

团 体 标 准

T/CNFIA XXX-202X

食品接触用纸和纸板及制品中总有机 氟含量的测定

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

(讨论稿)

××××-××-××发布

××××-××-××实施

中国食品工业协会

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总有机氟含量的测定

1 范围

本标准规定了食品接触用纸和纸板材料及制品中无机氟含量的测定和总有机氟含量的计算方法。

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

T/CNFIA XXX-202X 食品接触用纸和纸板及制品中总氟含量的测定

ISO 10304-1: 2009 Water quality-Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件：

3.1 总氟 Total fluorine

材料及制品中可通过燃烧被转化成氟化物并吸收溶解于水溶液，以有机和无机化合物形式存在的氟总量（以氟计）。

3.2 无机氟 Inorganic fluorine

材料及制品中可被水溶液提取溶解，以无机化合物形式存在的氟总量（以氟计）。

3.3 有机氟 Organic fluorine

材料及制品中除无机氟外以有机化合物形式存在的氟总量（以氟计）。

4 原理

经处理后将纸样中的无机氟化合物提取到去离子中，用离子色谱法检测提取液，样液随着淋洗液流动，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。以色谱峰的相对保留时间定性，采用标准曲线法以峰面积定量，得到纸样中无机氟含量。纸样中的总氟含量等于无机氟含量和有机氟含量的总和，由此计算得出纸样中总有机氟的含量。

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 碳酸氢钠 (NaHCO_3)。
- 5.1.2 无水碳酸钠 (Na_2CO_3)。
- 5.1.3 氢氧化钠 (NaOH)。
- 5.1.4 浓硫酸 (H_2SO_4):优级纯。
- 5.1.5 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，缓慢搅拌混合，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 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。
- 5.2.3 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。
- 5.2.4 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 氟离子标准溶液: 1000 mg/L。

5.4 标准溶液配制

5.4.1 氟离子标准储备液（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 氟离子标准工作液（10~500 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10 µg/L、20 µg/L、50 µg/L、100 µg/L、200 µg/L、500 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 离子色谱仪。

6.3 超声清洗仪。

6.4 水性微孔滤膜：0.20、0.45 µm。

7 分析步骤

7.1 试样制备

收集的纸样品剪成0.5 cm × 0.5 cm以下的碎片，对于纸板类制品，使用搅拌机将纸样碎片粉碎至棉絮状，用铝箔包裹或置于干净聚乙烯塑料袋中，保存于干燥环境下，备用。

7.2 总氟测试

按照团体标准《食品接触用纸和纸板及制品中总氟含量的测定》进行纸样的总氟含量测定。

7.3 无机氟测试

7.3.1 试样提取

称取0.5 g（精准至0.01 g）纸样于50 mL聚乙烯离心管中，加入30 mL水作为提取溶剂后密封，于室温（25 °C）下超声提取60 min后取出，冷却至室温。

7.3.2 空白试验

不添加样品，其余提取程序按照7.2.1操作步骤进行。

7.3.3 仪器参考条件

根据仪器使用说明书提供的最佳条件优化离子色谱条件，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：

7.3.3.1 参考条件1

- a) 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。
- b) 碳酸盐淋洗液: 7.5 mmol/L Na_2CO_3 + 0.75 mmol/L NaOH 混合淋洗液。
- c) 抑制器再生液: 60 mmol/L 硫酸。
- d) 淋洗液流速: 0.8 mL/min。
- e) 检测器: 抑制型电导检测器。
- f) 进样体积: 200 μL 。

7.3.3.2 参考条件2

- a) 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。
- b) 氢氧根淋洗液: 3 mmol /L NaOH 溶液、40 mmol /L NaOH 溶液。
- c) 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。
- d) 淋洗液流速: 1.0 mL/min。
- e) 检测器: 抑制型电导检测器。
- f) 进样体积: 200 μL 。

7.3.4 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。

7.3.5 试样测定

适量未知提取样液经水性滤膜过滤后,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

8.1 总氟含量

按照团体标准《食品接触用纸和纸板及制品中总氟含量的测定》执行,测定并计算相同纸样中的总氟含量 (C_{TF})。

8.2 无机氟含量

纸样中的无机氟含量按式（1）计算：

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

式中：

C_{IF} 一纸样中无机氟含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

C_x 一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（ $\mu\text{g/L}$ ）；

V 一待测溶液定容体积，单位为毫升（mL）；

M 一纸样称样量，单位为克（g）；

f 一试液稀释因子；

1000 一单位换算系数。

结算结果至少保留2位有效数字，需扣除试剂空白测定值。

8.3 有机氟含量

纸样中有机氟含量按照式（2）计算得出：

$$C_{TOF} = C_{TF} - C_{IF} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

C_{TOF} 一纸样中总有机氟含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

C_{TF} 一同一纸样中总氟含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

C_{IF} 一同一纸样中无机氟含量，单位为毫克每千克（mg/kg）。

9 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的相对标准偏差不超过15%。

10 其它

按照团体标准《食品接触用纸和纸板及制品中总氟含量的测定》的内容，总氟的检出限为 0.50 mg/kg，定量限为 2.00mg/kg，本方法中无机氟含量的检出限为 0.30 mg/kg，定量限为 0.60 mg/kg，故有机氟的检出限为 0.20 mg/kg，定量限为 1.70mg/kg。

