

Dosage simultané des alcools supérieurs et de l'acétate d'éthyle dans les eaux-de-vie par chromatographie gaz-liquide-solide

Autor(en): **Beaud, P. / Ramuz, A.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **69 (1978)**

Heft 3

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983330>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Dosage simultané des alcools supérieurs et de l'acétate d'éthyle dans les eaux-de-vie par chromatographie gaz-liquide-solide

P. Beaud et A. Ramuz

Laboratoire cantonal, Epalinges

Introduction

De nombreux travaux concernant le dosage des alcools supérieurs par chromatographie gaz-solide (Porapak, Chromosorb de la série 100) ou par chromatographie gaz-liquide (tétraéthylène glycol, diméthyl éther, polyéthylène glycol, triéthanolamine, glycérol, diglycérol . . .) ont été publiés jusqu'à ce jour, mais la phase idéale n'a pas encore été trouvée.

Kahn (1, 2), puis *Burgett* (3) utilisent le Gas-Chrom R imprégné de 4% d'un mélange 1:1 de glycérol et de hexanetriol-1,2,6. Cette phase permet le dosage simultané de l'acétate d'éthyle et des alcools supérieurs (séparation du méthyl-2-butanol-1 et du méthyl-3-butanol-1) en travaillant entre 40 et 80°C. Dans ce domaine de températures, l'installation d'un système cryogénique est indispensable pour obtenir une bonne reproductibilité des chromatogrammes. Il est intéressant de citer également les travaux de *Brunelle* (4, 5) avec une colonne de Chromosorb W imprégné de 30% de Carbowax 1500, mais cette phase ne permet pas la séparation des deux isomères du méthyl-butanol.

La chromatographie gaz-liquide-solide a connu un développement récent par l'utilisation de charbon animal graphitisé comme support. Cette technique permet d'exploiter les avantages des chromatographies gaz-solide et gaz-liquide: élution linéaire des composés très polaires, efficacité élevée, diminution du «bleeding» de la colonne et grande sélectivité selon la nature et la concentration de la phase stationnaire (6). Des applications dans l'analyse des amines aliphatiques (7), des acides libres et des phénols (8, 9, 10), ainsi que des alcools et des aldéhydes ont été mentionnées (6, 11). La commercialisation d'une phase (11) possédant des caractéristiques intéressantes dans la séparation des alcools aliphatiques nous a incités à adapter cette technique à l'analyse des eaux-de-vie.

Partie expérimentale

Conditions chromatographiques

Chromatographe en phase gazeuse Hewlett-Packard, modèle 5710A, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (flamme hydrogène (30 ml/min)-air (270 ml/min)) et couplé à un enregistreur-intégrateur Hewlett-Packard, modèle 3380A.

Colonne en verre, 2 m \times 1/4", 2 mm de diamètre interne, remplie de Carbo-pack C imprégné de 0,2% de Carbowax 1500 (Supelco Inc); température programmée du four de 85°C pendant 4 minutes à 120°C à raison de 4°C/min; températures de l'injecteur et du détecteur, 200°C; gaz porteur, 18 ml d'azote/min; atténuation, 128 \times 1.

Solution standard de calibration

Préparée par dilution de 100 à 200 mg d'acétate d'éthyle, de 70 à 80 mg de propanol-1, méthyl-2-propanol-1 et méthyl-3-butanol-1 et de 30 à 40 mg de butanol-1, butanol-2 et méthyl-2-butanol-1 dans 100 ml d'éthanol à 40 vol%, puis enrichie en pentanol-3 (standard interne) à raison de 1 μ l/ml.

Volume injecté 0,5 μ l (fig. 1).

