

DB34

安 徽 省 地 方 标 准

DB 34/T 2744—2016

基酒中挥发性酚类化合物的测定 气相色谱-质谱联用法

Determination of volatile phenolic compounds in base liquor of Chinese spirits by
gas chromatography-mass spectrometry

<http://bzxx.ahbz.org.cn>

仅供学习交流使用，请勿传播或其他用途

2016 - 12 - 30 发布

2017 - 01 - 30 实施

安徽省质量技术监督局 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

本标准由安徽省浓香型白酒标准化技术委员会提出并归口。

本标准起草单位：安徽瑞思威尔科技有限公司、安徽古井贡酒股份有限公司。

本标准起草人：高江婧、张大军、李安军、胡帮超、景成魁、刘国英、何宏魁、汤有宏、姜利、侯素丽、周庆伍、杨恩贺。



<http://bzxx.ahbz.org.cn>

仅供学习交流使用，请勿传播或其他用途

基酒中挥发性酚类化合物的测定 气相色谱-质谱联用法

1 范围

本标准规定了基酒中挥发性酚类化合物含量的气相色谱-质谱联用（GC-MS）测定方法。

本标准适用于基酒中挥发性酚类物质（12 种，参见附录A）含量的测定。

2 原理

酒样经处理后，采用顶空固相微萃取方式进行吸附萃取，经气相色谱分离，采用特征选择离子监测扫描模式（SIM），以保留时间和碎片的丰度比定性，内标法定量。

3 试剂

3.1 除另有说明外，本标准所用水均为无酚水，试剂均为色谱纯。

3.2 无酚水：于水中加入氢氧化钠至 pH 值为 12 以上，进行蒸馏。在碱性溶液中，酚形成酚钠不被蒸出。

3.3 无水乙醇。

3.4 12 种挥发性酚类物质标准品：苯酚、4-甲基苯酚、3-甲基苯酚、4-乙基苯酚、3-乙基苯酚、愈创木酚、4-甲基愈创木酚、4-乙基愈创木酚、4-丙基愈创木酚、4-乙基愈创木酚、2,4-二叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基苯酚。纯度参见附录 B。

3.5 单标储备液：称取上述各种挥发性酚类物质标准品（精确至 0.1 mg），分别用无水乙醇配制成 2 g/L 的单标储备液。于 4℃ 冰箱中避光保存，有效期为 180 d。

3.6 混合标准储备液：吸取酚类物质单标储备液各 1 mL，采用无水乙醇定容至 100 mL 棕色容量瓶。则混标液中各酚类物质含量为 20 mg/L。于 4℃ 冰箱中避光保存，有效期为 90 d。

3.7 标准使用液：将混合标准储备液用水和乙醇稀释至酒精度为 10% vol、浓度为 20 μg/L、40 μg/L、80 μg/L、200 μg/L、400 μg/L 的标准系列溶液待用。

3.8 酚类物质内标物标准品：2,6-二甲基苯酚，纯度参见附录 B。

3.9 内标物标准使用液：标准品用无水乙醇稀释定容，配制成 80 mg/L 的储备液，于 4℃ 冰箱中保存，有效期为 90 d。

4 仪器

4.1 气相色谱质谱联用仪（GC-MS）：配置 EI 源。

4.2 带固相微萃取功能模块的自动样品前处理平台，或手动固相微萃取装置：配聚丙烯酸酯（PA）萃取头。

4.3 20 mL 顶空瓶。

4.4 分析天平：感量 0.1 mg、0.01 g。

5 分析步骤

5.1 样品前处理

将基酒的酒精度稀释至 10%vol，吸取 8 mL 处理后的酒样于 20 mL 顶空瓶中，加入 10 μ L 内标物标准使用液（使样品中内标浓度为 100 μ g/L），立即密闭顶空瓶，轻轻摇匀。

加标后的样品于 50℃恒温预热 5 min 后，将热解析后的 PA 萃取头插入 20 mL 顶空瓶中，于 50℃恒温萃取 40 min，然后将萃取头插入气相色谱进样口热解析 5 min。

5.2 空白试验

取 8 mL 用无酚水配制的 10%vol乙醇溶液于 20 mL 顶空瓶中，后续操作步骤同 5.1。

5.3 仪器参考条件

5.3.1 色谱条件

5.3.1.1 色谱柱：聚乙二醇毛细管柱[60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m]或性能相当的色谱柱；

5.3.1.2 进样口温度：250℃；

5.3.1.3 程序升温：初始柱温 40℃，保持 2 min，以 6℃/min 升至 190℃，保持 2 min，以 6℃/min 升至 230℃，保持 15 min；

