

中华人民共和国国家标准

GB/T 34455—XXXX
代替 GB/T 34455—2017

纸、纸板和纸浆 双酚类化合物的测定

Paper, board and pulps—Determination of bisphenol compounds

(征求意见稿)

(本稿完成日期 2026.3)

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。

本文件代替GB/T 34455—2017《纸、纸板和纸浆 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)的测定 液相色谱法》，与GB/T 34455—2017相比，除结构性调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 更改了范围（见第1章，2017年版的第1章）；
- b) 更改了原理（见第3章，2017年版的第3章）；
- c) 更改了试剂或材料（见第4章，2017年版的第4章）；
- d) 更改了仪器设备（见第5章，2017年版的第5章）；
- e) 更改了试样制备和试样提取（见6.1、6.2，2017年版的第6章）；
- f) 更改了分析步骤（见6.3、6.4，2017年版的7.1、7.2）；
- g) 更改了分析结果的表述（见第7章，2017年版的第8章）；
- h) 更改了精密度（见第8章、第9章，2017年版的第9章）；
- i) 增加了液相色谱-串联质谱法（见第10章至第17章）

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。

本标准起草单位：中国制浆造纸研究院有限公司、广东冠豪高新技术股份有限公司、广东省东莞市质量监督检测中心、江苏中烟工业有限责任公司、中轻（晋江）卫生用品研究有限公司、中轻特种纤维材料有限公司、福建中烟工业有限责任公司、中轻纸品检验认证有限公司。

本标准主要起草人：熊珺、程晓、孙冰、沈晓晨、杨芝雨、刘雯、刘洋、杜秀、朱成文、张竞帆、文辉、余玉梅、张甜甜、赖毅东、王建平。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——2017年首次发布为GB/T 34455—2017；

——本次为第一次修订。

纸、纸板和纸浆 双酚类化合物的测定

1 范围

本标准规定了纸、纸板和纸浆中双酚类化合物（双酚A、双酚F和双酚S）的液相色谱和液相色谱-串联质谱测定方法。

本标准适用于纸、纸板和纸浆中双酚类化合物（双酚A、双酚F和双酚S）的测定。

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/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

第一法 液相色谱法

3 原理

纸、纸板和纸浆中的双酚类化合物（双酚A、双酚F和双酚S），用甲醇-水溶液提取，提取液经滤膜过滤后采用高效液相色谱进行检测。根据保留时间定性，外标法定量。

4 试剂或材料

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。

4.1 甲醇，色谱纯。

4.2 甲醇-水溶液（60+40）：量取 60mL 甲醇（4.1），加入 40mL 水，混匀。

4.3 双酚 A（ $C_{15}H_{16}O_2$ ，CAS 号：80-05-7），纯度 $\geq 99.0\%$ ，或经国家认证并授予标准物质证书的标准品。

4.4 双酚 F（ $C_{13}H_{12}O_2$ ，CAS 号：620-92-8），纯度 $\geq 99.0\%$ ，或经国家认证并授予标准物质证书的标准品。

4.5 双酚 S（ $C_{12}H_{10}O_4S$ ，CAS 号：80-09-1），纯度 $\geq 99.0\%$ ，或经国家认证并授予标准物质证书的标准品。

4.6 标准储备液（100mg/L）：准确称取双酚 A（4.3）、双酚 F（4.4）和双酚 S（4.5）标准品各 10mg（精确至 0.1mg），分别用甲醇（4.1）溶解并定容至 100mL 容量瓶中，混匀。将溶液转移至棕色玻璃试剂瓶中， $-18^{\circ}C$ 下避光保存，有效期 12 个月。

4.7 标准中间液（10mg/L）：准确吸取双酚 A、双酚 F 和双酚 S 的标准储备液（4.6）各 1.0mL，分别置于 10mL 容量瓶中，用甲醇（4.1）定容至刻度，混匀。将溶液转移至棕色玻璃试剂瓶中， $-18^{\circ}C$ 下避光保存，有效期 6 个月。

4.8 标准系列工作溶液：分别准确吸取双酚 A 和双酚 F 标准中间液（4.7）0.05mL、0.10mL、0.20mL、0.40mL、0.80mL 和 1.00mL，双酚 S 标准中间液（4.7）0.20mL、0.40mL、0.80mL、1.00mL、1.60mL 和 2.00mL 于 10mL 容量瓶中，用甲醇-水溶液（4.2）定容至刻度，混匀。标准系列工作液中双酚 A 和双酚 F 的质量浓度分别为 0.050mg/L、0.10mg/L、0.20mg/L、0.40mg/L、0.80mg/L、1.0mg/L，双酚 S 的质量浓度分别为 0.20mg/L、0.40mg/L、0.80mg/L、1.0mg/L、1.6mg/L、2.0mg/L。临用现配。

5 仪器设备

5.1 高效液相色谱仪：配置荧光检测器。

5.2 电子天平，感量为 0.0001g。

5.3 恒温振荡水浴。

5.4 聚四氟乙烯滤膜：0.45 μ m。

5.5 反应器：锥形瓶，25mL。

6 分析步骤

6.1 试样制备

取代表性试样，将其剪碎或粉碎成 5mm \times 5mm 以下的小片，混匀。

6.2 试样提取

称取试样 1.0g（精确至 0.1mg），置于 25mL 的锥形瓶（5.5）中，准确加入 15mL 的提取溶液（4.2），摇匀。在 70 $^{\circ}$ C 恒温振荡水浴（5.3）中振荡提取 1h，待溶液冷却至室温，用 0.45 μ m 滤膜（5.4）过滤，滤液供高效液相色谱仪测定。

6.3 仪器分析条件

由于测试结果取决于所使用的仪器，因此不能给出色谱分析的普遍参数，下列参数已被证明对测试是合适的。

6.3.1 色谱柱：C₁₈，250mm \times 4.6mm \times 5 μ m，或相当者。

6.3.2 荧光检测器：0-5.5min，激发波长 260nm，发射波长 300nm，PMT 增益 18；5.5-20min，激发波长 227nm，发射波长 313nm，PMT 增益 12。

6.3.3 流动相：甲醇-水（60+40，体积比），等度洗脱。

6.3.4 流速：0.8mL/min。

6.3.5 柱温：35 $^{\circ}$ C。

6.3.6 进样量：10 μ L。

6.4 标准曲线的制作

将双酚类化合物系列标准工作溶液（4.8），按照 6.3 规定的仪器分析条件进行测定。以双酚类化合物的质量浓度为横坐标，对应物质的色谱峰面积为纵坐标，绘制标准工作曲线。

