

团 体 标 准

T/CNFIA XXX-202X

食品接触用纸和纸板及制品中可提取 有机氟含量的测定

Test method for extractable organic fluorine in paper, paperboard and paper products
intended to contact with food

(讨论稿)

××××-××-××发布

中国食品工业协会

××××-××-××实施

发 布

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。

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。

本文件由中国食品工业协会提出并归口。

本文件起草单位：xxx。

本文件主要起草人：xxx。

食品接触用纸和纸板及制品中可提取有机氟含量的测定

1 范围

本标准规定了食品接触用纸和纸板及制品中可提取有机氟含量测定的在线燃烧-离子色谱法。

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 4806.8-2016 食品安全国家标准 食品接触用纸和纸板材料及制品

GB 31604.59-2023 食品安全国家标准 食品接触材料及制品 化学分析方法验证通则

GB/T 34672-2017 化学试剂 离子色谱法测定通则

GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法

BS EN 14582-2016 Characterization of waste-Halogen and sulfur content oxygen combustion in closed systems and determination methods

EPA Draft Method 1621 Screening method for the determination of adsorbable organic fluorine (AOF) in aqueous matrices by combustion ion chromatography (CIC)

DIN 38409-59 Determination of adsorbable organically bound fluorine, chlorine, bromine and iodine (AOF, AOCl, AOBBr, AOI) using combustion and subsequent ion chromatographic measurement

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件：

3.1 可提取有机氟 extractable organic fluorine

材料及制品中可通过乙醇提取、被燃烧转化成氟化物并吸收溶解于水溶液，以有机化合物形式存在的氟总量。

4 方法原理

处理后的纸样经乙醇提取、氮吹浓缩后，浓缩液中含氟有机化合物在氩气环境中发生裂解，并在氧气环境中氧化，其燃烧产物通过吸收溶液后转化为卤素离子。通过高精度移液装置将一定体积吸收液注入到离子色谱系统，随着淋洗液流动，其中氟离子在色谱柱上的交换基团发生交换与洗脱，

根据氟离子的色谱柱保留特性实现分离，用电导检测器进行检测。以色谱峰的保留时间定性，采用标准曲线法以峰面积定量。

5 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，水为GB/T 6682规定的一级水。

5.1 试剂

- 5.1.1 高纯氧气、氩气：纯度99.999%。
- 5.1.2 碳酸氢钠（ NaHCO_3 ）。
- 5.1.3 无水碳酸钠（ Na_2CO_3 ）。
- 5.1.4 浓硫酸（ H_2SO_4 ）：优级纯。
- 5.1.5 过氧化氢溶液（ H_2O_2 ，30 wt.%）：优级纯。
- 5.1.6 氢氧化钠（ NaOH ）。
- 5.1.7 乙醇。
- 5.1.8 超纯水。

5.2 试剂配制

- 5.2.1 硫酸溶液（60 mmol/L）：在玻璃烧杯中加入适量水，移取1.7 mL浓硫酸，缓慢搅拌，全部转移至1000 mL容量瓶，加入超纯水定容至刻度，混匀。
- 5.2.2 过氧化氢溶液（100 mg/L）：取0.33 g过氧化氢（30 wt.%）溶液于1000 mL容量瓶内，加入超纯水定容至刻度，混匀。
- 5.2.3 碳酸盐淋洗液（ Na_2CO_3 ：7.5 mmol/L, NaOH ：0.75 mmol/L）：称量0.795 mg碳酸钠和0.30 g氢氧化钠，分别溶于适量水中，全部转入1000 mL容量瓶，加入超纯水定容至刻度，混匀后用水性滤膜过滤，备用。
- 5.2.4 氢氧化钠淋洗液（3 mmol/L）：称量0.12 g氢氧化钠，溶于适量水中，全部转移至1000 mL容量瓶，加入超纯水定容至刻度，混匀后用水性滤膜过滤，备用。
- 5.2.5 氢氧化钠淋洗液（40 mmol/L）：称量1.6 g氢氧化钠，溶于适量水中，全部转移至1000 mL容量瓶，加入超纯水定容至刻度，混匀后用水性滤膜过滤，备用。

注：以上试剂溶液供参考，具体可根据离子色谱系统条件要求进行溶液配制。

5.3 标准品

5.3.1 氟离子标准水溶液：1000 mg/L。

5.4 标准溶液配制

5.4.1 氟离子标准储备溶液（100 mg/L）：准确移取5 mL氟离子标准溶液于50 mL容量瓶，用水稀释定容至刻度，混匀。保存于2~8 °C环境下，一个月内有效。

