

ICS 67.050
B20

团体标准

T/ NAIA XXX—2023

葡萄酒软木塞中愈创木酚、2, 4, 6-三氯 苯甲醚和 2, 4, 6-三溴苯甲醚的测定 气相色谱/质谱法

Optimization of Headspace Solid-Phase Microextraction Coupled to GC/MS for
the Determination of guaiacol, 2,4,6-trichloroanisole and 2,4,6-tribromoanisole
in Wine Corks

2023-XX-XX 发布

2023-XX-XX 实施

宁夏化学分析测试协会 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1-2020 《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》规定编写。

本文件由宁夏化学分析测试协会提出并归口。

本文件起草单位：宁夏回族自治区食品检测研究院（国家市场监管重点实验室（枸杞和葡萄酒质量安全））、宁夏工商职业技术学院、宁夏回族自治区食品质量监督检验二站、银川海关技术中心、宁夏化学分析测试协会

本文件主要起草人：

本标准于 2023 年 XX 月 XX 日首次发布。

葡萄酒软木塞中愈创木酚、2,4,6-三氯苯甲醚和2,4,6-三溴苯甲醚的测定 气相色谱/质谱法

1 范围

本文件规定了葡萄酒软木塞中愈创木酚、2,4,6-三氯苯甲醚和2,4,6-三溴苯甲醚的气相色谱质谱检测方法。

本文件适用葡萄酒软木塞中愈创木酚、2,4,6-三氯苯甲醚和2,4,6-三溴苯甲醚的测定和确证。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和实验方法

SN/T 3940 食品接触材料 木质材料 软木中三氯苯甲醚和三溴苯甲醚的测定 气相色谱-质谱法

SN/T 4675.13 出口葡萄酒中2,4,6-三氯苯甲醚残留量的测定 气相色谱-质谱法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法提要

试样经乙醇溶液超声提取，经高温萃取后顶空固相微萃取进行富集，色谱柱分离，供气相色谱-质谱仪测定和确证，内标法定量。

5 试剂和材料

本方法所用的试剂，除另有规定外，均为分析纯，水为GB/T 6682规定的一级水。

5.1 试剂

5.1.1 乙醇：色谱纯。

5.1.2 甲醇：色谱纯。

5.1.3 氯化钠：分析纯。

5.1.4 12%乙醇水溶液：准确量取60mL无水乙醇，加入440mL水，混匀。

5.2 标准品

5.2.1 标准品：愈创木酚(guaiacol, CAS号90-05-1, $C_7H_8O_2$)、2,4,6-三氯苯甲醚(2,4,6-trichloroanisole, CAS号87-40-1, $C_7H_5Cl_3O$)、2,4,6-三溴苯甲醚(2,4,6-tribromoanisole, CAS号607-99-8, $C_7H_5Br_3O$)、2,4,6-三氯苯甲醚- D_5 (2,4,6-trichloroanisole- D_5 , CAS号352439-08-8, $C_7Cl_3O-D_5$)，纯

度均 $\geq 99\%$ 。

5.2.2 标准储备液 准确称取适量的标准品，用甲醇配制成浓度为 1000.0mg/L 的标准储备溶液，-18℃保存，有效期三个月。

5.2.3 标准工作液：根据需要，用 12%乙醇水溶液配制适当浓度的标准工作液，临用现配。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)。

6.2 分析天平：感量 0.1mg 和 0.01g。

6.3 固相微萃取头：100 μ m 聚二甲基硅氧烷。

6.4 固相微萃取瓶：15mL。

6.5 数显恒温磁力搅拌器：可温控。

6.6 超声波清洗器。

6.7 磁力搅拌子：1.5cm。

6.8 涡旋混合器。

7 分析步骤

7.1 试样制备

取代表性样品 50g，将其制成粒径约为 10mm 的颗粒，混匀。

7.2 试样的提取

称取试样 2.0 g（精确到 0.01g）置于锥形瓶中，加入 12%乙醇水溶液 30mL 使其浸没在液面以下，超声提取 30min，浸泡 24 小时，提取液待测。

取 10mL 软木塞提取液置于萃取瓶中，加入 50 μ L 10 μ g/mL 的内标使用液和 3gNaCl，放入磁力搅拌子后拧紧瓶盖在涡旋混合器上混匀（内标上机浓度为 50ng/L），置于 40℃的数显恒温磁力搅拌器中，保持 5min 后用固相微萃取手柄的保护针管刺穿瓶盖橡胶垫，插入萃取瓶内顶空中，推出萃取头置于溶液上方。控制萃取温度为 40℃，萃取 40min 后收回萃取头拔出保护针管，插入气相色谱仪进样口解吸 5min，按仪器工作条件进行测定，愈创木酚采用外标法定量，2,4,6-三氯苯甲醚、2,4,6-三溴苯甲醚采用内标法定量。

7.3 仪器参考条件

7.3.1 气相色谱参考条件

7.3.1.1 色谱柱：HP-5MS，柱长：30 m；内径：0.25 mm；膜厚：0.25 μ m 或性能相当者。

7.3.1.2 进样口温度：260℃。

7.3.1.3 程序升温：初始柱温 50℃，保持 2 min；以 9℃/min 升温至 130℃，保持 1min；再以 4℃/min 升温至 150℃,保持 0min；最后以 20℃/min 升温至 260℃，保持 10min。