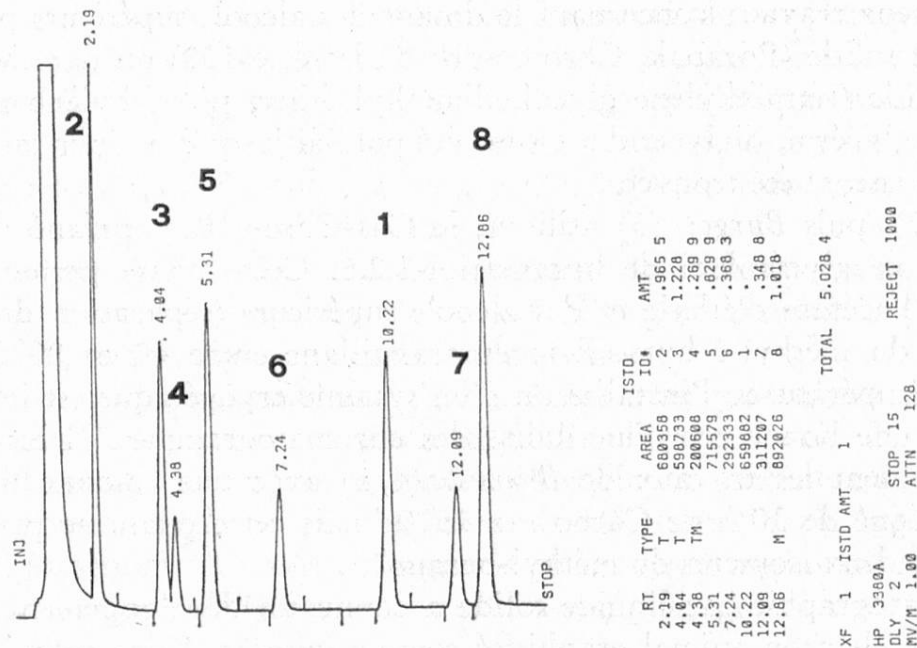


Fig. 1. Chromatogramme de la solution standard de calibration

Pic no 1: Pentanol-3 (standard interne)

2: Propanol-1

3: Acétate d'éthyle

4: Butanol-2

5: Méthyl-2-propanol-1

6: butanol-1

7: Méthyl-2-butanol-1

8: Méthyl-3-butanol-1

Préparation de l'échantillon

Une prise aliquote d'eau-de-vie est enrichie en pentanol-3 à raison de 1 μ l/ml. Volume injecté 0,5 μ l.

Discussion et résultats

- La figure 1 représente un chromatogramme de la solution standard de calibration ainsi que le rapport typique obtenu dans nos conditions instrumentales.
- La phase utilisée permet le dosage simultané de l'acétate d'éthyle et des alcools supérieurs avec une séparation très satisfaisante du méthyl-2-butanol-1 et du méthyl-3-butanol-1 en injectant directement l'eau-de-vie. Une résolution* de 2,1 est obtenue lors de la séparation des 2 isomères du méthyl-butanol.
- Le choix du butanol-1 comme standard interne (1, 4, 5), n'est pas souhaitable à cause de sa présence naturelle dans certaines eaux-de-vie. Le pentanol-3 ($T_r = 10.22$ par contre, n'occasionne pas d'interférence gênante. Seul l'acétate de propyle ($T_r = 10.45$), composant pouvant être présent en quantités négligeables, présente un temps de rétention semblable**.
- Le propanoate de méthyle ($T_r = 4.13$) peut interférer avec l'acétate d'éthyle. Mais là également, il s'agit d'un composant présent en quantités non significatives.
- Un phénomène parasite se signale parfois au niveau de la colonne par une diminution du temps de rétention de l'acétate d'éthyle et un dédoublement du pic.

Une altération réversible de la colonne par l'eau injectée (changement de polarité?) pourrait expliquer ce phénomène. Ces anomalies peuvent être supprimées par un conditionnement prolongé de la colonne et par l'injection d'un volume minimum d'eau-de-vie (volume de l'aiguille d'une seringue, soit 0,5 μ l). Aucune interférence de ce type n'est à signaler pour les alcools supérieurs.

