Анализ крепких спиртных напитков с применением капиллярной колонки для ГХ Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert

Рекомендации по применению

Ароматические и пахучие вещества, пищевые продукты

Авторы

Кеннет Линэм (Kenneth Lynam)
Agilent Technologies, Inc

Юнь Цзоу (Yun Zou)
Agilent Technologies, Inc
Шанхай

Аннотация

Колонка для ГХ Agilent J&W DB-Wax Ultra Inert отличается превосходной стабильностью в отношении проб крепких спиртных напитков, содержащих большие количества воды или смеси воды и этанола. Высокая инертность колонки обеспечивает хорошие формы пиков для трудноразделяемых летучих соединений — представителей одной группы, включая спирты, альдегиды и органические кислоты.

Введение

Качество и аромат алкогольных напитков непосредственно связаны со сложной смесью входящих в них ингредиентов. Некоторые ингредиенты сообщают приятные вкусовые и ароматические характеристики, тогда как другие элементы могут придавать нежелательные ароматические и вкусовые качества. Производители и купажисты дистиллятов по всему миру, прекрасно осведомленные об этих факторах, дополняют свои сенсорные навыки такими современными аналитическими инструментами, как ГХ и ГХ-МС. Контроль качества ароматов алкогольных напитков и соблюдение нормативных требований становятся обязательными условиями по мере того, как спиртоводочные заводы расширяют торговлю, экспорт и стремятся защитить свой бренд от фальсификации.

Традиционно газовая хроматография с фазами ГХ в виде полярного полиэтиленгликоля (ПЭГ, типа WAX) является одним из инструментов, используемых для характеризации крепких алкогольных напитков. Колонки с фазой из ПЭГ демонстрируют превосходную чувствительность к ароматическим элементам, присутствующим в дистиллятах, позволяя собрать полезную информацию об их составе. Анализ крепких алкогольных напитков является достаточно сложной задачей из-за высокого уровня воды в пробах (40–80%). Кроме того, некоторые из целевых соединений содержатся в количестве нескольких миллионных долей (млн д.).

Agilent Technologies

Традиционно при использовании колонок с ПЭГ имели место неудачи, в особенности в отношении химически активных компонентов в матрице смеси спирта и воды. Анализ альдегидов, спиртов и органических кислот страдает от недостаточной инертности колонки, что приводит к размыванию пиков и получению изменчивых и неточных результатов. Некоторые традиционные фазы ПЭГ становятся нестабильными при работе с водными пробами, что может привести к износу колонки, плохой воспроизводимости и сокращению срока службы.

В настоящих рекомендациях по применению колонки Agilent J&W DB-WAX UI используются для характеризации крепких алкогольных напитков. Данное исследование демонстрирует влияние, оказываемое инертной колонкой WAX на наиболее трудноразделяемые компоненты алкогольных напитков. Уникальная инертность этой фазы позволяет добиться более острой и единообразной формы пиков для спиртов, органических кислот и альдегидов, присутствующих в различных стандартных и высококлассных дистиллятах.

Экспериментальная часть

Пробы алкогольных напитков были получены в локальной розничной сети в Шанхае (Китай) и Уилмингтоне (Делавэр, США). Перед анализом каждая из проб была аккуратно перенесена во флакон автосамплера на 2 мл и введена в ГХ как чистая проба.

Оборудование

В табл. 1 и 2 представлены приборы и условия, а в табл. 3 приведены расходные материалы для тракта.

Таблица 1. Условия системы 1

Параметр	Значение
Система ГХ:	Agilent 7890B/ПИД
Колонка:	Agilent J&W DB-WAX UI 30 м × 0,25 мм, 0,25 мкм (кат. № 122-7032UI)
Автосамплер:	Автосамплер Agilent 7683B и лоток для проб, шприц на 5 мкл (кат. № G4513-80213), объем ввода 0,5 мкл
Газ-носитель:	Гелий, режим постоянного потока 0,7 мл/мин
Испаритель:	Инертный компонент тракта с делением/без деления потока, 250 °C, коэффициент разделения 30:1
Термостат:	Для анализа пробы 40 °C (4 мин), 5 °C/мин до 100 °C, 10 °C/мин до 200 °C (10 мин) (время анализа 36 мин)
	Для анализа растворителя 40 °C (4 мин), 5 °C/мин до 56 °C, 100 °C/мин до 200 °C (10 мин) (время анализа 18,64 мин)
ПИД:	250 °C

