

# GCMSMS 法测定葡萄酒中 9 种卤代苯甲醚和卤代苯酚

## GCMSMS-266

**摘要：**本文参考食品补充检验方法 BJS 202207《葡萄酒中 9 种卤代苯甲醚和卤代苯酚的测定》，使用岛津 GCMSMS 三重四极杆气质联用仪结合 AOC-6000 自动进样器的 SPME Arrow 功能，建立了葡萄酒中 9 种卤代苯甲醚和卤代苯酚的检测方法。样品中的卤代苯酚经乙酰化生成对应的酯类，和卤代苯甲醚被 SPME Arrow 萃取富集后，由气质联用仪定量分析。实验结果表明：在 0.01~3  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内，线性相关系数均在 0.9995 以上，仪器检出限在 0.07~4.5  $\text{ng/L}$  之间。取浓度为 0.01  $\mu\text{g/L}$  标准溶液，连续进样 6 次，各化合物峰面积相对标准偏差小于 8.82%。在空白葡萄酒样品中进行 0.1  $\mu\text{g/L}$  浓度加标实验，平均回收率在 75%-101% 之间。该方法前处理过程简单，灵敏度高，适用于软木塞封装的葡萄酒中 9 种卤代苯甲醚和卤代苯酚含量的测定。

**关键词：**气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 固相微萃取 葡萄酒 卤代苯甲醚 卤代苯酚

### 技术特点：

- ❖ 使用 AOC-6000 的 SPME Arrow 进样功能，前处理过程简单，浓缩富集倍数高。
- ❖ 将卤代苯酚乙酰化生成酯类进行测试，提高了此类物质的灵敏度。

葡萄酒瓶密封用的软木塞通常由栎树皮制成，在软木塞的生产、加工过程中，一般会使用卤代苯酚作为杀虫剂和消毒剂。残留在软木塞中的卤代苯酚在葡萄酒保存过程中会与真菌、细菌或某些霉菌与发生作用，经甲基化反应生成相应的苯甲醚类化合物，例如 2,4,6-三氯苯甲醚（TCA）等。此类化合物具有类似湿报纸的气味或霉味，在葡萄酒生产、保存过程中可能由软木塞迁移至葡萄酒中，造成葡萄酒的霉腐口感，影响其风味和品质。因此，开发出对葡萄酒中卤代苯酚、卤代苯甲醚等化合物定量检测的方法，对于葡萄酒的品质保证十分有必要。

2022 年 9 月，国家市场监督管理总局发布食品补充检验方法 BJS 202207《葡萄酒中 9 种卤代苯甲醚和卤代苯酚的测定》，为我国市售使用软木塞的葡萄酒中卤代苯甲醚和卤代苯酚等 9 种目标化合物的准确定量检测提供了方法和参考。

本文使用配置了 AOC-6000 自动进样器的岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪，参考 BJS 202207，建立了葡萄酒中 9 种卤代苯甲醚和卤代苯酚的测定方法。该方法采用固相微萃取 SPME 进样方式，将卤代苯酚乙酰化生成相应的酯类化合物后进行检测，前处理过程简单，灵敏度高，重复性好。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8050 NX  
AOC-6000 自动进样器

### 1.2 分析条件

#### 1.2.1 AOC-6000 条件

进样方式：	SPME Arrow	样品平衡时间：	5 min
萃取填料：	DVB/CarbonWR/PDMS	萃取时间：	45 min
老化温度：	240°C	解吸时间：	5 min
样品平衡温度：	60°C		

#### 1.2.2 GCMS 条件

色谱柱：Rtx-5Sil MS, 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$   
柱温程序：50°C (1 min)\_10°C /min\_200°C \_40°C /min\_280°C (5 min)

