

《纸浆 纤维素纳米晶体中硫元素和硫酸半酯含量的测定》

国家标准编制说明

（征求意见稿）

一、工作简况

1 任务来源

2018 年国家标准化管理委员会批准下达该标准制定计划项目，计划项目号：20202722-T-607，计划要求制定《纸浆 纤维素纳米晶体中硫元素和硫酸半酯含量的测定》国家标准。

2 编制目的和意义

纤维素纳米晶体是一维尺寸在 1~100nm 的纤维素材料，其长度范围为 100nm 至几个微米，呈棒状结构。纤维素纳米晶体具有高机械强度、高结晶度、高透明度、高长径比、生物相容好、可生物降解等优点。目前，纤维素纳米晶体被广泛应用于纳米复合增强材料、凝胶材料、模板剂材料、包装材料、生物医学材料、清洁材料、光学材料、储能材料等相关领域。

纤维素纳米晶体通常采用酸水解（无机酸、无机氯化物、无机酸盐、有机酸、混合酸等）的方法进行制备。盐酸和硫酸是最常用的两种酸。盐酸水解得到的纤维素纳米晶体的水溶液会产生絮凝现象。然而，硫酸水解得到的纤维素纳米晶具有较好的稳定性。这主要是因为硫酸与纤维素表面的羟基发生反应生成硫酸半酯基团，这些带电基团通过静电排斥作用克服了纤维素纳米晶的交联和聚集的自然趋势，有利于纤维素纳米晶体在水相中迅速分散，得到均匀稳定的悬浮液。此外，纤维素纳米晶体悬浮液的胶体稳定性、流变特性和自组装性能均会受到其表面电荷的影响。因此，纤维素纳米晶体表面电荷的测定对于含有纤维素纳米晶体的商业产品的研究和开发具有重要影响。故亟待开发一种简单、高效测定纤维素纳米晶中电荷含量的方法，对今后纳米纤维晶工业化的应用提供技术支持和保障。

3 主要编制过程

（1）2020 年，该项目计划下达并成立起草小组；

（2）2020 年 9 月~2020 年 12 月，标准起草小组对国际标准 ISO 21400 进行全文翻译，完成标准的翻译稿；

(3) 2021 年 1~9 月,在翻译稿的基础上,标准起草小组组织进行了验证试验并组织了实验室间比对工作,根据试验数据对标准草案进行完善,于 2021 年 9 月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论据

1 编制原则

本文件按照 GB/T 1.1—2020 的编写要求,对国际标准 ISO 21400 进行全文翻译,力图建立一种简单快速测量纤维素纳米晶体(CNCs)中的硫元素和硫酸半酯基团的标准检测方法。

本文件对电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定纤维素纳米晶体中的硫元素和电导滴定法测定纤维素纳米晶体中硫酸半酯含量的方法做了较详细的规定,包括样品制备、测量方法和数据分析等。

2 本标准包含的主要测试方法

本文件建立了一种测量纤维素纳米晶体(CNCs)中的硫元素和硫酸半酯基团的检测方法,主要有电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)和电导滴定法。这两种方法在测量纤维素纳米晶体表面的电荷可以进行互补。ICP-OES法用于检测纤维素纳米晶中硫元素的含量,由于硫元素与带电荷的硫酸半酯的物质的量之比是1:1,所以该方法不被溶液中反离子所影响。而电导滴定法仅测量与硫酸半酯阴离子相对应质子的浓度,所以操作起来更加容易。这两种分析方法所得到的结果相同,或者存在5%~10%的误差。误差主要来源于传递损失或者纯化和质子化过程中的差异。

