CH 12.18. Stanovenie metanolu a prchavých látok metódou GC

1. Určenie metódy

Metóda je určená na stanovenie metanolu a prchavých látok v liehovinách. Touto metódou stanovujeme obsah metanolu a obsah prchavých látok, ktoré uvádzame ako sumu nasledovných analytov: acetaldehyd, etylacetát, s-butanol, n-propanol, i-butanol, n-butanol, i-amylalkohol.

Koncentrácia metanolu a koncentrácia prchavých látok sa stanoví metódou plynovej chromatografie.

2. Pomôcky

2.1 Prístroje a zariadenia

- plynový chromatograf, analytické váhy

3.2 Chemikálie a roztoky

- absolútny etanol, acetaldehyd p.a., etylacetát p.a., metanol p.a., bután-2-ol p.a., propán-1-ol p.a., 2-metylpropán-1-ol p.a., bután-1-ol p.a., i-amylalkohol p.a., 3-pentanol p.a (vnútorný štandard),

Príprava roztokov interného štandardu:

B – zásobný roztok vnútorného štandardu (3-pentanolu)

- 50 ml odmernú banku naplníme asi 30 ml 40% vodného roztoku etanolu. Do banky diferenčne navážime 1,5 ml 3-pentanolu p.a., doplníme 40% roztokom etanolu po rysku a dôkladne premiešame.

E – pracovný roztok vnútorného štandardu (3-pentanolu)

- Do 100 ml odmernej banky, naplnenej asi 60 ml 40% vodného roztoku etanolu, napipetujeme 10 ml štandardného roztoku B. Doplníme 40% roztokom etanolu po rysku a dôkladne premiešame.

Roztoky interného štandardu uchovávame v chladničke. Doba ich spotreby je neobmedzená.

Príprava roztokov kalibračnej krivky:

A – zásobný roztok stanovovaných analytov (zmesný štandard)

- 50 ml odmernú banku naplníme asi 30 ml 40% vodného roztoku etanolu. Do banky diferenčne navážime 1,5 ml z každého analytu, ktoré tvoria zmesný štandard. Jednotlivé zložky vážime v poradí i-amylalkohol p.a., bután-1-ol p.a., 2-metylpropán-1-ol p.a., propán-1-ol p.a., bután-2-ol p.a., metanol p.a., etylacetát p.a., acetaldehyd p.a.. Doplníme 40 % roztokom etanolu po rysku a dôkladne premiešame.

A´ - pracovný roztok stanovovaných analytov (zmesný štandard)

- Do 25 ml odmernej banky, naplnenej asi 15 ml 40% vodného roztoku etanolu, napipetujeme 2,5 ml štandardného roztoku A. Doplníme 40% roztokom etanolu po rysku a dôkladne premiešame.

A´´ - pracovný roztok stanovovaných analytov (zmesný štandard)

- Do 25 ml odmernej banky, naplnenej asi 15 ml 40% vodného roztoku etanolu, napipetujeme 0,25 ml štandardného roztoku A. Doplníme 40% roztokom etanolu po rysku a dôkladne premiešame.

1. kalibračná hladina

- Do 25 ml odmernej banky, naplnenej asi 15 ml 40% vodného roztoku etanolu, napipetujeme 0,3 ml štandardného roztoku A´´ a 2,5 ml roztoku vnútorného štandardu E. Doplníme 40% roztokom etanolu po rysku a dôkladne premiešame.

2. hladina

- Do 25 ml odmernej banky, naplnenej asi 15 ml 40% vodného roztoku etanolu, napipetujeme 1 ml štandardného roztoku A´´ a 2,5 ml roztoku vnútorného štandardu E. Doplníme 40% roztokom etanolu po rysku a dôkladne premiešame.

3. hladina

- Do 25 ml odmernej banky, naplnenej asi 15 ml 40% vodného roztoku etanolu, napipetujeme 0,3 ml štandardného roztoku A´ a 2,5 ml roztoku vnútorného štandardu E. Doplníme 40% roztokom etanolu po rysku a dôkladne premiešame.

