



中华人民共和国国家标准

GB/T 22877—2023

代替 GB/T 22877—2008

纸、纸板、纸浆和纤维素纳米材料 灼烧残余物(灰分)的测定(525 °C)

Paper, board, pulps and cellulose nanomaterials—
Determination of residue (ash content) on ignition at 525 °C

(ISO 1762:2019, MOD)

2023-12-28 发布

2024-07-01 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 22877—2008《纸、纸板和纸浆 灼烧残余物(灰分)的测定(525℃)》，与 GB/T 22877—2008 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 更改了范围(见第1章，2008年版的第1章)；
- b) 增加了纳米尺度、纳米物体、纤维素纳米物体和纤维素纳米材料的术语和定义(见3.1、3.2、3.3和3.4)，更改了灼烧残余物(灰分)的术语和定义(见3.5，2008年版的3.1)；
- c) 增加了第4章中原理解释以及残余物的具体成分说明(见第4章)；
- d) 删除了电炉(见2008年版的5.2)，增加了干燥器(见5.4)；
- e) 增加了纤维素纳米材料的取样和灼烧方法(见6.3和7.3.3)；
- f) 增加了平行试验要求及试样处理方式的建议(见7.1)；
- g) 更改了纸板和纸浆试样的灼烧时间(见7.3.2，2008年版的7.3.3)；
- h) 删除了试样炭化过程(见2008年版的7.3.3)；
- i) 更改了结果表示，以试样的灼烧残余物(灰分)为基准，对测定结果进行报告(见第8章，2008年版的第8章)。

本文件修改采用 ISO 1762:2019《纸、纸板、纸浆和纤维素纳米材料 灼烧残余物(灰分)的测定(525℃)》。

本文件与 ISO 1762:2019 的技术差异及其原因如下：

- a) 更改了范围，以符合我国标准文件编写要求(见第1章)；
- b) 用规范性引用的 GB/T 450 替换了 ISO 186(见6.2.1)，以适应我国技术条件；
- c) 用规范性引用的 GB/T 462 替换了 ISO 287、ISO 638-1 和 ISO 638-2(见7.2)，以适应我国技术条件；
- d) 用规范性引用的 GB/T 740 替换了 ISO 7213(见6.2.1)，以适应我国技术条件；
- e) 更改了坩埚灼烧后的冷却步骤(见7.3.1.1、7.4)，以适应国内实验室的实际操作情况。

本文件做了下列编辑性改动：

——更改了国际标准中纤维素纳米材料的取样，将纤维素纳米纤维、纤维素纳米晶体的制备方式及影响因素更改为注。

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：浙江国立包装有限公司、浙江舜浦新材料科技有限公司、浙江华丰纸业科技有限公司、浙江凯恩新材料有限公司、中国制浆造纸研究院有限公司、中轻纸品检验认证有限公司、中轻(晋江)卫生用品研究有限公司。

本文件主要起草人：吕霞、王鑫婷、张竞帆、卢可森、胡丽、刘成跃、李南华、郑剑、沃奇中、陈志芳、高若诗、喻晓明、江峰、魏博文、袁桃静、冯亚芳。

本文件所代替文件的历次版本发布情况为：

- 2008 年首次发布为 GB/T 22877—2008；
- 本次为第一次修订。

纸、纸板、纸浆和纤维素纳米材料 灼烧残余物(灰分)的测定(525 °C)

警示——本文件规定的方法涉及纳米材料的使用。宜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

本文件描述了纸、纸板、纸浆和纤维素纳米材料在 525 °C 下的灼烧残余物(灰分)的测定方法。

本文件适用于各种纸、纸板、纸浆和纤维素纳米材料。

注 1: 在本文件中,术语“纤维素纳米材料”特指纤维素纳米物体(见 3.2~3.4)。纤维素纳米物体由于其纳米尺度,具有与纸、纸板和纸浆不同的固有属性、特性或功能。

注 2: 造纸原料、纸浆、纸和纸板在 900 °C 下的灼烧残余物(灰分)的测定方法见 GB/T 742。

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—2023,ISO 287:2017,ISO 638-1:2022,ISO 638-2:2022,MOD)

GB/T 740 纸浆 试样的采取(GB/T 740—2003,ISO 7213:1981, IDT)

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 30544.1—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)的物体。

注: 第二个和第三个维度垂直于第一个维度且互相垂直。

[来源:GB/T 30544.1—2014,2.5]