La méthode exposée ci-dessus a été testée par le dosage des alcools supérieurs et de l'acétate d'éthyle dans huit eaux-de-vie différentes, soit le whisky, le kirsch et les eaux-de-vie de vin, lie, marc, pomme, poire et pruneau (figures 2 à 8).

Les résultats (exprimés en mg/100 ml d'alcool absolu) et les évaluations statistiques sont regroupés dans le tableau 1. Les valeurs moyennes sont obtenues par 10 injections successives de chaque échantillon. La méthode proposée est très sélective pour le dosage de tous les alcools supérieurs et de l'acétate d'éthyle dans les eaux-de-vie. La reproductibilité des chromatogrammes, donc la précision de la méthode, sont excellentes. L'erreur relative est inférieure à 2% dans la plupart des cas.

* La résolution est calculée par la formule

$$R_s = 2 \frac{T_{r2} - T_{r1}}{w_1 + w_2}$$

où T_r est le temps de rétention et w la largeur du pic à la base. Les indices 1 et 2 caractérisent le méthyl-2-butanol-1 et le méthyl-3-butanol-1 respectivement.

** Le pentanol-3 peut être décelé par injection de l'eau-de-vie non enrichie en pentanol-3.

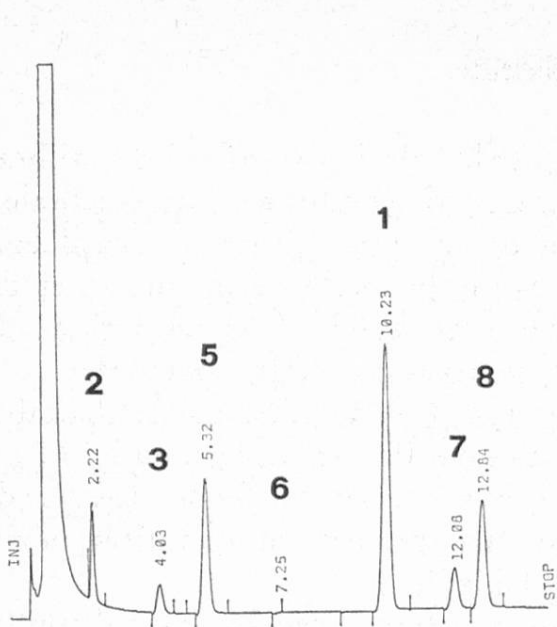


Fig. 2. Whisky

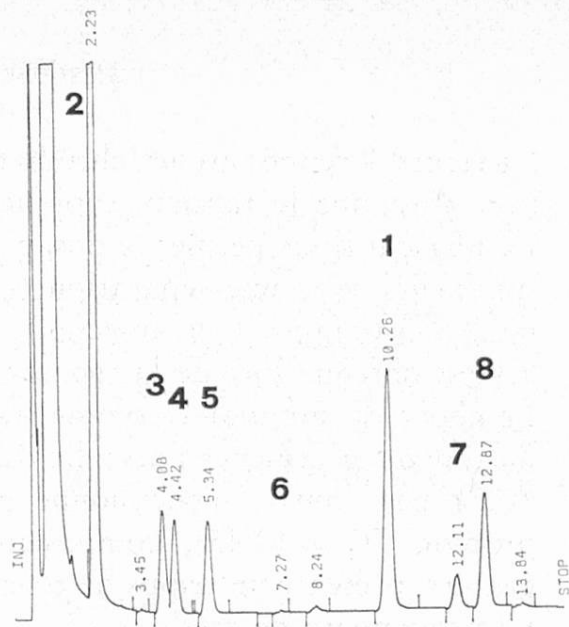


Fig. 3. Kirsch

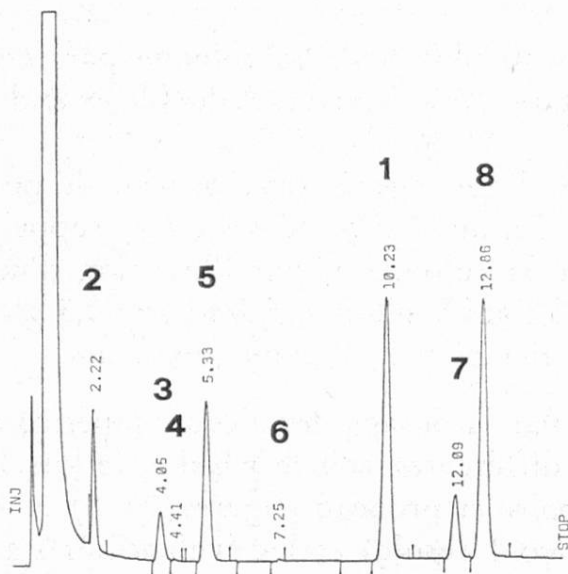


Fig. 4. Eau-de-vie de vin

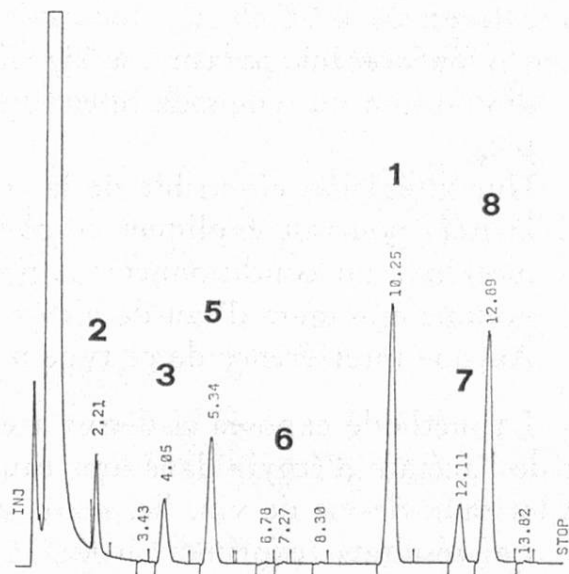


Fig. 5. Eau-de-vie de lie

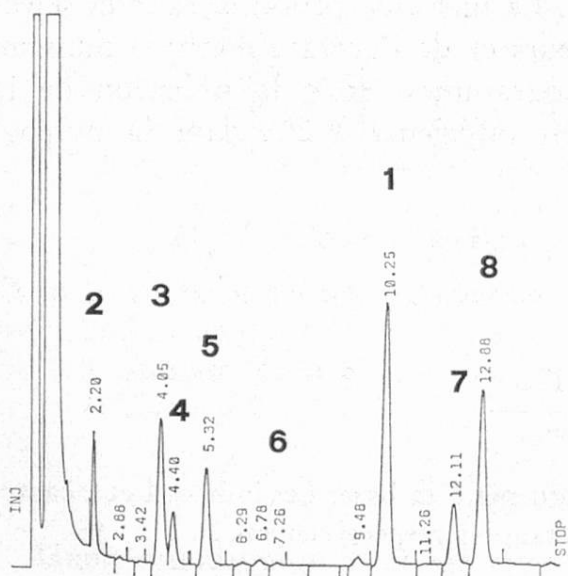


Fig. 6. Eau-de-vie de marc

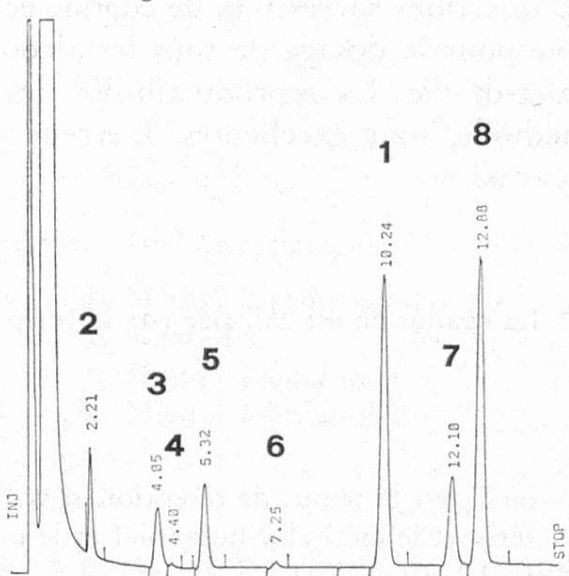


Fig. 7. Eau-de-vie de pomme

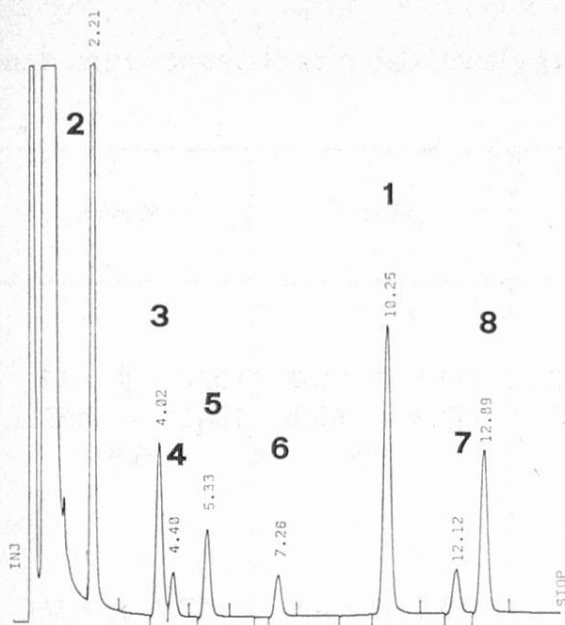


Fig. 8. Eau-de-vie de poire