4. hladina

- Do 25 ml odmernej banky, naplnenej asi 15 ml 40% vodného roztoku etanolu, napipetujeme 1,3 ml štandardného roztoku A´ a 2,5 ml roztoku vnútorného štandardu E. Doplníme 40% roztokom etanolu po rysku a dôkladne premiešame.

5. hladina

- Do 25 ml odmernej banky, naplnenej asi 15 ml 40% vodného roztoku etanolu, napipetujeme 0,3 ml štandardného roztoku A a 2,5 ml roztoku vnútorného štandardu E. Doplníme 40% roztokom etanolu po rysku a dôkladne premiešame.

6. hladina

- Do 25 ml odmernej banky, naplnenej asi 15 ml 40% vodného roztoku etanolu, napipetujeme 0,5 ml štandardného roztoku A a 2,5 ml roztoku vnútorného štandardu E. Doplníme 40% roztokom etanolu po rysku a dôkladne premiešame.

7. hladina

- Do 25 ml odmernej banky, naplnenej asi 15 ml 40% vodného roztoku etanolu, napipetujeme 1 ml štandardného roztoku A a 2,5 ml roztoku vnútorného štandardu E. Doplníme 40% roztokom etanolu po rysku a dôkladne premiešame.

8. hladina

- Do 25 ml odmernej banky, naplnenej asi 15 ml 40% vodného roztoku etanolu, napipetujeme 2 ml štandardného roztoku A a 2,5 ml roztoku vnútorného štandardu E. Doplníme 40 % roztokom etanolu po rysku a dôkladne premiešame.

9. hladina

- Do 25 ml odmernej banky, naplnenej asi 15 ml 40% vodného roztoku etanolu, napipetujeme 2,5 ml štandardného roztoku A a 2,5 ml roztoku vnútorného štandardu E. Doplníme 40% roztokom etanolu po rysku a dôkladne premiešame.

Roztoky kalibračnej krivky uchovávame v chladničke. Používať sa môžu jeden mesiac.

Príprava roztoku na overenie kvantity merania:

QC – roztok na overenie správnosti merania

- Do 10 ml odmernej banky napipetujeme 9 ml štandardného roztoku A´´, pridáme 1 ml roztoku E a dôkladne premiešame.

4. Pracovný postup

4.1 Príprava vzorky

Liehoviny s vysokým obsahom cukru sa pred meraním predestilujú. Ostatné liehoviny sa merajú priamo.

Do 10 ml odmernej banky napipetujeme 9 ml vzorky liehoviny, pridáme 1 ml roztoku E (vnútorného štandardu) a dôkladne premiešame.

4.2 Podmienky merania

GC podmienky:

- nosný plyn hélium He čistoty 6.0, prietok 30 ml/min,
  make up dusík N_2 čistoty 5.5 ECD, prietok 30 ml/min,
  technický vzduch, prietok 300 ml/min,
- prietok cez kolónu: 2,8 ml/min
- kolóny:
  1. kolóna: nepolárna kolóna DB-1
  2. kolóna: polárna kapilárna kolóna CP WAX 52 CB
- teplota injektora 250°C,
- teplota detektora FID 250°C.

5. Literatúra

Referencie: ER 2870/2000

CH 12.18.
Stanovenie alkoholov metódou GC/FID

1. PRINCÍP METÓDY

Vzorky s obsahom cukrov sa najskôr predestilujú a stanovia plynovou chromatografiou s plameňovoionizačným detektorom s delením na polárnej chromatografickej kolóne. Destiláty a liehoviny sa analyzujú bez úpravy. Kvantifikácia sa prevedie pomocou externej kalibrácie.

2. POUŽITEĽNOSŤ METÓDY

Metóda je vhodná na stanovenie metanolu a vyšších alkoholov v alkoholických nápojoch a liehu.

3. CHEMIKÁLIE A ROZTOKY

3.1 Čisté chemikálie

3.1.1 destilovaná voda
3.1.2 metanol Uvasol
3.1.3 etanol 99,8 % obj.
3.1.4 1 - propanol extra čistý
3.1.5 izobutanol p.a.
3.1.6 1-butanol Uvasol
3.1.7 izoamylalkohol p.a.
3.1.8 acetaldehyd pre syntézu
3.1.9 3-pentanol pre syntézu
3.1.10 2-butanol p.a.
3.1.11 octan etylnatý Uvasol
3.1.12 etylalkohol jemný 96% obj.

