



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

纸浆 纤维素纳米晶体中硫元素和硫酸半酯 含量的测定

Pulp — Determination of cellulose nanocrystal sulfur and sulfate half-ester content

(ISO 21400:2018, 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。

本文件使用重新起草法修改采用 ISO 21400:2018《纸浆 纤维素纳米晶体中硫元素和硫酸半酯含量的测定》。

本文件与 ISO 21400:2018 的技术性差异及原因如下：

——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 6682 代替 ISO 3696；
- 用修改采用国际标准的 GB/T 25915.1 代替 ISO 14644-1；
- 用等同采用国际标准的 GB/T 30544.1 代替 ISO/TS 80004-1；
- 用修改采用国际标准的 GB/T 30544.6 代替 ISO/TS 80004-6。

——将一些适用于国际文件的表述改为适用于我国文件的表述。

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：

纸浆 纤维素纳米晶体中硫元素和硫酸半酯含量的测定

1 范围

本文件描述了电感耦合等离子体—发射光谱法和电导滴定法测定纤维素纳米晶体中硫元素总量和硫酸半酯含量的方法，主要包括样品制备、测量方法和数据分析等。

本文件适用于以下种类纤维素纳米晶体：

- a) 带有单价反离子的纤维素纳米晶体（尤其是水合氢离子和钠离子）
- b) 从未干燥过的纤维素纳米晶悬浮液或从干燥状态再分散形成的纤维素纳米晶体（CNC）悬浮液
- c) 将自然界中任意的纤维素资源经过硫酸水解或水解后再用硫酸酸化，得到的纤维素纳米晶体。

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

GB/T 25915.1 洁净室及相关受控环境 第1部分：空气洁净度等级（GB/T 25915.1—2021，ISO 14644-1:2015，MOD）

GB/T 30544.1 纳米科技 术语 第1部分：核心术语（GB/T 30544.1—2014，ISO/TS 80004-1:2010，IDT）

GB/T 30544.6 纳米科技 术语 第6部分：纳米物体表征（GB/T 30544.6—2016，ISO/TS 80004-6:2013，MOD）

ISO/TS 80004-2 纳米技术 词汇 第2部分：纳米物体（Nanotechnologies—Vocabulary—Part 2: Nano-objects）

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

纳米尺度 nanoscale

处于1 nm至100 nm之间的尺寸范围。

注：本尺寸范围通常，但非专有地表现出不能由较大尺寸外推得到的特性。

[来源：GB/T 30544.12—2014，2.1]

3.2

纳米物体 nano-object

一维、二维或三维外部维度处于纳米尺度（3.1）的材料。

注：二维和三维外部尺度与一维尺度相互正交。

3.3

纳米晶体 nanocrystal

有晶体结构的纳米物体（3.2）。

[来源：ISO/TS 80004-2:2015, 4.15]

3.4

原细纤维 elementary fibril

源自单一末端酶复合物的结构，具有特定于每个产生纤维素的植物、动物、藻类和细菌的纤维素链构型。

[来源：ISO/TS 20477:2017, 3.2.5]

3.5

纤维素纳米晶体 cellulose nanocrystal

CNC

主要由纤维素和至少一个基本原细纤维构成（3.4）的纳米晶体（3.3），主要包含结晶区和非结晶区，长宽比通常在5~50之间，不表现出纵向分裂、颗粒间缠结或网状结构。

注1：直径尺寸通常在3nm~50nm之间，长度尺寸在100nm至几个微米之间，这取决于纤维素纳米晶体的来源。

注2：长宽比是指长度和直径的比值。

注3：纤维素纳米晶体通常被称为纳米微晶纤维素、纤维素晶须或纤维素纳米晶和纤维素微纤维；根据它们的形状、尺寸和形貌，它们也可以被称为球体、针或纳米线；另外，也可以称为纤维素胶束、纤维素结晶和纤维素微晶等。

[来源：ISO/TS 20477:2017, 3.3.5, 有修改]

3.6

聚集体 agglomerate

一些有弱键或中强键粒子的聚集体，其外部表面积等于单个组分的表面积总和。

注1：聚集体通常是通过范德华力或简单的物理缠绕凝聚而成。

注2：聚集体也称为二次粒子，单体粒子称为一次粒子。

[来源：ISO/TS 80004-2:2015, 3.4]

3.7

分析物 analyte

被测定的元素。

3.8

校准空白溶液 calibration blank solution

与校准溶液（3.9）的制备方式相同的溶液，但是不含分析物（3.7）。

3.9

校准溶液 calibration solution

用于校准仪器的溶液，由储备溶液（3.11）或有证标准物质标准液根据不同的情况需要加入酸、缓冲溶液、标准元素和盐等配制得到。

3.10

基质空白溶液 matrix blank solution

采用与待测样品溶液（3.14）制备方式相同的溶液，但是不含待测样品（3.13）。

3.11

储备溶液 stock solution

分析物（3.7）浓度已知的溶液，通常由纯化学品如基准物配制而成。

3.12

质量控制样品溶液 quality control sample solution

在校准溶液（3.9）范围内的成分已知的溶液，需要另行制备。

3.13

待测样品 test sample

从实验室样制备并经过均质或分解的样品。

3.14

待测样品溶液 test sample solution

经过萃取、分散、纯化或其他制备方法所配制的溶液（3.13），满足测试的要求。

4 符号和缩略语

a ——标准直线的斜率，mg/kg

b ——标准直线的截距，mg/kg

c ——氢氧化钠的浓度（滴定法测定），mol/L

CAS——化学文摘社

CNC——纤维素纳米晶体

cps——每秒钟计数

ICP-OES——电感耦合-等离子体发射光谱法

κ ——溶液电导率，S/cm

m_d ——绝干样品的质量，g

$m_{int,i}$ ——编号为*i*的样品溶液加入的内标物的质量，g

m_{KHP} ——标准邻苯二甲酸氢钾的质量，g

m_o ——初始样品的质量，g

$m_{S,i}$ ——编号为*i*的纤维素纳米晶样品的质量，g

$m_{std,i}$ ——编号为*i*中的样品中加入硫的质量，g

m_t ——悬浮液中经树脂处理后被滴定的纤维素纳米晶的绝干质量，kg

meq——毫当量

MWCO——截留分子量

o.d.——绝干

mg/L——溶质质量占全部溶液质量的百万分比，也称百万分比浓度

- R_i ——分析物和内标准的ICP-OES信号的比值
- σ ——纤维素纳米晶表面电荷量, meq/kg
- S_{blk} ——未稀释的空白溶液中硫元素的浓度, mg/kg (mg/L)
- S_{std} ——样品中加入硫标准物后硫元素的质量分数, mg/kg
- SAC——强酸性阳离子
- v ——滴定时, 滴加的标准溶液的体积, L
- V_e ——达到等当点时消耗氢氧化钠溶液的体积, L
- V_t ——被滴定的测试样品的初始体积, L
- w ——固体的质量分数, %
- [R-OSO₃H]——纤维素纳米晶体表面的质子化的硫酸半脂基团[R-OSO₃H]的量, mol/kg
- [S]——纤维素纳米晶体试样中硫空白的浓度, mg/kg

