

# Скрининг крепких спиртных напитков с использованием капиллярной колонки Agilent J&W DB-624 Ultra Inert методом ГХ-МС со статическим парофазным анализом

## Рекомендации по применению

### Автор

Кен Линам (Ken Lynam)  
Agilent Technologies, Inc.

### Аннотация

Данная работа освещает практическую ценность применения колонки Agilent J&W DB-624UI для скрининга отборных крепких спиртных напитков методом ГХ-МС со статическим парофазным анализом. Инертность колонки обеспечивает превосходную форму пика для активных альдегидных аналитов в сложных матрицах крепких спиртных напитков. В исследованных пробах коньяка, ароматизированных экстрактом апельсиновой корки, и бурбона наблюдаются четкие различия. Инертность и селективность колонки DB-624UI упрощает определение профиля крепких спиртных напитков методом ГХ со статическим парофазным анализом.

### Введение

Дистилляция небольших партий спиртов становится все более популярным способом производства элитных спиртных напитков, которые пользуются спросом у потребителей с тонким вкусом. Анализ профиля ароматических добавок, обнаруживаемых в этих напитках, способствует отслеживанию завершения процесса ферментации, определению качества партии или оценке влияния, оказываемого новыми или традиционными ингредиентами на букет ароматов. В данной работе для изучения состава нескольких выбранных спиртных напитков была использована высокоинертная капиллярная ГХ-колонка Agilent J&W DB-624UI.

Сивушные масла и продукты, связанные с процессом ферментации, играют важную роль в определении ароматических и вкусовых характеристик алкогольных напитков. Сивушные масла и высшие спирты, их эфиры, вицинальные дикетоны и альдегиды — все они оказывают влияние на гармоничность вкусовых характеристик, присутствующих в спиртном напитке. Анализ профиля методом ГХ/МС с парофазным анализом может быть использован для мониторинга повышения желаемых характеристик в партии, контроля элементов с посторонним привкусом или в качестве инструмента исследования и разработки для изучения новых ингредиентов, которые усиливают желаемые элементы вкуса в сложной матрице.



**Agilent Technologies**

ГХ-МС со статическим парофазным анализом представляется подходящим методом анализа ароматического профиля спиртных напитков. Для спиртных напитков обычно требуется разведение 5:1 или выше во флаконе для парофазного анализа из-за высокого процента этанола, присутствующего в них, и необходимости разделения пиков, элюирующихся близко к пику этанола.

## Вещества и методики

Система ГХ-МС Agilent 7890/5975С, оснащенная испарителями с делением и без деления потока, трехосевым МСД, парофазным пробоотборником Agilent 7697А и программным обеспечением MSD ChemStation E.02.02, была использована в данной серии экспериментов.

### Условия

Колонка:	Agilent J&W DB-624UI, 30 м × 0,32 мм, 1,8 мкм (кат. номер 123-1334UI)
Газ-носитель:	гелий, 2,3 мл/мин, постоянный поток, установленный при 35 °С
Термостат:	35 °С (5 мин), 10 °С/мин до 100 °С (1,5 мин), 15 °С/мин до 220 °С (3,0 мин), 25 °С/мин до 250 °С (2,8 мин)
Испаритель:	с делением/без деления потока, 220 °С, 1 мкл, коэффициент деления 20:1
Объем пробы:	1 мл
Масс-спектральный детектор:	Режим сканирования 30–400 а. е. м., температура источника 230 °С, температура квадруполя 150 °С, температура транспортной линии 260 °С
ГХ-МС:	Agilent 7890/5975С, оснащенный универсальным многорежимным испарителем и ПИД
Автосамплер:	Agilent 7697А парофазный с 111-позиционным лотком