Таблица 2. Условия системы 2

Параметр	Значение
Система ГХ:	Agilent 7890B/ПИД
Колонка:	Agilent J&W DB-WAX UI 30 м × 0,25 мм, 0,25 мкм (кат. № 122-7032UI)
Автосамплер:	Автосамплер Agilent 7683B и лоток для проб, шприц на 5 мкл (кат. № G4513-80213), объем ввода 0,5 мкл
Газ-носитель:	Водород, режим постоянного потока 2,5 мл/мин
Испаритель:	С делением/без деления потока, 225 °C, коэффициент деления 20:1
Термостат:	35 °C (5 мин), 12 °C/мин до 240 °C (выдержка 5,0 мин)
ПИД:	250 °C

Таблица 3. Компоненты хроматографического тракта

Параметр	Значение
Флаконы:	Янтарного цвета, участок для сигнатуры, сертифицированные комплекты флаконов с резьбой 2 мл (кат. № 5182–0554)
Септа:	Септа Nonstick BTO (кат. № 5183-4757)
Накидная гайка для колонки:	Самозатягивающаяся, для соединения с испарителем/детектором (кат. № 5190-6194)
Феррулы:	15% графит: 85% Vespel, короткие, внутренний диаметр 0,4 мм, для колонок от 0,1 до 0,25 мм (10 шт/уп., кат. № 5181-3323)
Лайнер:	Agilent Ultra Inert, с делением потока, стекловата (кат. № 5190-2295)
Уплотнение испарителя:	Позолоченное уплотнение Ultra Inert с шайбой (кат. № 5190-6144)

Результаты и обсуждение

Китайский ликер производится в течение более чем 5000 лет [2]. Стандартный процесс производства ликера включает брожение, дистилляцию и смешивание. Различное сырье, разнообразные микроорганизмы и отличающиеся процедуры в различных регионах производства означают, что смеси компонентов в китайских ликерах отличаются сложным составом и включают эфиры, кислоты, спирты, альдегиды и другие ароматические соединения в следовых количествах [3].

На рис. 1 представлен пример хроматограммы, показывающей несколько основных компонентов, обнаруженных в китайском ликере. Колонка DB-WAX UI демонстрирует превосходное разрешение и форму пиков даже для наиболее сложных компонентов, характерных для проб китайского ликера. Бутилацетат (пик 11) используется в качестве внутреннего стандарта. Как показано на рис. 1, пики этилацетата (пик 3) и ацеталя (пик 4) разделены до базовой линии. Пентанол-2 (пик 13) и этилвалерат (пик 14) не могут быть качественно отделены на колонках типа WAX некоторых производителей. Однако они имеют хорошее разрешение на колонке DB-WAX UI. Инертность и селективность DB-WAX UI гарантируют, что фурфурол отделен от уксусной кислоты (пик 24) и изоамилкапроата (25). Пик этанола (объемная концентрация 38%) в этой пробе существенно перегружен, но демонстрирует превосходную форму. Метанол, н-пропанол, изобутанол, пентанол-2, бутанол-1, изоамиловый спирт, гептанол-2 и гексанол-1 элюируются в виде острых симметричных пиков. Разделение альдегидов в дистиллированных алкогольных напитках также может вызывать сложности, зачастую демонстрируя размывание пиков с меняющимися значениями времени удерживания. Пики альдегидов, полученные на инертной колонке WAX, являются острыми и легко интегрируемыми. Возможно, самыми трудноразделяемыми соединениями, обнаруженными в пробах, являются органические кислоты. Они обычно демонстрируют значительные хвосты пиков, делая точный количественный анализ на менее инертных колонках WAX практически невозможным. Однако при использовании колонки DB-WAX UI пики органических кислот отличаются остротой и симметричностью, делая возможными единообразную интеграцию и надежный количественный анализ.

Повторяемость анализа и стабильность колонки тестировались вводом 200 проб неразбавленного китайского ликера или холостых проб растворителя (этанол:вода, объемная концентрация 38:62). Каждые 10 анализов вводилась холостая проба растворителя.

