



中华人民共和国国家标准

GB/T 25001—2010

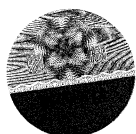
纸、纸板和纸浆 7 种多氯联苯(PCBs)含量的测定

Paper, board and pulp—
Determination of 7 specified polychlorinated biphenyls(PCBs)

(ISO 15318:1999,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

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
纸、纸板和纸浆
7 种多氯联苯(PCBs)含量的测定
GB/T 25001—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 23 千字
2010年9月第一版 2010年9月第一次印刷

*

书号: 155066·1-40321 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

前 言

本标准修改采用 ISO 15318:1999《纸、纸板和纸浆 7 种多氯联苯(PCBs)的测定》(英文版)。

本标准与 ISO 15318:1999 相比,主要差异如下:

- 修改了适用范围的部分内容;
- 修改了规范性引用文件的内容;
- 修改了试剂与材料的部分内容(见第 4 章);
- 增加并修改了部分仪器设备(见第 5 章);
- 修改了试样制备的内容(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 7 种多氯联苯及内标物气相色谱保留时间(见附录 A);
- 增加了 7 种多氯联苯及内标物典型气相色谱 ECD 检测色谱图(见附录 B);
- 增加了 7 种多氯联苯及内标物化学分子式、化学文摘索引号、定性离子和定量选择离子(见附录 C);
- 增加了 7 种多氯联苯及内标物的典型气相色谱-质谱总离子流图(见附录 D)。

附录 E 给出了本标准与 ISO 15318 的结构对比。

附录 F 给出了本标准与 ISO 15318 的技术性差异。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C、附录 D、附录 E、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、张建莹、顾浩飞、徐嵘、欧阳姗、张志辉、魏东。

纸、纸板和纸浆

7 种多氯联苯(PCBs)含量的测定

警告:使用本标准可能涉及一些危险物质、操作和设备,在标准中并未提及所有与其使用有关的安全问题。按本标准进行操作时,必须采取适当的安全措施。

1 范围

本标准规定了用于纸、纸板和纸浆中 7 种指定的多氯联苯(PCBs)含量的气相色谱及气相色谱-质谱(GC/MS)测定方法。

本标准适用于各种纸、纸板和纸浆中多氯联苯(PCBs)含量的测定。

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 450 纸和纸板 试样的采取及试样纵横向、正反面的测定(GB/T 450—2008,ISO 186:2002,MOD)

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,ISO 638:1978,MOD)

GB/T 740 纸浆 试样的采取(GB/T 740—2003,ISO 7213:1981,IDT)

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)

3 原理

将待测物用沸腾的乙醇-氢氧化钾溶液或甲醇-氢氧化钾溶液萃取,取部分萃取液与水混合,采用固相萃取法将萃取液中的多氯联苯浓缩到 C_{18} 柱上,然后用正己烷淋洗。正己烷相中的多氯联苯可用配有电子捕获检测器(ECD)的气相色谱仪或气相色谱-质谱仪进行定量,采用气相色谱-质谱仪进行确证。