3.2 Štandardné roztoky

3.2.1 Zásobné štandardné roztoky

3.2.1.1 Zásobný štandardný roztok octanu etylnatého – 1 $g.l^{-1}$
Do 100 ml odmernej banky navážiť 100 mg octanu etylnatého (3.1.11) a doplniť po rysku destilovanou vodou (3.1.1). Roztok uchovávať v chladničke.

3.2.1.2 Zásobný štandardný roztok acetaldehydu – 1 $g.l^{-1}$
Do 100 ml odmernej banky navážiť 100 mg acetaldehydu (3.1.8) a doplniť po rysku destilovanou vodou (3.1.1). Roztok uchovávať v chladničke.

3.2.1.3 Zásobný štandardný roztok izobutanolu – 1 $g.l^{-1}$
Do 100 ml odmernej banky navážiť 100 mg izobutanolu (3.1.5) a doplniť po rysku destilovanou vodou (3.1.1). Roztok uchovávať v chladničke.

3.2.1.4 Zásobný štandardný roztok metanolu – 10 $g.l^{-1}$
Do 10 ml odmernej banky navážiť 100 mg metanolu (3.1.2) a doplniť po rysku destilovanou vodou (3.1.1). Roztok uchovávať v chladničke.

3.2.2 Pracovné štandardné roztoky

3.2.2.1 Pracovný štandardný roztok alkoholov (alkoholické nápoje)
Navážiť približne po 20 mg (1 kvapka) každého alkoholu (3.1.2 a 3.1.4-3.1.11) na analytických váhach do 50 ml odmernej banky. Potom doplniť objem na 50 ml zmesou etanol : voda (4:6 v/v). Dostávame tak približne koncentráciu každého analytu 40 $g.hl^{-1}$ (treba prepočítať na aktuálnu navážku). Roztok uchovávať v chladničke.

3.2.2.2 Pracovný štandardný roztok alkoholov (lieh)
Do 10 ml odmernej banky napipetovať 130µl zásobného štandardného roztoku octanu etylnatého (3.2.1.1), 50µl zásobného štandardného roztoku acetaldehydu (3.2.1.2), 50µl zásobného štandardného roztoku izobutanolu (3.2.1.3) a 300 µl zásobného štandardného roztoku metanolu (3.2.1.4). Doplniť etanolom (3.1.12) po rysku. Koncentrácie jednotlivých alkoholov sú:
octan etylnatý – 1,3 $g.hl^{-1}$
acetaldehyd – 0,5 $g.hl^{-1}$
izobutanol – 0,5 $g.hl^{-1}$
metanol – 30 $g.hl^{-1}$
Roztok uchovávať v chladničke.

4 PRÍSTROJE A POMÔCKY

4.1 plynový chromatograf ATI UNICAM
4.2 chromatografická kapilárna kolóna: Permabond CW 20M-DF-0,25µm, 25m x 0,32mm ID
+ chromatografická kapilárna kolóna SGE 25QC3/BP20 – 0,5, 30m x 0,32mm ID
4.3 destilačná aparatúra
4.4 1 µl striekačka
4.5 50 µl striekačka
4.6 250 µl striekačka
4.7 500 µl striekačka
4.8 dusík ECD, vzduch
4.9 odmerné laboratórne sklo
4.10 analytické váhy

5 PRACOVNÝ POSTUP

5.1 Príprava vzorky

Číre nápoje analyzovať priamo bez riedenia. Likéry a hustejšie nápoje je nutné predestilovať na destilačnej aparatúre nasledovne: 50 ml vzorky dať do destilačnej aparatúry. Zostaviť aparatúru a alkoholy predestilovať. Kondenzát zachytávať v 50 ml odmernej banke, v ktorej bolo asi 5 ml destilovanej vody. Nakoniec odmernú banku doplniť po značku vodou. Takto je vzorka pripravená k analýze.

