

Analyse d'alcools, d'aldéhydes et d'esters dans des spiritueux distillés avec le chromatographe en phase gazeuse Agilent 8860

Auteur

Youjuan Zhang
Agilent Technologies
(Shanghai) Co. Ltd. Shanghai
200131 R.P. de Chine

Résumé

Le GC Agilent 8860 configuré avec un détecteur à ionisation de flamme (FID) s'avère très sensible, linéaire et stable pour l'analyse d'alcools, d'aldéhydes, d'acides organiques et d'esters dans les spiritueux distillés. L'excellente inertie de la colonne garantit une très bonne forme de pic pour la plupart des composés.

Introduction

Les spiritueux distillés représentent un mélange complexe de centaines de composés d'arômes dans une matrice d'éthanol-eau, comprenant alcools, aldéhydes, acides organiques et esters. La proportion de ces ingrédients à l'état de traces détermine le bouquet et la qualité du spiritueux. Il est très important pour les producteurs de surveiller et d'évaluer les composés d'arômes provenant de la matière première et des processus de pressurage, de fermentation et de distillation.

Les liqueurs chinoises sont des spiritueux connus partout dans le monde pour leur bouquet puissant et leur longueur en bouche. Différents types de liqueurs chinoises et d'alcools de riz existent, avec des caractéristiques aromatiques spécifiques, dont parmi les plus connus le Maotai, le Luzhou, le Fen, etc. La recherche sur les liqueurs a longtemps porté sur l'évolution des micro-organismes et la formation des substances aromatiques pendant la fermentation. L'influence des principaux composés aromatiques tels que les esters, les acides, les alcools et les aldéhydes des différents types de liqueur a aussi été analysée. La concentration et la proportion d'acétate d'éthyle, de lactate d'éthyle et d'hexanoate d'éthyle jouent un rôle décisif dans le bouquet d'une liqueur. Pour protéger la santé des consommateurs, la concentration en méthanol, isobutanol et isopentanol doit être rigoureusement contrôlée au cours du procédé de fabrication de la liqueur. Dans cette note d'application, des échantillons réels ont été injectés dans un GC Agilent 8860 et certains types d'arômes de liqueur ont été analysés. Les 10 composés les plus fréquemment trouvés dans les liqueurs ont également été analysés de manière quantitative.

Données expérimentales

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un GC 8860 équipé d'un FID. L'introduction des échantillons a été réalisée avec un passeur automatique de liquides Agilent série 7693A et une seringue de 5 µL. L'équipement et les paramètres utilisés sont indiqués dans le Tableau 1.

Préparation des échantillons

Des solutions mères de mélanges d'étalons ont été préparées en ajoutant des quantités définies de chaque étalon avec une seringue microlitre. Une solution mère de 10 composés a été préparée dans une solution d'éthanol/eau 60/40, avec une concentration de 1 000 µg/mL pour chacun des composés.

Afin d'obtenir les concentrations d'étalonnage requises, six flacons ont été préparés à chaque niveau d'étalonnage en ajoutant différentes quantités de solution mère dans la solution aqueuse d'éthanol. Les mélanges étalon ont été préparés avec des concentrations en étalon de 10, 30, 50, 100, 500 et 1 000 µg/mL. Un étalon interne (EI) a été ajouté à chaque niveau d'étalonnage, correspondant à une concentration EI de 440 µg/mL.

Les échantillons de spiritueux ont été obtenus localement dans des commerces de spiritueux en Chine et introduits sans dilution dans le GC.

Tableau 1. Paramètres expérimentaux pour l'analyse des spiritueux avec la colonne Agilent J&W DB-FATWAX UI.

