

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4675.7—2016

出口葡萄酒中乙醛的测定 气相色谱-质谱法

Determination of acetaldehyde in wine for export—
Gas-chromatography mass spectrometry 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《出口葡萄酒质量安全分析方法》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 出口葡萄酒中乙醇稳定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 2,4,6-三氯苯甲醚残留量的测定 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 连续流动分析仪法；
- 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 7 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本部分由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本部分起草单位：中华人民共和国广东出入境检验检疫局。

本部分主要起草人：谢力、韦晓群、曾广丰、陈毓芳、陈敬佳、金梦、李双、何吉子、余芝圻、李志勇、刘青。

出口葡萄酒中乙醛的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

SN/T 4675 的本部分规定了葡萄酒中乙醛含量的测定。

本部分适用于葡萄酒中乙醛含量的测定。

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

试样中的乙醛经 2,4-二硝基苯肼衍生后,用环己烷提取乙醛 2,4-二硝基苯腙(CAS 号 1019-57-4),用气相色谱-质谱法测定,外标法定量。

4 试剂和材料

除另有说明外,所用试剂均为分析纯,水采用 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 氢氧化钠(NaOH)。

4.2 2,4-二硝基苯肼($C_6H_6N_4O_4$,简称 DNPH,CAS 号 119-26-6),纯度 $\geq 99\%$ 。

4.3 浓盐酸(HCl)(37.2% HCl 水溶液)。

4.4 浓硫酸(H_2SO_4)。

4.5 无水乙醇(C_2H_6O),色谱纯。

4.6 乙腈(C_2H_3N),色谱纯。

4.7 环己烷(C_6H_{12}),色谱纯。

4.8 5 g/L 的 2,4-二硝基苯肼溶液:准确量取 0.5 g(精确到 0.001 g)2,4-二硝基苯肼(4.2),加入 30 mL 盐酸(4.3)和 30 mL 乙腈(4.6)溶解,然后转移到 100 mL 容量瓶中,用乙腈定容至刻度线。此溶液现配现用。

4.9 12%的乙醇溶液:量取 12 mL 无水乙醇(4.5)于 100 mL 容量瓶中,用水定容至刻度线。

4.10 4 mol/L 的氢氧化钠溶液:准确称取 8 g 氢氧化钠(4.1)(精确到 0.001 g)于烧杯中,加入 40 mL 水溶解,转移到 50 mL 容量瓶中,用水定容至刻度线。

4.11 25%的硫酸溶液:准确量取 12.5 mL 浓硫酸(4.4)于已有 35 mL 水的烧杯中,冷却后转移至 50 mL 容量瓶中,用水定容至刻度线。

4.12 乙醛标准储备液:1 000 mg/L 乙醛标准品。该溶液应在 0℃~4℃冰箱中保存。

4.13 100 mg/L 的乙醛标准中间溶液:在 10 mL 容量瓶中加入 5 mL 12%的乙醇溶液(4.9),然后准确量取 1.0 mL 乙醛标准储备液(4.12),用 12%的乙醇溶液(4.9)定容至刻度线。该溶液应在 0℃~4℃

冰箱中保存。

4.14 乙醛标准工作溶液:分别准确量取 0.02 mL、0.1 mL、0.2 mL、1 mL、4 mL、10 mL 标准中间溶液(4.13)转移至 10 mL 容量瓶中,12%的乙醇溶液(4.9)定容至刻度线,分别值得浓度为 0.2 mg/L、1 mg/L、2 mg/L、10 mg/L、40 mg/L、100 mg/L 的乙醛标准工作液。该溶液应在 0℃~4℃冰箱中保存。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱仪:配有 EI 源。

