



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 8943.4—2008  
代替 GB/T 8943.4—1988

---

## 纸、纸板和纸浆 钙、镁含量的测定

Paper, board and pulp—Determination of calcium and magnesium

(ISO 777:2001, MOD)

2008-01-04 发布

2008-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局  
中国国家标准化管理委员会 发布

## 前 言

GB/T 8943 分为四个部分：

- GB/T 8943.1《纸、纸板和纸浆 铜含量的测定》；
- GB/T 8943.2《纸、纸板和纸浆 铁含量的测定》；
- GB/T 8943.3《纸、纸板和纸浆 锰含量的测定》；
- GB/T 8943.4《纸、纸板和纸浆 钙、镁含量的测定》。

本部分是 GB/T 8943 的第 4 部分，对应国际标准 ISO 777:2001《纸、纸板和纸浆 钙含量的测定法》。本部分是对 GB/T 8943.4—1988《纸浆、纸和纸板钙、镁含量的测定法》的修订。

本部分修改采用国际标准 ISO 777:2001。

本部分与国际标准 ISO 777:2001 相比有如下变化：

——增加了新的试验方法（见本部分的第 3 章）。

本部分与 ISO 777:2001 的技术性差异在附录 A 中列出。

本部分与 ISO 777:2001 的结构对比在附录 B 中列出。

本部分代替 GB/T 8943.4—1988。

本部分与 GB/T 8943.4—1988 相比有如下变化：

——增加了警告语；

——增加了规范性引用文件；

——修改了部分叙述语句。

本部分的附录 A 和附录 B 均为资料性附录。

本部分由中国轻工业联合会提出。

本部分由全国造纸工业标准化技术委员会归口。

本部分由浙江省纸张质量监督检验站负责起草。

本部分主要起草人：潘勇、余德清、干海华。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 8943.4—1961；GB/T 8943.4—1981；GB/T 8943.4—1988。

本部分由全国造纸工业标准化技术委员会负责解释。

## 纸、纸板和纸浆 钙、镁含量的测定

**警告!** 在 GB/T 8943 的本部分所规定的方法中,需要使用某些危险化学品,它们与空气可以形成爆炸性气体,因此必须注意保证遵守有关的安全预防措施。

### 1 范围

GB/T 8943 的本部分规定了两个方法,即 EDTA 络合滴定法(方法 A)和火焰原子吸收分光光度法(方法 B),测定纸、纸板和纸浆中钙、镁的含量,仲裁时应采用火焰原子吸收分光光度法(方法 B)。

当纸、纸板和纸浆中钙、镁各自含量大于 200 mg/kg 时,可以采用 EDTA 络合滴定法(方法 A)。

本部分适用于各种纸、纸板和纸浆中钙、镁含量的测定。

### 2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 8943 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 450 纸和纸板试样的采取(GB/T 450—2002,eqv ISO 186:1994)

GB/T 462 纸和纸板 水分的测定(GB/T 462—2003,ISO 287:1985,MOD)

GB/T 740 纸浆 试样的采取(GB/T 740—2003,ISO 7213:1991,IDT)

GB/T 741 纸浆 分析试样水分的测定(GB/T 741—2003,ISO 638:1978,MOD)

GB/T 742 纸、纸板和纸浆 残余物(灰分)的测定(900℃)(GB/T 742—2003,ISO 2144:1997,MOD)

### 3 方法 A:EDTA 络合滴定法

#### 3.1 原理

将样品灰化,把残余物(灰分)溶解于盐酸中,并稀释到一定体积。取其中的一部分溶液调节至 pH=12,以钙指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定,由标准溶液的消耗量来计算样品的钙含量。

另取一部分溶液用氨缓冲液调至 pH=10。以 KB 指示剂(一种酸性铬蓝 K 的混合指示剂)用 EDTA 溶液滴定,消耗 EDTA 溶液的体积为钙、镁消耗量的总和。

由总量与钙所消耗 EDTA 量的差值来计算样品的镁含量。

#### 3.2 试剂

测试用的所有试剂应是分析纯级(AR),测试用的水应是蒸馏水或去离子水。

3.2.1 EDTA 标准溶液: $c(\text{EDTA})=1/56 \text{ mol/L}$ ,溶解 6.635 g 的 EDTA  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (GB 1401)于蒸馏水中,并稀释至 1 L。