Paramètre	Valeur
Système de GC	GC 8860/FID
Injecteur	Split/splitless, 250 °C, rapport de division 30:1 Insert : ultra inerte (réf. 5190-2295)
Colonne	J&W DB-FATWAX UI, 30 m × 0,25 mm, 0,25 µm (réf. G3903-63008)
Gaz vecteur	Hélium, 1 mL/min, débit constant
Four	40 °C (4 minutes), puis 5 °C/min jusqu'à 100 °C et 10 °C/min jusqu'à 200 °C (10 minutes)
FID	250 °C Hydrogène : 30 mL/min Air : 300 mL/min Gaz d'appoint (N ₂) : 25 mL/min
Injection	0,5 µL

Résultats et discussion

Afin de développer une méthode fiable de suivi des substances aromatiques dans les spiritueux distillés, un GC 8860 configuré avec un injecteur automatique et un FID a été utilisé. La Figure 1 présente un chromatogramme typique acquis par le système contenant 10 composés cibles à une concentration de 100 µg/mL et un étalon interne.

Les Figures 2, 3 et 4 sont des exemples de chromatogrammes des principaux composés détectés dans les différents types d'échantillons de liqueur chinoise. Le système présente une résolution et des formes de pics excellentes pour tous les alcools, aldéhydes, acides organiques et esters. Comme illustré dans la Figure 2, l'acétate d'éthyle, l'acétaldéhyde et le méthanol sont résolus à la ligne de base. Le méthanol est très polaire et son pic est susceptible de présenter une traînée, mais dans cette méthode, un pic étroit et symétrique a été obtenu.

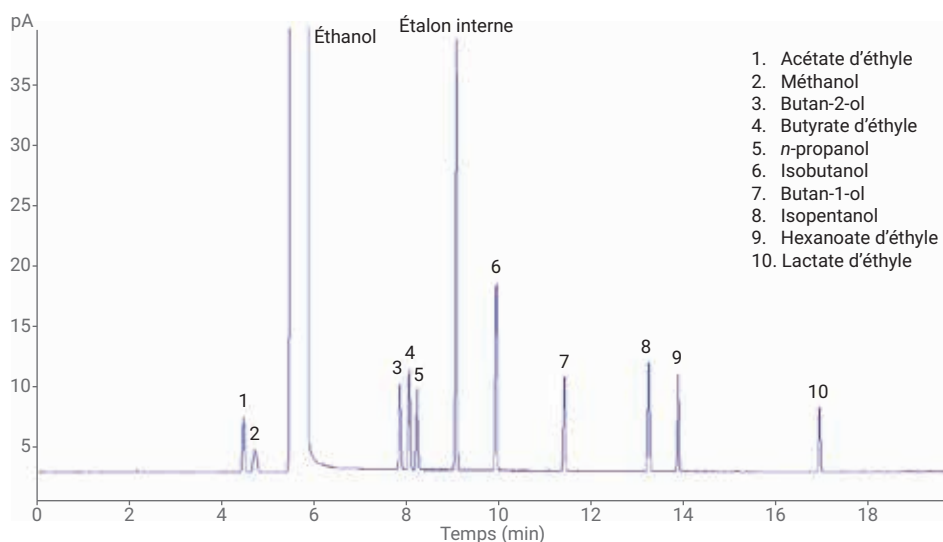


Figure 1. Chromatogramme GC/FID des 10 composés cibles (100 µg/mL) obtenu avec une colonne J&W DB-FATWAX UI.

- | | | | |
|---------------------|------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 1. Acétaldéhyde | 10. Butyrate d'éthyle | 18. <i>n</i> -pentanol | 27. Méso-2,3-butanediol |
| 2. Acétone | 11. <i>n</i> -propanol | 19. 3-hydroxy-2-butanone | 28. 1,2-propanediol |
| 3. Acétate d'éthyle | 12. Isobutanol | 20. Heptanoate d'éthyle | 29. Acide butyrique |
| 4. Acétal | 13. Valérate d'éthyle | 21. Lactate d'éthyle | 30. Acide valérique |
| 5. Méthanol | 14. 2-pentanol | 22. <i>n</i> -hexanol | 31. Acide hexanoïque |
| 6. Isovaléraldéhyde | 15. <i>n</i> -butanol | 23. Octanoate d'éthyle | 32. 2-phényléthanol |
| 7. Éthanol | 16. Isopentanol | 24. Acide acétique | 33. Acide heptanoïque |
| 8. 2-pentanone | 17. Hexanoate d'éthyle | 25. Furfural | 34. Acide octanoïque |
| 9. Butan-2-ol | | 26. Lévo-2,3-butanediol | 35. Palmitate d'éthyle |

