



中华人民共和国国家标准

GB/T 22904—XXXX
代替GB/T 22904—2008

纸浆、纸和纸板 总氯和有机氯的测定

Pulp, paper and board—Determination of total chlorine and organically

(ISO 11480:2017, MOD)

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本文件按照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》的规定起草。

本文件代替 GB/T 22904—2008《纸浆、纸和纸板 总氯和有机氯的测定》，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：

- 仪器设备中增加了天平（见 4.4.8）；
- 增加了燃烧瓶-离子色谱法（见第 5 章）；
- 将附录 A 更改为正文条款（见 4.11，2008 年版的附录 A）。

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：

——关于规范性引用文件，本文件做了具有技术性差异的调整，以适应我国的技术条件，调整的情况集中反映在第 2 章“规范性引用文件”中，具体调整如下：

- 用修改采用国际标准的 GB/T 450 代替 ISO 186；
- 用修改采用国际标准的 GB/T 462 代替 ISO 638；
- 增加了等同采用国际标准 ISO 7213 的 GB/T 740。

- 仪器设备中增加了天平；
- 萃取过程中增加了使用活性炭的表述；
- 更改了计算公式；
- 删除了资料性附录 A、资料性附录 B、资料性附录 C；

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国轻工业联合会提出。

本文件由全国造纸工业标准化技术委员会（SAC/TC141）归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- 2008年发布为GB/T 22904-2008；
- 本次为第一次修订。

纸浆、纸和纸板 总氯和有机氯的测定

1 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。
本文件适用于各种纸浆、纸和纸板。
本文件所描述方法的检出限为20mg/kg。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

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 7213:1991，IDT）

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

总氯 total chlorine

纸浆、纸和纸板中氯的总量。

3.2

有机氯 organically bound chlorine

纸浆、纸和纸板中有机结合氯的总量。

4 微库仑法

4.1 原理

样品放在石英管中，在控制温度的高温炉中燃烧，燃烧产生的氯化氢气体进入电解液中并被吸收，用微库仑计测定电解液中的氯含量。在燃烧前，用稀释的 HNO_3 溶液分离样品中的无机氯化物后测定有机氯的含量。

注 1：如无需检测有机氯，硝酸分离步骤可省略。

注 2：溴的存在会干扰测定，并引起绝对误差。

4.2 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和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

4.2.1 硝酸钠 (NaNO_3) 储备溶液：称取 17g 硝酸钠溶于水中，加入 1.4mL 硝酸 ($\rho=1.40\text{g/mL}$)，再用水定容至 1L。此溶液仅用于有机氯的测定。

4.2.2 硝酸钠工作溶液：量取 50mL 硝酸钠储备溶液 (4.2.1)，加水定容至 1L。此溶液仅用于有机氯的测定。

4.2.3 硫酸 (H_2SO_4)， $\rho=1.84\text{g/mL}$ 。

4.2.4 活性炭，用于吸附测定有机氯时试液中的水溶性有机物。活性炭应由生产燃烧仪 (4.4.5) 的厂家提供。

4.2.5 电解液，量取冰乙酸 (98%) 75mL，加水定容至 100mL。

注 1：有的微库仑计厂家推荐将高氯酸钠和氨基磺酸添加到电解液中，添加这两种试剂是可随意选择的。

注 2：有的厂家建议配置另一种电解液：称取 1.35g 乙酸钠溶于 850mL 冰乙酸中，加水定容至 1000mL。

4.2.6 盐酸溶液：0.0100mol/L，量取 0.307mol/L 盐酸 ($\rho=1.19\text{g/mL}$) 32.57 mL，加水定容至 1000mL。

4.2.7 2-氯苯甲酸工作标准溶液：有机氯含量为 250mg/L，称取 2-氯苯甲酸 110.3mg，加水定容至 100mL。使用前根据需要进行稀释。

4.2.8 压缩气体。燃烧需要氧气。也可能需要其他气体（如氩气，氮气）以控制燃烧。所有使用的气体都不应含有任何形态的氯和溴。

4.3 预防措施

4.3.1 几乎所有地方都有少量氯化物存在，如：化学药品中、设备表面、皮肤上、实验室空气中。因此每次测定都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。这些污染可能源自实验室存放的试剂或溶剂，以及室外污染源，例如漂白车间。

