

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 2145—2008

木材防腐剂与防腐处理木材及其 制品中五氯苯酚的测定 气相色谱法

Determination of pentachlorophenol in wood preservative solutions and
treated wood, wood-based products—
Gas chromatography method

2008-09-04 发布

2009-03-16 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
木材防腐剂与防腐处理木材及其
制品中五氯苯酚的测定
气相色谱法

SN/T 2145—2008

*

中国标准出版社出版
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

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.5 字数 9 千字
2008年11月第一版 2008年11月第一次印刷
印数 1—2 000

*

书号: 155066·2-19228 定价 6.00 元

前 言

本标准修改采用 CEN/TR 14823:2003《木材与木质产品的耐久性 木材中五氯苯酚的测定 气相色谱法》。

本标准与 CEN/TR 14823:2003 相比,主要变化如下:

- 修改了适用范围(本标准的第 1 章,CEN/TR 14823:2003 条款 1);增加了木材防腐剂中五氯苯酚的测定(本标准的 6.2、7.3.1.1);
- 修改了引用标准(本标准的第 2 章,CEN/TR 14823:2003 的条款 2);
- 增加了木材含水率的测定方法。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位:中华人民共和国广东出入境检验检疫局。

本标准主要起草人:张志辉、郭仁宏、刘崇华、陆瑞强、邱德鸿、梁莹、叶天安。

本标准系首次发布的出入境检验检疫行业标准。

木材防腐剂与防腐处理木材及其 制品中五氯苯酚的测定 气相色谱法

1 范围

本标准规定了采用气相色谱法测定木材防腐剂以及防腐处理木材及其制品中五氯苯酚含量的方法。

本标准适用于含有五氯苯酚的木材防腐剂以及防腐处理后的木材及其制品中五氯苯酚的定量分析。

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

3 原理

防腐处理的木材用甲醇萃取出五氯苯酚,或用甲醇稀释含有五氯苯酚的防腐剂溶液,在碳酸钾溶液中进行乙酰化反应,五氯苯酚乙酰化衍生物用正己烷萃取,通过带有电子俘获检测器(ECD)的气相色谱仪测定。内标法定量。

4 试剂和材料

除另有规定外,所用试剂均为分析纯,试验用水符合 GB/T 6682—1992 的一级水或去离子水。

- 4.1 无水硫酸钠:600 °C 灼烧 4 h,冷却后贮存于干燥器中。
- 4.2 无水乙酸酐:99.5%。
- 4.3 甲醇:色谱纯。
- 4.4 正己烷:色谱纯。
- 4.5 碳酸钾:分析纯。
- 4.6 碳酸钾溶液:0.1 mol/L;把 13.8 g 碳酸钾(4.5)溶解于蒸馏水中,并定容至 1 L。
- 4.7 五氯苯酚(PCP)标准试剂:纯度 $\geq 99\%$ 。
- 4.8 五氯苯酚标准储备液:称取 12.5 mg 五氯苯酚(4.7),精确至 0.1 mg,并溶于 25 mL 甲醇(4.3)中,作为储备溶液,此储备液浓度为 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。
- 4.9 五氯苯酚标准工作溶液:移取 1.0 mL 的五氯苯酚储备液(4.8)至 10 mL 的容量瓶中,加入甲醇(4.3)至刻度,得到浓度为 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的五氯苯酚标准工作溶液。
- 4.10 内标物:三溴苯酚(TBP)标准试剂,纯度 $> 98\%$ (或采用艾氏剂)。
- 4.11 内标储备液:称取 12.5 mg 三溴苯酚(4.10),精确至 0.1 mg,并溶于 25 mL 甲醇(4.3)中,作为储备溶液,此储备液浓度为 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。
- 4.12 内标工作溶液:移取 1.0 mL 的内标储备液(4.11)至 10 mL 的容量瓶中,加入甲醇(4.3)至刻度,得到浓度为 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的五氯苯酚标准工作溶液。

4.13 纯净砂(酸处理后 900 °C 灼烧至对方法不产生干扰)。

注:也可采用不含五氯苯酚的未处理木样(作分析用的同一木种样品)代替纯净砂,但在使用前,请注意检查对方法的干扰。

4.14 氮气:(纯度 $\geq 99.99\%$)或氦气:(纯度 $\geq 99.999\%$)。

注:储备液贮藏于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中,避光保存,有效期为3个月。

5 仪器设备

5.1 气相色谱仪:带有电子俘获检测器(ECD)。

5.2 微量注射器:适合注射精确至 $1\text{ }\mu\text{L}$ 的液量,如 25 、 100 、 $500\text{ }\mu\text{L}$ 的液量。

