

# HX

## 中国化学纤维工业协会标准

HX/T 51014-2016

---

### 纤维用褐藻酸钠

Sodium alginate for fiber

2016-01-11 发布

2016-03-01 实施

---

中国化学纤维工业协会 发布

## 前 言

本标准由中国化学纤维工业协会提出；

本标准由上海市纺织工业技术监督所归口；

本标准起草单位：青岛康通海洋纤维有限公司、山东洁晶集团股份有限公司、青岛大学、厦门百美特纤维科技有限公司、中国化学纤维工业协会

本标准主要起草人：夏延致、全凤玉、王斌、刘松林、李德利、王兵兵、刘澄胜、张立传、李增俊



# 纤维用褐藻酸钠

## 1 范围

本标准规定了纤维用褐藻酸钠的术语定义、技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存。

本标准适用于从海带、马尾藻、巨藻、泡叶藻等藻类植物中提取的，用于生产纤维的褐藻酸钠。

## 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，仅所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 1976 食品添加剂 褐藻酸钠

GB/T 17749 白度的表示方法

YY/T 0606.8 组织工程医疗产品 第8部分：褐藻酸钠

《中华人民共和国药典》

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1.

**水不溶物 insoluble residue**

指包含于褐藻酸钠中不溶于纯化水的杂质，例如：泥沙、海藻酸、海藻表皮残渣等。

### 3.2.

**钙离子等凝胶性金属离子含量 content of calcium ions and other gelions**

指褐藻酸钠中钙离子等凝胶性金属离子质量占总质量的百分比。

### 3.3.

**褐藻酸钠结构组成 structure composition of sodium alginate**

褐藻酸钠( $C_6H_7O_6Na$ )<sub>n</sub>主要由海藻酸的钠盐组成，由 $\alpha$ -L-甘露糖醛酸(M单元)与 $\beta$ -D-古罗糖醛酸(G单元)依靠 $\beta$ -1,4-糖苷键连接并由不同比例的GM、MM和GG片段组成的共聚物。

## 4 外观

为白色至浅黄色或浅黄褐色粉状或粒状。溶于水形成粘性胶状溶液，不溶于乙醇。

## 5 技术要求

### 5.1 产品分等

纤维用褐藻酸钠产品分为一等品和合格品两个等级。

### 5.2 性能项目和指标值

见表1。

表1 纤维用褐藻酸钠性能项目和指标值

序号	项目	一等品	合格品
1	粘度/(mPa·s)	$M_1^a$ (1±20%)	$M_1^a$ (1±25%)
2	水不溶物/% ≤	0.15	0.40
3	钙离子等凝胶性金属离子含量/% ≤	0.20	0.50
4	白度/% ≥	70	60
5	结构组成 G/M	0.3~1.6	
6	水分/% ≤	15.0	
7	灰分/%	18.0~27.0	
8	pH 值	6.0~8.0	
9	以铅(Pb)计重金属总含量/(mg/kg) ≤	40	
10	砷(As)/(mg/kg) <	医用	1.5
		其他	2
11	分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) ≤	2.0	2.5

<sup>a</sup> $M_1$ , 范围 300~400, 也可根据供需双方协商确定。

### 5.3 外观项目和指标值

由供需双方协商。

## 6 试验方法

### 6.1 粘度

按照GB 1976附录A规定的测试方法执行, 褐藻酸钠固含量应为1%。

### 6.2 水不溶物

按照GB 1976附录E规定的测试方法执行。

### 6.3 钙离子等凝胶性金属离子含量

按照附录A规定的测试方法执行。

### 6.4 结构组成

按照附录B规定的测试方法执行。

## 6.5. 白度

按照附录C规定的测试方法执行。

## 6.6. 水分

按照GB 1976中附录C规定的测试方法执行。

## 6.7. 灰分

按照《中华人民共和国药典》（2015版）第四部中通则2302规定的方法执行。

## 6.8. 铅

按照附录D规定的测试方法执行。其中原子吸收分光光度法按照《中华人民共和国药典》（2015版）第三部中通则0406规定的方法执行。

## 6.9. 砷

按照附录E规定的测试方法执行。其中火焰光度法按照《中华人民共和国药典》（2015版）第三部中通则0407规定的方法执行。

## 6.10. 分子量分布

按照YY/T 0606.8中附录B规定的测试方法执行。

# 7 检验规则

## 7.1. 采样

### 7.1.1. 组批规定

连续生产的质量均一的产品为一批。

### 7.1.2. 取样规定

a) 每批的上、中、下三层不同位置抽取，批量不超过 2.5t 时，采样为 7 单元（或点）；批量为 2.5t~80t 时，采样为 $\sqrt{\text{批量}(t)*20}$ 个单元（或点），计算到整数；批量大于 80t 时，采样为 40 个单元（或点）。

