

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4675.13—2016

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

Determination of 2,4,6-trichloroanisole residue in wines for export—
GC-MS method

2016-12-12 发布

2017-07-01 实施



中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

SN/T 4675《出口葡萄酒品质分析方法》共分为 30 个部分：

- SN/T 4675.1 出口葡萄酒中甘油的测定 酶法；
- SN/T 4675.2 出口葡萄酒中 2,3-丁二醇的测定 气相色谱法；
- SN/T 4675.3 出口葡萄酒中乙醇碳同位素比值的测定
- SN/T 4675.4 出口葡萄酒中乳酸的测定 酶法；
- SN/T 4675.5 出口葡萄酒中有机酸的测定 离子色谱法；
- SN/T 4675.6 出口葡萄酒中葡萄糖、果糖和蔗糖的测定；
- SN/T 4675.7 出口葡萄酒中乙醛的测定 气相色谱质谱法；
- SN/T 4675.8 出口葡萄酒中 5-羟甲基糠醛的测定 液相色谱法；
- SN/T 4675.9 出口葡萄酒中二甘醇的测定 气相色谱-质谱法
- SN/T 4675.10 出口葡萄酒中赭曲霉毒素 A 的测定 液相色谱-质谱/质谱法
- SN/T 4675.11 出口葡萄酒中 7 种花色苷的测定 超高效液相色谱法；
- SN/T 4675.12 出口葡萄酒中溶菌酶的测定 液相色谱法；
- SN/T 4675.13 出口葡萄酒中 2,4,6-三氯甲苯醚残留量的测定 气相色谱-质谱法
- SN/T 4675.14 出口葡萄酒中纳他霉素的测定 液相色谱-质谱/质谱法；
- SN/T 4675.15 出口葡萄酒中水杨酸、脱氢乙酸和对氯苯甲酸的测定 液相色谱法；
- SN/T 4675.16 出口葡萄酒中富马酸的测定 液相色谱-质谱/质谱法；
- SN/T 4675.17 出口葡萄酒中丁基锡含量的测定 气相色谱-质谱/质谱法
- SN/T 4675.18 出口葡萄酒中二硫代氨基甲酸酯残留量的测定 顶空气相色谱法；
- SN/T 4675.19 出口葡萄酒中钠、镁、钾、钙、铬、锰、铁、铜、锌、砷、硒、银、镉、铅的测定；
- SN/T 4675.20 出口葡萄酒中稀土元素的测定 电感耦合等离子体质谱法；
- SN/T 4675.21 出口葡萄酒中可溶性无机盐的测定 离子色谱法；
- SN/T 4675.22 出口葡萄酒中总二氧化硫的测定 比色法；
- SN/T 4675.23 出口葡萄酒及葡萄汁中氨氮的测定 连续流动分析法；
- SN/T 4675.24 出口葡萄酒福林-肖卡指数的测定 分光光度计法；
- SN/T 4675.25 出口葡萄酒颜色的测定 CIE 1976(L* a* b*)色空间法；
- SN/T 4675.26 出口葡萄酒浊度的测定 散射光法；
- SN/T 4675.27 出口葡萄酒碱性灰分的测定；
- SN/T 4675.28 出口葡萄酒细菌、霉菌及酵母的计数；
- SN/T 4675.29 出口葡萄酒中酒香酵母检验 实时荧光 PCR 法；
- SN/T 4675.30 出口葡萄酒中拜氏接合酵母检验 实时荧光 PCR 法。

本部分为 SN/T 4675 的第 13 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国上海出入境检验检疫局，中华人民共和国黄埔出入境检验检疫局，中华人民共和国广东出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：时逸吟、张润何、赵超敏、田玲、古淑青、朱克卫、谈颖德、郑思珩、邓晓军、朱坚、刘青、李志勇。

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

1 范围

SN/T 4675 的本部分规定了葡萄酒中 2,4,6-三氯苯甲醚残留量的吹扫捕集/气相色谱-质谱检测方法。

本部分适用于白葡萄酒、红葡萄酒和起泡葡萄酒中 2,4,6-三氯苯甲醚残留量的测定。

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试验方法

3 方法提要

试样中残留的 2,4,6-三氯苯甲醚经高纯氮气吹扫后吸附于捕集管中,将捕集管加热并以高纯氮气反吹,被热脱附出来的目标组分经气相色谱分离后,用质谱仪进行检测,内标法定量。