3.2.2 锌标准溶液:称 1 g 分析纯金属锌粒(称准至 0.1 mg)于 150 mL 锥形瓶中,加入 6 mol/L 盐酸溶液 10 mL~20 mL 使其完全溶解,移入 1 L 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,并按式(1)计算锌标准溶液的浓度。

$$c = \frac{m}{65.38} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

$c$ ——锌标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

$m$ ——称取金属锌粒的质量,单位为克(g)。

3.2.3 EDTA 标准溶液浓度的标定:吸取 20.00 mL 锌标准溶液于 250 mL 锥形瓶中,加蒸馏水约 50 mL,加几滴氨水至微弱氨味,再加入 10 mL 氨缓冲溶液和 0.2 g 左右的 KB 指示剂,在不断摇荡下,用 EDTA 溶液滴定至蓝色,并计算其浓度。

3.2.4 KB 指示剂:1 g 的酸性铬蓝 K,2.5 g 萘酚绿 B 和 175 g 的氯化钠研磨均匀,贮存于棕色瓶中。

3.2.5 钙红指示剂:1 g 的钙红指示剂,即:2-羟基-1-(2-羟基-4-磺氨基-1-萘基)偶氮-3-萘甲酸与 100 g 的硫酸钠研磨均匀,贮于棕色瓶中。

3.2.6 三乙醇胺溶液:50 mL 的三乙醇胺加 50 mL 的蒸馏水稀释。

3.2.7 盐酸羟胺溶液:溶解 5 g 的盐酸羟胺,并用蒸馏水稀释至 250 mL。

3.2.8 氢氧化钾溶液:约 8 mol/L 贮于聚乙烯塑料瓶中。

3.2.9 氨缓冲溶液:54 g 的氯化铵和 350 mL 的浓氨水溶解混合,并用蒸馏水稀释至 1 L。

3.2.10 盐酸溶液:约  $c(\text{HCl})=6$  mol/L。

3.2.11 硝酸溶液:约  $c(\text{HNO}_3)=5$  mol/L,量取 325 mL 浓硝酸, $\rho_{20}=1.4$  g/mL,用 500 mL 蒸馏水稀释。

### 3.3 仪器

3.3.1 一般实验室仪器。

3.3.2 坩埚或蒸发皿:需要用盐酸浸泡反复洗涤干净。最好用铂金器皿,其污斑应用细砂擦洗干净。

### 3.4 试样的采取和制备

纸浆试样的采取按照 GB/T 740 进行,纸样的采取按照 GB/T 450 进行。

将风干样品撕成适当大小的碎片,制备样品时应戴上手套,不应采用剪切、穿孔或其他可能发生金属污染的工具制备样品。

### 3.5 试验步骤

#### 3.5.1 试样的称取和灰化

每个样品称取 10 g(准确至 0.01 g)试样两份,同时按 GB/T 741 或 GB/T 462 测定试样的水分。将称好的试样放在坩埚中,按 GB/T 742 灼烧成残余物(灰分)。

#### 3.5.2 试液的制备

向样品残余物(灰分)中加入约 10 mL 水,然后加 3 mL 盐酸溶液(3.2.10),将坩埚置于蒸气浴上加热 5 min~10 min。如果产生二氧化锰的棕色沉淀,则用滤纸将坩埚中的内容物滤入 100 mL 的容量瓶中,并用水洗涤。如果未发现不溶残渣或残渣为无色时,则不必过滤。在这种情况下,可直接用水将坩埚中的内容物洗至 100 mL 的容量瓶中,并用水稀释至容量瓶刻度。

#### 3.5.3 钙的测定

用移液管移取一定量的试液(20 mL 或 25 mL)于 250 mL 锥形瓶中,并加入 5 mL 氢氧化钾溶液(3.2.8)。5 min 后,在不时摇动锥形瓶的情况下,加入 5 mL 三乙醇胺溶液(3.2.6)、2 mL 的盐酸羟胺溶液(3.2.7)和大约 0.1 g 的钙红指示剂(3.2.5),再用 EDTA 标准溶液(3.2.1)进行滴定,使溶液的颜色由酒红色变成纯蓝色为止,记下消耗 EDTA 标准溶液的体积  $V_1$ 。

