

造纸工业化学分析

张陈 永 惠驊 編 著

輕工业出版社

造纸工业化学分析

张永惠 陳 驊 編著

*

輕工业出版社出版

(北京市廣安門內白廣路)

北京市書刊出版業營業許可證出字第099号

輕工业出版社印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行

各地新华书店經銷

*

787×1092毫米 1/32 • 6 $\frac{16}{32}$ 印張• 140,000字

1961年1月第1版

1961年1月 北京第1次印刷

印數:1—6,300 定價:(10)0.92元

統一書号: 15042·1149

造紙工業化学分析

张陈 永 惠驊 編著

輕工業出版社

1961年·北京

目 录

序 言	6
第一章 通 論	7
(一) 造紙原料，紙漿及造紙工业中所用原材料等化学分析的意义	7
(二) 試驗工作中一般注意事項	8
1. 对蒸餾水及 試剂純 度的 要求	8
2. 試驗室中安全及 預防措施	9
3. 化学試驗室中意外伤害急救法	10
4. 洗液的配制及玻璃仪器的洗滌	10
(三) 几种常用分析仪器使用时注意事項	11
1. 分析天平	11
2. 加热設備	12
3. 过滤用設備	13
4. 鉑器皿	14
5. 容量分析仪器	16
(四) 重量分析一般操作	18
1. 試样的 称取	18
2. 抽 提	18
3. 沉 淀	18
4. 过滤和洗滌	19
5. 烘干、灼烧和恆重	20
(五) 容量分析一般操作	20
1. 滴定时注意事項	20

2. 标准溶液浓度表示法	22
3. 标准溶液的配制	24
(六) 比色分析一般操作	25
1. 比色分析的理论根据	25
2. 几种影响准确度的因素	25
3. 几种常用比色计	26
4. 滤光片的选择	30
第二章 造纸原料的分析	31
(一) 试样的采取	31
1. 木材原料	32
2. 非木材原料	33
(二) 分析项目	33
1. 水份	33
2. 灰份	34
3. 冷热水抽出物	35
4. 1%NaOH抽出物	37
5. 脂肪、蜡及树脂	39
6. 纤维素	40
7. 木质素	44
8. 多缩戊糖	51
9. 果胶	58
第三章 化学浆的分析	62
(一) 试样的采取	62
(二) 分析项目	63
1. 水份	63
2. 灰份	63
3. 灰份中的二氧化硅	64

4. 含鉄量	65
5. 含銅量	66
6. 樹 脂	68
7. 有害樹脂	69
8. α -纖維素	72
9. 多縮戊糖	77
10. 木质素	77
11. 銅 价	85
12. 粘 度	87
13. 水溶性氯化物及硫酸盐离子	94
第四章 紙及紙板的分析	101
(一) 試样的采取	101
(二) 分析項目	105
1. 水 份	105
2. 灰 份	106
3. 酸鹼度及pH值	106
4. 可溶性氯化物及硫酸盐离子	108
5. 含鉄量及含銅量	108
6. 含鉛量及含砷量	108
7. 松香胶	112
8. 淀粉胶	114
第五章 輔助材料的分析	117
(一) 碳酸鈉	117
(二) 苛性鈉	121
(三) 硫化鈉	123
(四) 硫化鉄	126
(五) 石灰石、白云石、苦土	129

(六) 生石灰	134
(七) 芒 硝	135
(八) 漂白粉	137
(九) 松 香	138
(十) 松香胶料	140
(十一) 松香胶料乳液	143
(十二) 硫酸铝	144
(十三) 水	148
第六章 蒸煮液及废液的分析	167
(一) 碱蒸煮液	167
(二) 硫酸盐蒸煮液	168
(三) 亚硫酸盐蒸煮液	172
(四) 黑 液	175
(五) 亚硫酸盐废液	184
附 录	197
(一) 几种常用标准溶液的配制法	197
(二) 几种常用指示剂的配制法	201
(三) 我国造纸原料化学成份分析表	203
参考文献	207

