《纸浆、纸和纸板 总氯和有机氯的测定》国家标准编制说明

（征求意见稿）

一、工作简况

1、基本情况说明

总氯特别是有机氯是一种有毒物质，长期接触会引起细胞变异，影响人身体的健康安全。含氯漂白剂由于其来源广泛，漂白效率高、成本低，在造纸工业中常用于纸浆漂白，是纸浆、纸和纸板中总量和有机氯的主要来源。目前造纸工业的漂白方式可分为三种：含氯漂白、无元素氯漂白（ECF）和全无氯漂白（TCF）。采用ECF和TCF漂白所产生的污染小，形成的有机氯也很少，而含氯漂白的浆料在使用 Cl_2 、次氯酸盐等含氯漂剂进行漂白的过程中，会生成大量有机氯。有机氯主要源于氯与木素的氯化反应，有机氯的产生量与漂白过程中的用氯量相关。纸浆经氯化后，一部分有机氯溶于水中被排放，一部分则残留在纸浆中。根据文献资料，漂白过程中产生的有机氯约有80%进入废水系统被排放，约有20%则仍存留于纸浆中。目前在漂白车间废水中已发现有300多种有机氯，其中75%-90%的有机氯是相对分子质量1000以上的高分子化合物，其余的可分为相对水溶性的(约占19%)，可能生物积累及相对脂溶性的(约占0.09%)，生物积累、高度脂溶性的(约占0.1%)。已鉴别出的有机氯有氯酚类、氯仿、氯化二噁英和呋喃、氯丙酮、氯乙醛和氯醋酸等。在漂白中产生的这一系列有机氯中，有一部分具有致癌、致畸性，而这些有机氯可能会随着纸浆一起带入纸中，对消费者的健康造成影响。目前，在部分纸浆、纸和纸板标准中，对有机氯的含量进行了限制。准确测定纸浆、纸和纸板中的氯的含量，对有效评估纸浆、纸和纸板产品以及下游产品有着重要的意义。

国内现行测试方法标准为GB/T 22904—2008，该标准制定时修改采用ISO 11480: 1997《纸浆、纸和纸板—总氯和有机氯的测定》，标准的发布实施为纸、纸板、纸浆产品中总氯和有机氯的测定提供了科学依据。但随着测试方法技术发展，2017年ISO发布了新的版本，新标准对原来的微库仑法进行了修改完善，并在此基础上新增了燃烧瓶-离子色谱法。为了提高标准的适用性，

确保测试数据的准确性，因此对该标准进行修订。

2、任务来源

2020年8月7日国家标准化管理委员会批准下达本标准修订项目（计划号：20202732-T-607），项目计划周期为18个月。

3、编制过程

（1）2020年8月7日，该项目计划下达；

（2）2021年1月～3月，成立标准起草小组，开展前期调研及标准验证样品征集准备工作；

（3）2021年4月～5月，标准起草小组对ISO 11480：2017《纸浆、纸和纸板—总氯和有机氯的测定》进行翻译，完成标准译文。并按照GB/T 1.1—2020要求完成标准草案；起草小组进行试验验证工作；

（4）2021年6月～8月，对试验数据进行整理分析，并根据试验数据完善形成标准征求意见稿。

二、国家标准编制原则和确定国家标准主要内容的依据

1、编制原则

本标准按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则第1部分：标准化文件的结构和起草规则》进行编写。本标准是对GB/T 22904—2008《纸浆、纸和纸板 总氯和有机氯的测定》的修订。

2、适用范围

本文件规定了纸浆、纸和纸板中总氯和有机氯的两种测定方法，微库仑法和燃烧瓶-离子色谱法。适用于各种纸浆、纸和纸板，检出限为20mg/kg。

3、本文件是与GB/T 22904—2008相比，除结构性调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

（1）仪器设备中增加了天平；（本文件第4.4.8条款）；

（2）增加了燃烧瓶-离子色谱法；（本文件第5章）；

（3）将附录A更改为正文条款。

4、本文件修改采用 ISO 11480: 2017《纸浆、纸和纸板 总氯和有机氯的测定》，与ISO 11480:2017相比，除结构性调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

(1) 规范性引用文件将ISO标准中引用的国际标准转化为与之相应的国家标准，增加了纸浆试样的采取的引用；

(2) 仪器设备中增加了天平；

(3) 修改了ISO标准中第5.6条款，萃取过程中增加了活性炭；

(4) 修改了ISO中的计算公式（本文件第5.10.1条）；

(5) 删除了ISO中的仅供参考的附录A、附录B、附录C；

三、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证

本标准的修订，标准中保留了微库仑法外，还增加了燃烧瓶-离子色谱法测定纸浆、纸和纸板中总氯和有机氯的测定方法，并验证三种方法的检出限、正确度、精密度及重复性，起草小组进行了如下的试验验证。

1 微库仑法

1.1试剂和设备

1.1.1试剂和材料

表 1 主要试剂和材料

试剂	要求
水	GB/T 6682，三级
硝酸钠储备溶液	-
硝酸钠工作溶液	-
硫酸（H ₂ SO ₄ ）	密度 ρ=1.84g/mL
活性炭	-
盐酸溶液	0.0100mol/L
2-氯苯甲酸工作标准溶液	有机氯含量为 250mg/L

