

团体标准

T/ NAIA×××-××××

葡萄酒中挥发性醇类物质的测定 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法

Determination of volatile alcohols in wine

Headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass
spectrometry

(征求意见稿)

××××-××-××发布

××××-××-××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》的规定起草。

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：宁夏农产品质量标准与检测技术研究所、宁夏化学分析测试协会、西北农林科技大学。

本标准主要起草人：张静、葛谦、闫玥、李彩虹、吴燕、张小飞、牛艳、赵子丹、陈翔、张伟、赵丹青、马婷慧。

本文件为首次发布。

葡萄酒中挥发性醇类物质的测定

顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法

1 范围

本文件规定了葡萄酒中挥发性醇类物质的顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法的原理、试剂盒材料、仪器和设备、分析步骤、结果计算和精密度。

本文件适用于葡萄酒中对羟基肉桂酸类物质：三甲基硅醇、1-辛烯-3-醇、正庚醇、正辛醇、环庚醇、反式-2-辛烯-1-醇、正癸醇、月桂醇、里哪醇的测定。

本标准方法的检出限分别为：三甲基硅醇 0.001mg/L、1-辛烯-3-醇 0.1mg/L、正庚醇 0.01mg/L、正辛醇 0.002mg/L、环庚醇 0.01mg/L、反式-2-辛烯-1-醇 0.1mg/L、正癸醇 0.005mg/L、月桂醇 0.001mg/L、里哪醇 0.01mg/L。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用本文件；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 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法。

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

采用顶空固相微萃取法提取葡萄酒中九种挥发性醇类物质，经色谱柱分离后，采用气相色谱-质谱联用仪检测，使用内标法校正、外标法定量测定各醇类组分的含量。

5 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为优级纯，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 氯化钠。

5.2 溶液配制

5.2.1 乙醇溶液（60%，体积分数）：量取 60 mL 乙醇（5.1.1），用水定容至 100 mL，混匀。

5.2.2 乙醇溶液（12%，体积分数）：量取 12 mL 乙醇（5.1.1），用水定容至 100 mL，混匀。

5.2.3 乙醇溶液（10%，体积分数）：量取 10 mL 乙醇（5.1.1），用水定容至 100 mL，混匀。

5.3 标准品

三甲基硅醇（Trimethylsilanol, CAS 号：1066-40-6, 纯度 \geq 99.5%）、1-辛烯-3-醇（1-Octen-3-ol, CAS 号：3391-86-4, 纯度 \geq 98%）、正庚醇（1-Heptanol, CAS 号：111-70-6, 纯度 \geq 99.5%）、正辛醇（1-Octanol, CAS 号：111-87-5, 纯度 \geq 99.6%）、环庚醇（Cycloheptanol, CAS 号：502-41-0, 纯度 \geq 97%）、反式-2-辛烯-1-醇（Trans-2-octene-1-ol, CAS 号：18409-17-1, 纯度 \geq 99.2%）、正癸醇（Decanol, CAS 号：112-30-1, 纯度 \geq 99.8%）、月桂醇（Laurinol, CAS 号：112-53-8, 纯度 \geq 98.3%）、里哪醇标准物质（Linalol, CAS 号：4602-84-0, 纯度 \geq 94.2%）。

5.4 标准溶液配制

5.4.1 4-甲基-1-戊醇（CAS 号：626-89-1）内标储备液（60 μ L/L）：准确量取 60.0 μ L 4-甲基-1-戊醇至 10 mL 容量瓶中，用乙醇溶液（5.2.1）定容至 10 mL，混匀。0 $^{\circ}$ C~4 $^{\circ}$ C 密封保存，1 个月内使用。

5.4.2 标准储备溶液（1000mg/L）：分别称取适量三甲基硅醇、1-辛烯-3-醇、正庚醇、正辛醇、环庚醇、反式-2-辛烯-1-醇、正癸醇、月桂醇、里哪醇于 100 mL 容量瓶中，用乙醇溶液（5.2.1）定容混匀，避光于 0 $^{\circ}$ C~4 $^{\circ}$ C 保存，1 个月内使用。

