

ЦЕЛЛЮЛОЗА, БУМАГА И КАРТОН

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ ХЛОРИД- И СУЛЬФАТ-ИОНОВ

Издание официальное



Москва
Стандартинформ
2007

ЦЕЛЛЮЛОЗА, БУМАГА И КАРТОН

Методы определения массовой доли хлорид- и
сульфат-ионовГОСТ
20422—89Pulp, paper and board. Methods for determination of
chloride-ions and sulphate-ions fraction of total massМКС 85.040
ОКСТУ 5409

Дата введения 01.01.91

Настоящий стандарт распространяется на целлюлозу, бумагу и картон и устанавливает методы определения массовой доли хлорид- и сульфат-ионов.

Сущность методов заключается в фототурбидиметрическом определении массовой доли хлорид-ионов в азотнокислой вытяжке, потенциометрическом определении массовой доли хлорид-ионов в водной вытяжке и фототурбидиметрическом определении массовой доли сульфат-ионов в водной вытяжке.

В случае возникновения разногласий при определении массовой доли хлорид-ионов применяют потенциометрический метод.

1. ОТБОР ПРОБ

1.1. Отбор проб целлюлозы — по ГОСТ 7004, бумаги и картона — по ГОСТ 8047.

2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ ХЛОРИД-ИОНОВ

2.1. Фототурбидиметрический метод определения массовой доли хлорид-ионов

2.1.1. Аппаратура, посуда, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр типов КФК-2, КФК-2МП или других аналогичных типов с длиной волны 400 нм.

Плитка нагревательная с регулируемым нагревом по ГОСТ 14919 или песочная баня с электрообогревателем.

Секундомер.

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и с погрешностью взвешивания не более 0,002 г по ГОСТ 24104.*

Термометр по ГОСТ 28498.

Колбы Кн-1—250—24/29 ТС по ГОСТ 25336.

Холодильник воздушный со шлифом 24/29, длиной не менее 500 мм.

Колбы 2—25—2 или 1—25—2 и 2—1000—2 по ГОСТ 1770.

Пипетки вместимостью 2, 10, 20 или 50 см³.

Воронки В-36—80 по ГОСТ 25336.

Цилиндр Т-100 по ГОСТ 1770.

Фильтры обеззоленные по ТУ 6—09—1678.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, ч. д. а., раствор с массовой долей 5 %.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, х. ч., концентрированная, раствор 1 : 9.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233, х. ч.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

* С 1 июля 2002 г. действует ГОСТ 24104—2001 (здесь и далее).

Стандартный раствор 1, содержащий 100 мг хлорид-ионов в 1000 см³, готовят растворением 0,165 г хлористого натрия в растворе азотной кислоты 1 : 9 в колбе вместимостью 1000 см³.

Стандартный раствор 2, содержащий 2 мг хлорид-ионов в 1000 см³, готовят разбавлением 20 см³ стандартного раствора 1 в растворе азотной кислоты 1 : 9 в колбе вместимостью 1000 см³.

Стандартный раствор 3, содержащий 5 мг хлорид-ионов в 1000 см³, готовят разбавлением 50 см³ стандартного раствора 1 в растворе азотной кислоты 1 : 9 в колбе вместимостью 1000 см³.

2.1.2. Подготовка к испытанию

2.1.2.1. Подготовка проб целлюлозы — по ГОСТ 19318.

Пробу бумаги и картона готовят следующим образом: от каждого листа объединенной пробы вырезают образцы так, чтобы их общая масса была не менее 40 г. Образцы измельчают на кусочки размером приблизительно 10·10 мм и перемешивают.

2.1.2.2. Построение градуировочного графика

В зависимости от величины массовой доли хлорид-ионов в испытуемой продукции строят градуировочный график одним из следующих способов.

2.1.2.2.1. При определении в целлюлозе, бумаге и картоне хлорид-ионов в пределах от 0,0002 до 0,0040 % из стандартного раствора 2 готовят 10 образцовых растворов. Массовая концентрация хлорид-ионов в них должна быть от 0,0001 до 0,0020 мг/см³.

В мерные колбы вместимостью 25 см³ наливают от 1,25 до 25 см³ стандартного раствора 2 и доводят объем его до метки азотной кислотой 1 : 9. В колбы добавляют по четыре капли раствора азотнокислого серебра, тщательно перемешивают содержимое колбы и ставят на 20 мин в темное место при температуре (20±1) °С для созревания коллоида хлорида серебра.