5 硫元素总量的测定—电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES 法)

5.1 原理

5.1.1 本方法主要用于测定纤维素纳米晶体 (CNC) 中硫元素 (S) 的含量。电感耦合-等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 通常适用于分析纤维素纳米晶体悬浮液。首先, 透析去除CNC悬浮液中含硫污染物; 然后, 样品经消解以确保CNC样品中绝大部分硫溶解在水溶液中。

5.1.2 用透析法纯化CNC悬浮液, 除去水相中的硫酸或硫酸钠中的含硫残余杂质。透析后的样品经过冷冻干燥后再进行后续的ICP-OES分析。另外, 也可以将CNC悬浮液直接进行消解和分析, 但这种方法在操作过程中会使固含量发生变化, 准确性稍差。

5.1.3 含有硫离子的样品通过蠕动泵输送到雾化器中, 雾化后注入等离子火焰。样品被分解成离子, 离子分解成原子, 然后再失去电子, 在等离子体中反复结合, 并在相关元素的特征波长中发出辐射。其中, 硫的发射波长为180nm~182nm。在分析过程中, 硫发射出来的波长传到探测器上, 该探测器可以测量发出的光。发射强度是测量样品中硫浓度的一种方法。光栅光谱仪对光进行分散, 谱线强度可由探测器监测, 探测器发出的信号由计算机系统进行处理和控制在。

5.1.4 ICP-OES法用于CNC试样中硫元素总量的测定。天然纤维素中通常不存在硫, 故可假定CNC中硫元素来自于硫酸水解CNC过程中在其表面引入的硫酸半酯基团。但是, 如果原始的纤维素样品中存在硫, 初始原材料或者经过盐酸水解得到的CNC中硫元素的总含量也被认定来源于硫酸半酯基团。

5.2 试剂和仪器

5.2.1 水, GB/T 6682, 二级或更高。

5.2.2 硝酸溶液, 浓硝酸, 60%~70%, 痕量金属级。

5.2.3 盐酸溶液, 浓盐酸, 36%, 分析纯。

5.2.4 空白校准溶液, 用于消解样品的酸溶液 (见 5.5.3)。

5.2.5 标准硫参比材料, 用于配制质量控制样品溶液。

5.2.6 基准硫标准储备校准溶液, 硫元素浓度范围为 1000mg/L~10000mg/L, 以及其他的化学元素。

5.2.7 钇内标溶液, 或者其他合适的内标物如铈元素, 不会干扰硫元素的测试波长。

5.2.8 探测类超声波发生器, 具有可变的输出功率, 可根据待处理样品的体积配备相应处理能力的探头。

5.2.9 塑料离心管, 容量 50mL。

5.2.10 透析袋, 具有足够小的截留分子量防止 CNC 透析出去, 又可以实现快速透析。

- 5.2.11 透析袋夹子。
- 5.2.12 透析柱或类似装置。
- 5.2.13 冰箱。
- 5.2.14 冷冻干燥机和冷冻干燥机用烧瓶。
- 5.2.15 干燥器。
- 5.2.16 烘箱，控制温度 $105^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$ 。
- 5.2.17 天平，感量为 0.0001g 。
- 5.2.18 称重铝盘。
- 5.2.19 通风橱。
- 5.2.20 容量瓶，容积分别为 50mL 、 100mL 和 1000mL 。
- 5.2.21 微波消解容器，石英或者聚四氟乙烯（聚四氟乙烷），带有聚四氟乙烯盖。
- 5.2.22 搅拌棒，椭圆形，其大小适合在微波消解容器中移动。不是每个微波消解系统都需要搅拌棒。
- 5.2.23 微波消解系统，带有温度监测功能的密闭压力的容器都可以用于微波消解，也可以采用传统的加热板（见附录 A）。
- 5.2.24 电感耦合等离子体发射光谱（ICP-OES），可以检测到不低于 1mg/L 的硫浓度。
- 5.2.25 高纯氩气，用于 ICP-OES 系统。

5.3 透析提纯试样

- 5.3.1 每个样品平行做两次试验。
- 5.3.2 为了得到位于标准曲线中段样品溶液中的硫含量，通常需要 0.25g CNC (o. d.) 进行 ICP-OES 分析，样品质量可以根据需要调整。所需 CNC 悬浮液的质量可以通过将用于分析的所需 CNC 质量除以 CNC 悬浮液的固体质量分数来计算。
- 5.3.3 将含有至少 0.5g CNC (o. d.) 用水稀释至质量分数约为 0.55% （5.2.1）。尽量不对浓缩的 CNC 悬浮液（如质量百分浓度 $>1\%$ ）进行透析，避免因悬浮液粘度增加导致降低透析效率。
- 5.3.4 对于喷雾干燥或者冷冻干燥的 CNC，可至少称取 0.5g (o.d.) 分散到水中，通过磁力搅拌器持续搅拌 1 小时，直到所有可见颗粒消失，制备成质量分数约为 0.55% 的悬浮液。
- 5.3.5 干燥的 CNC 悬浮液可采用超声波进行再分散处理。

示例：将 30g 质量分数为 0.55% 的纤维素纳米晶悬浮液放置在 50mL 离心管中，在超声发生器中进行处理，其探头直径为 6mm ，功率为 130W 。另外，超声波发生器的总能量输入为 1650J 。重复三次试验得到含有 0.5g CNC (o.d.) 的样品。

如果超声波的功率不能使 CNC 聚集体充分分散，则应该将超声探头直接浸入悬浮液中进行超声。

如果未经超声处理的样品和经超声处理的样品在结果上没有差异（例如 CNC 悬浮液），则无需进行超声处理。故每一种不同类型的样品都应该在超声波处理之前进行测试。超声波处理后的悬浮液要使用 GF/F 玻璃微纤维滤纸过滤，以除去探头中释放的金属颗粒，通常有钛、铝或含铝合金等。