4.3.2 测试前，应用稀硝酸溶液清洗所有容器，然后再用水冲洗。

4.4 仪器设备

4.4.1 锥形瓶：250mL，带有标准磨口玻璃塞或内衬聚四氟乙烯的螺旋帽。

4.4.2 振荡器：搅拌力度可调，在保持搅拌的样品的同时，确保样品不会溢出锥形瓶 (4.4.1)。

4.4.3 过滤装置：用于对直径约 25mm 的过滤器 (4.4.4) 进行真空过滤。

4.4.4 过滤器：聚碳酸酯滤膜，孔径为 0.4 μm ，直径与过滤装置 (4.4.3) 配套，最大氯含量为 0.5 μg 。此外，专门设计的耐热玻璃或陶瓷材质滤杯也可使用。

注：若空白值 (4.8) 测试结果高，可能是过滤器被污染，使用过滤器前使用硝酸钠储备溶液 (4.2.1) 洗涤，然后用水冲洗。

4.4.5 燃烧炉：配有与微库仑滴定计 (4.4.6) 的滴定池相连的石英管，多区控温炉的中间部分可控温在 950°C~1000°C。石英舟或其他耐热材料应与燃烧管配套，并可从管冷区移动到加热区。管的尺寸足以容纳盛有过滤器 (4.4.4) 的石英舟。仪器备有氧气源和保持通入石英管的氧气流，设备配有氧气供应装置和用于维持氧气恒定流量的装置。氧气流可用惰性气体如氩气或氮气稀释。燃烧气体通入微库仑计滴定池进行氯离子的连续滴定。如果需要，可以在燃烧管出口和池之间加入一个含有硫酸 (4.2.3) 的加热洗涤装置，用于清洁和干燥气流。

4.4.6 微库仑计：能够检测 2 μg 的氯离子，通过重复测定氯离子含量算得的变异系数小于 10%。

4.4.7 样品杯：容量约 1mL，用石英或其他耐热材料制成，可置于石英舟中。

4.4.8 天平，精确至 0.1mg 或更高。

4.5 取样及样品处理

4.5.1 样品应装入聚乙烯袋或铝箔包装中，保护样品不受环境空气的影响。样品处理过程中应佩戴防护手套，并检查确认手套上没有氯化物，以免污染样品。

4.5.2 纸和纸板样品的采取按 GB/T 450 进行。纸浆样品的采取按 GB/T 740 进行，风干湿浆的温度应不超过40℃。样品的水分根据其类型分别按 GB/T 462 中的相应方法测定。

4.5.3 用镊子或剪刀将样品撕开或剪成小片，样品大小应与燃烧仪相适应，并确保可在提取步骤中得到完全浸泡。如果样品浸泡不完全，可能导致有机氯的测试结果偏高。涂布或多层的纸或纸板可用一个小的磨粉机磨碎，研磨机不得用于其他用途，以免污染样品。每次使用后应认真清洗设备。

4.5.4 所需样品的总量取决于其氯含量并受燃烧装置尺寸的限制。通常，每次测试所需的样品量在10 mg至60 mg 之间。对于有机氯和总氯这两个参数的测定，总共需要四份样品。用天平（4.4.8）称取每份样品，每份样品质量大致相同，精确到0.1 mg。四份样品中，两份用于测定总氯，两份用酸性硝酸盐溶液萃取。

注：如果不需要测定有机氯，则直接进行4.7。

4.6 酸性硝酸盐溶液萃取

4.6.1 取2份已准确称量的样品，分别放入250mL带磨口塞的锥形瓶（4.4.1）中，各加入100mL硝酸钠工作溶液（4.2.3）和15mg活性炭（4.2.4），进行平行测试，并同时做2个空白试验。盖紧瓶塞并用手振摇锥形瓶，使样品充分润湿，然后置于振荡器（4.4.2）上，振荡至少1h。

4.6.2 分析经涂布或含有大量碳酸盐填料的样品时，需检查锥形瓶内的样品溶液是否仍为酸性。否则，应可加入更多的硝酸钠工作溶液（4.2.2），将样品酸化。

4.6.3 使用过滤装置（4.4.3），在聚碳酸酯过滤器或过滤杯（4.4.4）中过锥形瓶中的内容物。用少量硝酸钠工作溶液（4.2.2）漂洗锥形瓶和过滤器壁，总量约为25mL最后用少量水洗涤。用真空泵抽吸，直至样品中的多余液体被完全除去。过滤时应避免使大量空气通过过滤器，因为这样会导致周围环境中存在的卤素化合物污染样品。另一方面，过滤器中存在任何过量洗涤液体都有可能导致燃烧管中水的凝结。管内的冷凝水会干扰燃烧（4.7）。如果过滤器太干，在燃烧炉的干燥区会被点燃，这样将会导致试验结果偏低。

4.7 燃烧

4.7.1 测定样品中总氯含量的试验步骤和测定样品中有机氯含量的试验步骤是相同的。硝酸钠溶液萃取过的样品用于测定有机氯含量，样品是湿的；而测定总氯的样品通常是干的。

