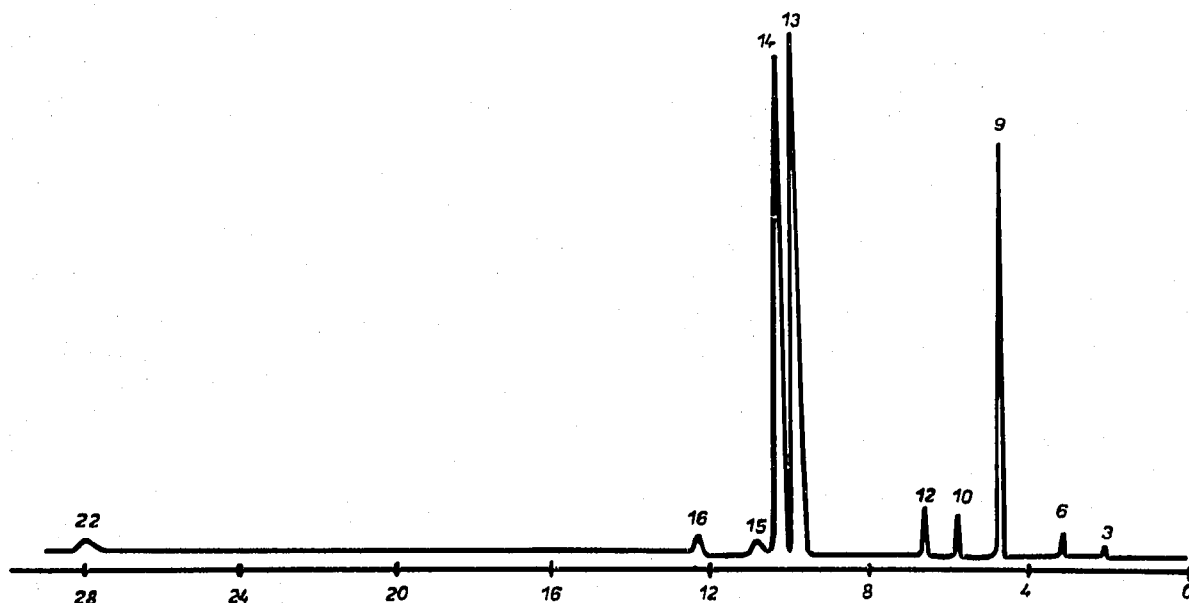


Fig. 2. Chromatogramm des Amylalkohols. Apparat: Perkin Elmer Mod. F-11 mit FID. Kolonne: Kapillarkolonne 20 m \times 0.25 mm, imprägniert mit 95 mg Armeen SD + 5 mg Tetrahydroxyäthylendiamin, Lösungsmittel $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CHCl}_3$ (2:1). Temperatur, 60°; Trägergas, Stickstoff 0.4 kp/cm²; Dosierung, 0.2 μl (Teiler 1:50). (3) Äthanol; (6) Propanol-1; (9) 2-Methylpropanol-1; (10) Butanol-1; (12) 2,2-Dimethylpropanol-1; (13) 2-Methylbutanol-1; (14) 3-Methylbutanol-1; (15) Nicht identifiziert; (16) Pentanol-1; (22) Hexanol-1. Empfindlichkeit: 5 für Peaks 3, 6, 9, 10, 12, 16, 22; 50 für Peaks 13, 14.

Versuche mit Applikation von Carbowax 200 in der Füllsäule, die mittels der beiden hier behandelten Alkohole in Whisky, Branntweinen oder Banan festgestellt wurden^{15,16}, konnten in unserem Fall kein Resultat liefern.

Aus den vorliegenden Resultaten folgt, dass sich bei der Trennung von 2-Methylbutanol-1 und 3-Methylbutanol-1 die Verwendung der Kapillarsäule mit Armeen SD und Tetrahydroxyäthylendiamin als vorteilhaft erwiesen hat. Diese Säule kann bei der komplexen chromatographischen Untersuchung der Struktur des Amylalkohols, der zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch mittels der Gerbermethode benützt wird, verwendet werden. Die Applikation der hier beschriebenen Methode beim Testen der Eignung in der Tschechoslowakei bei der Gerbermethode verwendeter Amylalkohole wird an anderer Stelle beschrieben werden¹⁷.

Chemisch-technologische Fakultät der
Slovakischen Technischen Hochschule,
Bratislava (Tschechoslowakei)

V. PALO

Chemisches Institut der Komenský-Universität,
Bratislava (Tschechoslowakei)

J. HRIVŇÁK

1 R. J. VALIANT UND B. L. HERRINGTON, *Milchwiss.*, 14 (1959) 275.

2 H. HÄNNI, *Mitt. Lebensm. Hyg.*, 51 (1960) 515.

3 H. HÄNNI UND W. RITTER, *Milchwiss.*, 16 (1961) 24.

4 P. JAMOTTE, *Lait*, 46 (1966) 255.

5 H. L. J. C. HENDRICK, A. D. C. HUYGHEBAERT UND R. L. DEMETER, *17th Int. Dairy Congr.*, B (1966) 133.

6 K. P. ANDERSEN UND K. J. JØRGENSEN, *Beretrn. Statens Forsogsmejeri*, 132 (1961) 140.

- 7 A. SVENSEN UND K. STEINSHOLT, *Milchwiss.*, 18 (1963) 530.
- 8 A. FRICKER UND F. WOERNER, *Kieler Milchwiss. Forschungsber.*, 13 (1961) 373.
- 9 J. W. COPIUS PEEREBOOM, *Neth. Milk Dairy J.*, 17 (1963) 81.
- 10 J. EISSES, *Neth. Milk Dairy J.*, 19 (1965) 165.
- 11 J. B. ROOS UND A. VERSNEL, Rijkszuivelstation, nicht publiziert (von Lit. 9).
- 12 *Barber-Colman Co.*, Bull. F-9791 (AIE 6007) (1963).
- 13 R. D. SCHWARTZ UND R. G. MATHEWS, *J. Chromatogr. Sci.*, 7 (1969) 593.
- 14 P. PORCARO UND V. D. JOHNSTON, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 361.
- 15 D. D. SINGER, *Analyst*, 91 (1966) 790.
- 16 K. E. MURRAY, J. K. PALMER, F. B. WHITFIELD, B. H. KENNETT UND G. STANLEY, *J. Food Sci.*, 33 (1968) 632.
- 17 V. PALO, J. VALČÍKOVÁ UND J. HRIVŠÁK, *Prům. Potravin.*, 8 (1971) im Druck.

Eingegangen am 2. Februar 1971; geänderte Fassung am 20. März 1971

J. Chromatogr., 59 (1971) 154-157