

T B

团体标准

T/ NAIA×××-××××

葡萄酒中 1, 2-丙二醇和 2, 3-丁二醇的测定
-气相色谱质谱法

2022-××-××发布

2022-××-××实施

宁夏化学分析测试协会 发布

前 言

本标准按照 GB/T1.1-2020 给出的规则起草。

本标准的起草单位：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））、宁夏回族自治区农产品质量安全检测中心、宁夏农产品质量标准与检测技术研究所、宁夏化学分析测试学会。

本标准主要起草人：高琳、马桂娟、张瑶、王紫昕、汤丽华、刘继辉、龚慧、吴明、吕毅、常立群、葛谦、张小飞。

葡萄酒中 1, 2-丙二醇和 2, 3-丁二醇的测定-气相色谱质谱法

1 范围

本标准规定了葡萄酒中 1, 2-丙二醇和 2, 3-丁二醇含量的气相色谱质谱法的测定方法。

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 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

样品经石墨化碳黑柱净化后，采用乙醇稀释，气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)测定，内标法定量。

5 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，水为 GB/T 6682 规定的二级水。

5.1 试剂和材料

5.1.1 无水乙醇(C_2H_6O)：色谱纯。

5.1.2 石墨化碳黑柱：500mg/3mL。

5.2 标准品

1, 2-丙二醇，纯度>99%(CAS No:57-55-6)；2, 3-丁二醇，纯度>99%(CAS No:513-85-9)，(R、R)和(R、S)异构体的混合物；1,3-丁二醇，纯度>99%，无水（或用硫酸钠脱水 24 小时）(CAS No: 107-88-0)，作为检测内标物。

5.3 标准溶液配制

5.3.1 标准储备液配制

分别称取适量上述标准品（精确至 0.0001g）用乙醇定容至 10mL，得到浓度 1000mg/L 的标准储备溶液。

5.3.2 标准中间液配制

各吸取 1, 2-丙二醇、2, 3-丁二醇储备液 2mL 定容至 10mL 容量瓶，得到浓度为 200mg/L 的混合标准液。吸取 1mL 内标储备液用乙醇定容至 10mL，得到浓度为 100mg/L 的内标使用液。

5.3.3 标准工作溶液配制

准确吸取混合标准中间溶液（5.3.2）(200mg/L)，用无水乙醇（5.1.1）逐级稀释，配制

成浓度为 1.0mg/L、5.0mg/L、10.0mg/L、20.0mg/L、50.0mg/L 的标准系列溶液,取以上浓度标准曲线工作液各 1mL 加 40 μ L 的内标使用液,混匀上机测定。(内标浓度为 4mg/L)。

6 仪器和设备

- 6.1 气相色谱-质谱联用仪。
- 6.2 分析天平:精度 0.1mg。
- 6.3 涡旋振荡器。
- 6.4 固相萃取(SPE)装置。

7 分析步骤

7.1 试样制备

将所取原始样品1kg在瓷混样桶内充分混匀,将混匀样品置于洁净容器内密封,作为试样。

7.2 试样处理

石墨化碳黑柱(5.1.2)使用前用 1mL 水活化。准确量取 1mL 葡萄酒试样加至活化后的石墨化碳黑柱上,立即接收,待样液全部流出柱子后,用 3.0mL 水洗脱,速度均控制在 2 d/s~3d/s,收集全部洗脱液,定容至 5mL,混匀。准确吸取上述洗脱液 1.0mL 于 10mL 容量瓶,用无水乙醇(5.1.1)定容至刻度,混匀,取 1mL 定容液加 40 μ L 的内标使用液,混匀上机测定。(内标浓度为 4mg/L)。

7.3 空白试验

除不加试样外,均按 7.2 测定步骤进行。

7.4 仪器参考条件

7.4.1 气相色谱参考条件

- a) 色谱柱:DB-WAX UI 柱,柱长:60m,内径:0.25mm,膜厚:0.25 μ m,或性能相当者。
- b) 进样口温度:230 $^{\circ}$ C。
- c) 程序升温:初始柱温 80 $^{\circ}$ C,保持 1min;以 5 $^{\circ}$ C/min 升温至 170 $^{\circ}$ C,保持 8min;再以 18 $^{\circ}$ C/min 升温至 220 $^{\circ}$ C,保持 2min。
- d) 载气:高纯氦(纯度>99.999%),流速:1.0mL/min。
- e) 进样方式:分流进样,分流比 10:1。
- f) 进样量:1 μ L。