- 5.3.6 将透析袋（5.2.10）在水中浸泡 30min ，然后用水（5.2.1）彻底冲洗干净。
- 5.3.7 用透析袋夹子（5.2.11）夹紧透析袋（5.2.10）的一端，将悬浮液加入透析袋（5.2.10）中，确保悬浮液体积不超过透析袋（5.2.10）体积的三分之二，然后将透析袋（5.2.10）的另一端夹紧。用水（5.2.1）对样品透析至少 3 天。如果采用透析柱（透析柱是一种盛装去离子水的容器）透析，则每天至少更换三或四次水，且至少更换三天，直到柱中水的 pH 值和电导率达到恒定，再连续更换两次。可用磁性搅拌棒进行搅拌。透析用水的 pH 值和电导率值，其变化范围应分别不超过 ± 0.2 单位和 $\pm 5\mu\text{S/cm}$ 。
- 5.3.8 将透析后的 CNC 悬浮液进行冷冻干燥，并将其储存在干燥器中。

注：干燥的 CNC 具有吸湿性，能迅速吸附大气中水分。

5.3.9 准确称取 5.3.8 中获得的冻干 CNC，其质量应大于 0.20g，精确至 0.0001g。在 105℃±3℃ 的温度下，将样品彻底干燥。在干燥器中冷却并称重。利用公式（1）计算固形物质量分数：

$$w = 100 \times \left(1 - \frac{m_0 - m_d}{m_0}\right) = 100 \times \frac{m_d}{m_0} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

w ——透析的 CNC 悬浮液固形物的质量分数，%；

m_0 ——原始样品的质量，单位为克（g）；

m_d ——干燥样品的质量，单位为克（g）。

CNC 样品也可以在放有高氯酸镁的干燥器中干燥 8 天，直到质量恒定。

5.4 微波辅助样品消解和制备

5.4.1 样品置于高压封闭容器内，可在高纯度硝酸（5.2.2）中使用微波辅助消解至完全溶解。此外，使用加热板进行湿法灰化消解也可以得到相同的结果（见附录 A）。传统湿法灰化法是在开放式的玻璃器皿中，如果同时加热多个样品，会存在交叉污染的风险。当然，在微波辅助消解的封闭容器中，样品的挥发可以忽略不计。

5.4.2 先用水（5.2.1）洗涤微波消解容器（5.2.21），然后采用混合溶液（盐酸与水体积比为 50:50 的混合溶液）进行清洗，最后再用水（5.2.1）进行冲洗。将容器放入烘箱（5.2.16）并在（105℃±3℃）下干燥至少 4 小时。或在微波消解容器（5.2.21）中加入 5mL 浓硝酸（5.2.2），运行与消解样品相同的微波程序（5.4.10），然后用水（5.2.1）冲洗并干燥。

如果样品是用湿法灰化消解，则可按照附录 A 的方法进行。

5.4.3 称量按 5.3.9 步骤制得的冻干 CNC 样品干燥前后的质量，并计算纤维素纳米晶体样品的含水率。

5.4.4 称取 0.25g 试样，精确至 0.0001g，按 5.3.8 步骤制得冻干 CNC（o.d.）样品，放入干净的微波消解容器（5.2.21）中，尽可能减少 CNC 在容器内壁上的附着。

5.4.5 如有必要，可将搅拌棒插入容器中。

5.4.6 缓慢地向容器中加入 5mL 浓硝酸（5.2.2），确保内壁上没有 CNC。如果待测样品溶液的底物组成和校准标准液相同，则可以调整酸的用量（见 5.4.12）。

5.4.7 将样品放置 15min 左右，在酸中预消解，不要搅拌样品。

注：冷冻干燥后的纤维素纳米晶非常轻，容易带静电。故在剧烈搅拌的过程中，它们可能会粘附在容器内壁上。这部分纤维素纳米晶将会很难溶在液体酸中，从而会导致消解不完全。

5.4.8 沿容器内壁加入 2mL 水（5.2.1），将 CNC 冲洗到酸中。

5.4.9 盖上容器的聚四氟乙烯盖子，然后放入微波系统。

5.4.10 根据仪器制造商手册或内置程序在微波中消解样品（见示例）。

示例：CNC 微波消解程序（操作参数）如下表：

CNC 消解程序

步骤	温度/℃	升温时间/min	保温时间/min	压力/MPa	功率/W	搅拌速度
1	100	4.0	1.0	2.76	300	中等
2	90	2.0	1.0	2.76	300	中等
3	180	6.0	3.0	2.76	300	中等

5.4.11 消解后，如果容器内壁有未消解的纤维素纳米晶体或透明溶液中有可见的固体颗粒，则需要重复上述消解操作步骤。

根据微波系统调整使用的酸以获得完全溶解的溶液（无固体残留的澄清溶液）。体积比为 3:1 的硝

酸/盐酸的混合酸也可用来消解 CNC。

根据微波系统调整消解程序。如果仪器制造商提供了适用于消解纤维素物质的方法，也可采用其提供的方法对样品进行处理。

5.4.12 用超纯水(5.2.1)冲洗容器(包括瓶盖)，并将冷却消解后的样品转移到 100mL 容量瓶(5.2.20)中。再用水(5.2.1)将样品配成体积为 100mL 的待测溶液(体积比为 1: 20)。底物中硝酸浓度(~5%)因实际使用的浓硝酸(5.2.2)浓度不同而存在差异。当所有测试样品溶液和标准样品溶液采用相同的比例(即浓酸体积与最终底物体积的比例)进行处理时，其底物组成需相同。如果测试样品的底物溶液组成和标准溶液组成相同，可对 5.4.6 中消解样品的酸用量以及酸体积进行调整。

样品干燥和调浓步骤如下：

- (1) 冷却后，将容器内的物质转移到干净的聚丙烯或聚四氟乙烯瓶中；
 - (2) 将样品放置在通风厨里的加热板上，蒸发，以除去酸；
 - (3) 将残留物溶解在浓硝酸中；
 - (4) 用水(5.2.1)冷却和稀释每个样品，使测试样品溶液的基质组成与标准溶液的相同。
- 5.4.13 按照 5.4.2~5.4.12 规定的步骤，准备相同体积的空白底物溶液(无样品添加)。
- 5.4.14 按照 5.4.2~5.4.12 规定的步骤，采用硫标准物(5.2.5)制备质量控制样品。
- 5.4.15 为了评价分析程序的可靠性并排除干扰，样品应加入至少三份已知的基准硫标准储备校准溶液(5.2.6)，浓度通常为 1000mg/L 或 10000mg/L。