### Расходные материалы

Флаконы:	Флаконы для парового анализа с плоским дном и обжимной крышкой, 20 мл (100 шт./уп., кат. номер 5182-0837)
Крышки для флаконов:	Обжимные крышки для парофазного анализа/с высокоэффективной септой (100 шт./уп., кат. номер 5190-3987)
Септа:	Антипригарная септа с оптимизированными температурой и уносом фазы (50 шт./уп., кат. номер 5183-4757)
Лайнер испарителя:	Agilent Ultra Inert Liner, 1 мм, прямой с одним сужением (кат. номер 5190-4047)
Феррулы:	85/15 веспел/графит, внутр. диам. 0,5 мм, короткая (10 шт./уп., кат. номер 5062-3514)
Устройство для обжима:	Электронное устройство обжима, 20 мм (кат. номер 5190-3189)
Транспортная линия:	Деактивированный плавленый кварц, внутр. диам. 0,53 мм (5 м, кат. номер 160-2535-5)
Фитинг:	Переходный фитинг, от 1/6 до 1/32 дюйма (кат. номер 0100-2594)
Позолоченное уплотнение:	Позолоченное уплотнение испарителя с шайбой (10 шт./уп., кат. номер 5190-2209)
Увеличительное стекло:	20-кратное увеличительное стекло (кат. номер 430-1020)

### Пробоподготовка

Участвующие в ферментации стандартные спирты, альдегиды и ацетаты были приобретены в компании Sigma Aldrich (США). Данные стандартные вещества использовались для приготовления трех исходных растворов с концентрацией 1000 мкл/л по этанолу (100% для молекулярной биологии, Sigma Aldrich). Исходные растворы разбавляли деионизованной водой.