5.3 超声波发生器。

5.4 分析天平,感量 0.1 mg 。

5.5 木刨或空心钻。

5.6 烘箱。

5.7 金属筛:孔径 1.0 mm 。

6 样品制备

6.1 木材及其制品试样的抽样与制备

分析用试样应从全部待测木质材料中随机抽取至少5块(片)独立的代表性样品准备。选择木材长度方向中部取样,确定具体位置时应避开节疤、开裂和应力木等木材缺陷。确定位置后,横截木材取中间一段木材用木刨(5.5)刨取试料,或用空心钻(5.5)钻取待测木样的中部。将试料加以粉碎,过金属筛(5.7),充分混合后取不少于 10 g 作为待测试样,并贮存于密闭容器中,避光保存,并立即测试。

6.2 木材防腐剂制备

直接取样稀释。

7 分析步骤

7.1 多点线性校准方程的制作

7.1.1 木材及其制品试样

木材及其制品试样中五氯苯酚测定时,取6个装有 5.0 g 纯净砂(4.13)的带磨口的锥形瓶,向其中5个移入 25 、 50 、 100 、 250 、 $500\text{ }\mu\text{L}$ 的五氯苯酚工作溶液(4.9),向以上6瓶中分别加入 $250\text{ }\mu\text{L}$ 内标工作溶液(4.12),得到一组含有 $12.5\text{ }\mu\text{g}$ 内标的五氯苯酚含量分别为 $0.0\text{ }\mu\text{g}$ 、 $1.25\text{ }\mu\text{g}$ 、 $2.50\text{ }\mu\text{g}$ 、 $5.0\text{ }\mu\text{g}$ 、 $12.50\text{ }\mu\text{g}$ 和 $25.0\text{ }\mu\text{g}$ 的标准溶液。再向上述6瓶锥形瓶中分别加入 30 mL 甲醇溶液,摇动。将锥形瓶子置于超声波水池中超声约 0.5 h 。转移提取液到刻度为 50 mL 的容量瓶中,并用甲醇洗涤,合并提取液,用甲醇定容至 50 mL 。

7.1.2 木材防腐剂试样

木材防腐剂试样中五氯苯酚测定时,分别移取 25 、 50 、 100 、 250 、 $500\text{ }\mu\text{L}$ 的五氯苯酚工作溶液(4.9)于 50 mL 容量瓶中,并准备一个空的 50 mL 容量瓶,向以上6个容量瓶中分别加入 $250\text{ }\mu\text{L}$ 内标工作溶液(4.12),得到一组含有 $12.5\text{ }\mu\text{g}$ 内标的五氯苯酚含量分别为 $0.0\text{ }\mu\text{g}$ 、 $1.25\text{ }\mu\text{g}$ 、 $2.50\text{ }\mu\text{g}$ 、 $5.0\text{ }\mu\text{g}$ 、 $12.50\text{ }\mu\text{g}$ 和 $25.0\text{ }\mu\text{g}$ 的标准溶液,用甲醇定容至 50 mL 。

注:以上这些校准提取液的有效贮存时间为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下有效期1个月。

7.1.3 乙酰化

将 30 mL 碳酸钾溶液(4.6)加入到6个/组的分液漏斗中,分别移取上述标准提取液各 1 mL 到各分液漏斗中,充分振荡,在每个分液漏斗中加入 2 mL 的无水乙酸酐(4.2),摇动 3 min ,并不断放气,反应完毕后,再加入 10 mL 正己烷(4.4),充分振荡,静置分层后,移取正己烷溶液,通过内置有无水硫酸钠(4.1)的漏斗到一个 25 mL 容量瓶中;用 10 mL 正己烷重复以上步骤,合并滤液。用正己烷定容至刻度。

7.1.4 色谱条件

气相色谱参考工作条件：

- 色谱柱：30 m×0.25 mm(内径)×0.25 mm(膜厚)，DB-5 石英毛细管柱或相当者；
- 载气：氮气，纯度≥99.99%(或氦气，纯度≥99.999%)；
- 气体流量：流速 1.5 mL/min；
- 进样量：1.0 μL；
- 进样口温度：250 ℃；
- 检测器温度：310 ℃；
- 升温程序：50 ℃(保持 1 min)；50 ℃至 160 ℃(5 ℃/min)；160 ℃至 310 ℃(8 ℃/min)；310 ℃(保持 5 min)。