将消解和稀释的样品分成四份，放置到 A、B、C、D 四个瓶中。瓶 B、瓶 C 和瓶 D 中分别有 xg (或 xmL)、 $2xg$ (或 $2xmL$)、 $3xg$ (或 $3xmL$) 硫标准物(5.2.6)，如表 1 所示。为了保证每个样品具有相同的体积，可加入不同量的 5%硝酸。内标物(5.2.7)可以添加到未知的测试样品溶液中，然后再将其分成四份，也可以将其分别添加到分成的四份样品中。

注：假设每个烧瓶或小瓶中含有足够多的样品进行分析。

表 1 样品的标准添加量（用于分析和作图）

样品瓶	试样, i	$m_{s,i}$	$m_{std,i}$	$m_{int,i}$
A	1	1	0	1
B	2	1	1	1
C	3	1	2	1
D	4	1	3	1
符号： S=纤维素纳米晶体样品 std=硫标准物（5.2.6） int=内标物（5.2.7） $m_{s,i}$ =样品中纤维素纳米晶体的质量（g） $m_{std,i}$ =样品中加入的硫标准物的质量（g） $m_{int,i}$ =样品中加入的内标物的质量（g）				

分析物在标准校准溶液中硫的浓度(5.2.6)应该比来自纤维素纳米晶的中硫的浓度高 50~100 倍。这主要确保添加较小体积的分析物时，样品不会超过 5%的稀释度。

加入的硫浓度应与样品本身的浓度相同。应该选择使样品中总硫浓度增加一倍到两倍的峰值水平，并且呈现线性关系。例如，含 10mg/L 硫的样品可以加入 10mg/L 和 20mg/L 的硫标准物，但不能加入 0.001mg/L 或者 0.002mg/L。如果样品中硫浓度很低，则应将其加入到校准范围的中间水平。

5.5 标准溶液和空白溶液的制备

5.5.1 确保所有校准溶液和空白溶液的基质与样品的基质相同，并包含用于消解样品的同浓度的适当酸。

5.5.2 制备硫标准物的浓度梯度（例如 1mg/L、10mg/L、20mg/L、50mg/L、100mg/L 或 1mg/L、10mg/L、20mg/L、50mg/L、100mg/L）。首先，从基准硫标准储备校准溶液（1000mg/L）中量取可以被整除的体积（例如 0.1mL、1mL、2mL、5mL、10mL），将其加入到 100mL 的容量瓶。然后，在容量瓶中加入适量的超纯水（5.2.1）和 5mL 浓硝酸（5.2.2）。最后，加水（5.2.1）定容至 100mL，储存备用。

标准溶液和样品待测溶液可按重量或体积进行稀释，应注意确保稀释的一致性。校准标准液不应采用连续稀释的方法，而应分别从原液中取样进行稀释。

5.5.3 将用于消解样品的酸稀释到与待分析样品底物相同的浓度，制备校准酸空白溶液。

5.5.4 按照 5.5.2 中的步骤，将原液（5.2.7）稀释到合适的浓度，制备内标准溶液。

5.6 ICP-OES 法分析标准物和样品

5.6.1 打开 ICP-OES，并按照仪器说明检测硫元素。用于硫检测的波长在 180nm~182nm 的范围内，仪器和样品底物的差异会产生不同干扰。

5.6.2 分析物的分析线参考内标物的分析线（钪的检测波长为 224nm 和 306nm）。

5.6.3 用校准空白溶液润洗仪器。润洗液的酸浓度应与样品的酸浓度一致，可有较小差异。

5.6.4 运行至少五个浓度梯度的硫标准溶液和一个校准空白溶液，在每个样品之间用校准空白溶液润洗仪器。绘制信号强度与硫浓度的关系图，并确保仪器响应曲线在样本测量范围内是线性关系。为了验证仪器的准确性，将信号与第一次测量的校准空白（润洗）溶液进行比较。如果信号较高，则继续运行润洗液，直到信号与第一次测量值相同为止。

硫校准物的浓度范围为 1mg/L~100mg/L，应确保样本信号强度在校准范围内。否则，样品应稀释或制备更高浓度的标准液来确保样品信号强度在校准范围内。此外，线性函数的最小线性回归系数应达到 0.99。

5.6.5 运行校准空白或润洗溶液，检查是否有残余的硫。如果有残余的硫，需增加润洗时间，直到信号强度与第一次测量的校准空白或润洗液相同为止。

5.6.6 运行未知的硫标准液以检查校准情况，每个硫校准溶液后都有冲洗溶液。校准标准液的浓度应在校准曲线的低到中间的范围内，例如 1mg/L 到 50mg/L。

5.6.7 运行基质空白溶液，随后运行润洗溶液。

5.6.8 在运行每个未知的样品、空白溶液和质量控制样品时，其后面跟着润洗溶液，确保校准溶液不会发生漂移。为了保证信号强度不超出范围，在保证最终酸浓度相同的情况下，对样品进行稀释。

5.6.9 所有样品分析完毕后，使用润洗溶液对仪器进行润洗。

5.7 绝干状态的纤维素纳米晶体中硫元素总含量及表面电荷的计算

纤维素纳米晶样品和质量控制组样品标准曲线的绘制。由于测试样品和空白组的标准添加校准函数的斜率可能不相等，因此需要对测试样品和空白组分别进行绘图。

$$y = b + ax$$

式中：

b——截距，单位为毫克每千克（mg/kg）；

a——斜率。

y 轴和 x 轴的关系如下：

当 i=1mg/kg、2mg/kg、3mg/kg、4mg/kg 时：

$$y = S_{\text{std}} \times \frac{m_{\text{std},i}}{m_{s,i}}$$

$$x = R_i \times \frac{m_{\text{int},i}}{m_{s,i}}$$

$m_{s,i}$ ——编号为 i 的样品的质量，单位为克（g）；

$m_{\text{std},i}$ ——为 i 的样品中加入的硫标准物的质量，单位为克（g）；

$m_{\text{int},i}$ ——编号为 i 的样品中加入的内标物的质量，单位为克（g）；

S_{std} ——硫标准物加入到每个样品中硫的质量分数，单位为毫克每千克（mg/kg）；

R_i ——分析物与内标准相对应信号的比值。

样品中硫元素总含量[S]，按公式（2）进行计算。

$$[S] = \frac{1}{32.06} \times \left(\frac{-100b}{w} - S_{\text{blk}} \right) \dots\dots\dots (2)$$

式中：

[S]——样品中硫的总含量，单位为毫摩尔每千克（mmol/kg）；

32.06——硫的摩尔质量，mg/mmol；

w ——采用公式(1)计算的用于消解的纤维素纳米晶体或质量控制样品的固形物质量分数，%；

S_{blk} ——未稀释空白溶液中硫的浓度，单位为毫克每千克（mg/kg），从空白溶液的标准曲线图中获得。如果采用体积稀释法，其浓度单位由 mg/kg 替换成 mg/L。

