



中华人民共和国国家标准

GB/T 25002—2010

纸、纸板和纸浆 水抽提液中 五氯苯酚的测定

Paper, board and pulp—Determination of
pentachlorophenol in an aqueous extract

(ISO 15320:2003, MOD)

2010-08-09 发布

2010-12-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

本标准修改采用 ISO 15320:2003《纸浆、纸和纸板 水抽提液中五氯苯酚的测定》。

本标准与该国际标准的主要差异如下：

- 修改了适用范围的部分内容；
- 修改了试剂与材料的部分内容(见第 4 章)；
- 增加了部分仪器设备(见第 5 章)；
- 对制备和提取进行了具体的描述(见第 6 章)；
- 修改了试验步骤的部分内容(见第 7 章)；
- 增加了检测低限和回收率(见第 9 章)；
- 增加了五氯苯酚及内标物的衍生物气相色谱保留时间(见附录 A)；
- 增加了五氯苯酚及内标物衍生物的典型气相色谱图(见附录 B)；
- 增加了五氯苯酚及内标物的衍生物参考定量离子(见附录 C)；
- 增加了五氯苯酚及内标物衍生物的典型气相色谱-质谱图(见附录 D)。

本标准与 ISO 15320:2003 的结构对比在附录 E 中列出。

本标准与 ISO 15320:2003 的技术性差异在附录 F 中列出。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C、附录 D、附录 E 和附录 F 为资料性附录。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国造纸工业标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：深圳出入境检验检疫局工业品检测技术中心、中国制浆造纸研究院、中华人民共和国广东出入境检验检疫局、深圳市检验检疫科学研究院、国家纸张质量监督检验中心。

本标准主要起草人：杨左军、王成云、徐嵘、郭仁宏、顾浩飞、张志辉、刘闽、魏东。

纸、纸板和纸浆 水抽提液中 五氯苯酚的测定

1 范围

本标准规定了用于纸浆、纸和纸板的水抽提液中五氯苯酚的气相色谱及气相色谱-质谱测定方法。
本标准适用于各种纸、纸板和纸浆的水抽提液中五氯苯酚的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 462 纸、纸板和纸浆 分析试样水分的测定(GB/T 462—2008; ISO 287:1985, MOD; ISO 638:1978, MOD)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008, ISO 3696:1987, MOD)

EN 645:1993 目的用于与食品接触的纸和纸板 冷水萃取物的制备

EN 647:1993 目的用于与食品接触的纸和纸板 热水萃取物的制备

3 原理

根据 EN 645:1993 对试样进行冷水萃取或根据 EN 647:1993 对试样进行热水萃取。采用固相萃取法将萃取液中的五氯苯酚浓缩到苯基柱上,然后用正己烷淋洗,用乙酸酐进行乙酰化,采用配有 ECD(电子捕获检测器)或 MS(质谱仪)的气相色谱仪进行测定。

4 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

- 4.1 水,GB/T 6682,一级。
- 4.2 甲醇(CH_3OH):色谱纯。
- 4.3 正己烷(C_6H_{14}):色谱纯。
- 4.4 乙酸酐($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$):浓度大于等于 99%。
- 4.5 盐酸溶液:浓度为 0.1 mol/L。
- 4.6 碳酸钾溶液:浓度为 0.1 mol/L,称取 13.8 g(精确至 0.1 g)碳酸钾,溶解到一个装有少量水的烧杯中,然后将此溶液转移到 1 000 mL 容量瓶中,用水定容至刻度。
- 4.7 硫酸溶液:用蒸馏水将优级纯的硫酸配制成浓度为 1+1 的溶液。
- 4.8 内标物:2,3,6-三氯苯酚标准品($\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$),纯度大于 99%。
- 4.9 五氯苯酚标准品($\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$):纯度大于 99%。
- 4.10 内标物储备溶液:准确称取适量内标物(4.8),用甲醇(4.2)配制成浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的内标物溶液,移取 10 mL 该溶液到 100 mL 容量瓶中,用甲醇(4.2)稀释至刻度,此内标物储备液浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$,在 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存有效期为 6 个月。
- 4.11 五氯苯酚标准储备溶液:用甲醇(4.2)配制成浓度为 125 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的五氯苯酚溶液,移取 1 mL 该溶液到 25 mL 容量瓶中,用甲醇(4.2)稀释至刻度,此内标物储备液浓度为 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$,在 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱

