



中华人民共和国国家标准

GB/T 40272—2021

纸、纸板、纸浆和纤维素纳米材料 酸溶镁、钙、锰、铁、铜、钠、钾的测定

Paper, board, pulps and cellulose nanomaterials—
Determination of acid-soluble magnesium, calcium, manganese,
iron, copper, sodium and potassium

(ISO 12830:2019, MOD)

2021-05-21 发布

2021-12-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 12830:2019《纸、纸板、纸浆和纤维素纳米材料 酸溶镁、钙、锰、铁、铜、钠、钾的测定》。

本标准与 ISO 12830:2019 相比,结构调整情况如下:

- 将 8.2 和 8.3 合并为 8.2,将 8.4 修改为 8.3.1,将 8.5 修改为 8.3.2;
- 将 10.1 和 10.2 合并为第 10 章;
- 将第 11 章拆分为 3 条;
- 将 A.1、A.4 改为分条形式表述。

本标准与 ISO 12830:2019 相比,主要技术性差异及其原因如下:

- 修改了范围,增加了方法检出限,使标准技术内容更加完善;
- 关于规范性引用文件,本标准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;
 - 用等同采用国际标准的 GB/T 740 代替 ISO 7213;
 - 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 22877 代替 ISO 1762;
- 删除了术语和定义中 3.1 的注、3.2 和 3.3,ISO 12830:2019 中该部分内容主要用于解释“介绍”中的内容,本标准无此部分内容;
- 修改了 5.1 中的内容,符合我国试验方法标准编写规则;
- 增加了自行配制标准元素储备液时所用金属纯度的要求,以及储备液存储的时间和环境要求,使标准技术内容更加完善,便于操作。

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这些专利的责任。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国造纸工业标准化技术委员会(SAC/TC 141)归口。

本标准起草单位:中轻(晋江)卫生用品研究有限公司、中轻纸品检验认证有限公司、安徽省萧县林平纸业有限公司、花之町(厦门)日用品有限公司、浙江华丰纸业科技有限公司、中国制浆造纸研究院有限公司。

本标准主要起草人:刘洋、栗建永、陈曦、李建设、张若琛、陈岳芳、王海佩。

纸、纸板、纸浆和纤维素纳米材料 酸溶镁、钙、锰、铁、铜、钠、钾的测定

警示 1——使用本标准的人员应有正规化学实验室工作的实践经验。本标准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。

警示 2——本标准规定的方法涉及纳米材料的使用。应注意确保遵守纳米技术实验室安全和最佳实践的相关预防措施和指南。

1 范围

本标准规定了使用原子吸收光谱法(AAS)或电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定纸、纸板、纸浆和纤维素纳米材料中的酸溶镁、钙、锰、铁、铜、钠、钾的方法。

本标准适用于纸、纸板、纸浆和纤维素纳米材料。

本标准镁元素检出限 0.4 mg/kg;钙元素检出限 0.2 mg/kg;锰元素检出限 0.4 mg/kg;铁元素检出限 1.0 mg/kg;铜元素检出限 0.6 mg/kg;钠元素检出限 0.4 mg/kg;钾元素检出限 1.2 mg/kg。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 7213:1981,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)

GB/T 22877 纸、纸板和纸浆 灼烧残余物(灰分)的测定(525 °C)(GB/T 22877—2008,ISO 1762:2001,MOD)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

纤维素纳米材料 cellulose nanomaterial

由直径尺寸在 1 nm~100 nm 之间的纤维素组成的材料,以及内部或外部结构由纳米级(3.2)纤维素组成的材料。

3.2

纳米级 nanoscale

尺寸介于 1 nm 到 100 nm。

注：主要尺寸在该范围内，而非最大尺寸。

4 原理

将试样在 525 °C 条件下灰化，使用盐酸或硝酸溶解灰化残渣。按照本标准中规定，利用原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)或满足本标准检出限的其他类型仪器(如 ICP-MS)测定溶液中各种元素的浓度。

5 试剂

除非另有规定，仅使用优级纯试剂。

5.1 水，GB/T 6682，二级。

5.2 盐酸(HCl)溶液：6 mol/L，取 500 mL 浓盐酸($\rho=1.19$ g/mL)，用水(5.1)稀释至 1 000 mL。

5.3 硝酸(HNO₃)溶液： $\rho=1.40$ g/mL。

5.4 氯化镧(LaCl₃)溶液： $\rho(\text{La})=50$ g/L，取 59 g 氧化镧(La₂O₃)于 1 000 mL 容量瓶中，用 200 mL 盐酸(5.2)将其缓慢溶解，用水(5.1)稀释定容至 1 000 mL。