4.7.2 按照燃烧炉（4.4.5）说明书操作。市场上有几种不同类型的燃烧炉，它们在细节上和的操作步骤上有所不同。将盐酸溶液（4.2.6）加入到滴定池中，以检查微库仑计（4.4.6）的性能。检查结果与理论值的偏差应在5%以内。定期检查仪器的操作步骤与分析样品的操作步骤是一样的，但不加样品。

注1：记忆效应（当无样品时，尤其是在分析一个高氯含量的样品后，得到的错误读数）可能是由于燃烧管被腐蚀而产生的。

注2：样品杯（6.7）的使用并不一定适用于所有类型的仪器要求，分析方法可按仪器要求进行调整。

4.7.3 如果样品是在聚碳酸酯过滤器中的湿纤维片，用镊子将其折叠，放置在石英舟中，再送入燃烧管（4.4.5）。如果样品是干的，将其放在样品杯（4.4.7）中，然后将样品杯（4.4.7）置于石英舟中，再送入燃烧管。

4.7.4 移动装有样品的石英舟到燃烧炉的干燥区，使其水分蒸发。所需时间不仅与蒸发水量有关，还与仪器设计有关。在燃烧管的低温部分不应有水凝结。

4.7.5 燃烧应控制在低升温速率下进行，以使燃烧炉的蒸发部分不应有烟或凝结水的存在。如有此情况发生，应在微库仑计（4.4.6）有读数前采取必要措施，将所有的烟或凝结水从燃烧炉的后部除去。

4.7.6 将石英舟移入燃烧管的高温部分，从仪器所配备的记录装置上观察燃烧曲线，通过仪器关联程序确保样品完全燃烧。

4.7.7 如果在燃烧炉（4.4.5）的后部发现有烟，说明燃烧不完全，所得数据应作废。

4.7.8 燃烧炉（4.4.5）所连接的加热洗涤装置内的浓硫酸不应有发烟现象。如果发烟，应清洗该装置，加入新配置的硫酸（4.2.3），重新试验。

4.8 空白测试

开始测定样品前，应先检查燃烧仪（4.4.5）和微库仑计（4.4.6）。通过与测样品品所用相同的程序运行至少两个空白样品。空白样品测试值不应超过 2μg。

4.9 样品测试

4.9.1 用一个与样品类型相同、已知氯含量的样品作为参比样品，来确定样品的氯含量。如果没有参比样品，则选择在样品中添加 2-氯苯甲酸工作标准溶液（4.2.7），作为参比样品。

4.9.2 参比样品的总氯和有机氯的测试值与参比样品的已知值之比应在 91%~110%之间。如果超出此范围，应测试第二份参比样品。如果偏差依然存在，应检查装置有无渗漏及其他缺陷。

注：仪器操作手册中往往提供了执行此检查的说明。

4.10 结果计算

4.10.1 按微库仑计（4.4.6）仪器手册中规定的方法，计算样品中总氯和有机氯的含量。

4.10.2 计算时应确保空白试验的测定值在允许范围内，并对样品的水分进行修正。

4.10.3 取两次测定值的平均值作为测定结果，单位为mg/kg，结果保留两位有效数字。每次测定值与平均值的偏差应不大于10%，如果平均值小于50mg/kg，偏差应最大为5mg/kg。若超过，则应重复样品的制备和测定。

4.11 溴化合物的干扰

4.11.1 本文件所描述分析过程的主要条件下，溴可与氯发生同样的反应。这意味着样品中存在的任何形式的溴都会导致最终测试结果出现正误差。该误差的大小与存在的溴含量成正比，但不相等。所使用的微库仑计的程序适用于测试氯的含量。如果要测定溴的含量，则必须重新校准微库仑计，因为溴的原子质量远大于氯。

4.11.2 通常，纸浆和纸中的溴含量可以忽略不计。偶尔会在二次纤维中发现大量的溴，这可能是由于在生产废纸的过程中加入了含溴的防腐剂。

5 燃烧瓶-离子色谱法

5.1 原理

使用氧瓶燃烧法测定样品中的氯含量。样品中的含氯化合物在燃烧过程中形成氯化物，通过离子色谱确定其含量。

注：如果不需要测定有机氯，则可省略用酸性硝酸盐萃取的步骤。

5.2 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和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