6.5 试样溶液的测定

将试样溶液注入液相色谱仪中，以保留时间定性，同时记录对应的峰面积，根据标准曲线计算得到待测液中的各物质浓度。

6.6 空白试验

除不加试样外，空白试验应与样品测定平行进行，并采用相同的分析步骤分析。

7 分析结果的表述

试样中双酚A、双酚F和双酚S的含量按照公式（1）进行计算：

$$X = \frac{c \times V \times 1000}{m \times 1000} \quad (1)$$

式中：

X —试样中双酚类化合物的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

c —由标准曲线计算得到的试样溶液中双酚类化合物的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V —提取液的体积，单位为毫升（mL）；

m —试样的绝干质量，单位为克（g）；

1000—换算系数。

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，结果保留两位有效数字。

8 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

9 其他

称样量为1g时，双酚A和双酚F的定量限为0.5mg/kg；双酚S的定量限为6.0mg/kg。

第二法 液相色谱-串联质谱法

10 原理

纸、纸板和纸浆中的双酚类化合物（双酚A、双酚F和双酚S），用甲醇-水溶液提取，提取液经滤膜过滤后采用液相色谱-串联质谱法进行检测，内标法定量。

11 试剂或材料

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。

11.1 甲醇（CH₃OH）：色谱纯。

11.2 甲醇-水溶液（40+60）：量取甲醇 40 mL，加入水 60 mL，混匀。

11.3 双酚A 标准品（C₁₅H₁₆O₂，CAS：80-05-7）：纯度≥99.0%，或经国家认证并授予标准物质证书的标准品。

11.4 双酚F 标准品（C₁₃H₁₂O₂，CAS：620-92-8）：纯度≥99.0%，或经国家认证并授予标准物质证书

的标准品。

11.5 双酚 S 标准品 ($C_{12}H_{10}O_4S$, CAS: 80-09-1): 纯度 $\geq 99.0\%$, 或经国家认证并授予标准物质证书的标准品。

11.6 $^{13}C_{12}$ -双酚 A 同位素内标 ($C_3^{13}C_{12}H_{16}O_2$, CAS: 263261-65-0): 100 mg/L, 或纯度 $\geq 98.0\%$ 的固体标准品。

11.7 $^{13}C_{12}$ -双酚 F 同位素内标 ($C^{13}C_{12}H_{12}O_2$): 100 mg/L, 或纯度 $\geq 98.0\%$ 的固体标准品。

11.8 $^{13}C_{12}$ -双酚 S 同位素内标 ($^{13}C_{12}H_{10}O_4S$): 100 mg/L, 或纯度 $\geq 98.0\%$ 的固体标准品。

11.9 标准储备液 (100mg/L): 准确称取双酚 A、双酚 F 和双酚 S 标准品各 10 mg (精确至 0.1 mg), 分别用甲醇溶解并定容至 100mL, 混匀。将溶液转移至棕色玻璃试剂瓶中, $-18^\circ C$ 下避光保存, 有效期为 12 个月。

11.10 标准中间液 (1mg/L): 准确吸取双酚 A、双酚 F 和双酚 S 的标准储备液各 0.10 mL, 分别置于 10 mL 容量瓶中, 用甲醇定容至刻度, 混匀。将溶液转移至棕色玻璃试剂瓶中, $-18^\circ C$ 下避光保存, 有效期为 6 个月。

11.11 标准混合使用液 (双酚 A 和双酚 F: 100 $\mu g/L$; 双酚 S: 10 $\mu g/L$): 准确吸取双酚 A 和双酚 F 的标准中间液各 1.00 mL、双酚 S 的标准中间液 0.10 mL, 置于 10 mL 容量瓶中, 用甲醇-水溶液 (40+60) 定容至刻度, 混匀。临用现配。

11.12 同位素内标中间液 (1mg/L): 准确吸取 $^{13}C_{12}$ -双酚 A 标准溶液、 $^{13}C_{12}$ -双酚 F 标准溶液和 $^{13}C_{12}$ -双酚 S 标准溶液各 0.10 mL, 分别置于 10 mL 容量瓶中, 用甲醇定容至刻度, 混匀。将溶液转移至棕色玻璃试剂瓶中, $-18^\circ C$ 下避光保存, 有效期为 6 个月。

11.13 同位素内标混合使用液 ($^{13}C_{12}$ -双酚 A 和 $^{13}C_{12}$ -双酚 F: 100 $\mu g/L$; $^{13}C_{12}$ -双酚 S: 10 $\mu g/L$): 准确吸取 $^{13}C_{12}$ -双酚 A 和 $^{13}C_{12}$ -双酚 F 中间液各 1.00 mL、 $^{13}C_{12}$ -双酚 S 中间液 0.10mL, 置于 10mL 容量瓶中, 用甲醇-水溶液 (40+60) 定容至刻度, 混匀。临用现配。

11.14 标准系列工作液: 分别准确吸取标准混合使用液 0.020mL、0.050 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00mL 于进样小瓶中, 并用甲醇-水溶液 (40+60) 定容至 1.00mL 后, 再分别加入 50 μL 同位素内标混合使用液, 混匀。标准系列工作液中双酚 A 和双酚 F 的质量浓度分别为 2.00 $\mu g/L$ 、5.00 $\mu g/L$ 、10.0 $\mu g/L$ 、20.0 $\mu g/L$ 、50.0 $\mu g/L$ 、100 $\mu g/L$, 双酚 S 的质量浓度分别为 0.200 $\mu g/L$ 、0.500 $\mu g/L$ 、1.00 $\mu g/L$ 、2.00 $\mu g/L$ 、5.00 $\mu g/L$ 、10.0 $\mu g/L$, $^{13}C_{12}$ -双酚 A 和 $^{13}C_{12}$ -双酚 F 的质量浓度为 5.00 $\mu g/L$, $^{13}C_{12}$ -双酚 S 的质量浓度为 0.500 $\mu g/L$ 。临用现配。

12 仪器设备

12.1 液相色谱-串联四极杆质谱仪: 带电喷雾离子源。

12.2 电子天平, 感量为 0.0001g。

12.3 恒温振荡水浴。

12.4 聚四氟乙烯滤膜: 0.22 μm 。

12.5 反应器: 锥形瓶, 25mL。

13 分析步骤

13.1 试样制备

取代表性试样, 将其剪碎或粉碎成 5mm \times 5mm 以下的小片, 混匀。

13.2 试样提取

称取试样1.0g（精确至0.1mg），置于25mL的锥形瓶（12.5）中，准确加入15mL的提取溶液（11.2），摇匀。在70°C恒温振荡水浴（12.3）中振荡提取1h，待溶液冷却至室温，用0.22 μ m滤膜（12.4）过滤，准确移取1mL滤液于进样小瓶中，加入50 μ L同位素内标混标（11.13），混匀后供液相色谱-串联质谱仪测定。

13.3 仪器分析条件

由于测试结果取决于所使用的仪器，因此不能给出色谱分析的普遍参数，下列参数已被证明对测试是合适的。

13.3.1 液相色谱参考条件

13.3.1.1 色谱柱：C₁₈柱，100 mm×2.1 mm（内径），1.8 μ m（填料粒径），或相当者。

13.3.1.2 流动相：A相为水，B相为甲醇。流动相梯度条件见表 1。

13.3.1.3 流速：0.3 mL/min。

13.3.1.4 柱温：40 °C。

13.3.1.5 进样量：5 μ L。

表 1 流动相梯度条件

时间 (min)	A 相 (%)	B 相 (%)
0	60	40
0.5	60	40
5.0	0	100
6.0	0	100
6.1	60	40
9.0	60	40

13.3.2 质谱参考条件

13.3.2.1 电离方式：电喷雾电离，负离子模式。

13.3.2.2 扫描方式：多反应监测（MRM）。

13.3.2.3 离子化电压：4500V。

13.3.2.4 离子源温度：500°C。

13.3.2.5 气帘气压力：30psi。

13.3.2.6 喷雾气压力：55psi。

13.3.2.7 辅助加热气压力：55psi。

13.3.2.8 定性离子对、定量离子对以及锥孔电压和碰撞能量见表 2。

表 2 双酚 A、双酚 F、双酚 S 及其同位素内标的质谱参数

被测物名称	定性离子对 m/z	定量离子对 m/z	去簇电压 V	碰撞能量 eV
双酚 A	227. 1>212. 1	227. 1>212. 1	-100.0	18

