

UNE NOUVELLE PHASE STATIONNAIRE POUR L'ÉTUDE DES SPIRITUEUX PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE

A. BERTRAND et J.-N. BOIDRON,
Laboratoire d'Œnologie et Chimie agricole,
Faculté des Sciences de BORDEAUX.

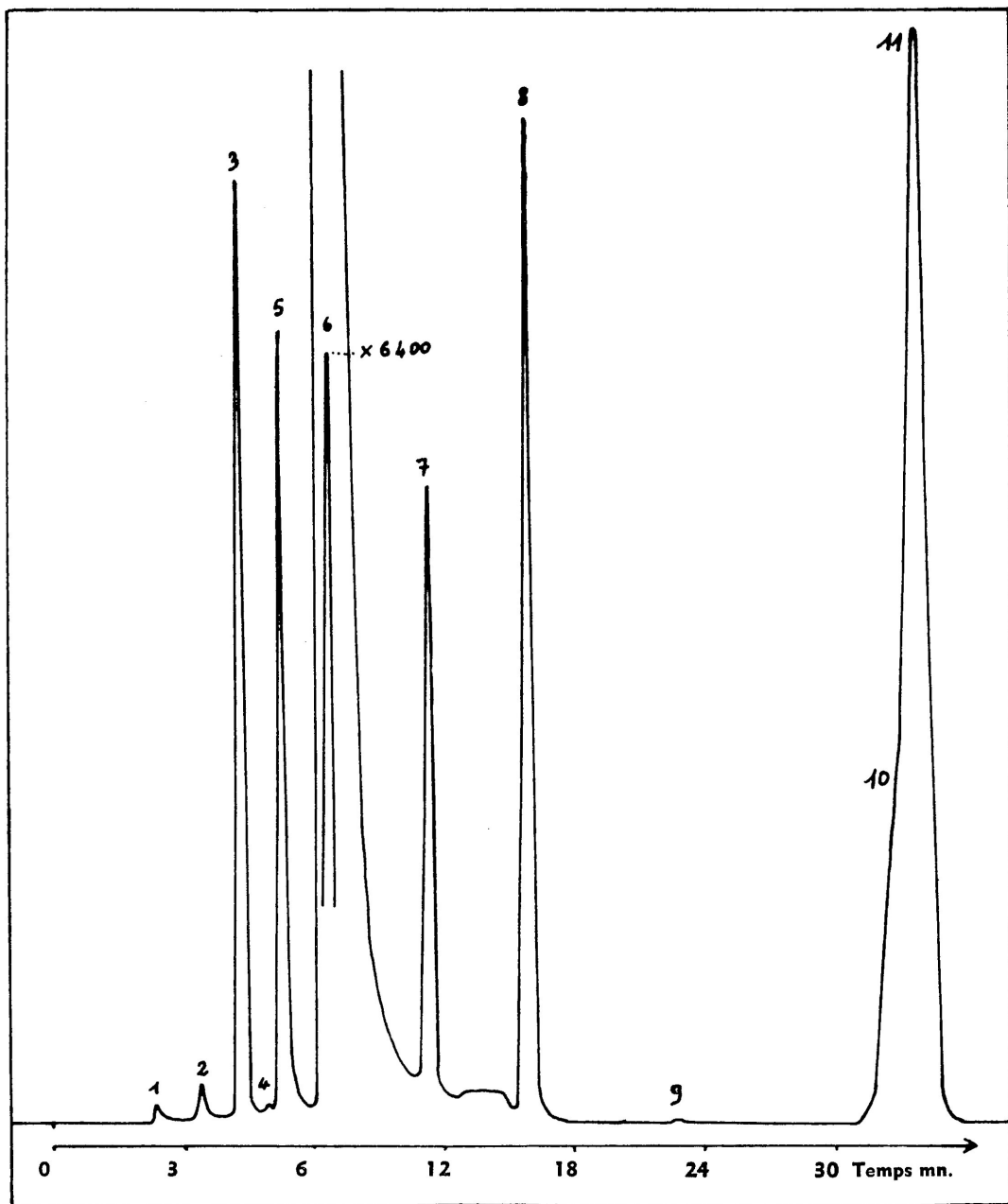
Parmi les colonnes classiques en chromatographie gazeuse, aucune ne permet une bonne séparation de tous les alcools supérieurs et du méthanol, celui-ci étant souvent confondu avec l'éthanol ou l'acétate d'éthyle quand ils sont abondants.

Nous avons donc recherché une colonne qui permette d'obtenir ces séparations, tout en travaillant à température constante car, pour l'analyse quantitative, seule l'emploi d'une température constante peut donner des résultats suffisamment précis.