5.4.2 氟离子标准工作溶液（10~5000 µg/L）：分别移取适量氟离子标准储备溶液于50 mL容量瓶，用水稀释定容至刻度，分段配制得到浓度为20 µg/L、50 µg/L、100 µg/L、200 µg/L、500 µg/L、1000 µg/L的系列氟离子工作溶液。保存于在2~8 °C避光环境下，7日内有效。

6 仪器和设备

6.1 电子分析天平：感量为 0.01 mg。

6.2 在线燃烧-离子色谱系统：由高温裂解炉、离子色谱仪、操作软件及所需附件等组成的分析系统。

6.3 氮吹浓缩仪。

6.4 超声清洗仪。

6.5 容量瓶：50 mL、100 mL、1000 mL。

6.6 聚丙烯离心管：50 mL、10 mL。

7 分析步骤

7.1 试样制备

将收集的纸样品剪成0.5 cm × 0.5 cm以下的碎片，混合均匀。预处理完成后用铝箔包裹或置于干净聚乙烯塑料袋中，保存于干燥环境中，备用。

称量0.5 g（精准至0.1 mg）纸样碎片于洁净离心管中，加入10 mL乙醇作为提取剂后密封，室温下超声提取60 min后取出，准确移取8 mL提取液转移至10 mL离心管，于40 °C氮气吹干后，准确移取1 mL乙醇至离心管内充分清洗，待测备用。

7.2 空白试验

不添加样品，其余处理程序按 7.1 操作步骤进行，空白试验结果应小于检出限。

7.3 仪器参考条件

根据仪器使用说明书提供的最佳条件优化燃烧炉和离子色谱条件，需满足完全燃烧、回收率在

80%-120%之间，且氟离子与乙酸等易干扰离子的分离度应大于 1.2。以下给出不同系统条件供参考。

7.3.1 参考条件1

燃烧炉参数：

- a) 燃烧炉燃烧温度：1050 °C。
- b) 后燃时间：180 s。
- c) 后冷却时间：300 s。
- d) 裂解气氩气流速：100 mL/min。
- e) 氧气流速：300 mL/min。
- f) 燃烧产物吸收液：100 mg/L H₂O₂ 溶液。
- g) 杂质捕获柱：Metrosep A Trap 1 - 100/4.0。
- h) 杂质捕获柱：Metrosep I Trap 1 - 100/4.0。
- i) 吸收液体积：5.6 mL。

离子色谱参数：

- j) 分离色谱柱：填料为具有季铵基团的聚苯乙烯/二乙烯苯共聚物的 Metrosep A Supp 16 色谱柱。
- k) 碳酸盐淋洗液：7.5 mmol/L Na₂CO₃ + 0.75 mmol/L NaOH 混合淋洗液。
- l) 抑制器再生液：60 mmol/L 硫酸。
- m) 淋洗液流速：0.8 mL/min。
- n) 检测器：抑制型电导检测器。
- o) 进样体积：200 μL。

7.3.2 参考条件2

燃烧炉参数：

- a) 燃烧炉燃烧温度：1050 °C。
- b) 裂解气氩气流速：100 mL/min。
- c) 氧气流速：300 mL/min。
- d) 燃烧产物吸收液：超纯水。

离子色谱参数：

- e) 分离色谱柱：填料为具有季铵基团的聚苯乙烯/二乙烯苯共聚物的 PAF-9 离子色谱柱。
- f) 氢氧根淋洗液：3 mmol/L NaOH 溶液、40 mmol/L NaOH 溶液。
- g) 梯度淋洗程序：0~4 min 采用 3 mmol/L NaOH 淋洗液，4-10 min 采用 40 mmol/L NaOH 淋

洗液。

- h) 淋洗液流速：1.0 mL/min。
- i) 检测器：抑制型电导检测器。
- j) 进样体积：200 μ L。

7.4 标准曲线绘制

按氟离子浓度由低到高顺序将标准工作溶液依次注入离子色谱仪进行分析，以峰面积为纵坐标，标准溶液中的对应氟离子浓度为横坐标，绘制标准曲线并计算回归方程。

7.5 试样测定

准确移取合适体积待测提取液至在线燃烧系统的样品舟，按照与绘制标准曲线相同的色谱条件和步骤注入离子色谱仪测定，并记录仪器峰面积响应。

8 分析结果的表述

纸样中可提取有机氟含量按式（1）计算：

$$C_{EOF} = \frac{C_x \times f \times V}{1000 \times 0.8 \times M} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