附录 A
(资料性附录)

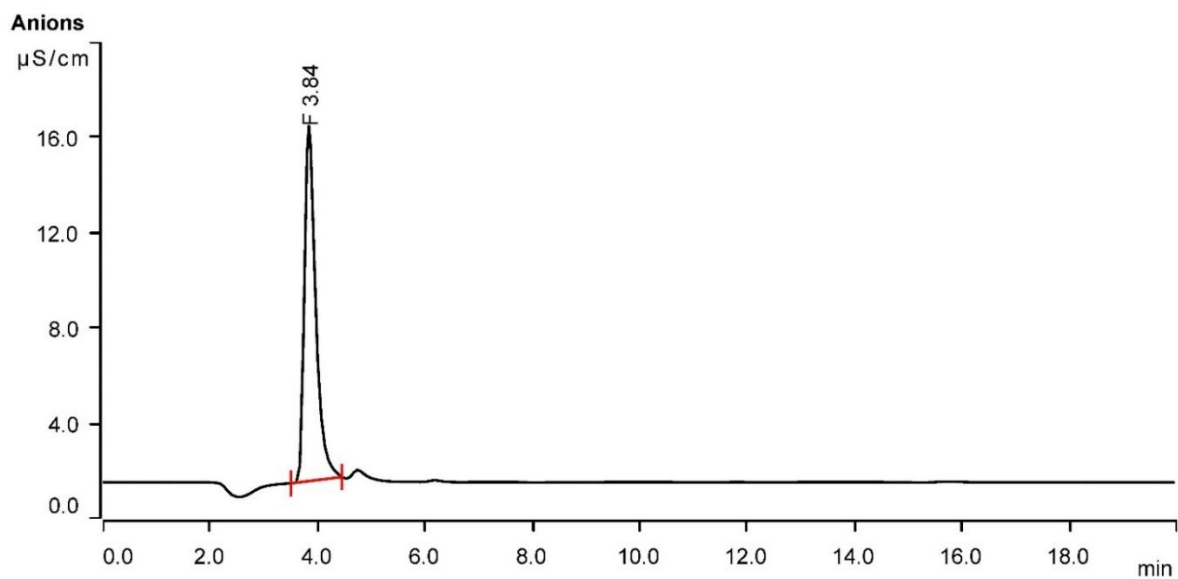


图 A.1: 1000 µg/L 氟离子标准溶液的色谱图 (参考条件 1, 保留时间: 3.84 min)

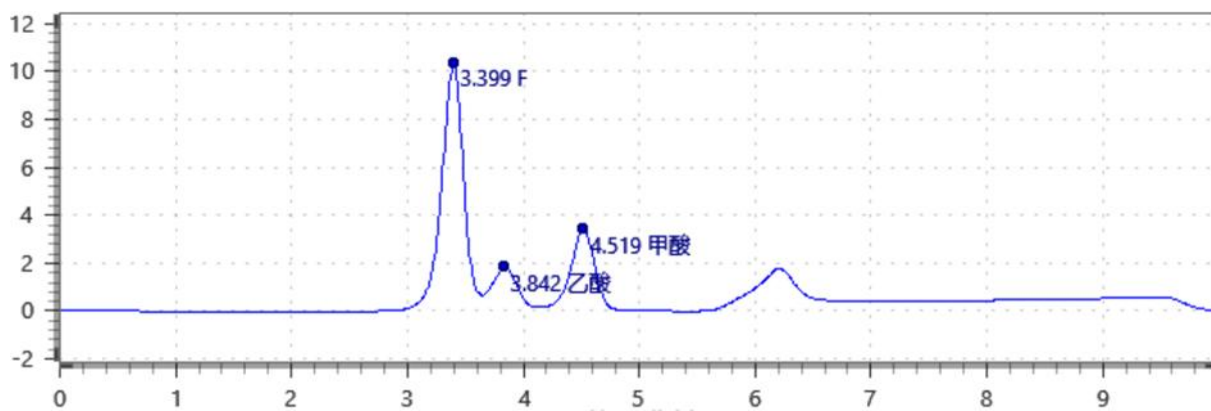


图 A.2: 1000 µg/L 氟离子标准溶液的色谱图 (参考条件 2, 保留时间: 3.40 min)