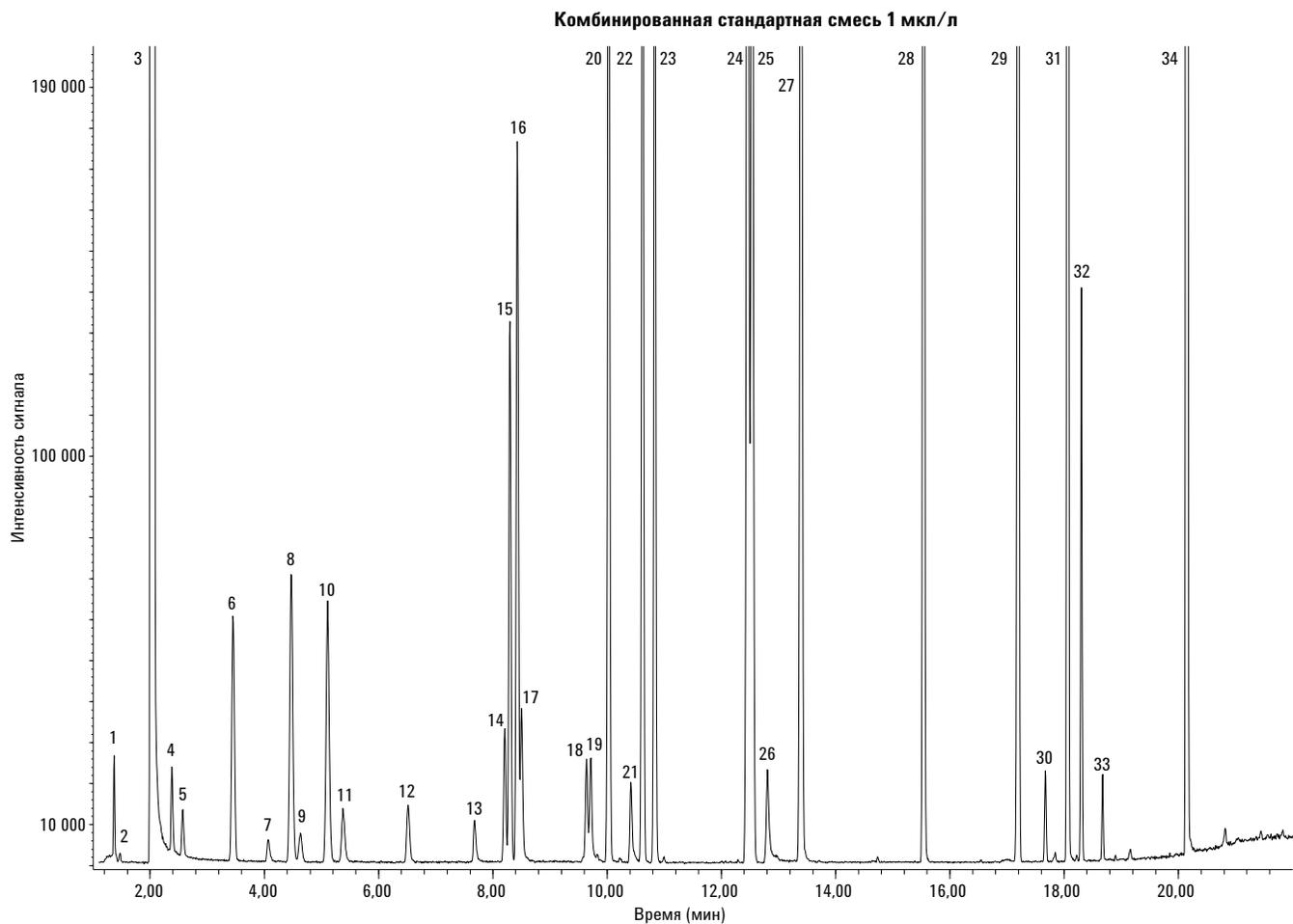
Спиртные напитки покупали в местных розничных магазинах. Элитный коньяк, ароматизированный экстрактом апельсиновой корки, недорогой коньяк, ароматизированный экстрактом апельсиновой корки, и бурбон были использованы для анализа профиля. Во флаконы для парофазного анализа объемом 20 мл помещали 8 мл деионизованной воды и 2 мл спиртного напитка, получая раствор объемом 10 мл. Эффективное разведение составило 5:1.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведена комбинированная общая ионная хроматограмма для стандартных смесей альдегидов, спиртов и ацетатов из сивушных масел с концентрацией 1 мкл/л. При данном уровне концентрации и использовании режима SCAN каждое из стандартных веществ продемонстрировало высокую степень совпадения с библиотекой спектров Национального института стандартов и технологии (NIST). Пики веществ, полученные на колонке Agilent J&W DB-624UI, были хорошо разрешенными. Пики альдегидов имели симметричную и четко очерченную форму, что свидетельствует о высокой инертности колонки.

Система показала прекрасную селективность в отношении исследуемых аналитов в стандартной смеси. С использованием указанной колонки было достигнуто четкое разделение между парой позиционных размеров: изоамиловым спиртом и активным амиловым спиртом, а также их сложными эфирами. Для достижения такого уровня разделения часто используется колонка длиной 60 м, что увеличивает время анализа. В данном случае весь анализ был завершен за 28 минут.

Процедура скрининга ароматических компонентов, образующихся в процессе ферментации и дистилляции, в концентрации 1 мкл/л в режиме SCAN является довольно простой. Исследуемые вещества, элюирующиеся близко к этанолу, были хорошо разрешены и легко идентифицированы по соответствующим совпадениям в библиотеке NIST. Детектирование низкой концентрации веществ в режиме SIM/SCAN или SCAN соответствует вполне разумным ожиданиям для определенного набора целевых компонентов с известным характером фрагментации (известными ионом-квалификатором и ионом-квантификатором).