b) 取样时每袋用采样工具抽取的量不少于200g，沿堆积立面以X型或W型对各袋抽取；产品未堆垛时应在各部位随机抽取。

### 7.1.3. 样品制备及储存

a) 由各袋取出的样品应充分混匀后，按四分法将样品缩分至样品量至少500g。

b) 将样品封存于磨口瓶或塑料袋中，封好标签，并应填写取样单。

c) 取样单内容包括：样品名称、抽样时间、地点、产品批号、抽样数量、抽样基数（或批量）、抽样人签字，必要时注明抽样地点的环境条件及仓储情况等内容。

## 7.2. 检验分类

产品检验分为出厂检验与型式检验。

### 7.2.1. 出厂检验。

每批产品必须进行出厂检验。表 1 中 1~4 项、6~10 项为出厂检验项目。

### 7.2.2. 型式检验

型式检验的项目为本标准中规定的全部项目。有下列情况之一时，应进行型式检验：

- a) 新产品投产时；
- b) 长期停产，恢复生产时；
- c) 原料变化或改变主要生产工艺，可能影响产品质量时；
- d) 国家质量监督机构提出进行型式检验要求时；
- e) 出厂检验与上次型式检验有较大差异时；
- f) 正常生产时，每6个月至少进行一次周期性检验。

## 7.3. 判定规则

各性能项目的测定值或计算值与表 1 所规定的性能项目指标的极限数值比较，评定每项等级。最终以检验批中性能项目中最低项的等级定位该产品的等级。

## 7.4. 复验规则

批产品到收货方时应及时检查批号、规格、件数与货单（或外包装标识）是否相符。如因运输、保管等原因影响品质时，应查明责任，由责任方负责。

收货方如对产品质量有异议时，可在货到一个月内向生产厂提请复验，也可与生产厂协商提请第三方复验，逾期不予受理。复验结果为最终结果。若该批产品已用去三分之一以上时，不得申请复验，如果由于褐藻酸钠质量影响后加工质量，并造成严重损失时，供需双方应分析原因，明确责任，协商处理。

### 7.4.1. 检验项目

检验项目同 7.2 规定。

### 7.4.2. 组批规定

连续生产的质量均一的产品为一批。

### 7.4.3. 采样规定

按照7.1.3规定执行。

#### 7.4.4. 复验结果评定

按照7.3评定，高于或等于原等级则判为符合，低于原等级则判为不符合。

### 8 标志、包装、运输、贮存

#### 8.1. 标志

包装上应有牢固、清晰的标志，标明生产厂名、产品名称、生产地址、商标、批号、生产日期、净重、产品标准代号等。

#### 8.2. 包装

8.2.1 包装应采用适宜的包装，确保褐藻酸钠产品的安全性和有效性。

8.2.2 每批产品应附产品合格证。

#### 8.3. 运输

运输工具应清洁、卫生、防雨，运输中应防止日晒、雨淋及受热、受潮，不得与有毒有害物质混放。

#### 8.4. 贮存

应存放在干净、干燥、防晒的库房中，要避免雨淋及日晒，防止受热、受潮，不得与有毒有害物质混放。



附录 A  
(规范性附录)  
褐藻酸钠中钙的测定

### A.1 原理

试样经溶解后，加入氢氧化钠使溶液 pH 大于 12，同时加入三乙醇胺做掩蔽剂，用钙红做指示剂，用标准 EDTA 液络合滴定以消耗的标准 EDTA 液的量计算钙的含量。

### A.2 试剂

A.2.1.水：符合 GB6682 的三级水。

A.2.2.氢氧化钠溶液 2mol/L：分析纯配制

A.2.3. 三乙醇胺溶液 10%：分析纯配制

A.2.4. EDTA 标准液 0.01mol/L

### A.3 测定步骤

取 1% 溶液 50ml 于 250ml 烧杯或锥形瓶中，再加 50ml 纯水，加入 2mol/L NaOH 溶液 5ml，搅拌均匀，再加入 10% 三乙醇胺溶液 1ml，0.1g 固体钙红指示剂，溶解后，在不断摇动下，用 50ml 滴定管，以 0.01mol/L 的 EDTA 溶液滴定至由酒石红色突变为亮蓝色，即为终点。