- 5.2.1 硝酸 (HNO_3), $\rho=1.40 \text{ g/mL}$ (约 65% 的 HNO_3)。用于清洗铂篮或铂网。
- 5.2.2 酸性硝酸盐储备溶液: 称取 17g 硝酸钠溶于水, 加入 1.4mL HNO_3 ($\rho=1.40 \text{ g/mL}$) (5.2.1), 再用水定容至 1L。此溶液仅用于有机氯的测定。
- 5.2.3 酸性硝酸盐工作溶液: 取 50mL 酸性硝酸盐储备溶液 (5.2.2), 加水定容至 1L。此溶液仅用于有机氯的测定。
- 5.2.4 活性炭, 必要时用于净化水。
- 5.2.5 离子色谱用淋洗储备液, 该溶液的组成因所用离子色谱柱的类型而异。按照仪器制造商给出的建议配制离子色谱用淋洗储备液。
- 5.2.6 离子色谱用淋洗工作液, 按照离子色谱柱仪器制造商的建议, 用离子色谱用淋洗储备液 (5.2.5) 制备洗脱液工作溶液。使用醋酸纤维素或纤维素的膜滤器过滤溶液。
- 5.2.7 氯化物标准储备液 (1000mg/L): 称取在 140°C 下干燥氯化钾 (KCl) 0.2102g, 用水溶解后转移到 100 ml 容量瓶中, 用水定容后, 贮存于 4°C 的冰箱中, 有效期 6 个月。也可以使用市售的氯化物有证标准溶液。
- 5.2.8 硝酸, 用于洗涤设备。小心地移取 90mL 硝酸 (5.2.1) 加入 500mL 水中, 然后转移到 1L 的容量瓶中并用水定容至刻度。
- 5.2.9 低氯含量的纸, 例如未漂牛皮纸。
- 5.2.10 压缩气体, 氧气用于燃烧, 所有使用的气体都必须不含任何形态的氯。

注: 通常在清洗气体容器时会使用氯化溶剂。

5.3 预防措施

- 5.3.1 几乎所有地方都有少量氯化物存在, 如: 化学药品中、设备表面、皮肤上、实验室空气中。因此每次测试过程中都应尽可能避免样品和溶液被污染, 特别是来自实验室空气的污染。这些污染可能源自实验室存放的试剂或溶剂以及室外污染源, 例如漂白车间。
- 5.3.2 使用前用稀硝酸溶液清洗所有容器, 然后再用水冲洗。

5.4 仪器设备

- 5.4.1 锥形瓶: 500mL, 带有标准磨口玻璃塞或内衬聚四氟乙烯的螺旋帽。
- 5.4.2 振荡器: 搅拌力度可调, 在保持搅拌的样品的同时, 确保样品不会溢出锥形瓶 (5.4.1)。
- 5.4.3 过滤装置: 可与滤纸 (5.4.4) 配套使用。
- 5.4.4 滤纸, 氯含量低且已知。
- 5.4.5 燃烧瓶, 容积为 750 mL~1000 mL。燃烧瓶由厚的耐热玻璃制成, 配有内置式塞子。塞子上装有一个铂篮或铂网。也可安装自动点火装置。使用前应仔细检查, 不可使用有裂纹的燃烧瓶。
- 使用前用硝酸 (5.2.1) 清洗铂篮或铂网, 再用水冲洗。如果怀疑存在污染, 用火焰清洁铂篮或铂网。
- 5.4.6 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。
- 5.4.7 天平, 感量为 0.0001g 或更高。

5.5 取样及样品处理

- 5.5.1 样品应装入聚乙烯袋或铝箔包装中, 保护样品不受环境空气的影响。样品处理过程中应佩戴防护手套, 并检查确认手套上没有氯化物, 以免污染样品。
- 5.5.2 纸和纸板样品的采取按 GB/T 450 进行。纸浆样品的采取按 GB/T 740 进行, 风干湿浆的温度应不超过 40°C 。样品的水分根据其类型分别按 GB/T 462 中的相应方法测定。

5.5.3 用镊子或剪刀将样品撕开或剪成小片，样品大小应与铂篮或铂网相适应。留下一个尾部用于自动点火。使用的剪刀或镊子，需要在使用前用蒸馏水冲洗干净。涂布或多层的纸或纸板可用一个小的磨粉机磨碎，研磨机不得用于其他用途，以免污染样品。每次使用后应认真清洗设备。散状纸浆样品（例如绒毛浆）可以先压缩成样品片或用滤纸（5.4.4）包装好，然后进行燃烧。