#### 3.5.4 镁的测定

用移液管移取一定量的试液(20 mL 或 25 mL)于 250 mL 锥形瓶中,并加入 10 mL 的氨缓冲溶液(3.2.9)。在不时摇动锥形瓶的情况下,加入 5 mL 三乙醇胺溶液(3.2.6)、2 mL 的盐酸羟胺溶液(3.2.7)和大约 0.1 g KB 指标剂(3.2.4),再用 EDTA 标准溶液(3.2.1)进行滴定,使溶液的颜色由酒红色变成纯蓝色为止,记下消耗 EDTA 标准溶液的体积  $V_2$ 。 $V_2$  为钙、镁消耗 EDTA 标准溶液的总和。由  $V_2$  减去  $V_1$  得出  $V_3$ , $V_3$  为试液中镁消耗 EDTA 的体积。

### 3.5.5 空白测定

在测定试样的同时,应进行空白试验。空白试验应采用与测定试样时的同样步骤,和测定试样时同样数量的所有试剂,只是试样溶液用同体积的蒸馏水代替。然后分别测定钙、镁空白试验所消耗的 EDTA 标准溶液体积,钙空白时消耗的 EDTA 的体积记作  $V_4$ ; 镁空白时消耗 EDTA 的体积记作  $V_5$ 。

### 3.6 结果的表示

试样中钙和镁的含量以 mg/kg 表示,按式(2)和式(3)计算:

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_4) \cdot c \times 40.08 \times 10^3}{m_0} \dots\dots\dots(2)$$

$$X_2 = \frac{(V_3 - V_5) \cdot c \times 24.31 \times 10^3}{m_0} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

- $X_1$ ——试样的钙含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- $X_2$ ——试样的镁含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- $V_1$ ——测定钙时消耗 EDTA 标准溶液体积,单位为毫升(mL);
- $V_3$ ——测定镁时消耗 EDTA 标准溶液体积,单位为毫升(mL);
- $V_4$ ——测定钙空白时消耗 EDTA 标准溶液体积,单位为毫升(mL);
- $V_5$ ——测定镁空白时消耗 EDTA 标准溶液体积,单位为毫升(mL);
- $c$ ——EDTA 标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- $m_0$ ——试样的绝干质量,单位为克(g)。

以两次测定结果的平均值,按表 1 的规定报告钙、镁含量的结果。

表 1

单位为毫克每千克

结果平均值	报告的精确单位
$\leq 100$	1
$> 100 \sim 500$	5
$> 500$	10

注 1:例行检测可以用瓷坩埚,仲裁有争议的样品时应用铂金坩埚。

注 2:溶解试样的残余物(灰分)用盐酸或硝酸均可。对于锰含量高的试样,用硝酸比较好,可以分离出二氧化锰沉淀,有助于消除锰在滴定中的干扰。

注 3:当样品中含铜量超过 0.03 mg 时,指示剂变化将会不明显,甚至失效。在这种情况下,滴定时可以加入 1 g/L 的氰化钾溶液 5 mL,以掩蔽所存在的铜,或加入浓度为 2 g/L 的硫化钠溶液 5 mL,使铜生成硫化铜沉淀,以消除铜的干扰。

**安全须知:**氰化钾属于极毒化学药品,使用时应严格遵守有关的安全预防措施。

## 4 方法 B: 火焰原子吸收分光光度法

### 4.1 原理

将样品灰化,并把残余物(灰分)溶解于盐酸中。在加入锶离子(或镧离子)抑制某些干扰物质后,将试样溶液吸入一氧化二氮-乙炔或空气-乙炔火焰中。测定由钙空心阴极灯所发射的 422.7 nm 谱线的吸收值,以及由镁空心阴极灯所发射的 285.2 nm 谱线的吸收值。

### 4.2 试剂

测试用的所有试剂应是分析纯级(AR),测试用的水应是蒸馏水或去离子水。

4.2.1 盐酸溶液:约  $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/L}$ 。

4.2.2 氯化锶溶液:5%,称取 152.14 g 氯化锶( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )(AR 或优级纯)置于 250 mL 烧杯中,用

水溶解后转移至 1 000 mL 容量瓶中,再用水稀释至刻度,并混合均匀。

此溶液用于抑制一氧化二氮-乙炔火焰法中钙的电离。

当使用空气-乙炔火焰法时,不需要此溶液。

4.2.3 氧化镧溶液:约 50 g/L。用水润湿 59 g 氧化镧( $\text{La}_2\text{O}_3$ ),缓慢而仔细地加入 250 mL 浓盐酸( $\rho_{20^\circ\text{C}} = 1.19 \text{ g/cm}^3$ ),使氧化镧溶解。在 1 000 mL 容量瓶中用水稀释至刻度,并混合均匀。