### A.4 结果计算

$$\text{含钙量 (\%)} = \frac{CV \times 0.04008}{m}$$

式中：

C---EDTA 标准液的摩尔浓度 (mol/L)；

V---滴定用 EDTA 标准液体积 (ml)；

m---样品质量 (g)；

0.04008---与 1.00ml EDTA 标准溶液[C<sub>(EDTA)</sub>=0.01mol/L]相当的以毫克表示的钙的质量。

### A.5 重复性

每个试样应取两个平行样进行测定，取其算术平均值为结果。

两个平行样测定结果相差不得超过 5%，否则重新测定。

附录 B  
(规范性附录)  
褐藻酸钠结构组成的固态  $^{13}\text{C}$  核磁测试方法

### B.1 范围

本检测方法适用于纤维级褐藻酸钠粉末。描述褐藻酸钠的参数，包括  $F_G$ （古罗糖醛酸含量）， $F_M$ （甘露糖醛酸含量）和  $G/M$  比值。

### B.2 仪器

$^{13}\text{C}$  魔角旋转核磁共振谱仪（ $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR）。

### B.3 测定步骤

取 1~2g 褐藻酸钠粉末，采用魔角旋转技术(Magic Angle Spinning MAS)进行测试，转速为 5000Hz，测试时间为 1h。

### B.4 结果计算

#### B.4.1 参考谱图

见图 B.1。

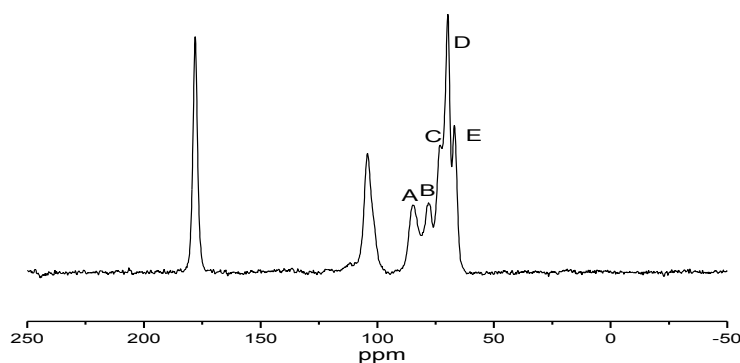


图 B.1

其中，化学位移在 90~60 之间的 5 个峰的积分强度与  $G/M$  比值有关，按位移从大到小将 5 个峰分别标记为 A、B、C、D、E，其中古罗糖醛酸产生吸收峰为 A、D、E，而甘露糖醛酸产生的吸收峰为峰 B 和 C。测试得到核磁共振曲线进行分峰拟合，分峰拟合后，计算 A、B、C、D、E 处对应独立峰的峰面积（此处峰面积用 A、B、C、D、E 表示）。相关公式如下：

$$G=A+D+E \dots \dots \dots (B.1)$$

$$M=B+C \dots \dots \dots (B.2)$$

$$F_G=G/(G+M) \dots \dots \dots (B.3)$$

$$F_M=M/(G+M) \dots \dots \dots (B.4)$$

$$G/M=F_G/F_M \dots \dots \dots (B.5)$$

$F_G$ ：古罗糖醛酸含量

$F_M$ ：甘露糖醛酸含量



附录 C  
(规范性附录)  
褐藻酸钠白度的测定

### C.1. 范围

本检测方法规定了褐藻酸钠白度的测定方法。

本检测方法适用于褐藻酸钠白度的测定。

### C.2. 原理

其光学原理是使用半导体光源发出的蓝色光线直接进入积分球，蓝色光线在积分球内壁漫反射后，照射在测试口的样品上，由样品表面反射的光谱经聚光镜、光栏、滤色片组后由硅光电池接收转换成电信号；另有一路硅光电池接收球体内的基底信号。两路电信号分别放大，并由单片机处理后，实现自动校零、工作白板校准、样品测试的系统功能，用户可非常简便地使用该仪器进行各种样品的白度测试。