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 乙醇(C_2H_5OH):色谱纯。

4.3 甲醇(CH_3OH):色谱纯。

4.4 正己烷(C_6H_{14}):色谱纯。

4.5 浓硫酸(H_2SO_4),1.84 g/mL,质量分数约 98%。

4.6 乙醇-氢氧化钾溶液(2%):将 30.0 g 氢氧化钾溶解于 1 500 mL 体积比为 19:1 的乙醇/水溶液中,静置 24 h,倾出清液并保留。

4.7 内标物:2,4,6-三溴联苯标准品(TBBP),纯度大于 99%。

4.8 2,2',5-三氯联苯(PCB-18):纯度大于 99%。

4.9 2,4,4'-三氯联苯(PCB-28):纯度大于 99%。

- 4.10 2,2',5,5'-四氯联苯(PCB-52):纯度大于99%。
- 4.11 2,2',4,5,5'-五氯联苯(PCB-101):纯度大于99%。
- 4.12 2,2',3,4,4',5'-六氯联苯(PCB-138):纯度大于99%。
- 4.13 2,2',4,4',5,5'-六氯联苯(PCB-153):纯度大于99%。
- 4.14 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯(PCB-180):纯度大于99%。
- 4.15 内标物溶液:准确称取适量内标物(4.7),用正己烷(4.4)溶解并稀释,根据情况配制成所需浓度的溶液,一般配制成0.2 μg/mL的内标物溶液。
- 4.16 混合标准溶液:准确称取适量2,2',5-三氯联苯(PCB-18)(4.8)、2,4,4'-三氯联苯(PCB-28)(4.9)、2,2',5,5'-四氯联苯(PCB-52)(4.10)、2,2',4,5,5'-五氯联苯(PCB-101)(4.11)、2,2',3,4,4',5'-六氯联苯(PCB-138)(4.12)、2,2',4,4',5,5'-六氯联苯(PCB-153)(4.13)、2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯(PCB-180)(4.14),用正己烷(4.4)溶解并稀释,根据情况配制成所需浓度的混合标准溶液,一般配制成0.2 μg/mL的混合标准溶液。
- 4.17 C₁₈固相萃取柱:6 mL,2 g,或相当者,使用前,用6 mL甲醇(4.3)和6 mL水(4.1)对C₁₈柱进行预清洗,保持柱体湿润。

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-质谱仪。
- 5.3 固相萃取装置。
- 5.4 电子天平,感量0.000 1 g。
- 5.5 真空泵。

6 试样制备

6.1 取样

试样的采取按GB/T 450或GB/T 740规定进行。取样后用铝箔包裹,确保试样不受污染。

6.2 试样的制备

将样品剪成约10 mm×10 mm的小块。混合均匀,防止污染。试样称量前至少在天平附近平衡20 min。

6.3 试样水分的测定

按GB/T 462测定试样的水分,用以计算试料的绝干质量。

7 试验步骤

7.1 提取

称取三份2.00 g±0.02 g的绝干试样,于三个100 mL圆底烧瓶中,分别加入2 mL内标物溶液(4.15),加入乙醇-氢氧化钾溶液(4.6),使其总体积为50.0 mL,加热回流60 min,冷却至室温,清液全部转移至50 mL容量瓶中,定容至刻度,用移液管移取25.0 mL萃取液至盛有50.0 mL水的锥形瓶中,立即混合约5 s。

7.2 浓缩

立即将上述混合液倒入配有真空泵(5.5)的固相萃取装置(5.3)的C₁₈固相萃取柱(4.17)中,使液体流速为50滴/min~100滴/min,并将其用真空泵(5.5)吸干约10 min。弃去洗提液。

7.3 淋洗

在固相柱出口处放置一个分液漏斗或试管(10.0 mL),在C₁₈固相柱中加入0.5 mL正己烷(4.4),

使正己烷(4.4)渗入填充物中,直至其下端滴出第一滴液,关闭固相萃取装置(5.3)阀门,放置约5 min~10 min,然后加入0.5 mL正己烷(4.4),打开固相萃取装置(5.3)阀门,在压力或抽真空状态下小心淋洗至分液漏斗或试管中。最后加入1.00 mL正己烷(4.4),抽真空淋洗。用2.0 mL浓硫酸(4.5)分批连续淋洗正己烷萃取物,至无颜色洗出为止。将正己烷萃取物转移至小瓶中,用氮气吹至近干,准确加入2 mL正己烷(4.4)混匀,供色谱分析。

7.4 标准工作溶液的制备

按照下列步骤制备校准用混合标准工作溶液:

分别移取4种不同量的混合标准溶液(4.16)于4个小瓶中,分别加入1 mL内标物溶液(4.15),用氮气吹至近干,准确加入2 mL正己烷(4.4)混匀,进行色谱分析。