1.1.2 设备

表 2 主要设备

设备	要求
分析天平	精确至 0.0001 g
燃烧仪	精度为 0.01 单位
微库仑计	—

几乎所有地方都有少量氯化物存在，应注意避免污染样品和溶液，特别是来自实验室空气的污染。测定前，应用稀硝酸溶液清洗所有容器，然后再用水冲洗。

1.2 振荡时间的选择

取 3 种纸样品各 6 份（每份约 50mg），放入到 250mL 锥形瓶中，加入 150mg 硝酸钠工作溶液，分别振荡 30、60、90、120、150 分钟，分析结果见表 3。

表 3 振荡时间对有机氯含量测试的影响

样品编号	有机氯测定值 (mg/kg)				
	30min	60min	90min	120min	150min
1#	83.4	81.1	81.4	80.9	81.0
2#	46.6	45.2	45.1	45.2	45.0
3#	195.9	193.4	192.5	193.0	192.9

结果表明，振荡时间对样品有机氯测试结果影响较大。一般来说，振荡的时间若太短，则不能将样品中的无机氯充分释放出来，使得无机氯随着固体样品一起燃烧，因而使测试结果偏高。从以上 3 个样品的实验结果来看，振荡时间一般在 60~150min 时测试结果达到平衡，为确保样品测试结果的准确性，认为振荡时间为 60min 以上。

1.3 空白试验

用硝酸钠工作溶液代替萃取液，进行空白试验，空白值的结果为 0.85 μ g，相对标准偏差为 6.5%。

表 4 空白测定值

测试次数	1	2	3	平均值	RSD(% ,n=3)
有机氯 μg	0.79	0.89	0.88	0.85	6.5

1.4 样品加标回收率和精密度

试验分别选取了4种纸样，用于回收率的测定。回收测定时在样品中分别加入0 μg 、15 μg 和150 μg 对氯苯酚标准物质，然后进行萃取和测定。结果显示加标回收率为90.0%~110.0%。回收率测定和精密度结果见表5。

表5 精密度和回收率测定结果

样品	添加量 (μg)	样品测试值 (μg)	测试结果测试值 (μg)	RSD (%)	回收率 (%)
纸1	0	74.2	75.4	7.1	-
	15	74.2	87.8	5.6	90.7
	150	74.2	221.2	4.1	98.0
纸2	0	561	562.4	7.5	-
	15	561	577.2	3.5	108.0
	150	561	710.8	2.5	99.9
纸3	0	94.2	96.5	8.9	-
	15	94.2	107.8	2.2	90.7
	150	94.2	247.2	1.2	102.0
纸4	0	546	547.5	5.6	-
	15	546	560.5	1.4	96.7
	150	546	693.7	0.8	98.5

1.5 再现性的确定

本次试验样品采用复印纸、卫生纸进行相同试验仪器、试验条件下不同人员的测试数据对比，结果见表6。

表 6 人员比对测试结果 (mg/kg)

纸种	复印纸	卫生纸
人员 A	85.1	115

人员 B	83.2	108
相对偏差%	1.1	3.1

试验结果表明，不同人员对两种纸的水溶性氯化物的测试结果的绝对差值均不超过算术平均值的 10%。

2 燃烧瓶-离子色谱法

2.1 试剂和设备

2.1.1 试剂和材料

表 7 主要试剂和材料

试剂	要求
水	GB/T 6682，一级
硝酸钠储备溶液	-
硝酸钠工作溶液	-
氯化物标准储备液	1000mg/L
附加溶液	按照离子色谱仪说明书的规定制备

2.1.2 设备

表 8 主要设备

设备	要求
燃烧瓶	-
离子色谱仪	配有适合测定氯离子的色谱柱和一个电导检测器
振荡器	-
过滤装置	-

2.2 检出限的确定

本标准修订所采用国际标准 ISO 11480: 2017《纸浆、纸和纸板 总氯和有机氯的测定》中规定了离子色谱法测定的检出限为 20 mg/kg。起草小组对该方法的检出限进行了验证。通过两组 11 次空白测试，依据 GB/T 27417—2017《合格评定化学分析方法确认和验证指南》中的规定，通过一组空白平均值加上其三倍的 RSD，计算得到的检出限为 20 mg/kg。

2.3 回收率测定和精密度

试验分别选取复印纸和卫生纸样品，用于回收率的测定。回收测定时在样品中分别加入0 μg 、10 μg 和100 μg 对氯苯酚标准物质，然后进行萃取和测定。结果显示加标回收率为90.0%~110.0%。回收率测定和精密度结果见表9。

表9 精密度和回收率测定结果

样品	添加量 (μg)	样品测试值 (μg)	测试结果测试值 (μg)	RSD (%)	回收率 (%)
复印纸	0	4.2	-	8.5	-
	10	4.2	14.0	3.1	98.0
	50	4.2	51.9	8.1	95.4
卫生纸	0	74.2	-	2.5	-
	10	74.2	84.3	3.6	101.0
	50	74.2	121.8	7.5	95.2

四、采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况，或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

本标准修改采用国际标准，标准水平为国内先进水平。

五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准规定的所有性能要求的计量单位均为国家法定计量单位，试验与检查的项目凡是有相应的国家标准的均予以采用。标准与现行法令、法规、国家标准无抵触。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准未有重大分歧意见存在。

七、国家标准作为强制性国家标准或推荐性国家标准的建议

本标准为检测的方法标准，因此本标准为推荐性标准即可。

八、贯彻国家标准的要求和措施建议

本标准为测试方法标准，与原标准相比较大的修改，修改后的标准能够更好的规范测试。

九、废止现行有关标准的建议

本标准实施时，代替GB/T 22904—2008。

十、其他应予说明的事项

无。

标准起草小组

2021年8月