C_{EOF} —纸样中可提取有机氟含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

C_x —从标准曲线得出的被测溶液中氟离子浓度，单位为微克每升（ μ g/L）；

V —待测溶液定容体积，单位为毫升（mL）；

M —纸样称样量，单位为克（g）；

f —试液稀释因子；

0.8 —结果校正系数；

1000—单位换算系数。

结算结果至少保留2位有效数字，需扣除试剂空白测定值，并校正结果。

9 精密度

在重复性条件下获得的多次独立测定结果的相对标准偏差不超过15%。

10 其它

当提取液分析量为 200 μL 时,本标准对可提取有机氟的检出限为 0.20 mg/kg,定量限为 1.0 mg/kg。

附录 A
(资料性附录)

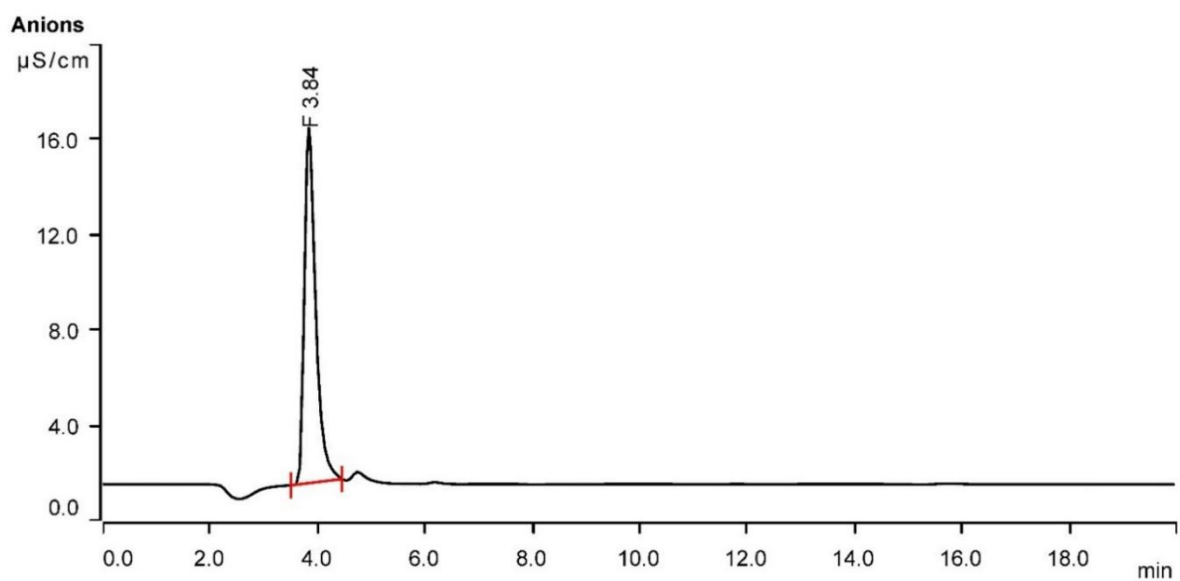


图 A.1: 1000 µg/L 氟离子标准溶液的色谱图 (参考条件 1, 保留时间: 3.84 min)

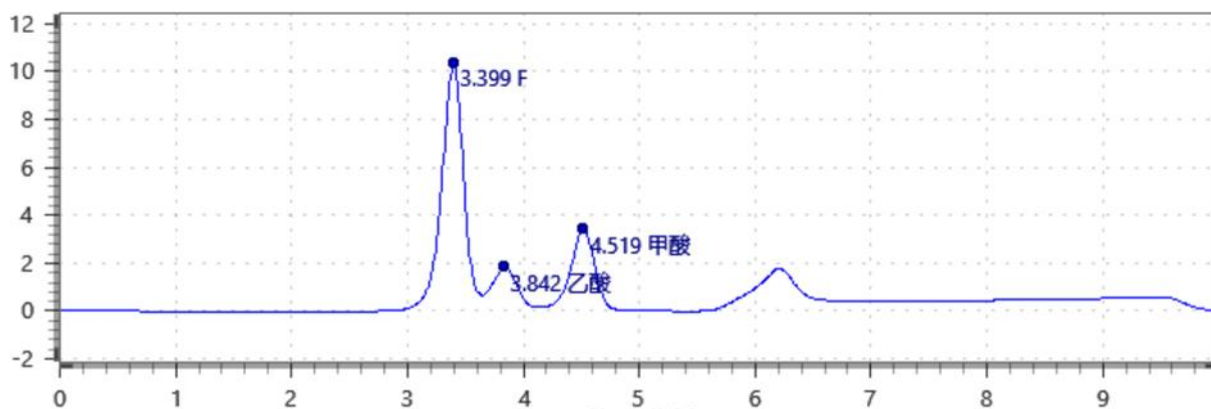


图 A.2: 1000 µg/L 氟离子标准溶液的色谱图 (参考条件 2, 保留时间: 3.40 min)