5.2 涡旋混合器。

5.3 离心机。

5.4 分析天平:感量为 0.001 g。

5.5 滤膜,0.22 μm,有机系。

6 测定步骤

6.1 衍生化及提取

用移液管准确量取 0.50 mL 样品(起泡酒需预先脱气。将 100 mL 试样倒入带排气塞的瓶中,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)于 15 mL 离心管中,加入 0.20 mL 4 mol/L 的氢氧化钠溶液(4.10),室温下静置 20 min。然后加入 0.2 mL 25%的硫酸溶液(4.11)和 0.5 mL 5 g/L 的 2,4-二硝基苯肼溶液(4.8),室温避光衍生 6 h。衍生结束后,加入 5 mL 环己烷(4.7),涡旋提取 2 min,4 500 r/min 离心 5 min。下层溶液用 5 mL 环己烷(4.7)重复提取 1 次。合并 2 次提取液定容至 10 mL,过 0.22 μm 滤膜于进样瓶中,供上机分析。

6.2 乙醛 2,4-二硝基苯肼标准工作溶液的制备

分别量取 0.50 mL 标准工作液(4.14)于 15 mL 离心管中,然后加入 0.5 mL 5 g/L 的 2,4-二硝基苯肼溶液(4.8),室温避光衍生 6 h。衍生结束后,加入 5 mL 环己烷(4.7),涡旋提取 2 min,4 500 r/min 离心 5 min。下层溶液用 5 mL 环己烷(4.7)重复提取 1 次。合并 2 次提取液定容至 10 mL,过 0.22 μm 滤膜于进样瓶中,供上机分析。

6.3 空白试验

用 0.5 mL 12%的乙醇水溶液(4.9)代替样品,按 6.1 处理。

6.4 测定

6.4.1 气相色谱参考条件

- 色谱柱:DB-5ms 30.0 m×0.25 mm×0.25 μm 毛细管柱或性能类似的分析柱。
- 程序升温:初始温度 130℃,保持 1 min,10℃/min 升至 280℃,保持 3 min。
- 进样口温度:280℃。
- 接口温度:280℃。
- 载气:He(纯度>99.999%),1.2 mL/min 恒流。
- 进样量:1 μL。
- 进样方式:不分流进样。

6.4.2 质谱参考条件

- a) 离子源温度:230 ℃。
- b) 四极杆温度:150 ℃。
- c) 电离方式:EI。
- d) 溶剂延迟:8 min。
- e) 质谱扫描方式:选择离子采集模式(SIM)。
- f) 选择监测离子(SIM):定量离子 m/z 224,定性离子 m/z 79、122、152。
- g) 保留时间,第一个乙醛衍生物(即乙醛 2,4-二硝基苯腙)的保留时间为 11.386 min±0.2 min,第二个乙醛衍生物(即乙醛 2,4-二硝基苯腙)的保留时间为 11.626 min±0.2 min。标准溶液色谱图参见附录 A。

6.4.3 标准曲线的绘制

按照 6.4.1 和 6.4.2 所列测定条件,对乙醛 2,4-二硝基苯腙标准工作溶液(6.2)依次进样测定。以乙醛标准工作溶液(4.14)中乙醛浓度为横坐标,单位以“mg/L”表示,以对应乙醛 2,4-二硝基苯腙异构体的双峰总面积为纵坐标,分别绘制标准工作曲线,得到线性方程。

按式(1)计算回归参数:

$$y = a \times x + b \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- y —— 乙醛 2,4-二硝基苯腙标准工作溶液(6.2)中乙醛 2,4-二硝基苯腙异构体的峰面积;
- a —— 回归曲线的斜率;
- x —— 乙醛标准工作溶液(4.14)中乙醛的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- b —— 回归曲线的截距。

6.5 定性

分别量取乙醛标准工作溶液(4.14)及样品溶液按 6.1 操作后,等体积注入气相色谱-质谱仪中,按 6.4 中的条件进行分析。进行样品测定时,如果检出的色谱峰保留时间与标准品的保留时间相一致,并且所选择的离子丰度与标准品对应的离子丰度效果比,偏差在表 1 允许范围内,则可判断样品中含有乙醛。

表 1 使用气相色谱-质谱定性时相对离子丰度最大允许偏差

相对丰度/%	≥50	>20~50	>10~20	≤10
GC/MS 定性时相对离子丰度 最大允许偏差	±10	±15	±20	±50

6.6 定量

分别量取乙醛标准工作溶液(4.14)及样品溶液按 6.1 操作后,等体积注入气相色谱-质谱仪中,按 6.4 中的条件进行分析。如果样品检出的色谱峰的保留时间和标准品的保留时间一致、双峰比例一致,符合 6.5 定性要求,并且色谱峰的强度落在标准品的线性范围内时,可以使用外标法进行定量测定。