4 试剂材料

除非另有说明,所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 甲醇:色谱纯。

4.2 氯化钠。

4.3 标准品:2,4,6-三氯苯甲醚(2,4,6-Trichloroanisole),CAS 编号 87-40-1,纯度>99%。

4.4 2,4,6-三氯苯甲醚标准储备液(1 000 $\mu\text{g/mL}$):准确称取三氯苯甲醚标准品 0.1 g(精确至 0.1 mg),用甲醇溶解并定容至 100 mL,混匀,保存期为 3 个月。

4.5 2,4,6-三氯苯甲醚标准中间液(1 $\mu\text{g/mL}$):准确移取三氯苯甲醚储备溶液 0.1 mL 于 100 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,混匀,现配现用。

4.6 2,4,6-三氯苯甲醚标准工作液(10 $\mu\text{g/mL}$):准确移取三氯苯甲醚中间溶液 0.1 mL 于 10 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,混匀,现配现用。

4.7 同位素内标:2,4,6-三氯苯甲醚内标(2,4,6-Trichloroanisole- D_5),纯度>95%。

4.8 2,4,6-三氯苯甲醚内标储备液(1 000 $\mu\text{g/mL}$):准确称取三氯苯甲醚内标 0.1 g(精确至 0.1 mg),用甲醇溶解并定容至 100 mL,混匀,保存期为 3 个月。

4.9 2,4,6-三氯苯甲醚内标中间液(1 $\mu\text{g/mL}$):准确移取三氯苯甲醚内标储备液 0.1 mL 于 100 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,混匀,现配现用。

4.10 2,4,6-三氯苯甲醚内标工作液(10 $\mu\text{g/mL}$):准确移取三氯苯甲醚内标中间液 0.1 mL 于 10 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,混匀,现配现用。

5 仪器和设备

- 5.1 气相色谱-质谱仪:配有电子轰击源(EI)。
- 5.2 吹扫捕集装置:可直接连接并启动色谱,并带有 5 mL 吹扫管。
- 5.3 捕集管:含有 1/3 Tenax、1/3 硅胶、1/3 活性炭混合吸附剂或其他等效吸附剂。
- 5.4 样品瓶:40 mL 玻璃瓶,具硅橡胶-聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。
- 5.5 天平:感量为 0.1 mg 和 10 mg。

6 试样的制备与保存

- 6.1 平静葡萄酒:样品混匀后装入清洁容器内作为试样,加封并标明标记,待测。
- 6.2 起泡葡萄酒:将 100 mL 样品在室温下,使用水平振荡器或超声波水浴脱气,直至无气泡逸出。加封并标明标记,待测。

7 分析步骤

7.1 提取

准确量取 5 mL 葡萄酒样品于 40 mL 玻璃样品瓶中,加入 1 g 氯化钠及 50 μ L 2,4,6-三氯苯甲醚内标工作液(4.10),混匀后,盖紧盖子供吹扫捕集/气相色谱-质谱仪测定。

7.2 测定

7.2.1 吹扫捕集参考条件

- a) 吹扫温度:40 $^{\circ}$ C;
- b) 吹扫流速:40 mL/min;
- c) 吹扫时间:10 min;
- d) 预脱附温度:180 $^{\circ}$ C;
- e) 脱附温度:200 $^{\circ}$ C;
- f) 脱附时间:5 min;
- g) 烘烤温度:220 $^{\circ}$ C;
- h) 烘烤时间:10 min。

