

Определение некоторых спиртов, альдегидов и сложных эфиров в крепких спиртных напитках с помощью газового хроматографа Agilent 8860

Автор

Ю Цзюань Чжань
(Youjuan Zhang)
Agilent Technologies
(Shanghai) Co. Ltd., Шанхай,
200131, КНР

Аннотация

Газовый хроматограф Agilent 8860 с пламенно-ионизационным детектором демонстрирует высокую чувствительность, хорошую линейность и стабильность, что позволяет определять спирты, альдегиды, органические кислоты и сложные эфиры в крепких спиртных напитках. Высокая инертность колонки обеспечивает отличную форму пиков большинства соединений.

Введение

Крепкие спиртные напитки — это сложная смесь сотен вкусоароматических соединений, включающих в себя спирты, альдегиды, органические кислоты и сложные эфиры, в водно-этанольной матрице. Относительное содержание этих следовых примесей определяет вкус, запах и качество напитка.

Для производителей спиртных напитков очень важно контролировать содержание этих вкусоароматических соединений, образующихся из исходного сырья в ходе измельчения, ферментации и перегонки.

Китайские крепкие спиртные напитки известны по всему миру своим сильным букетом, а также продолжительным послевкусием. В зависимости от букета китайские крепкие спиртные напитки можно разделить на несколько категорий, среди которых выделяются маотай, лучжоу, фен и рисовые водки. В течение продолжительного времени исследователи крепких спиртных напитков фокусировали свое внимание в основном на развитии микроорганизмов и на образовании вкусоароматических соединений в ходе ферментации, а также на том, как на букет данного стиля алкоголя влияют его основные вкусоароматические компоненты, такие как сложные эфиры, кислоты, спирты и альдегиды. Основную роль в букете крепкого алкоголя играют абсолютное и относительное содержание этилацетата, этиллактата и этилгексаноата. Для защиты здоровья потребителей в процессе производства необходимо тщательно контролировать содержание в напитке метанола, изобутилового и изоамилового спиртов. В данных методических рекомендациях образцы реальных крепких спиртных напитков исследовались на содержание

определенных вкусоароматических компонентов с помощью газового хроматографа Agilent 8860. Десять наиболее распространенных в крепких спиртных напитках вкусоароматических соединений определялись количественно.

Экспериментальная часть

Все анализы выполнялись на газовом хроматографе Agilent 8860 с ПИД. Для ввода проб использовался автосамплер Agilent 7693A со шприцом объемом 5 мкл. Условия проведения эксперимента приведены в табл. 1.

Пробоподготовка

Исходный стандартный раствор десяти соединений с концентрацией 1000 мкг/мл готовился добавлением определенного количества каждого из стандартных соединений микролитровым шприцом к смеси этанола и воды (60 : 40 по объему).

Калибровочные стандарты готовились добавлением расчетного количества исходного стандартного раствора к смеси этанола и воды. Для каждой из шести концентраций (10, 30, 50, 100, 500 и 1000 мкг/мл) были приготовлены калибровочные стандарты. К каждому из калибровочных растворов прибавлялся внутренний стандарт до концентрации 440 мкг/мл.

Образцы крепких спиртных напитков были приобретены в местных магазинах и вводились в хроматограф без разбавления.

Таблица 1. Параметры методики анализа крепких спиртных напитков на колонке Agilent J&W DB-FATWAX UI

Параметр	Значение
Система ГХ	ГХ Agilent 8860 с ПИД
Испаритель	С делением потока / без деления потока, 250 °С, коэффициент деления 30 : 1 Лайнер Ultra Inert (кат. № 5190-2295)
Колонка	Agilent J&W DB-FATWAX Ultra Inert, 30 м × 0,25 мм, 0,25 мкм (кат. № G3903-63008)
Газ-носитель	Гелий, постоянный поток с расходом 1 мл/мин
Термостат	40 °С (4 минуты), 5 °С/мин до 100 °С, 10 °С/мин до 200 °С (10 минут)
ПИД	250 °С Водород: 30 мл/мин Воздух: 300 мл/мин Подпиточный газ (N ₂): 25 мл/мин
Ввод	0,5 мкл

Результаты и их обсуждение

Для выработки надежной методики определения вкусоароматических соединений в крепких спиртных напитках использовался газовый хроматограф Agilent 8860 с ПИД и автосамплером. На рис. 1 приведена типичная хроматограмма десяти стандартных соединений в концентрации 100 мкг/мл с одним внутренним стандартом.