序 言

随着整个造纸工业的飞跃发展，作为鑑定造纸原材料和产品质量，以及控制生产过程所必需的化学分析方法，也在不断发展着。1958年轻工业部科学研究设计院造纸所曾参考国内外有关文献，同时还根据分析中所得出的一些适宜方法，编写了造纸原料及化学浆标准分析方法草案，供全国各有关造纸研究机构及工厂采用，对统一我国造纸分析方法、更好地鑑定原料和产品质量起了一定作用。本书即系根据这一方法加以解释和说明道理，并扼要地叙述了分析的意义。此外，还补充了一些材料，以供造纸工作者的参考。

造纸工业检验分析本来包括着化学、物理、显微等方面，为了系统阐述，本书着重地先编写化学分析部分，其余部分将留待日后行补充。

全书共分六章：第一章扼要地介绍造纸分析的意义及在操作手续方面应注意的问题；第二章为造纸原料的分析；第三章为化学浆的分析；第四章为纸及纸板的分析；第五章为辅助材料的分析；第六章为蒸煮液及废液的分析。对于各该方法基本原理，操作手续及应注意事项都详加阐述，以便读者能更好地掌握。书末并附录有常用的标准溶液及指示剂的配制法，以及我国一些造纸原料化学成份分析表。

由于时间仓促，编者水平所限，错误与缺点在所难免，希望读者提出宝贵意见，予以指正，以便将来能加以修改。

张永惠 陈 驊

于北京轻工业部科学研究设计院造纸所

1960年3月31日

第一章 通 論

(一) 造紙原料，紙漿及造紙工业中所用原

材料等化学分析的意义

造紙原料的合理利用，首先是根据它的化学組成来决定的。例如已知某种原料纖維素含量是多少，就可以測知它在制漿时的收获率；木质素含量多寡，就可以估計蒸煮时所需的化学药品用量；半纖維素的类别与含量高低，可以影响到制漿时化学药品用量与成紙的白度和透明性；松香油脂及蜡含量高低，就可以判定制漿应采用何种方法；灰份含量高低，可以知道它对紙的絕緣性及人造絲漿的过滤性影响如何。

各种紙漿的硬度以及其它化学成份，因成紙的性质要求，在工艺过程中必須加以严格控制，才能达到每种紙的质量指标。此外在造紙工业中所用的化学原材料，如燒碱、硫铁矿、漂白粉等都必須加以严格检查和分析，才能确定它的使用价值。

水的分析，也是十分重要的。大家都知道，有好水就能做好酒，这句话同样适用于造紙工业。特別是一些高級漿和高級紙如人造絲漿、高級絕緣漿、電纜紙、电容器紙等，对水质要求特別高。如果水的质量达不到要求标准，任何工艺上的改进，都难于制成合格品。

碱法及硫酸盐法黑液中含有可回收的碱等。亚硫酸盐法废液中含有各种可利用的糖及木质素磺酸盐等，如何更合理

地加以綜合利用，制成适宜的副产品，使废物变成有用物资，增加人民财富。这些，必須首先对其組成分群加分析。

綜上所述，可以看出化学分析是造纸工业生产过程中一项极重要的工作，对于控制生产过程，决定成品质量起着重要的作用。

(二) 試驗工作中一般注意事項

1. 对蒸餾水及試剂純度的要求 天然水及粗质药剂中均含有一定量的不純物。其种类及量的多寡均无一定，不能用于分析，否則会对測定結果的准确度影响很大。因此，一般分析上的用水必須是蒸餾水。特別精密的分析，如配制标准比色溶液或标准緩冲液时，用普通蒸餾水，还嫌其純度不够，必須重新蒸餾。即于每升水中先加入約50毫升碱性过錳酸鉀溶液(每升溶液中含有8克过錳酸鉀及300克氫氧化鉀)，然后在硬质玻璃制蒸餾器中，加热蒸餾。此时水中所含有的有机物，就会成为不挥发或不凝結的气体，而不致将重蒸餾水染污。用此法制成的重蒸餾水导电系数約在 10^{-6} 姆欧以下，不含有氯化物。一般分析用蒸餾水要求規格如表 1：