	227.1>133.1			24
双酚 F	199.1>93.0	199.1>93.0	-100	-26
	199.1>105.0			-36
双酚 S	249.0>108.0	249.0>108.0	-120	-30
	249.0>156.0			-29
¹³ C ₁₂ -双酚 A	239.2>224.0	239.2>224.1	-100	-27
¹³ C ₁₂ -双酚 F	211.1>99.0	211.1>99.0	-100	-30
¹³ C ₁₂ -双酚 S	261.1>114.0	261.1>114.0	-120	-39

13.4 标准曲线的制作

将标准系列工作液经液相色谱-串联质谱仪测定，获得相应的峰面积，以标准系列工作液中双酚A、双酚F和双酚S与其对应的同位素内标的峰面积比为纵坐标，以标准系列工作液的浓度为横坐标，绘制标准曲线。

13.5 定性测定

被测试样中被测物色谱峰的保留时间与相应标准溶液色谱峰的保留时间相比较，变化范围应在 $\pm 2.5\%$ 之内。

被测物的两个质谱定性离子均出现，且同一检测批次，对同一化合物，试样中被测物的两个定性离子的相对丰度比与质量浓度相当的标准溶液相比，其偏差不超过表3规定的范围，则可判断试样中存在对应的被测物。

表 3 定性时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度/%	>50	>20~50	>10~20	≤ 10
最大允许偏差/%	± 20	± 25	± 30	± 50

13.6 定量测定

将试样溶液注入液相色谱-串联质谱仪中，得到被测物定量离子峰面积与对应同位素内标定量离子峰面积的比值，根据标准曲线得到试样溶液中被测物的浓度。试样溶液中被测物的响应值应在标准曲线的线性范围内，超过线性范围说明样品含量过高，可以适当减少取样量重新测定。

13.7 空白试验

除不称取试样外，均按上述测定步骤进行。

空白试验溶液中各被测物的浓度应尽量控制在方法定量限对应浓度（双酚A和双酚F $3.3 \mu\text{g/L}$ ，双酚S $0.33 \mu\text{g/L}$ ）以下，如果高于定量限，应尝试更换试剂和实验器皿。

14 分析结果的表述

试样中双酚A、双酚F和双酚S的含量按照公式（2）进行计算：

$$X = \frac{c \times V}{m \times 1000} \quad (2)$$

式中：

X —试样中双酚类化合物的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

c —由标准曲线计算得到的试样溶液中双酚类化合物的质量浓度，单位为毫克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

V —提取液的体积，单位为毫升（mL）；

m —试样的绝干质量，单位为克（g）；

1000—换算系数。

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，结果保留两位有效数字。

注：必要时计算结果应扣除空白值。

15 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的15%。

16 其他

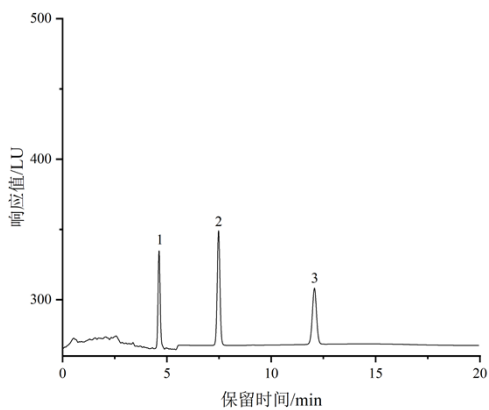
称样量为1g时，双酚A和双酚F定量限为0.050 mg/kg。双酚S定量限为0.0050 mg/kg。

17 报告

试验报告至少应给出以下几个方面内容：

- a) 试验日期、地点；
- b) 完整识别试样所需的所有信息；
- c) 本标准的编号；
- d) 使用的方法（液相色谱法或液相色谱-串联质谱法）；
- e) 任何与本标准的偏离；
- f) 试验过程中观察到的异常现象。

附录 A
(资料性)
标准溶液谱图

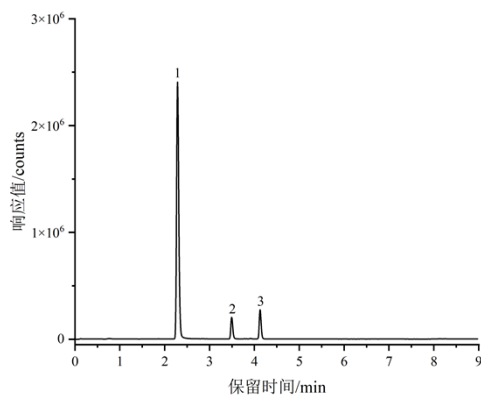


标引序号说明:

- 1—双酚S;
- 2—双酚F;
- 3—双酚A。

图A.1 双酚类化合物标准溶液的液相色谱图

(双酚A和双酚F:0.80mg/L; 双酚S:1.6mg/L)



标引序号说明:

- 1—双酚S;
- 2—双酚F;
- 3—双酚A。

图A.2 双酚类化合物标准溶液的质谱总离子流图

(双酚A和双酚F:100 μ g/L; 双酚S:10 μ g/L)

《纸、纸板和纸浆 双酚类化合物的测定》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 02 月 28 日下达的国家标准制修订计划项目，计划项目号 20250365-T-607，计划要求修订《纸、纸板和纸浆 双酚类化合物的测定》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 修订背景

双酚类化合物是一类以两个酚基通过桥联基团连接为核心结构的芳香族有机化合物，结构如图 1-1 所示。因其优异的热稳定性、抗氧化性、机械强度与聚合反应活性，是合成高分子材料的关键单体，广泛应用于塑料、树脂、纸品、食品接触材料、建材、电子电器等领域。日常使用消费品如热敏纸、纺织品、皮革制品以及婴幼儿奶瓶等产品在与人体接触的过程中存在双酚类化合物迁移风险，可通过迁移、生物积累和食物链传递进入人体。随着研究的深入，双酚类化合物作为内分泌干扰物的潜在健康与生态危害日益凸显，表现在其可对生殖发育、神经、免疫、代谢等系统产生多维度毒性，具有潜在的致癌性，关联乳腺癌、前列腺癌等激素相关癌症，环境迁移与生物累积性引发全球生态与健康风险担忧。因此全球法规“限酚”范围扩大是必然趋势，即对双酚类物质的管控已从单一的双酚 A 迅速扩展到其多种替代物以及限量收紧。最具代表性的是欧盟于 2024 年 2 月发布的草案及后续正式实施的 (EU) 2024/3190 法规，该法规不仅全面限制 BPA，更将禁令范围扩大到所有被归类为致癌、致突变、生殖毒性或内分泌干扰物的双酚及其衍生物，明确列出了双酚 S、双酚 AF 等物质。中国国家食品安全风险评估中心于 2025 年 7 月发布的《食品接触材料及制品用添加剂使用标准》修订稿，也将 BPA 的特定迁移限量从 0.6 mg/kg 大幅收紧至 0.05 mg/kg，监管显著趋严。美国 EPA 将双酚 S、双酚 F 列为内分泌干扰候选物质，实施消费品双酚类残留溯源监管。日本厚生劳动省修订食品级纸制品标准，新增双酚类同系物检测要求，全球已形成双酚类物质类别化、痕量化、全域化的监管趋势。

