



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

纸、纸板、纸浆和纸制品 总氟和有机氟的测定

Paper, board, pulp and paper product —Determination of total fluorine and
organically bound fluorine

（征求意见稿）

（本稿完成时间：2026.6）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 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。

本文件由中国轻工业联合会提出。

本文件由全国造纸工业标准化技术委员会（SAC/TC 141）归口。

本文件起草单位：中国制浆造纸研究院有限公司、珠海红塔仁恒新材料有限公司、广州谱临晟科技有限公司、中轻纸品检验认证有限公司、广东冠豪高新技术股份有限公司、浙江凯丰新材料股份有限公司、牡丹江恒丰纸业股份有限公司、中能建（北京）绿色先进材料研究院有限公司、佳谱仪器（苏州）有限公司、山东博汇纸业股份有限公司、湖南三德盈泰科技有限公司、福建中烟工业有限责任公司、青岛盛瀚色谱技术有限公司、赛默飞世尔科技（中国）有限公司、瑞士万通中国有限公司。

本文件主要起草人：张竞帆、卢诗强、关则盈、王维娜、计磊、钟新林、文辉、程晓、周再利、李伟琪、韩叶春、蒋洋、方振雷、王俊明、胡亚军、裴龙、王道铨、黄朝章、侯方烁、田海峰、姜振邦、刘斌华、朱勇、刘洋。

纸、纸板、纸浆和纸制品 总氟和有机氟的测定

1 范围

本文件描述了在线燃烧-离子色谱法测定纸、纸板、纸浆和纸制品中总氟和有机氟的方法。
本文件适用于各种纸、纸板、纸浆和纸制品中总氟和有机氟的测定。

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/T 450 纸和纸板 试样的采取及试样纵横向、正反面的测定

GB/T 462 纸、纸板和纸浆 分析试样水分的测定

GB/T 740 纸浆 试样的采取

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

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

纸、纸板、纸浆和纸制品中氟的总量。

3.2

有机氟 total organically bound fluorine

纸、纸板、纸浆和纸制品中总氟与可水提态无机氟的差值，表征样品中有机结合氟的总量。

注：本文件中有机氟为总有机氟（TOF），与可吸附有机氟（AOF）、可萃取有机氟（EOF）在前处理方式和测定范围上有所不同。

4 总氟的测定

4.1 原理

试样经燃烧炉裂解氧化，含氟化合物转化为能被溶液吸收的游离态氟和氟化物。吸收后的溶液用离子色谱仪进行测定，外标法定量。

4.2 试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682 中一级水或相当纯度的水。

4.2.1 硝酸（HNO₃）， $\rho=1.40$ g/mL。

- 4.2.2 过氧化氢溶液（ H_2O_2 ，质量分数 30%），优级纯。
- 4.2.3 无水碳酸钠（ Na_2CO_3 ）。
- 4.2.4 氢氧化钠（ NaOH ）。
- 4.2.5 离子色谱用淋洗储备溶液，该溶液的组成因所用离子色谱柱的类型而异。按照仪器制造商给出的建议配制离子色谱用淋洗储备溶液，参考条件见附录 A。
- 4.2.6 离子色谱用淋洗工作溶液，按照离子色谱柱仪器制造商的建议，用离子色谱用淋洗储备溶液（4.2.5）制备离子色谱用淋洗工作溶液，参考条件见附录 A。
- 4.2.7 氟化物标准储备溶液（1000 mg/L），市售的氟化物有证标准溶液。
- 4.2.8 氟化物标准中间液（10 mg/L），准确移取氟化物标准储备溶液（4.2.7）1 mL 至 100 mL 容量瓶中，加水定容至刻度，混匀备用。
- 4.2.9 标准工作液的配制可采用以下任一方式，标准工作液的浓度可根据实际检测范围调整：
- a) 液体进样标准工作液：分别准确移取氟化物标准中间液（4.2.8）0.1 mL、0.5 mL、2 mL、10 mL、20 mL 至不同的 100 mL 容量瓶中，加水定容至刻度，混匀，配制浓度分别为 0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.2 mg/L、1 mg/L、2 mg/L 的标准工作液。
- b) 燃烧法标准工作液：分别准确移取适量氟化物标准储备溶液（4.2.7）和氟化物标准中间液（4.2.8），配制浓度分别为 0.5 mg/L、2.5 mg/L、10 mg/L、50 mg/L、100 mg/L 的标准工作液。
- 4.2.10 压缩气体，氧气、氩气和氮气。使用的气体应不含有任何形态的氟。

4.3 仪器设备

- 4.3.1 容量瓶，100 mL。
- 4.3.2 在线燃烧-离子色谱仪，由燃烧单元、气体吸收单元和离子色谱仪组成。燃烧单元应能将试样完全燃烧分解，气体吸收单元应能定量吸收燃烧产生的气态氟化物，离子色谱仪配有适合测定氟离子的色谱柱和抑制型电导检测器。仪器参考技术参数见附录 A。
- 4.3.3 天平，分度值为 0.1 mg。

4.4 取样及试样制备

- 4.4.1 样品应装入聚乙烯袋或铝箔包装中，保护样品不受环境空气的影响。样品处理过程中应佩戴防护手套，并检查确认手套上没有氟化物，以免污染样品。
- 4.4.2 纸和纸板样品的采取按 GB/T 450 进行。纸浆样品的采取按 GB/T 740 进行，风干湿浆的温度应不超过 40 °C。样品的水分按 GB/T 462 测定。
- 4.4.3 用镊子或剪刀将样品撕开或剪成小片，样品大小应与石英样品舟相适应，应不大于 5 mm×5 mm。使用的剪刀或镊子，需要在使用前用一级水冲洗干净。散状纸浆样品（例如绒毛浆）可以先压缩成样品片，然后进行试样的称取。

4.5 试验步骤

- 4.5.1 准确称取两份 10 mg~50 mg 的试样，精确至 0.1 mg，分别置于在线燃烧-离子色谱仪的石英样品舟中。另取石英样品舟（不加入样品）进行空白试验。空白试验的峰面积应不大于标准曲线最低浓度点峰面积的三分之一，否则应查找原因并重新进行空白试验，直至满足要求后方可开始试样测定。
- 4.5.2 采用液体进样标准工作液（4.2.9）时，分别将氟化物标准工作液按浓度由低到高的顺序依次注入离子色谱仪进行分析；采用燃烧法标准工作液（4.2.9）时，分别准确取适量标准工作液按浓度由低到高的顺序置于石英燃烧舟中，经在线燃烧-离子色谱系统进行分析。以峰面积为纵坐标，氟化物标准工作液浓度为横坐标，绘制标准曲线。再分别将空白试验样品舟、试样石英样品舟放入在线燃烧-离子色

谱仪进行分析，按与绘制标准曲线相同的仪器条件进行离子色谱仪测定，并记录离子色谱仪峰面积。在线燃烧-离子色谱仪分析参考条件见附录 A，氟离子标准溶液的色谱图见附录 B。

4.6 结果计算

4.6.1 试样中总氟的含量按公式（1）进行计算：

$$X_t = \frac{V_t(C_t - C_{tb})f}{m_t} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X_t ——总氟含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

V_t ——吸收液的体积，单位为毫升（mL）；

f ——稀释倍数（未做稀释时 $f=1$ ）；

C_t ——试样溶液的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

C_{tb} ——空白溶液的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m_t ——样品的绝干质量，单位为克（g）。

4.6.2 同时进行两次测定，取其算术平均值作为测试结果，测试结果应修约至小数点后一位。重复测定的结果与平均值的相对偏差应满足以下要求：含量≤20 mg/kg时，不大于15%；含量>20 mg/kg且≤50 mg/kg时，不大于10%；含量>50 mg/kg时，不大于5%。

4.6.3 当取样量为50 mg、进样量为200 μL时，方法的检出限为0.5 mg/kg，定量限为2.0 mg/kg。

5 有机氟的测定

5.1 原理

将试样中的可水提态无机氟化合物萃取后，用离子色谱仪进行测定。有机氟含量由总氟含量减去无机氟含量计算得到。

5.2 试剂和材料

5.2.1 试剂和材料同 4.2。

5.3 仪器设备

5.3.1 离心管，50 mL。

5.3.2 超声波清洗器。

5.3.3 水性微孔滤膜，孔径 0.22 μm。

5.3.4 其余仪器和设备同 4.3。

5.4 取样及试样制备

5.4.1 取样及试样制备同 4.4。

5.5 试验步骤

5.5.1 准确称取 1.0 g 试样于离心管（5.3.1）中，加入 20 mL 水，20 °C~25 °C 下超声萃取（5.3.2）60 min，过微孔滤膜（5.3.3）待测。对于含高吸收性树脂的样品，可适当增加萃取液的体积。