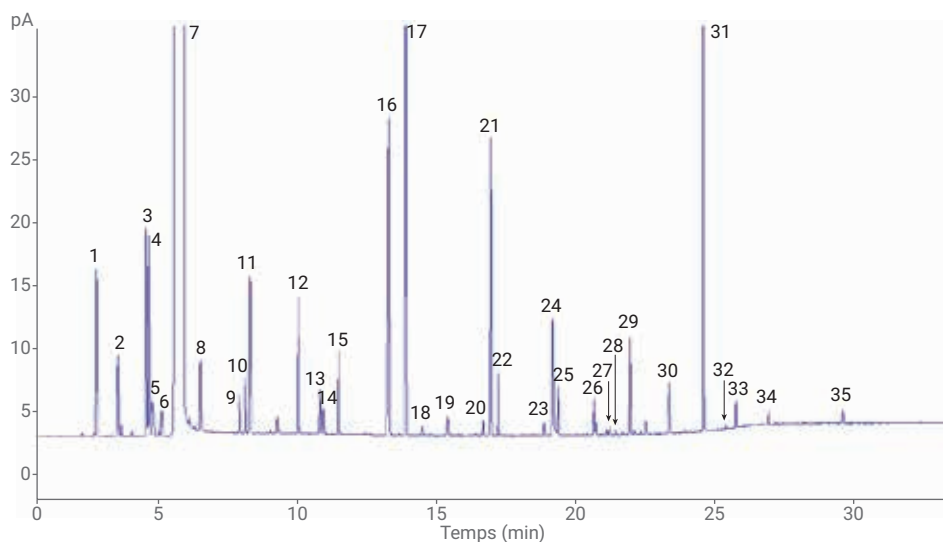


Figure 2. Chromatogramme GC/FID d'un échantillon de liqueur chinoise de type Luzhou.

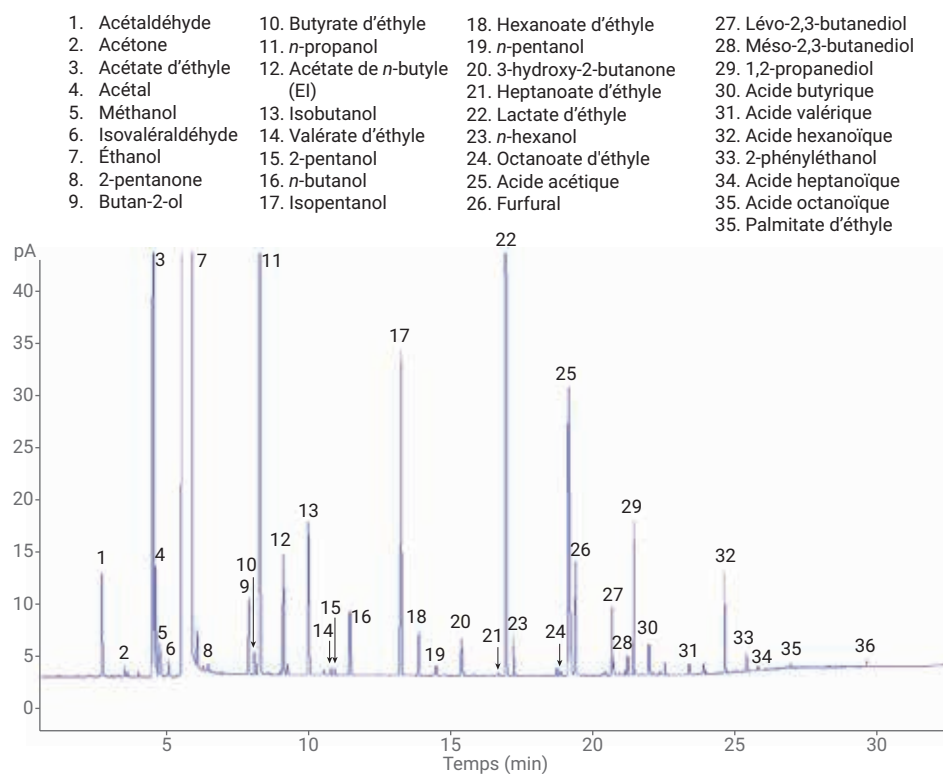


Figure 3. Chromatogramme GC/FID d'un échantillon de liqueur chinoise de type Maotai.