注：氯化镧溶液用于消除空气-乙炔火焰原子吸收法中钙和镁的化学干扰，当使用其他测定方法时不需要使用该溶液。

5.5 氯化铯(CsCl)溶液： $\rho(\text{Cs})=50$ g/L，取 63.5 g 氯化铯(CsCl)于 1 000 mL 容量瓶中，用水(5.1)溶解并稀释定容至 1 000 mL。

注：氯化铯溶液用于抑制钠离子和钾离子的电离，还可以抑制一氧化二氮-乙炔火焰原子吸收法中钙离子的电离，当使用其他测定方法时不需要使用该溶液。

5.6 各元素的标准储备溶液：可以使用通过认证的商品化的标准溶液或混合标准溶液。也可以使用以下方法配制标准溶液，所配标准溶液应保存在 0 °C~5 °C 的条件下，有效期为 6 个月：

- a) 镁标准溶液：1 000 mg/L，取 1.000 g 金属镁带(纯度>99.99%)溶解于 100 mL 硝酸溶液(1+4)中，用水(5.1)稀释定容至 1 000 mL。
- b) 钙标准溶液：1 000 mg/L，称取 2.497 g 已于温度不超过 200 °C 干燥过的碳酸钙标准物质，溶解于最小体积硝酸溶液(1+4)中，用水稀释定容至 1 000 mL。
- c) 锰标准溶液：1 000 mg/L，称取 2.749 g 已于 450 °C 下烘干的硫酸锰(MnSO₄)，用水稀释定容至 1 000 mL；或取 1.000 g 金属锰条或金属锰线(纯度>99.99%)溶解于 100 mL 硝酸溶液(1+1)中，用水稀释定容至 1 000 mL。
- d) 铁标准溶液：1 000 mg/L，取 1.000 g 金属铁条或铁丝(纯度>99.99%)溶解于 20 mL 盐酸(5.2)中，用水稀释定容至 1 000 mL。
- e) 铜标准溶液：1 000 mg/L，取 1.000 g 金属铜条或铜丝(纯度>99.99%)溶解于最小体积硝酸溶液(1+1)中，用水稀释定容至 1 000 mL。
- f) 钠标准溶液：1 000 mg/L，将无水硫酸钠(Na₂SO₄)放入铂金或陶瓷坩埚中，置于 550 °C 灼烧。在干燥器中冷却至室温。取 3.089 g 烘干的硫酸钠溶于水中，并稀释定容至 1 000 mL。使用聚乙烯瓶存储溶液。
- g) 钾标准溶液：1 000 mg/L，将无水硫酸钾(K₂SO₄)放入铂金或陶瓷坩埚中，置于 550 °C 灼烧。在干燥器中冷却至室温。取 2.228 g 烘干的硫酸钾溶于水中，并稀释定容至 1 000 mL。使用聚乙烯瓶存储溶液。

5.7 乙炔和/或一氧化二氮：适用于原子吸收光谱法测定的纯度等级，一氧化二氮仅用于钙元素的测定。

警示——乙炔与空气混合后会形成爆炸性混合物。

5.8 载气:适用于等离子体发射光谱法或质谱法的气体。通常采用氩气作为载气。

6 仪器设备

6.1 一般实验室仪器:所有玻璃和塑料器皿在使用前应用 0.1 mol/L 盐酸或 10%硝酸冲洗,然后再用水冲洗。

6.2 滤纸:中速定量滤纸。

6.3 坩埚:材质为铂金或石英玻璃,容量不小于 50 mL。

6.4 马弗炉:温度可控制在 $(525\pm 25)^{\circ}\text{C}$ 。

6.5 天平:感量为 0.1 mg 或更高。

6.6 原子吸收光谱仪:配备有空气/乙炔或一氧化二氮/乙炔燃烧器,以及镁、钙、锰、铁、铜、钠、钾空心阴极灯,也可以使用多元素灯。

6.7 电感耦合等离子体发射光谱仪或电感耦合等离子体质谱仪。

6.8 一次性防护手套。

7 取样

7.1 总则

如果试验用于评价一批纸、纸板、纸浆或纤维素纳米材料样品,应按 GB/T 450 或 GB/T 740 采取试样。如果评价不同类型的样品,应报告样品来源及取样过程。应保证所取试样具有代表性,且数量至少可满足平行测试的需求。尽量避开切割边缘、打孔位置和其他可能引入金属污染的部位。