进样口温度：270℃  
进样方式：不分流进样  
载气控制方式：恒流  
色谱柱流量：1.18 mL/min

离子源温度：200℃  
色谱-质谱接口温度：280℃  
采集方式：MRM，化合物信息见表 1。

### 1.3 样品前处理

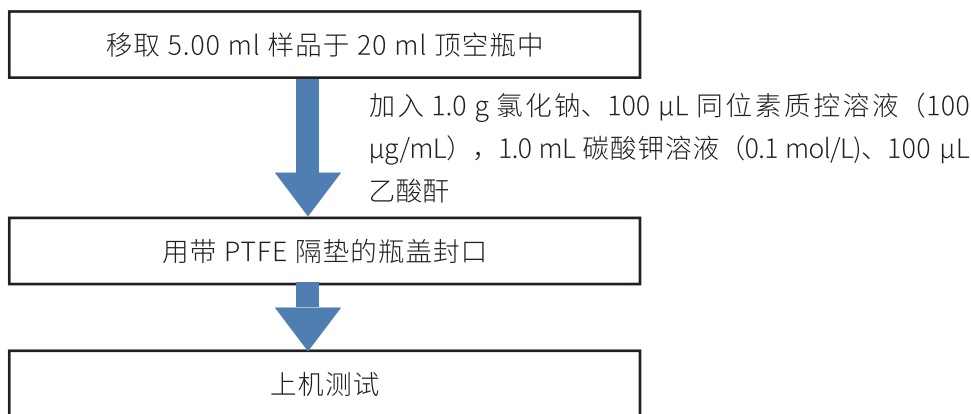


图 1 前处理流程图

### 1.4 标准溶液的制备

取 5.00 mL 模拟酒（12% 乙醇溶液）于 20 mL 顶空瓶中，加入不同浓度的 9 种卤代苯甲醚和卤代苯酚混合标准品溶液，按 1.3 所述前处理步骤进行测定。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准品溶液色谱图

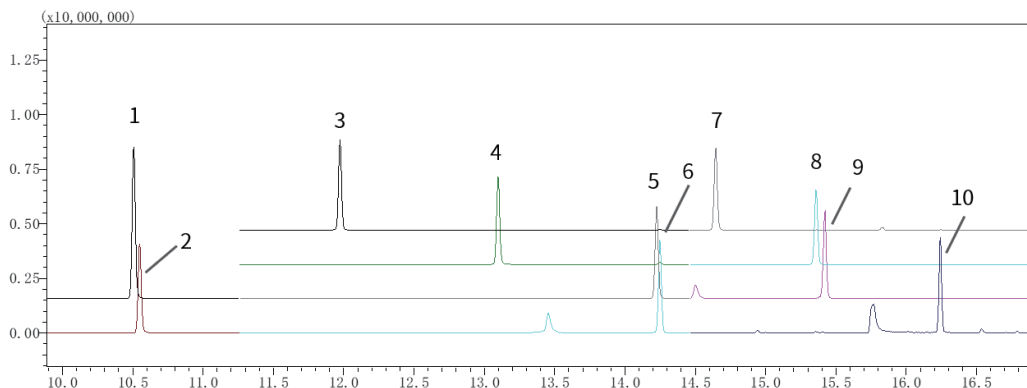


图 2 卤代苯甲醚和卤代苯酚标准溶液色谱图 (1 μg/L)

表 1 卤代苯甲醚和卤代苯酚的保留时间及 MRM 模式下优化的质谱参数

No.	化合物名称	英文名称	缩写	CAS No.	保留时间 (min)	目标离子对 (碰撞能 /V)	参考离子对 (碰撞能 /V)
1	2,4,6-三氯 氘代苯甲醚 (同位素质控)	2,4,6-trichloro anisole D5	TCA-D5	352439 -08-8	10.509	217.00>171.00(28)	199.00>171.00(12) 217.00>198.90(12)
2	2,4,6- 三氯苯甲醚	2,4,6-trichloro anisole	TCA	87-40-1	10.55	212.00>168.90(24)	197.00>169.00(12) 212.00>196.90(12)
3	2,4,6- 三氯苯酚 (乙酰化)	2,4,6-trichloro phenol	TCP-A	88-06-2	11.985	198.00>97.00(28)	196.00>97.00(28) 196.00>132.00(16)

4	2,3,4,6-四氯苯甲醚	2,3,4,6-tetra-chloro anisole	2,3,4,6-TeCA	938-22-7	13.097	231.00>202.90(12)	246.00>230.90(12) 246.00>202.90(24)
5	2,4,6-三溴苯甲醚	2,4,6-tribromo anisole	TBA	607-99-8	14.221	344.00>300.50(36)	346.00>330.50(20) 344.00>328.60(8)
6	2,3,4,6-四氯苯酚(乙酰化)	2,3,4,6-tetra-chloro phenol	2,3,4,6-TeCP-A	58-90-2	14.247	232.00>132.90(28)	232.00>130.90(32) 230.00>131.00(28)
7	2,3,4,5-四氯苯甲醚	2,3,4,5-tetra-chloro anisole	2,3,4,5-TeCA	938-86-3	14.641	231.00>202.90(12)	244.00>200.80(24) 244.00>228.80(12)
8	五氯苯甲醚	pentachloro anisole	PeCA	1825-21-4	15.355	280.00>236.80(24)	265.00>236.80(16) 280.00>264.70(16)
9	2,4,6-三溴苯酚(乙酰化)	2,4,6-tribromo phenol	TBP-A	118-79-6	15.418	332.00>142.80(40)	330.00>140.90(40) 330.00>221.80(28)
10	五氯苯酚(乙酰化)	pentachloro phenol	PeCP-A	87-86-5	16.239	266.00>201.80(24)	266.00>166.90(28) 266.00>164.90(28)