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,下面给出的参数证明是可行的。

- 色谱柱:30 m×0.25 mm(内径)×0.25 μm(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℃,以15℃/min程序升温至200℃,保温10 min,再以5℃/min程序升温至220℃,最后以20℃/min程序升温至260℃,保温5 min;
- 进样口温度:260℃;
- 检测器温度:280℃;
- 载气:氮气,纯度≥99.99%,1 mL/min;
- 进样量:1.0 μL。

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,标准工作液和试样溶液中的被测物的响应值应在仪器检测的线性范围内。7种多氯联苯的保留时间参见附录A,7种多氯联苯典型气相色谱ECD检测色谱图参见附录B,必要时,采用GC/MS进行确认,7种多氯联苯的定性离子参见附录C。

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×0.25 mm(内径)×0.25 μm(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℃,以15℃/min程序升温至200℃,保温10 min,再以5℃/min程序升温至220℃,最后以20℃/min程序升温至260℃,保温5 min。
- 进样口温度:260℃;
- 色谱-质谱接口温度:260℃;
- 离子源温度:200℃;
- 载气:氮气,纯度≥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~450 amu;
- 进样方式:脉冲无分流进样,1.0 min后开阀;
- 进样量:1.0 μL;
- 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被测物的响应值应在仪器检测的线性范围内。定量选择离子参见附录 D,用内标法进行定量。典型气相色谱-质谱总离子流图参见附录 D。

7.5.5 空白试验

与试样的测定平行进行,取相同量的所有试剂,采用相同的分析步骤,但不加试样。

8 结果计算

用标准工作溶液中多氯联苯与标准工作溶液中内标物色谱峰面积比和标准工作溶液中标准多氯联苯的质量与标准工作溶液中内标物质量比做标准校准曲线,按式(1)计算多氯联苯相对校正因子:

$$f = \frac{A_{\text{ist}} \times m_{\text{PCB}}}{A_{\text{PCB}} \times m_{\text{ist}}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

f ——各多氯联苯对内标物的相对校正因子;

A_{ist} ——标准工作溶液中内标物色谱峰面积;

m_{PCB} ——标准工作溶液中标准各多氯联苯的质量,单位为微克(μg);

A_{PCB} ——标准工作溶液中标准各多氯联苯色谱峰面积;

m_{ist} ——标准工作溶液中内标物的质量,单位为微克(μg)。

按式(2)计算试样中各多氯联苯的绝对含量:

$$c_{\text{PCB}} = 2 \times \frac{(A - A_0) \times m_s \times f}{A_s \times m} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

c_{PCB} ——试样溶液中各多氯联苯的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A ——试样溶液中各多氯联苯的峰面积;

A_0 ——空白试样中各多氯联苯的峰面积;

m_s ——试样溶液中内标物质量,单位为微克(μg);

A_s ——试样溶液中内标物峰面积;

m ——试样的绝干质量,单位为克(g)。

取三次平行测试结果的平均值作为每种多氯联苯的测试结果,结果以 mg/kg 表示。测试结果小于 $1 \text{ mg}/\text{kg}$ 时,精确至 $0.01 \text{ mg}/\text{kg}$,否则精确至 $0.1 \text{ mg}/\text{kg}$ 。测试结果小于 $0.01 \text{ mg}/\text{kg}$ 时,表示为 $<0.01 \text{ mg}/\text{kg}$ 。三次平行测试结果的变异系数应小于 10% 。

9 检测低限和回收率

9.1 检测低限

本标准对多氯联苯的检测限见表 1。

表 1 7 种多氯联苯的检测低限

组 分	检测限/(ng/mL)	
	GC-ECD 法	GC-MS 法
2,2',5-三氯联苯(PCB-18)	0.2	10
2,4,4'-三氯联苯(PCB-28)	0.5	15
2,2',5,5'-四氯联苯(PCB-52)	1	20

表 1 (续)

组 分	检测限/(ng/mL)	
	GC-ECD 法	GC-MS 法
2,2',4,5,5'-五氯联苯(PCB-101)	1	20
2,2',3,4,4',5'-六氯联苯(PCB-138)	0.3	20
2,2',4,4',5,5'-六氯联苯(PCB-153)	0.2	20
2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯(PCB-180)	0.2	20