5.3.1.4 载气：氦气（纯度 $\geq$ 99.999%），流速 1.6 mL/min；

5.3.1.5 进样方式：不分流进样。

5.3.2 质谱条件

5.3.2.1 色谱与质谱接口温度：230℃；

5.3.2.2 质谱检测器温度：230℃；

5.3.2.3 电离方式：电子轰击源（EI）；

5.3.2.4 监测方式：选择性离子扫描模式（SIM），监测离子参见附录 D；

5.3.2.5 电离能量：70 eV；

5.3.2.6 溶剂延迟：20 min。

5.4 定性确证

在 5.3 和 5.4 仪器条件下，试样待测液和标准品的选择离子色谱峰在相同保留时间处（ $\pm$ 0.5%）出现，并且对应质谱碎片离子的质荷比与标准品一致，其丰度比与标准品相比应符合表1，由此定性确证目标分析物。

各挥发性酚类化合物及内标物的保留时间、定性离子和定量离子参见附录C。

各挥发性酚类化合物标准物质和内标物的气相色谱-质谱选择离子色谱图参见附录D。

表1

相对丰度	允许偏差
>50%	$\pm$ 10%
20%~ 50%	$\pm$ 15%
10%~20%	$\pm$ 20%
$\leq$ 10%	$\pm$ 50%

5.5 定量分析

本标准采用内标校准曲线法定量测定。以各挥发性酚类化合物与内标物的标准溶液浓度比值为横坐标，各挥发性酚类化合物与内标物的定量离子的峰面积比值为纵坐标，作标准曲线线性回归方程，标准曲线线性相关系数需大于等于 0.990。

通过计算待测样品各酚类化合物与内标物峰面积的比值，再与标准曲线比较定量。

6 结果计算

本标准中挥发性酚类化合物采用线性校准曲线进行校准，目标化合物质量浓度 c_i 通过相应的校准曲线方程进行计算。

挥发性酚类化合物的含量按式（1）进行计算：

$$X = (c_i - c_0) \times K \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- X —— 酒样中挥发性酚类化合物的含量，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；
- c_i —— 酒样中某种挥发性酚类化合物经校准曲线计算的浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；
- c_0 —— 空白样品中某种挥发性酚类化合物经校准曲线计算的浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；
- K —— 酒样稀释倍数。

注：所得结果应保留三位有效数字。

7 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 15%。



附 录 A
(资料性附录)
挥发性酚类化合物信息

表A.1 挥发性酚类化合物信息

序号	中文名称	英文名称	CAS号	分子式
1	2,6-二叔丁基苯酚	2,6-Di-tert-butylphenol	128-39-2	C ₁₄ H ₂₂ O
2	2-甲氧基苯酚	2-Methoxyphenol	90-05-1	C ₇ H ₈ O ₂
3	2,6-二甲基苯酚	2,6-Dimethyl phenol	576-26-1	C ₈ H ₁₀ O
4	4-甲基-2-甲氧基苯酚	2-Methoxy-4-Methyl Phenol	93-51-6	C ₈ H ₁₀ O ₂
5	苯酚	phenol	108-95-2	C ₆ H ₆ O
6	4-乙基-2-甲氧基苯酚	4-Ethylguaiacol	2785-89-9	C ₉ H ₁₂ O ₂
7	4-甲基苯酚	4-Methylphenol	106-44-5	C ₇ H ₈ O
8	3-甲基苯酚	3-Methylphenol	108-39-4	C ₇ H ₈ O
9	4-丙基-2-甲氧基苯酚	4-Propylguaiacol	2785-87-7	C ₁₀ H ₁₄ O ₂
10	4-乙基苯酚	4-Ethylphenol	123-07-9	C ₈ H ₁₀ O
11	3-乙基苯酚	3-Ethylphenol	620-17-7	C ₈ H ₁₀ O
12	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	2-Methoxy-4-vinylphenol	7786-61-0	C ₉ H ₁₀ O ₂
13	2,4-二叔丁基苯酚	2,4-Ditertbutyl phenol	96-76-4	C ₁₄ H ₂₂ O

<http://bzxx.ahbz.org.cn>

仅供学习交流使用，请勿传播或其他用途

附 录 B
(规范性附录)
挥发性酚类化合物标准品纯度

表B.1 挥发性酚类化合物标准品纯度

序号	中文名称	纯度/%
1	2,6-二叔丁基苯酚	≥99.0%
2	2-甲氧基苯酚	≥99.9%
3	2,6-二甲基苯酚	≥99.0%
4	4-甲基-2-甲氧基苯酚	≥98.0%
5	苯酚	≥99.5%
6	4-乙基-2-甲氧基苯酚	≥99.9%
7	4-甲基苯酚	≥99.7%
8	3-甲基苯酚	≥98.0%
9	4-丙基-2-甲氧基苯酚	≥99.0%
10	4-乙基苯酚	≥99.9%
11	3-乙基苯酚	≥98.0%
12	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	≥99.9%
13	2,4-二叔丁基苯酚	≥99.0%

