



中华人民共和国国家标准

GB/T 2678.6—XXXX
代替GB/T 2678.6—1996

纸、纸板和纸浆 水溶性硫酸盐的测定

Paper, board and pulp—Determination of water-soluble sulfates

(ISO 9198:2020, MOD)

(征求意见稿)

本稿完成日期：2021.9

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 2678.6—1996《纸、纸板和纸浆水溶性硫酸盐的测定（电导滴定法）》，与 GB/T 2678.6—1996 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 更改了标准名称；
- 更改了范围的描述（见第1章，1996年版的第1章）；
- 增加了术语和定义（见第3章）；
- 更改了电导滴定法的原理（见4.1，1996年版的3.1）；
- 将“仪器”更改为“仪器设备”，细化了要求（见4.3，1996年版的第5章）；
- 更改了试样的采取和制备的描述（见4.4，1996年版的第6章）；
- 更改了试验步骤的描述（见4.5,1996年版的第7章）；
- 更改了电导滴定法的结果计算的描述和计算公式，删除了简化公式，增加了“试样的干物质含量 w_d ”（见4.6，1996年版的第8章）；
- 删除了电导滴定法的“试验报告”，并将相应内容更改后单独列为“试验报告”一章（见第7章，1996年版的第9章）；
- 增加了离子色谱法（见第5章）；
- 增加了“精密度”章节（见第6章）。

本文件使用重新起草法修改采用 ISO 9198: 2020《纸、纸板和纸浆 水溶性硫酸盐的测定》。

本文件与 ISO 9198: 2020 相比，在结构上有较多调整，附录 A 列出了本文件与 ISO 9198: 2020 的章条编号对照情况。

本文件与 ISO 9198: 2020 的技术性差异及其原因如下：

- 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 287 和 ISO 638；
 - 用等同采用国际标准的 GB/T 740 代替 ISO 7213；
 - 增加引用了 GB/T 6682。
- 增加了电导滴定法，以适应我国技术条件；
- 更改了术语的定义，与本文件中规定的技术内容保持一致（见第3章）；
- 更改了原理的描述，与本文件中规定的技术内容保持一致（见5.1）；
- 更改了试样的制备和采取的描述，与电导滴定法中的相应描述保持一致（见5.4）；
- 增加了热抽提法，与电导滴定法中的测试溶液制备方法保持一致（见5.5.1.2）；
- 更改了离子色谱法的修约方式，与电导滴定法保持一致；
- 更改了“精密度”章节，删除了表1，增加了重复性限制，以保证测试结果的准确性（见第6章）。

本文件做了下列编辑性修改：

- 增加了附录 A（资料性）“本文件与 ISO 9198:2020 相比的结构变化情况”。

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/TC 141）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：

——1985 年首次发布为 GB 5404—1985；

——1996 年第一次修订时，将标准编号修改为 GB/T 2678.6—1996；

——1996 年首次发布为 GB/T 2678.6—1996，代替 GB 5404—1985；

——本次为第二次修订。

纸、纸板和纸浆 水溶性硫酸盐的测定

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件描述了纸、纸板和纸浆中水溶性硫酸盐的电导滴定法和离子色谱法的测定方法。

本文件适用于各种纸、纸板和纸浆。

本方法的检出限为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—XXXX，ISO 287:2017，ISO 638:2008，MOD）

GB/T 740 纸浆试样的采取（GB/T 740—2003，ISO 7213:1991，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 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

水溶性硫酸盐 water-soluble sulfates

在规定条件下测得的纸、纸板和纸浆试样水抽提液中的硫酸根离子的含量。

4 电导滴定法

4.1 原理

试样用沸水抽提1h，滤液中的硫酸根离子用过量的钡离子沉淀，过量的钡离子用硫酸锂按电导滴定法测定。

4.2 试剂

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。

4.2.1 水，GB/T 6682，三级。

- 4.2.2 乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 溶液, 95% (体积分数)。
- 4.2.3 盐酸, 分析纯。
- 4.2.4 氯化钡 (BaCl_2) 溶液, $[c(\text{BaCl}_2)=5 \text{ mmol/L}]$ 。称取 1.22 g 二水合氯化钡 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 用水 (4.2.1) 定容至 1 L。
- 4.2.5 盐酸 (HCl) 溶液, $[c(\text{HCl})=1 \text{ mmol/L}]$ 。移取 0.09 mL 盐酸 (4.2.3), 用水 (4.2.1) 定容至 1 L。
- 4.2.6 硫酸锂 (Li_2SO_4) 标准溶液, $[c(\text{Li}_2\text{SO}_4)=5 \text{ mmol/L}]$ 。准确称取 0.6398 g 一水合硫酸锂 ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 用水 (4.2.1) 定容至 1 L。