取样时应戴上一次性防护手套(6.8)以避免污染。

铁元素在样品中往往是不均匀的,建议将样品混合均匀后再测试。

7.2 纸、纸板和纸浆的取样

从样品的各个部位撕下或取出约 1 cm×1 cm 的小片,至少 30 g,组成待测试样。数量应满足第 8 章平行测试的要求。

7.3 纤维素纳米材料的取样

对于固体纤维素纳米材料,可以从样品的各个部分以小片、干粉或者薄片的形式撕下或取出满足按第 8 章进行重复测试的试样。如果样品为水悬浮形态,应从样品的各个部位取出足够的试样,绝干量应满足第 8 章平行测试的要求,然后对样品进行干燥,得到薄片、干粉或者其他固体形式的预干燥样品,并混合均匀。不推荐在预干燥前过滤样品,因为这样可能会导致溶解物质的损失。

8 试样的制备

8.1 总则

本标准中采用的是灰化法消解待测样品,也可以使用通过方法验证的其他消解方法,例如湿法消解和微波消解等,但对于硅含量较高的样品,微波消解可能会降低镁和其他一些元素的检测结果。

8.2 试样的灰化

按照 GB/T 462 规定测定试样的水分含量,同时按照 GB/T 22877 规定将样品置于坩埚(6.3)中进

行灰化,称样量应精确至 0.1 mg。在试样炭化过程中应避免产生火焰,以免产生酸不溶物(例如,铜铂合金)。对于镁、钙、钠和钾等常量元素,建议称取 1 g~2 g(以绝干计)用于测试。对于锰、铁和铜等微量元素,建议取样质量增加至 5 g~10 g(以绝干计)。每个样品做两份试样的平行测定。由于某些原因,取样量较小时,应在报告中注明取样量。

注:在对纤维素纳米晶进行灰化处理时,不建议额外延长灰化时间,因为这样可能会导致酸溶物质的损失。

8.3 灰化残渣的溶解

8.3.1 纸、纸板和纸浆灰化残渣的溶解

灰化后,冷却坩埚。小心地用水润湿灰化残渣,在通风柜中向坩埚内加入 5 mL 盐酸或硝酸。用沸水浴、电热板或红外加热灯蒸干试样。若加入盐酸或硝酸后,坩埚内有酸不溶残渣或样品中碳酸盐含量较高,应再重复上述过程两次。继续向坩埚中加入 5 mL 盐酸,加热,为避免煮沸,可在坩埚上覆盖表面皿几分钟。将液体转移至 100 mL 容量瓶中,如果有不溶性残渣,使用滤纸(6.2)将坩埚的液体过滤至 100 mL 容量瓶中。在坩埚中再加入 5 mL 盐酸并加热,将液体转移至 100 mL 容量瓶中,确保转移完全。用水冲洗滤器,并转移至容量瓶中。当使用原子吸收光谱法时,应在测钠、钾的容量瓶中加入 2.0 mL 氯化铯溶液(5.5);如果使用空气/乙炔火焰,应在测定钙和镁的容量瓶中加入 4.0 mL 氯化镧溶液(5.4);如果使用一氧化二氮/乙炔火焰,应在测定钙的容量瓶中加入 2.0 mL 氯化铯溶液。用水定容。待上机测试。如果取样量较小时,可以将消化后的溶液加热浓缩并定容至 25 mL,以满足取样和定容体积的比例关系。

8.3.2 纤维素纳米材料灰化残渣的溶解

灰化后,冷却坩埚。小心地用水润湿灰化残渣,在通风柜中向坩埚内加入 5 mL 硝酸。用沸水浴、电热板或红外加热灯蒸干试样。若加入硝酸后,坩埚内有酸不溶残渣或样品中碳酸盐含量较高,应再重复上述过程两次。继续向坩埚中加入 5 mL 硝酸,加热,为避免煮沸,可在坩埚上覆盖表面皿几分钟。将液体转移至 100 mL 容量瓶中,如果有未溶解的残渣,可用超声的方式将其溶解,如果残渣不能用超声溶解,可以使用滤纸将坩埚的液体过滤至 100 mL 容量瓶中。在坩埚中再加入 5 mL 水并加热,将液体转移至 100 mL 容量瓶中,以确保转移完全。用水冲洗滤器,并转移至容量瓶中。当使用原子吸收光谱法时,应在测钠、钾的容量瓶中加入 2.0 mL 氯化铯溶液;如果使用空气/乙炔火焰,应在测定钙和镁的容量瓶中加入 4.0 mL 氯化镧溶液;如果使用一氧化二氮/乙炔火焰,应在测定钙的容量瓶中加入 2.0 mL 氯化铯溶液。用水定容。待上机测试。如果取样量较小时,可以将消解后的溶液加热浓缩并定容至 25 mL,以满足取样和定容体积的比例关系。