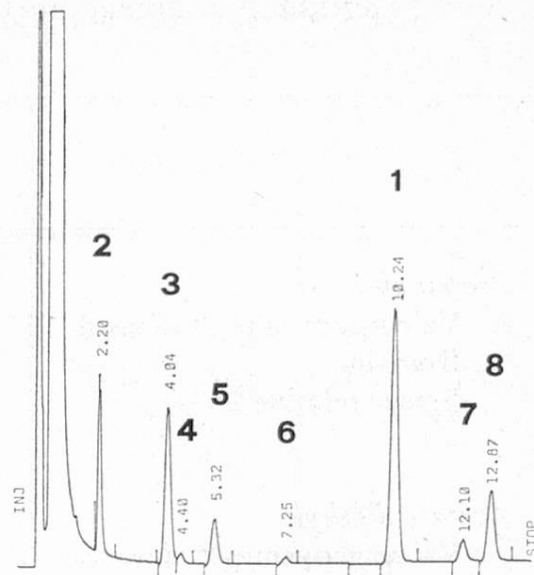


Fig. 9. Eau-de-vie de pruneau

Résumé

La chromatographie gaz-liquide-solide permet un dosage rapide et précis de l'acétate d'éthyle et des alcools supérieurs dans les eaux-de-vie par injection directe de l'échantillon.

L'utilisation d'une colonne de charbon animal graphitisé chargé de 0,2% de Carbowax-1500 permet la séparation et le dosage simultané de: acétate d'éthyle, propanol-1, butanol-1, butanol-2, méthyl-2-propanol-1, méthyl-2-butanol-1 et méthyl-3-butanol-1.

Huit eaux-de-vie différentes ont été analysées par cette méthode.

Zusammenfassung

Die Gas-Flüssig-Fest-Chromatographie ermöglicht in Branntweinen bei direkter Einspritzung der Probe die genaue und schnelle Bestimmung von Essigsäureäthylester und höheren Alkoholen.