中保存有效期为6个月。

4.12 内标物溶液:移取2 mL内标物储备溶液(4.10)到10 mL容量瓶中,用甲醇(4.2)稀释至刻度,该溶液浓度为 $2\text{ }\mu\text{g/mL}$,在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存有效期为3个月。

4.13 五氯苯酚标准溶液:移取1 mL五氯苯酚标准储备溶液(4.11)到10 mL容量瓶中,用甲醇(4.2)稀释至刻度,该溶液浓度为 $0.5\text{ }\mu\text{g/mL}$,在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存有效期为3个月。

4.14 苯基固相萃取柱:6 mL,2 g,或相当者,使用前,用2 mL甲醇(4.2)和5 mL盐酸(4.5)对苯基柱进行预清洗,不要让柱子变干。

5 仪器

实验室常用仪器及以下仪器。

5.1 气相色谱仪:配有电子捕获检测器(ECD)。

5.2 气相色谱-质谱联用仪。

5.3 恒温振荡水浴锅。

5.4 固相萃取装置。

5.5 电子天平,感量 0.0001 g 。

5.6 真空泵。

6 试样制备及提取

按EN 645:1993制备样品:称取不低于10 g的样品,精确至 0.01 g ,将样品剪成 $1\text{ cm}^2\sim 2\text{ cm}^2$ 的碎片,按GB/T 462测定试样的水分,用以计算试料的绝干质量,放入500 mL的具塞锥形瓶中,加入200 mL蒸馏水,塞紧,在 $23\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下放置24 h,并不时振荡,将提取液转移至250 mL容量瓶中,必要时过滤,并用蒸馏水洗涤样品2次,转移至该容量瓶中,用蒸馏水定容至刻度。

按EN 647:1993制备样品:称取不低于10 g的样品,精确至 0.01 g ,将样品剪成 $1\text{ cm}^2\sim 2\text{ cm}^2$ 的碎片,按GB/T 462测定试样的水分,用以计算试料的绝干质量,放入500 mL的具塞锥形瓶中,加入200 mL煮沸的蒸馏水,塞紧,置于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水浴锅(5.3)中恒温振荡水浴120 min或125 min,将提取液转移至250 mL烧杯中,必要时过滤,并用 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的蒸馏水洗涤样品2次,合并上述提取液,冷却至室温,转移至250 mL容量瓶中,用蒸馏水定容至刻度。

7 试验步骤

7.1 浓缩

从上述水萃取液中取50 mL,加入200 μL 内标物溶液(4.12),用1 mL硫酸(4.7)酸化。将酸化后的萃取液逐步倒入配有真空泵(5.6)的固相萃取装置(5.4)的苯基固相萃取柱(4.14)中,以 $2\text{ mL/min}\sim 3\text{ mL/min}$ 的速度进行淋洗,然后用5 mL蒸馏水清洗苯基固相萃取柱(4.14),并将其用真空泵(5.6)吸干(约 $5\text{ min}\sim 10\text{ min}$)。

7.2 淋洗

用一个50 mL容量瓶或分液漏斗作为接收器,在该接收器中加入35 mL浓度为 0.1 mol/L 的碳酸钾溶液(4.6)。将2.5 mL正己烷(4.3)倒入苯基固相萃取柱(4.14)中,直至其下端滴出第一滴液,关闭固相萃取装置(5.4)阀门,2 min后,继续进行淋洗。另外用2.5 mL正己烷(4.3)进行清洗。