9 校准溶液的配制

9.1 总则

应确保校准溶液的酸浓度和氯化镧/氯化铯浓度与测试溶液相同,因为酸和盐溶液的浓度会影响仪器响应信号。

校准工作溶液性质不稳定,应当天配制当天使用,并在塑料瓶保存。标准储备液性质较稳定,可储存数月。

必要时,可以将多种元素混合贮存在同一个容量瓶中。

9.2 原子吸收光谱法(AAS)校准曲线

使用原子吸收光谱法(AAS)时,应至少稀释 5 个不同浓度的各元素的标准储备溶液(5.6)到

100 mL容量瓶中,根据8.3中溶解残渣所使用的酸种类,分别加入10 mL盐酸或5 mL硝酸,用水定容。此外,应准备一个空白标准溶液,除不加待测元素外,其他与校准溶液相同。

若使用空气/乙炔火焰,在配制钙、镁校准曲线时,应在校准溶液中添加适量的氯化镧溶液[$\rho(\text{La})$ 在2 g/L到10 g/L之间]。添加镧元素的浓度取决于样品溶液中如磷等干扰物质的浓度。而在配制钠、钾校准曲线时,应在校准溶液中添加适量的氯化铯溶液[$\rho(\text{Cs})$ 为1 g/L]。若使用一氧化二氮/乙炔火焰,配制钙校准曲线时,应在校准溶液中添加适量的氯化铯溶液[$\rho(\text{Cs})$ 为1 g/L]。

9.3 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)校准曲线

使用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)时,应至少稀释5个不同浓度的各元素的标准储备溶液到100 mL容量瓶中,根据8.3中溶解残渣所使用的酸种类,分别加入10 mL盐酸或5 mL硝酸,用水定容。不需要加入氯化镧和氯化铯。此外,应准备一个空白标准溶液,除不加待测元素外,其他与校准溶液相同。

10 空白溶液的配制

参照校准溶液的配制方法制备空白溶液,不加待测元素,确保空白溶液与溶解样品残渣所使用的酸相同。必要时,还应含有相同量的氯化镧溶液(5.4)和氯化铯溶液(5.5)。

11 测定

11.1 总则

实验室可以根据实际情况选择分析仪器,只要仪器的检出限满足本标准要求即可。

11.2 推荐仪器条件

按照仪器制造商的建议操作仪器,并优化每个待测元素的原子吸收或等离子发射光谱条件。

原子吸收光谱法的推荐波长如下:

- 镁:285.2 nm;
- 钙:422.7 nm;
- 锰:279.5 nm;
- 铁:248.3 nm;
- 铜:324.8 nm;
- 钠:589.0 nm;
- 钾:766.5 nm。

电感耦合等离子体发射光谱法的推荐波长如下:

- 镁:279.55 nm(低浓度),280.27 nm(高浓度);
- 钙:396.85 nm(低浓度),317.93 nm(高浓度);
- 锰:257.61 nm;
- 铁:259.94 nm;
- 铜:324.75 nm;
- 钠:589.00 nm;
- 钾:766.50 nm。

11.3 试样的测定

按照仪器操作手册设定相关参数,分别测定校准溶液、空白溶液和待测试样的浓度。通过校准曲线确定试样中各元素的浓度。如果用空白溶液校正过的测试溶液读数超过校准曲线范围,用水将其稀释至曲线范围内,稀释后最终测试溶液中的酸浓度应与校准溶液相同,必要时,还包括氯化钬/氯化铯的浓度。

注:使用石墨炉原子吸收光谱法时,需要根据所使用仪器和待测元素使用适当的基体改进剂,将空白溶液、校准溶液或试样溶液与基体改进剂同时注入石墨炉。

12 结果表示

按式(1)计算试样中各酸溶元素的含量,测试结果的精密度数据参见附录 A:

$$X = \frac{f \times \rho \times V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X ——样品中特定酸溶元素的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

f ——稀释因子,如果测试溶液没有稀释,则 $f=1$;

ρ ——通过校准曲线计算出的测试溶液中特定元素扣除空白后的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——测试溶液定容体积,单位为毫升(mL);

m ——用于灰化的试样的质量,以绝干计,单位为克(g)。

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示。小于 10 mg/kg 时以两位有效数字表示,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 1 mg/kg;大于或等于 10 mg/kg 时以三位有效数字表示,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%。未检测到元素时,结果应表示为小于检出限(<L mg/kg),其中(L mg/kg)为该元素的检出限。