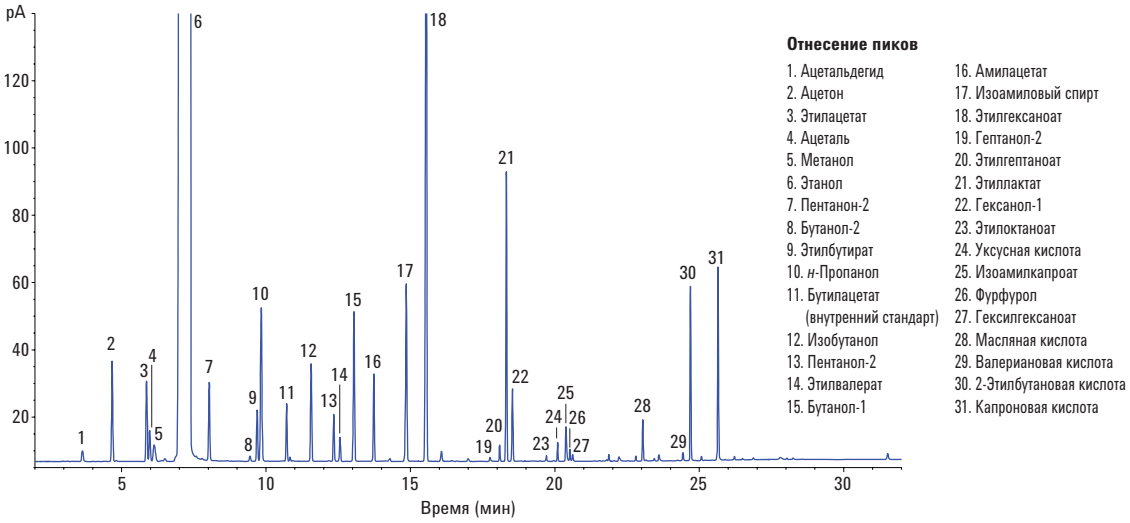


Рис. 1. Хроматограмма ГХ/ПИД пробы китайского ликера, полученная с помощью колонки для ГХ Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert 30 м × 0,25 мм, 0,25 мкм (кат. № 122-7032UI)

Рис. 2 демонстрирует стабильность времени удерживания в течение 200 повторных вводов. Учитывая то, что эта проба неразбавленного китайского ликера представляет собой преимущественно воду (объемная концентрация 62%), отсутствует дрейф времени удерживания, вызванный повторными вводами водных проб. Формы пиков также сохраняются в течение всего исследования. Постоянство времени удерживания и форм пиков в течение 200 вводов явно указывают на стабильность и инертность колонки DB-WAX UI при анализе сложных водных алкогольных напитков.

На рис. 3 представлено наложение первого и 50-го вводов неразбавленного бурбона Maker's Mark. Пики спиртов, альдегида и органической кислоты являются четкими и хорошо выраженными. Воспроизводимость времени удерживания была превосходной в течение 50 преимущественно водных (60% по объему) вводов проб неразбавленного виски. Формы пиков трудноразделяемых аналитов отличались симметричностью и единообразием в течение всего исследования. Капиллярная колонка для ГХ DB-WAX UI продемонстрировала превосходную инертность и стабильность фазы при анализе пробы Marker's Mark.

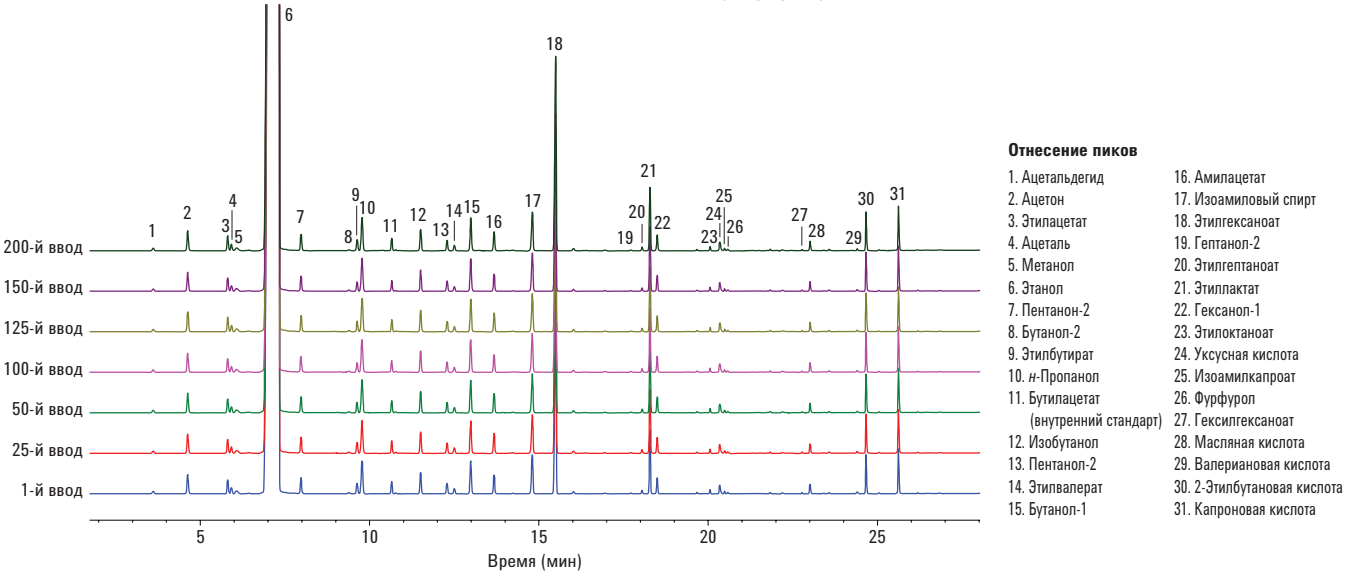


Рис. 2. Совмещенные хроматограммы ГХ/ПИД повторных вводов одного и того же китайского ликера, представленные на рис. 1. Получены с помощью колонки для ГХ Agilent J&W DB-Wax Ultra Inert 30 м × 0,25 мм, 0,25 мкм (кат. № 122-7032UI)