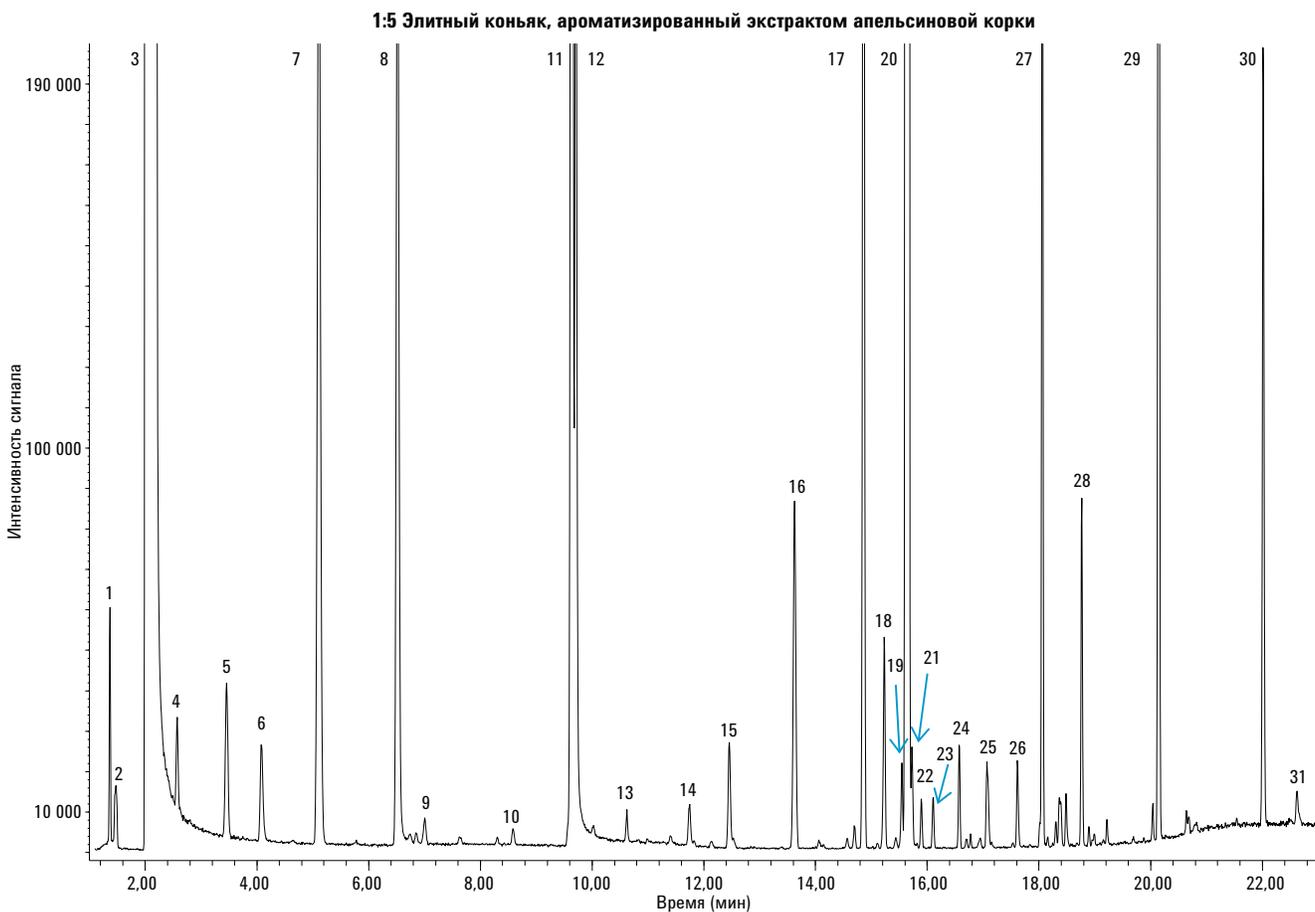


Отнесение пиков	12. Изобутиловый спирт	24. Изоамилацетат
1. Ацетальдегид	13. Бутанол-1	25. Активный амилацетат
2. Метанол	14. 2,3-пентандион (визинальные дикетоны)	26. Гексанол-1
3. Этанол	15. Этилпропаноат	27. Гептанал
4. Ацетон	16. Пропилацетат	28. Октанал
5. Изопропанол	17. Пентанол-3	29. Примесь 1,3,5-триоксана
6. Изобутиловый альдегид	18. Изоамиловый спирт	30. Примесь 1,3,5-триоксана
7. Пропанол-1	19. Активный амиловый спирт	31. Этилкаприлат
8. Бутиловый альдегид	20. Изобутилацетат	32. 1-Фенилэтилацетат
9. 2,3-бутандион (визинальные дикетоны)	21. Пентанол-1	33. 3-Метокси-бензальдегид
10. Этилацетат	22. Этилбутаноат	34. Этилкапринат
11. Бутанол-2	23. Гексанал	