表 1

雜 質 名 称	最高容許量 (毫克/升)
Cl ⁻	无
NH ₃	0.03
CO ₂	2.0
固形物	4.0
导电度	1.0×10^{-6} 姆欧

分析用試剂，按其純度大致可分为保証試剂、分析純及化学純三种。其中以保証試剂質最純，每瓶瓶签上都附有杂

质最高含量表，特殊精密的分析，应采用此种试剂。但一般分析，用分析纯或化学纯即可符合要求。粗质试剂，虽进行空白试验亦不宜采用。

为了确保试剂纯度，在使用时必须注意下列事项：

(1) 分析方法中未指明药剂用量，使用时应尽可能取用少量。已取出的试剂或溶液，如未用完，不能放回原容器中。

(2) 试剂在开封前，应先将瓶上的封蜡或灰尘除净，以免混入瓶中。使用完毕后，应严密封闭放回原处。

(3) 对一些易自空气中吸收 CO_2 （如氢氧化钠，氢氧化铵等），或易于自行氧化（如碘化物，亚铁盐类等）及自行分解（如过硫酸铵等）的试剂，更应严密封闭，注意保存，防止变质。

(4) 易见光分解的试剂如固体硝酸银及其溶液等，应贮于棕色试剂瓶中，防止见光。

2. 试验室中安全及预防措施 在化学试验室工作时，必须注意安全操作，否则有可能造成中毒、烧伤、燃烧或爆炸等意外事故。下面介绍一些经常要注意的安全操作：

(1) 一切具有毒性，或能发出恶臭的试验，均应在通风橱中进行。

(2) 在使用挥发性及易燃性试剂作试验时，应在离火较远的地方进行。利用有机溶剂作抽提试验时，应在水浴上进行，不得使用直接火或开口电炉。

(3) 在扑灭已燃着的苯、乙醚或乙醇时，应用沙盖住。

(4) 倾出试剂或溶液时，切勿在容器上俯视，以免飞溅在脸上或衣服上。

(5) 試管加热时，不要使管口向着自己或別人，也不要俯視正在加热的物体。

(6) 不要直接俯在容器上嗅吸放出的气体，应在距离較远处，慢慢地搖动手掌，将气体引向鼻孔。

(7) 稀释浓的强酸，特别是硫酸，应将浓酸慢慢注入水中，并随加随攪和，切勿将水加入酸中，以免濺出或爆炸。

(8) 用吸滤法过滤时，应使用厚壁吸滤瓶，不得使用普通錐形瓶。

3. 化学試驗室中意外伤害急救法 遇有意外伤害时，可按下列办法进行急救。

(1) 受碱液腐伤，应立即用大量水冲洗，再用醋酸溶液(20克/升)冲洗，必要时加以包紮。

(2) 受酸液腐伤，应立即用大量水洗，再用碳酸氢鈉飽和溶液冲洗或用稀氢氧化铵潤湿后，再用水洗。

(3) 受烫伤或烙伤时，应用浓过錳酸钾溶液将伤口略加潤湿，使皮肤变为棕色。或用苏打溶液洗濯，抹上烫伤药，必要时加以包紮。

(4) 普通毒质及其解毒剂——毒质为氨时，可吸入水蒸气或1%醋酸及小冰块。如为溴蒸气、氯、氯化氢，可吸入少量乙醇与乙醚混合的蒸气。吸入少量氨也有效。

4. 洗液的配制及玻璃仪器的洗滌 玻璃仪器于使用完毕后，应立即洗淨。洗滌时先用自来水洗，在仪器內装满水，用适当大小的刷子擦去不溶于水的物质，然后冲洗数次。将水傾出，再用湿的毛刷擦洗的方法是不正确的，因为这样洗，垢物仍会粘附在內壁上。

洗淨的玻璃仪器，可以完全被水沾湿，在表面上留下一

层均匀的水的薄膜。如洗完后，仍能看到一些小水珠附在器的内壁上，即表示仪器上沾有油脂或其它垢物。为此就必须用皂、去污粉或洗液来处理。

洗液的配制，通常系用粗质重铬酸钾10克，溶于20毫升热水中，冷后，徐徐加入175毫升工业用浓硫酸，貯于具有磨口玻塞试剂瓶中备用。用时应先将玻璃仪器用水冲洗数次，瀝干后，傾入少許洗液加以轉动，使洗液均匀布于器的内壁。放置片刻后，多余的洗液仍傾回盛瓶中，然后用自来水冲洗数次。洗液中应严密注意防止摻入还原剂或有机溶剂。