7.2.2 气相色谱-质谱参考条件

- a) 色谱柱:HP-5MS 石英毛细管柱,长 30 m,内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μ m,或相当者;
- b) 柱温:初始温度 50 $^{\circ}$ C,保持 1 min,以 20 $^{\circ}$ C/min 升温至 150 $^{\circ}$ C,再以 30 $^{\circ}$ C/min 升温至 280 $^{\circ}$ C,保持 10 min;
- c) 进样口温度:220 $^{\circ}$ C;
- d) 载气:氦气,纯度 $\geq 99.999\%$;恒流模式;流速:1 mL/min;
- e) 进样量:5.0 mL;分流进样,分流比:10:1;
- f) 离子化模式:EI;
- g) 电离能量:70 eV;
- h) 气相色谱/质谱接口温度:280 $^{\circ}$ C;

i) 扫描模式:选择离子监测,见表 1。

表 1 三氯苯甲醚及其内标的监测离子和丰度比。

名称	监测离子(<i>m/z</i>)/amu	监测离子丰度比/%
2,4,6-三氯苯甲醚	195,197,210,167,97	100 : 95 : 75 : 70 : 40
2,4,6-三氯苯甲醚-d5	200	—
注:“_”表示定量离子。		

7.2.3 定量测定

依次测定标准系列工作液,绘制峰面积对标准溶液浓度的标准工作曲线,用标准曲线对样品进行定量,样品溶液中三氯苯甲醚的响应值均应在仪器测定的线性范围内。在上述色谱条件(7.2)下,2,4,6-三氯苯甲醚的参考保留时间约为 9.65 min。2,4,6-三氯苯甲醚标准物质总离子流图及质谱图参见附录 A 中图 A.1 和图 A.2。

7.2.4 定性测定

在上述色谱条件(7.2)下,如果样液和标准工作溶液的选择离子色谱图中,在相同保留时间有色谱峰出现,并且在扣除背景后的样品质量色谱图中,所选离子均出现且信噪比大于等于 3 : 1,所选择离子的丰度比与标准品对应离子的丰度比,其值在表 2 规定的允许范围内,则可判定为样品中存在对应的待测物。

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 %~50 %	>10 %~20 %	≤10 %
允许的相对偏差	±10 %	±15 %	±20 %	±50 %

7.3 空白试验

除不加试样外,均按上述操作步骤进行。

8 结果计算和表述

试样 2,4,6-三氯苯甲醚的含量利用数据处理系统按内标法计算或按式(1)计算,计算结果需扣除空白值。

$$X = \frac{c \times V_1}{V_2}$$

.....(1)

式中:

X —— 样品中待测组分残留量,单位为微克每升(μg/L);

c —— 标准曲线查得的 2,4,6-三氯苯甲醚的浓度,单位为微克每升(μg/L);

V₁ —— 试样定容体积,单位为毫升(mL);

V₂ —— 试样体积,单位为毫升(mL)。

SN/T 4675.13—2016

9 测定低限、回收率

9.1 测定低限

本方法中 2,4,6-三氯苯甲醚残留量的定量限:0.05 $\mu\text{g/L}$ 。

9.2 回收率

详见表 3。

表 3 添加浓度及回收率试验数据

添加基质	添加浓度/ ($\mu\text{g/L}$)	回收率范围/ %	变异系数/ %
红葡萄酒	0.05	73.4-91.0	8.59
	0.10	81.6-93.8	4.99
	0.50	75.6-88.4	5.79
白葡萄酒	0.05	77.4-88.8	4.91
	0.10	81.2-95.4	5.54
	0.50	73.4-94.4	9.58
气泡葡萄酒	0.05	73.4-86.6	5.80
	0.10	73.4-86.3	6.36
	0.50	71.0-89.4	9.04

附录 A
(资料性附录)

