Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 77 (1986)

Heft: 4

Artikel: Détermination de l'éthanol par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) = Determination of ethanol by high performance liquid chromatography (HPLC)

Autor: Martin, E. / Iadaresta, V. / Giacometti, J.-Cl.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983399

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 15.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Trav. chim. aliment. hyg. 77, 528–534 (1986)
Présenté le 7 juillet 1986. Accepté le 30 juillet 1986

Détermination de l'éthanol par chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

Determination of Ethanol by High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

E. Martin, V. Iadaresta, J.-Cl. Giacometti et *J. Vogel*
Laboratoire cantonal de chimie, Genève

Introduction

Différentes méthodes physiques (1–3) de dosage de l'éthanol sont possibles, d'après le point d'ébullition, d'après la viscosité, mais le dosage le plus classique est celui de Gay-Lussac vieux de près d'un siècle et demi. Il consiste à distiller une partie de la boisson. Le dosage est effectué en notant jusqu'à quel degré s'enfonce l'aréomètre plongé dans le distillat d'eau et d'alcool. Pour les boissons alcoolisées (vin, cidre, bière), les spiritueux, ainsi que le vinaigre, le Manuel suisse des denrées alimentaires (4) décrit une méthode basée sur la détermination pycnométrique de la masse volumique du distillat obtenu dans des conditions opératoires précises. La masse volumique de ce distillat peut aussi être déterminée à l'aide d'un densitomètre à résonnance de vibration (densitomètre électronique) (5).

Le distillat n'est pas une solution pure d'eau et d'éthanol. Il contient aussi des monoalcools tels que le méthanol et des alcools supérieurs dont la chaîne carbonée peut posséder jusqu'à 7 atomes de carbone. On trouve aussi dans le distillat quelques dialcools. Toutes ces substances sont prises en compte dans la détermination de la masse volumique. Les méthodes physiques donnent donc une teneur en alcool qui n'indique pas la teneur exacte en éthanol.

Parmi les méthodes chimiques de dosage, il faut citer l'oxydation par le bichromate de potassium en milieu acide sulfurique suivie d'un titrage (6) ou d'une mesure colorimétrique (7). Ces méthodes ne sont pratiquement plus utilisées. La méthode enzymatique (8) a l'avantage d'être spécifique, mais elle fait intervenir des volumes si faibles que la précision n'est pas suffisante.

La chromatographie gaz-liquide (9–12), sur colonne remplie de Porapak Q, offre un pouvoir de séparation satisfaisant, ce qui rend possible le dosage simultané de l'éthanol, du méthanol et des alcools supérieurs. C'est un avantage indéniable. Mais la chromatographie gaz-liquide ne présente pas une précision aussi élevée que celle de la pycnométrie même avec l'emploi d'un standard de calcul

pour corriger les fluctuations inévitables du volume injecté qui est de l'ordre du micro-litre.

La méthode chromatographique liquide à haute performance (HPLC) que nous avons mise au point permet de séparer les différents alcools. La réponse du détecteur réfractométrique utilisé est proportionnelle à la concentration dans une zône comprise entre 0,1 et 55,0% volumes. Le volume injecté (10 μl) est plus important qu'en chromatographie gaz-liquide et il est constant. Il en résulte une méthode plus précise. La grande sensibilité du détecteur à l'égard des variations de température a nécessité la thermostatisation de certains éléments de l'appareillage. La méthode ne nécessite aucune séparation préalable. La seule précaution à prendre est de filtrer la boisson avant de l'injecter. L'éthanol est élué 2 minutes après l'injection. La méthode permet une cadence d'analyses élevée.

Partie expérimentale

Réactifs

Ethanol: Alcool extrafin de bouche de la Régie fédérale des alcools, 94% poids (96,1% volumes). Méthanol et autres produits de référence de qualité puriss. Solutions témoins d'éthanol: Pour garantir la plus grande exactitude, ces solutions sont préparées par pesée dans des flacons à sertissage. Pour chaque zône de concentration, 5 solutions témoins sont préparées.

Appareillage

Chromatographe liquide haute performance Varian, modèle Vista 5000 avec détecteur réfractométrique Varian RI-3. L'injecteur Rheodyne modèle 7125 est de type manuel avec une boucle de 10 μl.
Enregistreur intégrateur Spectra-Physics 4270.
Colonne de silice inversée Varian MCH 5N Cap, 15 cm x 4 mm maintenue à température constante par immersion dans la cuve thermostatisée à 20,00 $\pm$ 0,01 °C. Bain thermostatisé Julabo avec cuve de 20 litres et circulation externe type HC reliée à la cellule réfractométrique.
Seringue Hamilton de 100 μl, 710-SNR 80665, pour injecteur Rheodyne.
Membranes Millipore 0,50 μm FHLP 02500 pour les spiritueux et 0,45 μm HATF 02500 pour les boissons alcoolisées d'une teneur en alcool inférieure (vin, bière, cidre).