如附在器壁上的污物是不溶于水的无机物，特别是氧化剂，可用少量粗盐酸洗滌。已洗淨的玻璃仪器，应用蒸馏水漂洗3~4次，擦干外部备用。

(三) 几种常用分析仪器使用时注意事项

1. 分析天平 在定量分析試驗室中，分析天平是不可缺少的基本精密仪器之一，因此必須仔細維護和合理使用，以免降低其应有的准确度和灵敏度。使用天平必須注意下列規則：

(1) 天平应放在适宜地点，最好与試驗室分开，以免受烟雾侵蝕。天平室应选择窗向北的房屋，以免阳光直射。室内溫度不应变化太大，应避免冷或热的强空气流和尘土。天平应置于坚固的桌上，并应远离暖气管或窗。

(2) 称量前应注意天平是否放平，继用小駝毛刷刷淨两盘及砝碼，并用干淨綢布拭淨天平的底板。称时，先关天平門，輕輕放下升降枢，任梁摆动。如摆动幅度过小或过大，可将梁托起再放下。試驗数次，即可获得适当的摆动幅

度。有时天平不摆动，可开启边門，招手生风，使其摆动，决不可用手或镊子触盘。如指针倒向一边，就立即将梁慢慢托起，系统地更换砝碼（由大到小），最后用游碼使达平衡。将梁托起，記錄所用砝碼及总重量。記錄时应先根据砝碼盒中空的位置求出，再将砝碼依次取下放回盒中原位，重新校对一遍所記錄的数字。最后将物体取出，关好天平門。

（3）⁴無論取或放物体（或砝碼）均应先将梁托起，以免天平刀口遭到磨損。

（4）称重物质置左盘，砝碼置右盘。称重物不得逕放在盘上称重，应盛在称重瓶或表玻璃等容器上称重。較重的物体，应尽可能放在盘的中央，以免天平盘摆动。

（5）称重物应与天平溫度相等，絕不可把溫的（尤其是热的）或冷的物体放在盘上。因热的物体放在天平盘上，会造成一股上升的气流，使称量不准确。此外，热的空气可使梁的一臂受热，改变它的长度。至于冷的物体，則会在表面結上露，造成称量不准确。

（6）分析天平的安全系数很小，少許超重，就会使天平損坏。因此必須注意天平說明书的最大載重量，不能称过重物品。

（7）砝碼只能用前部鑲有骨或塑料的镊子取用，不能用手接触砝碼，以免或多或少把皮肤上的湿气、油脂和污物帶到砝碼上，而增加其重量。此外，砝碼盒只能在取出砝碼放到盘上或放回砝碼时，才可开启。

（8）一項分析或一組互相有关的分析，应使用同一架天平和同一套砝碼。

2. 加热設備 實驗室中經常用的加热設備有烘箱、水浴、高溫炉等。茲将各該仪器使用規則簡述于下：

(1) 烘箱是用来烘干湿物的，决不能用来蒸发溶液。否则，箱内被水蒸气饱和，就不能再继续蒸发。烘干时能放出酸性蒸气的物体，不能放在烘箱内加热。否则烘箱中金属部份将受到侵蚀。放在烘箱内烘干的物体，一定要放在表玻璃上，不宜直接放在隔层板。使用方便的烘箱，是用电加热并附有温度调节器和鼓风装置的。这种烘箱一般能加热到 180°C ，但在造纸分析中，经常用的烘干温度为 $100\sim 105^{\circ}\text{C}$ 。此外，还有利用红外线加热的烘箱。开启烘箱门时，内部温度降低很快，因此要避免开门时间过长。在恒重阶段中，非达规定时间不得开启。

(2) 高温炉一般是用镍铬丝绕成的。镍铬丝在短时间內虽能烧到一千度以上，但时间稍久就会烧断，因此一般灼烧不应超过一千度。在使用高温炉前，应先用干布擦干净炉腔壁，以防在灼烧过程中，有垢物堕入坩埚中。熔融操作不能在高温炉中进行。测定黑液灰份时，一定要预先蒸干，并在较低温度下灼烧至碳化，再放入高温炉中灼烧成灰。