Рис. 1. Общая ионная хроматограмма стандартного раствора альдегидов, спиртов и ацетатов сивушных масел, полученная Agilent J&W DB-624UI, 30 м × 0,32 мм, 1,8 мкм

Общая ионная хроматограмма элитного коньяка, ароматизированного экстрактом апельсиновой корки, продемонстрировала типичный профиль, получаемый при скрининге спиртного напитка (рис. 2). Многие компоненты, содержащиеся в стандартной смеси, присутствовали и в пробе. Кроме того, проба напитка содержала несколько дополнительных пиков, прежде всего этилацетатов длинноцепочечных органических кислот до этилмирилата ( $C_{16}$ ) включительно.

Следует обратить внимание на отличную форму пиков альдегидов: пики 1, 5, 10, 14 и 19 на хроматограмме. Альдегиды являются сложными объектами для газовой хроматографии по причине их реакционной способности. В данном случае никаких признаков образования хвостов пиков, которые часто наблюдаются при анализе химически активных соединений, обнаружено не было.



**Отнесение пиков**

- 1. Ацетальдегид
- 2. Метанол
- 3. Этанол
- 4. Этилформиат
- 5. Изобутиловый альдегид
- 6. Пропанол-1
- 7. Этилацетат
- 8. Изобутиловый спирт
- 9. Аллилэтиловый эфир
- 10. Ацетальдегид