Одновременно тем же способом готовят контрольную пробу, в которой стандартный раствор заменен азотной кислотой 1 : 9.

Измеряют оптическую плотность каждого из приготовленных растворов по отношению к контрольной пробе. Фотометрирование производят по длине волны 400 нм (фиолетовый светофильтр) в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм.

По полученным результатам строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрации хлорид-ионов в образцовых растворах, по оси ординат — соответствующие им полученные значения оптической плотности. Для каждой концентрации образцового раствора измеряют оптическую плотность трех параллельных проб и берут среднее арифметическое значение полученных результатов.

2.1.2.2.2. При определении в целлюлозе, бумаге и картоне массовой доли хлорид-ионов в пределах от 0,0020 до 0,0100 % из стандартного раствора 3 готовят серию из пяти образцовых растворов с массовой концентрацией хлорид-ионов от 0,001 до 0,005 мг/см³. Для этого в мерные колбы вместимостью 25 см³ помещают от 5 до 25 см³ стандартного раствора 3.

Далее испытания проводят согласно п. 2.1.2.2.1.

2.1.2.3. Градуировочные графики проверяют один раз в три месяца, а также при замене реактивов и прибора.

Работа по построению градуировочного графика должна проводиться только со свежеприготовленными образцовыми растворами.

2.1.2.4. Влажность испытуемой целлюлозы — по ГОСТ 16932; бумаги и картона — по ГОСТ 13525.19.

2.1.2.5. При определении массовой доли хлорид-ионов менее 0,001 % применяют дистиллированную воду с удельной электрической проводимостью не более 5 мкСм/см.

2.1.2.6. При определении массовой доли хлорид-ионов в азотнокислой вытяжке и при построении градуировочного графика в помещении лаборатории не должно быть ионов хлора.

2.1.3. Проведение испытания

2.1.3.1. Из подготовленной воздушно-сухой целлюлозы, бумаги и картона берут навеску массой 5 г, взвешенную с погрешностью не более 0,01 г.

Навеску помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, заливают 100 см³ раствора азотной кислоты 1 : 9, закрывают пробкой с воздушным холодильником и кипятят на электрической плитке или песочной бане в течение 5 мин, считая с момента вскипания пробы, затем охлаждают под струей холодной воды и фильтруют через бумажный фильтр, дважды промытый горячей дистиллированной водой и один раз азотнокислой вытяжкой.

При испытании продукции с повышенной впитываемостью допускается увеличение навески при сохранении гидромодуля 1 : 20, подготавливают две параллельные азотнокислые вытяжки.

Отфильтрованную азотнокислую вытяжку помещают в мерную колбу вместимостью 25 см³ до метки и далее подготавливают к фотометрированию и определяют оптическую плотность пробы по п. 2.1.2.2.1.

В качестве контрольной пробы используют 25 см³ азотнокислой вытяжки и четыре капли дистиллированной воды. По полученной величине оптической плотности, пользуясь градуировочным графиком, находят массовую концентрацию хлорид-ионов в 1 см³ испытанной пробы.

2.1.4. Обработка результатов

2.1.4.1. Массовую долю хлорид-ионов X в процентах к абсолютно сухой целлюлозе, бумаге или картону вычисляют по формуле

$$X = \frac{a \cdot 10 \cdot V}{m \cdot (100 - W)},$$

где a — массовая концентрация хлорид-ионов, определенная по градуировочному графику, мг/см³;

m — масса навески целлюлозы, бумаги или картона, г;

W — влажность навески, %;

V — объем азотнокислой вытяжки, см³.

За окончательный результат испытания принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должны превышать величин, указанных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля хлорид-ионов, %	Округление величины, %	Допускаемое расхождение между параллельными определениями, %
До 0,001	0,0001	0,0002
Св. 0,001	0,0005	0,0007

2.2. Потенциометрический метод определения массовой доли хлорид-ионов в водной вытяжке

2.2.1. Аппаратура, посуда, реактивы и растворы

Устройство для измерения постоянного напряжения в пределах 0—300 мВ — ионномер типа И-130 с погрешностью 2 мВ по ТУ 25.05—11—044.

Электроды: измерительный ЭМ-С1—01 по ТУ 25.05.1910; сравнительный ЭВЛ-1-М3.1 по ТУ 25.05.21.81.

Электролитический ключ, заполненный раствором азотнокислого натрия молярной концентрации 0,1 моль/дм³ (0,1 н).

Мешалка магнитная по ТУ 25—11.834.

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и с погрешностью взвешивания не более 0,002 г по ГОСТ 24104.