5.5.2 除不加入样品外，按 5.5.1 操作步骤进行空白试验。

5.5.3 分别将氟化物标准工作液（4.2.9）按浓度由低到高的顺序依次注入离子色谱仪进行分析，以峰面积为纵坐标，氟化物标准工作液浓度为横坐标，绘制标准曲线。再分别将空白试验溶液、试样萃取液注入离子色谱仪进行分析，按与绘制标准曲线相同的仪器条件进行离子色谱仪测定，并记录离子色谱仪峰面积。离子色谱仪分析参考条件见附录 A。

5.5.4 另取样品，按第 4 章进行样品总氟含量的测定。

5.6 结果计算

5.6.1 试样中的无机氟含量按公式（2）进行计算：

$$X_i = \frac{V_i(C_i - C_{ib})f}{m_i} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

X_i ——无机氟含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

V_i ——萃取液的体积，单位为毫升（mL）；

f ——稀释倍数（未做稀释时 $f=1$ ）；

C_i ——试样溶液的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

C_{ib} ——空白溶液的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m_i ——样品的绝干质量，单位为克（g）。

5.6.2 试样中的有机氟含量按公式（3）进行计算：

$$X_o = X_t - X_i \dots\dots\dots (3)$$

式中：

X_o ——有机氟含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

X_t ——总氟含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

X_i ——无机氟含量，单位为毫克每千克（mg/kg）。

5.6.3 同时进行两次测定，取其算术平均值作为测试结果。测试结果应修约至小数点后一位。重复测定的结果与平均值的相对偏差应满足以下要求：含量 ≤ 20 mg/kg 时，不大于 15%；含量 > 20 mg/kg 且 ≤ 50 mg/kg 时，不大于 10%；含量 > 50 mg/kg 时，不大于 5%。

5.6.4 有机氟的方法检出限为 0.5 mg/kg，定量限为 2.0 mg/kg。

5.6.5 当需要对有机氟的来源进行确认时，可按附录 C 规定的方法对样品中全氟和多氟烷基化合物（PFAS）的存在性进行定性确认。

6 预防措施

6.1 几乎所有地方都有少量氟化物存在，如：化学药品中、设备表面、皮肤上、实验室空气中。因此每次测试过程中都应尽可能避免样品和溶液被污染，特别是来自实验室空气的污染。这些污染可能源自实验室存放的试剂或溶剂以及室外污染源。

6.2 使用前用稀硝酸溶液清洗所有容器，再用一级水冲洗。

7 试验报告

试验报告应包括以下项目：

a) 本文件编号；

- b) 试验日期和地点；
- c) 完整识别试样所需的所有信息；
- d) 测定结果；
- e) 任何偏离本文件以及可能影响结果的其他情况。

附录 A
(资料性)
仪器参考条件

A.1 在线燃烧-离子色谱仪一般要求

- a) 燃烧管：石英或石英混合陶瓷材质，配有石英样品舟；
- b) 燃烧炉温度：入口温度不低于900 °C，出口温度不低于1100 °C；
- c) 燃烧气体：氧气流速300 mL/min~400 mL/min；如同时使用氩气，氩气流速200 mL/min；具备燃烧时通入水分功能；
- d) 气体吸收单元：吸收管容积不小于5 mL，具备精确测定吸收液体积功能，具备自动清洗吸收管和管线功能；
- e) 离子色谱仪：流动相流速范围0.1 mL/min~3.0 mL/min，流速精度不大于2%；电导率检测器温度控制精度不大于0.01 °C，线性范围不小于1 μ S/cm~1000 μ S/cm。

A.2 燃烧炉

- 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过氧化氢溶液；
- g) 杂质捕获柱：阴离子捕获柱（如Metrosep A Trap 1-100/4.0）和阳离子捕获柱（如Metrosep I Trap 1-100/4.0），或性能相当者。

A.3 离子色谱仪

A.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/二乙烯苯共聚物的离子色谱柱（如Metrosep A Supp 16），或性能相当者；
- b) 淋洗液：7.5 mmol/L碳酸钠+0.75 mmol/L氢氧化钠溶液；
- c) 淋洗方式：等度淋洗；
- d) 淋洗液流速：0.8 mL/min；
- e) 抑制器再生液：60 mmol/L硫酸溶液；
- f) 检测器：抑制型电导检测器；
- g) 进样体积：200 μ L。

A.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/二乙烯苯共聚物的离子色谱柱（如PAF-9），或性能相当者；
- b) 淋洗液：3 mmol/L氢氧化钠溶液、40 mmol/L氢氧化钠溶液；

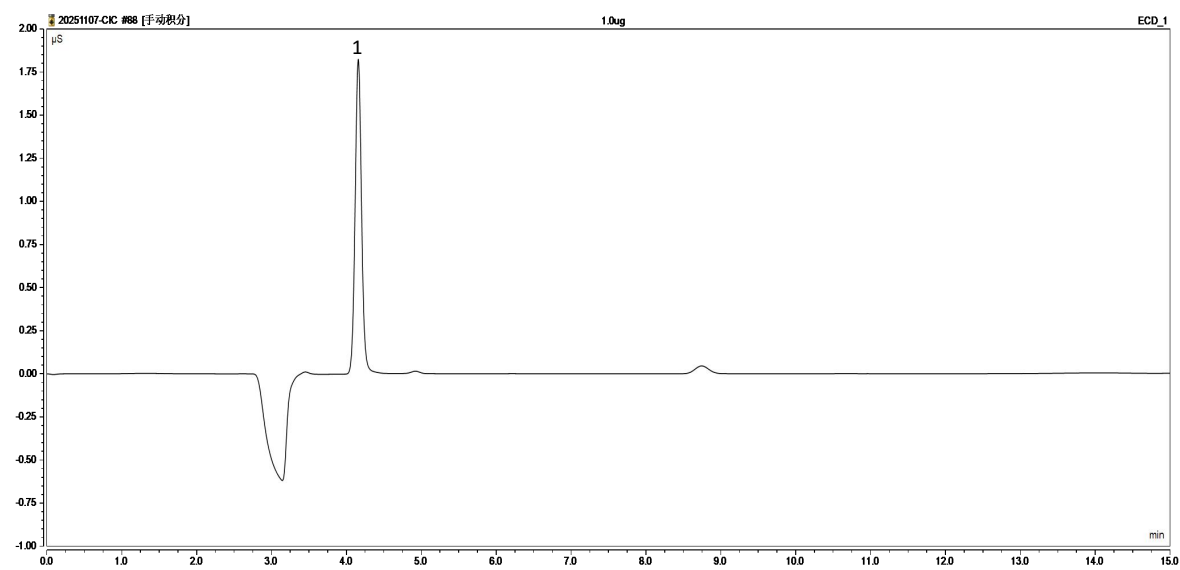
- c) 淋洗方式：梯度淋洗，0~4 min采用3 mmol/L氢氧化钠淋洗液，4~10 min采用40 mmol/L氢氧化钠淋洗液；
- d) 淋洗液流速：1.0 mL/min；
- e) 检测器：抑制型电导检测器；
- f) 进样体积：200 μ L。

A.3.3 参考条件3：

- a) 分离色谱柱：填料为具有烷醇基季铵基团的聚苯乙烯/二乙烯苯共聚物的离子色谱柱（如 IonPac AS19），或性能相当者；
- b) 淋洗液：15 mmol/L 氢氧化钠溶液；
- c) 淋洗方式：等度淋洗；
- d) 淋洗时间：12 min；
- e) 淋洗液流速：1.0 mL/min；
- f) 检测器：抑制型电导检测器；
- g) 进样体积：200 μ L。

附录 B
(资料性)
氟离子标准溶液的色谱图

氟离子标准溶液的色谱图见图B.1。



标引序号说明：

1——氟离子。

图B.1 氟离子标准溶液（0.1 mg/L）的色谱图

附录 C

(资料性)