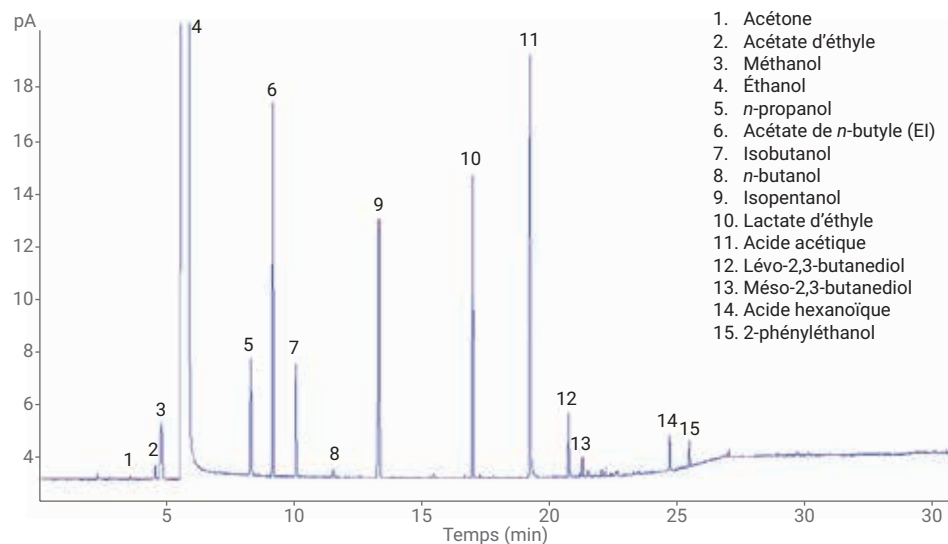


Figure 4. Chromatogramme GC/FID d'un échantillon de liqueur chinoise de type Fen.

Les coefficients de corrélation (R^2) étaient $\geq 0,9992$ pour les 10 composés dans la plage de 10 à 1 000 $\mu\text{g/mL}$. Les informations d'étalonnage détaillées sont indiquées dans le Tableau 2 et les Figures 5, 6 et 7 présentent les courbes d'étalonnage du méthanol, de l'isobutanol et du lactate d'éthyle.

Tableau 2. R^2 , RSD et MDL pour les 10 composés cibles.

Nom	TR	R^2	RSD (n = 6)		MDL ($\mu\text{g/mL}$)
			100 $\mu\text{g/mL}$	Liqueur chinoise	
Acétate d'éthyle	4,51	0,9992	3	2,8	3
Méthanol	4,75	0,9998	1,3	1,2	5
Butan-2-ol	7,88	0,9998	1,3	1,4	2
Butyrate d'éthyle	8,09	0,9995	2,5	2,2	2
n-propanol	8,26	0,9998	1,1	1,1	2
Isobutanol	9,96	0,9998	1,1	1,2	2
Butan-1-ol	11,43	0,9998	1,4	1,2	2
Isopentanol	13,25	0,9998	1,2	1,3	2
Hexanoate d'éthyle	13,88	0,9998	1,6	1,1	2
Lactate d'éthyle	16,93	0,9999	1,1	1,2	3