## 2.2 标准曲线和重复性测试

按照步骤 1.4，制备浓度分别为 0.01、0.03、0.1、0.3、1、3  $\mu\text{g/L}$  的混合标准工作溶液，以各化合物浓度为横坐标、峰面积为纵坐标绘制外标法标准曲线，曲线如图 3 所示。根据 0.01  $\mu\text{g/L}$  标准溶液数据，以 3 倍信噪比 (S/N) 计算各化合物的仪器检出限，检出限以及线性相关系数如表 2 所示。取浓度为 0.01  $\mu\text{g/L}$  混合标准溶液，连续进样 6 次，考察峰面积重复性，峰面积比的相对标准偏差 (RSD%) 小于 8.82%，重复性良好。

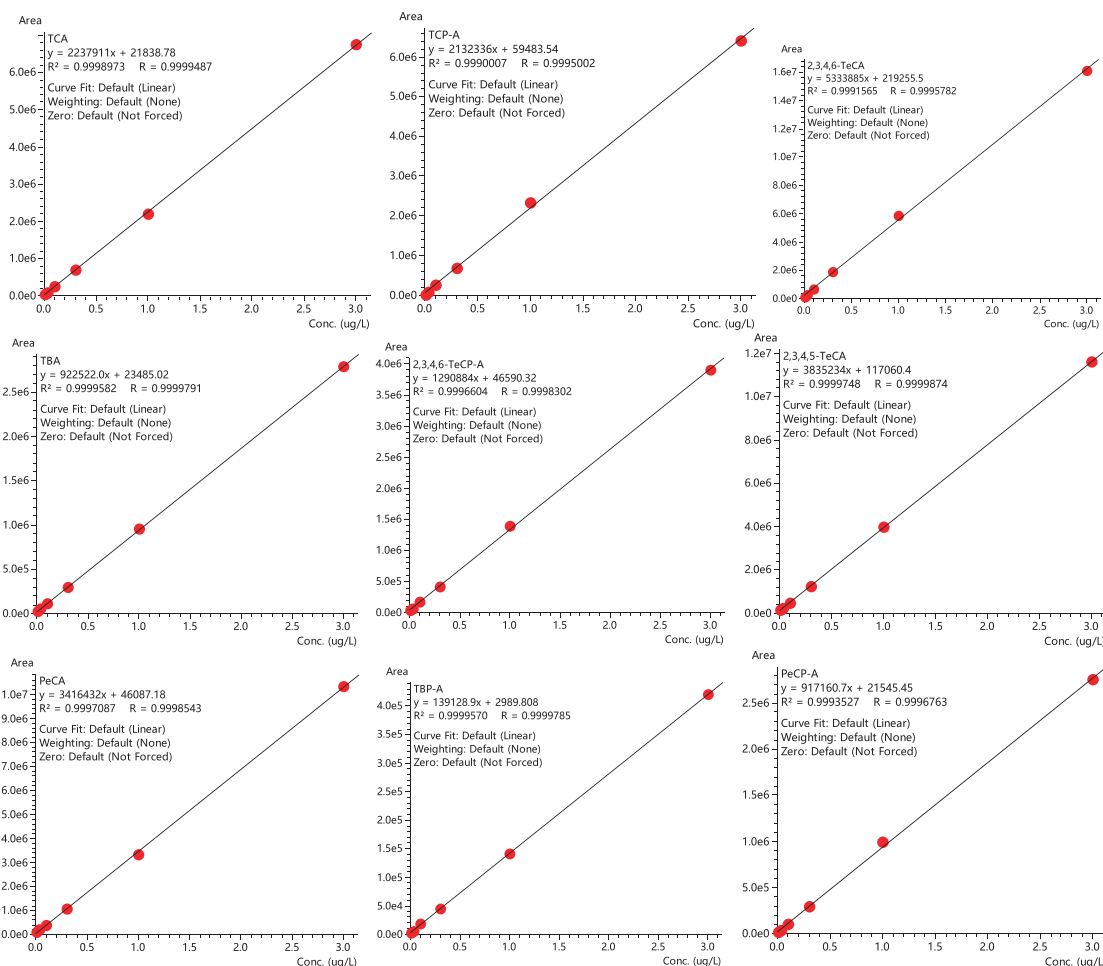


图 3 9 种卤代苯甲醚和卤代苯酚标准曲线

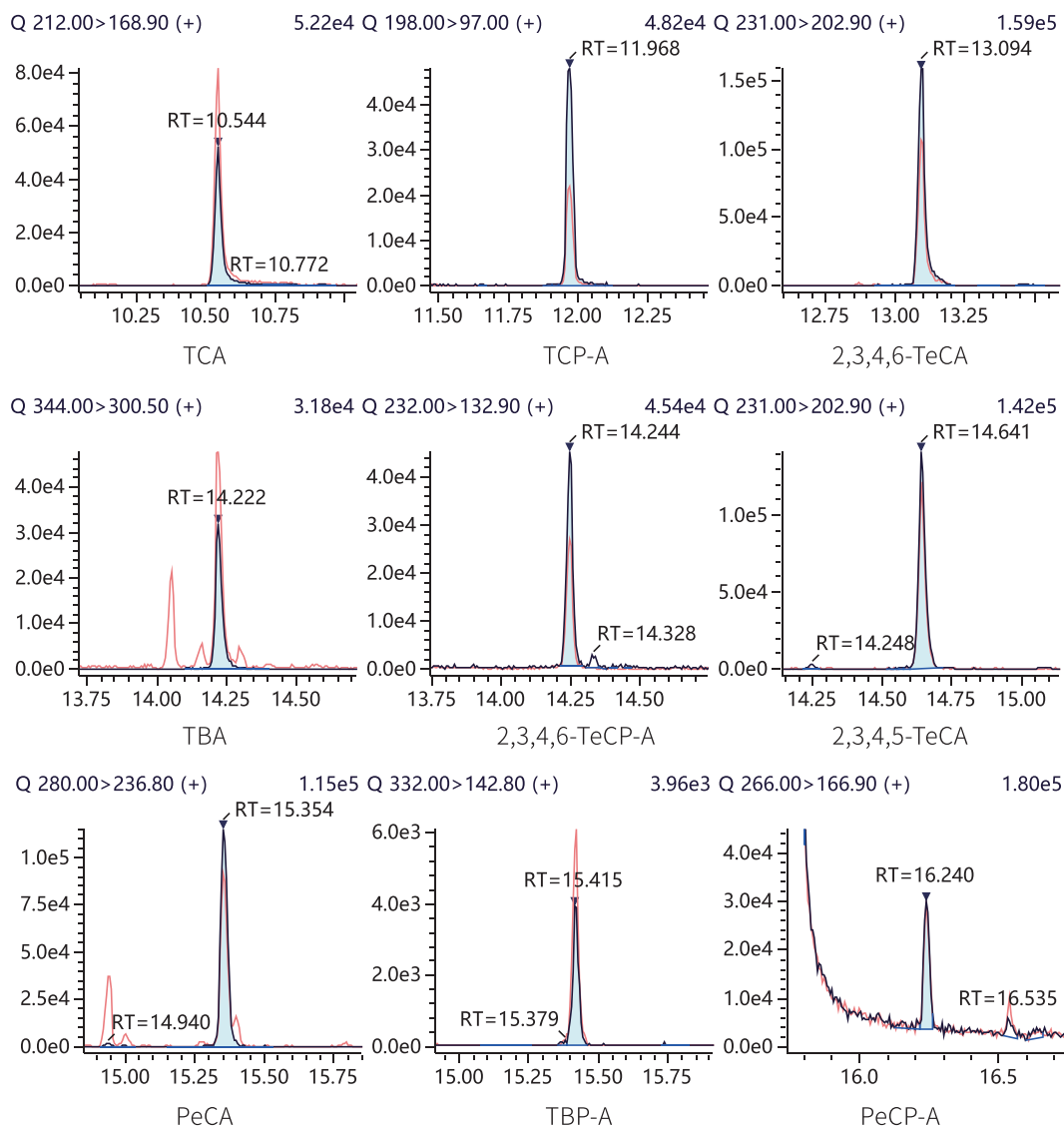


图 4 9 种卤代苯甲醚和卤代苯酚质量色谱图 (0.03  $\mu\text{g/L}$ )