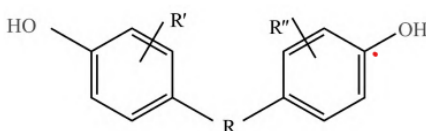


图 1-1 双酚类化合物结构图

目前关于双酚类化合物的检测方法集中于食品以及食品接触材料、化妆品、橡胶、纺织品、玩具、纸品等。检测方法主要是液相色谱法和液相色谱-质谱/质谱法。例如 SN/T 4424-2022《进出口纺织品 双酚类化合物的测定 高效液相色谱法》是以甲醇为溶剂，超声提取纺织品中的双酚类化合物，提取液经滤膜过滤后，用高效液相色谱-二极管阵列检测器进行测定。GB 31604.54-2023《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 双酚 F 和双酚 S 迁移量的测定》采用液相色谱法和液相色谱-质谱法对食品模拟液中双酚 F 和双酚 S 特定条件迁移量进行测定。其他相关双酚类化合物检测的标准详见表 1-1。

表 1-1 国内外双酚类化合物相关测试标准

标准编号	标准名称	使用方法
GB/T 29609-2013	橡胶 苯酚和双酚 A 的测定	液相色谱法（紫外）
GB/T 30939-2014	化妆品中污染物双酚 A 的测定 高效液相色谱-串联质谱法	液相色谱-串联质谱法
GB 31604.10-2016	食品安全国家标准 食品接触材料及制品 2,2-二（4-羟基苯基）丙烷（双酚 A）迁移量的测定	液相色谱-质谱/质谱法
GB 31604.54-2023	食品安全国家标准 食品接触材料及制品 双酚 F 和双酚 S 迁移量的测定	液相色谱法（紫外）/液相色谱-质谱/质谱法
GB/T 34455-2017	纸、纸板和纸浆 2,2-二（4-羟基苯基）丙烷（双酚 A）的测定 液相色谱法	液相色谱法（荧光）
GB 5009.305-2025	食品安全国家标准 食品中双酚 A、双酚 F 和双酚 S 的测定	液相色谱-质谱/质谱法
SN/T 4424-2022	进出口纺织品 双酚类化合物的测定 高效液相色谱法	液相色谱法（二极管阵列）
SN/T 4956-2017	出口保健食品中双酚类化合物的测定	
EN71-11:2007-09	欧盟市场玩具类产品的规范标准 有机化合物的分析方法	液相色谱法（荧光）

现有标准 GB/T 34455-2017 仅针对双酚 A 进行测定，然而近年来的科学研究与监测数据表明，双酚 S 和双酚 F 等双酚 A 的替代物在纸制品中的使用与检出频率显著增加，其潜在风险亦不容忽视。现标准在目标物覆盖范围上已无法全面反映当前产品中双酚类化合物的实际存在状况，可能导致监管盲区，难以满足对产品安全全面评估的需求。计划在现有标准中测定双酚 A 方法基础上，增加测定其他双酚类化合物（双酚 F 和双酚 S）的检测方法。同时液相色谱-质谱/质谱法因其高灵敏度、高选择性和强大的定性能力，已成为痕量有机污染物分析的主流技术之一。在现标准基础上增加液质法作为测定方法，能够有效提升方法的技术水平，实现对双酚 A、S、F 等化合物更精准、更灵敏的定量与确认，尤其适用于如纸浆、回收纸制品中痕量目标物的分析，弥补原有方法

可能存在的灵敏度不足或抗干扰能力有限的短板。标准修订后一方面可填补国内外纸、纸板和纸浆双酚类化合物测试方法的空白,同时也为今后限定纸品中使用双酚类化合物提供科学检测依据。

3 起草过程

(1) 起草阶段

标准计划下达后,2025年7月,成立了标准起草小组。2025年8月,起草小组查找国内外相关技术资料。2025年9月,结合查询资料,标准起草小组讨论完成了工作组讨论稿的编写。2025年10月~12月,起草小组向企业进行调研,收集企业意见和建议,收集验证样品并进行了验证性试验。2026年2月,召开起草小组研讨会,经讨论后形成标准征求意见稿。

(2) 征求意见阶段

2026年3月,通过造纸标委会微信公众号等平台公开征求意见。

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,广东冠豪高新技术股份有限公司、广东省东莞市质量监督检测中心、江苏中烟工业有限责任公司、中轻(晋江)卫生用品研究有限公司、中轻特种纤维材料有限公司、福建中烟工业有限责任公司、中轻纸品检验认证有限公司等多家企业和研究机构共同参加起草。

主要成员:熊珺、程晓、孙冰、沈晓晨、杨芝雨、刘雯、刘洋、杜秀、朱成文、张竞帆、文辉、余玉梅、张甜甜、赖毅东、王建平。

所做的工作:熊珺负责验证方案设计、标准文本的编写以及征求意见和意见的汇总,孙冰、程晓、沈晓晨、刘洋负责验证实验方案的制定、收集文献资料;张甜甜、赖毅东、杨芝雨、刘雯、张竞帆、王建平负责试验方法的研究、各项参数的验证和汇总分析;杜秀、朱成文、文辉、余玉梅协助标准草案的修改和审核。

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

本标准按 GB/T 1.1-2020 给出的规则起草,以科学性、实用性和协调性为核心原则。以 GB/T 34455-2017 为基础,参考国内外双酚类化合物检测相关标准、文献方法,充分结合纸、纸制品及纸浆基质特性与实验室验证数据,确定技术内容;同时遵循我国造纸行业质量管控、食品安全、环境保护相关法律法规要求。

2 主要内容及其确定依据

本标准采用液相色谱法（荧光检测器）和液相色谱串联质谱法，对纸、纸板和纸浆中的双酚类化合物（双酚 A、双酚 F 和双酚 S）进行测定。检测方法主要从色谱/质谱条件、萃取参数、线性曲线、定量限、方法回收率、精密度等方面进行试验验证。

2.1 液相标准方法的实验技术论证

2.1.1 色谱条件选择

2.1.1.1 检测波长和 PMT 增益因子的选择

由于双酚 A（BPA）、双酚 F（BPF）和双酚 S（BPS）的结构相似，参考国标 GB/T 34455-2017 中双酚 A 的检测波长（激发波长 227nm，发射波长 313nm），考察该波长下三种化合物的响应。实验结果发现，双酚 A 和双酚 F 的响应差异不大，即确定双酚 A 和双酚 F 的检测波长为激发波长 227nm，发射波长 313nm。但双酚 S 在该检测波长下没有响应。说明双酚 S 在该波长下，荧光信号弱，检测灵敏度不够。为了提高双酚 S 的响应值，实验考虑在色谱分离的过程中采用切换波长的方式。根据已有文献研究，双酚 S 的激发波长为 260nm，发射波长为 300nm，为了进一步提高灵敏度，实验还考察了不同的 PMT 增益（PMT 为 12/13/14/15/16/17/18）对双酚 S 响应的影响（详见图 2-1，三种化合物的出峰顺序依次为双酚 S、双酚 F、双酚 A，下述均相同）。实验结果发现，随着 PMT 增益的升高，双酚 S 的响应显著增加。考虑到改变 PMT 增益，目标物响应增加的同时基线噪音也会增加，为了平衡灵敏度和分辨率，实验最终选择 PMT 增益为 18 作为双酚 S 的色谱检测条件。最终确定荧光检测器条件为：双酚 A 和双酚 F 的检测波长为激发波长 227nm，发射波长 313nm，PMT 增益 12；双酚 S 的检测波长为激发波长 260nm，发射波长 300nm，PMT 增益 18。