热裂解/气相色谱-质谱法 PFAS 的定性确认

C.1 原理

试样在高温条件下快速热裂解，其中的 PFAS 转化为含氟有机小分子化合物。裂解产物经气相色谱分离后，以质谱全扫描模式进行检测，通过提取特征离子色谱图筛查含氟化合物，并经质谱谱库检索确认，根据匹配结果判定试样中是否含有 PFAS。通常，此方法适用于总有机氟含量不低于 10 mg/kg 的样品，具体取决于样品基质和 PFAS 种类。

C.2 仪器设备与工具

C.2.1 热裂解/气相色谱-质谱联用仪，配电子轰击源。

C.2.2 剪刀。

C.3 试样处理

选取洁净部位，用剪刀（C.2.2）裁剪成小碎片，制备约 50 mg 的样品，备用。

C.4 样品测试

C.4.1 热裂解仪参考条件

采用快速热裂解模式，热裂解温度为 700 °C，加热时间为 30 s，热裂解仪的传输线、接口及阀温度均保持在 300 °C。

C.4.2 气相色谱参考条件

采用下列操作条件已被证明对测试是合适的：

- a) 色谱柱：含 5% 苯基-甲基聚硅氧烷弱极性毛细管色谱柱（柱长 30 m，内径 0.32 mm，膜厚 0.25 μm），或性能相当者；
- b) 载气：氦气（纯度 > 99.999%），流速 1.0 mL/min；
- c) 进样口温度：300 °C；
- d) 取样量：约 0.5 mg，分流进样，分流比为 50:1；
- e) 程序升温：50 °C 保持 2 min，以 20 °C/min 升至 290 °C，并保持 6 min。

C.4.3 质谱参考条件

采用下列操作条件已被证明对测试是合适的：

- a) 离子源：电子轰击离子源（EI）；
- b) 电离能量：70 eV；
- c) 离子源温度：280 °C；
- d) 传输线温度：300 °C；
- e) 扫描方式：全扫描模式（Scan），采集范围 m/z 29 ~ m/z 350。

C.5 结果分析与判定

C.5.1 分别提取 m/z 131 和 m/z 119 的提取离子色谱图， m/z 69 可作为辅助确认离子，检查是否存在信噪比 (S/N) 大于 3 的特征峰。

C.5.2 对 C.5.1 中检出的特征峰，在峰顶位置扣除邻近基线背景后获取质谱图，将所得质谱图与质谱库（如 NIST 谱库）进行检索比对，确认特征峰对应的化合物信息。

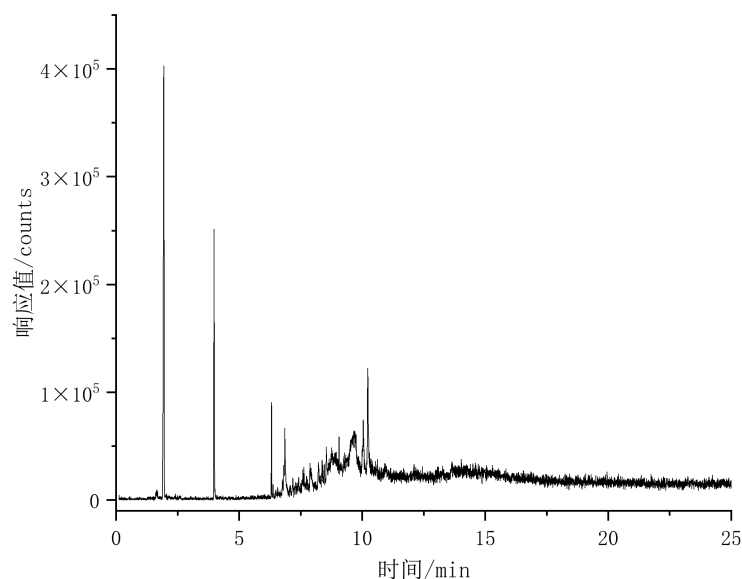
C.5.3 按以下规则判定：

- a) 提取离子流图中检出特征峰，且经谱库检索确认为含氟有机化合物的，判定为样品中检出 PFAS。
- b) 提取离子流图中未检出特征峰，或特征峰经谱库检索确认为非含氟化合物的，判定为样品中未检出 PFAS。

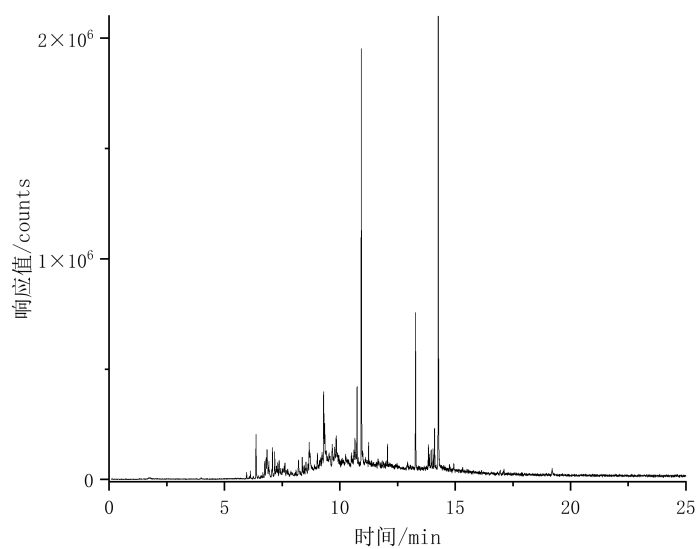
C.6 参考图谱

图C.1和图C.2分别为检出PFAS样品和未检出PFAS样品的 m/z 131提取离子流图。检出PFAS样品在保留时间前段出现多个特征峰，其中保留时间1.91 min处的特征峰经NIST谱库检索匹配到全氟己基乙烯（CAS 25291-17-2），保留时间3.98 min处的特征峰匹配到全氟己基乙醇（CAS 647-42-7）。未检出PFAS样品在相应保留时间区域无含氟有机化合物特征峰。

注：上述提取离子流图及谱库匹配结果为方法验证中获得的示例，实际检测中因样品所含PFAS种类不同，特征峰的数量、保留时间及谱库匹配结果可能有所差异。



图C.1 检出PFAS样品的 m/z 131提取离子流图



图C.2 未检出PFAS样品的 m/z 131提取离子流图

《纸、纸板、纸浆和纸制品 总氟和有机氟的测定》

国家标准编制说明（征求意见稿）

一、工作简况

1 任务来源

根据国家标准化管理委员会 2025 年 03 月 27 日下达的国家标准制修订计划项目，计划项目号 20250877-T-607，计划要求制定《纸、纸板、纸浆和纸制品 总氟和有机氟的测定》国家标准。全国造纸工业标准化技术委员会负责该标准的起草工作。

2 制定背景

含氟类化合物中，全氟烷基和多氟烷基化合物（PFAS）对化学和生物降解有非常高的抵抗力，不会自然分解，因此被称为“永久性化学品”。为了降低纸张的表面张力，增强其疏水能力，常使用含氟类化合物等表面能较低的物质对纸张表面进行涂布改性；此外，在生活用纸生产中，PFAS 通常作为烘缸剥离剂，以提高生产效率，并可能导致卫生纸中残留 PFAS，同时成为污水处理系统中 PFAS 的潜在来源。2023 年 3 月，多家国内媒体转载了英国《卫报》的一条消息：“一项新研究发现，全球多地的卫生纸都被检查出含有有毒物质——全氟烷基和多氟烷基物质（PFAS）”，引发消费者的高度关注。

已有的毒理研究表明 PFAS 会对实验动物造成肝脏毒性、发育与生殖毒性、遗传和免疫毒性以及致癌性。2019 年生态环境部等 11 部委联合发布《关于禁止生产、流通、使用和进出口林丹等持久性有机污染物的公告》，规定自 2019 年 3 月 26 日起，禁止全氟辛基磺酸及其盐类和全氟辛基磺酰氟除可接受用途（见公告附件）外的生产、流通、使用和进出口。2022 年生态环境部等 6 部委联合发布《重点管控新污染物清单（2023 年版）》，禁止生产加工和使用下列全氟物质（除规定用途外）：全氟辛基磺酸及其盐类和全氟辛基磺酰氟（PFOS 类）、全氟辛酸及其盐类和相关化合物（PFOA 类）和全氟己基磺酸及其盐类和其相关化合物（PFHxS 类）。