Partant de l'hypothèse que la colonne de Hallcomid M 18 OL sur Chromosorb W fait sortir le méthanol avant l'acétate d'éthyle et l'éthanol, que d'autre part la colonne de Carbowax 400 sur Chromosorb W fait sortir le méthanol entre l'acétate d'éthyle et l'éthanol, mais imparfaitement séparé de ce dernier, nous avons pensé à combiner les deux phases en en faisant un mélange.

Nous avons donc essayé plusieurs mélanges en faisant varier les proportions respectives en Hallcomid et en Carbowax.

La colonne qui s'est révélée la plus apte à faire la séparation est celle qui est constituée d'un mélange de 5 % en poids de Carbowax 400 et 1 % en poids de Hallcomid M 18 OL enrobé sur Chromosorb W 60-80 mesh, lavé aux acides. Le support imprégné se trouve dans un tube en cuivre de 20' × 1/8". Nous symbolisons la nature de cette colonne par (C + H). Cette colonne est particulièrement bien adaptée à l'étude des produits volatils constituants du cognac, de l'armagnac, du whisky, du brandy, des rhums et autres produits distillés.



Chromatogramme obtenu par injection directe de 1 mm³ d'ARMAGNAC.

Identification des pics - colonne C + H

- 1) éthanal; 2) formiate d'éthyle + acétate de méthyle; 3) acétate d'éthyle; 4) acétal; 5) méthanol;
 6) éthanol; 7) propanol; 8) isobutanol; 9) n-butanol; 10) alcool amylique actif; 11) alcool isomylique.

On peut effectuer la chromatographie soit directement sur le spiritueux non distillé, soit sur le distillat ramené à 50 degrés. Dans ce dernier cas, il faut veiller à ce que la distillation entraîne la totalité de tous les alcools supérieurs à doser.

On distille 250 cm³ de spiritueux, on ajuste le distillat à 50 degrés par addition d'eau, ou plus généralement d'éthanol à 95 degrés, suivant les cas. Sur ce distillat on peut procéder aux déterminations classiques de l'analyse des spiritueux. On injecte dans la colonne de chromatographie 1 mm³ de spiritueux ou de distillat. Sur la figure, on voit un exemple de séparation de l'éthanal, de l'acétate d'éthyle, de l'acétal, du méthanol, du propanol, de l'isobutanol, du n-butanol et de la somme alcool iso-amylique + alcool amylique actif, obtenu par injection directe d'une eau-de-vie d'Armagnac. L'appareil utilisé est un Aerograph 204 à ionisation de flamme, gaz vecteur azote 24 cm³/mn, température isotherme 80°C.

Les pics étant très aigus, il suffit de mesurer leur hauteur pour procéder au dosage quantitatif. Pour un tel dosage on se réfère à des chromatogrammes obtenus à partir de solutions témoins contenant en quantité connue les corps à doser. Le dosage de toutes les substances séparées énumérées précédemment se fait avec une erreur inférieure à 5 %.

Le butanol secondaire, caractéristique des produits de mauvaise qualité (attaque bactérienne) (BARAUD), sort juste avant le propanol, dans de tels cas son dosage est possible.

Les alcools amylique actif et isoamylique sont très mal séparés.

Il est également possible de doser l'hexanol avec cette colonne. Mais à 80°C le temps de rétention de cet alcool est trop élevé pour permettre un dosage suffisamment rapide. Il convient alors d'opérer à 100°C en isotherme.

Il devient donc possible d'effectuer à 5 % près le dosage simultané de : éthanal, acétate d'éthyle, méthanol, acétal, butanol-2, propanol, isobutanol, n-butanol, alcool isoamylique + alcool amylique actif. L'hexanol sera dosé à une température un peu supérieure. Ces déterminations demandent, après étalonnage de l'appareil, 35 minutes seulement. Voilà dix substances dont les variations n'ont jamais été étudiées systématiquement en fonction des cépages, des catégories de vins, des terroirs, des techniques de vinification. Une telle étude, désormais facile, permettra certainement la mise en évidence de quelques caractères spécifiques. Déjà SINGER considère que les rapports propanol/isobutanol et isobutanol/alcool iso-amylique peuvent fournir de bonnes indications sur l'origine d'une eau-de-vie. BOIDRON avait signalé l'intérêt, pour les vins, des rapports alcool

isoamylique/alcool amylique actif (séparés sur colonne d'érythritol, sorbitol, diglycérol) et succinate de diéthyle sur γ -butyrolactone. Il semble donc que cette phase stationnaire présente un grand intérêt dans l'étude des spiritueux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BARAUD J. — **Mise au point de chimie analytique et d'analyse bromatologique**, 1962, X^e série, 79-102, Masson éditeur, Paris.
- BOIDRON J.-N. — **Essai d'identification des constituants de l'arôme des vins de *Vitis vinifera* L.** Premiers résultats. Thèse 3^e Cycle, Bordeaux, 1966.
- SINGER D.D. — **Bulletin des Laboratoires de la Répression des Fraudes**, 1966,2, A. 10.