3.3

纤维素纳米物体 cellulose nano-object

主要由纤维素组成的纳米物体。

[来源:ISO/TS 20477:2017,5.2]

3.4

纤维素纳米材料 cellulose nanomaterial

以纤维素为主要组成的材料,且其外部尺寸约在 1 nm 和 100 nm 之间,或具有纳米级的内部结构或表面结构的材料,其内部结构或表面结构主要由纤维素构成。

注 1: 纳米纤维素、纤维素的纳米材料与纤维素纳米材料同义。

注 2: 一些纤维素纳米材料可由化学改性的纤维素组成。

注 3: 本术语包括纤维素纳米物体和纤维素纳米结构材料。

注 4: 纤维素、纳米尺度、纤维素纳米物体和纤维素纳米结构材料的定义见 ISO/TS 20477:2017。

[来源:ISO/TS 20477:2017,3.3.1,有修改]

3.5

灼烧残余物(灰分) residue on ignition(ash content)

纸、纸板、纸浆或纤维素纳米材料(3.4)在 $525\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,灼烧后残余物的质量与灼烧前试样的绝干质量之比。

4 原理

将盛有试样的耐热坩埚在温度为 $525\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温炉中灼烧,灼烧后残余物的净质量(已减去坩埚的质量),即为残余物的质量。残余物的质量与灼烧前试样的绝干质量之比,即为灼烧残余物的含量。

灰分中可能含有:

- a) 纸、纸板、纸浆和纤维素纳米材料中的矿物质和生产过程中使用的化学物质的各种残余物;
- b) 来自于制浆过程及机械装置的金属物质;
- c) 填料、颜料、涂料或各种添加剂的残余物。

含有碳酸钙的样品在 $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的灰化过程基本不会发生碳酸盐的分解;其他填料和颜料,如黏土和二氧化钛,在 $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的灰化过程中也不会受影响。因此,样品中不含在 $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或低于 $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下发生分解的其他矿物质时,灼烧残余物可较好地评估样品中的总无机物含量。可能有少部分物质在低于 $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时分解,例如碳酸镁和硫酸钙。

5 仪器设备

5.1 耐热坩埚:由铂、陶瓷或二氧化硅制成,容积为 50 mL 或 100 mL,在加热过程中质量保持不变且不与试样或灼烧残余物发生化学反应。对于低密度材料,可选择大容量坩埚以容纳充足的试样。坩埚宜配备合适材质的盖子,灼烧时略微打开盖子以供燃烧所需的空气,并可防止低密度或易飞离的物质在灼烧过程中逸出。若预期残留物量较小,宜选用铂金坩埚。

5.2 高温炉(马弗炉):能保持温度在 $525\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。宜将高温炉放置在通风橱中,或者提供烟雾排出装置。

5.3 电子天平:分度值为 0.1 mg 或更高。

5.4 干燥器。

6 试样的采取和制备

6.1 样品数量

应获取足够数量的样品用于平行试验及水分或绝干物含量的测定。

6.2 纸、纸板和纸浆的取样

6.2.1 如果评价一批纸、纸板和纸浆样品,应按 GB/T 450 或 GB/T 740 采取试样。如果进行其他类型样品的评价,应确保所取试样具有代表性。

6.2.2 灼烧试样的制备:将样品撕成一定数量的小片,每小片面积应不大于 1 cm^2 。用相同的方法制备水分或绝干物含量试样。

6.2.3 灼烧试样的绝干质量应不少于 1 g ,且该试样的灼烧残余物不少于 10 mg (最好超过 20 mg)(见第 7 章)。

6.2.4 若试样的灼烧残余物很低(如所谓的无灰纸),则应从试样的不同部位采取足够多的试样量,依次在同一个坩埚中连续灼烧,以获得不低于 10 mg 的灼烧残余物。

6.3 纤维素纳米材料的取样

6.3.1 对于纤维素纳米材料,宜注意取样方法的适用性,目前没有针对悬浮液或干态的纤维素纳米晶体,或稀释的(湿态)纤维素纳米纤维的标准取样方法。纤维素纳米材料样品为湿态或悬浮液(稀释或浓缩的)时,应使用适当的方法进行预干燥,如在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加热、冷冻干燥或喷雾干燥,将样品转化为片状、粉末或其他固体形式,并应将其混合均匀。灼烧试样应取自预干燥的样品。以类似的方式,从样品中制备用于水分或绝干物含量测定的预干燥试样。不宜在预干燥前对稀释的样品进行过滤浓缩,因为可能会损失某些可溶性物质,而这些可溶性物质在加热至 $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时会产生灰分。