《贯彻实施〈国家标准化发展纲要〉行动计划（2024—2025 年）》中指出应完善新污染物等污染防治标准。目前的 PFAS 家族成员庞大，由上万种合成化学物质组成，包括传统上关注的全氟辛酸（PFOA）和全氟辛烷磺酸（PFOS），以及通过调整化学结构后形成的新污染物。鉴于通过靶向检测（例如 LC-MS/MS 等）可能难以全面及时地监测其分布水平，因此，采取对总氟和有机氟含量的控制措施，成为了一种有效的风险管理策略。纸及纸制品广泛应用于包装、个人护理及日常生活中，由于全氟和多氟化合物在纸

及纸制品中的应用和潜在危害，对这些产品中氟含量的监控变得尤为重要。《纸、纸板、纸浆和纸制品 总氟和有机氟的测定》标准的制定，旨在为这些产品提供一套科学、系统的氟含量测定方法，确立一个全面评估纸及纸制品中氟含量的国家标准。

该标准的推广和实施将鼓励生产商关注和提升生产工艺和材料选择的环保性和安全性，推动纸制品行业向更环保、更健康（例如无氟纸包装等）的方向发展。这不仅符合全球环保和可持续发展的趋势，也有利于提高国内纸制品行业在国际市场上的竞争力。在国家日益重视环境保护和消费者权益保护的背景下，该标准的制定和实施对于促进环境保护、保障公共卫生安全、提升产品质量、推动行业健康发展具有重要的意义和深远的影响。

3 起草过程

标准计划下达后，2025 年 3 月，成立标准起草小组，起草小组查找国内外相关技术资料。

2025 年 4 月～2025 年 6 月，起草小组向企业进行调研，收集企业意见和建议，征集样品。

2025 年 7 月～2026 年 5 月，对收集样品进行试验验证，并结合企业标准及相关意见形成标准草案，经起草小组讨论修改后形成标准征求意见稿。

4 主要参加单位和工作组成员及其所做的工作

本标准由中国制浆造纸研究院有限公司牵头，珠海红塔仁恒新材料有限公司、广州谱临晟科技有限公司、中轻纸品检验认证有限公司、广东冠豪高新技术股份有限公司、浙江凯丰新材料股份有限公司、牡丹江恒丰纸业股份有限公司、中能建（北京）绿色先进材料研究院有限公司、佳谱仪器（苏州）有限公司、山东博汇纸业股份有限公司、湖南三德盈泰科技有限公司、福建中烟工业有限责任公司、青岛盛瀚色谱技术有限公司、赛默飞世尔科技（中国）有限公司、瑞士万通中国有限公司等企业和研究机构共同参加起草。

主要成员：张竞帆、卢诗强、关则盈、王维娜、计磊、钟新林、文辉、程晓、周再利、李伟琪、韩叶春、蒋洋、方振雷、王俊明、胡亚军、裴龙、王道铨、黄朝章、侯方烁、田海峰、姜振邦、刘斌华、朱勇、刘洋。

所做的工作：张竞帆作为标准起草的总负责人，负责技术路线的制定、标准的起草、征求意见、意见的汇总和对标准草案的修改等；卢诗强、王维娜、钟新林、文辉、胡亚军、裴龙、侯方烁、田海峰、姜振邦、刘斌华负责测试方法的开发和验证，关则盈、程

晓、计磊、周再利、李伟琪、韩叶春、蒋洋、方振雷、王俊明、王道铨、黄朝章、朱勇、刘洋负责技术资料的查找和检索以及协助标准的起草和审核。

二、国家标准编制原则、主要内容及其确定依据

1 国家标准编制原则

本标准依据 GB/T 1.1—2020 给出的规则起草，秉持科学性、实用性和协调性原则。针对纸、纸板、纸浆及纸制品的基质特性，确定在线燃烧-离子色谱法为核心检测方法，充分覆盖造纸行业全品类产品检测场景，通过多轮试验优化前处理条件、仪器参数与定量方式，确保方法检出限满足行业检测与质量管控需求。上述方法路线与国际同行研究一致，Hu 等（2025）在 Journal of AOAC INTERNATIONAL 中采用了相同的方法体系对食品接触材料进行总有机氟筛查，方法检出限为 0.51 mg/kg，与本标准一致。

2 主要内容及其确定依据

本标准规定了纸、纸板、纸浆和纸制品中总氟和有机氟的测定方法，包括在线燃烧-离子色谱法测定总氟、水萃取-离子色谱法测定无机氟、差减法计算有机氟的完整技术流程，并以资料性附录形式提供了 Py-GC/MS 定性确认 PFAS 的方法。标准内容依据造纸行业产品检测需求和国内外 PFAS 管控趋势，经方法学验证、实验室间比对及实际样品检测确定核心技术参数。当样品中含有萤石等难溶性无机氟化物时，由于水萃取无法将其有效提取，有机氟测定结果可能偏高，该偏差方向为保守方向，相关论述详见本编制说明第三章 1.2 节。

三、试验验证的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效益、社会效益和生态效益

1 在线燃烧-离子色谱（CIC）试验验证的分析

1.1 氟离子干扰的排除

在线燃烧炉未配置杂质捕集阱时，离子色谱检测谱图中，氟离子目标峰后紧邻出现一显著未知干扰峰，二者峰形部分重叠，无法实现基线分离，干扰了氟离子的定性识别与峰面积准确定量，对应色谱图见图 1。

经捕集阱净化后，谱图中该未知干扰峰被消除，氟离子目标峰无杂峰干扰，可实现独立基线分离，由于为满足纸、纸板、纸浆和纸制品中微量氟的检测需求，本方法采用 200 μ L 大体积定量环进样，在初始洗脱条件下，大体积进样带来的系统水峰（倒峰）与氟离子目标峰出峰时间高度重合，仍不利于氟离子的准确定量，对应色谱图见图 2。

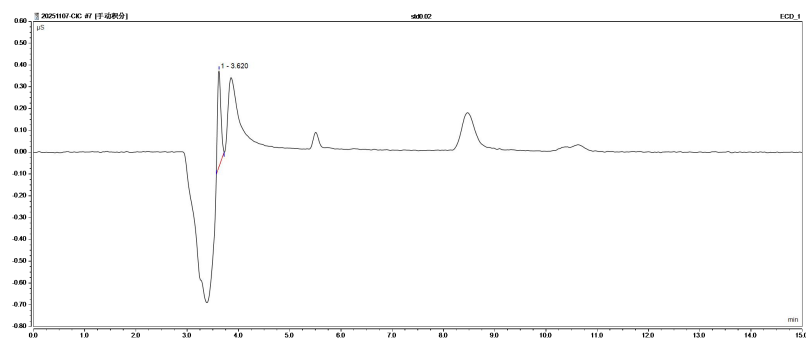


图 1 有杂质峰干扰的氟离子色谱图

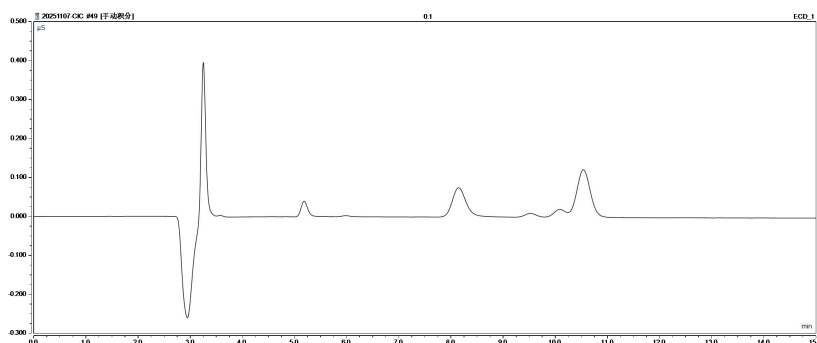


图 2 杂质峰消除后、洗脱条件待优化的氟离子色谱图

故起草组对离子色谱洗脱条件进行了优化，调整了淋洗液初始浓度等参数，拉大了水峰与氟离子目标峰的出峰时间窗口，实现了二者的完全基线分离。优化后，氟离子目标峰峰形对称尖锐，无基质杂峰、水峰干扰，出峰时间稳定，可实现准确定性与定量，对应色谱图见图 3。