7 结果计算和表述

7.1 试样中乙醛含量由色谱数据处理软件或按式(2)计算获得,并保留三位有效数字:

$$X = \frac{c \times V_1}{V_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X ——试样中乙醛的含量,单位为毫克每升(mg/L);

c ——从标准工作曲线得到的被测组分溶液的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——样液溶液定容体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——最终定容体积试样溶液所代表试样的质量,单位为毫升(mL)。

7.2 结果需扣除空白值。

8 方法的检出限和定量限

8.1 仪器的检出限

采用本方法对红葡萄酒、白葡萄酒和起泡葡萄酒中乙醛含量进行测定,其检出限为 0.05 mg/L。

8.2 方法的定量限

采用本方法对红葡萄酒、白葡萄酒和起泡葡萄酒中乙醛含量进行测定,其定量限为 0.2 mg/L。

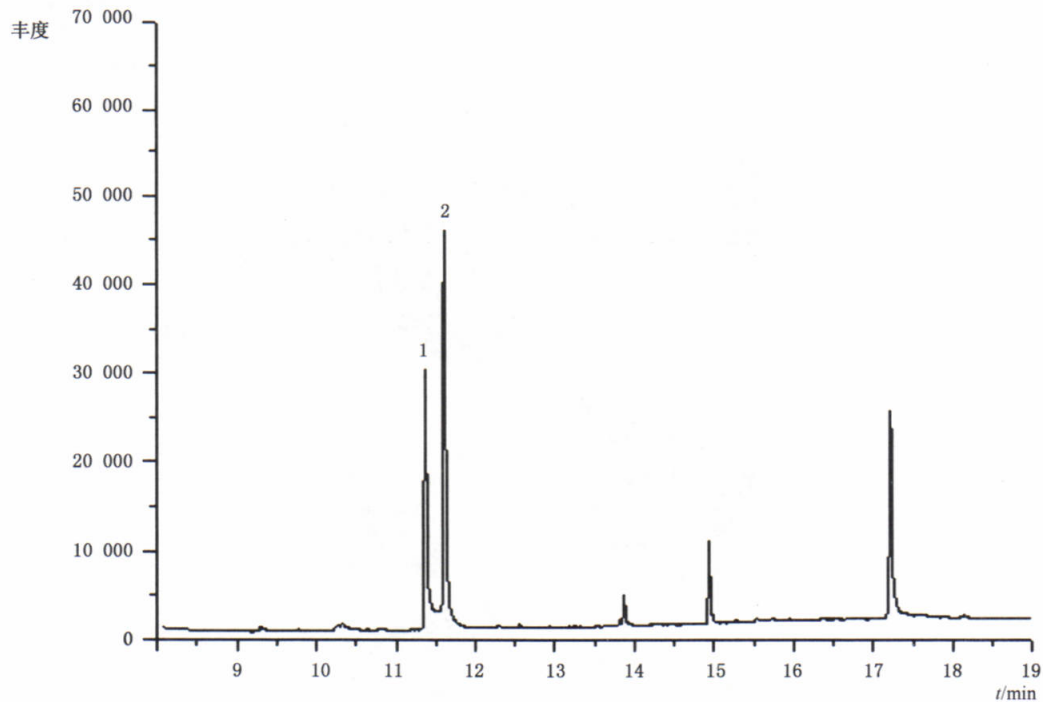
9 精密度

以两次平行测定结果的算术平均值作为测定结果,两次平行测定结果的绝对值不得超过其算术平均值的 11 %

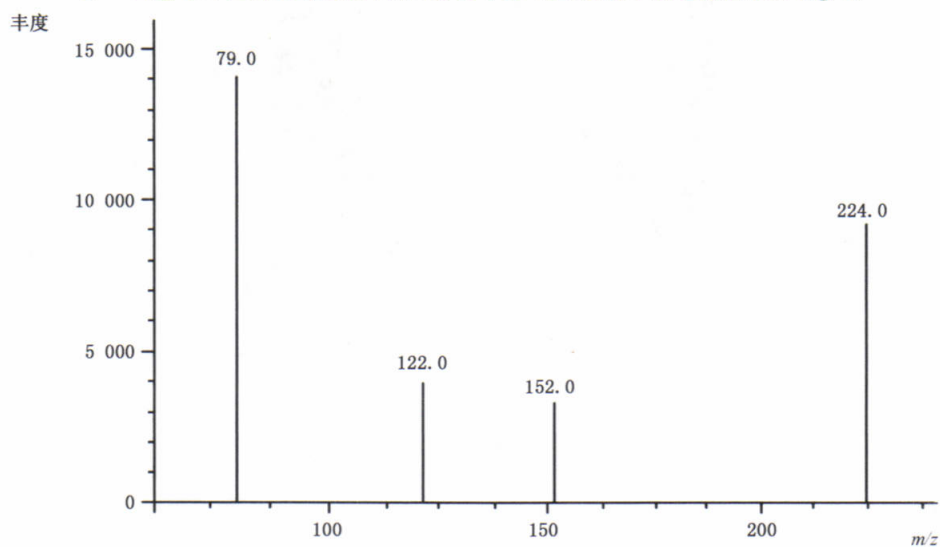