(3) 水浴——一般常用的为四孔或六孔，并用电加热的。主要是用以抽提或蒸发溶液和静置沉淀。使用时应注意经常加水，防止干涸而烧坏。

3. 过滤用设备 在造纸分析中经常用的过滤设备有玻璃滤器和长颈漏斗。

(1) 玻璃滤器——用硬质玻璃制成。底部为一垂熔玻璃片。此片系用玻璃粉在高温炉中烧结而成。孔径大小，主要与所用的玻璃粉原料的细度有关。这种滤器一般按孔径大小分为四级，如表2。

这种滤器虽不耐高温，但如仔细逐渐加热，可烧至 500°C 不会碎裂。过滤时应借助于吸滤瓶，用水泵或真空泵吸滤。

表 2

号	碼	孔径大小 (微米)
1		100~120
2		40~50
3		20~30
4		5~10

吸滤瓶上有玻璃連接管，該管上部用一长约 5 厘米，相当于自行車內胎的橡皮管套住滤器而塞入其中。

玻璃滤器对酸的抗蝕性很强，約等于磁质。但对碱性的抗蝕力較弱，因此不宜用它过滤浓碱液。

(2) 长頸漏斗——漏斗的錐形体应作 60° 角，柄长应为15~20厘米。內径要窄些。过滤时，柄內应充滿液体，成一連續液体柱，否則过滤速度将减慢。滤紙应紧貼在漏斗上，特別注意三层和单层滤紙交界处。如果折叠成的錐形滤紙(特别是上部)与漏斗貼得不很紧，应調整滤紙的第二折叠处(放大或縮小錐形体的角度)。俟两者紧貼后，取出滤紙錐，撕去最靠外的一角(在三层和单层交界处)，放回漏斗中，用手指捺住，加水潤湿。再用手指將滤紙錐四周压紧，貼在漏斗上，以防过滤时有气体进入。滤紙錐应全部在漏斗內，不能伸出漏斗外。沉淀移入滤紙錐內，至多到該錐形物高度的四分之三处，再高洗滌就不方便了。

4. 鉑器皿 鉑是貴金屬，熔点很高(1770°C)，既能耐氟氫酸，也能耐碳酸鈉熔融。因此，分析上常用以制成坩堝或蒸发皿等。純鉑性軟，一般分析用的鉑器皿都是加有0.3~0.5%鉍或5%鎢，使其变硬些。鉑很嬌嫩，必須按下列規則謹慎使用，以免損坏。

(1) 鉑在热时，易与其它金属形成合金而損坏，因此

在加热时必须用鑲有鉑尖的坩堝鉗夾取。灼燒時應置于泥三角、石英三角或鉑絲三角上。

(2) 凡能与鉑起作用的物质，都不可放在鉑器皿內。这些物质是：

① 热碳 如有烟火焰或发光火焰（煤气燃烧不完全）中有游离碳，能使鉑变脆。同理，还原焰也不能和鉑接触。滤紙应在低温灰化后才能灼燒。

② 易还原为金属或非金属的化合物，以及这些金属及其盐类如銀、汞、鉛、鉍、銻、錫等的盐类；硫化物或硫酸盐与还原剂；磷和砷的化合物。这些化合物遇到滤紙的碳或火焰中的还原气体进入坩堝内部，都能还原而損害鉑器皿。

③ 固体碱金属氧化物和氢氧化物，碱金属的硝酸盐等都能强烈侵蚀鉑，因而不能放在鉑器皿內加热。只有碳酸鈉、碳酸鉀熔融可以用鉑器皿。

④ 卤素溶液，能形成卤素的混合物（如盐酸和氧化剂；王水；溴化物和溴酸盐等）。盐酸溶液中的三氯化鉄都能侵蚀鉑。

(3) 凡性质不明的物质都不可在鉑器皿內处理和加热。

(4) 鉑器皿应保持清洁和光亮。避免鉑表面的重結晶（灰色）。如发现有上述现象，应用潤湿的細海砂或滑石粉磨去。否則任其蔓延到内部，会导致鉑器皿开裂。

鉑器皿上有斑点，应先用稀盐酸（或硝酸，但决不可并用）浸煮。如去不掉，可冲洗干淨，用焦性硫酸鉀于低温（約 300°C ）熔融5~10分钟，趁热将熔融物傾于石板或金属板上，再放在稀盐酸中浸漬以除去熔融物。如斑点未去尽，可重复用焦性硫酸鉀熔融。如无作用，則改用碳酸鈉熔