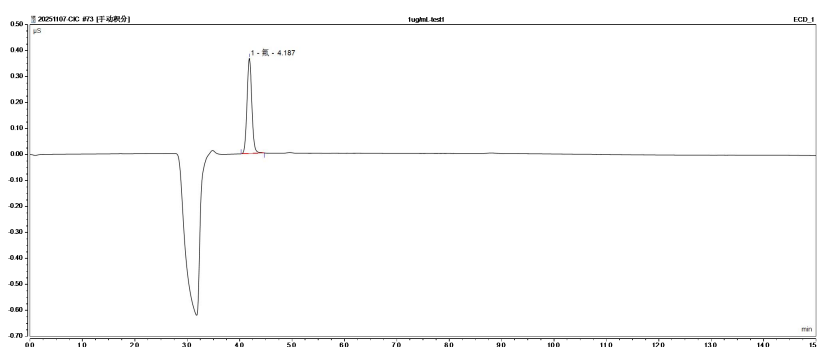


图 3 优化洗脱条件后的氟离子色谱图

1.2 无机氟前处理（水萃取）有效性验证

无机氟为有机氟计算的关键中间项，测定采用 20℃~25℃超声水萃取 60 min 前处理后离子色谱法测定，萃取效率直接影响无机氟定量准确性，进而决定有机氟结果可靠性。

为验证萃取条件的有效性，起草组采用加标回收法结合萃取充分性验证开展试验，向 3 种样品中加入已知量的氟化物标准溶液，按 5.4.2 规定的萃取条件（20℃~25℃、

超声 60 min、20 mL 水萃取 1.0 g 试样) 进行前处理, 经离子色谱测定后计算无机氟加标回收率, 结果显示, 3 种样品的无机氟加标回收率为 96.8%~104.2%, 满足 GB/T 27417—2017 对化学分析方法加标回收率的技术要求。对上述萃取后的残渣, 再次加入 20 mL 水重复相同萃取操作, 经离子色谱检测, 二次萃取液中未检出氟离子, 表明试样中的可提取态无机氟经一次 60 min 超声水萃取即可完全提取, 无明显残留。

本方法所提取的无机氟为样品中可水提态无机氟化物, 而萤石(氟化钙)等难溶性氟化物因在水相体系中溶解度极低, 本方法规定的超声水萃取条件无法对其实现有效提取。若样品中含有此类难以萃取的氟化物, 会导致实际存在的该部分无机氟未被检出, 造成无机氟测定结果偏低, 进而使通过“总氟-无机氟”计算得到的结果无法准确反映样品中实际有机氟的赋存水平。

近期国际研究也关注到无机氟前处理方式对有机氟测定结果的影响。Omer 等(2025)在 Food Additives & Contaminants: Part A 上组织 11 家实验室对纸基食品接触材料进行总有机氟盲样比对, 发现前处理步骤是导致实验室间结果差异的主要因素, 呼吁建立统一方法。Diallo 等(2026)在 Food Additives & Contaminants: Part A 上提出了一种 525 °C 预燃烧 2 h 去除有机氟、再对残渣 CIC 测定无机氟的替代路线, 在滑石粉和高岭土上总无机氟(TIF)回收率达 98%~99%, 优于水萃取法。但该方法同样存在局限, 低熔点无机氟化物(如 NH_4BF_4 、 KBF_4)在该温度下会挥发导致总有机氟(TOF)偏高, ZnF_2 表现出高达 99% 的 TOF 干扰, 且预燃烧温度升至 700 °C 时高岭土的 TOF 干扰从不足 2% 急剧上升至 86%。此外, 聚合物型 PFAS 能否在 525 °C 下完全分解尚未得到充分验证, 若分解不完全将导致有机氟结果偏低。综合来看, 水萃取法的潜在偏差方向为有机氟偏高(保守), 预燃烧法则存在偏低风险(非保守), 从安全风险管控宁严勿宽的原则出发, 本标准选择水萃取法是合理的。

1.3 标准曲线

配置浓度分别为 0.00 mg/L、0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.2 mg/L、1 mg/L、2 mg/L 的标准工作液, 分别将氟化物标准溶液按浓度由低到高的顺序依次注入离子色谱仪进行分析, 以峰面积为纵坐标, 氟化物标准溶液浓度为横坐标, 绘制标准曲线, 标准曲线信息如表 1 所示。

表 1 标准曲线信息

项目	曲线线性	相关系数 r
F^-	$Y=2.7973 \times x - 0.0078$	0.9997

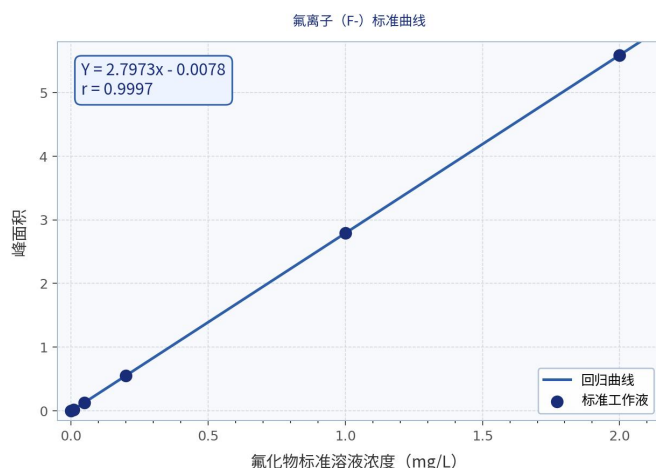


图 4 氟离子标准曲线

1.4 检出限和定量限

选用空白样品进行加标(总氟含量为 0.025 μg ，定容体积 10 mL，故实际浓度为 0.0025 mg/L)，以 3 倍信噪比浓度点为检出限、10 倍信噪比浓度点作为定量限为依据。查看离子色谱定量软件，氟离子的信噪比 (S/N) 大于 3.0，故取样量为 50 mg 时，检出限可达 0.5 mg/kg，定量限可达 2.0 mg/kg。

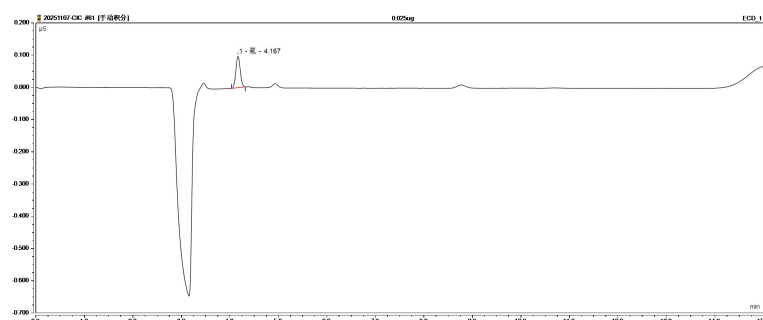


图 5 检出限验证的氟离子色谱图 (0.0025 mg/L)

1.5 加标回收率

在样品中分别加入 3 个不同含量的氟标准溶液，按样品前每组样品测定 3 次，分别计算不同加标浓度的加标回收率 (加标回收率 (%) = 测定浓度 / 理论加标浓度 $\times$ 100%)，结果见表 2~表 4。

表 2 涂布纸低浓度加标回收数据

样品 17 涂布纸 2#(低浓度加标)			
离子名称		F ⁻	
		样品	样品加标
测定次数	1	13.4770	23.6134
	2	13.9118	23.9665
	3	14.2160	23.8766
	4	14.4337	24.8206

样品 17 涂布纸 2#(低浓度加标)			
离子名称		F ⁻	
		5	15.0480
		6	15.0656
		7	14.3013
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)		14.3505	24.2932
加标量 μ (mg/L)		10	
加标回收率 P_i (%)		99.4	

表 3 涂布纸中浓度加标回收数据

样品 17 涂布纸 2#(中浓度加标)			
离子名称		F ⁻	
		样品	样品加标
测定次数	1	13.4770	35.6894
	2	13.9118	35.9699
	3	14.2160	33.5694
	4	14.4337	/
	5	15.0480	/
	6	15.0656	/
	7	14.3013	/
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)		14.3505	35.0762
加标量 μ (mg/L)		20	
加标回收率 P_i (%)		103.6	

