

Analisi di alcuni alcoli, aldeidi ed esteri in liquori distillati con il gascromatografo Agilent 8860

Autore

Youjuan Zhang
Agilent Technologies
(Shanghai) Co. Ltd. Shanghai
200131 Cina

Abstract

Il GC Agilent 8860 configurato con un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) presenta alta sensibilità, buona linearità e stabilità per l'analisi di alcoli, aldeidi, acidi organici ed esteri nei liquori distillati. Le prestazioni altamente inerti della colonna garantiscono forme dei picchi eccellenti per la maggior parte dei composti.

Introduzione

I liquori distillati costituiscono una miscela complessa di centinaia di composti aromatici in una matrice etanolo-acqua, che includono alcoli, aldeidi, acidi organici ed esteri.

Le proporzioni tra questi ingredienti in tracce determinano l'aroma e la qualità del liquore. Per i produttori è molto importante monitorare e analizzare i composti aromatici che derivano dalle materie prime originali e dai successivi processi di macerazione, fermentazione e distillazione.

Il liquore cinese è famoso nel mondo per il suo forte aroma e il suo lungo retrogusto. In base al tipo di aroma, il liquore cinese può essere suddiviso, tra gli altri, in Maotai, Luzhou, Fen e di riso. Per molto tempo, la ricerca sui liquori si è concentrata principalmente sull'evoluzione dei microrganismi e sulla formazione di sostanze aromatiche durante la fermentazione. È anche stata analizzata l'influenza dei principali componenti aromatici del liquore tipico, come esteri, acidi, alcoli e aldeidi. La concentrazione e la proporzione di etilacetato, lattato di etile ed esanoato di etile svolgono un ruolo decisivo nell'aroma del liquore. Per la salute dei consumatori, la concentrazione di metanolo, alcool isobutilico e alcol isoamilico deve essere strettamente controllata durante il processo di produzione del liquore. Nella presente nota applicativa, alcuni campioni reali sono stati iniettati nel sistema GC Agilent 8860 e sono stati analizzati alcuni tipi di aromi del liquore. I 10 composti più comuni del liquore sono anche stati analizzati quantitativamente.

Condizioni sperimentali

Le analisi sono state eseguite con un GC 8860 dotato di un FID. I campioni sono stati introdotti usando un campionatore automatico per liquidi (ALS) Agilent 7693A con siringa da 5 µL. In Tabella 1 sono riportati gli strumenti e le condizioni utilizzati.

Preparazione del campione

Sono state preparate soluzioni stock di standard aggiungendo quantità definite di ciascun singolo composto standard con una siringa microlitro.

È stata preparata una soluzione stock di 10 composti, ciascuno con una concentrazione di 1.000 µg/mL, in etanolo:acqua 60:40 (v/v).

Per ottenere i livelli richiesti, sono stati preparati sei vial per ciascun livello di calibrazione aggiungendo diverse quantità di soluzione stock in una soluzione acquosa di etanolo. Sono stati preparati gli standard di calibrazione per concentrazioni di standard a 10, 30, 50, 100, 500 e 1.000 µg/mL. È stato aggiunto uno standard interno (IS), corrispondente a una concentrazione di IS di 440 µg/mL, a ciascun livello di calibrazione.

I campioni di liquore sono stati reperiti localmente da rivenditori cinesi e introdotti nel GC come campioni tal quali.

Tabella 1. Condizioni del metodo con la colonna J&W Agilent DB-FATWAX UI.

Parametro	Valore
Sistema GC	GC/FID 8860
Iniettore	Split/splitless, 250 °C, rapporto di splittaggio 30:1 Liner: Ultra Inert (codice 5190-2295)
Colonna	J&W DB-FATWAX Ultra Inert, 30 m × 0,25 mm, 0,25 µm (codice G3903-63008)
Gas di trasporto	Elio, 1 mL/min, flusso costante
Forno	40 °C (4 minuti), 5 °C/min fino a 100 °C, 10 °C/min fino a 200 °C (10 minuti)
FID	250 °C, Idrogeno: 30 mL/min, Aria: 300 mL/min Gas di make-up (N ₂): 25 mL/min
Iniezione	0,5 µL

Risultati e discussione

Per sviluppare un metodo affidabile per monitorare le sostanze aromatiche nei liquori distillati, è stato usato un GC 8860 configurato con iniezione automatica e FID. La Figura 1 mostra un cromatogramma tipico acquisito dal sistema dei 10 composti standard e dello standard interno alla concentrazione di 100 µg/mL.