На рис. 2, 3 и 4 приведены типичные хроматограммы основных компонентов различных типов китайских крепких спиртных напитков. Система продемонстрировала великолепное разрешение и форму пиков для всех спиртов, альдегидов, органических кислот и сложных эфиров. Как видно из рис. 2, пики этилацетата, ацетальдегида и метанола разделяются до базовой линии. Несмотря на то что метанол имеет высокую полярность и склонен к образованию несимметричных пиков, в данных экспериментах его пики имели узкую и симметричную форму.

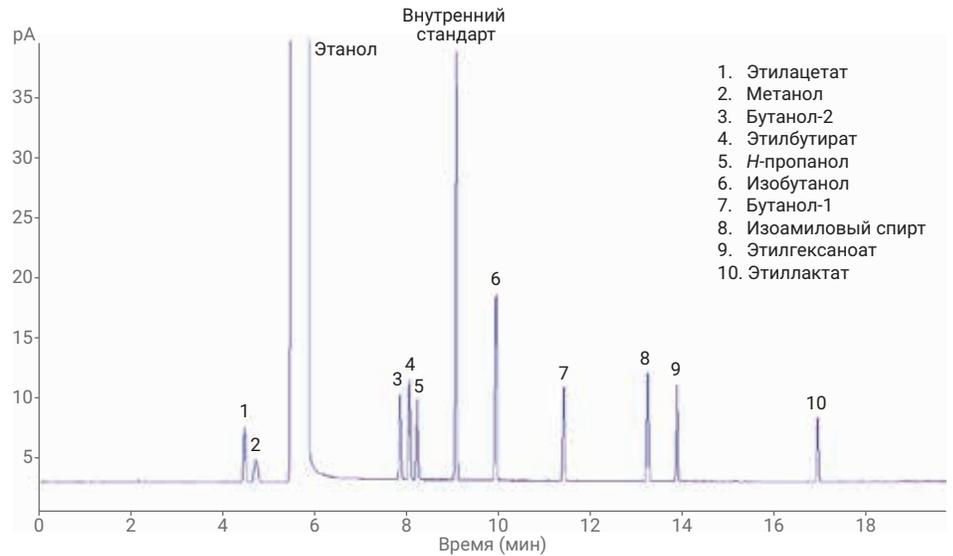


Рис. 1. ГХ/ПИД-хроматограмма десяти определяемых соединений (100 мкг/мл) на колонке J&W DB-FATWAX Ultra Inert