表 4 涂布纸高浓度加标回收数据

样品 17 涂布纸 2#(高浓度加标)			
离子名称		F ⁻	
		样品	样品加标
测定次数	1	13.4770	60.3487
	2	13.9118	63.1881
	3	14.2160	67.5321
	4	14.4337	67.4682
	5	15.0480	66.5043
	6	15.0656	/
	7	14.3013	/
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)		14.3505	65.0083
加标量 μ (mg/L)		50	
加标回收率 P_i (%)		101.3	

结果显示，回收率范围为 99.4%~103.6%，满足 GB/T 27417—2017 要求。

1.6 精密度验证

起草组对 3 个样品（涂布纸、纸碗和纸吸管）进行了 7 次平行的总氟测定，以验证

方法的精密度，结果如表 5 所示。

表 5 精密度验证数据

F ⁻					
样品名称	测试次数	测定结果 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	SD	RSD (%)
样品 17 涂布纸#	1	13.4770	14.3505	0.5746	4.0
	2	13.9118			
	3	14.2160			
	4	14.4337			
	5	15.0480			
	6	15.0656			
	7	14.3013			
样品 23 纸碗	1	17.7594	21.0112	3.0078	14.3
	2	24.6003			
	3	16.7749			
	4	23.1279			
	5	19.4610			
	6	22.2061			
	7	23.1486			
样品 24 绿色纸吸管	1	64.5883	63.1835	2.5675	4.1
	2	59.8169			
	3	67.1630			
	4	61.0652			
	5	64.2707			
	6	64.5325			
	7	63.8478			

结果显示，精密度范围为 4.0%~14.3%，满足 GB/T 27417—2017 要求。

1.7 实验室内相对偏差分段限值的确定

为合理规定实验室内平行测定结果的相对偏差限值，起草组汇总了 43 组平行测定数据，涵盖 0.9 mg/kg~2402.6 mg/kg 的含量范围，计算各组平行测定的相对偏差(RD)，并按样品含量分段统计，结果如表 6 所示。

表 6 实验室内相对偏差分段统计结果

含量区间 (mg/kg)	样品数 (组)	RD 范围 (%)	RD 均值 (%)	RD 最大值(%)
≤20	19	0.0~14.2	4.9	14.2
20~50	3	1.6~3.1	2.5	3.1
>50	21	0.1~4.2	2.1	4.2

统计结果表明，相对偏差与样品含量呈明显的负相关关系，即含量越低偏差越大，符合化学分析方法的一般规律。含量≤20 mg/kg 区间的最大相对偏差为 14.2%，20~50 mg/kg 区间最大为 3.1%，>50 mg/kg 区间最大为 4.2%。实验室内相对偏差与样品含量

的关系见图 6。

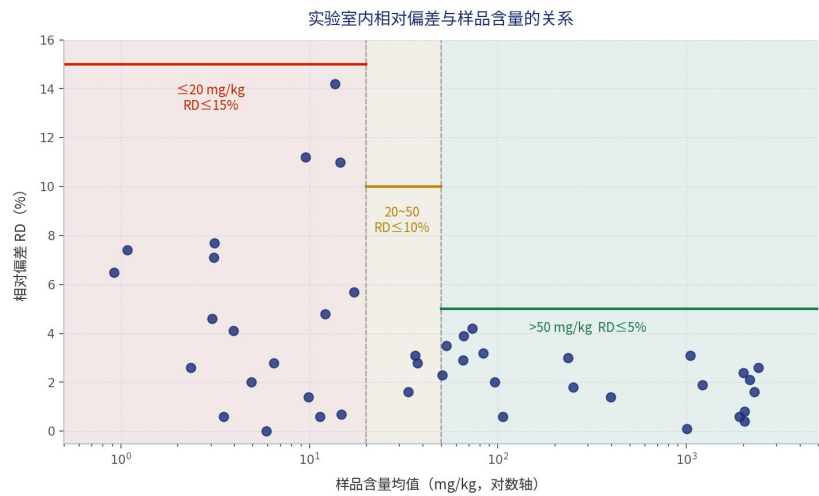


图 6 实验室内相对偏差与样品含量的关系

综合上述验证数据，起草组确定实验室内平行测定结果的相对偏差限值如下：

表 7 实验室内相对偏差限值

含量区间（mg/kg）	相对偏差限值（%）
≤20	≤15
20～50	≤10
>50	≤5

1.8 实验室间结果比对

起草组对 14 个样品进行了多家实验室间总氟的结果比对验证，结果如表 8 所示。

表 8 总氟实验室间比对结果（单位为 mg/kg）

样品名称	验证单位 A	验证单位 B	验证单位 C	验证单位 D	验证单位 E	验证单位 F	RSD/%
卫生纸	5.6	6.5	5.5	—	—	—	9.4
卷烟纸	13.8	11.4	10.3	—	—	—	15.1
铜版纸	97.2	106.1	88.0	—	—	—	9.3
蔗渣浆纸碟	2371.4	2285.6	2363.0	—	—	—	2.0
涂布纸	74.5	83.7	70.8	—	—	—	8.7
纸浆	35.8	33.4	30.2	—	—	—	8.5
纸吸管	66.5	53.3	55.6	—	—	—	12.1
医用包装纸	12.5	14.8	12.5	—	—	—	10.0
卫生护垫	—	4.0	4.1	—	—	—	1.8
未漂针叶木浆	—	—	—	N. D.	N. D.	N. D.	—
漂白针叶木浆	—	—	—	N. D.	N. D.	N. D.	—
漂白阔叶木浆	—	—	—	N. D.	N. D.	N. D.	—
防油纸 1#	—	—	—	3.4	3.5	2.6	15.6
防油纸 2#	—	—	—	<2.0	<2.0	<2.0	—

结果显示，14 个样品的实验室间相对标准偏差（RSD）范围为 1.8%~15.6%，整体处于较低水平，表明各验证实验室间的检测结果一致性良好。

1.9 实际样品检测

起草组对 30 个样品进行了总氟和总有机氟的测定，结果如表 9 所示。

表 9 实际样品总氟和有机氟测定结果（单位为 mg/kg）

序号	样品名称/编号	总氟	无机氟	总有机氟
1	卫生纸 1	24.4	N. D.	24.4
2	卫生纸 3	21.6	N. D.	21.6
3	卷烟纸 1#	13.8	N. D.	13.8
4	卷烟纸 2#	14.6	N. D.	14.6
5	热敏纸	254.0	N. D.	254.0
6	铜版纸 1#	97.2	N. D.	97.2
7	铜版纸 2#	50.1	N. D.	50.1
8	餐盘	1030.1	N. D.	1030.1
9	纸碟	2371.4	N. D.	2371.4
10	餐盒 1#	2031.2	N. D.	2031.2
11	托盘	1207.5	N. D.	1207.5
12	纸浆模塑餐盖	2139.4	N. D.	2139.4
13	餐盒 2#	1979.1	N. D.	1979.1
14	垫纸	71.8	N. D.	71.8
15	烧烤纸	27.5	N. D.	27.5
16	涂布纸 1	74.5	N. D.	74.5
17	涂布纸 2#	14.4	N. D.	14.4
18	纸浆模塑勺	399.9	N. D.	399.9
19	纸浆 2#	35.8	N. D.	35.8
20	纸浆 3#	14.0	N. D.	14.0
21	保湿纸	14.2	N. D.	14.2
22	纸巾	10.1	N. D.	10.1
23	纸碗	22.2	N. D.	22.2
24	绿色纸吸管	66.5	N. D.	66.5
25	绿色医用包装纸	23.6	N. D.	23.6
26	白色医用包装纸	12.5	N. D.	12.5
27	绵纸	2.4	1.1	<2.0
28	涂蜡纸	4.8	2.5	2.3
29	上蜡纸	3.5	1.7	<2.0
30	厨房纸巾	<2.0	N. D.	<2.0