注：假设所有残留的硫酸盐离子或其他含硫污染物均经透析去除，纤维素纳米晶以 mol/kg 为单位时，则硫酸半酯基团的总含量等于总元素硫含量。

绝干状态的纤维素纳米晶表面电荷量 σ （meq/kg）等于其样品中硫元素总含量[S]（mmol/kg）。

本方法的重复性和再现性数据见附录 C。

5.8 试验报告

试验报告应至少包含以下信息：

- 本文件编号；
- 引用所使用的方法；
- 完整识别试样所需的所有信息，包括样品来源、接收日期、样品状态；
- 重复测定结果；
- 使用的硫元素线和内标物的线；
- 本文件中未指定或定义一些可选的细节；
- 试验过程中观察到的异常现象；
- 与本文件所规定方法任何影响测定结果的偏离。

6 硫酸半酯的测定—电导滴定法

6.1 原理

6.1.1 本方法适用于 CNC 中硫酸半酯基团的含量的测定。样品通过透析进行净化，去除 CNC 悬浮液

中所有含硫和其他离子污染物，并进行质子化，以确保 CNC 样品中绝大多数硫酸半酯基团呈酸性，并采用氢氧化钠滴定的方式进行测定。

6.1.2 电导滴定法主要标定 CNC 上的质子，其质子主要来源于阴离子硫酸半酯基团的质子化作用。如果溶液中存在过量的酸，就会导致滴定读数偏高。另外，如果部分硫酸半酯基团没有质子化，即硫酸半酯基除质子外还有反离子，如 Na^+ ，则会导致读数会偏低。故样品的质子化过程对电导滴定结果的可靠性和准确性至关重要。通常采用强酸性阳离子交换树脂（SAC）对 CNC 悬浮液进行质子化处理。

6.1.3 电导滴定法是测定 CNC 表面电荷最常用的分析方法，其终点测定比 pH 滴定法更清晰。由于所需要的设备和化学品更简单，因此其结果比 ICP-OES 方法更容易获取。虽然电导滴定法可以直接测量表面电荷，但只要 CNC 经过纯化和质子化，其测试结果与 ICP-OES 测试的硫元素总含量相同。

6.2 试剂与仪器

6.2.1 水，GB/T 6682，二级或更高。

6.2.2 邻苯二甲酸氢钾（KHP），基准物质。

6.2.3 氢氧化钠（NaOH）溶液，0.010mol/L，标准物质。

6.2.4 氯化钠溶液，0.10mol/L，分析纯。

6.2.5 标准缓冲溶液，25℃时 pH=4.00、6.86、9.18。

6.2.6 干燥器。

6.2.7 烘箱，控制温度 $105^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 。

6.2.8 天平，感量为 0.0001g。

6.2.9 透析袋，具有足够小的截留分子量来防止 CNC 透析出去，又可以实现快速透析。

6.2.10 透析袋夹子。

6.2.11 透析柱。

6.2.12 探测类超声波发生器，具有可变的输出功率，可根据待处理样品的体积配备相应处理能力的探头。

6.2.13 塑料离心管，容量 50mL。

6.2.14 强酸性阳离子交换树脂，树脂氢交换能力为 1.8 meq/mL。

6.2.15 玻璃柱，内径为 1.9cm。

6.2.16 过滤漏斗。

6.2.17 滤纸或 GF/F 玻璃纤维滤纸。

6.2.18 滴定管，50mL 刻度或自动滴定系统。

6.2.19 电导率探针和仪表。电池常数为 1cm^{-1} 的电导探针，适用于电导滴定过程常用的测量电导率范围。

6.2.20 pH 探针和 pH 计。

6.2.21 搅拌器（螺旋桨式搅拌机或磁力搅拌棒）。

6.2.22 烧杯。

6.2.23 玻璃量筒，容量 100mL~250mL，误差 $\pm 1\text{mL}$ 。

6.2.24 高纯氮气，在滴定过程需要通入氮气去除环境中的二氧化碳。

6.3 透析提纯样品

6.3.1 每个样品平行做两份实验。

6.3.2 电导滴定大约需要 0.15g CNC (o.d.) 样品。CNC 悬浮液的质量，可由 CNC 质量除以 CNC 悬浮液的固体溶质质量分数计算得到。

6.3.3 用水(6.2.1)将未干燥的纤维素纳米晶体悬浮液稀释至约 0.55%的质量分数。不建议对浓缩的纤维素纳米晶体悬浮液(如质量分数>1%)进行透析,因为悬浮液粘度的增加会降低扩散速率,显著降低透析效率。此外,透析过程会导致 CNC 悬浮液发生轻微稀释。

6.3.4 在烧杯中逐渐加入水(6.2.1),将喷雾干燥或冻干的 CNC 重新分散到质量分数为 0.55%左右,采用磁力搅拌棒(6.2.21)搅拌 1h,直到所有可见的颗粒都消失。同时,在搅拌的需要密封,防止液滴飞溅。

6.3.5 再分散的 CNC 悬浮液采用超声波处理,以确保其充分分散。

示例:将 30g 质量分数为 0.55%的纤维素纳米晶体悬浮液放置在 50mL 塑料离心管中,在超声发生器中进行处理,其探头直径为 6mm,功率为 130W。另外,超声波发生器的总能量输入为 1650J。重复三次试验得到 0.5g(绝干质量)纤维素纳米晶体样品。

如果超声波的功率不足以使纤维素纳米晶体聚集体充分分散,则应将超声探头直接浸入悬浮液中进行超声。若超声处理前后样品的无差异(例如纤维素纳米晶体悬浮液),则无需超声处理。所以每一种不同类型的样品都应该在超声波处理之前进行测试。超声波处理后的悬浮液要使用 GF/F 玻璃微纤维滤纸过滤,以除去探头中释放的金属颗粒(通常为钛、铝或含铝合金等)。

6.3.6 将透析袋在水中浸泡 30min,然后用水(6.2.1)彻底冲洗干净。

6.3.7 用夹子夹紧透析袋的一端,将悬浮液加入透析袋中,确保悬浮液体积不超过透析袋体积的三分之二,然后将透析袋的另一端夹紧,在去离子水中对样品透析至少 3 天。如果使用透析柱,则每天至少更换三或四次水,且至少更换三天,直到柱中水的 pH 值和电导率达到恒定,再连续更换两次。透析所用水的 pH 值和电导率值,变化范围分别不超过±0.2 单位和±5μS/cm。