### C.3. 仪器

WSB-II 白度计

### C.4. 样品

测试方法中测试样品粒度为 80 目。

### C.5. 测试步骤

C.5.1 每次使用前均需对工作板、测量口、试样座、黑筒等部位进行清洁处理。

C.5.2 开机预热：按下电源开关，仪器面板上显示“P”，预热 15-30 分钟。

C.5.3 安置好滤光器插件（1.2 分别插入 1.2 号光道孔到底）面板上“UV”和“R457”指示灯亮。

C.5.4 校零：放置好“黑筒”，按[校零]键，显示屏显示 00.0（第一个零为“校零”提示符），按[回车]键显示 00.0 校零完毕。

C.5.5 输入工作标准白板的标称值：按[标准]键，显示  $b \times \times . \times$ ，按数字键输入标称值，按[回车]键，显示  $b \times \times . \times$  值。

C.5.6 校准：取下黑筒，换上工作标准白板，按[校准]键，显示  $J \times \times . \times$ ，按[回车]键，显示屏显示  $J \times \times . \times$  值，校准完毕。

C.5.7 测试样品：按下滑筒，取出工作标准白板，将样品放在试样座上，按[工作键]，显示屏显示该试样的 R457 白度值。

C.5.8 关机：关断电源。

### C.6. 测试结果

每个试样取两个平行样进行测定，取其算术平均值为结果，两个平行样的绝对值不得超过 1.0，否则重新测定。

附录 D  
(规范性附录)  
褐藻酸钠中铅的测定

### D.1 范围

本检测方法规定了褐藻酸钠中铅的测定方法。

本检测方法适用于褐藻酸钠中铅的测定。

### D.2 原理

气态铅自由原子通过获取电磁辐射能跃迁到更高能态，外层电子跃迁到更高能级水平，并成为激发态原子。在波长 283.31nm 的辐射可以被吸收，因为基态原子只吸收特定的能量。被选择的谱线的辐射强度对应的吸收值与吸收体积中产生吸收的原子的数量，即样品中元素的浓度有关，这种关系就是样品铅的定量测定的基本原理。

### D.3 试剂和材料

D.3.1 硝酸 (HNO<sub>3</sub>): 优级纯。

D.3.2 双氧水 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%): 优级纯。

D.3.3 铅 (Pb): 标准溶液 1000mg/L。

D.3.4 氩气

### D.4 标准溶液配制

50ug/L 铅标准溶液配制:用移液枪从铅标准溶液(1000mg/L )中移取 0.1ml 标准溶液定容 100ml 容量瓶中，定容稀释后，移取 5ml 定容至 100ml 容量瓶中，混匀待用。

### D.5 样品处理

压力消解罐消解法:称取褐藻酸钠样品 0.50g~1.0g 精确至 (0.001g)，于消解罐内，加入 2ml~3ml 硝酸浸泡过夜。再加过氧化氢 (30%) 2 ml~4ml.(总量不超过罐体溶剂的三分之一)。盖好内罐，旋紧不锈钢外套。放入恒温干燥箱 120℃~140℃保持 3h~4h,在干燥箱内自然冷却至室温，用滴管将消化液吸入或过滤入 (视消化后试样的盐分而定) 50ml~100ml 的容量瓶中，用去离子水少量多次洗涤，洗液合并于容量瓶中并定容至刻度，混匀备用，同时作试剂空白。

### D.6 仪器

D.6.1 原子吸收光谱仪，PE900T

D.6.2 石墨炉原子化器

D.6.3 自动进样器

### D.7 测定

铅灯预热 45 分钟。编制好样品信息和标准信息后，按照设置的样品和标准位置放置样品和标准。调试仪器后检测。依次检测标准空白，标准溶液，样品空白，样品，仪器自动绘制标准曲线。根据检测出试样的含量计算出样品的含量。

#### D.8 结果计算

$$\text{样品铅含量} = \frac{m_1 \times \text{样品稀释倍数}}{m_2 \times 1000}$$

式中：

$m_1$ ---试样中铅含量（ $\mu\text{g/L}$ ）；

$m_2$ ---褐藻酸钠样品重量（ $\text{g}$ ）。

附录 E  
(规范性附录)  
褐藻酸钠中砷的测定

### E.1 范围

本检测方法规定了褐藻酸钠中砷的测定方法。  
本检测方法适用于褐藻酸钠中砷的测定。

### E.2 原理

褐藻酸钠样品经消解处理后，加入碘化钾和抗坏血酸后使五价砷还原为三价砷，再加入硼氢化钠使还原生成砷化氢，由氩气载入石英原子化器中分解为原子态砷，原子光谱分析系统进行定量测定。