13 报告

试验报告应包括以下内容:

- a) 本标准编号;
- b) 测试的日期和地点;
- c) 待测样品所必须的全部信息;
- d) 元素测试的试验方法;
- e) 按照第 12 章要求表示的结果;
- f) 任何与本标准的偏离,可能影响测定结果的任何操作。

附 录 A
(资料性附录)
精密度

A.1 总则——纸浆、纸和纸板

A.1.1 2009 年 12 月,来自 5 个国家的 6 家实验室参与了一次国际实验室间比对。

A.1.2 这次对比试验采用了 6 种不同定量的纸浆、纸和纸板样品,参与实验室按本标准进行了测试。在某些情况下,结果被认为是离群值,没有体现在精密度陈述中。特别地,在多数情况下,酸溶铜元素的含量十分低,有些实验室不具备测试酸溶铜元素的能力。

A.1.3 重复性和再现性数据见表 A.1~表 A.12。计算依据为 ISO/TR 24498。

A.1.4 报告的重复性限和再现性限是在相同试验条件下,对相同材料得到的两组试验结果进行比较时,在 95%置信概率下可能出现的最大差值的估算值。这种评价对不同材料或不同试验条件无效。

注:重复性限和再现性限通过重复性标准偏差和再现性标准偏差乘以 2.77 计算得到。其中,2.77=1.96√2。

A.2 重复性——纸浆、纸和纸板

表 A.1 漂白针叶浆重复性

元素	实验室数	平均值 mg/kg	标准偏差 S_r mg/kg	变异系数 $C_{v,r}$ %	重复性限 r mg/kg
镁(Mg)	6	213	6.7	3.3	19.3
钙(Ca)	6	38.5	2.4	6.1	6.5
锰(Mn)	6	0.32	0.05	16.9	0.2
铁(Fe)	6	23.5	0.60	2.5	1.6
铜(Cu)	5	0.37	0.04	12.3	0.1
钠(Na)	6	186	3.2	1.7	9.0
钾(K)	6	7.8	0.69	8.7	1.9

表 A.2 漂白阔叶浆重复性

元素	实验室数	平均值 mg/kg	标准偏差 S_r mg/kg	变异系数 $C_{v,r}$ %	重复性限 r mg/kg
镁(Mg)	5	331	3.4	1.0	9.5
钙(Ca)	6	45.7	1.4	3.2	4.0
锰(Mn)	6	0.64	0.01	1.8	0.03
铁(Fe)	6	32.6	0.70	2.2	1.9
铜(Cu)	4	0.15	0.02	11.5	0.05
钠(Na)	6	8.0	0.26	3.2	0.7
钾(K)	6	8.0	0.26	3.2	0.7

表 A.3 化学热机浆重复性

元素	实验室数	平均值 mg/kg	标准偏差 S_r mg/kg	变异系数 $C_{v,r}$ %	重复性限 r mg/kg
镁(Mg)	6	19.8	0.19	1.0	0.5
钙(Ca)	6	142	7.8	5.5	21.6
锰(Mn)	6	0.21	0.03	12.1	0.07
铁(Fe)	5	1.1	0.13	11.6	0.4
铜(Cu)	4	0.23	0.02	6.6	0.04
钠(Na)	6	1 070	14.5	1.4	40.3
钾(K)	5	6.8	0.23	3.5	0.6

表 A.4 无涂布纸重复性

元素	实验室数	平均值 mg/kg	标准偏差 S_r mg/kg	变异系数 $C_{v,r}$ %	重复性限 r mg/kg
镁(Mg)	6	328	7.0	2.1	19.3
钙(Ca)	5	39 900	454	1.1	1 260
锰(Mn)	6	13.1	0.26	2.0	0.7
铁(Fe)	6	77.2	1.2	1.5	3.2
铜(Cu)	5	0.35	0.06	18.4	0.2
钠(Na)	6	1 370	37.9	2.8	105
钾(K)	5	23.0	0.80	3.5	2.2

表 A.5 涂布纸重复性

元素	实验室数	平均值 mg/kg	标准偏差 S_r mg/kg	变异系数 $C_{v,r}$ %	重复性限 r mg/kg
镁(Mg)	6	1 830	104	5.7	289
钙(Ca)	6	107 000	365	0.3	1 010
锰(Mn)	6	8.6	0.12	1.4	0.3
铁(Fe)	6	267	10.3	3.9	28.6
铜(Cu)	5	0.71	0.09	12.2	0.2
钠(Na)	6	1 560	54.4	3.5	151
钾(K)	6	42.7	1.3	3.0	3.5