附录 A
(资料性附录)

总离子流色谱图以及乙醛 2,4-二硝基苯胺异构体选择离子质谱图

总离子流色谱图以及乙醛 2,4-二硝基苯胺异构体选择离子质谱图见图 A.1。

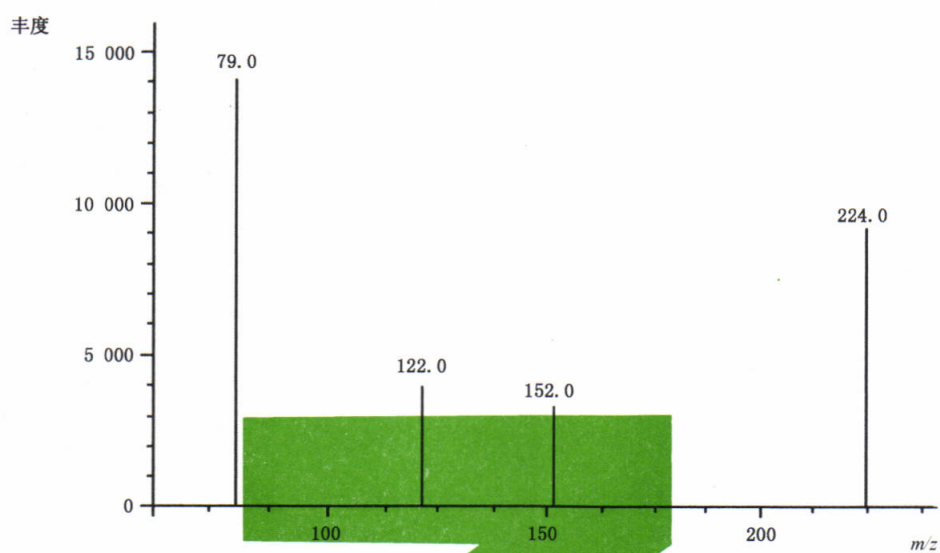


a) 乙醛 2,4-二硝基苯胺异构体(谱图中峰 1、2)总离子流色谱图(5.0 mg/L)



b) 保留时间为 11.386 min 的 ± 0.2 min 乙醛 2,4-二硝基苯胺异构体(谱图中峰 1)

图 A.1 总离子流色谱图以及乙醛 2,4-二硝基苯胺异构体选择离子质谱图



c) 保留时间为 11.626 min 的 ± 0.2 min 乙醛 2,4-二硝基苯胺异构体[(谱图中峰 2)]

图 A.1 (续)

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
出口葡萄酒中乙醛的测定
气相色谱-质谱法
SN/T 4675.7—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 16 千字
2017年12月第一版 2017年12月第一次印刷
印数 1—500

*

书号: 155066 · 2-32265 定价 16.00 元



SN/T 4675.7—2016