5.5.4 对于有机氯和总氯这两个参数的测定，平行测试两次。用天平（5.4.7）称出两种不同量（200 毫克至 500 毫克）的原始样品，精确到0.1 mg。

注：如果不需要测定有机氯，则直接进行按 5.7 进行。

5.6 酸性硝酸盐溶液萃取

5.6.1 取 2 份已准确称量的样品，分别放入 500mL 带磨口塞的锥形瓶（5.4.1）中，各加入 200mL 硝酸钠工作溶液（5.2.3）和 15mg 活性炭（5.2.4），进行平行测试，并同时做 2 个空白试验。盖紧瓶塞并用手振摇锥形瓶，使样品充分润湿，然后置于振荡器（5.4.2）上，振荡至少 1h。如果样品中有机氯含量较低，则测试时使用的样品量最多可以增加到 500 mg（含滤纸）。

5.6.2 使用过滤装置（5.4.3）和滤纸（5.4.4）过滤锥形瓶的内容物。用 100 mL 酸性硝酸盐溶液（5.2.3）洗涤样品，并冲洗锥形瓶（5.4.1）和过滤装置（5.4.3）。用 100mL 水冲洗样品。然后用真空抽吸，直到样品中多余液体被完全清除。

5.6.3 在不超过 40°C 的温度下将样品和滤纸一起干燥。

5.7 燃烧

警告：燃烧时燃烧瓶可能爆炸，应使用防护眼镜。如果在开放条件下进行燃烧，需要使用面罩。

5.7.1 用一把镊子将样品放在铂篮或铂网（5.4.5）中，向燃烧瓶中加入 25.0mL 水。用氧气冲洗烧瓶约 1 分钟。立即点燃纸条并按如下方式塞住烧瓶：如果烧瓶没有点火装置，建议使用约（3~5）毫米×（40~50）毫米的纸条（5.4.4）作为燃芯。将试纸与试件一起放入铂篮或铂网（5.4.5）上。

示例：用酒精灯点燃灯条。将带有纸条的铂篮或铂网快速插入烧瓶中。立即盖上塞子，将其倒置并在燃烧过程中保持该状态。

5.7.2 如果燃烧瓶配有自动点火装置，则可更改燃烧操作步骤，无需使用纸条。

5.7.3 仔细观察燃烧情况。如果燃烧不完全（有碳残留），则应重新对样品进行分析。

5.7.4 燃烧完成后不要打开烧瓶。摇动烧瓶直至冷却，再次剧烈摇晃 15 秒钟，然后将烧瓶放置 45 分钟。确保在打开烧瓶之前，所有雾（烟）都已消失。如果样品中有机氯含量低，则需增大取样量。在这种情况下，可在同一个燃烧瓶中连续进行多次燃烧。在两次燃烧之间摇动烧瓶，并让燃烧瓶在封闭状态下静置至少 45 分钟。

5.8 样品测试

5.8.1 测试的最佳条件取决于仪器和色谱柱。使用制造商建议的条件或凭经验确定条件。

5.8.2 将燃烧瓶中的内容物转移到 50 mL 容量瓶中。用 10 mL 的蒸馏水仔细冲洗燃烧瓶两次，冲洗过程中摇晃燃烧瓶。将冲洗液转移到容量瓶中，并用蒸馏水定容至刻度。

注 1：对于某些离子色谱仪，上机测试前需要先向容量瓶中添加离子色谱用淋洗储备液（5.2.5）再定容至刻度。

5.8.3 运行标准溶液（5.2.7）。从色谱图中检查分离是否足够。测量氯化物峰的面积或高度。

注 2：据报道，使用峰高而不是峰面积时，获得的结果具有更高的可重复性。

5.8.4 以相同的测试条件对样品溶液进行上机测试。

5.9 空白试验

除不加入样品外,空白试验的其他操作步骤与上述操作步骤相同。如果燃烧步骤中使用纸条(5.4.4)作为燃芯,则在空白试验中也应使用相同尺寸的纸条。

5.10 结果计算

5.10.1 根据公式(1)计算测试结果:

$$X = \frac{V(A_x - A_0)D}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X ——总氯或有机氯含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

V ——样品提取液的体积(50mL);

A_x ——样品溶液的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

A_0 ——空白溶液的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——样品的绝干质量,单位为克(g);

D ——稀释倍数(未做稀释时 $D = 1$)。

5.10.2 同时进行两次测定,取其算术平均值作为测试结果。测试结果应修约至两位有效数字。重复测定的结果与平均值的偏差不应超过10%,平均值小于50 mg/kg时最大偏差为5mg/kg。

6 试验报告

试验报告应包括以下项目:

- a) 本文件编号;
- b) 测试方法(微库仑法或燃烧瓶-离子色谱法);
- c) 试验日期和地点;
- d) 完整鉴定样品所必需的全部资料;
- e) 结果的表示,单位为毫克每千克(mg/kg);
- f) 本文件中未规定的但可能影响结果的任何操作。