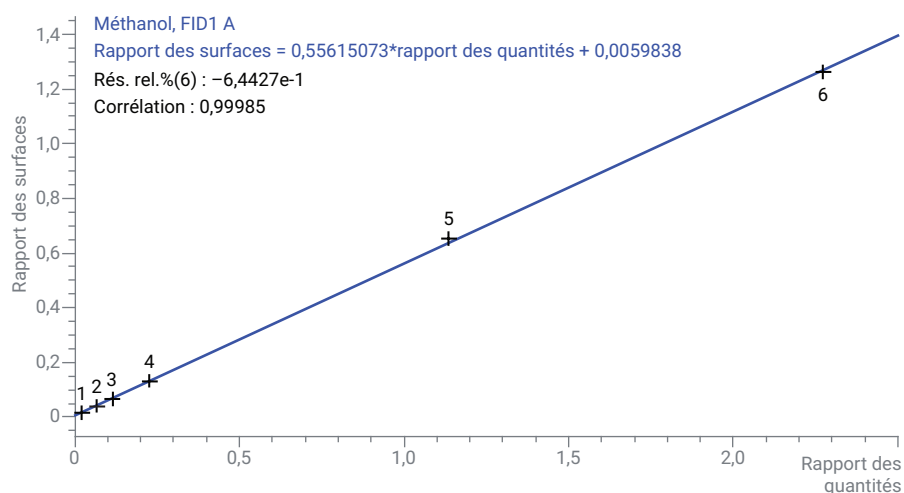


Figure 5. Courbe d'étalonnage du méthanol ($R^2 = 0,99985$).

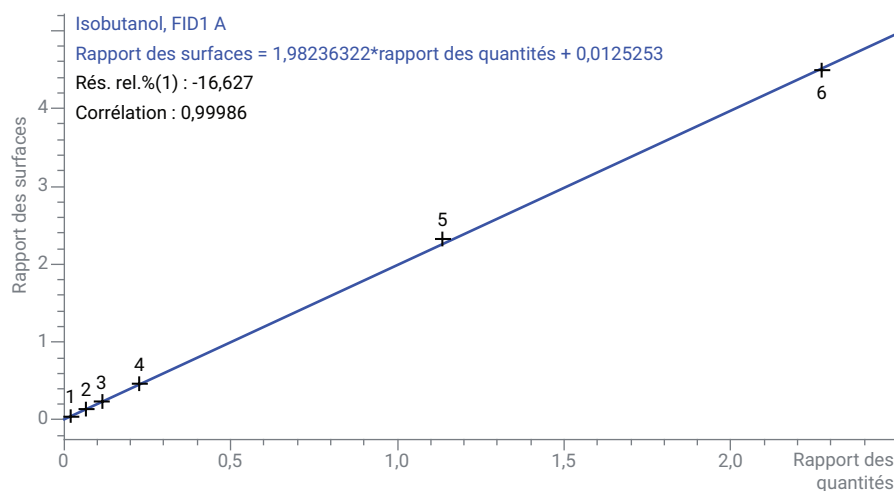


Figure 6. Courbe d'étalonnage de l'isobutanol ($R^2 = 0,99986$).

La reproductibilité a été déterminée pour vérifier l'intégrité du système. Les tests de reproductibilité ont été réalisés aussi bien sur les étalons que sur les échantillons réels. Comme indiqué dans le Tableau 2, la RSD% des aires était très inférieure à 3 % pour la plupart des composés. La Figure 8 est la superposition des chromatogrammes de six injections répétées de liqueur chinoise. Comme illustré dans cette figure, la stabilité des temps de rétention et des aires des pics était excellente. Le rapport signal sur bruit (S/B) a été utilisé pour le calcul de la limite de détection de la méthode (MDL). Une concentration de 5 µg/mL de solution étalon a été utilisée pour évaluer la MDL, dont la valeur est indiquée dans le Tableau 2 pour tous les composés. Pour tous les composés, la MDL était ≤ 5 µg/mL.

Conclusion

Dans cette note d'application, le GC 8860 configuré avec un injecteur automatique et un FID a constitué une solution fiable et économique pour l'analyse d'alcools, d'aldéhydes, d'acides organiques et d'esters dans les liqueurs. Le contrôle électronique des pressions (EPC) et la colonne Agilent J&W DB-FATWAX UI permettent d'obtenir d'excellentes résolution, forme de pics et reproductibilité.