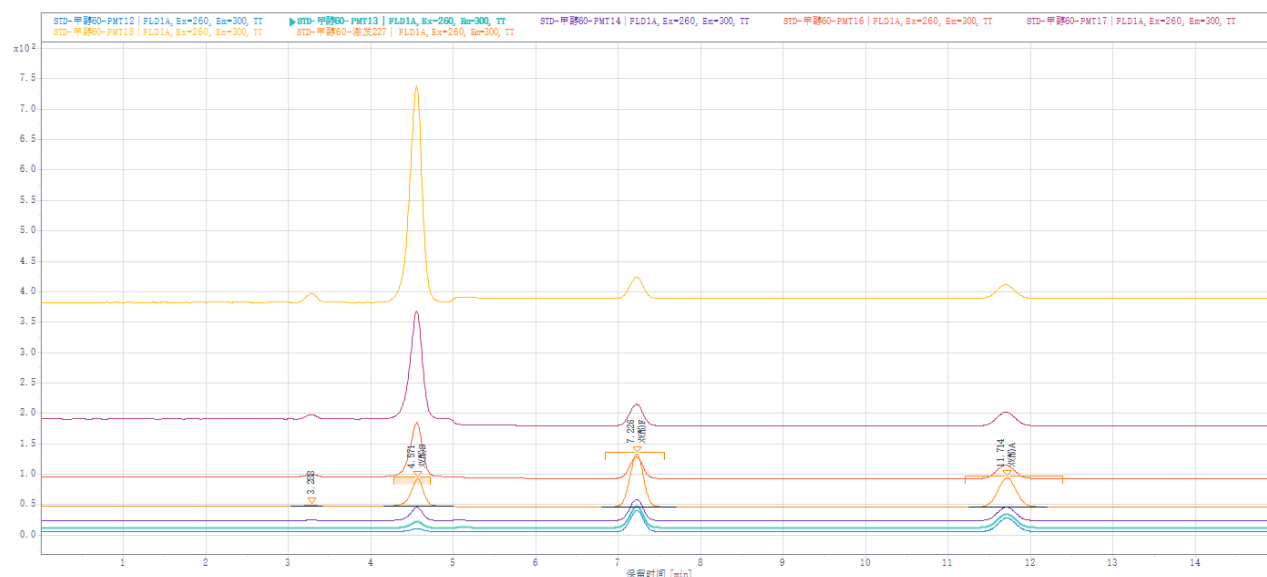


图 2-1 PMT 增益对双酚 S 响应的影响

2.1.1.2 流动相比例的选择

根据已有国家标准 GB/T 34455-2017, 确定测定双酚类化合物的流动相为甲醇与水。试验考察了不同比例的甲醇:水 (55:45、60:40、65:35) 对三种双酚类化合物的分离效果 (详见图 2-2)。实验结果发现: 当甲醇:水比例为 55:45 时, 双酚 S 响应低且峰型不对称, 而且双酚 A 的出峰时间较晚, 使得三种化合物的总分析时间延长, 检测效率降低。当甲醇:水比例为 65:35 时, 三种化合物的出峰时间均提前, 使得分离度相对下降, 影响色谱分离中切换波长后的基线平衡。当甲醇:水比例为 60:40 时, 三种化合物的峰型和分离度均良好, 既保证了三种化合物的响应值和较短的分离时间, 更有利于平衡基线和化合物准确定量。因此采用甲醇:水比例为 60:40 的流动相作为最佳流动相。

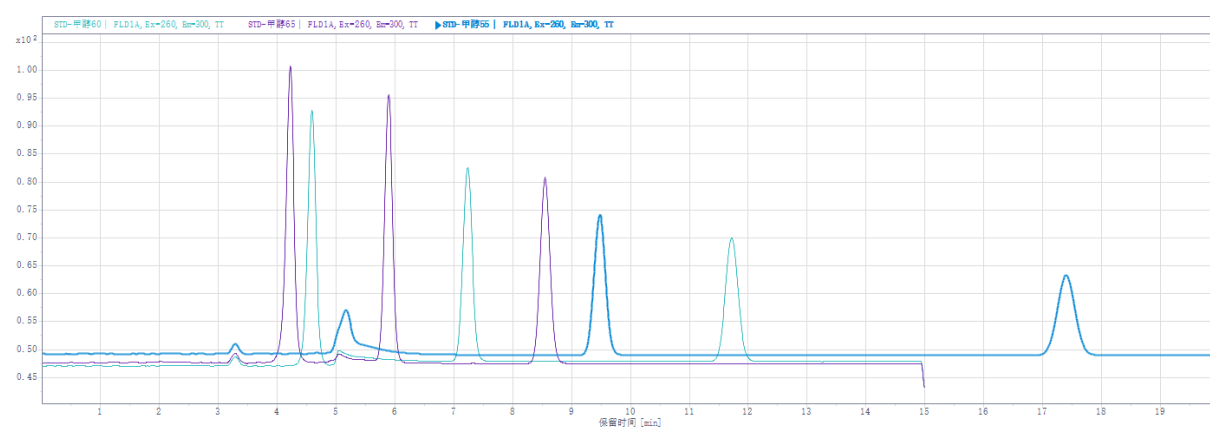


图 2-2 不同比例的甲醇/水对三种双酚类化合物分离效果的影响

2.1.1.3 流速、进样体积的选择

确定甲醇:水的比例为 60:40, 考察溶液进样体积和流动相流速对三种双酚类化合物出峰情况的影响。试验选择进样体积分别为 10 μ L 和 20 μ L (详见图 2-3)。当进样体积为 20 μ L 时, 三种化合物的色谱峰均明显前延。当进样体积为 10 μ L 时, 三种化合物的峰型均尖锐对称, 可能是因为增大进样体积引起的体积过载。另外考察了流速为 0.8mL/min 和 1.0mL/min 对三种双酚类化合物的出峰影响。如图 2-4 所示, 当流速为 1.0mL/min 时, 三种化合物的分离度分别为 $R_{BPS/BPF}=3.23$, $R_{BPF/BPA}=4.43$; 流速为 0.8mL/min 时, 三种化合物的分离度分别为 $R_{BPS/BPF}=4.07$, $R_{BPF/BPA}=5.98$ 。实验结果说明流速为 0.8mL/min 时, 化合物的分离度更好, 同时避免了流速过大, 化合物出峰太早, 不利于波长改变后的基线平衡。最终确定试样溶液进样体积为 10 μ L, 流动相流速为 0.8mL/min。