表 A.6 纸板重复性

元素	实验室数	平均值 mg/kg	标准偏差 S_r mg/kg	变异系数 $C_{v,r}$ %	重复性限 r mg/kg
镁(Mg)	6	234	4.1	1.7	11.3
钙(Ca)	6	19 800	471	2.4	1 300
锰(Mn)	6	10.1	0.27	2.6	0.7
铁(Fe)	6	155	7.1	4.5	19.6
铜(Cu)	5	1.0	0.15	15.1	0.4
钠(Na)	6	620	8.5	1.4	23.6
钾(K)	6	21.0	0.51	2.4	1.4

A.3 再现性——纸浆、纸和纸板

表 A.7 漂白针叶浆再现性

元素	实验室数	平均值 mg/kg	标准偏差 S_R mg/kg	变异系数 $C_{v,R}$ %	再现性限 R mg/kg
镁(Mg)	6	213	44.8	21.0	124
钙(Ca)	6	38.5	9.7	25.3	26.9
锰(Mn)	6	0.32	0.06	17.2	0.15
铁(Fe)	6	23.5	3.4	14.6	9.49
铜(Cu)	5	0.37	0.36	97.6	0.99
钠(Na)	6	186	15.4	8.3	42.8
钾(K)	6	7.8	6.6	84.3	18.3

表 A.8 漂白阔叶浆再现性

元素	实验室数	平均值 mg/kg	标准偏差 S_R mg/kg	变异系数 $C_{v,R}$ %	再现性限 R mg/kg
镁(Mg)	5	331	78.6	23.7	218
钙(Ca)	6	45.7	11.0	24.1	27.0
锰(Mn)	6	0.64	0.08	12.7	0.23
铁(Fe)	6	32.6	9.7	29.9	27.0
铜(Cu)	4	0.15	0.13	84.0	0.36
钠(Na)	6	281	37.4	13.3	103
钾(K)	6	8.0	5.2	65.0	14.3

表 A.9 化学热机浆再现性

元素	实验室数	平均值 mg/kg	标准偏差 S_R mg/kg	变异系数 $C_{v,R}$ %	再现性限 R mg/kg
镁(Mg)	6	19.8	1.3	6.6	3.64
钙(Ca)	6	142	18.4	12.9	50.9
锰(Mn)	6	0.21	0.07	33.2	0.20
铁(Fe)	5	1.1	0.40	35.3	1.12
铜(Cu)	4	0.23	0.21	89.0	0.57
钠(Na)	6	1 070	118	11.1	328
钾(K)	5	6.8	2.4	35.2	6.59

表 A.10 无涂布纸再现性

元素	实验室数	平均值 mg/kg	标准偏差 S_R mg/kg	变异系数 $C_{v,R}$ %	再现性限 R mg/kg
镁(Mg)	6	328	38.6	11.8	107
钙(Ca)	5	39 900	3 450	8.6	9 550
锰(Mn)	6	13.1	2.9	22.1	8.0
铁(Fe)	6	77.2	20.5	26.5	56.7
铜(Cu)	5	0.35	0.17	49.0	0.5
钠(Na)	6	1 370	183	13.4	508
钾(K)	5	23.0	7.6	33.2	21.1

表 A.11 涂布纸再现性

元素	实验室数	平均值 mg/kg	标准偏差 S_R mg/kg	变异系数 $C_{v,R}$ %	再现性限 R mg/kg
镁(Mg)	6	1 830	288	15.8	799
钙(Ca)	6	107 000	11 600	10.8	32 200
锰(Mn)	6	8.6	2.4	27.5	6.6
铁(Fe)	6	267	102	38.1	282
铜(Cu)	5	0.71	0.16	22.2	0.4
钠(Na)	6	1 560	286	18.3	791
钾(K)	6	42.7	29.4	68.7	81.3

表 A.12 纸板再现性

元素	实验室数	平均值 mg/kg	标准偏差 S_R mg/kg	变异系数 $C_{v,R}$ %	再现性限 R mg/kg
镁(Mg)	6	234	25.2	10.8	69.9
钙(Ca)	6	19 800	2 890	14.6	8 000
锰(Mn)	6	10.1	1.5	14.7	4.1
铁(Fe)	6	155	32.5	20.9	90.1
铜(Cu)	5	1.0	0.37	37.4	1.0
钠(Na)	6	620	139	22.4	385
钾(K)	6	21.0	12.1	57.6	33.5