4.3 仪器设备

- 4.3.1 分析天平, 感量为 0.0001 g。
- 4.3.2 电导率仪, 灵敏度为 0.001 mS/m。
- 4.3.3 恒温装置, 能控制和调节温度为 $25^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 或接近室温的其他温度。
- 4.3.4 微量滴定管, 5 mL, 最小分度值为 0.02 mL。如果有条件, 也可以使用自动滴定装置。
- 4.3.5 锥形瓶, 250 mL, 具有磨口塞。
- 4.3.6 回流冷凝装置。
- 4.3.7 布氏漏斗。
- 4.3.8 玻璃移液管, 50 mL、100 mL。
- 4.3.9 其他常规实验室玻璃仪器。

4.4 试样的采取和制备

如果是评价一批纸浆, 应按照 GB/T 740 采取试样。如果试验用于评价一批纸和纸板, 应按照 GB/T 450 采取试样。如果评价其他类型的样品, 应保证所取样品具有代表性。在取样的过程中, 应戴干净的手套拿取试样和准备纸片, 操作时要小心拿取, 防止污染试样。应保持试样远离酸雾, 并防止落灰尘。

试样制备完毕到进行分析前, 用铝箔或塑料袋包裹起来, 贮于具有磨口玻璃塞的广口瓶中。试样制备完毕后应立即进行测定。

4.5 试验步骤

- 4.5.1 平行测试两次试样, 并完全按照测试试样的方法测试试剂空白。
- 4.5.2 称取不少于 4.0 g (精确至 0.0001 g) 的风干试样。同时另取试样, 按照 GB/T 462 测定试样的干物质含量 w_d 。将试样装入 250 mL 锥形瓶 (4.3.5) 中, 用移液管 (4.3.8) 加入 100 mL 水 (4.2.1), 装上回流冷凝装置 (4.3.6) 置于沸水浴中加热抽提 1 h, 并不时摇动。
- 4.5.3 抽提 1 h 后, 取出并冷却至室温, 然后用布氏漏斗 (4.3.7) 及预先处理过的滤纸 (用热水充分洗涤并烘干后备用) 将抽提液过滤于洁净、干燥的锥形瓶 (4.3.5) 中。
- 4.5.4 用移液管 (4.3.8) 取 50 mL 滤液放入 250 mL 烧杯中, 加入 100 mL 95% 乙醇溶液 (4.2.2), 10 mL 盐酸溶液 (4.2.4), 并准确加入 2.0 mL 氯化钡溶液 (4.2.3)。
- 4.5.5 将烧杯 (4.5.4) 放入恒温装置 (4.3.3) 中, 控制温度为 $25^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 或在比较稳定的室温下, 将电导仪 (4.3.2) 的电极插入试液, 用玻璃棒或搅拌装置以均匀的速度搅拌试液, 待温度稳定后, 利用微量滴定管 (4.3.4) 每次加入 0.2 mL 硫酸锂标准溶液 (4.2.5)。每次加入硫酸锂后, 待电导率仪示值稳定后, 记录电导率值, 重复加入 0.2 mL 硫酸锂标准溶液 (4.2.5) 并读取相应的电导率值, 直至加入硫酸锂的总体积达到 3.6 mL ~ 4.0 mL 为止。

如果使用自动滴定仪, 所加的硫酸锂标准溶液 (4.2.5) 的速率应控制在约 0.2 mL/min。

注：为保证硫酸根离子的完全沉淀，需保证在滴定开始时加入的钡离子是过量的。在滴定过程中，若硫酸锂标准溶液的消耗量少于 1 mL，则减少抽提液体积（少于 50 mL，如取 20 mL 或 10 mL 等），再加水（4.2.1）补充到总体积为 50 mL，重新进行测定。

4.6 结果计算

4.6.1 绘制滴定曲线

以加入硫酸锂标准溶液的体积为横坐标，溶液的电导率读数为纵坐标，使用合适的绘图工具绘制滴定曲线，电导率读数应随加入硫酸锂标准溶液的体积先下降后上升，弃去电导率读数拐点处的 2~3 个点，然后分别绘制电导率读数下降与上升两条直线回归方程，并求出回归方程的斜率和截距：

$$y_1 = b_1x_1 + a_1 \dots\dots\dots (1)$$

$$y_2 = b_2x_2 + a_2 \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- y_1, y_2 ——电导率读数，单位为毫西门子每米（mS/m）；
- x_1, x_2 ——滴定所用硫酸锂溶液体积，单位为毫升（mL）；
- b_1, b_2 ——斜率；
- a_1, a_2 ——截距。

