

Einsatz von gekoppelten Säulen zur gaschromatographischen Untersuchung von Branntweinen = Gaschromatographic determination of volatile components in spirits using coupled columns

Autor(en): **Marti, A. / Georges, P.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **83 (1992)**

Heft 5

PDF erstellt am: **29.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982273>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Kurze Mitteilung – Communication brève

**Einsatz von gekoppelten Säulen
zur gaschromatographischen Untersuchung
von Branntweinen**

Gaschromatographic Determination of Volatile Components in Spirits
Using Coupled Columns

A. Marti und P. Georges
Eidg. Alkoholverwaltung, Bern

Einleitung

In der Literatur werden fast ausschliesslich zwei unterschiedliche stationäre Phasen verwendet, um Inhaltsstoffe von Branntweinen zu bestimmen. Es handelt sich dabei um ein apolares Dimethylpolysiloxan und das mittelpolare Polyethylenglykol (1–4). Leider kann mit keinem der beiden Phasentypen die gesamte Trennung aller uns interessierenden Substanzen, d. h. aller leichtflüchtigen Substanzen bis einschliesslich Fuselöle, durchgeführt werden. Die beiden Phasen ergänzen sich jedoch ausgezeichnet.

Bei der aktuellen Methode, die im Schweizerischen Lebensmittelbuch beschrieben ist, wird eine gepackte Säule zur Auftrennung der Inhaltsstoffe von Branntweinen verwendet (5). Aufgrund der langen Analysenzeiten und der relativ geringen Trennleistung werden spät eluierte Substanzen zu breiten Banden, die schlecht integrierbar sind. Es ist deshalb sinnvoll, eine Methode mit Kapillartrennsäulen zu suchen, um die Analysenzeiten zu reduzieren und die Trennleistung zu erhöhen.

In dieser Arbeit wurde deshalb versucht, ob mit einer Kopplung der beiden in der Literatur beschriebenen Säulen die gewünschte Auftrennung erzielt werden kann.

Methoden

Die Analysen wurden auf einem Hewlett Packard 5890 GC durchgeführt. Das Gerät war mit einem Autosampler (Hewlett Packard 7673A), Split/Splitlos-Injektor und einem FID ausgestattet. Als Trennsäulen wurde eine SPB-5-Widebore-Kapillare (60 m, 0,53 mm i.D., Schichtdicke 5 µm, Supelco SA, Gland) sowie mehrere DB-Wax-Widebore-Kapillaren (10–30 m, 0,53 mm i.D., Schichtdicke 1 µm, J&W; MSP Friedli, Köniz) unterschiedlicher Länge verwendet. Die beiden Säulentypen wurden einzeln und miteinander gekoppelt verwendet. Als Trägergas diente Helium, der Fluss betrug 7 ml/min, das Splitverhältnis 1:20 und die Einspritzmenge 1 µl. Es wurde mit einem Temperaturprogramm chromatographiert. Die Anfangstemperatur betrug 50 °C, nach 5 min wurde mit einer Rate von 10 °C/min auf 180 °C geheizt.

Resultate

Wie aus der Literatur bekannt, konnten mit der DB-Wax-Trennsäule beinahe alle Substanzen aufgetrennt werden. Einzig die beiden Isoamylalkohole konnten nicht, oder nur ansatzweise, getrennt werden. Auch die Trennung des Hexanols von Ethyllactat gelang nicht vollständig.

Mit der SPB-Säule konnten die beiden Isoamylalkohole ebenfalls nicht vollständig aufgetrennt werden. Gegenüber der DB-Wax-Säule wurde jedoch eine deutliche Verbesserung erzielt. Leider wurden mit dieser Säule nun der Acetaldehyd und das Methanol ungenügend aufgetrennt.

Da diese beiden Substanzen auf der DB-Wax-Säule sehr gut aufgetrennt werden, lag die Idee nahe, mit einer Kopplung beider Säulen alle Substanzen aufzutrennen.

Bei der Kopplung, die mit deaktivierten Glas-Konektoren (MSP Friedli, Köniz, Katalog-Nr. 1110-5353) erfolgte, wurde die volle Länge der SPB-Säule beibehalten, damit keine Verschlechterung bei der Auftrennung der Isoamylalkohole eintrat. Die Länge der DB-Wax-Säule wurde von 10 bis 30 m variiert. Bei einer zu grossen Länge der DB-Wax-Säule fiel das Ethylacetat mit dem 2-Butanol zusammen. Verkürzte man die DB-Wax-Säule, so verbesserte sich die Auftrennung dieser beiden Substanzen, hingegen verschlechterte sich die Auftrennung von Acetaldehyd und Methanol. Die optimale Länge, bei welcher alle Substanzen noch aufgetrennt werden konnten, betrug 10 m.