A.4 总则——纤维素纳米材料

A.4.1 来自 8 个国家的 9 家实验室参与了一次国际实验室间比对,对 4 个纤维素纳米材料样品进行了酸溶金属元素的测定。

A.4.2 在某些情况下,结果被认为是离群值,没有体现在精密度陈述中。特别地,在所有样品中酸溶锰和铜以及酸溶性铁和钾的含量都非常低,很难获得这些元素的良好重复性。因此,从计算中剔除了一些异常数据点。

A.4.3 重复性和再现性数据见表 A.13~表 A.20。计算依据为 ISO/TR 24498。

A.4.4 报告的重复性限和再现性限是在相同试验条件下,对相同材料得到的两组试验结果进行比较时,在 95%置信概率不评价的最大差值。这评价对不同材料或不同试验条件无效。

注:重复性限和再现性限通过重复性标准偏差和再现性标准偏差乘以 2.77 计算得到。其中, $2.77=1.96\sqrt{2}$ 。

A.5 重复性——纤维素纳米材料

表 A.13 纤维素纳米晶体(CNC)1^a 重复性

元素	实验室数	平均值 mg/kg	标准偏差 S_r mg/kg	变异系数 $C_{v,r}$ %	重复性限 r mg/kg
镁(Mg)	9	82.8	5.7	6.9	15.8
钙(Ca)	8	81.9	2.9	3.5	8.0
锰(Mn)	8	0.28	0.033	11.6	0.091
铁(Fe)	7	14.2	0.65	4.6	1.80
铜(Cu)	6	0.28	0.046	16.3	0.13
钠(Na)	9	5 892	252	4.3	699
钾(K)	8	41.3	2.3	5.5	6.2
^a CNC1 和 CNC2 是同一组样品,但分别制备。					

表 A.14 CNC2^a 重复性

元素	实验室数	平均值 mg/kg	标准偏差 S_r mg/kg	变异系数 $C_{v,r}$ %	重复性限 r mg/kg
镁(Mg)	8	81.7	3.8	4.7	10.6
钙(Ca)	8	75.7	4.8	6.3	13.2
锰(Mn)	8 ^b	0.28	0.019	6.6	0.051
铁(Fe)	7	13.4	0.64	4.8	1.77
铜(Cu)	6 ^c	0.27	0.058	21.2	0.16
钠(Na)	8	5 746	250	4.4	693
钾(K)	8	38.8	3.0	7.7	8.3

^a CNC1 和 CNC2 是同一组样品,但分别制备。

^b 其中一家实验室提供的数据, k 值(数据一致性的一种度量)略高于临界 k 值。但是,由于平均值在其他实验室的数值范围内,因此将数据包括在计算中。

^c 其中一家实验室提供的数据, h 值和 k 值略高于临界值。但是,由于总平均值非常接近 CNC1(与 CNC2 是同组样品)的平均值,因此将数据包括在计算中。

表 A.15 纤维素纳米纤维(CNF)1^a 重复性

元素	实验室数	平均值 mg/kg	标准偏差 S_r mg/kg	变异系数 $C_{v,r}$ %	重复性限 r mg/kg
镁(Mg)	9 ^a	86.3	4.6	5.3	12.6
钙(Ca)	7	369	16.5	4.5	45.6
锰(Mn)	9	3.10	0.19	6.2	0.54
铁(Fe)	8	26.0	2.2	8.4	6.0
铜(Cu)	8	0.89	0.10	11.0	0.27
钠(Na)	8 ^a	255	15.7	6.1	43.4
钾(K)	8	18.6	2.1	11.1	5.7

^a 其中一家实验室提供的每种元素的试验结果, k 统计量(数据一致性的一种度量)略高于临界 k 值。但是,由于平均值在其他实验室的数值范围内,因此将数据包括在计算中。

表 A.16 CNF2^a 重复性

元素	实验室数	平均值 mg/kg	标准偏差 S_r mg/kg	变异系数 $C_{v,r}$ %	重复性限 r mg/kg
镁(Mg)	9	632	57.9	9.2	160
钙(Ca)	8	515	23.4	4.6	65.0
锰(Mn)	9	2.22	0.16	7.4	0.45
铁(Fe)	8	64.2	5.1	7.9	14.1
铜(Cu)	8	1.34	0.14	10.7	0.40

表 A.16 (续)