三氯苯甲醚标准品的气相色谱-质谱图

2,4,6-三氯苯甲醚及其同位素内标标准品的气相色谱-质谱总离子流图见图 A.1。

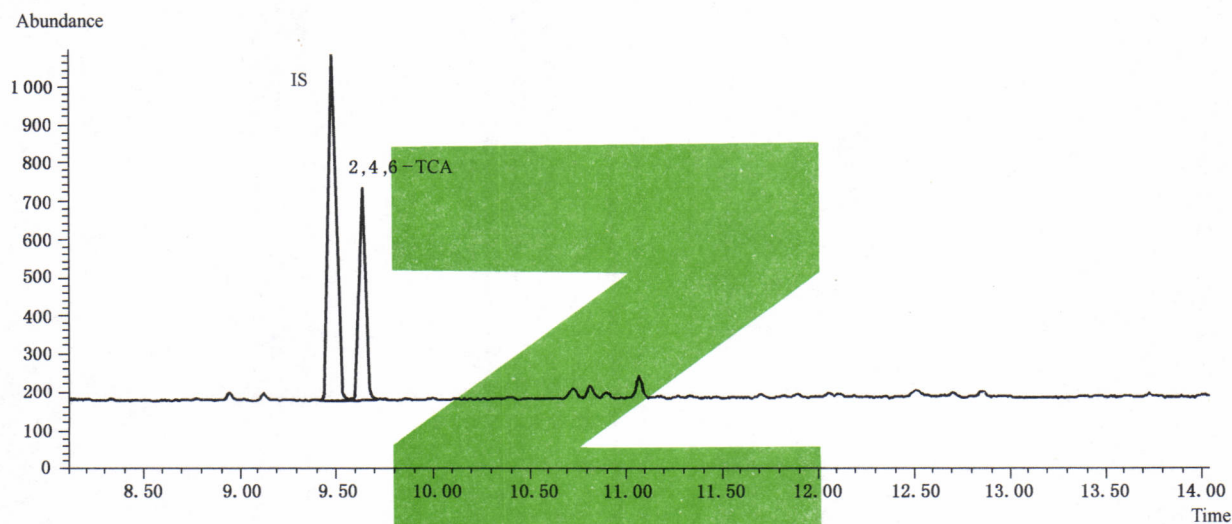


图 A.1 2,4,6-三氯苯甲醚及其同位素内标标准品的气相色谱-质谱总离子流图
(2,4,6-三氯苯甲醚-D₅ 的浓度为 0.1 μg/L, 2,4,6-三氯苯甲醚的浓度为 0.05 μg/L)

2,4,6-三氯苯甲醚全扫描质谱图见图 A.2。

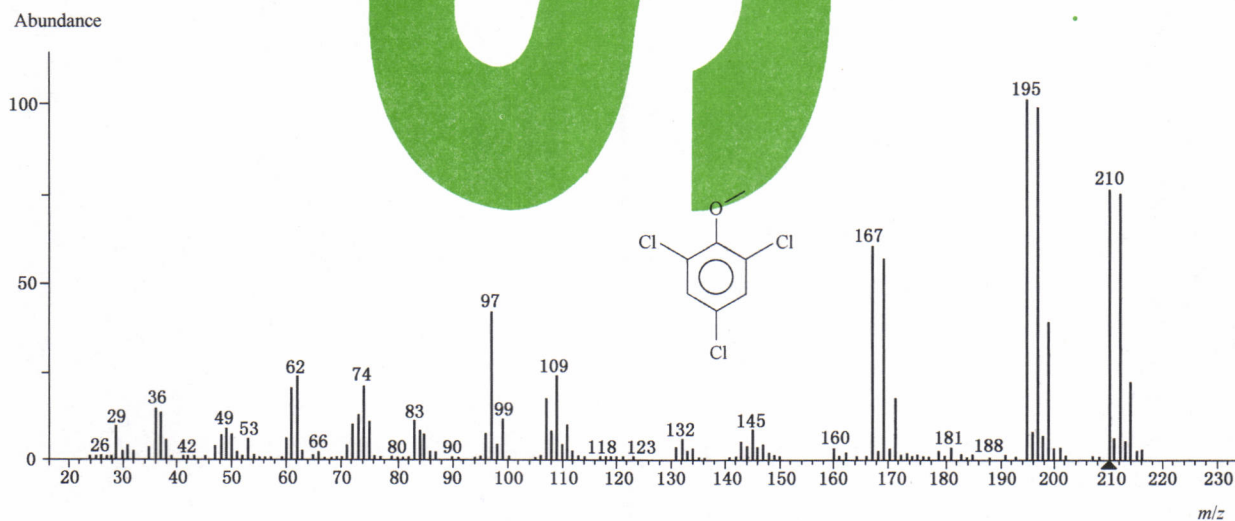


图 A.2 2,4,6-三氯苯甲醚全扫描质谱图

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
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
SN/T 4675.13—2016

*

中国标准出版社出版
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)
总编室:(010)68533533

网址 www.spc.net.cn

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 14 千字
2017 年 11 月第一版 2017 年 11 月第一次印刷
印数 1—500

*

书号: 155066 · 2-32422 定价 16.00 元



SN/T 4675.13-2016