7.3 乙酰化

在上述接收器中加入1 mL乙酸酐(4.4),用力振荡3 min,振荡的过程中,不断释放二氧化碳气体,直至释放出所有二氧化碳。向接收器中注入蒸馏水,使正己烷相上升至接收器颈部。为了避免发生逆反应,立即将有机层转移到一个瓶中。该有机相应应在24 h内进行色谱分析。

备注:如果使用无水硫酸钠干燥正己烷溶液,则该溶液可以至少贮存两周。

7.4 标准工作液的制备

按照下列步骤制备校准用五氯苯酚标准工作溶液:

量取 35 mL 碳酸钾溶液(4.6),置于 50 mL 容量瓶或分液漏斗中。加入 200 μ L 内标物溶液(4.12)。加入不同量的五氯苯酚标准溶液(4.13),制成 4 种不同浓度的五氯苯酚溶液,加入 5 mL 正己烷(4.3)、1 mL 乙酸酐(4.4),用力振荡 3 min,振荡的过程中,不断释放二氧化碳气体,直至释放出所有二氧化碳。注入蒸馏水,直至有机相上升至容量瓶或分液漏斗的颈部,用移液管或吸管转移有机相到进样瓶中,该有机相应应在 24 h 内进行色谱分析。

备注:如若使用无水硫酸钠干燥正己烷溶液,则该溶液可以贮存至少两周。

7.5 测定

7.5.1 气相色谱条件

由于测定结果取决于所使用仪器,因此不可能给出气相色谱的通用参数。设定的参数应保证色谱测定时被测定组分与其他组分能够得到有效的分离,下面给出的参数已被证明是可行的。

- 色谱柱:30 m $\times$ 0.32 mm(内径) $\times$ 0.25 μ m(膜厚),DB-5 石英毛细管柱;
- 色谱柱温度程序:初温 50 $^{\circ}$ C,以 15 $^{\circ}$ C/min 程序升温至 200 $^{\circ}$ C,保持 10 min;
- 进样口温度:250 $^{\circ}$ C;
- 检测器温度:280 $^{\circ}$ C;
- 载气:氮气,纯度 $\geq$ 99.99%,7 mL/min;
- 进样量:1.0 μ L。

7.5.2 气相色谱测定

根据样液中被测物的含量情况,选定浓度相近的标准工作液(7.4)。按 7.5.1 的条件,分别对标准工作液(7.4)和试样溶液进行分析。用色谱峰保留时间定性,内标法定量,标准工作液和样品溶液中的五氯苯酚衍生物的响应值应在仪器检测的线性范围内。五氯苯酚衍生物的保留时间参见附录 A,典型气相色谱图参见附录 B。

7.5.3 气相色谱-质谱条件

由于测定结果取决于所使用仪器,因此不可能给出气相色谱-质谱的通用参数。设定的参数应保证色谱测定时被测定组分与其他组分能够得到有效的分离,下面给出的参数证明是可行的。

- 色谱柱:30 m $\times$ 0.25 mm(内径) $\times$ 0.25 μ m(膜厚),DB-5 MS 石英毛细管柱或相当者;
- 色谱柱温度程序:初温 50 $^{\circ}$ C,以 15 $^{\circ}$ C/min 程序升温至 200 $^{\circ}$ C,再以 5 $^{\circ}$ C/min 程序升温至 220 $^{\circ}$ C,最后以 20 $^{\circ}$ C/min 程序升温至 260 $^{\circ}$ C;
- 进样口温度:260 $^{\circ}$ C;
- 色谱-质谱接口温度:260 $^{\circ}$ C;
- 离子源温度:200 $^{\circ}$ C;
- 载气:氮气,纯度 $\geq$ 99.999%,1.0 mL/min;
- 电离方式:EI;
- 电离能量:70 eV;
- 质量扫描范围:45 amu $\sim$ 450 amu;
- 进样方式:脉冲无分流进样,1.0 min 后开阀;
- 进样量:1.0 μ L;
- 溶剂延迟:5 min。