此溶液用于消除空气-乙炔火焰法测定钙含量中的磷酸盐的干扰。

当使用一氧化二氮-乙炔火焰法时不需要此溶液。

4.2.4 500 mg/L 标准钙溶液 I:称取已于温度不超过 200°C 干燥过的碳酸钙 1.249 g $\pm$ 0.001g 置于 1 000 mL 的容量瓶中,加 50 mL 水,然后一滴一滴地加入使碳酸钙完全溶解的最小体积的盐酸(大约 10 mL),再用水稀释至容量瓶刻度,并混合均匀。

1 mL 此标准溶液含有 0.500 mg 钙。

4.2.5 50 mg/L 标准钙溶液 II:移取 100 mL 标准钙溶液 I 于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至容量瓶刻度,并混合均匀。

1 mL 此标准溶液含有 0.050 mg 钙。

4.2.6 500 mg/L 标准镁溶液 I:称取 0.500 0 g 的镁条于 1 000 mL 的容量瓶中,加入 50 mL 的 6 mol/L 盐酸,再用水稀释至容量瓶刻度,并混合均匀。

1 mL 此标准溶液含有 0.500 mg 镁。

4.2.7 10 mg/L 标准镁溶液 II:移取 20 mL 标准镁溶液 I 于 1 000 mL 的容量瓶中,再用水稀释至容量瓶刻度,并混合均匀。

1 mL 此标准溶液含有 0.010 mg 镁。

### 4.3 仪器

4.3.1 一般实验室仪器。

4.3.2 原子吸收分光光度计,配备有钙、镁空心阴极灯和乙炔器。

注:多元素灯也可使用。

4.3.3 坩埚或蒸发皿:需要用盐酸浸泡反复洗涤干净。最好用铂金器皿,其污斑应用细砂擦洗干净。

### 4.4 试样的采取和制备

与方法 A 中 3.4 相同。

### 4.5 试验步骤

#### 4.5.1 试样的称取和灰化

与方法 A 中 3.5.1 相同。

#### 4.5.2 试样残余物(灰分)的处理

先向试样残余物(灰分)中加入几滴蒸馏水,润湿后再加入 5 mL 盐酸溶液(4.2.1),并在蒸气浴上蒸发至干。如此重复操作一次,然后再用 5 mL 盐酸溶液(4.2.1)处理残渣,并在蒸气浴上加热 5 min。

用水将坩埚里的内容物移入 100 mL 的容量瓶中。为了保证完全抽提,再向每只坩埚中的残渣加入 5 mL 盐酸溶液(4.2.1),并在蒸气浴上加热。用水将此最后一部分内容物移入容量瓶中,与主要的试样溶液合并在一起,用水稀释至容量瓶刻度,并混合均匀。

#### 4.5.3 标准比较溶液的制备

分别向六个 100 mL 的容量瓶中加入 5% 氯化锶溶液(4.2.2)4 mL 或氧化镧溶液(4.2.3)20 mL,再加盐酸溶液(4.2.1)10 mL,再按表 2 所示的体积分别加入钙标准溶液 II(4.2.5)或者镁标准溶液 II(4.2.7)。

#### 4.5.4 试液的配制

用移液管移取一定体积  $V_x$  的试液于 50 mL 的容量瓶中,使钙(或镁)含量符合表 2 的规定范围。如果不知道样品的钙、镁含量, $V_x$  值可通过原子吸收预先测量,如移 1.0 mL、2.0 mL 或 5.0 mL 与标准

比较溶液一起进行初步测量,或者移出 20 mL 用方法 A 测定出大概含量。

表 2

序号	钙标准溶液 II		镁标准溶液 II	
	体积/mL	相当钙的质量/mg	体积/mL	相当镁的质量/mg
1 <sup>a</sup>	0	0	0	0
2	2	0.10	2	0.02
3	4	0.20	4	0.04
4	6	0.30	6	0.06
5	8	0.40	8	0.08
6	10	0.50	10	0.10