<http://bzxx.ahbz.org.cn>
仅供学习交流使用，请勿传播或其他用途

附 录 C
(资料性附录)

挥发性酚类化合物定量和定性离子选择表

表C.1 挥发性酚类化合物定量和定性离子选择表

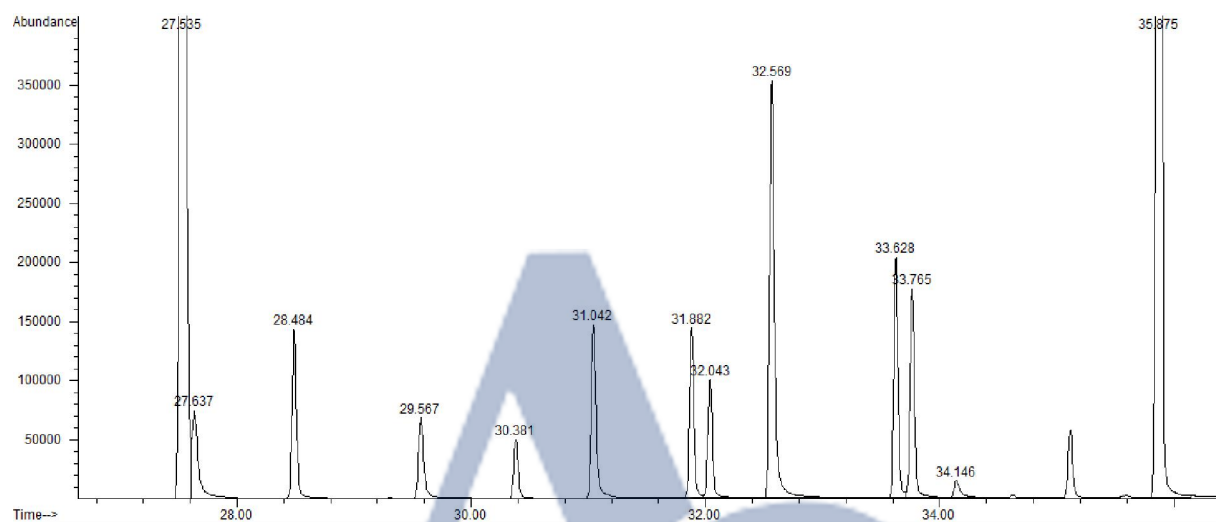
序号	中文名称	保留时间 (min)	定性离子及其丰度比	定量离子
1	2,6-二叔丁基苯酚	27.54	191: 206: 131: 192 (100:25:15:15)	191
2	2-甲氧基苯酚	27.64	109: 124: 81: 53 (100:82:60:11)	109
3	2,6-二甲基苯酚	28.48	122: 107: 121: 91 (100:94:37:22)	122
4	4-甲基-2-甲氧基苯酚	29.57	138: 123: 95: 77 (100:92:32:16)	138
5	苯酚	30.38	94: 66: 65: 39 (100:30:22:11)	94
6	4-乙基-2-甲氧基苯酚	31.04	137: 152: 122: 94 (100:40:10:6)	137
7	4-甲基苯酚	31.88	107: 108: 77: 79 (100:82:25:16)	107
8	3-甲基苯酚	32.04	108: 107: 79: 77 (100:95:28:26)	108
9	4-丙基-2-甲氧基苯酚	32.57	137: 166: 122:138 (100:25:10:8)	137
10	4-乙基苯酚	33.63	107: 122: 77: 108 (100:35:15:8)	107
11	3-乙基苯酚	33.77	107: 122: 77: 108 (100:46:22:8)	107
12	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	34.15	150: 135: 107: 77 (100:82:40:42)	150
13	2,4-二叔丁基苯酚	35.88	191: 206: 192: 57(100:20:18:14)	191

<http://bzxx.ahbz.org.cn>

仅供学习交流使用，请勿传播或其他用途

附 录 D
(资料性附录)

挥发性酚类化合物标准物质的气相色谱-质谱选择性离子色谱图



说明:

12 种挥发性酚类化合物的出峰顺序依次为: 2,6-二叔丁基苯酚, 2-甲氧基苯酚, 2,6-二甲基苯酚 (内标物), 4-甲基-2-甲氧基苯酚, 苯酚, 4-乙基-2-甲氧基苯酚, 4-甲基苯酚, 3-甲基苯酚, 4-丙基-2-甲氧基-苯酚, 4-乙基苯酚, 3-乙基苯酚, 4-乙烯基-2-甲氧基苯酚, 2,4-二叔丁基苯酚。

图D.1 挥发性酚类化合物标准物质的气相色谱-质谱选择性离子色谱图

<http://bzxx.ahbz.org.cn>

仅供学习交流使用, 请勿传播或其他用途