

# 《纸、纸板和纸浆 水溶性硫酸盐的测定》国家标准编制说明

## （征求意见稿）

### 一、工作简况

#### 1、基本情况

硫酸盐对部分纸、纸板和纸浆的性能有不利影响，如电解电容器纸、不锈钢衬纸、医用包装纸以及防锈原纸等，因此需要对纸、纸板和纸浆中的硫酸盐含量加以检测和控制。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）》标准已经实施了 24 年，该标准是对 GB 5404—1985《纸、纸板和纸浆水溶性硫酸盐的测定》的代替，2678.6—1996《纸、纸板和纸浆水溶性硫酸盐的测定（电导滴定法）》标准等效采用 ISO 9198:1989，对规范和统一纸、纸板和纸浆中水溶性硫酸盐的测定方法起到了较好的作用。但标准实施过程中发现，标准中对于操作中容易引起偏差的细节规定不够具体，同时缺少精密度等方法学参数，不利于实验室间的比对与企业生产的控制。在国外相关标准中，ISO 9198:2020《纸、纸板和纸浆 水溶性硫酸盐的测定》中使用离子色谱法进行测试，DIN 53127:2004《纸和纸板的检验 纸和纸板中水溶性硫酸盐的测定》、GOST 20422:1989《纸浆、纸和纸板 氯离子和硫酸盐离子的含量百分率的测定方法》中使用电导滴定法进行测试，因此，为了提高标准的适用性，确保测试数据的准确性，有必要对该标准进行修订，增加离子色谱法测试内容。

#### 2、任务来源

2020 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：20202723-T-607，计划要求修订《纸、纸板和纸浆水溶性硫酸盐的测定（电导滴定法）》国家标准。

#### 3、编制过程

- （1）2020 年底，该项目计划下达；
- （2）2021 年 2 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，标准起草小组对国际标准 ISO 9198:2020 进行翻译、校对，完成标准译文。并按照 GB/T 1.1—2020 要求完成标准草案；
- （4）2021 年 6 月～2021 年 8 月，起草小组进行试验验证工作；
- （5）2021 年 9 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 2678.6—1996《纸、纸板和纸浆水溶性硫酸盐的测定（电导滴定法）》的修订。

## 2、适用范围

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，适用于各种纸、纸板和纸浆。

3、本标准是对 GB/T 2678.6—1996 的修订，与 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）》相比，主要变化如下：

- (1) 更改了标准名称。
- (2) 修改了范围的描述。
- (3) 增加了术语和定义。
- (4) 更改了电导滴定法的原理。
- (5) 将“仪器”更改为“仪器设备”，细化了要求。
- (6) 更改了试样的采取和制备的描述。
- (7) 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  $w_d$ ”。
- (8) 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。
- (9) 增加了离子色谱法。
- (10) 增加了“精密度”章节。

## 4、本标准与 ISO 9198:2020 的主要差异

本标准修改采用 ISO 9198:2020《纸、纸和纸浆 水溶性硫酸盐的测定》，与 ISO 9198:2020 相比，主要差异和原因如下：

- (1) 增加了电导滴定法

ISO 9198:2020 中仅规定了离子色谱法测定纸、纸板和纸浆中水溶性硫酸盐含量的测试方法，本标准中规定了电导滴定法和离子色谱法两种测试方法的原理、试剂、设备、试验步骤和结果计算，以适应我国技术条件。

- (2) 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，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。

- (3) 更改了术语的定义，与本文件中规定的技术内容保持一致。
- (4) 更改了原理的描述，与本文件中规定的技术内容保持一致。
- (5) 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。
- (6) 离子色谱法增加了热抽提前处理方法，以保证和电导滴定法保持一致。
- (7) 修改了离子色谱法的修约方式，与电导滴定法保持一致。
- (8) 修改了“精密度”一章

删除了表 1，增加了重复性限制，以保证测试结果的准确性。

### 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，除了在标准中增加了离子色谱法测定纸、纸板和纸浆中水溶性硫酸盐含量的方法以外，还增加了两种测试方法的精密度。为了验证两种方法的检出限、回收率、精密度及重复性，起草小组进行了如下的试验验证。

#### 1、电导滴定法

##### 1.1 试剂和设备

###### 1.1.1 试剂

表 1 电导滴定法所需试剂

试剂	要求
水	GB/T 6682，三级
乙醇（C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH）溶液	95%（体积分数）
氯化钡（BaCl）溶液	5 mmol/L
盐酸（HCl）	1 mmol/L
硫酸锂（Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ）标准溶液	5 mmol/L