<sup>a</sup> 标准曲线用的试剂空白试验。

然后加 5% 氯化锶溶液(4.2.2)2 mL 或 10 mL 氧化钬溶液(4.2.3),再加 5 mL 盐酸溶液(4.2.1),用水稀释至容量瓶刻度。如果溶液中有悬浮物,需待悬浮物下沉后再进行光谱测量。

#### 4.5.5 校正仪器

将钙(或镁)空心阴极灯安装在原子吸收分光光度计的灯座上,按仪器规定的操作步骤开启仪器,接通电流并使电流稳定。根据仪器测定条件调节波长。钙在 422.7 nm,镁在 285.2 nm,在其波长范围内调节至最大吸收值。

然后根据仪器特性(每台仪器都提供有测试参考条件)将电流、灵敏度、狭缝、燃烧头高度、燃气/助燃气比、气流速度、吸入量等调至测试的规定条件。

安全须知:若采用一氧化二氮-乙炔时,要特别注意安全,防止爆炸。应使用一氧化二氮-乙炔燃烧头,在接通一氧化二氮-乙炔前需先用空气-乙炔燃烧器点燃。

#### 4.5.6 吸收值测量

待仪器正常且火焰燃烧稳定后,依次将标准比较溶液吸入火焰中,并测量每一个溶液的吸收值。测量时应以空白溶液作对照,将仪器的吸收值调节为零,然后测量其余的试样溶液。在标准曲线的制备过程中,应注意保持仪器使用条件的恒定。每次测量之后,应吸蒸馏水清洗燃烧器。

标准曲线系列吸收值的测定应与试样溶液吸收值的测定同时进行,以克服实验条件变化引起的误差。

#### 4.5.7 绘制曲线

以每 100 mL 标准比较溶液所含有的钙(或镁)的质量(以 mg 计)作为横坐标,所得的相应吸收值为纵坐标,绘制标准曲线。

#### 4.6 结果计算

由试样溶液吸收值在标准曲线上查得对应的钙(或镁)质量(mg),并按式(4)计算钙(或镁)的含量,以 mg/kg 表示。

$$x = 50\,000 \times \frac{m}{V \cdot m_0} \dots\dots\dots(4)$$

式中:

$x$ ——试样中钙(或镁)的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

50 000——释样和换算因子;

$m$ ——标准曲线所查得试样溶液的含钙(或镁)质量,单位为毫克(mg);

$V$ ——移取试样溶液进行吸收值测量的体积,单位为毫升(mL);

$m_0$ ——试样的绝干质量,单位为克(g)。

用两次测定结果的平均值,按表 3 的规定报告结果。

表 3

单位为毫克每千克

结果平均值	报告的精确单位
$\leq 100$	1
$> 100 \sim 500$	5
$> 500$	10

## 5 试验报告

- a) 本部分编号;
- b) 完整鉴定样品所必需的全部资料;
- c) 本部分的参考文献以及所使用的方法(A 或 B);
- d) 如果多于两次测定,应说明测定次数;
- e) 如果标准方法有所更改,应报告标准步骤的任何变更情况;
- f) 测定结果;
- g) 试验过程中观察到的任何异常情况;
- h) 本部分或规范性引用文件中未规定的并可能影响结果的任何操作。

**附 录 A**  
(资料性附录)

**本部分与 ISO 777:2001 的技术性差异及其原因**

表 A.1 给出了本部分与 ISO 777:2001 的技术性差异及其原因。

**表 A.1 本部分与 ISO 777:2001 的技术性差异及其原因**

本部分的章条编号	技术性差异	原 因
第 3 章	EDTA 络合滴定法	由于考虑到国内原子吸收光谱仪和等离子发射光谱仪的普及率很低,因此增加了 EDTA 络合滴定法

**附 录 B**  
(资料性附录)

**本部分章条编号与 ISO 777:2001 章条编号对照**

表 B.1 给出了本部分章条编号与 ISO 777:2001 章条编号对照。

**表 B.1 本部分章条编号与 ISO 777:2001 章条编号对照**

本部分章条编号	对应的国际标准章条编号
方法 B	
1	1
2	2
—	3
4.1	4
4.2	5
4.2.1	5.1
4.2.4	5.2
4.2.5	5.3
4.2.3	5.4
4.2.2	5.5
4.3	6
4.4	7
4.5	8
4.5.1	8.1
4.5.3	9
4.5.6	10
4.6	11