5.4.3 混合标准储备溶液（10.0 mg/L）：分别准确称取各醇类物质的标准储备溶液（5.4.2）0.1 mL 于 10 mL 容量瓶中，用乙醇溶液（5.2.3）定容混匀，避光于 0 $^{\circ}$ C~4 $^{\circ}$ C 保存，1 个月内使用。

6 仪器和设备

- 6.1 气相色谱-质谱联用仪。
- 6.2 分析天平：感量为 0.1mg 和 0.01g。
- 6.3 磁力搅拌器（配备加热控温装置）。
- 6.4 顶空固相微萃取及进样设备。

7 分析步骤

7.1 气相色谱-质谱参考条件

- 7.1.1 色谱柱：DB-WAX-UI（60.0m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m）毛细管柱。
- 7.1.2 色谱柱升温程序：初始温度为 40 $^{\circ}$ C，保持 1 min；以 3 $^{\circ}$ C/min 升至 130 $^{\circ}$ C 后，再以 4 $^{\circ}$ C /min 升至 250 $^{\circ}$ C，保持 8 min。
- 7.1.3 载气：氦气，纯度 \geq 99.999%，1.0 mL /min。
- 7.1.4 进样口温度：250 $^{\circ}$ C。
- 7.1.5 进样量：1.0 μ L。
- 7.1.6 进样方式：不分流进样。
- 7.1.7 电子轰击源：70 eV。
- 7.1.8 离子源温度：200 $^{\circ}$ C。
- 7.1.9 GC-MS 接口温度：250 $^{\circ}$ C。
- 7.1.10 选择离子监测：每种挥发性醇类物质分别选择一个定量离子，2~3 个定性离子。每种挥发性醇类物质的保留时间、定量离子、定性离子参见附录。

7.2 顶空固相微萃取参考条件

7.2.1 萃取探针：50 /30 μm DVB /CAR/PDMS。

7.2.2 平衡温度：40℃。

7.2.3 平衡时间：15 min。

7.2.4 搅拌频率：500 r/min。

7.2.5 萃取时间：25 min。

7.3 校正因子（f 值）的测定

准确吸取挥发性醇类混合标准储备液（5.4.3） 0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.30 mL、0.40 mL 于 5 个 100 mL 容量瓶中，用同一葡萄酒样品定容至刻度，混匀。分别吸取上述制备的 5 个样品各 5.0 mL，于 5 个 20 mL 顶空进样瓶中，加入 1.50 g 氯化钠和 0.04 mL 4-甲基-1-戊醇内标储备液（5.4.1），压紧瓶盖，混匀。按照气相色谱-质谱参考条件（7.1）及顶空固相微萃取参考条件（7.2）测定，记录各醇类组分的峰面积按照公式（1）和公式（2）计算各醇类组分的校正因子 f。

$$A'_3 = \frac{A_1}{A_2} \times A_3 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

A'_3 ——加标品中各醇类组分校正后的峰面积；

A_1 ——未加标样品中 4-甲基-1-戊醇内标峰面积；

A_2 ——加标样品中 4-甲基-1-戊醇内标峰面积；

A_3 ——加标样品中各醇类组分峰面积。

$$f = \frac{A_1}{A'_3 - A_4} \times \frac{c_2}{c_1} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

f ——各醇类组分的校正因子；

A_1 ——未加标样品中 4-甲基-1-戊醇内标峰面积；

A'_3 ——加标样品中各醇类组分校正后的峰面积；

A_4 ——未加标样品中各醇类组分峰面积；

c_2 ——样品中加入的各醇类组分标准溶液的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

c_1 ——样品中加入的 4-甲基-1-戊醇内标浓度，单位为毫克每升（mg/L）。

7.4 样品前处理

准确吸取 5.00 mL 样品 20 mL 顶空进样瓶中，加入 1.50 g 氯化钠和 0.04 mL 4-甲基-1-戊醇内标储备液（5.4.1），压紧瓶盖后，混匀。

8 结果计算

样品中各醇类组分的含量按式（3）计算：

$$X = c_1 \times \frac{A_5}{A_6} \times \bar{f} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

X ——样品中各醇类组分的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

c_1 ——样品中加入的 4-甲基-1-戊醇内标浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

A5 ——样品中各醇类组分的峰面积；

A6 ——样品中 4-甲基-1-戊醇内标的峰面；

\bar{f} ——各醇类组分校正因子的算术平均值；

以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，结果保留两位有效数字。

9 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不应超过算术平均值的 10%。

附录 A
(资料性附录)