9.2 回收率

本标准中多氯联苯的回收率见表 2 和表 3。

表 2 7 种多氯联苯的回收率(GC-ECD 法)

组 分	水平 I		水平 II		水平 III	
	加入量/ng	回收率/%	加入量/ng	回收率/%	加入量/ng	回收率/%
2,2',5-三氯联苯(PCB-18)	5	94~102	50	96~102	500	98~103
2,4,4'-三氯联苯(PCB-28)	5	94~102	50	97~103	500	97~102
2,2',5,5'-四氯联苯(PCB-52)	5	96~104	50	98~104	500	97~101
2,2',4,5,5'-五氯联苯(PCB-101)	5	94~102	50	96~102	500	97~102
2,2',3,4,4',5'-六氯联苯(PCB-138)	5	94~102	50	97~103	500	97~102
2,2',4,4',5,5'-六氯联苯(PCB-153)	5	96~104	50	97~102	500	98~102
2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯(PCB-180)	5	94~102	50	97~103	500	96~100

表 3 7 种多氯联苯的回收率(GC-MS 法)

组 分	水平 I		水平 II		水平 III	
	加入量/ng	回收率/%	加入量/ng	回收率/%	加入量/ng	回收率/%
2,2',5-三氯联苯(PCB-18)	40	98~105	800	97~103	40 000	98~103
2,4,4'-三氯联苯(PCB-28)	40	95~103	800	96~101	40 000	99~102
2,2',5,5'-四氯联苯(PCB-52)	40	93~103	800	96~104	40 000	98~103
2,2',4,5,5'-五氯联苯(PCB-101)	40	95~105	800	97~102	40 000	99~102
2,2',3,4,4',5'-六氯联苯(PCB-138)	40	98~105	800	96~101	40 000	97~102
2,2',4,4',5,5'-六氯联苯(PCB-153)	40	98~108	800	95~102	40 000	97~103
2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯(PCB-180)	40	95~103	800	98~103	40 000	98~102

9.3 精密度

测试的精密度用试验方法的重复性 r 和再现性 R 表示,结果见表 4,重复性 r 是每个实验室三个平行样的变异系数,再现性 R 可从五个实验室测试结果的平均值的变异系数得到。气相色谱 ECD 检测和气相色谱-质谱法检测的重复性 r 和再现性 R 基本一致。

表 4 实验室间测试的重复性和再现性

试样中多氯联苯/(mg/kg)	重复性(r) CV%, $n=3$	再现性(R) CV%, $n=5$
0.2	<10	<25
3.0	<10	<20

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) 测试仪器的描述或所用的测试方法；
- d) 检测结果；
- e) 标准步骤变更的说明及所观察到的任何会影响测试结果的异常现象。

附 录 A

(资料性附录)

7 种多氯联苯及内标物的气相色谱保留时间

表 A.1 7 种多氯联苯及内标物的气相色谱保留时间

序号	化合物名称	保留时间/min
1	2,2',5-三氯联苯(PCB-18) 2,2',5-trichloro-1,1'-biphenyl	11.447
2	2,4,4'-三氯联苯(PCB-28) 2,4,4'-trichloro-1,1'-biphenyl	14.696
3	2,2',5,5'-四氯联苯(PCB-52) 2,2',5,5'-tetrachloro-1,1'-biphenyl	16.062
4	2,4,6-三溴联苯(内标物)(TBBP) 2,4,6-tribromobiphenyl	18.695
5	2,2',4,5,5'-五氯联苯(PCB-101) 2,2',4,5,5'-pentachloro-1,1'-biphenyl	21.209
6	2,2',3,4,4',5'-六氯联苯(PCB-138) 2,2',3,4,4',5'-hexachloro-1,1'-biphenyl	25.577
7	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯(PCB-153) 2,2',4,4',5,5'-hexachloro-1,1'-biphenyl	26.319
8	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯(PCB-180) 2,2',3,4,4',5,5'-heptachloro-1,1'-biphenyl	28.324