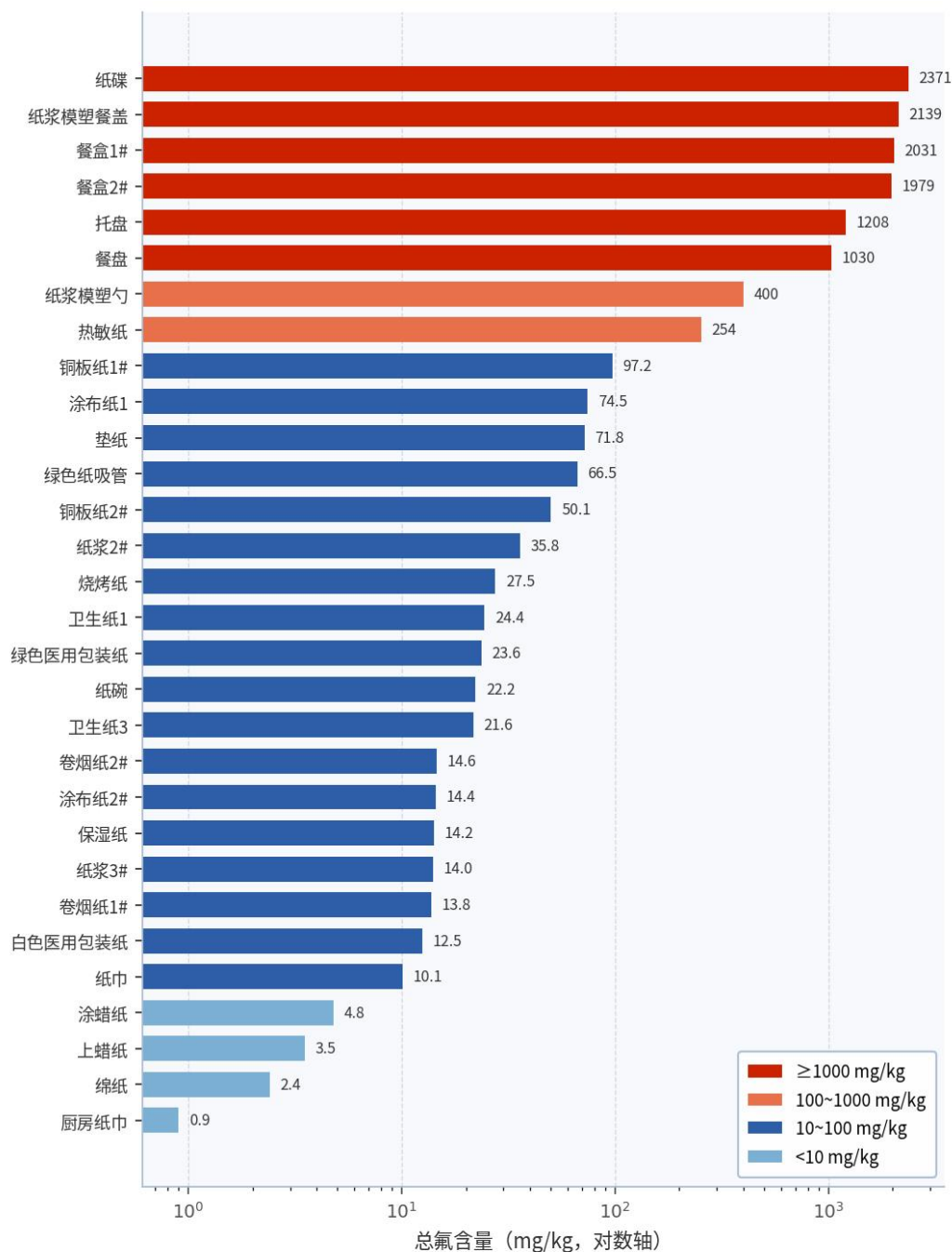


图 7 样品总氟含量分布情况

选取的 30 个实际样品涵盖生活用纸、卷烟纸、食品接触用纸制品、医用包装纸、纸浆及各类加工用纸，各批次样品检测结果覆盖痕量、常量、高含量不同区间，能够满足各类纸及纸制品中总氟与有机氟的实际检测与定量分析需求。

2 热裂解/气相色谱-质谱法 (Py-GC/MS) 定性确认 PFAS 的验证

在实际产业链管控中，仅有有机氟的含量数据有时不足以支撑企业的全部决策需求。纸及纸制品生产中使用的天然矿物填料（如高岭土、滑石粉等）可能伴生痕量难溶性无机氟化物，当产品或原料的总氟检测结果偏高时，企业面临一个技术上难以回答的

问题：检出的氟究竟来源于 PFAS 类有机氟化合物，还是来源于天然矿物中的无机氟？由于难溶性无机氟化物（如氟化钙）的定量测定需要高温分解处理，而高温条件下有机氟同样会被分解为无机氟，二者无法通过常规化学方法加以区分，这一溯源判定问题目前在国际上尚缺乏有效的技术解决手段。

Py-GC/MS 方法为这一问题提供了技术路径。该方法不依赖于有机氟与无机氟的化学分离，而是通过热裂解将样品中的 PFAS 转化为特征性含氟有机小分子化合物，经气相色谱分离后通过质谱谱库检索进行定性确认。若样品中检出 PFAS 特征裂解产物，则可直接证明样品中含有 PFAS 类物质，不受无机氟的干扰。

为验证上述方法的可行性，起草组选取 6 个典型样品进行 Py-GC/MS 定性确认试验，样品涵盖高氟食品接触纸制品、低氟纸制品及无机氟对照物，采用 700 °C 热裂解 30 s，经毛细管色谱柱分离，质谱采集数据。PFAS 热裂解产物在电子轰击离子源中会产生一系列含氟特征碎片离子，其中 m/z 69 对应 CF_3^+ ， m/z 119 对应 $C_2F_5^+$ ， m/z 131 对应 $C_3F_5^+$ ，均为全氟烷基链段的典型碎片。实际验证中发现， m/z 131 和 m/z 119 在纸品基质中干扰较少，适合作为定性离子； m/z 69 虽为最常见的含氟碎片离子，但在实际样品中易受非含氟基质组分干扰，作为辅助确认离子使用。通过提取上述特征离子的离子色谱图进行 PFAS 特征峰筛查，对特征峰进行 NIST 谱库检索确认。验证结果如表 10 所示。

表 10 Py-GC/MS 定性确认验证结果

序号	样品名称/编号	总有机氟 (mg/kg)	m/z 131/119 特征峰	谱库匹配结果	PFAS 判定
1	防油纸 1#	3.4	未检出	—	阴性
2	防油纸 2#	<2.0	未检出	—	阴性
3	纸浆模塑餐盒	1979.1	检出	全氟己基乙烯等含 氟有机化合物	阳性
4	卷烟纸	13.8	未检出	—	阴性
5	萤石（无机氟对照）	—	未检出	—	阴性
6	纸浆模塑餐盘	1030.1	检出	全氟己基乙烯等含 氟有机化合物	阳性

验证结果表明：

（1）高氟纸制品（3#、6#）在 m/z 131 和 m/z 119 提取离子色谱图中检出多个特征峰，特征峰主要集中在保留时间前段，经 NIST 谱库检索匹配到全氟类化合物（如全氟己基乙烯，1H, 1H, 2H-Perfluoro-1-octene, CAS 25291-17-2，相似度 96.5%，RT 1.91 min），确认样品中含有 PFAS 类有机氟化合物。