5.2 Chromatografická analýza

5.2.1 Plynový chromatograf ATI UNICAM

Prietoky plynov: carrier (N_2) - 34,5 kPa
make up (N_2) - 103,4 kPa
air - 117,3 kPa
fuel (H_2) - 55,2 kPa

Teplota detektora: 280°C, teplota injektora: 220°C.
Teplotný režim kolóny: init. temp. 35°C, potom 3°C/min do 70 °C, potom 10°C/min do 100°C, držať 13 min. pri 100°C

Nástrek: 1,0 μl

6 VYHODNOTENIE VÝSLEDKOV MERANIA

Koncentrácia zložky je úmerná hodnotám plochy píkov. Ich vyhodnotenie je vykonané porovnaním týchto plôch s plochami píkov nameraných v kalibračných roztokoch.

$$X = \frac{C_S \cdot A_V}{A_S} \times \frac{100}{\%\ \text{obj. etanol}} \quad [\text{ g/hl 100\% EtOH }]$$

C_S - koncentrácia analytu v kalibračnom roztoku (g/hl)
A_V - plocha píku analytu vo vzorke
A_S - plocha píku analytu v kalibračnom roztoku
X - koncentráciu analytu vo vzorke
%obj. etanol - % alkoholu uvedené na etikete vzorky

7 POUŽITÁ LITERATÚRA

1. AOAC methods,16 th edition,1995 N_O 26.107,26.130,26.1.36 – AOAC Official Method 942.06: Alcohol by Volume in Distilled Liquors; AOAC Official Method 968.09:

Alcohols (Higher) and Ethyl Acetate in Distilled Liquors; AOAC Official Method 972.11: Methanol in Distilled Liquors
2. J. Davídek, Laboratorní příručka analýzy potravín, Praha (1981)
3. Nariadenie Európskeho parlamentu a rady (ES) č. 110/2008 z 15. januára 2008 o definovaní, popise, prezentácii, označovaní a ochrane zemepisných označení liehovín a o zrušení nariadenia (EHS) č. 1576/89

8 ZOZNAM SKRATIEK

GC - plynový chromatograf (plynová chromatografia)
LOD - limit detekcie
LOQ - limit kvantifikácie
SD - výberová smerodajná odchýlka
FID – plameňovoionizačný detektor

CH 12.18. Stanovenie etanolu v alkoholických nápojoch metódou GC/FID

1. Pôvod metódy
JAOAC 66, 1152 (1983)
Parameter:
CAS – 64 – 17 – 5

2. Princíp metódy
Vzorky liehovín sa pre stanovenie etanolu riedia vodou podľa očakávanej alebo deklarovanej koncentrácie etanolu v objemových percentách. Po úprave nariedením sa vzorka dávkuje do plynového chromatografu.

3. Použité prístroje
Plynový chromatograf s FID detektorom
sklenená kapilárna kolóna

4. Zoznam chemikálií
2-propanol
Etanol (99,8%)

5. Príprava štandardov
Štandardné roztoky etanolu sa pripravia nariedením vodou podľa očakávaného resp. deklarovaného obsahu alkoholu. Pre konečné riedenie na vlastné meranie sa ešte štandardné roztoky riedia roztokom 2-propanolu vo vode.

6. Podmienky stanovenia plynovou chromatografiou

Kolóna:	sklenené kapilárna kolóna HP-Innowax
Nosný plyn:	He
Teplotný program:	35 ^{o}C izotermicky
Detektor:	FID
Teplota pece:	35 ^{o}C
Teplota injektora:	220 ^{o}C
Teplota detektora:	260 ^{o}C
Prietok na kolóne:	20 ml/min
Nástrek:	1 µl

7. Meranie
Vzorky s deklarovaným obsahom etanolu 0 – 30% (napr. vína) sa riedia roztokom 2-propanolu v pomere 1 : 4. Vzorky s deklarovaným obsahom etanolu 30 – 60% v/v (napr. alkoholické nápoje alebo destiláty) sa riedia roztokom 2-propanolu v pomere 1 : 9. Vzorky s deklarovaným obsahom etanolu 60 – 100% (napr. vzorky rafinovaného liehu) sa riedia roztokom 2-propanolu v pomere 1 : 19.