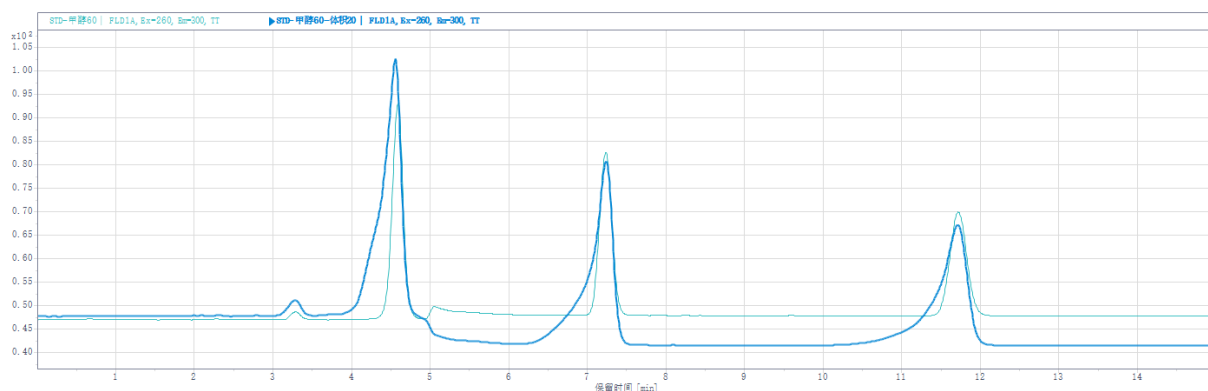


图 2-3 进样体积对三种双酚类化合物出峰情况的影响

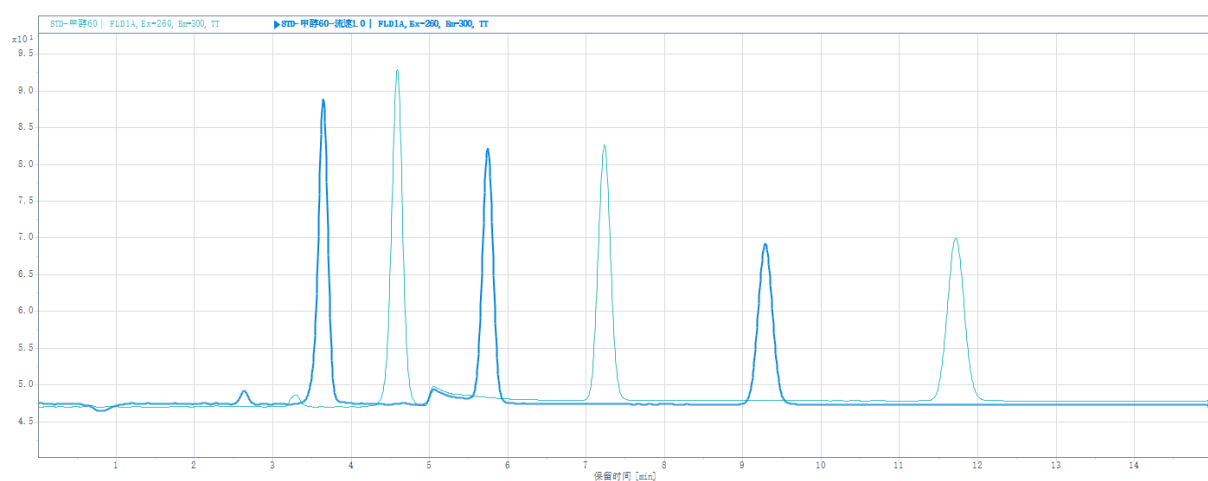


图 2-4 流速对三种双酚类化合物出峰情况的影响

2.1.2 系统适用性试验

不加入样品，加入双酚类化合物标准溶液，按样品前处理方法进行实验，测定溶液的液相色谱图，如图 2-5 所示，双酚 S、双酚 F 和双酚 A 的保留时间分别为 4.624min、7.477min 和 12.071min；不加入样品，加入提取溶剂，按样品处理方法进行实验和测定，在化合物相应保留时间处没有色谱峰。实验结果说明空白试验无本底干扰，三种双酚类化合物定性准确。

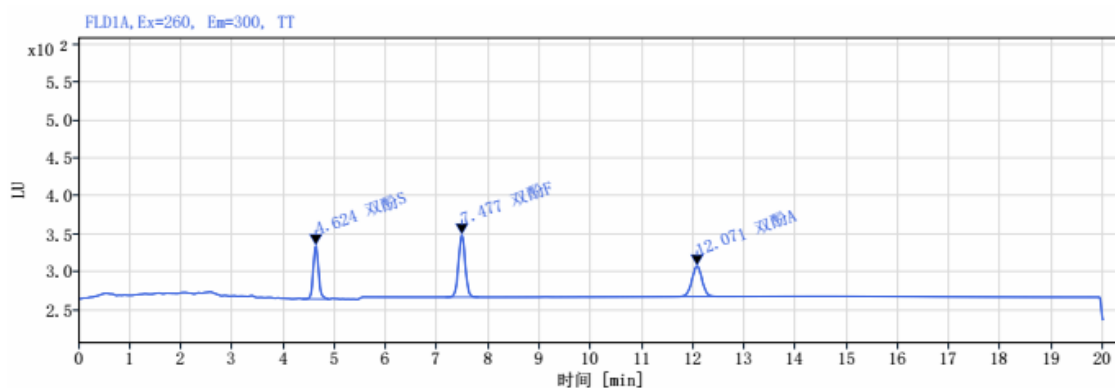


图 2-5 三种双酚类化合物的液相色谱图

2.1.3 萃取参数的优化

2.1.3.1 提取溶剂的选择

根据标准 GB/T 34455-2017，确定双酚类化合物的有机提取溶剂为甲醇。实验选取打印纸阴性基质，向阴性基质中添加双酚类化合物（双酚 A 和双酚 F 浓度为 0.20 $\mu\text{g/mL}$ ，双酚 S 浓度为 0.80 $\mu\text{g/mL}$ ），考察不同比例的甲醇/水（100/0、90/10、80/20、70/30、65/35、60/40、50/50）对目标物提取效果的影响。实验结果如图 2-6 所示，不同比例的甲醇/水对三种目标物提取效果影响不显著。根据已优化的色谱条件中流动相比例（甲醇:水=60:40），结合实际样品基质的复杂性和提取溶剂的环境友好性，同时为了避免溶剂效应，最终确定提取溶剂甲醇/水的比例为 60:40。

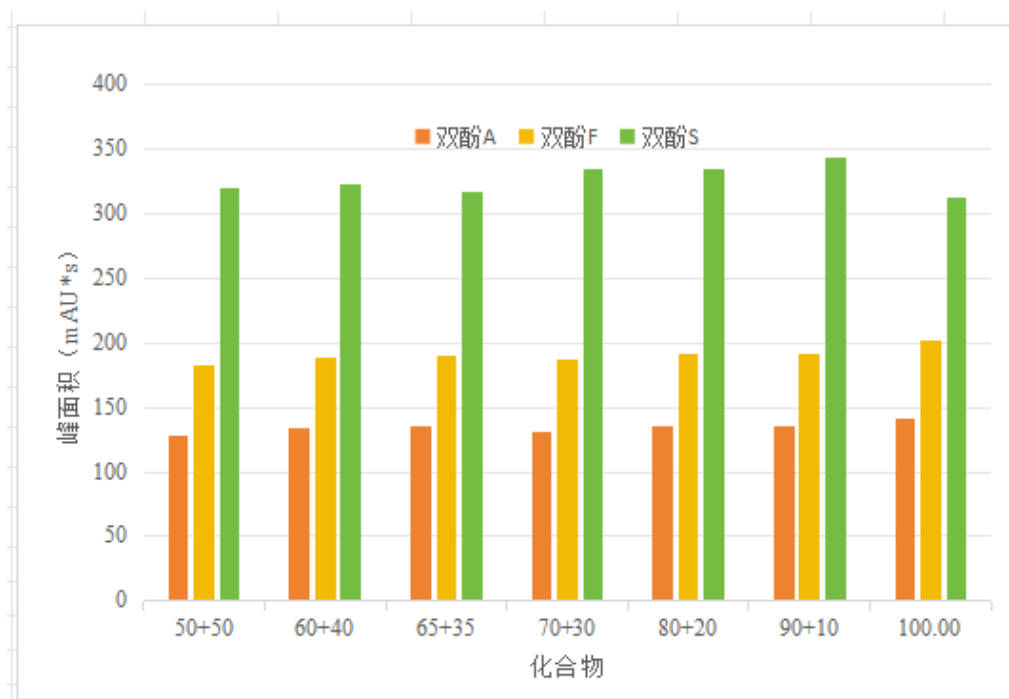


图 2-6 不同比例的甲醇/水对 3 种双酚类化合物提取效果的影响

2.1.3.2 提取时间的优化

本实验固定提取溶剂甲醇:水比例为 60:40，实验考察了提取时间 30 min、50 min、60 min 和 90min 对三种双酚类化合物提取效果的影响，分别进行 3 平行实验，实验结果取平均值（详见表 2-1）。结果分析发现不同的提取时间，目标物的最终提取浓度基本相当。综合分析，双酚类化合物属于弱极性化合物，提取时间太短，目标物无法有效进入提取溶剂。同时考虑到多种纸制品基质的差异性，最终确定实验提取时间为 60min，既可以保证实际样品中三种化合物能够得到有效提取，又能保证实验时间的合理性。