Da beim Chromatographieren ein Temperaturprogramm verwendet wurde, spielt die Reihenfolge beim Koppeln der Säulen eine wesentliche Rolle. Substanzen, die erst spät aus der ersten Säule eluiert werden, werden von der zweiten Säule nicht mehr so stark zurückgehalten, da wegen des Temperaturprogrammes die Ofentemperatur bereits stark angestiegen ist. Der Einfluss der zweiten Säule ist hier somit gering. Hingegen bei Substanzen, die relativ schnell aus der ersten Säule eluiert werden, ist der Einfluss der zweiten Säule bedeutend grösser, da die Ofentemperatur noch nicht stark angestiegen ist. Aus diesem Grund ist es von Vorteil, die

DB-Wax-Säule nach der SPB-5-Säule anzukoppeln. Dadurch verbessert sich die Auftrennung der leichtflüchtigen Substanzen Methanol und Acetaldehyd, die Auftrennung der schwerflüchtigen Isoamylalkohole hingegen wird kaum beeinflusst. Bei einer Umkehrung der Reihenfolge der beiden Säulen verschlechterte sich in der Praxis die Auftrennung der Isoamylalkohole deutlich.

Anstelle einer Kopplung von zwei Säulen unterschiedlicher Polarität besteht auch die Möglichkeit, eine Säule mit einer entsprechenden Mischung beider Phasen herzustellen. Da es sich bei den beiden hier verwendeten Phasen um sehr unterschiedliche Stoffklassen handelt, könnte die Herstellung einer solchen Mischphase grosse Probleme aufwerfen. Da die notwendige Schichtdicke der Trennsäule sehr gross ist, muss die stationäre Phase zur Erhöhung der physikalischen Stabilität vernetzt («immobilisiert») werden. Bei der gewünschten Mischphase wäre dies jedoch kaum möglich gewesen.

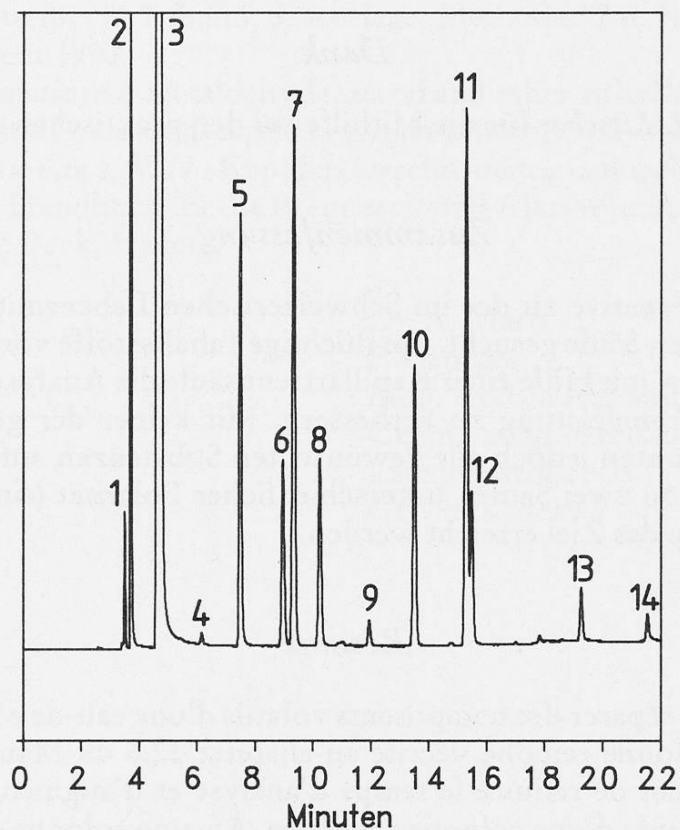


Abb. 1. Chromatogramm eines Kernobstbranntweines auf der gekoppelten Säule (SPB-5 und DB-Wax).

Chromatographische Bedingungen wie im Text erwähnt.