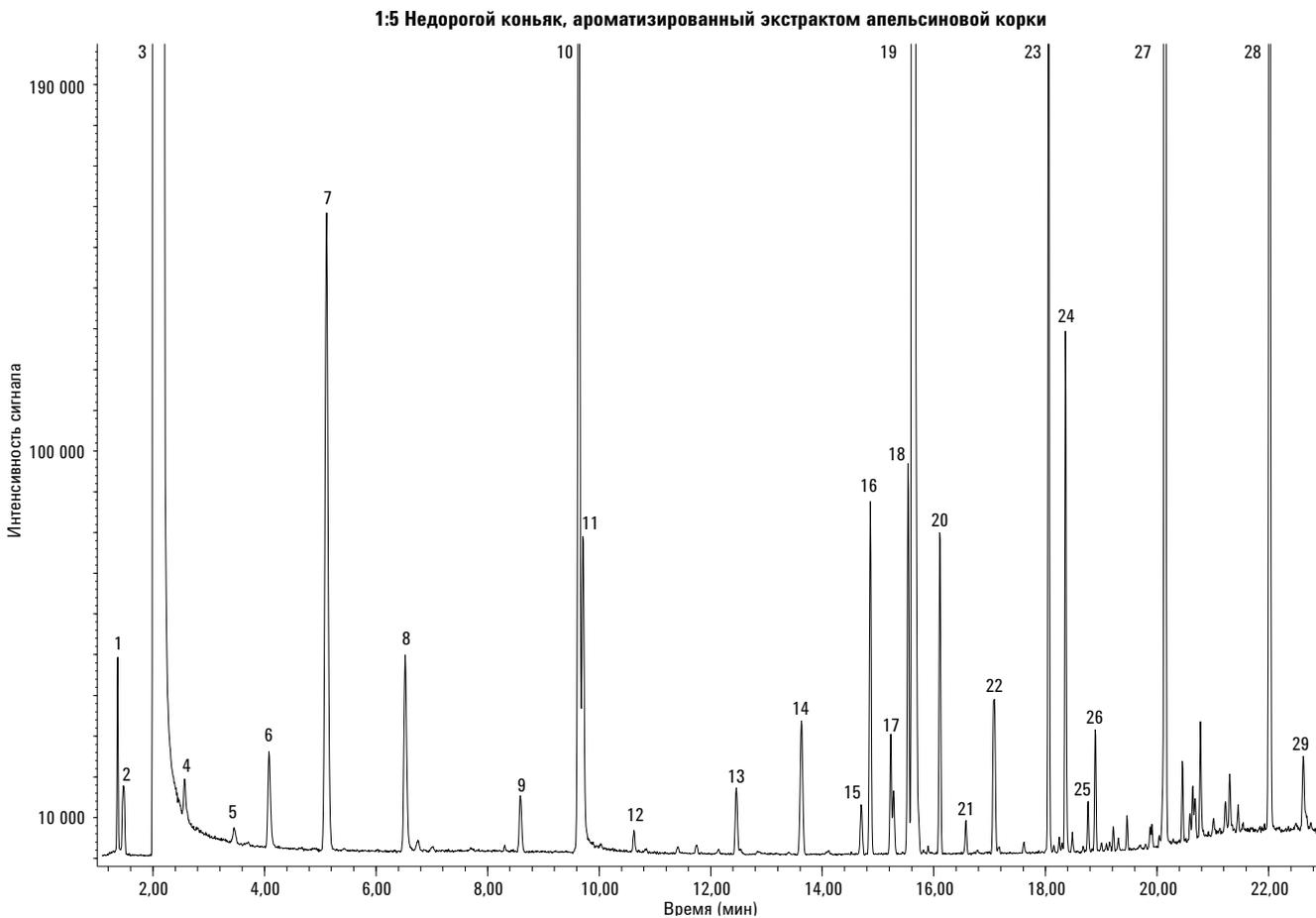
- 11. Изоамиловый спирт
- 12. Активный амиловый спирт
- 13. Этилбутаноат
- 14. Изобутиловый альдегид
- 15. Изоамилацетат
- 16.  $\alpha$ -пинен
- 17.  $\beta$ -пинен
- 18. Этилкапроат
- 19. Октанал
- 20. D-лимонен
- 21.  $\beta$ -фелландрен

- 22.  $\beta$ -оцимен
- 23.  $\gamma$ -терпинен
- 24. (+)4-карен
- 25.  $\beta$ -линалоол
- 26. *транс*-2-пиналол
- 27. Этилкаприлат
- 28.  $\alpha$ -терпенол
- 29. Этилкапринат
- 30. Этиллаурат
- 31. Этилмирилат

Рис. 2. Общая ионная хроматограмма элитного коньяка, ароматизированного экстрактом апельсиновой корки, разбавленного дистиллированной водой 1:5 во флаконе для парофазного анализа, полученная на колонке Agilent J&W DB-624UI, 30 м × 0,32 мм, 1,8 мкм

Общая ионная хроматограмма недорогого коньяка, ароматизированного экстрактом апельсиновой корки (рис. 3), также имеет типичный профиль, получаемый при скрининге спиртного напитка. Тем не менее, следует заметить ряд отличий этого профиля от хроматограммы элитного коньяка (рис. 2). Концентрации изобутилового альдегида, этилацетата

и изоамилового спирта в недорогом коньяке ниже, чем наблюдаемые в пробе напитка высшего класса. Отличие уровней  $\beta$ -пинена было разительным: в недорогом напитке его концентрация значительно меньше. Профили терпеноидов в диапазоне времени удерживания от 14 до 22 минут также полностью отличаются.