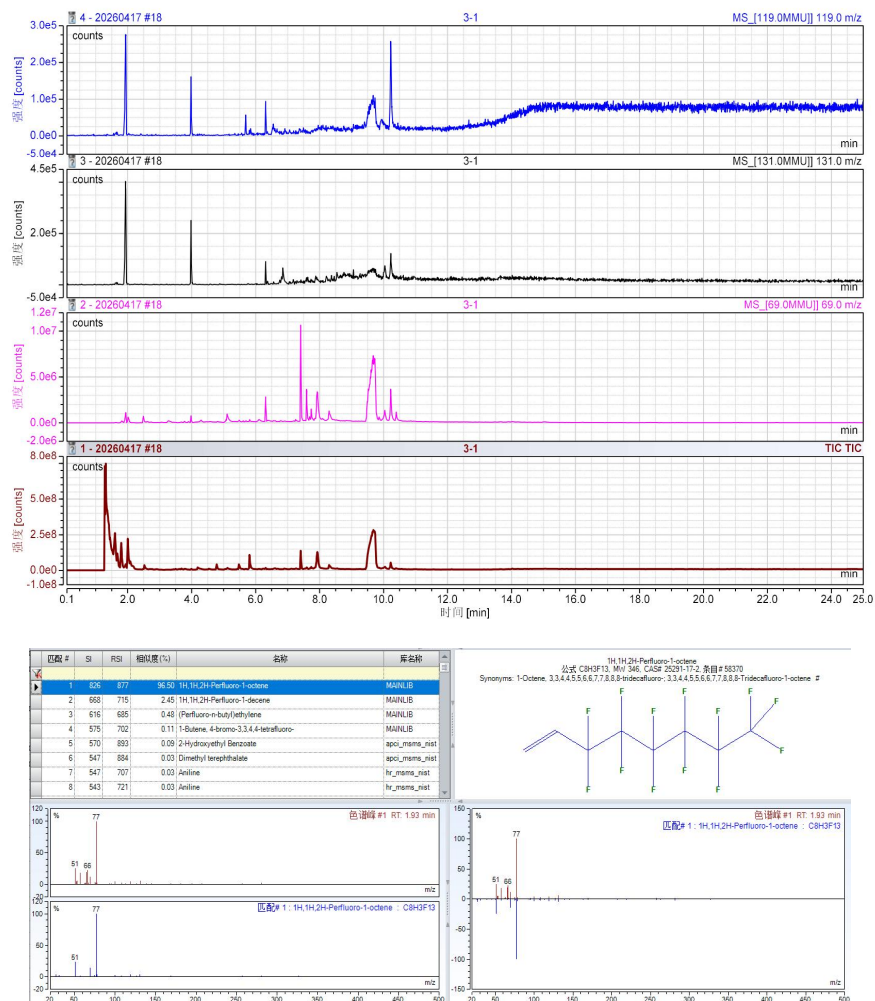


图 8 3#样品 Py-GCMS 离子流图及化合物 (RT 1.91 min) 的谱库匹配结果

(2) 低氟纸制品 (1#防油纸、2#防油纸、4#卷烟纸) 在上述特征保留时间区域未检出 PFAS 特征峰, 表明这些样品中的微量氟不是来源于 PFAS。

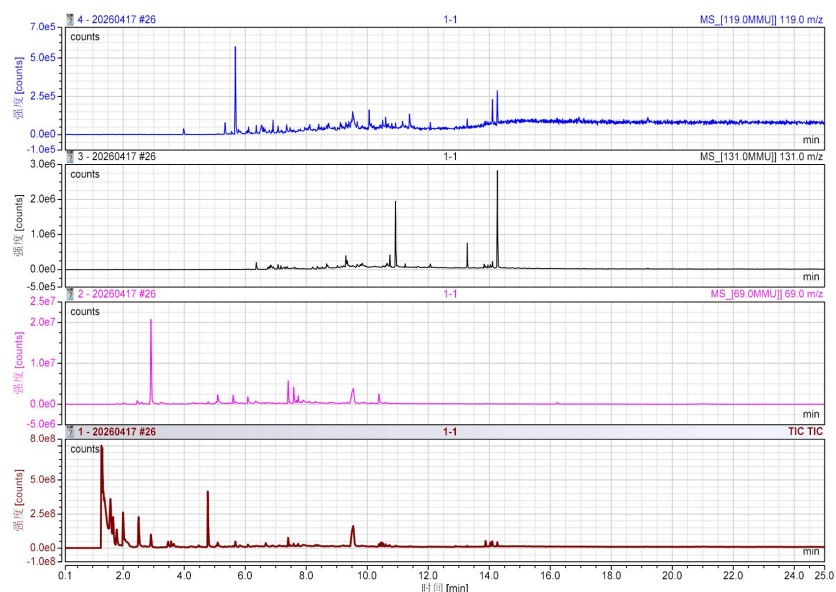


图 9 1#样品 Py-GCMS 离子流图

(3) 萤石(5#)作为典型难溶性无机氟化物对照,其 m/z 131、 m/z 119 和 m/z 69 提取离子色谱图中无 PFAS 特征峰。该结果表明,即使样品中存在难溶性无机氟化物,Py-GC/MS 方法也不会产生 PFAS 假阳性信号,反之,若含氟样品经 Py-GC/MS 检出 PFAS 特征裂解产物,则可排除其氟仅来源于天然矿物的可能性。

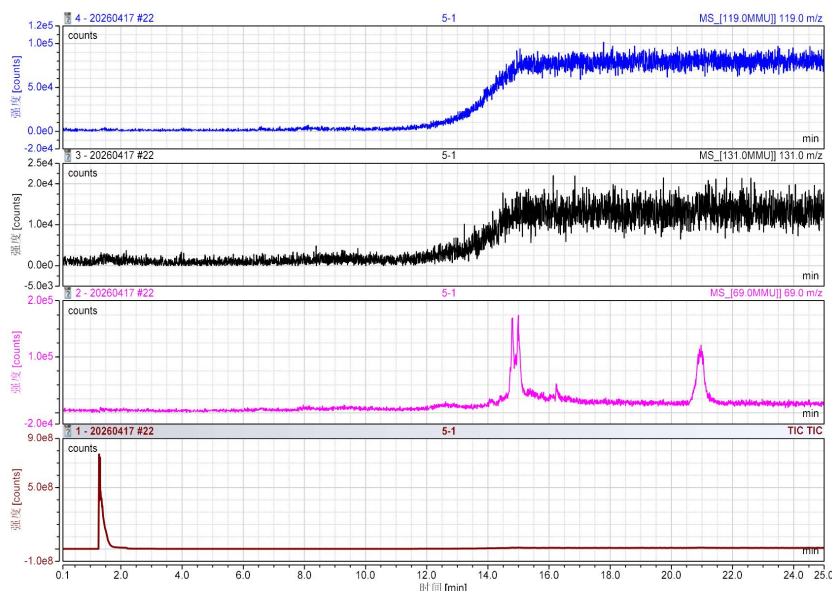


图 10 5#样品 Py-GCMS 离子流图

(4) m/z 69 在实际样品中杂峰干扰较多,选择性不及 m/z 131 和 m/z 119,建议作为辅助确认离子使用。

上述验证表明,Py-GC/MS 方法能够对纸及纸制品中 PFAS 的存在进行有效的定性确认。Yanagisawa 等(2025)在 Discover Chemistry 上发表的研究表明,Py-GC/MS 方法以 m/z 131 为定量离子,对 PFOA 的检出限约为 1 mg/kg,短链 PFAS (C4~C6) 的检出限均低于 10 mg/kg。结合上述文献数据及起草组验证结果,本方法适用于总有机氟含量 ≥ 10 mg/kg 样品的 PFAS 定性确认。起草组据此编制了资料性附录 C,为总有机氟来源存疑时提供 PFAS 定性鉴别手段。

3 预期的经济效益、社会效益和生态效益

经济效益方面,本标准填补了国内纸及纸制品中总氟和有机氟检测方法的空白,为企业原料进厂检验和成品出厂检验提供了统一的技术依据,减少因检测方法不统一导致的重复送检和贸易争议,同时为出口企业应对国际市场日趋严格的 PFAS 管控要求提供技术支撑。社会效益方面,本标准为行业现行及未来涉及氟含量限值的产品标准提供了配套的检测方法,也为市场监管部门开展纸制品中氟类污染物的监督抽查提供了可操作的技术手段。资料性附录提供的 Py-GC/MS 定性确认方法,为产业链上下游在有机氟来

源存在争议时提供了溯源判定工具。生态效益方面，本标准的实施将推动造纸企业关注原料和助剂中的 PFAS 残留，从源头减少含氟助剂的不合理使用，降低纸制品在生产、使用和废弃环节向环境释放氟类污染物的风险，与我国新污染物治理的整体管控方向一致。

四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况，或者与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

本标准在编制过程中未查询到国外标准，本标准达到国内先进水平。

五、以国际标准为基础的起草情况，以及是否合规引用或者采用国际国外标准，并说明未采用国际标准的原因

本标准未以国际标准为基础起草，因此未引用或采用国际国外标准。

六、与有关法律、行政法规及相关标准的关系

本标准与现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准在起草过程中未出现重大分歧意见。

八、涉及专利的有关说明

无。

九、实施国家标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议

该标准发布后，建议组织标准宣贯推动标准的实施，建议发布后 6 个月实施。该标准为制定标准，无废止现行相关标准的情况。

十、其他应当说明的事项

无。

标准起草小组

2026 年 6 月