###### 1.1.2 设备

表 2 电导滴定法所需设备

设备	要求
----	----

分析天平	感量为 0.0001 g
电导率仪	灵敏度为 0.001 mS/m
恒温装置	——
微量滴定管	5 mL, 最小分度为 0.02 mL
锥形瓶	250 mL
回流冷凝装置	——
布氏漏斗	——
玻璃移液管	50 mL、100 mL

### 1.2 检出限的验证

GB/T 2678.6—1996 中规定, 纸、纸板和纸浆水溶性硫酸盐的检出限为 20mg/kg。起草小组对该方法的检出限进行了验证, 依据 GB/T 27417—2017《合格评定化学分析方法确认和验证指南》中规定, 通过加入最低可接受浓度 (20mg/kg) 的样品空白独立测试 10 次, 质量按 4.0g 计算, 测试结果见表 3, 平均值为 20.6mg/kg, 标准偏差 ( $s$ ) 为 2.82, 样品空白值 (0mg/kg) 加上其 4.65 倍标准偏差 ( $s$ ), 得到检出限为 13.1mg/kg, 低于 GB/T 2678.6—1996 中 20mg/kg 的规定。由于上述测试结果相对平均偏差较高, 考虑实际测试中的系统误差和偶然误差, 故不改变电导滴定法的检出限。

表 3 电导滴定法检出限数据

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
测试值 (mg/kg)	17.30	19.70	24.03	21.38	19.94	18.50	18.98	23.06	25.71	17.78

### 1.3 回收率验证

采用电导滴定法, 对纸、纸板和纸浆, 以三个浓度梯度 (20mg/kg、40mg/kg、100mg/kg) 分别进行加标回收测试, 以验证方法的回收率, 结果见表 4。

表 4 电导滴定法回收率范围

	纸	纸板	纸浆
20mg/kg	92.7%~103.6%	94.3%~108.7%	93.3~102.2%
40mg/kg	94.3%~104.8%	92.5%~105.5%	96.8%~106.6%

100mg/kg	98.2%~103.3%	96.8%~102.3%	98.9%~101.9%
----------	--------------	--------------	--------------

依据 GB/T 27417—2017《合格评定化学分析方法确认和验证指南》中附录 A 的方法回收率偏差范围，硫酸盐加标回收率均在 90%~110%之间，证明方法测量结果的偏移满足方法正确度要求。

#### 1.4 精密度的确定

选取纸、纸板和纸浆各一种样品，分别进行 7 次重复测试，计算变异系数后以评估测量结果的分散性，测试结果见表 5

表 5 电导滴定法精密度结果

	1	2	3	4	5	6	7	平均 值	RSD (%)
纸 (mg/kg)	33.75	32.13	34.62	31.82	35.37	32.46	34.50	31.39	4.5
纸板 (mg/kg)	1013.77	913.69	991.80	1050.29	958.68	1000.30	995.68	989.17	3.1
纸浆 (mg/kg)	99.22	98.44	94.35	92.43	104.44	104.77	99.40	99.00	3.4

经计算后得到的实验室内变异系数为 3.1%~4.5%。由于一个方法的精密度通常会随着分析物浓度的降低而变的较差，因此需适度增大平行结果允许差的规定，即在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

#### 1.5 再现性的确定

对纸、纸板和纸浆进行相同试验仪器、试验条件下不同人员的测试数据对比，结果见表 6。

表 6 不同人员水溶性硫酸盐电导滴定法测试结果 (mg/kg)

	纸	纸板	纸浆
人员 A	34	98	86
人员 B	31	102	93

试验结果表明,不同人员对三种样品的水溶性硫酸盐的测试结果的绝对差值均不超过算术平均值的 10% (分别为 9.2%、4.0%、7.8%)。

## 2、离子色谱法

### 2.1 试剂和设备

#### 2.1.1 试剂

表 7 离子色谱法所需试剂

试剂	要求
水	GB/T 6682, 一级
硫酸根标准储备液	$c(\text{SO}_4^{2-})=1000 \text{ mg/L}$
其他溶液	按照离子色谱仪器说明书规定制备

#### 2.1.2 设备

表 8 离子色谱法所需设备

设备	要求
分析天平	感量为 0.0001 g
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
注射器	A 级, 容量 5 mL, 配有孔径为 0.2 $\mu\text{m}$ 的过滤器
茶叶过滤器或类似装置	带有不锈钢细筛网
锥形瓶	250 mL, 具有磨口塞
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。