6.3.8 准确量取 10mL 6.3.7 中获得的经过透析的纤维素纳米晶悬浮液。在 105°C±3°C 的温度下,将样品干燥至质量恒定,在干燥器中冷却并称重。利用公式(3)计算固形物的质量分数。

$$w = 100 \times \left(1 - \frac{m_0 - m_d}{m_0}\right) = 100 \times \frac{m_d}{m_0} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

w——透析后的纤维素纳米晶悬浮液的质量分数, %;

m_0 ——原样品的质量,单位为克(g);

m_d ——绝干样品的质量,单位为克(g)。

如果能够掌握透析过程对已知质量分数的悬浮液的稀释程度,此步骤可以省略。

6.4 采用离子交换进行样品质子化处理

6.4.1 离子交换树脂直接添加到样品中,充分混合后,过滤移除树脂(分批法,如附录 B 所述)。同样的,也可以采用透析柱进行处理。CNC 悬浮液首先流过含有树脂床的柱子,然后收集处理床的洗出液。该方法类似于多个分批处理步骤,新树脂与待处理样品之间的连续接触有利于促进交换平衡。因此,透析柱方法比离子交换树脂法具有更快、更有效的优点。

6.4.2 用大量的超纯水(6.2.1)将离子交换树脂中的酸洗干净,直到滤液呈现无色并与原始清洗水具有类似的电导率(<5μS/cm)。一般超纯水用量为 3L-5L,取决于使用的树脂量。SAC 在储存过程中会发生聚苯乙烯基体的脱链,导致少量质子化磺基聚苯乙烯低聚物释放到 CNC 悬浮液中,从而导致滴定过程中硫酸半酯基团的含量升高。因此,这些树脂在使用前应用大量超纯水(6.2.1)彻底冲洗干净。混合床(H型和OH型)离子交换树脂在净化和质子化纤维素纳米晶方面有相关研究。然而,研究表明混合床离子交换树脂降低了 CNC 中硫元素总含量。因此,不建议使用混合床离子交换树脂对纤维素纳米晶进行纯化和质子化处理。

6.4.3 用滤纸或 GF/F 玻璃微纤维过滤器进行过滤,直到树脂稍微潮湿。不能采用塑料网过滤器,因

为细小的树脂碎片很难通过塑料网过滤器除去。

注：对于交换能力为 1.8meq/mL、流量为 0.81mL/g 的强酸性离子交换树脂，每处理 1g（绝干质量）纤维素纳米晶大约需要 21g 的湿树脂。

湿树脂含水量的变化会影响其质子化能力，因此可以使用更多的湿树脂进行质子化处理。

6.4.4 用水（6.2.1）清洗树脂的过程中会形成树脂浆，将其倒入底部有玻璃盘的柱中，确保树脂中没有气泡。树脂床最好具有至少为 10:1 的长宽比，以保证高效的离子交换能力。

示例：量取 500mL 质量分数为 0.5% 的纤维素纳米晶体悬浮液，其绝干质量为 2.5g。采用 52.5g 强酸性离子树脂制备树脂柱，其交换能力为 1.8meq/mL，流量为 0.81mL/g。因此，树脂柱的总交换容量为 $52.5\text{g} \times 1.8\text{meq/mL} \times 0.81\text{mL/g} = 76.5\text{meq}$ 。假设纤维素纳米晶体中含有 240mmol/kg 硫酸半酯基团，每个硫酸半酯基团与 Na^+ 反离子相结合，样品将消耗 $0.0025\text{kg} \times 240\text{meq/kg} = 0.6\text{meq}$ 的柱容量，该值小于柱容量的 1%，能够确保高效的离子交换效果。

6.4.5 用大量的水（6.2.1）快速冲洗树脂，其水流速大约 3mL/min/cm^2 ，直到洗出液电导率稳定并且接近于洗涤用水的电导率（ $<5\mu\text{S/cm}$ ），水位应低于树脂床的顶部。流速应足够慢，确保离子交换达到平衡。

注：对于内径为 1.9cm 的树脂柱，其流速为 1.3mL/min/cm^2 即 3.69mL/min 。

6.4.6 将透析后的纤维素纳米晶悬浮液以 1.3mL/min/cm^2 左右的流速通过树脂柱，收集处理后的悬浮液。

6.4.7 如果不确定样品是否完全质子化，可将处理后的悬浮液再次用树脂柱进行处理。如果溶液的电导率与样品第一次通过后的电导率相同，则说明已经完全质子化。

注：树脂处理过程中，其他阳离子会被迁移率更高的质子所取代，故纤维素纳米晶悬浮液的电导率会增加。

6.4.8 准确量取经树脂处理后的纤维素纳米晶悬浮液，大约 10mL。在 $105^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ 的温度下，将样品干燥至质量恒定，在干燥器中冷却并称重。利用公式（3）计算固形物的质量分数 w ，用 % 表示。

6.4.9 如果采用离子交换树脂对样品进行质子化作用，可以参考附录 B 中步骤。

6.5 电导滴定法分析样品

6.5.1 用标准缓冲溶液（6.2.5）校准 pH 计（6.2.20）。

6.5.2 用标准邻苯二甲酸氢钾溶液标定氢氧化钠溶液（6.2.3）。在烘箱中对邻苯二甲酸氢钾（6.2.2）干燥至少 4 小时，干燥温度为 $105^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ 。在干燥器（6.2.6）中冷却至室温。准确称量（精确度 $\pm 0.0001\text{g}$ ）少量邻苯二甲酸氢钾（6.2.2），放置到 250mL 烧杯（6.2.22）中，并加入 200mL 超纯水（6.2.1），搅拌溶解。采用新配置的 0.010M 的氢氧化钠溶液重复滴定邻苯二甲酸氢钾溶液，根据达到等当点所消耗的氢氧化钠溶液的体积，确定氢氧化钠浓度。

氢氧化钠浓度按公式（4）进行计算：

$$c = \frac{m_{\text{KHP}}}{204.22V_e} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

c ——氢氧化钠的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

m_{KHP} ——邻苯二甲酸氢钾的质量，单位为克（g）；

204.22——邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_e ——氢氧化钠溶液达到等当点所消耗的体积，单位为升（L）。

6.5.3 校准电导率探头。

6.5.4 准确称量（精确度 $\pm 0.0001\text{g}$ ）已知体积的经强酸性离子交换树脂处理后的 CNC 悬浮液（0.15g, o.d.），放入 250mL 烧杯中。