**Отнесение пиков**

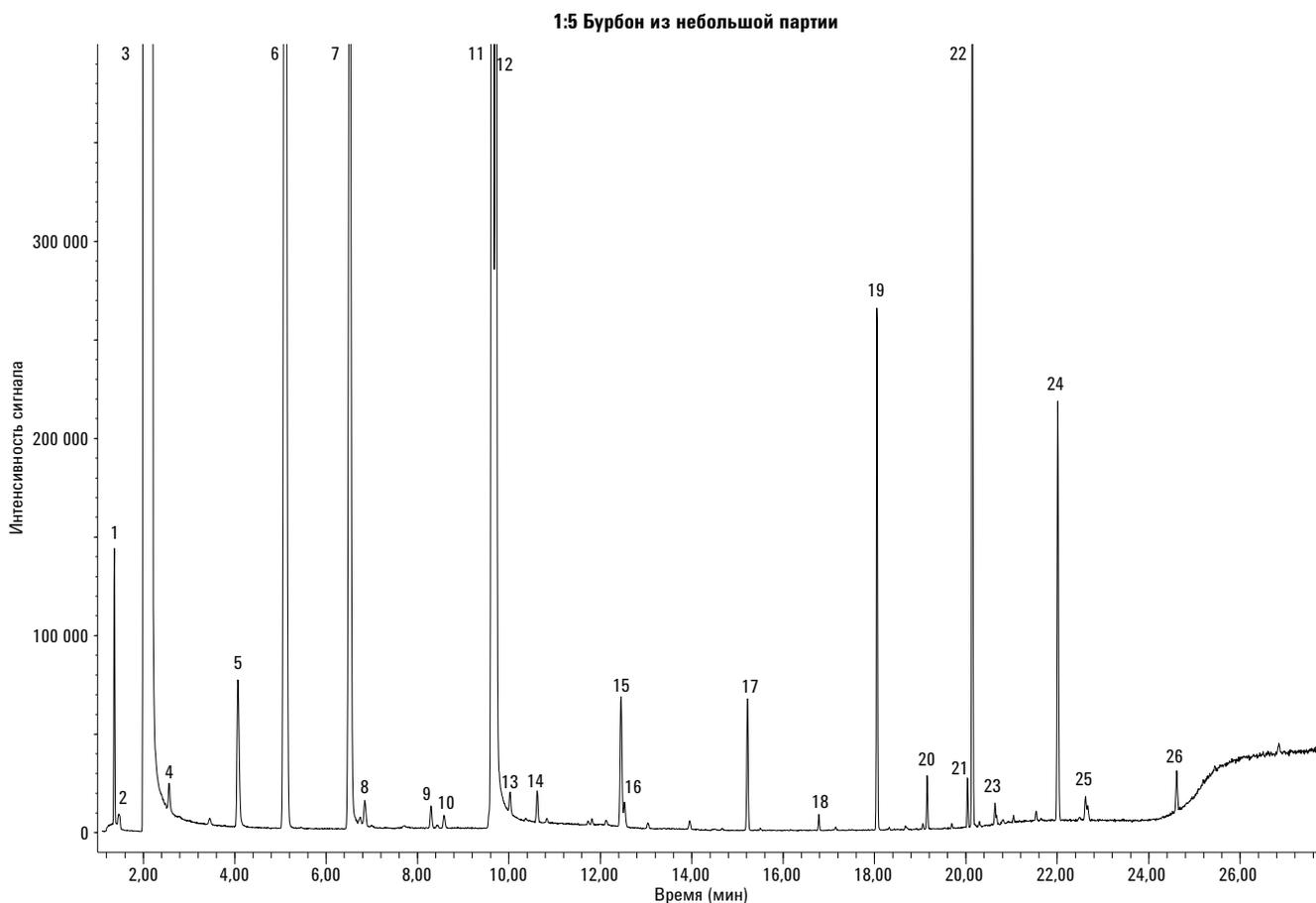
- 1. Ацетальдегид
- 2. Метанол
- 3. Этанол
- 4. Этилформиат
- 5. Изобутиловый альдегид
- 6. Пропанол-1
- 7. Этилацетат
- 8. Изобутиловый спирт
- 9. Ацетальдегид