7.5.4 气相色谱-质谱测定

根据样液中被测物的含量情况,选定浓度相近的标准工作液(7.4),按上述分析条件(7.5.3),分别对标准工作液(7.4)和试样溶液进行分析。标准工作液和试样溶液中的五氯苯酚衍生物的响应值应在仪器检测的线性范围内。按照附录 C 中的参考定量离子,用内标法进行定量。典型气相色谱-质谱图参见附录 D。

8 结果计算

用标准工作液(7.4)中标准五氯苯酚色谱峰面积与标准工作液(7.4)中内标物色谱峰面积比和标准工作液(7.4)中标准五氯苯酚的质量与标准工作液(7.4)中内标物质量比做标准校准曲线,按式(1)计算五氯苯酚相对校正因子:

$$f = \frac{A_{ist} \times m_{pcp}}{A_{pcp} \times m_{ist}} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- f ——五氯苯酚对内标物的相对校正因子;
- A_{ist} ——标准工作溶液中内标物衍生物的峰面积;
- m_{pcp} ——标准工作溶液中标准五氯苯酚的质量,单位为微克(μg);
- A_{pcp} ——标准工作溶液中标准五氯苯酚衍生物的峰面积;
- m_{ist} ——标准工作溶液中内标物的质量,单位为微克(μg),这里为 $0.4 \mu\text{g}$ 。

按式(2)计算试样的水提取液中五氯苯酚的绝对含量:

$$C_{pcp} = 5 \times \frac{A \times m'_{ist} \times f}{A'_{ist} \times m} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- C_{pcp} ——试样溶液中五氯苯酚的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- A ——试样溶液中五氯苯酚衍生物的峰面积;
- m'_{ist} ——试样溶液中内标物的质量,单位为微克(μg);
- A'_{ist} ——试样溶液中内标物衍生物的峰面积;
- m ——试样的绝干质量,单位为克(g)。

9 检测限限、回收率和精密度

9.1 检测限限

本标准气相色谱 ECD 检测对五氯苯酚的检测限限为 0.02 mg/kg ,气相色谱-质谱法对五氯苯酚的检测限限为 0.1 mg/kg 。

9.2 回收率

五氯苯酚的回收率见表 1。

表 1 五氯苯酚的回收率

水平 I		水平 II		水平 III	
加入量/ μg	回收率/%	加入量/ μg	回收率/%	加入量/ μg	回收率/%
1.25	93~106	5.00	95~105	12.50	97~103

9.3 精密度

由 8 个实验室对两个不同试样的水抽提液进行精密度试验,结果见表 2。重复性 r 是每个实验室两个平行样的变异系数,再现性 R 可从 8 个实验室测试结果的平均值的变异系数得到。所分析的水抽提液中五氯苯酚浓度分别为 $3.7 \mu\text{g/L}$ 和 $16.4 \mu\text{g/L}$,对应于纸张中五氯苯酚浓度分别为 0.092 mg/kg 和 0.41 mg/kg 。气相色谱 ECD 法和气相色谱-质谱法的精密度结果基本一致。

表 2 实验室间测试的重复性和再现性

试样	水萃取液中的五氯苯酚/($\mu\text{g/L}$)	重复性(r) CV/%	再现性(R) CV/%
1	3.7	10.1	10.8
2	16.4	8.9	22.7

10 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- a) 本国家标准编号;
- b) 鉴定样品所必需的全部资料;
- c) 所涉及的抽提方式,是热水抽提还是冷水抽提;
- d) 纸浆、纸和纸板水抽提物的测试结果,以 mg/kg 表示;
- e) 影响测定结果的任何操作方法。

附 录 A
(资料性附录)