表 2-1 提取时间对 3 种双酚类化合物提取效果的影响

化合物	提取时间 (min)	化合物含量 (mg/L)
双酚 A	30	0.177

	50	0.180
	60	0.181
	90	0.181
双酚 F	30	0.192
	50	0.195
	60	0.196
	90	0.196
双酚 S	30	0.736
	50	0.723
	60	0.736
	90	0.731

2.1.3.3 提取温度的优化

本实验固定提取溶剂甲醇:水比例为 60:40, 设置常温、50℃、70℃和 90℃四种温度, 对实验样品进行恒温水浴振荡 60min, 结果详见图 2-7。从图中可以看出, 前三个温度对三种双酚类化合物的提取效果相当, 而较高温度 90℃下, 三种化合物的浓度明显高于其它三个温度, 结合实验现象, 90℃下提取 60min 后提取溶剂明显减少, 说明较高的温度导致了提取溶剂的挥发, 不利于实验的准确定量。结合现有标准, 最终确定实验提取温度为 70℃。

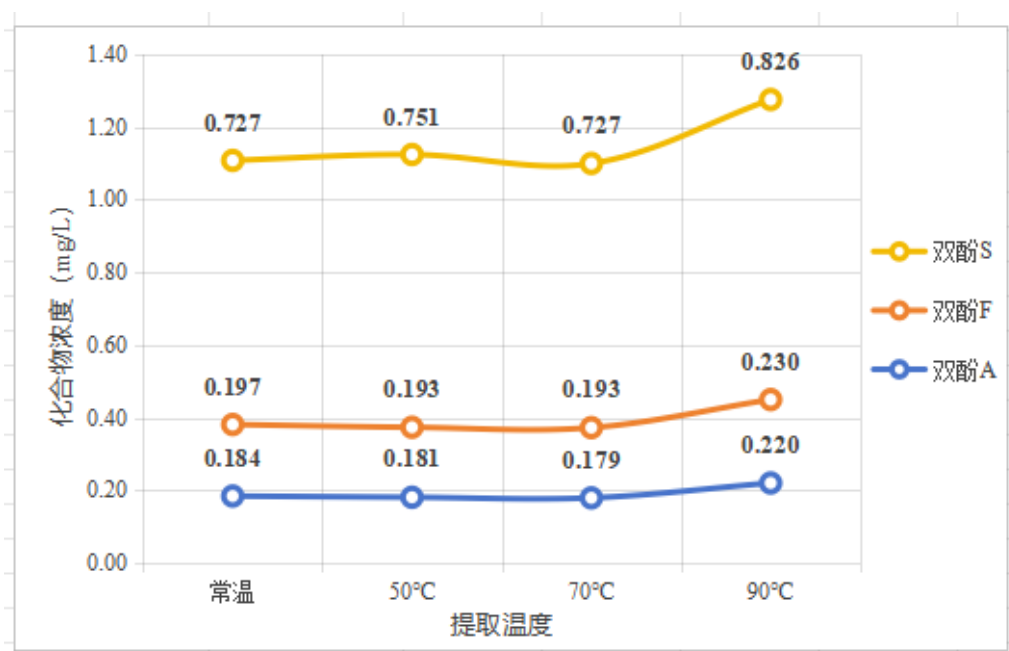


图 2-7 不同提取温度对 3 种双酚类化合物提取效果的影响

2.1.4 线性曲线

分别配制浓度为 0.050μg/mL、0.10μg/mL、0.20μg/mL、0.40μg/mL、0.80μg/mL、

1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的双酚 A 和双酚 F 标准工作溶液，浓度为 0.20 $\mu\text{g/mL}$ 、0.40 $\mu\text{g/mL}$ 、0.80 $\mu\text{g/mL}$ 、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 、1.6 $\mu\text{g/mL}$ 、2.0 $\mu\text{g/mL}$ 的双酚 S 标准工作溶液，每个标准溶液重复测试三次，得到峰面积的平均值，对化合物浓度与峰面积绘制标准工作曲线。测试数据见表 2-2，标准曲线见图 2-8。

表 2-2 三种双酚类化合物标准工作溶液测试数据

化合物	浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	峰面积 (mAU*s)				
		1	2	3	平均值	RSD (%)
双酚 A	0.050	36.54	36.61	36.62	36.59	0.119
	0.10	76.79	76.74	76.76	76.76	0.033
	0.20	160.55	160.35	160.01	160.30	0.170
	0.40	281.63	280.96	280.42	281.00	0.216
	0.80	562.16	560.11	560.35	560.87	0.200
	1.0	714.53	712.76	711.72	713.00	0.199
双酚 F	0.050	49.67	49.74	50.08	49.83	0.440
	0.10	105.23	105.09	105.59	105.30	0.245
	0.20	219.99	218.79	218.01	218.93	0.456
	0.40	382.26	381.16	379.32	380.91	0.390
	0.80	759.22	755.52	753.94	756.23	0.358
	1.0	956.63	956.42	955.27	956.11	0.077
双酚 S	0.20	69.49	74.88	67.25	70.54	5.56
	0.40	135.83	142.23	140.61	139.56	2.38
	0.80	254.41	244.61	247.32	248.78	2.03
	1.0	314.81	306.73	312.92	311.49	1.36
	1.6	513.96	500.90	499.84	504.90	1.56
	2.0	635.30	634.92	643.35	637.86	0.75

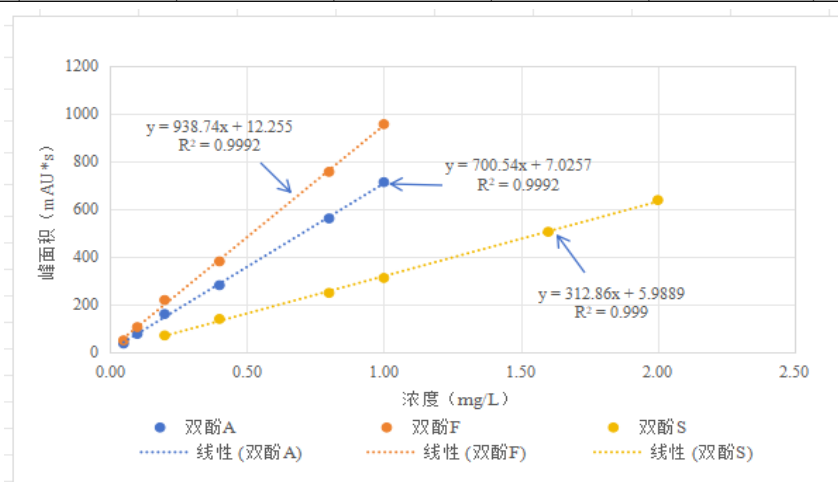


图 2-8 双酚 A、F 和 S 的标准工作曲线图

在本方法确定的色谱条件下，双酚 A 和双酚 F 的浓度在 0.050 $\mu\text{g/mL}$ ~1.0 $\mu\text{g/mL}$ 范围内，均呈现良好的线性关系，线性方程分别为： $y=700.54x+7.0257$ ， $R^2=0.9992$ 和 $y=938.74x+12.255$ ， $R^2=0.9992$ ；双酚 S 浓度 0.20 $\mu\text{g/mL}$ ~2.0 $\mu\text{g/mL}$ 范围内，线性方程为：

$$y=312.86x+5.9889, R^2=0.9990。$$

2.1.5 定量限 (LOQ)