两条直线相交时，交点坐标为（ x, y ）， $y=y_1=y_2$ ， $x=x_1=x_2$ ，结合公式（1）、（2），可按公式（3）计算 x 值：

$$x = \frac{a_1 - a_2}{b_2 - b_1} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- x ——沉淀样液（4.5.4）中剩余钡离子消耗硫酸锂溶液的体积，单位为毫升（mL）。

4.6.2 硫酸盐含量计算

由公式（4）计算样品中硫酸盐含量：

$$X = \frac{96.1 \times c \times V_3 \times (V_0 - V_1)}{V_2 \times m \times w_d} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

- X ——试样中水溶性硫酸盐的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；
- c ——硫酸锂溶液的浓度，单位为毫摩尔每升（mmol/L）；
- 96.1 ——硫酸根（ SO_4^{2-} ）分子量；
- V_0 ——空白滴定消耗硫酸锂溶液的体积，单位为毫升（mL）；
- V_1 ——试样滴定消耗硫酸锂溶液的体积，单位为毫升（mL）；
- V_2 ——滴定所用试样溶液的体积，单位为毫升（mL）；
- V_3 ——抽提时所用水的体积，单位为毫升（mL）；
- m ——试样的绝干质量，单位为克（g）。
- w_d ——试样的干物质含量，单位为百分号（%）。

取两次测定结果的平均值作为试样的水溶性硫酸盐含量，结果修约至整数位。

5 离子色谱法

5.1 原理

试样用 23 °C 的水在湿解离器中提取，或者用水在沸水浴中提取。用离子色谱法测定提取液中硫酸根离子的含量。

5.2 试剂

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。

5.2.1 水，GB/T 6682，一级。

5.2.2 硫酸根标准储备液， $[c(\text{SO}_4^{2-})=1000 \text{ mg/L}]$ 。在 140 °C 下干燥硫酸钾 (K_2SO_4)，称取 $181.5 \text{ mg} \pm 2 \text{ mg}$ 已干燥的硫酸钾 (K_2SO_4) 于 100 mL 容量瓶中，用水 (5.2.1) 溶解并定容。也可使用购买的有证标准溶液。

5.2.3 硫酸根标准中间液。将硫酸根标准储备液 (5.2.2) 用水 (5.2.1) 稀释成硫酸根标准中间液，例如 $c(\text{SO}_4^{2-})=10 \text{ mg/L}$ 。不应使用超过一周的硫酸根标准中间液。

5.2.4 其他溶液，按照离子色谱仪器说明书规定制备。

5.3 仪器设备

5.3.1 分析天平，感量为 0.0001 g。

5.3.2 湿解离器，能把样品完全分散且对纤维破坏尽可能小的高速混合器。

5.3.3 注射器，A 级，容量 5 mL，配有孔径为 0.2 μm 的过滤器。

5.3.4 茶叶过滤器或类似装置，带有不锈钢细筛网，以防止纤维堵塞注射器。或者，在用注射器取出等分试样之前，可通过中等粗糙度的滤纸过滤悬浮液。

5.3.5 锥形瓶，250 mL，具有磨口塞。

5.3.6 离子色谱仪，配有输液泵、已知容积的进样器定量环、适合于硫酸根离子测定的色谱柱和电导检测器。

5.4 试样的采取和制备

按照 4.4 描述的方法进行。

5.5 试验步骤

5.5.1 试样溶液的制备

5.5.1.1 解离法

称取 2.0 g~5.0 g 试样，精确至 0.01 g。将厚的纸板和浆块撕成薄片，便于浸泡。应调整试样的取样量，使试样的硫酸根离子含量在离子色谱仪的最佳测试范围内。同时另取试样按照 GB/T 462 的规定测定试样的干物质含量 w_d 。

将称取的试样转移到湿解离器 (5.3.2) 中，加入 250 mL (23 °C $\pm$ 2 °C) 的水 (5.2.1)。解离试样，直到试样完全分散。然后浸泡试样 2 h。用注射器 (5.3.3) 吸取一部分悬浮液制备成试样溶液，如果纤维或纤维素阻碍制备试样溶液，可使用茶叶过滤器或类似装置 (5.3.4) 将纤维分隔，将分隔装置放置于纤维上方，并用注射器 (5.3.3) 从装置上方吸取一部分溶液制备成试样溶液。

平行测试两次试样，并完全按照测试试样的方法测试试剂空白。

5.5.1.2 热抽提法

称取不少于4.0 g（精确至0.0001 g）的风干试样。同时另取试样按照GB/T 462测定试样的干物质含量 w_d 。将试样装入250 mL锥形瓶（5.3.5）中，用移液管（4.3.8）加入100 mL水（5.2.1），装上回流冷凝装置（4.3.6）置于沸水浴中加热抽提1 h，并不时摇动。当抽提1 h后取出，冷却至室温，倾出或用玻璃滤器过滤。用注射器吸取倾出或过滤后的溶液制备成试样溶液。