6.5.5 加入足量的水（6.2.1），使总体积达到 198mL。

6.5.6 在样品中加入 2mL（0.1mol/L）氯化钠溶液，进行混合，溶液中氯化钠的浓度为 1mmol/L。搅拌几分钟，确保没有气泡产生，直到电导率读数稳定。建议将氮气通入悬浮液，避免二氧化碳混入样品中，

这主要是因为二氧化碳会产生碳酸，消耗氢氧化钠，产生干扰。

注：加入氯化钠是为了增加样品的导电性，确保电导率值在电导率仪可检测的范围内。

6.5.7 CNC 样品进行电导滴定，并进行搅拌，加入 0.5mL~0.10mL 标准 0.010mol/L 氢氧化钠溶液，使电导率值稳定在一定的范围内。如果采用手动滴定，可以在 30s~60s 的时间间隔中滴加氢氧化钠溶液，每次的间隔时间保持恒定。

注：如果滴定不是自动进行，当远离等当点时，可以使用较多的 NaOH 溶液用量（如 0.2mL~0.5mL）；当在等当点附近时，可以使用较少的 NaOH 溶液用量（0.05mL~0.10mL）。

6.5.8 经过等当点之后，继续滴加氢氧化钠溶液，直到电导率值接近原始值，以便等当点附近有足够的数据，方便数据的线性拟合和计算（见图 1）。

6.6 绝干状态的纤维素纳米晶体硫酸半酯的含量及表面电荷的计算

6.6.1 氢氧化钠滴定液的加入会引起溶液的稀释，可以用电导率读数乘以因子 $(V_t + v)/V_t$ 对其进行校正。其中， V_t 是初始测试样品溶液的体积（L）， v 是滴定液体积（L）。

6.6.2 绘制校正电导 κ （ms/cm）与氢氧化钠滴定剂体积 V （L）关系图，可得出电导滴定曲线，如图 1 所示。

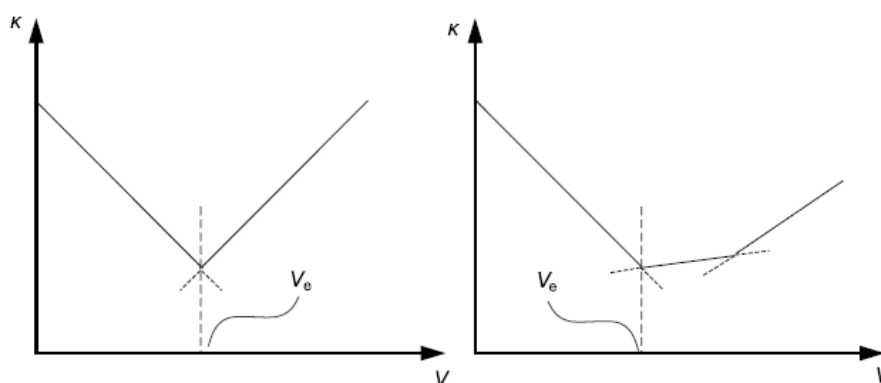


图 1 a) 强酸 b) 混合液（强酸和弱酸）的电导滴定曲线

注： V 体积， κ 电导率， V_e 等电点体积时消耗氢氧化钠的体积

6.6.3 如果只有强酸（如质子化硫酸半酯基团）的存在，滴定曲线呈现 V 形，外推线性拟合的数据接近零添加的滴定液体积和接近最终添加的滴定液体积；如果还存在少量的弱酸基团如羧酸（ $<100\text{mmolCOOH/kg CNC}$ ），则从中间弱酸（即羧酸基团）区域数据点生物线性拟合曲线进行第二次外推，外推曲线的交点（即等电点）为氢氧化钠滴定强酸硫酸半酯基团的体积。

注：如果有少量的弱酸基团（ $<100\text{mmol COOH/kg CNC}$ ）的存在，通过图确定的等当点会有一些偏差。因为在选择弱酸区域的数据点时会导致数据线斜率的不同，故硫酸半酯含量的误差变化一般在 1%~2% 的范围内。

CNC 上存在的少量的弱酸基团如羧酸（ $<100\text{mmolCOOH/kg CNC}$ ），其可以与质子化硫酸半酯等强酸基团同时检测，即弱酸基团会干扰强酸端点的检测。因此，电导滴定法不适用于该 CNC 中硫酸盐半酯基团的测定。故建议采用 ICP-OES 法测定含弱酸基团的纤维素纳米晶体总硫含量。

6.6.4 CNC 上质子化的硫酸半酯基团（ $\text{R-OSO}_3\text{H}$ ）的计算，如公式（5）所示：

$$[\text{R-OSO}_3\text{H}] = \frac{V_e c}{m_t} \dots\dots\dots (5)$$

式中：

$[\text{R-OSO}_3\text{H}]$ ——CNC 上质子化的硫酸半酯基团的量，单位为摩尔每千克（mol/kg）；

V_e ——氢氧化钠溶液在等当点消耗的体积，单位为升（L）；

c ——NaOH 溶液的浓度，单位为摩尔每千克（mol/kg）；

m_t ——待滴定悬浮液中树脂处理后的纤维素纳米晶的绝干质量，单位为千克（kg）。

注：假设所有剩余的硫酸盐离子可通过透析除去，所有的硫酸半脂基团可以通过强酸性离子交换树脂质子化，并且在滴定过程中羧酸基团可以完全脱质子中和，故 CNC 中硫酸半脂基团的量 $[R-OSO_3H]$ （mol/kg）相当于 ICP-OES 测量的 CNC 中硫元素总量（mol/kg）。质子化的硫酸半酯基团中硫的含量（mg/kg），可以通过硫酸半脂基团的量 $[R-OSO_3H]$ 乘以 32060 得到，硫的摩尔质量以 mg/mmol 表示。

6.6.5 CNC 表面电荷量 σ 的计算，表示为 CNCs（meq/kg）除以 $[R-OSO_3H]$ 的量。质子化硫酸半酯基团的物质的量表示为 CNCs（单位 mol/kg）的量除以 0.001mol/meq 计算得到。

注：每个硫酸半酯基团带一个单位负电荷。

6.6.6 本方法的重复性和再现性数据见附录 C。

6.7 试验报告

试验报告应至少包含以下信息：

- a) 本文件编号
- b) 引用所使用的方法
- c) 完整识别试样所需的所有信息，包括样品来源、接收日期、样品状态；
- d) 重复测定结果；
- e) 使用的硫元素线和内标物的线；
- f) 本文件中未指定或定义一些可选的细节；
- g) 试验过程中观察到的异常现象；
- h) 与本文件所规定方法任何影响测定结果的偏离。