Chromatographie

Phase mobile: Eau distillée, préparée juste avant l'emploi et tempérée à 20 °C; débit 1,5 ml/minute.

Température de la colonne et de la cellule réfractométrique: 20,00 ± 0,01 °C.
Pression: 214 bar.
Atténuation du détecteur réfractométrique: 20–100 ($\Delta RI \times 10^{-6}$).
Préparer les solutions témoins comme indiqué au paragraphe réactifs et les tempérer dans la cuve thermostatisée au minimum 15 minutes avant l'injection. Procéder de même avec les solutions échantillons préalablement filtrées sur membrane. Injecter chaque solution 2 fois. Vérifier que la surface du pic de l'éthanol est bien proportionnelle à la concentration.

Résultats et commentaires

La régression linéaire et la détermination du coefficient de corrélation pour différentes concentrations d'éthanol permettent de constater que l'intensité du signal enregistré est bien proportionnelle à la concentration d'éthanol. Les coefficients de corrélation obtenus indiquent un bon degré d'ajustement avec les droites calculées. Les coefficients de corrélation sont donnés dans le tableau 1.

L'étude de répétibilité selon les normes ISO (13) a permis de déterminer la valeur au-dessous de laquelle est située avec une probabilité spécifiée, la valeur absolue de la différence entre 2 résultats individuels obtenus dans les mêmes conditions (même opérateur, même appareil, même laboratoire et court intervalle de temps). Les conditions et les résultats de l'étude sont rassemblés dans le tableau 2.

Certaines substances susceptibles d'être présentes dans les boissons alcoolisées ont été chromatographiées dans les conditions décrites. Le temps de rétention de chacune d'elles est donné dans le tableau 3. Aucune substance parmi celles qui ont été testées n'interfère avec l'éthanol.

Des dosages ont été effectués sur les mêmes produits par pycnométrie sur le distillat et par HPLC. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4. Les valeurs trouvées par HPLC pour les spiritueux sont systématiquement inférieures à celles obtenues par pycnométrie du distillat. Cette différence s'explique aisément car la HPLC donne la teneur en éthanol tandis que la pycnométrie fournit une teneur en alcool qui englobe, outre l'éthanol, les autres alcools présents. Pour les vins, la concordance entre les 2 méthodes est satisfaisante.

Tableau 1. Coefficents de corrélation

Concentration de l'éthanol (% vol.)	Coefficient de corrélation
0,10 – 1,00	0,999
1,00 – 10,00	0,999
10,00 – 30,00	0,999
30,00 – 50,00	0,999

Tableau 2. Répétibilité

Paramètre / Concentration en éthanol (% vol.)	10	20	40	55
Nombre de résultats effectivement utilisés	7	8	6	16
Nombre de résultats éliminés comme aberrants	2	3	2	5
Moyenne de la différence entre 2 résultats individuels	0,0100	0,0238	0,0417	0,0385
Ecart-type de la différence entre 2 résultats individuels	0,0129	0,0207	0,0147	0,0281
Intervalle de confiance unilatéral au niveau de confiance 95%	<0,021	<0,039	<0,055	<0,051

Tableau 3. Sélectivité

Substances	Temps de rétention (minutes)
Glucose	1,05
Acide tartrique	1,09 – 1,45
Glycérol	1,17
Acide gluconique	1,17
Acide citrique	1,27
Acide lactique	1,29 – 1,87
Méthanol	1,34
Saccharose	1,40
Ethanol	1,98
Butanediol-2,3	3,19 – 3,95
Propanol-2	5,55
Propanol-1	6,36
Butanol-1	>20
Butanol-2	>20
Méthyl-2-butanol-1	>20
Méthyl-3-butanol-1	>20
Méthyl-2-propanol-1	>20

Tableau 4. Dosages comparés, HPLC/pycnométrie

Produits	Ethanol/HPLC (% vol.)	Alcool/pycnométrie (% vol.)
Vin rouge	11,92	11,85
Vin rouge	11,26	11,26
Vin rouge	12,24	12,28
Vin rouge	11,20	11,09
Vin rouge	12,68	12,62
Vin rouge	12,00	12,10
Vin blanc	10,97	11,09
Vin blanc	10,91	10,92
Vin blanc	11,69	11,76
Vin blanc	11,81	11,85
Vin blanc	12,09	12,02
Vin blanc	11,47	11,51
Vin blanc	11,63	11,60
Kirsch	39,95	41,13
Kirsch	38,30	39,96
Kirsch	39,75	39,96
Whisky Bourbon	39,31	39,68
Whisky Bourbon	39,55	39,77
Whisky Bourbon	43,16	43,22