6.3.2 试样的质量应不少于 1 g (以绝干计)。对于纤维素纳米材料,尤其以稀释悬浮液形式存在的、和/或那些灰分极低的纳米材料(如酸性的纤维素纳米材料),通常不能收集足够的试样以在灼烧后产生至少 10 mg 的灰分,这仍然符合本文件的要求,但低于 10 mg 的灰分可能导致精密度降低。

注:化学改性纸浆通常先通过 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPO)的氧化、羧甲基化或磷酸化处理,然后再制备纤维素纳米纤维(CNF)。化学改性纸浆、由化学改性纸浆制备的 CNF 以及通过硫酸水解或氧化过程从纸浆中提取的纤维素纳米晶体(CNC),可能含有与生产过程中表面引入的羧酸盐或磷酸盐基团相关的各种阳离子。纸浆和纤维素纳米材料含有金属阳离子(如钠或钙)或有机阳离子(如烷基铵阳离子)时,灰分会较高。纸浆和纤维素纳米材料处于酸性(即只含有氢离子作为阳离子)时,灰分会非常低。

6.3.3 如果材料的密度非常低和/或易飞离(如冷冻干燥的纤维素纳米晶体),则可以用增加堆积密度的方式进行压实(例如,通过在坩埚中手动压缩或使用不会给试样引入外来矿物含量的设备),以使坩埚内装入足够的试样。然而,这种处理方式将降低灼烧速度。

7 试验步骤

7.1 总则

至少进行两次平行试验。湿态试样以及含水或绝干试样可进行风干处理,并在无尘的实验室条件下对其他试样进行处理,直至水分平衡。

7.2 水分或绝干物含量的测定

按 GB/T 462 进行测定。

7.3 灼烧

7.3.1 通则

7.3.1.1 将空坩埚(5.1)放入高温炉(5.2)内,在 525 ℃±25 ℃条件下灼烧 30 min~60 min。从高温炉中将空坩埚取出,在空气中自然降温约 10 min,然后移入干燥器(5.4)中冷却至室温。称量空坩埚的质量 m_1 ,精确至 0.1 mg。

7.3.1.2 将试样置于预先灼烧并已称重的坩埚后,立即称取装有试样的坩埚质量,精确至 0.1 mg。按 7.2 测定的试样水分计算出试样的绝干质量 m 。为防止低密度材料(如冷冻干燥的纤维素纳米晶体)在灼烧过程中飞离,可按 6.3.3 中所述对其进行压实(增加堆积密度)。

7.3.1.3 将装有试样的坩埚放入高温炉中,逐渐升温至 525 ℃(升温速率约为 200 ℃/h),以使试样在碳化和灼烧过程中不被火焰燃着,并确保没有材料以飞灰的形式损失。

7.3.2 纸、纸板和纸浆的灼烧

对于纸板和纸浆试样,保持 525 ℃的温度,灼烧至少 2 h;对于纸张试样,灼烧至少 3 h。试样应充分灼烧,直至无黑色颗粒残留。

7.3.3 纤维素纳米材料的灼烧

对于纤维素纳米材料试样,保持 525 ℃的温度,灼烧至少 5 h。灼烧 5 h 后,黑色颗粒通常会存在于纤维素纳米晶体试样中,宜向灼烧残余物中加入几滴去离子水,并在 525 ℃下进一步灰化,直至无黑色颗粒残留。

7.4 灼烧残余物(灰分)质量的测定

灼烧完成后,从高温炉中将坩埚取出,在空气中自然降温 10 min,然后移入干燥器中冷却至室温,称取灼烧后盛有残余物的坩埚质量 m_2 ,精确至 0.1 mg。

8 结果计算

灼烧残余物(灰分)按公式(1)计算:

$$X = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- X ——灼烧残余物(灰分), %;
- m_1 ——灼烧后的空坩埚质量,单位为克(g);
- m_2 ——灼烧后盛有残余物的坩埚质量,单位为克(g);
- m ——试样的绝干质量,单位为克(g)。

对于灰分大于 0.1% 的试样,每次测定值与平行试验平均值的偏差应不超过 10%。否则,用新的试样(最好是质量更大的试样)重新进行测试。

以两次测定结果的算术平均值表示结果。灰分大于或等于 1% 时,结果精确至 0.1%;灰分小于 1%

时,结果精确至 0.01%或更低。灰分小于 0.1%时,结果可报告为“<0.1%”,或分别报告两次测定结果。

注:精密度(重复性和再现性)见附录 A。

9 试验报告

试验报告应包括以下项目:

- a) 本文件编号;
- b) 试验日期和地点;
- c) 完整鉴别试样所需的所有信息;
- d) 测定结果;
- e) 任何偏离本文件所述方法的情况或可能影响结果的任何其他情况。

附 录 A
(资料性)
精密度

A.1 通则

精密度数据来自典型的纸、纸板、纸浆和纤维素纳米材料样品。

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计值。这种估计不适用于不同材料或不同试验条件。

注:计算依据 ISO/TR 24498。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.2 纸、纸板和纸浆灰分测定结果的重复性

根据本文件的规定,在同一实验室测定了各种样品的灰分,包括纸浆、新闻纸、未涂布纸、涂布纸和纸板。每种样品的平均值和变异系数见表 A.1。

表 A.1 纸、纸板和纸浆灰分测定结果的重复性

样品名称	测定次数 ^a	平均值 %	标准偏差 S_r /%	变异系数 $C_{v,r}$ /%	重复性限 r /%
化学浆和机械浆	6	0.71	0.010	1.4	0.028
新闻纸	3	3.50	0.010	0.29	0.028
未涂布印刷纸	5	29.4	0.029	0.10	0.080
涂布印刷纸	13	37.3	0.090	0.24	0.25
纸板	3	3.06	0.080	2.6	0.22
^a 从每种材料中抽取不同批次样品进行试验。					

A.3 纸和纸板灰分测定结果的再现性

根据本文件的规定,在 15 个实验室对 5 种样品测定灰分,每种样品分别代表不同类型的纸和纸板。实验室间的平均值和变异系数见表 A.2。

表 A.2 纸和纸板灰分测定结果的再现性

样品名称	平均值 %	标准偏差 S_R /%	变异系数 $C_{v,R}$ /%	再现性限 R /%
复印纸 ^a	9.33	0.18	1.95	0.50
涂布纸 1 ^a	32.0	0.77	2.41	2.13
涂布纸 2 ^a	25.6	0.51	1.99	1.41

表 A.2 纸和纸板灰分测定结果的再现性（续）

样品名称	平均值 %	标准偏差 S_R /%	变异系数 $C_{V,R}$ /%	再现性限 R /%
纸板 1	1.43	0.028	1.96	0.078
纸板 2 ^a	0.55	0.022	4.02	0.061
^a 对于这 4 种样品,测定结果来源于其中 14 个实验室。				

A.4 纤维素纳米材料灰分测定结果的重复性和再现性

根据本文件的规定,16 个实验室参与了实验室间测定灰分的比对。每个实验室对 4 种样品进行了 3 次重复试验。由于样品的差异,1 个~3 个实验室的数据被视为异常值并被剔除。精密度数据见表 A.3 和表 A.4。

表 A.3 纤维素纳米材料灰分测定结果的重复性

样品名称	实验室数量	平均值 %	标准偏差 S_r /%	变异系数 $C_{V,r}$ /%	重复性限 r /%
CNC1 ^a	13	1.9	0.036	2.0	0.10
CNC2 ^a	13	1.9	0.024	1.3	0.066
CNF1	14	0.20	0.012	5.7	0.032
CNF2	15	0.84	0.023	2.7	0.063
^a 这 2 种样品来自同一批次,但是分别制备的。					

表 A.4 纤维素纳米材料灰分测定结果的再现性

样品名称	实验室数量	平均值 %	标准偏差 S_R /%	变异系数 $C_{V,R}$ /%	再现性限 R /%
CNC1 ^a	13	1.9	0.066	3.5	0.18
CNC2 ^a	13	1.9	0.045	2.4	0.13
CNF1	14	0.20	0.020	9.7	0.054
CNF2	15	0.84	0.032	3.8	0.088
^a 这 2 种样品来自同一批次,但是分别制备的。					

参 考 文 献

- [1] GB/T 742 造纸原料、纸浆、纸和纸板 灼烧残余物(灰分)的测定(575 ℃和 900 ℃)
 - [2] GB/T 30544.1—2014 纳米科技 术语 第1部分:核心术语
 - [3] ISO/TS 20477:2017 Nanotechnologies—Standard terms and their definition for cellulose nanomaterial
 - [4] ISO/TR 24498 Paper, board and pulps—Estimation of uncertainty for test methods by interlaboratory comparisons
-

www.bzxz.net

免费标准下载网