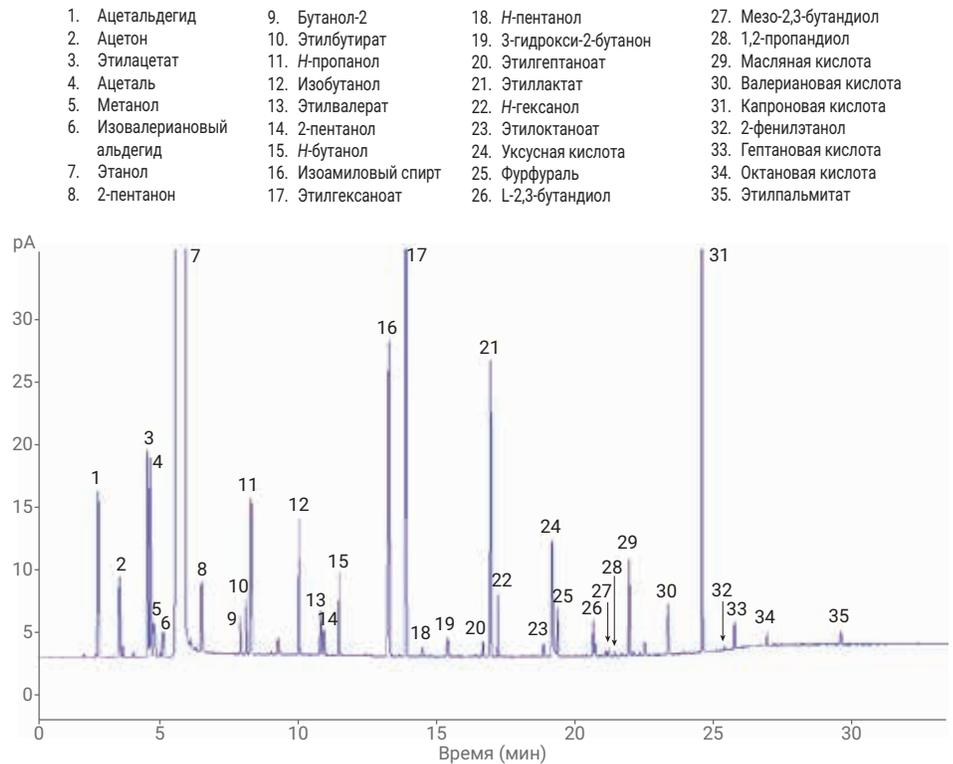


Рис. 2. ГХ/ПИД-хроматограмма пробы китайского спиртного напитка типа лучжоу

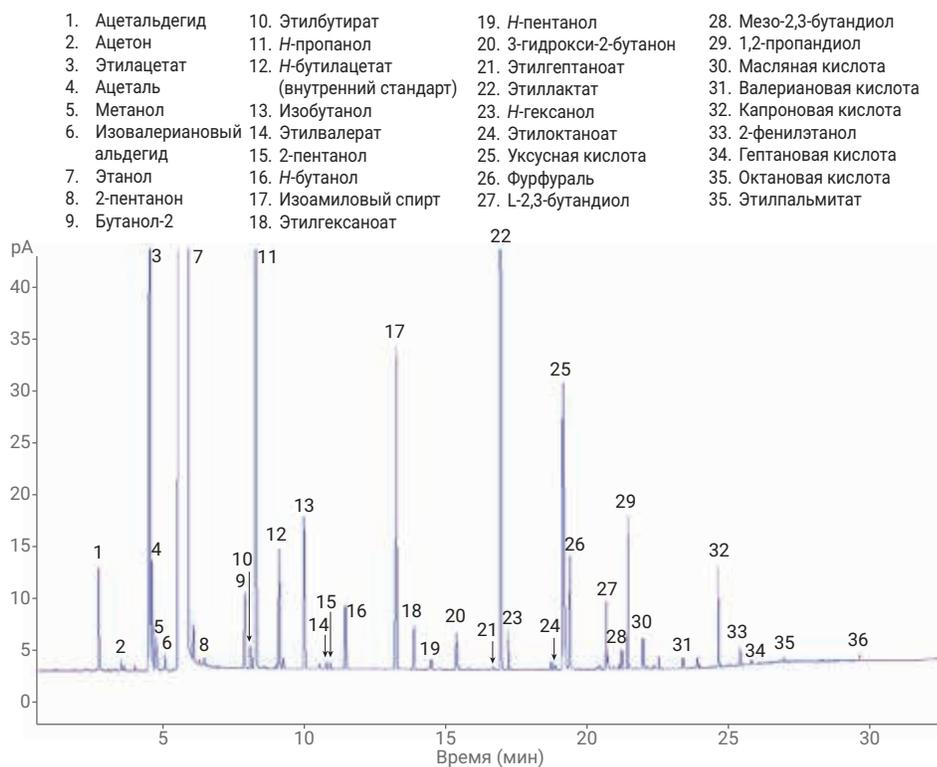


Рис. 3. ГХ/ПИД-хроматограмма пробы китайского спиртного напитка типа маотай

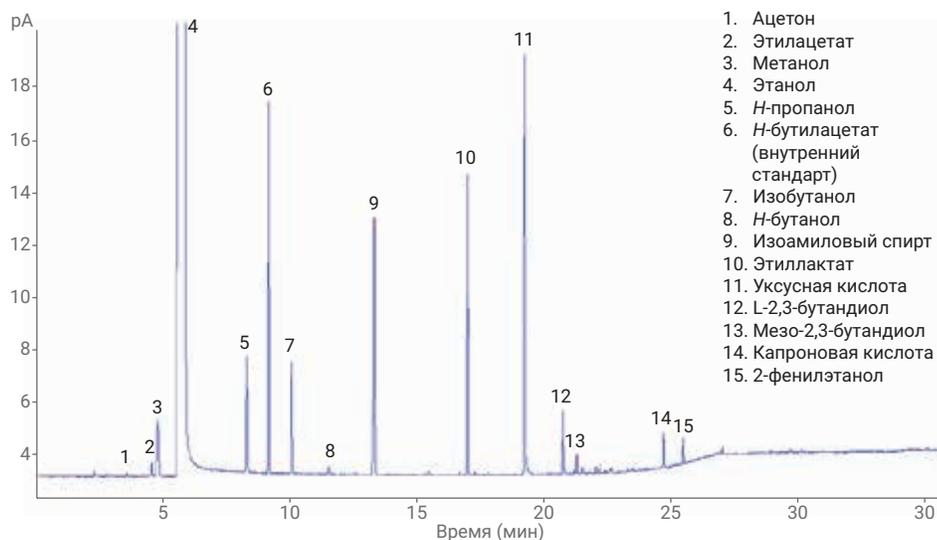


Рис. 4. ГХ/ПИД-хроматограмма пробы китайского спиртного напитка типа фен

Коэффициентом корреляции (R^2) для всех десяти соединений в диапазоне 10–1000 мкг/мл был показатель не хуже 0,9992. В табл. 2 приведена подробная информация о калибровке. На рис. 5, 6 и 7 показаны калибровочные кривые для метанола, изобутанола и этиллактата.

Табл. 2. R^2 , ОСО и пределы обнаружения для десяти определяемых соединений

Название	ВУ	R^2	ОСО (n = 6)		
			100 мкг/мл	Китайский спиртной напиток	ПОМ (мкг/мл)
Этилацетат	4,51	0,9992	3	2,8	3
Метанол	4,75	0,9998	1,3	1,2	5
Бутанол-2	7,88	0,9998	1,3	1,4	2
Этилбутират	8,09	0,9995	2,5	2,2	2
<i>n</i> -пропанол	8,26	0,9998	1,1	1,1	2
Изобутанол	9,96	0,9998	1,1	1,2	2
Бутанол-1	11,43	0,9998	1,4	1,2	2
Изоамиловый спирт	13,25	0,9998	1,2	1,3	2
Этилгексаноат	13,88	0,9998	1,6	1,1	2
Этиллактат	16,93	0,9999	1,1	1,2	3