7.3.1.4 进样方式：不分流进样。

7.3.1.5 进样量：1 μ L。

7.3.2 质谱参考条件

7.3.2.1 电离方式：电子轰击电离源(EI)。

7.3.2.2 传输线温度：250℃。

- 7.3.2.3 离子源温度：230℃。
- 7.3.2.4 电子能量：70eV。
- 7.3.2.5 监测方式：选择离子扫描(SIM)。监测离子参见附录 A。

7.4 定量测定

根据样液中被测物含量情况，选定浓度相近的混合标准工作溶液，混合标准工作溶液和待测样液中被测物的响应值均应在仪器检测的线性范围内。标准溶液及样液均按 7.2 和 7.3 规定条件进行测定，如果样液中与标准溶液相同的保留时间有峰出现，则对其进行确证，愈创木酚、2, 4, 6-三氯苯甲醚、2, 4, 6-三溴苯甲醚的参考保留时间见表 1。愈创木酚、2, 4, 6-三氯苯甲醚、2, 4, 6-三溴苯甲醚标准品的总离子流图参见附录 B，内标法定量。

表 1 参考保留时间

被测物名称	保留时间/（min）
愈创木酚	7.854
2, 4, 6-三氯苯甲醚	12.529
2, 4, 6-三溴苯甲醚	18.487

7.5 定性测定

经确证分析被测物质量色谱峰保留时间与标准物质相一致，并且在扣除背景后的样品谱图中，所选择的离子均出现。同时所选择离子的丰度比与标准样物质相关离子的相对丰度一致，相似度在允许偏差之内（见表 2），则可判定样品中存在对应的被测物。

表 2 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	>50%	>20%至 50%	>10%至 20%	≤10%
允许的相对偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

7.6 空白试验

除不加试样外，均按上述步骤进行。

8 分析结果的表述

试样中被测物含量按式（1）进行计算：

$$X = \frac{(C - C_0) \times V \times 1000}{m \times 1000} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

- X ——样本中被测物含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；
- C ——测定溶液浓度，单位为微克每毫升（mg/L）；
- C₀ ——空白基质溶液浓度，单位为微克每毫升（mg/L）；
- V ——样本溶液提取溶液体积，单位为毫升（mL）；
- m ——试样质量，单位为克（g）。

注：计算结果应扣除空白值，测定结果用平行测定的算数平均值表示，保留三位有效数字。

9 精密度

在重复性测定条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

10 检出限

本方法愈创木酚的检出限为 0.03mg/kg，2, 4, 6-三氯苯甲醚的检出限为 0.05mg/kg，2, 4, 6-三溴苯甲醚的检出限为 0.05mg/kg。

附录 A
(资料性附录)

表 A.1 愈创木酚、2,4,6-三氯苯甲醚、2,4,6-三溴苯甲醚、2,4,6-三溴苯甲醚-D5 的质谱参数

被测物名称	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)
愈创木酚	109	81,124,109
2, 4, 6-三氯苯甲醚	195	210,212,195
2, 4, 6-三溴苯甲醚	344	301,329,344
2, 4, 6-三溴苯甲醚-D ₅	199	217,215,199

附录 B
(资料性附录)

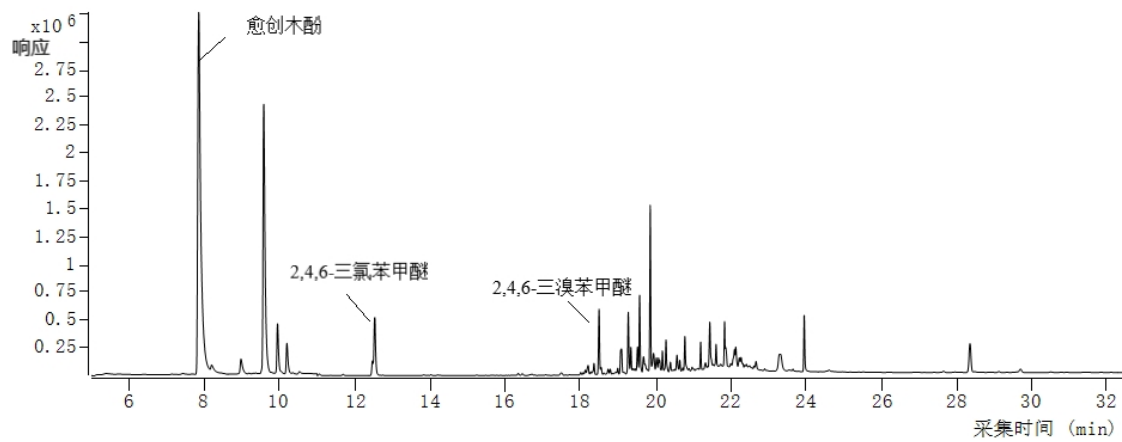


图 B.1 愈创木酚、2,4,6-三氯苯甲醚、2,4,6-三溴苯甲醚的总离子流图