Секундомер.

Плитка нагревательная с регулируемым нагревом по ГОСТ 14919.

Холодильник воздушный со шлифом 24/29, длиной не менее 500 мм.

Колба Кн-1—250-24/29 ТС по ГОСТ 25336.

Пипетка вместимостью 25 см³.

Стакан В-1—250 ТС по ГОСТ 25336.

Бюретка вместимостью 2 см³.

Капельница 2—50 ХС по ГОСТ 25336.

Цилиндр 1—250 или 2—250 по ГОСТ 1770.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, х. ч., раствор с массовой долей 1 %.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, ч. д. а., раствор молярной концентрации 0,0025 моль/дм³ (0,0025 н).

Ацетон по ГОСТ 2768.

Натрий азотнокислый по ГОСТ 4168, ч. д. а., раствор молярной концентрации 0,1 моль/дм³ (0,1 н).

Вода деионизированная с удельной электролитической проводимостью не более 2 мкСм/см.

2.2.2. Подготовка к испытанию

Пробу бумаги готовят следующим образом: от каждого листа объединенной пробы вырезают образцы так, чтобы их общая масса была не менее 15 г.

Образцы измельчают на кусочки размером около 50-10 мм и перемешивают.

Влажность испытуемой бумаги определяют по ГОСТ 13525.19.

2.2.3. Проведение испытания

Из подготовленной воздушно-сухой бумаги берут навеску массой не менее 4 г, взвешенную с погрешностью не более 0,01 г.

Навеску помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, заливают 100 см³ кипящей деионизированной воды, устанавливают воздушный холодильник и кипятят на электрической плитке в течение (60±5) мин. Затем охлаждают под струей холодной воды и декантируют водную вытяжку. Переносят в стакан пипеткой 25 см³ водной вытяжки, добавляют 125 см³ ацетона и 15 капель азотной кислоты.

Стакан ставят на магнитную мешалку, опускают магнит и регулируют скорость перемешивания так, чтобы поверхность жидкости оставалась гладкой. Погружают электроды в жидкость и устанавливают измеритель, затем начинают титрование. Из микробюретки добавляют раствор азотнокислого серебра порциями по 0,01 см³ и регистрируют изменение потенциала в милливольтках. Титруют до экстремальной точки потенциометрической кривой, которая представляет собой значение наибольшего изменения потенциала, или до фиксированной точки, которую определяют предварительно по потенциометрической кривой. Потенциометрическую кривую строят, откладывая по оси ординат величину напряжения, по оси абсцисс — объемы добавленного раствора азотнокислого серебра. Фиксируют количество раствора азотнокислого серебра в кубических сантиметрах, необходимого для достижения экстремальной точки.

Проводят параллельные испытания на трех навесках.

Параллельно проводят титрование контрольной пробы, состоящей из 25 см³ деионизированной воды, 125 см³ ацетона и 15 капель азотной кислоты.

2.2.4. Обработка результатов

Массовую долю хлорид-ионов X в водной вытяжке выражают в виде массы ионов хлора в миллионных долях (млн⁻¹) от массы целлюлозы, бумаги или картона и вычисляют по формуле

$$X = \frac{35,46 \cdot (A - B) \cdot M \cdot 4 \cdot 100 \cdot 10^3}{D \cdot (100 - W)},$$

где A — объем раствора азотнокислого серебра, пошедшего на титрование водной вытяжки, см³;

B — объем раствора азотнокислого серебра, пошедшего на титрование контрольной пробы, см³;

M — молярная концентрация раствора азотнокислого серебра, моль/см³;

D — масса воздушно-сухой навески бумаги, г;

W — влажность навески, %.

За окончательный результат испытания принимают среднее арифметическое трех параллельных определений.

Предельно допустимые расхождения между параллельными испытаниями не должны превышать ±5 %. При низком содержании хлорид-ионов (менее 2 частей на 1000 частей бумаги) точность измерений может быть меньше.

3. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ СУЛЬФАТ-ИОНОВ

3.1. Аппаратура, посуда, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр типа КФК-2, КФК-2МП или других аналогичных типов с длиной волны 434 нм.

Иономер И-130 по ТУ 25.05.11—044.

Плитка нагревательная с регулируемым обогревом по ГОСТ 14919 или песочная баня с электрообогревателем.

Секундомер.

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и погрешностью взвешивания не более 0,002 г по ГОСТ 24104.

Колбы 2—1000—2, 2—100—2 по ГОСТ 1770.