- 10. Изоамиловый спирт
- 11. Активный амиловый спирт
- 12. Этилбутаноат
- 13. Изоамилацетат
- 14.  $\alpha$ -пинен
- 15.  $\beta$ -пинен
- 16.  $\beta$ -мирцен
- 17. Этилкапроат
- 18. 3-карен
- 19. Октанал

- 20. D-лимонен
- 21.  $\gamma$ -терпинен
- 22. (+)4-карен
- 23.  $\beta$ -линалоол
- 24. Этилкаприлат
- 25. Деканаль
- 26. Октаналдиэтилацетат
- 27. Этилкапринат
- 28. Этиллаурат
- 29. Этилмирилат

Рис. 3. Общая ионная хроматограмма недорогого коньяка, ароматизированного экстрактом апельсиновой корки, разбавленного дистиллированной водой 1:5 во флаконе для парофазного анализа, полученная на колонке Agilent J&W DB-624UI, 30 м × 0,32 мм, 1,8 мкм

Рис. 4 демонстрирует общую ионную хроматограмму бурбона, взятого из небольшой партии. Профиль бурбона имеет немного более простой вид, чем профили проб ароматизированного апельсином коньяка, показанные на рис. 2 и 3. Высокая концентрация этилацетата, изобутилового спирта, изоамилового спирта, активного амилового спирта и этилкаприната (C12) являются ключевыми характеристиками пробы бурбона.



Отнесение пиков	9. Этилпропаноат	18. Этиловый эфир гептановой кислоты
1. Ацетальдегид	10. Диэтилацетат	19. Этилкаприлат
2. Метанол	11. Изоамиловый спирт	20. Этилнаноат
3. Этанол	12. Активный амиловый спирт	21. Этил-транс-4-деcanoат
4. Этилформиат	13. Изобутилацетат	22. Этилкапринат
5. Пропанол-1	14. Этилбутаноат	23. Изоамилоктаноат
6. Этилацетат	15. Изоамилацетат	24. Этиллаурат
7. Изобутиловый спирт	16. Активный амилацетат	25. Изоамил-н-деcanoат
8. Диэтилформиат	17. Этилкапронат	26. Этилмиристат

Рис. 4. Общая ионная хроматограмма бурбона, взятого из небольшой партии, разбавленного дистиллированной водой 1:5 во флаконе для парофазного анализа, полученная на колонке Agilent J&W DB-624UI, 30 м × 0,32 мм, 1,8 мкм

## **Выводы**

Колонка Agilent J&W DB-624UI 30 м × 0,32 мм, 1,8 мкм обеспечивает великолепную инертность и селективность для анализов, образовавшихся в ходе ферментации и дистилляции, в сложной матрице спиртных напитков. Симметричные пики альдегидных компонентов как в стандартных растворах с концентрацией 1 мкл/л, так и в пробах коньяка, ароматизированного экстрактом апельсиновой корки, были получены благодаря высокой инертности колонки. Данная методика иллюстрирует практическую ценность высокоинертной и селективной колонки J&W DB-624 Ultra Inert для составления профиля сложных матриц спиртных напитков при помощи ГХ-МС со статическим парофазным анализом.

## **Дополнительная информация**

Представленные данные отражают характерные результаты. Для получения дополнительной информации о наших продуктах и услугах посетите веб-сайт по адресу:  
[www.agilent.com/chem/ultrainert](http://www.agilent.com/chem/ultrainert).

[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

Компания Agilent не несет ответственности за возможные ошибки в настоящем документе, а также за убытки, связанные с получением настоящего документа, ознакомлением с ним и его использованием или являющиеся следствием этих действий.

Информация, описания и спецификации в настоящем документе могут быть изменены без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2012 г.  
Напечатано в США  
7 июня 2012 г.  
5991-0659RU



**Agilent Technologies**