Le Figure 2, 3 e 4 sono esempi di cromatogrammi che evidenziano alcuni dei principali componenti riscontrati nei diversi aromi di campioni di liquore cinese. Il sistema mostra una risoluzione e una forma dei picchi ottimali per tutti gli alcoli, aldeidi, acidi organici ed esteri. Come illustrato nella Figura 2, etilacetato, acetaldeide e metanolo sono stati separati alla linea di base. Il metanolo è fortemente polare e tende a scodare ma in questo metodo è stato ottenuto un picco ben definito e simmetrico.

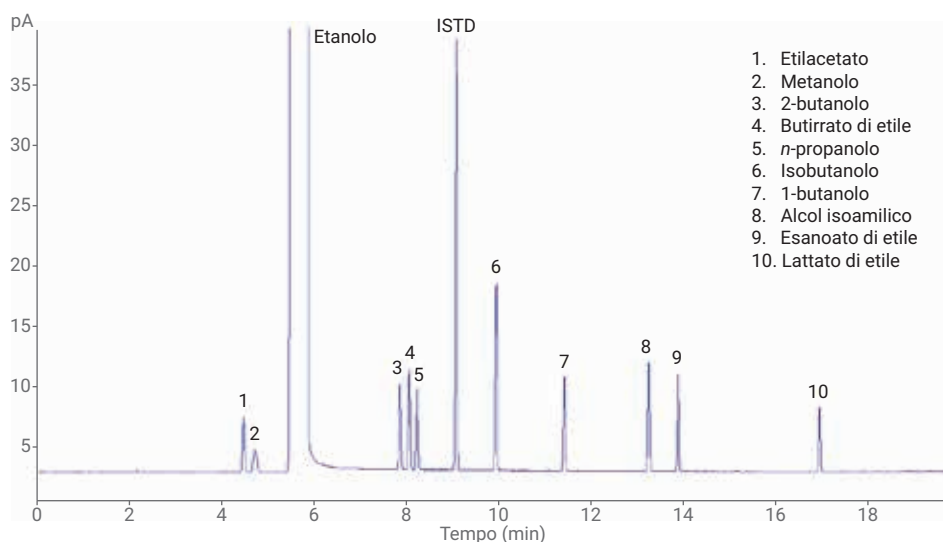


Figura 1. Cromatogramma GC/FID di 10 composti target (100 µg/mL) usando una colonna J&W DB-FATWAX Ultra Inert.

- | | | | |
|--------------------|-------------------------|---------------------------|------------------------|
| 1. Acetaldeide | 10. Butirrato di etile | 19. 3-idrossil-2-butanone | 28. 1,2-propandiolo |
| 2. Acetone | 11. <i>n</i> -propanolo | 20. Eptanoato di etile | 29. Acido butirrico |
| 3. Etilacetato | 12. Isobutanolo | 21. Lattato di etile | 30. Acido valerico |
| 4. Acetale | 13. Valerato di etile | 22. <i>n</i> -esano | 31. Acido esanoico |
| 5. Metanolo | 14. 2-pentanol | 23. Ottanoato di etile | 32. 2-feniletanolo |
| 6. Isovaleraldeide | 15. <i>n</i> -butanol | 24. Acido acetico | 33. Acido eptanoico |
| 7. Etanolo | 16. Alcol isoamilico | 25. Furfurale | 34. Acido ottanoico |
| 8. 2-pentanone | 17. Esanoato di etile | 26. 2,3-butandiolo (levo) | 35. Palmitato di etile |
| 9. 2-butanolo | 18. <i>n</i> -pentanol | 27. 2,3-butandiolo (meso) | |