7.1.5 多点线性校准方程的建立

按 7.1.4 的色谱条件对上述标准工作液进行色谱分析，通过五氯苯酚标准乙酰化衍生物的峰面积值与内标乙酰化衍生物峰面积值的比率得到下列多点线性校准方程[见式(1)]：

$$\frac{A_{\text{pcp}}}{A_{\text{内标}}} = S \times \frac{c_{\text{pcp}}}{c_{\text{内标}}} + b \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中：

A_{pcp} ——标准工作液中五氯苯酚乙酰化衍生物的峰面积；

$A_{\text{内标}}$ ——标准工作液中内标乙酰化衍生物的峰面积；

S ——多点线性校准方程的斜率；

c_{pcp} ——校准溶液中的五氯苯酚乙酰化衍生物的浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

$c_{\text{内标}}$ ——校准溶液中的内标乙酰化衍生物的浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

b ——线性校准方程在 Y 轴上的截距。

7.2 试样测试

7.2.1 木材及其制品含水率测定

制样(6.1)后应立即称取不少于 0.5 g 的试料，精确至 0.1 mg。试样在温度 103 ℃±2 ℃条件下干燥至质量恒定，干燥后的试样应立即置于干燥器内冷却。冷却后称量，精确至 0.1 mg。

木材及其制品试样的含水率按式(2)计算：

$$h = \frac{m_u - m_0}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中：

h ——试样的含水率，%；

m_u ——试样干燥前的质量，单位为克(g)；

m_0 ——试样干燥后的质量，单位为克(g)。

计算结果精确至 0.1%。

7.2.2 提取

7.2.2.1 木材防腐剂中五氯苯酚的提取

称取适量(0.1 g 到 0.5 g 可选，精确至 0.1 mg)木材防腐剂加入到一个 50 mL 容量瓶中，再加入 30 mL 甲醇和 250 μL 的内标工作溶液(4.12)，用甲醇稀释至刻度。混合均匀，静置。按照 7.2.3 进行乙酰化。

7.2.2.2 防腐处理木材及其制品中五氯苯酚的提取

称取适量木材试样(1 g 到 5 g 可选，精确至 0.1 mg)，加入到锥形瓶中，并加入 250 μL 的内标工作溶液(4.12)，静置 30 min。再加入 30 mL~40 mL 甲醇至瓶中，摇动，确保所有试样被浸泡。将锥形瓶置于超声波水池中超声约 0.5 h。样品沉降并冷却后，取上清液转移溶液至 50 mL 容量瓶，并用甲醇清

洗残渣,合并以上滤液,用甲醇定容到 50 mL。按 7.2.3 进行乙酰化。

7.2.3 乙酰化

将 30 mL 碳酸钾溶液(4.6)加入到分液漏斗中,移取上述试样提取液 1 mL 到分液漏斗中,充分振荡,加入 2 mL 的无水乙酸酐(4.2),摇动 3 min,并不断放气,反应完毕后,再加入 10 mL 正己烷(4.4),充分振荡,静置分层后,移取正己烷相溶液,通过内置有无水硫酸钠(4.1)的漏斗到一个 25 mL 容量瓶中;用 10 mL 正己烷重复以上步骤,合并滤液。用正己烷定容至刻度。

7.2.4 样品测定

按 7.1.4 的色谱条件对上述溶液进行色谱分析。

8 结果计算与表示

8.1 结果计算

待测样品的五氯苯酚含量按式(3)进行计算:

$$\omega = \frac{(A'_{\text{PCP}}/A'_{\text{内标}}) - b}{S \times m \times 1000} \times c'_{\text{内标}} \times f \times V \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

ω ——样品中五氯苯酚含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A'_{PCP} ——样品测试溶液中五氯苯酚乙酰酯化衍生物的峰面积;

$A'_{\text{内标}}$ ——样品测试溶液中内标乙酰化衍生物的峰面积;

$c'_{\text{内标}}$ ——测试溶液中内标的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

S ——多点线性校准方程的斜率;

b ——多点线性校准方程在 Y 轴上的截距;

m ——防腐处理木材及其制品的绝干质量[$m = (1 - h) \times m_0$]或待测防腐剂的称样量,单位为克(g);

f ——稀释因子;

V ——为气相色谱分析时的最终定容体积,单位为毫升(mL)。

8.2 结果表示

2 次平行测定结果绝对值之差小于等于 10%,2 次算术平均值作为测试结果。

9 检测低限

本方法的检测低限:防腐处理木材及其制品中的五氯苯酚为 0.1 mg/kg 绝干木质材料,木材防腐剂中五氯苯酚为 0.1 mg/kg。



SN/T 2145-2008

书号:155066 · 2-19228

定价: 6.00 元