Conclusions

La méthode proposée est rapide puisqu'elle ne requiert aucune séparation préalable. Elle s'applique directement aux boissons alcoolisées préalablement filtrées dans un domaine de concentration en éthanol assez large allant de 0,1 à 55% volumes. La méthode est applicable même si la quantité d'échantillon disponible est très petite. La répétibilité et la sélectivité sont satisfaisantes. En outre, cette méthode, en même temps qu'elle permet le dosage de l'éthanol, donne également la teneur en méthanol.

Résumé

Une méthode HPLC sur silice inversée avec détection réfractométrique, sans distillation, est proposée pour la détermination de l'éthanol dans les boissons alcoolisées. La méthode est rapide, sélective et répétible. La réponse du détecteur est linéaire dans un domai-

ne de concentration compris entre 0,1 et 55% volumes. Elle permet, en outre, le dosage simultané du méthanol.

Zusammenfassung

Eine HPLC-Methode (Umkehrphase) mit refraktometrischer Messung wird für die Bestimmung von Ethanol, ohne Destillation, in alkoholischen Getränken vorgeschlagen. Die Methode ist rasch, selektiv, wiederholbar und ermöglicht die gleichzeitige Bestimmung von Methanol. Die Messung ist zwischen 0,1 bis 55 Volumen-% linear.

Summary

A reversed phase HPLC method with refractometric detection is proposed for the determination, without distillation, of ethanol in alcoholic beverages. This method is rapid, selective and reproducible. The response of the detector is linear over a range from 0.1 to 55 volume %. The simultaneous determination of methanol is possible.

Bibliographie

1. *Perrochet, J.-F.:* Masse volumique. Projet de chapitre du Manuel suisse des denrées alimentaires.
2. *Denis, M.:* Bref historique de l'alcoométrie contrôlée par l'état. Ind. Alim. Agri. **100**, 527–530 (1983).
3. *Tanner, H.* und *Brunner, H. R.:* Obstbrennerei heute, S. 111. Schwäbisch Hall 1982.
4. Manuel suisse des denrées alimentaires, 5ème édition, second volume, chapitre 30A, 13–14. Office central fédéral des imprimés et du matériel, Berne 1971.
5. *Kratky, O., Leopold, H.* und *Stabinger, H.:* Dichtemessung an Flüssigkeiten und Gasen auf 10^{-6}g/cm^3 bei 0,6 cm^3 Präparatvolumen. Z. angew. Physik **27**, 273–277 (1969).
6. *Wenger, P. E., Monnier, D.* et *Ruedi, W. F.:* Etude critique du dosage de l'alcool dans le sang. Trav. chim. aliment. hyg. **45**, 528–552 (1954).
7. *Monnier, D.* et *Fasel, M.:* Dosage spectrophotométrique de l'alcool dans le sang. Trav. chim. aliment. hyg. **47**, 141–148 (1956).
8. Schweizerisches Lebensmittelbuch, fünfte Auflage, zweiter Band, Kapitel 61B, Methode 2.1. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1985.
9. *Vogel, J.:* Détermination de l'éthanol par chromatographie gaz-liquide. Méthode interne non publiée du Laboratoire cantonal de chimie de Genève, 1973.
10. *Pelletier, M., Martin, M.* et *Haerdi, W.:* Contributions au dosage de l'éthanol dans le sang. I. Etude de la méthode enzymatique et chromatographique en phase gazeuse et étude de la conservation des échantillons sanguins. Trav. chim. aliment. hyg. **72**, 194–206 (1981).
11. *Martin, M., Pelletier, M.* et *Haerdi, W.:* Contributions au dosage de l'éthanol dans le sang. II. Amélioration de la méthode chromatographique en phase gazeuse dite de l'«espace de tête» (Head space). Trav. chim. aliment. hyg. **72**, 207–215 (1981).

12. *Martin, M.* et *Haerdi, W.:* Détermination de composés volatils toxiques dans le sang et dans l'urine par chromatographie en phase gazeuse, méthode de l'espace de tête («Head-space»). Trav. chim. aliment. hyg. **73**, 212–217 (1982).
13. Recueil de normes ISO 3, 2ème édition, Méthodes statistiques. Association suisse de normalisation, Zürich 1981.

Dr E. Martin
V. Iadaresta
Dr J.-Cl. Giacometti
Dr J. Vogel
Laboratoire cantonal de chimie
22, Quai Ernest-Ansermet
CH-1205 Genève