Колбы Кн-1—250—24/29 ТХС по ГОСТ 25336.

Колбы Кн-1—50—18 по ГОСТ 25336.

Цилиндр 1—100 по ГОСТ 1770.

Холодильник воздушный со шлифом 24/29 длиной не менее 500 мм.

Пипетки вместимостью 10, 20, 50 см³.

Воронки В-36—80 по ГОСТ 25336.

Фильтры обеззоленные по ТУ 6—09—1678.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, ч. д. а., раствор молярной концентрации 0,1 моль/дм³ (0,1 н).

Кислота уксусная по ГОСТ 61, ч. ч.

Барий хлористый по ГОСТ 4108, ч. ч., раствор с массовой долей 5 % (6 г гидрата хлористого бария или 5 г безводного хлористого бария растворяют в 100 см³ дистиллированной воды).

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962*, раствор с массовой долей 96 % или спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300, высшей очистки.

Этиленгликоль по ГОСТ 10164, ч. д. а., или глицерин по ГОСТ 6259, ч. д. а.

Калий сернокислый по ГОСТ 4145, ч. ч.

Стандартный раствор 1 сернокислого калия, содержащий 200 мг сульфат-ионов в 1 дм³, готовят следующим образом: 0,363 г сернокислого калия растворяют в 1000 см³ дистиллированной воды.

Стандартный раствор 2, содержащий 20 мг сульфат-ионов в 1 дм³, готовят следующим образом: 100 см³ раствора 1 переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Стандартный раствор 3, содержащий 40 мг сульфат-ионов в 1 дм³, готовят следующим образом: 200 см³ раствора 1 переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

3.2. Подготовка к испытанию

3.2.1. Подготовка проб целлюлозы — по ГОСТ 19318.

Пробу бумаги и картона готовят следующим образом: от каждого листа объединенной пробы вырезают образцы так, чтобы их общая масса была не менее 40 г. Образцы измельчают на кусочки приблизительно 10×10 мм и перемешивают.

3.2.2. Приготовление осаждающего реактива

Осаждающий реактив готовят из трех объемов спирта, трех объемов этиленгликоля (или глицерина) и одного объема раствора хлористого бария.

pH осаждающего реактива доводят до трех, подкисляя раствором соляной кислоты.

Осаждающим реактивом можно пользоваться через пять—семь дней после приготовления.

3.2.3. Построение градуировочного графика

В зависимости от величины массовой доли сульфат-ионов в испытуемой продукции строят градуировочный график одним из следующих способов.

3.2.3.1. При определении в целлюлозе, бумаге и картоне массовой доли сульфат-ионов в пределах от 0,0004 до 0,0200 % из стандартного раствора 2 готовят серию из десяти образцовых растворов с массовой концентрацией сульфат-ионов от 0,0002 % до 0,0100 мг/см³.

Для этого в мерные колбы вместимостью по 100 см³ помещают от 1,25 до 50 см³ стандартного раствора 2 и доводят объем до метки. От каждого образцового раствора отбирают по 20 см³, помещают в конические колбы вместимостью 50 см³, подкисляют десятью каплями уксусной кислоты, добавляют по 5 см³ осаждающего реактива и тщательно перемешивают.

Одновременно таким же способом готовят контрольную пробу, в которой образцовый раствор заменен дистиллированной водой.

Через 15 мин измеряют оптическую плотность всей серии приготовленных растворов по отношению к контрольной пробе. Фотометрирование проводят при длине волны 434 нм (синий светофильтр) в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм. Проба должна быть перенесена в кювету осторожно, во избежание образования воздушных пузырьков.

* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 51652—2000.

По полученным результатам строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрации сульфат-ионов в образцовых растворах, по оси ординат — соответствующие им значения оптической плотности.

Для каждой концентрации образцового раствора измеряют оптическую плотность трех параллельных проб и берут среднее арифметическое значение полученных результатов.

3.2.3.2. При определении в целлюлозе, бумаге и картоне массовой доли сульфат-ионов в пределах от 0,020 до 0,080 % из стандартного раствора 3 готовят серию из восьми образцовых растворов с массовой концентрацией сульфат-ионов от 0,010 до 0,040 мг/см³. Для этого в мерные колбы вместимостью по 100 см³ помещают от 30 до 100 см³ стандартного раствора 3.

Дальше испытания проводят согласно п. 3.2.3.1.

3.2.3.3. Градуировочные графики проверяют один раз в три месяца, а также при замене реактивов и прибора.