附录 B
(资料性附录)

7 种多氯联苯及内标物的典型气相色谱 ECD 检测色谱图

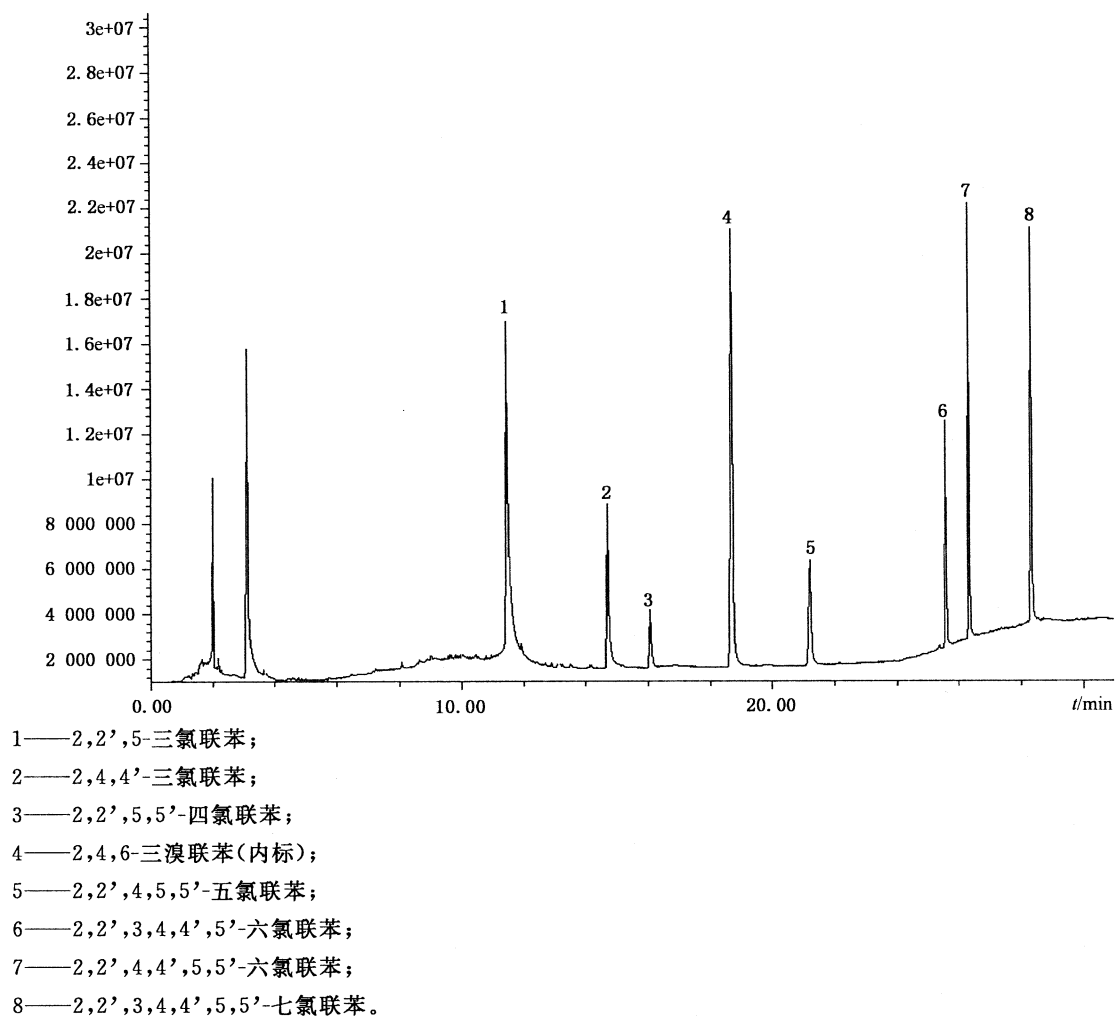


图 B.1 7 种多氯联苯及内标物的典型气相色谱 ECD 检测色谱图

附 录 C
(资料性附录)