平行测试两次试样，并完全按照测试试样的方法测试试剂空白。

5.5.2 硫酸根离子工作曲线的绘制

5.5.2.1 用硫酸根标准中间液（5.2.3）制备系列硫酸根标准工作液，覆盖浓度范围约为十倍，例如，浓度范围为1 mg/L ~ 10 mg/L。根据测试溶液中的硫酸根离子浓度可适当调整工作溶液浓度。

5.5.2.2 按照仪器说明书设置测试条件，依次测试硫酸根标准工作液（5.5.2.1）。根据测试结果和硫酸根离子浓度绘制硫酸根离子工作曲线。硫酸根离子浓度应落在一条直线上，如果不能，用另一套硫酸根标准工作液重复测试，覆盖较低的浓度范围。硫酸根标准工作液的浓度范围应始终包含试样溶液的硫酸根浓度。每天以及每次使用一套新的校准溶液时检查校准。

5.5.3 仪器测试

按照仪器说明书设置测试条件，测试试样溶液（5.5.1）。根据硫酸根离子的峰面积，在硫酸根离子工作曲线中读取试样溶液和空白溶液中的硫酸根离子浓度。

5.6 结果计算

试样中的水溶性硫酸盐按照公式（5）进行计算

$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times w_d} \quad (5)$$

式中：

X ——试样中水溶性硫酸盐的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

ρ ——试样溶液中硫酸盐的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_0 ——空白溶液中硫酸盐的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——抽提时所用水的体积，单位为毫升（mL）；

m ——试样的质量，单位为克（g）；

w_d ——试样的干物质含量，单位为百分号（%）。

取两次测定结果的平均值作为试样的水溶性硫酸盐含量，结果修约至整数位。

6 精密度

在重复性条件下获得两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

7 试验报告

试验报告应包括以下内容：

- a) 本文件编号及试验方法；
- b) 试验的日期和地点；
- c) 完整识别试样所需的所有信息；
- d) 样品水溶性硫酸盐的测定结果；

- e) 任何规定操作步骤的变更或可能影响其测定结果的其他细节的变化。

附录A
(资料性)

本文件与ISO 9198:2020相比的结构变化情况

本文件与ISO 9198:2020相比在结构上有较多调整，具体章条编号对照情况见表A.1。

表A.1 本文件与ISO 9198:2020 的章条编号对照情况

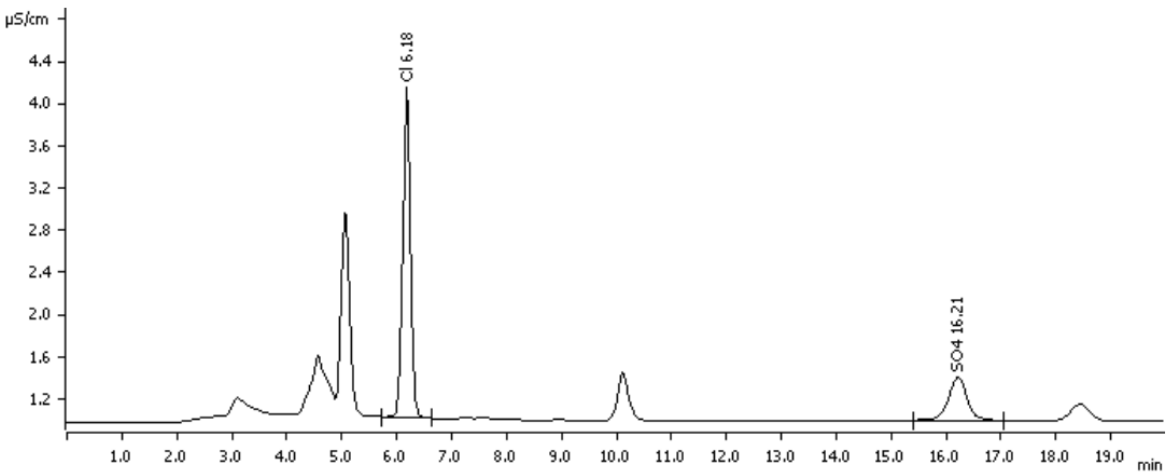
本文件章条编号	ISO 9198:2020章条编号
1	1
2	2
3	3
4	—
5.1	4
5.2	5
5.3	6
5.4	7
5.5	8
5.6	9
6	10
7	11
附录A	—
附录B	—

附录B

(资料性)

离子色谱法测定硫酸根离子的色谱图

硫酸根离子的色谱图见图B.1。



图B.1 硫酸根离子的色谱图