Работа по построению градуировочного графика должна проводиться только со свежеприготовленными образцовыми растворами.

3.2.3.4. Влажность испытуемой целлюлозы определяют по ГОСТ 16932, бумаги и картона — по ГОСТ 13525. 19.

3.2.3.5. При определении массовой доли сульфат-ионов в количестве менее 0,001 % применяют воду с удельной электрической проводимостью не более 5 мкСм/см.

3.3. Проведение испытания

3.3.1. Из подготовленной воздушно-сухой целлюлозы, бумаги или картона берут навеску массой 5 г, взвешенную с погрешностью не более 0,01 г.

Навеску помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, заливают 100 см³ дистиллированной воды, закрывают пробкой с воздушным холодильником и кипятят на электрической плитке или песочной бане в течение 15 мин, считая с момента вскипания пробы, затем охлаждают под струей холодной воды и фильтруют через бумажный фильтр, дважды промытый горячей водой и один раз — вытяжкой.

При испытании продукции с повышенной впитываемостью допускается увеличение навески при сохранении гидромодуля 1 : 20. Подготавливают две параллельные вытяжки, 20 см³ отфильтрованной вытяжки помещают в коническую колбу вместимостью 50 см³ и далее готовят к фотометрированию и определяют оптическую плотность пробы по п. 3.2.3.1.

3.3.2. Для определения контрольной пробы в коническую колбу вместимостью 50 см³ наливают 20 см³ вытяжки, добавляют 5 см³ дистиллированной воды и подкисляют 10 каплями уксусной кислоты. По полученной величине оптической плотности, пользуясь градуировочным графиком, находят массовую концентрацию сульфат-ионов в кубических сантиметрах испытуемой пробы.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю сульфат-ионов X в процентах к абсолютно-сухой целлюлозе, бумаге или картону вычисляют по формуле

$$X = \frac{a \cdot 10 \cdot V}{m \cdot (100 - W)},$$

где a — массовая концентрация сульфат-ионов, определенная по градуировочному графику, мг/см³;

m — масса воздушно-сухой навески целлюлозы, бумаги или картона, г;

W — влажность навески, %;

V — объем водной вытяжки, см³.

За окончательный результат испытания принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должны превышать величин, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля сульфат-ионов, %	Округление величины, %	Допускаемое расхождение между параллельными определениями, %
До 0,002	0,0002	0,0004
От 0,002 до 0,009	0,0005	0,0006
Св. 0,009	0,001	0,002

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством лесной промышленности СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

Э. М. Генова, канд. техн. наук, Ц. Б. Виландерг

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 23.06.89 № 1911

3. Срок первой проверки — 1998 г.
Периодичность проверки — 10 лет

4. Стандарт полностью соответствует МЭК 554—2—83

5. ВЗАМЕН ГОСТ 20422—79

6. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 61—75	3.1
ГОСТ 1277—75	2.1.1; 2.2.1
ГОСТ 1770—74	2.1.1; 2.2.1; 3.1
ГОСТ 2768—84	2.2.1
ГОСТ 3118—77	3.1
ГОСТ 4108—72	3.1
ГОСТ 4145—74	3.1
ГОСТ 4168—79	2.2.1
ГОСТ 4233—77	2.1.1; 2.2.1
ГОСТ 4461—77	3.1
ГОСТ 5962—67	3.1
ГОСТ 6259—75	2.1.1; 3.1
ГОСТ 6709—72	1.1
ГОСТ 7004—93	1.1
ГОСТ 8047—2001	3.1
ГОСТ 10164—75	2.1.2.4; 2.2.2; 3.2.3.4
ГОСТ 13525.19—91	2.1.1; 2.2.1; 2.2.2; 3.1
ГОСТ 14919—83	2.1.2.4; 3.2.3.4
ГОСТ 16932—93	3.1
ГОСТ 18300—87	3.2.1
ГОСТ 19318—73	2.1.1; 2.2.1; 3.1
ГОСТ 24104—88	2.1.1; 2.2.1; 3.1
ГОСТ 25336—82	2.1.1
ГОСТ 28498—90	2.1.1; 3.1
ТУ 6—09—1678—77	2.2.1
ТУ 25—11.834—80	2.2.1; 3.1
ТУ 25.05.11—044—84	2.2.1
ТУ 25.05.21.81—77	2.2.1
ТУ 25.05.1910—80	

7. Ограничение срока действия снято по протоколу № 7—95 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11—95)

8. ПЕРЕИЗДАНИЕ. Июль 2007 г.