五氯苯酚及内标物的衍生物气相色谱保留时间

表 A.1 五氯苯酚及内标物的衍生物气相色谱保留时间

序号	化合物名称	保留时间/min
1	三氯苯酚乙酯 trichlorophenyl acetate	8.457
2	五氯苯酚乙酯 pentachlorophenyl acetate	11.043

附 录 B
(资料性附录)

五氯苯酚及内标物衍生物的典型气相色谱图

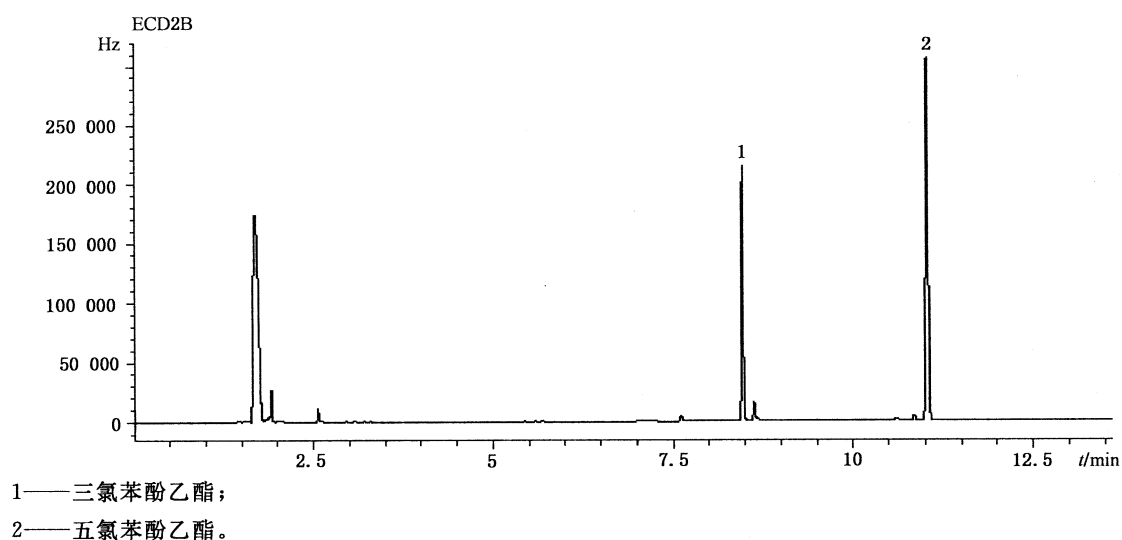


图 B.1 五氯苯酚及内标物衍生物的典型气相色谱图

附 录 C
(资料性附录)

五氯苯酚及内标物的衍生物参考定量离子

表 C.1 五氯苯酚及内标物的衍生物参考定量离子

序号	化合物名称	化学文摘编号(CAS No.)	参考定量离子/amu
1	三氯苯酚乙酯 trichlorophenyl acetate	61925-87-9	195.8
2	五氯苯酚乙酯 pentachlorophenyl acetate	1441-02-7	265.7

附录 D
(资料性附录)