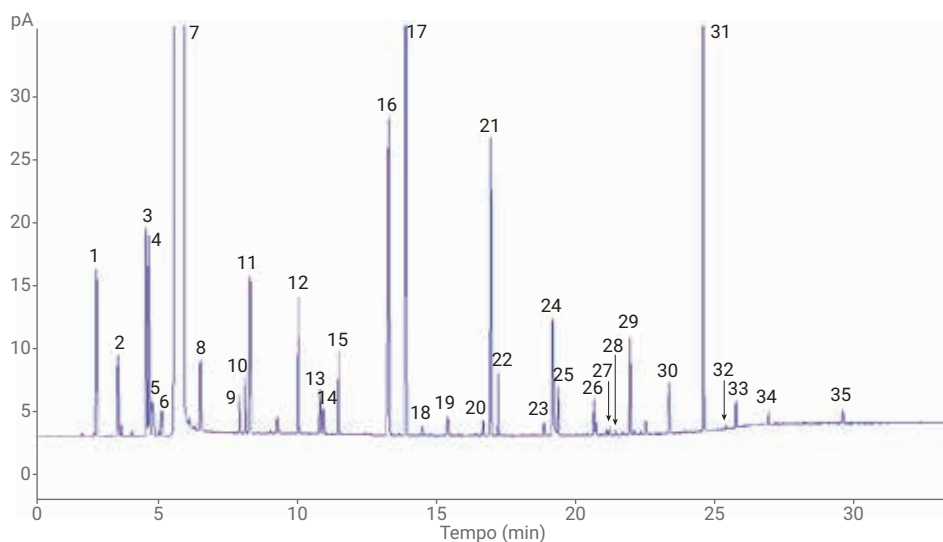


Figura 2. Cromatogramma GC/FID di un campione di liquore cinese Luzhou.

- | | | | |
|--------------------|----------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1. Acetaldeide | 10. Butirrato di etile | 19. <i>n</i> -pentanolo | 28. 2,3-butandiolo (meso) |
| 2. Acetone | 11. <i>n</i> -propanolo | 20. 3-idrossil-2-butanone | 29. 1,2-propandiolo |
| 3. Etilacetato | 12. <i>n</i> -butil acetato (IS) | 21. Eptanoato di etile | 30. Acido butirrico |
| 4. Acetale | 13. Isobutanolo | 22. Lattato di etile | 31. Acido valerico |
| 5. Metanolo | 14. Valerato di etile | 23. <i>n</i> -esano | 32. Acido esanoico |
| 6. Isovaleraldeide | 15. 2-pentanolo | 24. Ottanoato di etile | 33. 2-feniletanolo |
| 7. Etanolo | 16. <i>n</i> -butanolo | 25. Acido acetico | 34. Acido eptanoico |
| 8. 2-pentanone | 17. Alcol isoamilico | 26. Furfurale | 35. Acido ottanoico |
| 9. 2-butanolo | 18. Esanoato di etile | 27. 2,3-butandiolo (levo) | 35. Palmitato di etile |