Substanzen:	1 Acetaldehyd	2 Methanol
	3 Ethanol	4 Methylacetat
	5 1-Propanol	6 2-Butanol
	7 Ethylacetat	8 2-Methyl-1-propanol
	9 1-Butanol	10 3-Pentanol
	11 3-Methyl-1-butanol	12 2-Methyl-1-butanol
	13 Ethyllactat	14 1-Hexanol

Diskussion

Die vorgestellte Säulenkombination hat sich im Labor der Eidg. Alkoholverwaltung nun schon seit einem halben Jahr bewährt. Als Nachteil muss man in Kauf nehmen, dass die Analysenzeiten immer noch sehr lang sind. Bedingt durch die hohe Schichtdicke werden schwerflüchtige Substanzen sehr langsam eluiert. Auch ist man wegen der angekoppelten Carbowax-Säule mit der maximalen Arbeitstemperatur eingeschränkt. Ein grosser Vorteil der Säulenkombination ist die Möglichkeit, Trennungen durchzuführen, die sonst nur mit grossem Aufwand, wie z. B. Säulenschaltungen (6, 7), gelingen. Um den Umstieg von der gepackten Säule, wie sie im Lebensmittelbuch beschrieben ist, zu erleichtern, wurden Widebore-Säulen verwendet. Mit dem Einsatz von Kapillartrennsäulen wäre eine weitere Erhöhung der Trennleistung und eine Verkürzung der Analysenzeiten möglich.

Dank

Wir danken Frau *H. Litscher* für die Mithilfe bei den praktischen Arbeiten im Labor.

Zusammenfassung

Es wurde eine Alternative zu der im Schweizerischen Lebensmittelbuch, Kapitel 32.6, beschriebenen gepackten Säule gesucht, um flüchtige Inhaltsstoffe von Branntweinen aufzutrennen. Das Ziel war es, mit Hilfe einer Kapillartrennsäule die Analysenzeiten zu reduzieren und gleichzeitig die Trennleistung zu verbessern. Mit keiner der getesteten kommerziell erhältlichen Säulen konnten jedoch alle gewünschten Substanzen aufgetrennt werden. Erst durch die Kopplung von zwei Säulen unterschiedlicher Polarität (ein apolares Polysiloxan und Carbowax) konnte das Ziel erreicht werden.

Résumé

Dans l'intention de séparer des composants volatils d'une eau-de-vie, nous avons cherché une alternative à la colonne remplie décrite au chapitre 32.6 du Manuel suisse des denrées alimentaires. Le but était de réduire le temps d'analyse et d'augmenter en même temps le pouvoir séparateur à l'aide d'une colonne capillaire. Aucune colonne obtainable commercialement ne permettait de séparer tous les composants désirés. Seul le couplage de deux colonnes de polarité différente (un Polysiloxan non polaire et Carbowax) permettait d'atteindre ce but.

Summary

To separate volatile components of spirits, an alternative method to the one described in the Swiss Food Manual, chapter 32.6, using a packed column, is presented. The aim was, to reduce the time of analysis with a simultaneous improvement of the performance of the separation. None of the commercially available, tested columns was able to separate the

components of interest. But with the coupling of two columns of different polarity (an apolar Polysiloxane and Carbowax) the problem could be solved.

Literatur

1. *Chialva, F., Doglia, G., Gabri, G. and Ulian, F.*: Semi-quantitative determination of the impurities in high-quality ethyl alcohol by means of high resolution gas chromatography. *Z. Lebensm. Unters. -Forsch.* **179**, 9–11 (1984).
2. *Holzer, H.*: Zur analytischen Beurteilung von Spirituosen. *Ernährung/Nutrition* **9**, 521–523 (1985).
3. *Postel, W., Adam, L. und Jäger, K. H.*: Gaschromatographische Charakterisierung von Calvados. *Branntweinwirtschaft* **123**, 414–420 (1983).
4. *MacNamara, K.*: Rapid determination of major congeners in distilled spirits by direct analysis on bonded capillary columns. *HRC & CC* **7**, 641–643 (1984).
5. *Schweiz. Lebensmittelbuch*, 2. Band, 5. Auflage, Methode 32.6. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1990.
6. *Shiomi, K.*: Determination of acetaldehyde, acetal and other volatile congeners in alcoholic beverages using multidimensional capillary gas chromatography. *HRC* **14**, 136–137 (1991).
7. *Günther, G. und Neumann, K. H.*: Kapillar-Gaschromatographische Untersuchungen von Kornrohalkoholen. *Handbuch für die Brennerei- und Alkoholwirtschaft* 1991, S. 377–388. Herausgeber Dr. M. Beck, Hagen.

Dr. A. Marti
P. Georges
Eidg. Alkoholverwaltung
Chem. techn. Abteilung
Länggassstrasse 31
CH-3000 Bern 9