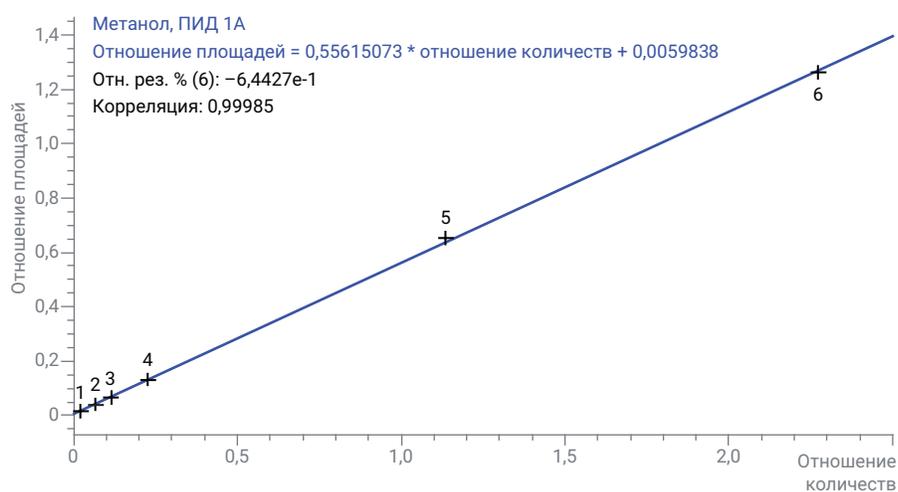


Рис. 5. Калибровочная кривая для метанола ($R^2 = 0,99985$)

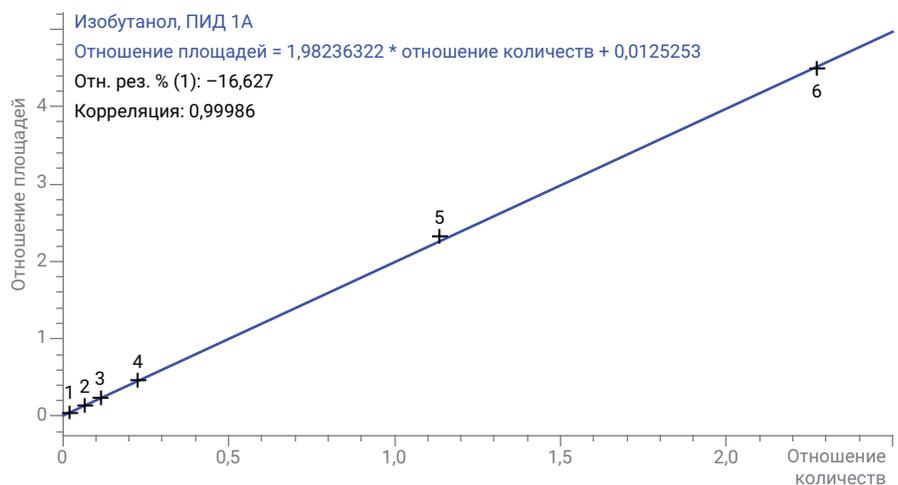


Рис. 6. Калибровочная кривая для изобутанола ($R^2 = 0,99986$)

Для проверки пригодности системы определялась воспроизводимость. Воспроизводимость проверялась как для стандартных растворов, так и для реальных образцов. Из табл. 2 видно, что для большинства соединений ОСО площади пиков было значительно меньше 3%. На рис. 8 приведены наложенные друг на друга шесть последовательных хроматограмм одной пробы китайского крепкого алкоголя. Из рисунка очевидна высокая стабильность времен удерживания и площади пиков.

Для расчета предела обнаружения методики применялось соотношение «сигнал — шум». Значения пределов обнаружения для всех соединений приведены в табл. 2. Для их проверки был проанализирован стандартный раствор с концентрацией 5 мкг/мл. Для всех соединений предел обнаружения был не хуже 5 мкг/мл.

Выводы

В данных методических рекомендациях показано, что газовый хроматограф Agilent 8860 с ПИД и автосамплером представляет собой надежное решение для определения спиртов, альдегидов, органических кислот и сложных эфиров в крепких спиртных напитках. Модуль контроля давления EPC и колонка J&W DB-FATWAX UI обеспечивают отличную форму пиков, разрешение и воспроизводимость методики.