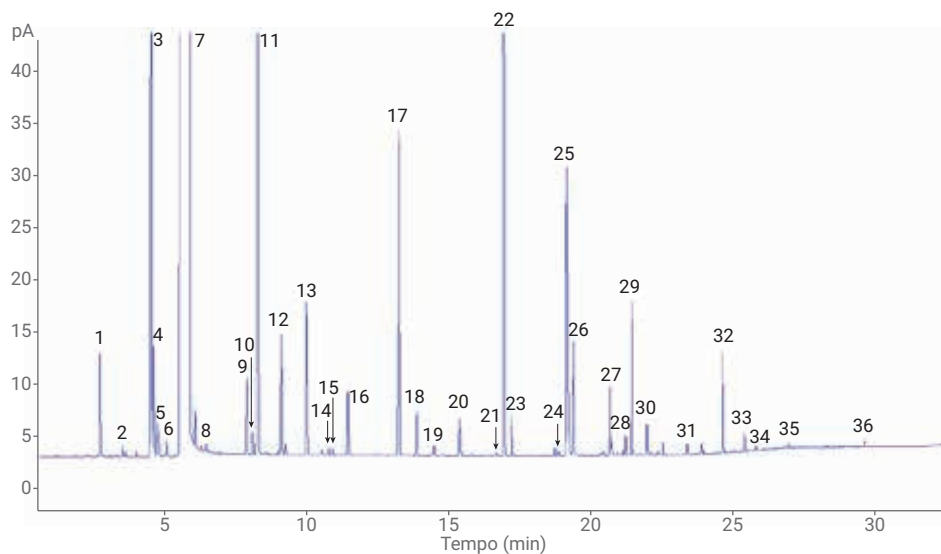


Figura 3. Cromatogramma GC/FID di un campione di liquore cinese Maotai.

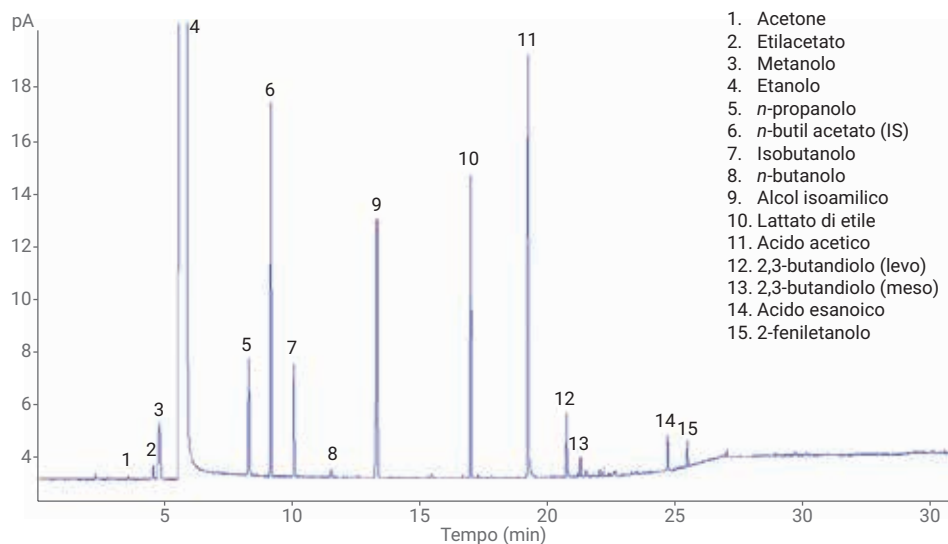


Figura 4. Cromatogramma GC/FID di un campione di liquore cinese Fen.

I coefficienti di correlazione (R^2) per tutti e 10 i componenti sono stati $\geq 0,9992$ per l'intervallo da 10 a 1.000 $\mu\text{g/mL}$. La Tabella 2 mostra informazioni dettagliate sulla calibrazione e le Figure 5, 6 e 7 mostrano le curve di calibrazione di metanolo, isobutanolo e lattato di etile.

Tabella 2. R^2 , RSD e LOD per 10 composti target.

Nome	RT	R^2	RSD (n = 6)		MDL ($\mu\text{g/mL}$)
			100 $\mu\text{g/mL}$	Liquore cinese	
Etilacetato	4,51	0,9992	3	2,8	3
Metanolo	4,75	0,9998	1,3	1,2	5
2-butanolo	7,88	0,9998	1,3	1,4	2
Butirrato di etile	8,09	0,9995	2,5	2,2	2
n-propanolo	8,26	0,9998	1,1	1,1	2
Isobutanolo	9,96	0,9998	1,1	1,2	2
1-butanolo	11,43	0,9998	1,4	1,2	2
Alcol isoamilico	13,25	0,9998	1,2	1,3	2
Esanoato di etile	13,88	0,9998	1,6	1,1	2
Lattato di etile	16,93	0,9999	1,1	1,2	3