元素	实验室数	平均值 mg/kg	标准偏差 S_r mg/kg	变异系数 $C_{v,r}$ %	重复性限 r mg/kg
钠(Na)	9 ^a	908	28.6	3.2	79.4
钾(K)	8	49.6	2.9	5.8	8.0
^a 其中一家实验室提供的每种元素的试验结果, k 统计量(数据一致性的一种度量)略高于临界 k 值。但是, 由于平均值在其他实验室的数值范围内, 因此将数据包括在计算中。					

A.6 再现性——纤维素纳米材料

表 A.17 CNC1^a 再现性

元素	实验室数	平均值 mg/kg	标准偏差 S_R mg/kg	变异系数 $C_{v,R}$ %	再现性限 R mg/kg
镁(Mg)	9	82.8	9.2	11.1	25.4
钙(Ca)	8	81.9	7.7	9.4	21.4
锰(Mn)	8	0.28	0.09	30.7	0.24
铁(Fe)	7	14.2	1.2	8.7	3.4
铜(Cu)	6	0.28	0.13	45.7	0.35
钠(Na)	9	5 892	511	8.7	1 416
钾(K)	8	41.3	11.1	26.9	30.8
^a CNC1 和 CNC2 是同一组样品, 但分别制备。					

表 A.18 CNC2^a 再现性

元素	实验室数	平均值 mg/kg	标准偏差 S_R mg/kg	变异系数 $C_{v,R}$ %	再现性限 R mg/kg
镁(Mg)	8	81.7	11.0	13.5	30.5
钙(Ca)	8	75.7	11.9	15.7	32.9
锰(Mn)	8 ^b	0.28	0.10	36.8	0.28
铁(Fe)	7	13.4	2.0	14.8	5.5
铜(Cu)	6 ^c	0.27	0.18	64.8	0.49
钠(Na)	8	5 746	507	8.8	1 405
钾(K)	8	38.8	8.2	21.1	22.7
^a CNC1 和 CNC2 是同一组样品, 但分别制备。 ^b 其中一家实验室提供的数据, k 值(数据一致性的一种度量)略高于临界 k 值。但是, 由于平均值在其他实验室的数值范围内, 因此将数据包括在计算中。 ^c 其中一家实验室提供的数据, h 值和 k 值略高于临界值。但是, 由于总平均值非常接近 CNC1(与 CNC2 是同组样品)的平均值, 因此将数据包括在计算中。					

表 A.19 CNF1^a 再现性

元素	实验室数	平均值 mg/kg	标准偏差 S_R mg/kg	变异系数 $C_{v,R}$ %	再现性限 R mg/kg
镁(Mg)	9 ^a	86.3	9.0	10.5	25.0
钙(Ca)	7	369	30.0	8.1	83.3
锰(Mn)	9	3.10	0.36	11.6	1.0
铁(Fe)	8	26.0	3.7	14.4	10.4
铜(Cu)	8	0.89	0.28	32.0	0.79
钠(Na)	8 ^a	255	34.4	13.5	95.5
钾(K)	8	18.6	4.1	22.2	11.4
^a 其中一家实验室提供的每种元素的试验结果, k 统计量(数据一致性的一种度量)略高于临界 k 值。但是, 由于平均值在其他实验室的数值范围内, 因此将数据包括在计算中。					

表 A.20 CNF2^a 再现性

元素	实验室数	平均值 mg/kg	标准偏差 S_R mg/kg	变异系数 $C_{v,R}$ %	再现性限 R mg/kg
镁(Mg)	9	632	182	28.8	504
钙(Ca)	8	515	33.6	6.5	93.1
锰(Mn)	9	2.22	0.37	16.9	1.0
铁(Fe)	8	64.2	10.5	16.4	29.1
铜(Cu)	8	1.34	0.25	18.7	0.70
钠(Na)	9 ^a	908	95.5	10.5	265
钾(K)	8	49.6	6.6	13.3	18.3
^a 其中一家实验室提供的每种元素的试验结果, k 统计量(数据一致性的一种度量)略高于临界 k 值。但是, 由于平均值在其他实验室的数值范围内, 因此将数据包括在计算中。					

参 考 文 献

- [1] ISO/TR 24498 Paper, board and pulps—Estimation of uncertainty for test methods
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
纸、纸板、纸浆和纤维素纳米材料
酸溶镁、钙、锰、铁、铜、钠、钾的测定
GB/T 40272—2021

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.spc.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2021年5月第一版

*

书号: 155066 · 1-67656

版权专有 侵权必究



GB/T 40272-2021