Die Verwendung der stationären Phase 0,2% Carbowax-1500 beladener graphitisierter Tierkohle gestattet die Trennung und gleichzeitige Bestimmung folgender Substanzen: Essigsäureäthylester, 1-Propanol, 1-Butanol, 2-Methyl-1-propanol, 2-Methyl-1-butanol und 3-Methyl-1-butanol.

Acht verschiedene Branntweine sind so analysiert worden.

Summary

Gas-liquid-solid chromatography is applied to a rapid and precise quantitative measurement of ethyl acetate and fusel oils in alcoholic beverages by direct injection of the sample.

Using a column packed with 0.2% Carbowax 1500 on graphitized carbon black, the following compounds are separated and simultaneously quantitized: ethyl acetate, 1-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-methyl-1-propanol, 2-methyl-1-butanol and 3-methyl-1-butanol.

Eight different alcoholic beverages have been investigated by this method.

Tableau 1. Dosage de l'acétate d'éthyle et des alcools supérieurs dans

	Lie	Vin	Kirsch
<i>Propanol-1</i>			
Valeur moyenne \pm dév.std.	45,6 \pm 0,2	59,5 \pm 0,2	1091 \pm 43
Domaine	45,1 — 46,0	57,9 — 60,1	1062 — 1157
Erreur relative %	0,44	1,13	3,93
<i>Acétate d'éthyle</i>			
Valeur moyenne \pm dév.std.	72,7 \pm 0,71	53,6 \pm 0,6	117,2 \pm 0,9
Domaine	72,1 — 74,3	53,1 — 54,5	115,5 — 118,3
Erreur relative %	0,95	1,04	0,79
<i>Butanol-2</i>			
Valeur moyenne \pm dév.std.	0	1,36 \pm 0,02	71,0 \pm 0,5
Domaine		1,31 — 1,37	70,1 — 71,8
Erreur relative %		1,68	0,75
<i>Méthyl-2-propanol-1</i>			
Valeur moyenne \pm dév.std.	85,2 \pm 0,2	102,2 \pm 0,13	63,8 \pm 0,3
Domaine	84,9 — 85,4	102,0 — 102,4	63,0 — 64,2
Erreur relative %	0,19	0,13	0,48
<i>Butanol-1</i>			
Valeur moyenne \pm dév.std.	1,40 \pm 0,12	1,06 \pm 0,02	1,49 \pm 0,02
Domaine	1,34 — 1,73	1,03 — 1,08	1,46 — 1,53
Erreur relative %	8,32	2,22	1,29
<i>Méthyl-2-butanol-1</i>			
Valeur moyenne \pm dév.std.	40,6 \pm 0,2	43,0 \pm 0,3	24,0 \pm 0,2
Domaine	40,3 — 41,2	42,5 — 43,4	23,7 — 24,2
Erreur relative %	0,61	0,70	0,74
<i>Méthyl-3-butanol-1</i>			
Valeur moyenne \pm dév.std.	169,1 \pm 0,8	188,1 \pm 0,4	87,5 \pm 0,4
Domaine	168,3 — 171,3	187,3 — 188,6	87,1 — 88,5
Erreur relative %	0,49	0,22	0,47