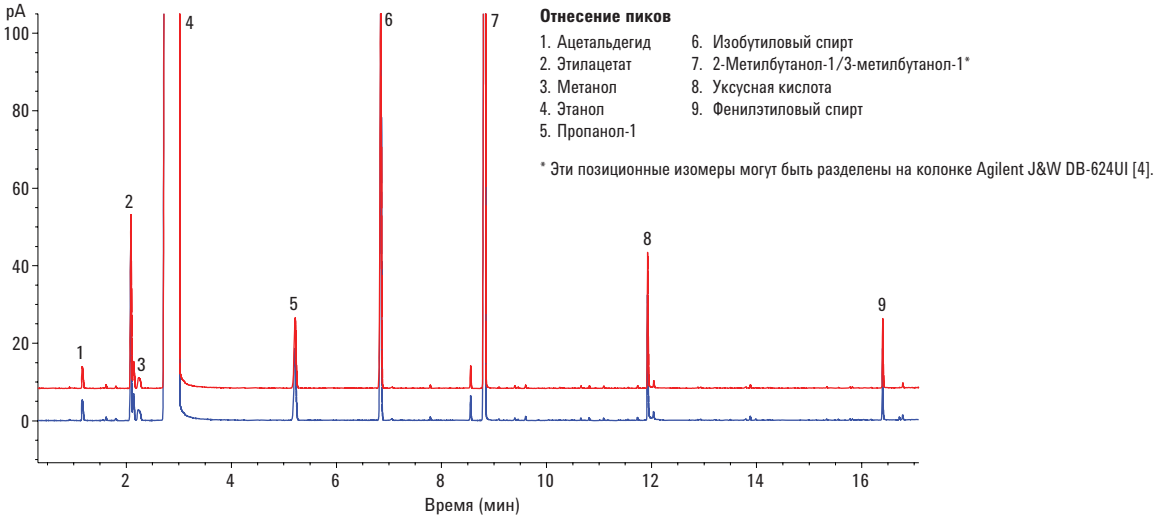


Рис. 3. Совмещенные хроматограммы ПИД первого и 50-го вводов неразбавленного бурбона Maker's Mark. Условия как в табл. 2

Выводы

Настоящие рекомендации по применению явно демонстрируют положительное влияние колонки Agilent J&W DB-WAX UI на количественный анализ трудноразделяемых летучих соединений, обнаруженных в крепких алкогольных напитках. Пробы вводились многократно, при этом была продемонстрирована стабильность фазы для преимущественно водных проб. Значения времени удерживания и формы пиков для спиртов, альдегидов и органических кислот отличались единообразием в течение 200 прямых вводов проб высококлассного китайского ликера. Инертная колонка WAX продемонстрировала как превосходную инертность, так и единообразие в анализе крепких алкогольных напитков.

Литература

1. Piggott, J. R. Whisky, Whiskey and Bourbon: Composition and Analysis of Whiskey. *Encyclopedia of Food and Health*, Elsevier, LTD, **2016**.
2. Shurtleff, W.; Aoyagi, A. History of Koji-Grains and/or Soybeans Enrobed with a Mold Culture (300 BCE To 2012): Extensively Annotated Bibliography and Sourcebook. Soyinfo Center, **2012**.
3. Zheng, Y.; Zhao, J. W.; Zhang, F. G Huang, M. Q.; Sun, B. G.; Zheng, F. P.; Sun, J. Y. Analysis of volatile compounds of Bandaojing sesame-flavor liquor. *Food Sci.* **2014**, *35*, 60–65.
4. Lynam, K. *Agilent J&W DB-624 Ultra Inert Capillary Column Screens Distilled Spirits by GC/MS Headspace*; рекомендации по применению, Agilent Technologies, Inc. Номер публикации 5991-0659EN, **2012**.

Дополнительная информация

Представленные данные отражают характерные результаты. Дополнительную информацию о продуктах и услугах нашей компании см. на веб-сайте www.agilent.com/chem.

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., 2016.
Напечатано в США
11 марта 2016 г.
5991-6638RU

Agilent Technologies