### E.3 试剂和材料

- E.3.1 盐酸 (HCl): 优级纯。  
E.3.2 氢氧化钠 (NaOH): 优级纯。  
E.3.3 硼氢化钠 (NaBH<sub>4</sub>): 分析纯。  
E.3.4 碘化钾 (KI): 分析纯。  
E.3.5 抗坏血酸 (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>): 分析纯。  
E.3.6 砷 (As): 分析纯。

### E.4 试剂配制

- E.4.1 盐酸溶液 (1.5wt%): 在 1L 容量瓶中，预先加入约 200mL 的去离子水，用移液管移取 15mL 浓盐酸至容量瓶中，再加入去离子水定溶至 1L，混匀待用，现用现配。  
E.4.2 氢氧化钠溶液 (1wt%): 在烧杯中或称量纸上称取 5g NaOH，用去离子水溶解定溶至 500mL 容量瓶中，混匀待用。  
E.4.3 硼氢化钠溶液 (3wt%): 在烧杯中或称量纸上称取 15g NaBH<sub>4</sub> 用 500mL 1%NaOH 溶解，混匀待用。  
E.4.4 碘化钾和抗坏血酸混合溶液: 在烧杯中称取 5g 碘化钾和 5g 抗坏血酸，用 100mL 去离子水溶解混匀待用，现用现配。

### E.5 标准溶液配制

- E.5.1 砷标准储备溶液 (1mg/L): 配制砷溶液 1000mg/L，用移液枪准确移取 1000mg/L 砷浓标 0.1mL 于 100mL 容量瓶中，加入 10mL 浓盐酸和 10mL 5%碘化钾和抗坏血酸溶液混合溶液，在约 30~50℃ 的环境或温水浴中，反应半小时后，再用去离子水定溶至 100mL，此溶液砷浓度为 1mg/L (已还原)。  
E.5.2 砷标准使用溶液  
E.5.2.1 砷标准使用溶液 (1ug/L): 用移液枪准确移取 1mg/L 的砷标准溶液 0.1mL 于 100mL 容量瓶中，用 1.5%的盐酸定溶，混匀待用。  
E.5.2.2 砷标准使用溶液 (2ug/L): 用移液枪准确移取 1mg/L 的砷标准溶液 0.2mL 于 100mL 容量瓶中，用 1.5%的盐酸定溶，混匀待用。  
E.5.2.3 砷标准使用溶液 (5ug/L): 用移液枪准确移取 1mg/L 的砷标准溶液 0.5mL 于 100mL 容量瓶中，

用 1.5% 的盐酸定溶，混匀待用。

E.5.2.4 砷标准使用溶液（10ug/L）：用移液枪准确移取 1mg/L 的砷标准溶液 1mL 于 100mL 容量瓶中，用 1.5% 的盐酸定溶，混匀待用。

## E.6 样品处理

压力消解罐消解法：称取褐藻酸钠样品 0.50g~1.0g 精确至（0.001g），于消解罐内，加入 2ml~3ml 硝酸浸泡过夜。再加过氧化氢（30%）2ml~4ml（总量不超过罐体溶剂的三分之一）。盖好内罐，旋紧不锈钢外套。放入恒温干燥箱 120℃~140℃ 保持 3h~4h，在干燥箱内自然冷却至室温，用滴管将消化液吸入或过滤入（视消化后试样的盐分而定）50ml~100ml 的容量瓶中，用去离子水少量多次洗涤，洗液合并于容量瓶中并定容至刻度，混匀备用，同时作试剂空白。

## E.7 仪器

E.7.1 原子吸收光谱仪（PE900T）。

E.7.2 火焰系统。

E.7.3 氢化物发生器。

E.7.4 氩气（2.5~3.5bar），乙炔（1.0bar），空气（0.4bar）。

## E.8 测定

砷灯（无极放电灯）预热 1h。安装好氢化物发生器后，调节灵敏度，调节乙炔和空气混合比例，点火开始检测。依次检测标准空白，检测 1、2、5、10ug/L 砷标准溶液，仪器自动绘制标准曲线，检测试样空白、检测试样。根据仪器自动检测出的试样砷含量计算样品的砷含量。

## E.9 结果计算

$$\text{样品砷含量} = \frac{m_1 \times \text{样品稀释倍数}}{m_2 \times 1000}$$

式中：

$m_1$ ---试样中砷含量（ug/L）；

$m_2$ ---褐藻酸钠样品重量（g）。