8. Kalibrácia a vyhodnotenie
Vyhodnotenie chromatografického záznamu sa robí na základe porovnania so štandardnými roztokmi a výpočtu z kalibračnej krivky.

CH 12.18. Stanovenie metanolu v alkoholických nápojoch metódou GC/FID

1. Pôvod metódy
JAOAC 55, 564 (1972)
Parameter:
CAS – 67 – 56 – 1 (metanol)

2. Princíp metódy
Vzorka sa aplikuje do injektora plynového chromatografu bez úpravy prípadne s minimálnou úpravou a detekuje sa detektorom FID.

3. Použité prístroje
Plynový chromatograf s detektorom FID
sklenená kapilárna kolóna

4. Zoznam chemikálií
Etanol (99,8%) neobsahujúci MeOH
Metanol s čistotou 99,8%

5. Podmienky stanovenia plynovou chromatografiou

Kolóna:	sklenené kapilárna kolóna HP-Innowax
Nosný plyn:	He
Teplotný program:	35 ^{o}C izotermicky
Detektor:	FID
Teplota pece:	35 ^{o}C
Teplota injektora:	160 ^{o}C
Teplota detektora:	260 ^{o}C
Prietok na kolone:	20 ml/min

6. Príprava vzoriek
Vzorka sa nastrekuje priamo bez riedenia. Veľmi husté cukornaté likéry je nutné riediť so zmesou etanol : voda.

7. Kalibrácia a vyhodnotenie
Vyhodnotenie chromatografického záznamu sa robí na základe porovnania so štandardnými roztokmi a výpočtu z kalibračnej krivky.

CH 12.18. Stanovenie prchavých látok v liehovinách metódou GC/FID

1. Pôvod metódy
Úradný vestník Európskej únie 03/zv.31 a nariadenie EHS č. 1576/89

2. Princíp metódy
Metóda je určená na stanovenie koncentrácií týchto zlúčenín: etylacetát, acetladehyd, 2-propanol (izopropanol), 2-metyl 2-butanol, 1-propanol, 2-metyl 1-propanol (isobutanol), 1-butanol (n-butanol), 1-propanol, 3-metyl 1-butanol (isoamylalkohol), acetyl dietylacetál. Uvedené prchavé látky sa stanovujú metódou plynovej chromatografie bez úpravy resp. s minimálnou úpravou vzorky pred stanovením.

3. Použité prístroje
Plynový chromatograf s detektorom FID
sklenená kapilárna kolóna

4. Zoznam chemikálií
Etanol Absolut (čistota min. 99,8%)
Acetaldehyd (min. 99,5%)
Etylacetát (min. 99,7%)
Acetyl dietyl acetal (min. 95,0%)
2-propanol (isopropanol)
2-metyl 2-butanol (min. 96,0%)
2-butanol (min. 99,5%)
1-propanol (min. 99,8%)
2-metyl 1-propanol (isobutanol) (min. 99,5%)
1-butanol (n-butanol) (min. 99,5%)
3-metyl 1-butanol (isoamylalkohol) (min. 99,0%)
2-metyl 1-butanol (min. 98,0%)
destilovaná voda

5. Podmienky stanovenia plynovou chromatografiou

Kolóna:	HP-INNOWAX
Nosný plyn:	He
Teplota pece:	35 ^{o}C izoterm.
Teplota injektora:	160 ^{o}C
Teplota detektora:	260 ^{o}C
Prietok na kolone:	20 ml/min

6. Príprava vzoriek
Vzorky sa nastrekujú priamo bez riedenia do injektora plynového chromatografu.

7. Kalibrácia a vyhodnotenie
Vyhodnotenie stanovenia prchavých látok vo vzorkách liehovín sa robí na základe kalibračných závislostí zostrojených po zmeraní štandardov prchavých látok a porovnaním s chromatografickými záznamami získanými pri meraní vzoriek.