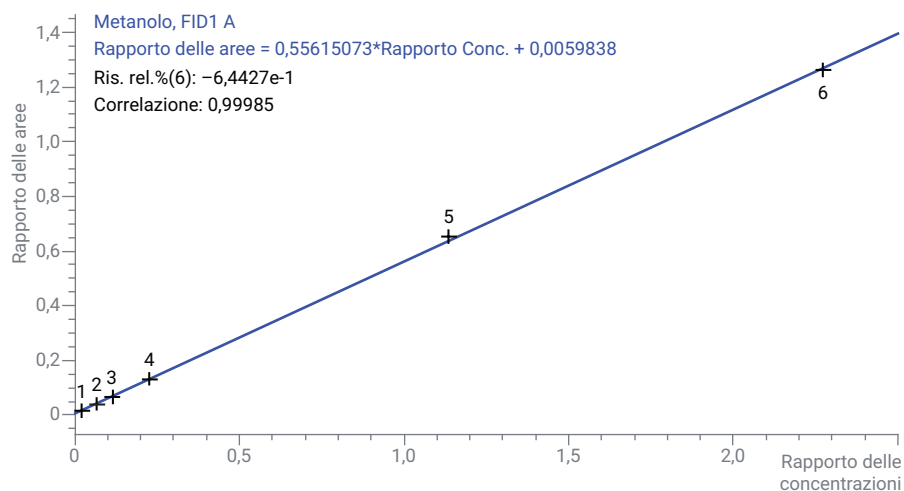


Figura 5. Curva di calibrazione del metanolo ($R^2 = 0,99985$).

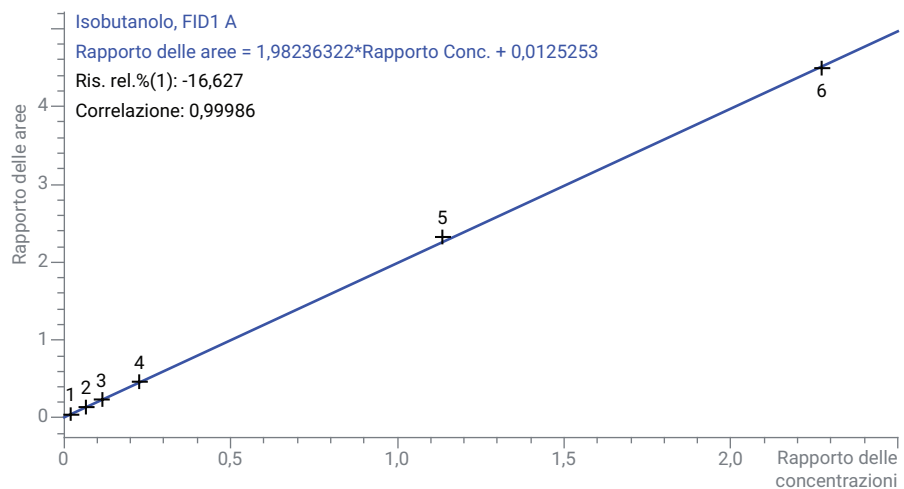


Figura 6. Curva di calibrazione dell'isobutanolo ($R^2 = 0,99986$).

Per verificare l'integrità del sistema, è stata determinata la ripetibilità. Test di ripetibilità sono stati effettuati sia sugli standard che sui campioni reali. La Tabella 2 illustra che, per la maggior parte dei composti, l'RSD% dell'area è ben al di sotto del 3%. La Figura 8 mostra la sovrapposizione di sei repliche delle iniezioni di liquore cinese. Come mostra la figura, il tempo di ritenzione e la stabilità dell'area erano eccellenti.

Il rapporto segnale/rumore (S/N) è stato usato per il calcolo del limite di rivelabilità del metodo (MDL). Una soluzione standard con concentrazione 5 µg/mL è stata usata per testare l'MDL e la Tabella 2 elenca i valori per tutti i composti. Per tutti i composti, gli MDL erano ≤5 µg/mL.

Conclusione

Nella presente nota applicativa, il GC 8860 configurato con iniezione automatica e FID rappresenta una soluzione affidabile ed economica per l'analisi di alcoli, aldeidi, acidi organici ed esteri nei liquori. Il controllo EPC e la colonna J&W DB-FATWAX UI forniscono forma dei picchi e risoluzione eccellenti e ottima ripetibilità.