7 种多氯联苯及内标物的化学分子式、化学文摘索引号、定性离子和定量选择离子

表 C.1 7 种多氯联苯及内标物的化学分子式、化学文摘索引号、定性离子和定量选择离子

序号	化合物名称	化学分子式	化学文摘索引号 (CAS No.)	特征离子/amu	
				定性	定量
1	2,2',5-三氯联苯(PCB-18)	$C_{12}H_7Cl_3$	37680-65-2	256 186	256
2	2,4,4'-三氯联苯(PCB-28)	$C_{12}H_7Cl_3$	7012-37-5	256 186	256
3	2,2',5,5'-四氯联苯(PCB-52)	$C_{12}H_5Cl_4$	35693-99-3	292 220	292
4	2,2',4,5,5'-五氯联苯(PCB-101)	$C_{12}H_3Cl_5$	37680-73-2	326 254	326
5	2,2',3,4,4',5'-六氯联苯(PCB-138)	$C_{12}H_4Cl_6$	35065-28-2	360 290	360
6	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯(PCB-153)	$C_{12}H_4Cl_6$	35065-27-1	360 290	360
7	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯(PCB-180)	$C_{12}H_3Cl_7$	35065-29-3	394 324	394
8	2,4,6-三溴联苯(TBBP)	$C_{12}H_7Br_3$	59080-33-0	390 230	390

附录 D
(资料性附录)