表 2 9 种卤代苯甲醚和卤代苯酚标准曲线线性相关系数、检出限和重复性

No.	化合物名称	相关系数 R	检出限 (ng/L)	峰面积 RSD(%)
1	TCA	0.9999	0.16	2.77
2	TCP-A	0.9995	0.28	2.81
3	2,3,4,6-TeCA	0.9995	0.07	5.20
4	TBA	0.9999	0.21	3.64
5	2,3,4,6-TeCP-A	0.9998	0.54	5.41
6	2,3,4,5-TeCA	0.9999	0.12	6.74
7	PeCA	0.9998	0.16	4.25
8	TBP-A	0.9999	0.25	8.82
9	PeCP-A	0.9996	4.50	8.62

### 2.3 样品及加标回收率测试

取适量葡萄酒样品，按照 1.3 所述进行样品前处理后检测，未检测出相关化合物。实际样品色谱图如下所示。

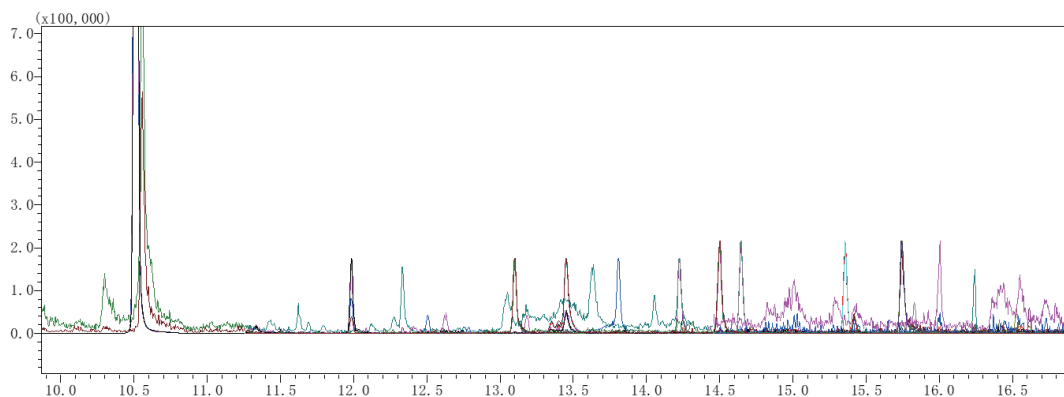


图 5 葡萄酒样品色谱图

利用此空白样品进行 0.1 μg/L 浓度的样品加标实验，考察回收率，结果列于表 4。

表 3 回收率结果

No.	化合物名称	样品含量 (μg/L)	测定结果 1 (μg/L)	测定结果 2 (μg/L)	回收率 (%)
1	TCA	N.D.	0.099	0.094	97%
2	TCP-A	N.D.	0.097	0.104	101%
3	2,3,4,6-TeCA	N.D.	0.092	0.089	91%
4	TBA	N.D.	0.088	0.088	88%
5	2,3,4,6-TeCP-A	N.D.	0.077	0.088	83%
6	2,3,4,5-TeCA	N.D.	0.074	0.076	75%
7	PeCA	N.D.	0.080	0.078	79%
8	TBP-A	N.D.	0.088	0.088	88%
9	PeCP-A	N.D.	0.076	0.082	79%

注：N.D. 表示未检出

## ■ 结论

本文使用岛津 GCMSMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪结合 AOC-6000 自动进样器的 SPME Arrow 功能，建立了葡萄酒中 9 种卤代苯甲醚和卤代苯酚的检测方法。实验结果表明：在 0.01~3 μg/L 浓度范围内，各组分线性良好，线性相关系数均在 0.9995 以上，仪器检出限在 0.07~4.5 ng/L 之间。取浓度为 0.01 μg/L 标准溶液，连续进样 6 次，各化合物峰面积相对标准偏差小于 8.82%。在空白葡萄酒样品中进行 0.1 μg/L 浓度加标实验，平均回收率在 75%-101% 之间。该方法前处理过程简单，灵敏度高，适用于软木塞封装的葡萄酒中 9 种卤代苯甲醚和卤代苯酚含量的测定。

岛津应用云