Bibliografia

1. Kenneth L.; Zhou, Y. Analysis of Distilled Spirits Using an Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert Capillary GC Column, *Agilent Technologies Application Note*, publication number 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

Le informazioni fornite possono variare senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Stampato negli Stati Uniti, 2 gennaio 2019
5994-0490ITE

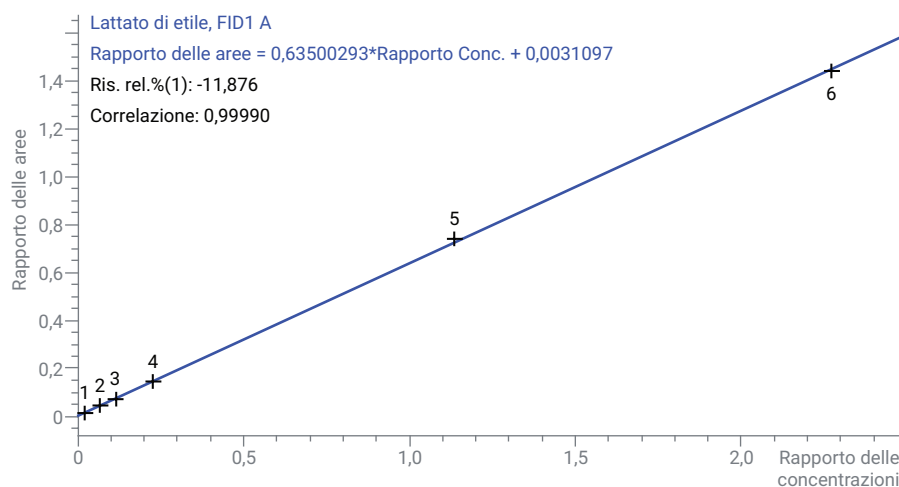


Figura 7. Curva di calibrazione del lattato di etile ($R^2 = 0,99985$).

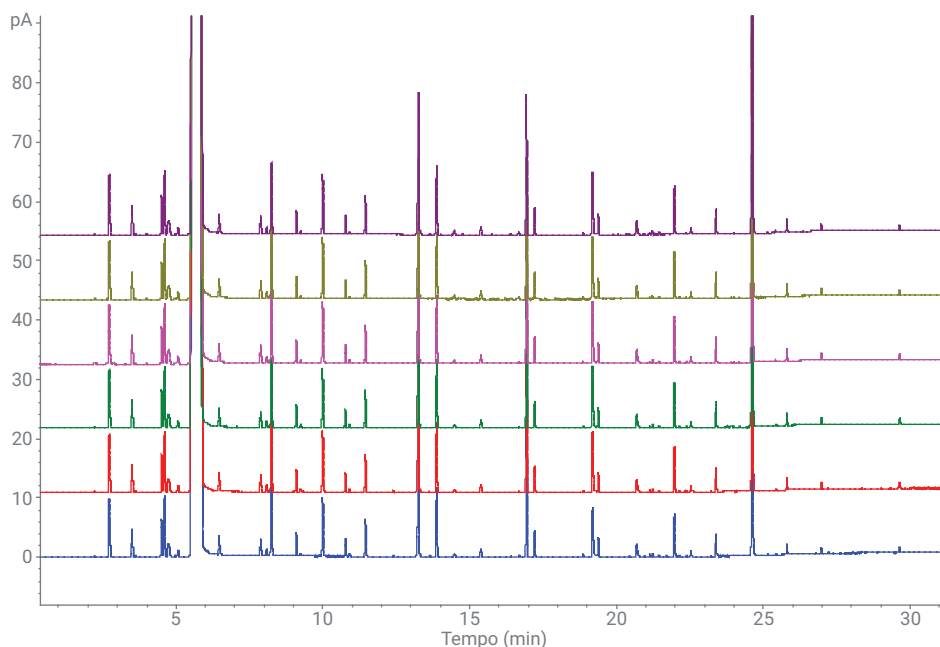


Figura 8. Cromatogrammi GC/FID sovrapposti di sei iniezioni ripetute dello stesso liquore cinese.