7.4.2 质谱参考条件

- a) 电离方式:电子轰击电离源(EI);
- b) 传输线温度:240 $^{\circ}$ C;
- c) 离子源温度:230 $^{\circ}$ C;
- d) 监测方式:选择离子扫描(SIM)。
- e) 溶剂延迟:13min。
- f) 扫描方式:采用选择离子监测扫描模式(SIM),1,2-丙二醇选择离子, $m/z=31$, $m/z=45$, $m/z=61$, 定量离子 $m/z=45$ 。2,3-丁二醇选择离子 $m/z=29$, $m/z=45$, $m/z=57$, 定量离子 $m/z=45$ 。1,3-丁二醇选择离子 $m/z=29$, $m/z=45$, $m/z=72$, 定量离子 $m/z=45$ 。

7.5 标准曲线的制作

将配制好的混合标准溶液上机分析后,以混合标准溶液各物质与内标物浓度比为横坐标,1,2-丙二醇、2,3-丁二醇混合标准溶液各峰面积与内标物峰面积比为纵坐标绘制标准曲线。

7.6 试样溶液的测定

将试样上机分析后,测得 1,2-丙二醇、2,3-丁二醇其峰面积与内标物峰面积比,根据相应标准曲线,计算出试样中 1,2-丙二醇、2,3-丁二醇的含量。

7.7 定性确认

在 7.4 仪器条件下,试样待测液和 1,2-丙二醇、2,3-丁二醇标准品的目标化合物在相同保留时间处($\pm 0.5\%$)出现,并且对应质谱碎片离子的质荷比与标准品的质谱图一致,其丰度比与标准品相比应符合表 1,可定性目标化合物。1,2-丙二醇、2,3-丁二醇的总离子流色谱图见附录 A。

表 1 定性测定时相对离子丰度最大允许偏差

相对丰度(基峰)	>50%	20%~50%(含)	10%~20%(含)	<10%
允许的相对偏差	$\pm 10\%$	$\pm 15\%$	$\pm 20\%$	$\pm 50\%$

8 分析结果的表述

试样中 2,3-丁二醇或 1,2-丙二醇的含量按以下公式计算:

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

式中:

X ——试样中 2,3-丁二醇或 1,2-丙二醇的含量,单位: mg/L

C ——从标准曲线求得试样中 2,3-丁二醇或 1,2-丙二醇的含量,单位: mg/L

C_0 ——从标准曲线求空白中 2,3-丁二醇或 1,2-丙二醇的含量,单位: mg/L

V ——样品定容体积,单位: mL, $v=50$

m ——取样量,单位: mL

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得超过算术平均值的 10%。

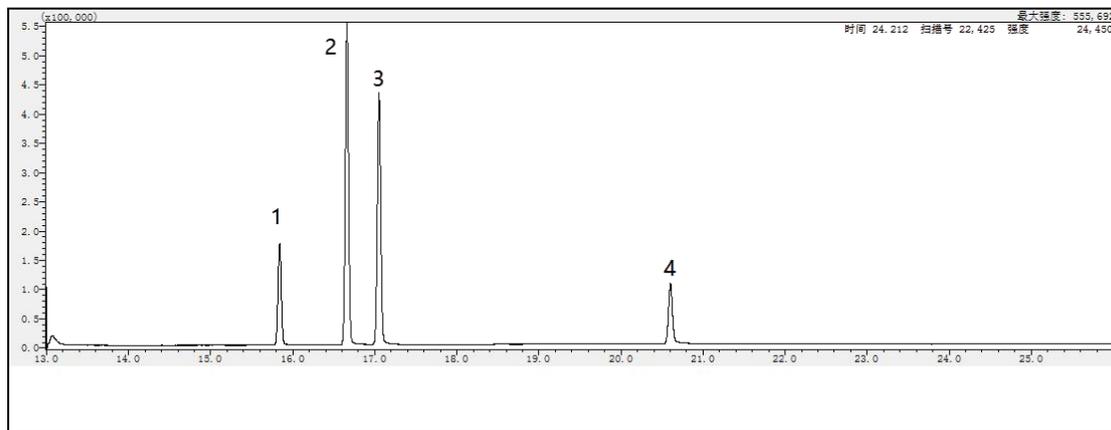
10 检出限

当取样量为 1mL 时,2,3-丁二醇的检出限为 0.95mg/L;1,2-丙二醇的检出限为 0.80mg/L。

附录 A
(资料性附录)

1, 2-丙二醇、2, 3-丁二醇、1, 3-丁二醇标准溶液总离子流色谱图

1, 2-丙二醇、2, 3-丁二醇、1, 3-丁二醇标准溶液的总离子流色谱图见图 A. 1。



标引序号说明:

1——2, 3-丁二醇-1;

2——2, 3-丁二醇-2;

3——1, 2-丙二醇;

4——1, 3-丁二醇。

图 A. 1 1, 2-丙二醇、2, 3-丁二醇、1, 3-丁二醇标准溶液的总离子流色谱图