7 种多氯联苯及内标物的典型气相色谱-质谱总离子流图

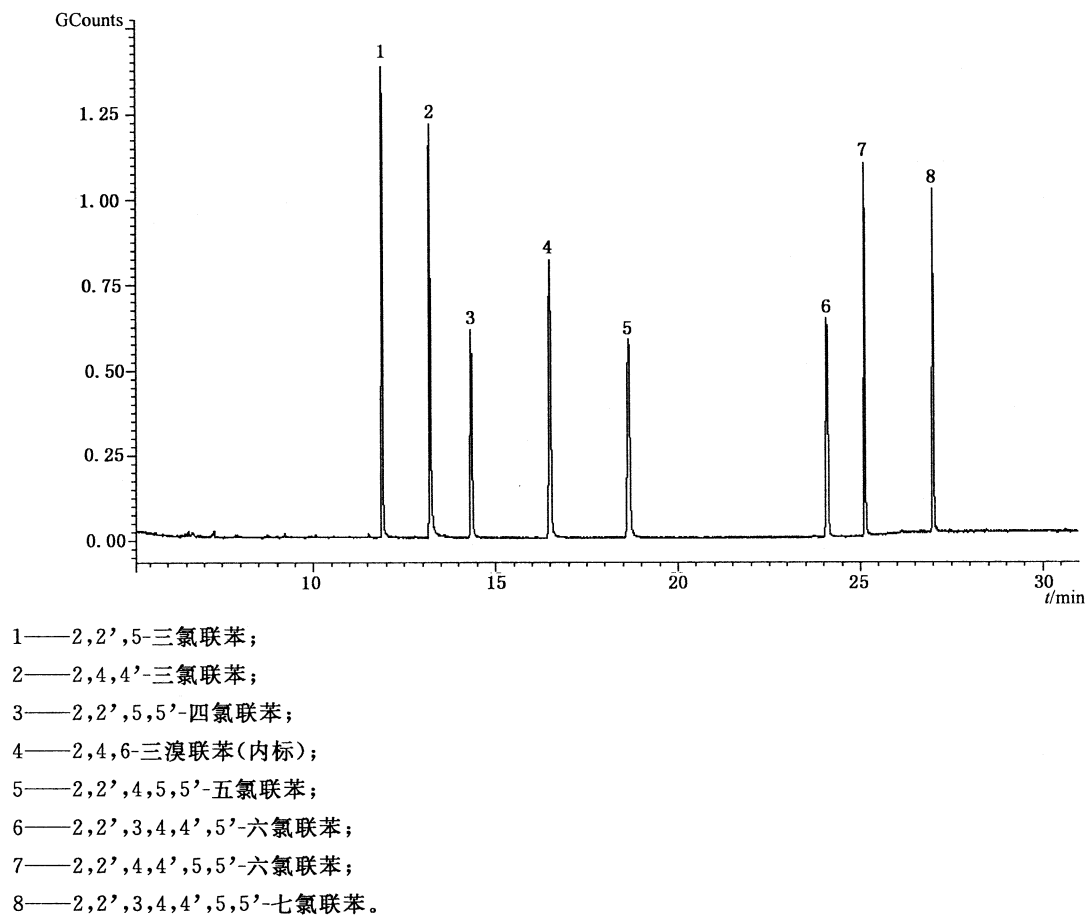


图 D.1 7 种多氯联苯及内标物的典型气相色谱-质谱总离子流图

附 录 E
(资料性附录)

本标准与 ISO 15318:1999 章条编号对照

表 E.1 给出了本标准与 ISO 15318:1999 章条编号对照一览表。

表 E.1 本标准与 ISO 15318:1999 章条编号对照

本标准章条编号	对应国际标准章条编号
1	1
2	2
3	3
4	5
5	4
6	6
7	7、8(8.1 至 8.8)、9.3
8	8.10、8.11、8.12、10
9.1	—
9.2	8.9
9.3	11
10	12
附录 A	—
附录 B	—
附录 C	—
附录 D	—
附录 E	—
附录 F	—

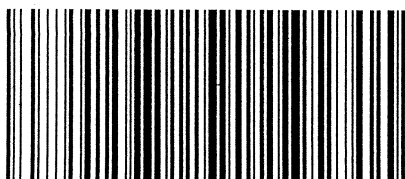
附 录 F
(资料性附录)

本标准与 ISO 15318:1999 的技术性差异及其原因

表 F.1 给出了本标准与 ISO 15318:1999 的技术性差异及其原因的一览表。

表 F.1 本标准与 ISO 15318:1999 技术性差异及原因

本标准的 章条编号	技术性差异	原 因
5.3	以固相萃取装置代替国际标准中的萃取储存器。	在不影响结果的情况下,采用商品化的装置替代复杂、特殊、非商品化的装置。
7	1. 没有使用国际标准中所使用的比较样品,如: Chlophch ¹⁾ A30-A60 或 Arochlor 1242-1260。 2. 不使用国际标准中的样品 SB(样品空白)及校正样。 3. 采用内标法定量,替代国际标准中使用样品色谱峰面积或峰高与工业 PCB 混合物色谱峰进行比较,使其量化后定量,计算总量的方法。 4. 验证时仅采用 GC/MS 进行确认。	1. 比较样品不易购得,且用其定量,操作起来较麻烦; 2. 使用样品 SB(样品空白)及校正样,使操作繁琐,不易掌握,采用空白实验即能消除干扰,且操作简便; 3. 采用标准品定量准确性高,且保险,操作简单; 4. 采用 GC/MS 进行确认准确、简单、科学。
9.1	给出气相色谱 ECD 法和气相色谱-质谱法检出低限。	可以较为直观的判定该标准的工作范围。
9.2	增加了气相色谱 ECD 检测回收率范围。	可以较为直观的判断检测的准确性。
附录 A	7 种多氯联苯及内标物的参考保留时间。	标准使用时更直观,更有参考性。
附录 B	增加了 7 种多氯联苯及内标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 7 种多氯联苯及内标物的参考定量离子。	标准使用时更直观,更有参考性。
附录 D	增加了 7 种多氯联苯及内标物的典型气相色谱-质谱图。	标准使用时更直观,更有参考性。



GB/T 25001—2010

版权专有 侵权必究

*

书号:155066·1-40321

定价: 18.00 元