## 2.2 检出限的确定

本标准修订所采用的国际标准 ISO 9198:2020 中规定了离子色谱法测定纸、纸板和纸浆水溶性硫酸盐的检出限为 20mg/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 SD，计算得到的检出限为 0.1mg/kg，远低于 ISO 9198:2020 中 20 mg/kg 的规定。本次标准修订为采用修改 ISO 9198:2020，对检出限不做修改，同时与电位滴定法保持一致。

### 2.3 回收率验证

选取纸、纸板和纸浆各一种样品，分别采用解离法和热抽提法进行前处理，以三个浓度梯度（20mg/kg、40mg/kg、100mg/kg）分别进行加标回收测试，以验证方法的准确性，结果见表 9 和表 10。

表 9 解离法加标回收率

	纸	纸板	纸浆
20mg/kg	93.6%~103.7%	95.3%~104.9%	94.4%~102.5%
40mg/kg	96.8%~104.9%	97.6%~106.3%	96.1%~104.0%
100mg/kg	97.9%~105.6%	98.1%~104.4%	97.2%~102.3%

表 10 热抽提法加标回收率

	纸	纸板	纸浆
20mg/kg	93.6%~109.9%	92.6%~108.7%	91.7%~107.6%
40mg/kg	95.6%~105.7%	93.1%~106.6%	95.2%~106.9%
100mg/kg	95.3%~103.8%	97.4%~103.9%	96.1%~102.8%

依据 GB/T 27417—2017《合格评定化学分析方法确认和验证指南》中附录 A 的方法回收率偏差范围，硫酸根离子加标回收率均在 90 %~110 %之间，证明方法测量结果的偏移满足方法正确度要求。

### 2.4 精密度的确定

选取纸、纸板和纸浆各一种样品，采用解离法和热抽提法分别进行 7 次重复测试，计算变异系数后以评估测量结果的分散性，精密度结果见表 11 和表 12。

表 11 解离法精密度结果

	1	2	3	4	5	6	7	平均值	RSD (%)
纸 (mg/kg)	27.66	26.24	26.77	25.15	27.28	28.32	26.33	26.80	3.6
纸板 (mg/kg)	886.50	931.57	944.88	986.17	926.91	975.46	901.88	936.20	3.9

纸浆 (mg/kg)	86.80	82.99	88.75	84.22	81.63	90.07	83.19	85.38	3.7
------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-----

表 12 热抽提法精密度结果

	1	2	3	4	5	6	7	平均值	RSD (%)
纸 (mg/kg)	28.35	28.52	27.66	27.79	28.53	30.23	29.75	28.46	3.3
纸板 (mg/kg)	940.15	1032.04	950.66	984.19	943.07	973.16	994.33	973.94	3.4
纸浆 (mg/kg)	98.75	94.42	100.07	93.26	95.59	103.6	99.86	97.94	3.7

经计算后得到的实验室内变异系数为 3.3%~3.9%。由于一个方法的精密度通常会随着分析物浓度的降低而变的较差，因此需适度增大平行结果允许差的规定，即在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

### 2.5 再现性的确定

选取纸、纸板和纸浆各一种样品，分别采用解离法和热抽提法进行相同试验仪器、试验条件下不同人员的测试数据对比，结果见表 13 和表 14。

表 13 不同人员解离法水溶性硫酸盐测试结果 (mg/kg)

	纸	纸板	纸浆
人员 A	28	887	88
人员 B	26	926	83

表 14 不同人员热抽提法水溶性硫酸盐测试结果 (mg/kg)

	纸	纸板	纸浆
人员 A	32	917	97
人员 B	29	985	90

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%。

### 3、结论

通过分别对电导滴定法和离子色谱法的检出限、回收率、精密度及重复性进行验证，本标准中所规定的两种测试方法可以准确测定纸、纸板和纸浆中水溶性硫酸盐的含量，规定的

检出限合理，新增加的离子色谱法操作简便检验快捷。本标准中规定的技术内容满足实际使用的需求。

#### 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 ISO 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。

本标准与现行法令、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，作为推荐性标准即可。

#### 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，与原标准相比有较大的修改，修改后的标准能够更好的规范、统一测试，建议过渡期六个月。

#### 九、废止现行有关标准的建议

本标准实施时，建议废止现行标准 GB/T 2678.6—1996。

#### 十、其他应予说明的事项

无。

标准起草小组

2021 年 9 月