三、主要试验(或验证)情况的分析

1 样品的前处理

1.1 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定纤维素纳米晶体中的硫元素

样品前处理对元素含量的分析起着至关重要的作用,某种程度上来说,前处理决定了分析测试的结果。前处理是将所有的有机质进行破坏除去,使待测元素转变成无机物,通过溶解等形成测试溶液,然后进行测定。湿法消解是在样品中加入强氧化剂(浓硝酸、浓硫酸、高氯酸、过氧化氢等),在加热条件下使样品中的有机物质或还原性物质分解、氧化,制备成测试溶液。

湿法消解中微波消解使用较多,微波消解是利用微波加热封闭容器中的消解

液（各种酸、部分碱液以及盐类）和试样，在高温高压条件下快速的消解样品。该方法具有快速、分解完全、元素无挥发损失、酸耗量少等优点。故本标准中样品的前处理采用微波辅助的湿法消解法。

1.2 电导滴定法测定纤维素纳米晶体中的硫酸半酯基团

电导滴定法主要标定纤维素纳米晶上的质子，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。此外，由于纤维素纳米晶表面的硫酸半酯基团的 pK_a 大约是2.5，故本标准采用强酸性阳离子交换树脂对纤维素纳米晶悬浮液进行质子化预处理。

2 实验结果分析

本标准建立了一种测量纤维素纳米晶体（CNCs）中的硫元素和硫酸半酯基团的检测方法，标准的技术内容（仪器、试验、试剂、步骤等）与ISO标准基本相同。此外，标准起草小组对纤维素纳米晶体（CNCs）中的硫元素和硫酸半酯基团的检测方法做了可行性分析。具体实验在天津科技大学天津市制浆造纸重点实验室和齐鲁工业大学生物基材料与绿色造纸国家重点实验室分别开展。两个实验室的实验结果的结果如表1和表2所示。

表1 样品CNC采用ICP-OES法测定硫含量的实验结果

实验室代码	相对含量 (mg/kg)	相对含量 (mg/kg)	相对含量 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	标准偏差 mg/kg	变异系数 (%)
1	7453.3	7479.8	7530.7	7487.9	39.3	0.52
2	7668.6	7696.8	7750.6	7705.3	41.6	0.54

注：1. 齐鲁工业大学生物基材料与绿色造纸国家重点实验室

2. 天津科技大学天津市制浆造纸重点实验室

表2 样品 CNC 采用电导滴定法测定硫酸半酯含量的实验结果

实验室代码	相对含量 (mmol/kg)	相对含量 (mmol/kg)	相对含量 (mmol/kg)	平均值 (mmol/kg)	标准偏差 mmol/kg	变异系数 (%)
1	243	235.7	246.7	241.8	5.6	2.3
2	251.2	245.7	256.7	251.2	5.5	2.1

注：1. 齐鲁工业大学生物基材料与绿色造纸国家重点实验室

2. 天津科技大学天津市制浆造纸重点实验室

两个实验室分别进行了3次平行实验，由表1和表2可以看出，其试验结果较

好，实验结果的变异系数小于5%。另外，两个实验室的实验结果相差不大。因此，可以说明这两种实验方法均具有较高的精确度。

四、标准中如果涉及专利，应有明确的知识产权说明

本标准未涉及专利。

五、产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效益等情况

本标准采用国际标准，对快速测量纤维素纳米晶体（CNCs）中的硫元素和硫酸半酯基团提供测试依据，有利于后续纤维素纳米晶体相关产品的研究和开发。

六、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，或与测定的国外样品、样机的有关数据对比情况

本标准修改采用 ISO 21400，标准水平达到国内先进水平。

七、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准方法标准，未涉及现行法律、法规和强制性国家标准。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准在编制过程中未遇到重大分歧意见。

九、标准性质的建议说明

本标准方法标准，建议作为推荐性国家标准。

十、贯彻国家标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法等内容）

本标准发布后，可通过实验室间比对、能力验证等方式推广实施。

十一、废止现行有关标准的建议

本标准首次制定标准，不涉及废止现行标准。

十二、其他应予说明的事项

无。

标准起草小组

2021 年 09 月