Литература

1. Kenneth L.; Zhou, Y. Analysis of Distilled Spirits Using an Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert Capillary GC Column, *методические рекомендации Agilent Technologies*, номер публикации 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

Информация в этом документе может быть изменена без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2019
Напечатано в США 2 января 2019 г.
5994-0490RU

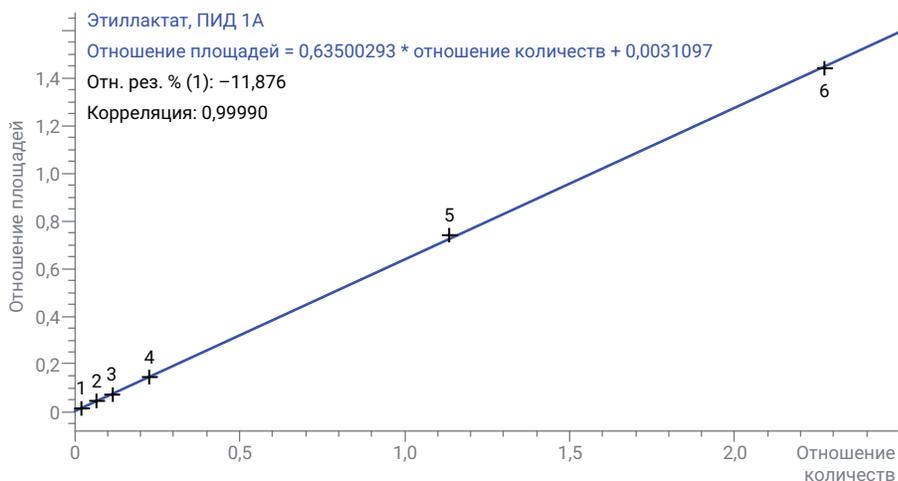


Рис. 7. Калибровочная кривая для этиллактата ($R^2 = 0,99985$)

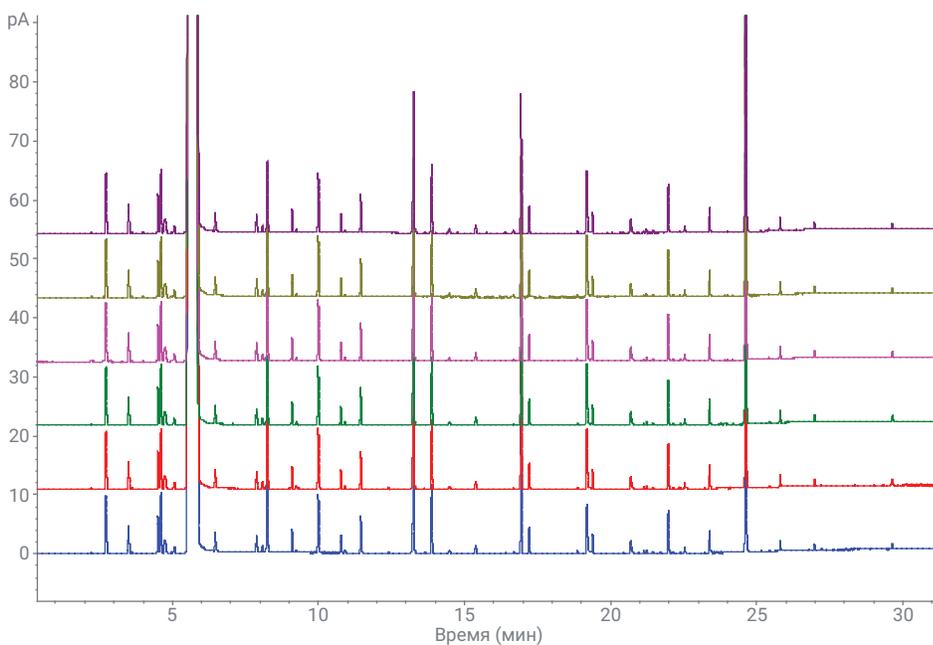


Рис. 8. Шесть наложенных последовательных ГХ/ПИД-хроматограмм одной и той же пробы китайского крепкого спиртного напитка