五氯苯酚及内标物衍生物的典型气相色谱-质谱图

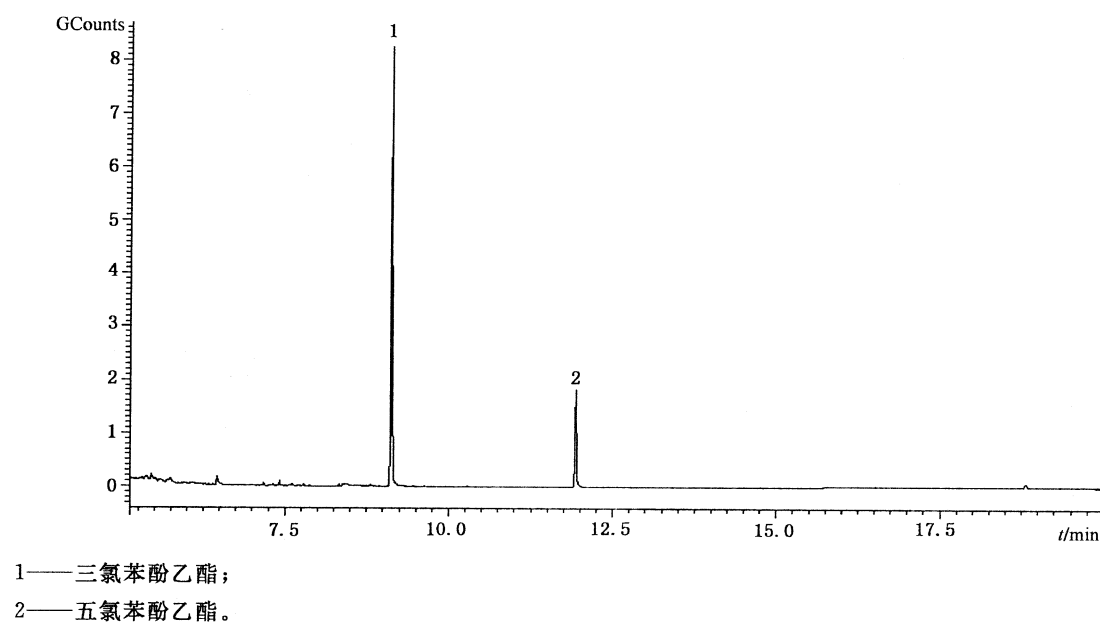


图 D.1 五氯苯酚及内标物衍生物的典型气相色谱-质谱图

附 录 E
(资料性附录)

本标准与 ISO 15320:2003 章条编号对照

表 E.1 给出了本标准与 ISO 15320:2003 章条编号对照一览表。

表 E.1 本标准与 ISO 15320:2003 章条编号对照

本标准章条编号	对应国标准章条编号
1	1
2	2
3	3
4	5
5	4
6	6
7	7、8
8	9
9.1	—
9.2	—
9.3	10
附录 A	—
附录 B	—
附录 C	—
附录 E	—
附录 F	—

附 录 F
(资料性附录)

本标准与 ISO 15320:2003 的技术性差异及其原因

表 F.1 给出了本标准与 ISO 15320:2003 的技术性差异及其原因的一览表。

表 F.1 本标准与 ISO 15320:2003 技术性差异及原因

本标准的 章条编号	技术性差异	原 因
7.5.4	更换了气相色谱-质谱检测的内标物,采用和气相色谱 ECD 法检测相同的内标物。	在不影响结果的同时,操作相对简单。
9.1	给出气相色谱 ECD 法和气相色谱-质谱法检出低限。	国际标准中,只给出气相色谱 ECD 检测的工作范围,而没有给出气相色谱-质谱法的工作范围。
9.2	增加了气相色谱 ECD 检测回收率范围。	可以较为直观判断检测的准确性。
附录 A	增加了五氯苯酚和内标物衍生物的参考保留时间。	标准使用时更直观,更有参考性。
附录 B	增加了五氯苯酚和内标物衍生物的典型气相色谱图。	标准使用时更直观,更有参考性。
附录 C	增加了五氯苯酚和内标物衍生物的参考定量离子。	标准使用时更直观,更有参考性。
附录 D	增加了五氯苯酚和内标物衍生物的典型气相色谱-质谱图。	标准使用时更直观,更有参考性。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
纸、纸板和纸浆 水抽提液中
五氯苯酚的测定
GB/T 25002—2010

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

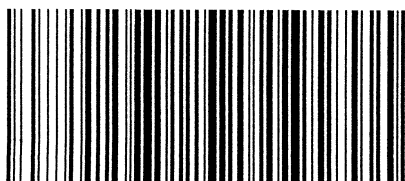
*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 18 千字
2010年9月第一版 2010年9月第一次印刷

*

书号: 155066 · 1-40322 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 25002-2010

打印日期: 2010年11月25日 F047