huit eaux-de-vie. Les valeurs sont exprimées en mg/100 ml d'alcool absolu

Whisky	Poire	Pomme	Pruneau	Marc
37,1 ± 0,2 36,8 — 37,4 0,44	480,1 ± 4,9 471,5 — 486,0 1,03	37,9 ± 0,1 37,8 — 38,0 0,18	81,5 ± 0,2 81,3 — 81,8 0,19	49,3 ± 0,7 47,9 — 50,3 1,40
27,8 ± 0,2 27,3 — 28,1 0,84	156,2 ± 1,7 153,6 — 158,2 1,10	56,5 ± 0,4 55,9 — 57,0 0,78	174,7 ± 1,5 172,6 — 177,0 0,85	158,2 ± 1,7 154,5 — 160,4 1,09
0	24,6 ± 0,24 24,2 — 24,9 0,99	2,32 ± 0,06 2,17 — 2,37 2,47	7,35 ± 0,09 7,24 — 7,53 1,22	34,7 ± 0,2 34,4 — 35,1 0,61
77,4 ± 0,1 77,3 — 77,6 0,13	45,9 ± 0,49 45,0 — 46,4 1,07	44,3 ± 0,1 44,2 — 44,4 0,15	30,2 ± 0,12 30,1 — 30,5 0,41	59,9 ± 0,3 59,6 — 60,4 0,55
< 1	24,8 ± 0,30 24,3 — 25,1 1,20	3,50 ± 0,03 3,41 — 3,52 0,94	5,48 ± 0,11 5,42 — 5,78 1,95	1,87 ± 0,05 1,74 — 1,92 2,76
25,3 ± 0,1 25,2 — 25,4 0,31	25,7 ± 1,2 24,9 — 28,9 4,54	50,6 ± 0,1 50,5 — 50,7 0,15	15,0 ± 0,34 14,6 — 15,6 2,26	40,8 ± 0,2 40,6 — 41,2 0,51
69,4 ± 0,3 69,1 — 69,9 0,39	98,6 ± 1,0 96,8 — 99,9 0,97	187,0 ± 0,4 186,5 — 187,5 0,20	53,1 ± 0,5 52,6 — 54,1 0,85	123,4 ± 0,9 122,4 — 124,7 0,75

Bibliographie

1. *Kahn, J. H., Trent, P. A., Shipley, P. A. and Vordenberg, R. A.*: Gas chromatography of fusel oils in alcoholic beverages. *J. Assoc. Offic. Anal. Chemists* **51**, 1330—1333 (1968).
2. *Kahn, J. H. and Blessinger, E. T.*: Collaborative study of the quantitative gas-liquid chromatographic determination of fusel oil and other components in whisky. *J. Assoc. Offic. Anal. Chemists* **55**, 549—556 (1972).
3. *Burgett, C. A.*: Automated system for the gas-liquid chromatographic determination of acetaldehyde, ethyl acetate and fusel oils in alcoholic beverages. *J. Assoc. Offic. Anal. Chemists* **57**, 1176—1179 (1974).
4. *Brunelle, R. L.*: Evaluation of gas-liquid chromatography for the quantitative determination of fusel oils in distilled spirits. *J. Assoc. Offic. Anal. Chemists* **50**, 322—329 (1967).
5. *Brunelle, R. L.*: Collaborative study of the quantitative determination of fusel oil and ethyl acetate by gas-liquid chromatography. *J. Assoc. Offic. Anal. Chemists* **51**, 914—921 (1968).
6. *Di Corcia, A., Liberti, A. and Samperi, R.*: Gas-liquid-solid chromatography — Theoretical aspects and analysis of polar compounds. *Anal. Chem.* **45**, 1228—1235 (1973).
7. *Di Corcia, A. and Samperi, R.*: Gas chromatographic determination at the parts-per-million level of aliphatic amines in aqueous solution. *Anal. Chem.* **46**, 977—981 (1974).
8. *Di Corcia, A.*: Gas-liquid-solid chromatography of free acids. *Anal. Chem.* **45**, 492—496 (1973).
9. *Di Corcia, A. and Samperi, R.*: Determination of trace amounts of C₂—C₅ acids in aqueous solutions by gas chromatography.
10. *Di Corcia, A.*: Analysis of phenols by gas-liquid-solid chromatography. *J. Chromatog.* **80**, 69—74 (1973).
11. Bulletin 738A: Graphitized carbon black. Supelco, Inc., copyright 1976.

P. Beaud
Dr. A. Ramuz
Laboratoire cantonal
Les Croisettes
CH-1066 Epalinges