Références

1. Kenneth L.; Zhou, Y. Analysis of Distilled Spirits Using an Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert Capillary GC Column, *Note d'application d'Agilent Technologies*, numéro de publication 5991-6638EN, **2016**.
2. Cai, X. Y.; Yin, J. J.; Hu, G. D. Determination of Minor Flavor Components in Chinese Spirits by Direct Injection Technique with Capillary Columns. *Chin. J. Chromatogr.* **1997**, 15(5).

www.agilent.com/chem

Ces informations peuvent être modifiées sans préavis.

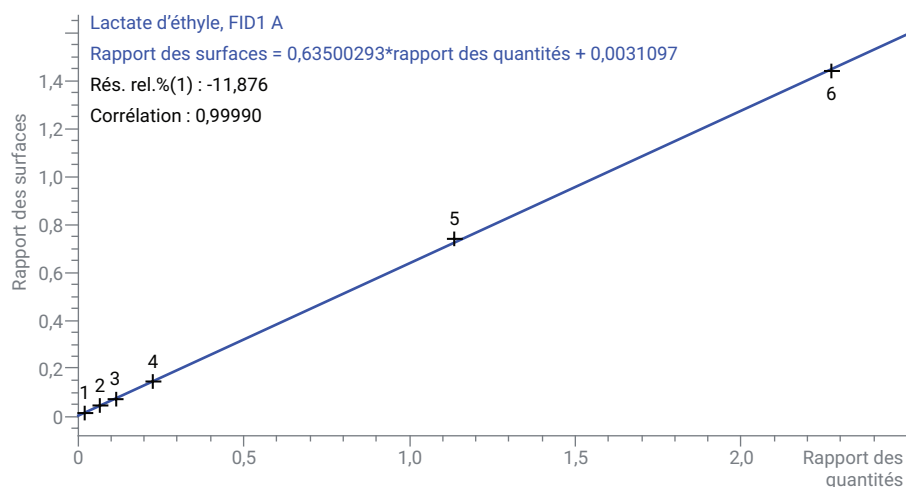


Figure 7. Courbe d'étalonnage du lactate d'éthyle ($R^2 = 0,99985$).

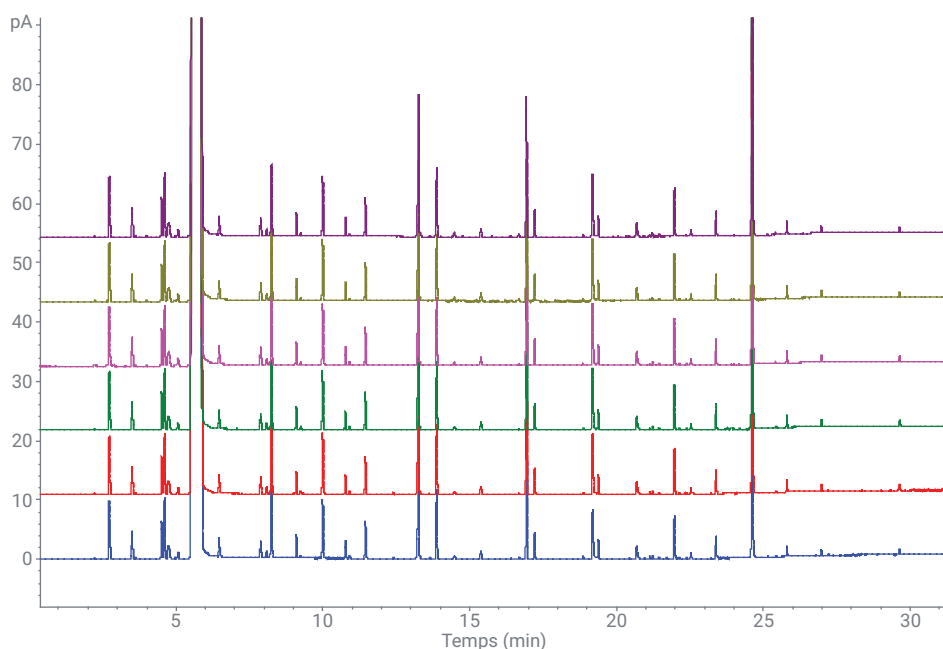


Figure 8. Superposition des chromatogrammes GC/FID de six injections répétées de la même liqueur chinoise.