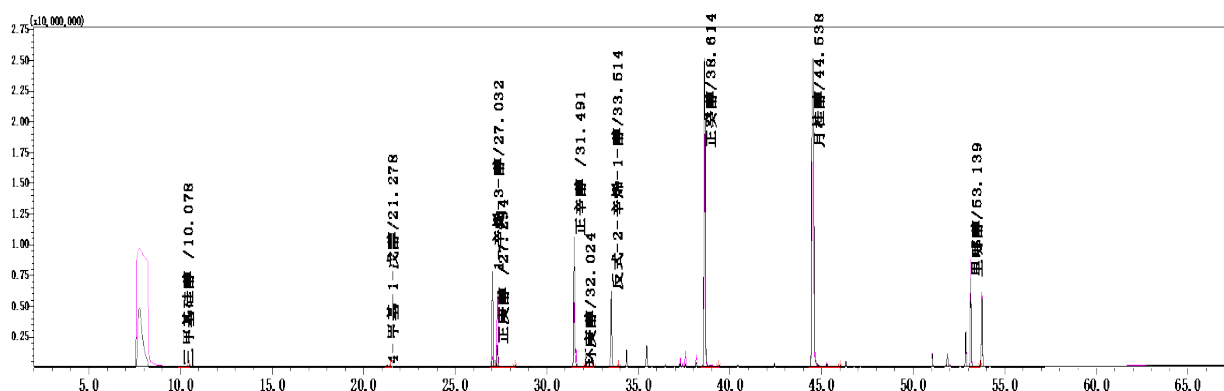


图 A.1 10 种醇(含内标)标准物质色谱图

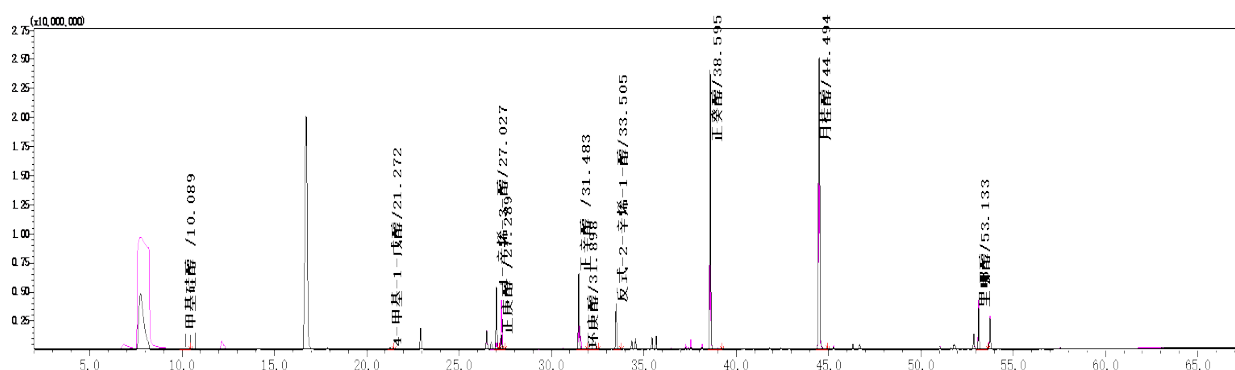


图 A.2 葡萄酒样品中 10 种醇(含内标)色谱图

表 A.1 9 种挥发性醇类物质的保留时间、定量离子、定性离子

序号	中文名称	英文名称	保留时间	离子对信息
1	三甲基硅醇	Trimethylsilanol	10.078	75, 45, 61
2	1-辛烯-3-醇	1-Octen-3-ol	27.032	57, 43, 72
3	正庚醇	1-Heptanol	27.294	70, 41, 83
4	正辛醇	1-Octanol	31.491	56, 69, 41
5	环庚醇	Cycloheptanol	32.024	57, 81, 41
6	反式-2-辛烯-1-醇	Trans-2-octene-1-ol	33.514	57, 41, 55
7	正癸醇	Decanol	38.614	70, 55, 83
8	月桂醇	1-Dodecanol	44.538	69, 55, 83
9	里哪醇	Linalol	53.139	69, 81, 41