附录 A
(规范性)
样品湿法消解方法

A.1 试剂与仪器

- A.1.1 水, GB/T 6682, 二级或更高。
- A.1.2 高氯酸 (HClO_4) 溶液, 65%~71%, 痕量金属级。
- A.1.3 浓硝酸 (HNO_3) 溶液, 60%~70%, 痕量金属级。
- A.1.4 浓盐酸溶液, 36%, 痕量金属级。
- A.1.5 盐酸 (HCl) 溶液, 6mol/L。将 500mL 浓盐酸加入 1L 的水中 (A.1.1), 得到 HCl 溶液 (6mol/L)。
- A.1.6 锥形瓶, 容量 300mL。
- A.1.7 通风橱, 高氯酸型, 符合 GB/T 25915.1, 级别 10。
- A.1.8 加热板。
- A.1.9 烧瓶, 容量为 100mL 和 1000mL。

A.2 消解过程

- A.2.1 每个试样进行两次平行实验。
- A.2.2 用盐酸溶液 (A.1.5) 和水 (A.1.1) 冲洗所有玻璃器皿。
- A.2.3 在分析之前, 使用公式 (1) 计算透析后并进行冷冻干燥 (5.3.8) 的纤维素纳米晶样品的质量分数, 如 5.3.9 所示。
- A.2.4 准确称量 ($\pm 0.0001\text{g}$) 冷冻干燥后的纤维素纳米晶样品 (绝干质量 0.25g), 将其加入到锥形氧化烧瓶中。
- A.2.5 加入 50mL 浓硝酸 (A.1.3), 然后加入 2mL 高氯酸 (A.1.2)。
- A.2.6 将样品放在加热板上, 然后放在高氯酸型通风橱 (A.1.7) 中, 用小火加热, 直到棕色烟雾消失。最后, 用大火加热直到酸沸腾。
- A.2.7 继续加热, 直到硝酸全部沸腾。当只有高氯酸残留并散发出浓厚的白色烟雾时, 再继续加热 5min。
- A.2.8 从加热板 (A.1.8) 上取下样品, 冷却。
- A.2.9 加入 5mL 浓硝酸 (A.1.3)。
- A.2.10 加热 1min 左右, 直到样品完全溶解。用 40mL 水 (A.1.1) 冲洗烧瓶内壁。
- A.2.11 用超纯水 (A.1.1) 冲洗, 将样品转移到 100mL 的容量瓶中, 加水至样品体积为 100mL。
- A.2.12 按照 A.2.2~A.2.11 的要求, 制备空白组溶液。
- A.2.13 按照 A.2.2~A.2.11 的要求, 用硫标准物 (5.2.5) 制备质量控制组样品。

附录 B

(规范性)

用离子交换树脂对样品进行质子化处理

- B.1 分批消解法适用于处理体积小、不易采用树脂柱处理的 CNC 悬浮液。
- B.2 将 CNC 加入到烧杯或广口瓶中，每克 CNC 需加入 18g 湿树脂（洗涤方法见 6.4.22），然后进行透析。湿树脂中含水量的变化会影响其质子化能力，故应加入更多的湿树脂。
- B.3 在室温下轻轻摇动广口瓶或进行磁力搅拌（30min），确保树脂在整个悬浮液中混合均匀。
- B.4 使用滤纸或 GF/F 微滤器过滤树脂。
- B.5 重复 B.3 和 B.4，每次使用新树脂时，需要过滤 5 次以上，或直到悬浮液电导率在连续两次处理中保持恒定。

注：在交换树脂的分批处理过程中，纤维素纳米晶悬浮液的电导率会增加，这是因为其他阳离子会被迁移率更高的质子所取代。

示例：取 200mL 质量分数为 0.5% 的 CNC 悬浮液（绝干质量 1g）。每次处理需要 18g 的湿态树脂。每批树脂的交换容量为 $18\text{g} \times 1.8\text{meq/mL} \times 0.81\text{mL/g} = 26.2\text{meq}$ 。假设未经处理的 CNC 中含有 240mmol/kg 的硫酸半酯基团，每个硫酸半酯基团与 Na^+ 相结合，样品总消耗量为 $0.001\text{kg} \times 240\text{meq/kg} = 0.24\text{meq}$ ，远小于树脂的交换容量。由于 CNC 样品部分进行了质子化作用，故处理过程中将消耗较小百分比的树脂容量。

离子交换是一个平衡过程，离子交换树脂的分批处理一般需要重复进行，才能达到平衡。

附录 C
(资料性)
精密度

C.1 概述

新材料与标准凡尔赛公约（VAMAS）进行了一项国际实验室的研究，4 个不同国家的 7 个实验室采用了本文献规定的方法测定了硫含量和硫酸半酯含量（单位 mmol/kg）。每个实验室同时采用 ICP-OES 法和电导滴定法分别对纤维素纳米晶样品进行三次重复实验。表 C.1 至表 C.4 为测试数据的重复性和重现性结果，计算过程是按照 ISO/TR 24498 标准执行。

注 1：CNCD-1 中硫的含量为（8720±140）mg/kg，[R-OSO₃H]的参考值为（253.6±7.5）mmol/kg。
注 2：可重复性和可重现性限度是通过将重复性和再现性标准偏差乘以 2.77 来计算的，其中 2.77 =1.96√2。

C.2 重复性

表 C.1 ICP-OES 法测定硫含量的重复性实验

每个实验室测定的数量	平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	变异系数C _{V,r} (%)	重复性限	
				r (mg/kg)	r (%)
3	8648	412	4.8	1143	13.2

表 C.2 电导滴定法测定硫酸半酯含量的重复性实验

每个实验室测定的数量 ^a	平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	变异系数C _{V,r} (%)	重复性限	
				r (mg/kg)	r (%)
3	256	10.6	4.2	29	11.5
^a 测定结果是所有实验室 3 次滴定的平均值，但有一个实验室进行了两次平行滴定。					

C.3 再现性

表 C.3 ICP-OES 法测定硫含量的再现性实验

每个实验室测定的数量	平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	变异系数C _{V,r} (%)	再现性限	
				R (mg/kg)	R (%)
3	8648	4724	5.5	1314	15.2

表 C.4 电导滴定法测定硫酸半酯含量的再现性实验

每个实验室测定的数量 ^a	平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	变异系数C _{V,r} (%)	再现性限	
				R (mg/kg)	R (%)
3	256	18.6	7.3	51	20.1
^a 测定结果是所有实验室 3 次滴定的平均值，但有一个实验室进行了两次平行滴定。					