分别选取打印纸、热敏纸、纸浆阴性样品基质，向其中添加双酚 A、双酚 F 的标准溶液使其浓度分别为 0.50mg/kg、双酚 S 的浓度为 6.0mg/kg，按标准开发的前处理过程制备样液，上机实测。以上实验进行 8 次独立实验，得到 3 种化合物在 3 中不同基质中的信噪比，实验数据见表 2-3。由表 2-3 可知，3 种双酚类化合物在对应浓度下的信噪比 S/N 均大于 10。因此该方法的定量限为：当称样量为 1.0g，试样提取溶液为 15mL 时，双酚 A 和双酚 F 定量限 (LOQ) 为 0.50mg/kg、双酚 S 的定量限 (LOQ) 为 6.0mg/kg。

表 2-3 3 种双酚类化合物在不同基质中的定量限 (LOQ) 测试数据

化合物	基质	项目	实测信噪比 S/N							
			1	2	3	4	5	6	7	8
双酚 A	打印机	LOQ (0.50mg/kg)	80.39	71.77	77.73	84.95	74.96	80.22	88.73	81.73
	热敏纸		21.61	25.35	22.43	25.23	18.85	23.35	20.21	20.29
	纸浆		45.11	37.29	20.25	32.71	33.41	35.55	31.11	34.09
双酚 F	打印机	LOQ (0.50mg/kg)	171.72	153.32	164.81	180.64	159.22	171.12	189.36	174.25
	热敏纸		41.58	49.63	42.78	49.01	36.37	45.25	39.25	39.07
	纸浆		89.68	73.81	40.21	64.98	66.41	71.12	62.31	68.31
双酚 S	打印机	LOQ (6.0mg/kg)	12.88	11.88	13.99	14.19	14.11	12.70	14.27	12.70
	热敏纸		33.53	34.77	44.07	33.62	30.13	34.35	22.99	32.88
	纸浆		22.81	23.51	26.06	20.36	28.54	18.90	20.09	36.99

2.1.6 加标回收试验

分别选取打印纸、热敏纸、纸浆阴性样品基质，在阴性样品中分别加入 0.050μg/mL、0.20μg/mL 和 0.80μg/mL 的双酚 A 和双酚 F、0.40μg/mL、0.80μg/mL 和 1.6μg/mL 的双酚 S 进行加标回收实验，实验设置 8 个重复，按优化的前处理方法进行测试，采用外标法定量。结果详见表 2-4。实验结果表明：打印纸中，方法的回收率为 76.0%~101.5%，相对标准偏差为 0.75%~4.85%；热敏纸中，方法的回收率为 84.0%~104.0%，相对标准偏差为 0.81%~4.59%；纸浆中，方法的回收率为 83.8%~104.0%，相对标准偏差为 1.35%~6.72%。

表 2-4 3 种基质中 3 种双酚类化合物的加标回收和精密度

基质 1: 打印纸											
化合物	浓度 (μg/mL)	回收率 (%)								回收率 (%)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	7	8		
双酚 A	0.050	82.0	76.0	88.0	80.0	78.0	78.0	80.0	84.0	76.0~88.0	4.76
	0.20	93.5	93.0	93.5	93.5	95.0	93.0	93.0	96.0	93.0~96.0	1.17
	0.80	98.3	95.9	95.4	95.8	96.4	95.6	95.9	95.4	95.4~98.3	0.98

双酚 F	0.050	94.0	86.0	100.0	92.0	90.0	90.0	92.0	96.0	86.0~100.0	4.59
	0.20	98.5	97.5	99.5	98.0	99.5	98.0	98.5	100.0	97.5~100.0	0.90
	0.80	99.0	96.9	96.9	97.3	98.1	97.5	97.6	97.0	96.9~99.0	0.75
双酚 S	0.40	96.8	90.5	86.3	96.5	101.5	95.3	96.8	94.0	86.3~101.5	4.85
	0.80	91.9	91.4	91.1	92.1	92.1	94.8	95.0	93.1	91.1~95.0	1.59
	1.6	96.2	95.8	94.8	95.7	97.2	98.1	98.4	97.3	94.8~98.4	1.31
基质 2: 热敏纸											
化合物	浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	回收率 (%)								回收率 (%)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	7	8		
双酚 A	0.050	96.0	98.0	98.0	98.0	98.0	102.0	96.0	100.0	96.0~102.0	2.02
	0.20	102.0	104.0	102.5	101.0	103.0	99.0	102.5	102.0	99.0~104.0	1.46
	0.80	98.0	95.4	96.5	97.3	96.1	97.0	97.0	96.9	95.4~98.0	0.81
双酚 F	0.050	92.0	94.0	92.0	94.0	92.0	96.0	92.0	94.0	92.0~96.0	1.60
	0.20	93.5	96.0	94.5	93.5	95.0	91.0	93.5	94.5	91.0~96.0	1.57
	0.80	95.6	92.8	94.8	95.1	93.9	94.5	95.3	94.9	92.8~95.6	0.96
双酚 S	0.40	97.0	95.5	98.3	91.5	96.5	94.0	99.0	99.8	91.5~99.8	2.84
	0.80	95.1	84.0	96.1	96.1	97.0	97.1	96.1	95.1	84.0~97.1	4.59
	1.6	94.2	98.2	92.1	95.4	87.1	95.3	94.0	95.6	87.1~98.2	3.47
基质 3: 纸浆											
化合物	浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	回收率 (%)								回收率 (%)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	7	8		
双酚 A	0.050	104.0	102.0	98.0	100.0	100.0	98.0	102.0	100.0	100.0~	2.06
	0.20	103.5	102.0	101.5	99.5	100.5	100.0	101.5	98.0	98.0~103.5	1.68
	0.80	96.4	96.4	97.0	96.9	97.5	93.4	94.8	93.9	93.4~97.5	1.62
双酚 F	0.050	102.0	100.0	94.0	98.0	98.0	96.0	100.0	98.0	94.0~102.0	2.54
	0.20	101.5	100.5	99.5	97.5	99.0	98.0	99.0	96.0	96.0~101.5	1.75
	0.80	94.9	94.9	95.4	95.3	95.9	92.3	93.8	93.0	92.3~95.9	1.35
双酚 S	0.40	96.8	85.5	96.8	95.3	86.5	83.8	87.8	99.3	83.8~99.3	6.72
	0.80	94.5	93.0	90.6	91.5	97.0	92.9	92.9	95.4	90.6~97.0	2.22
	1.6	95.9	90.4	91.5	92.6	93.3	91.8	95.0	95.3	90.4~95.9	2.15

2.2 液相色谱-质谱/质谱标准方法的实验技术论证

2.2.1 高效液相色谱-质谱/质谱仪器参数

2.2.1.1 质谱参数的确定

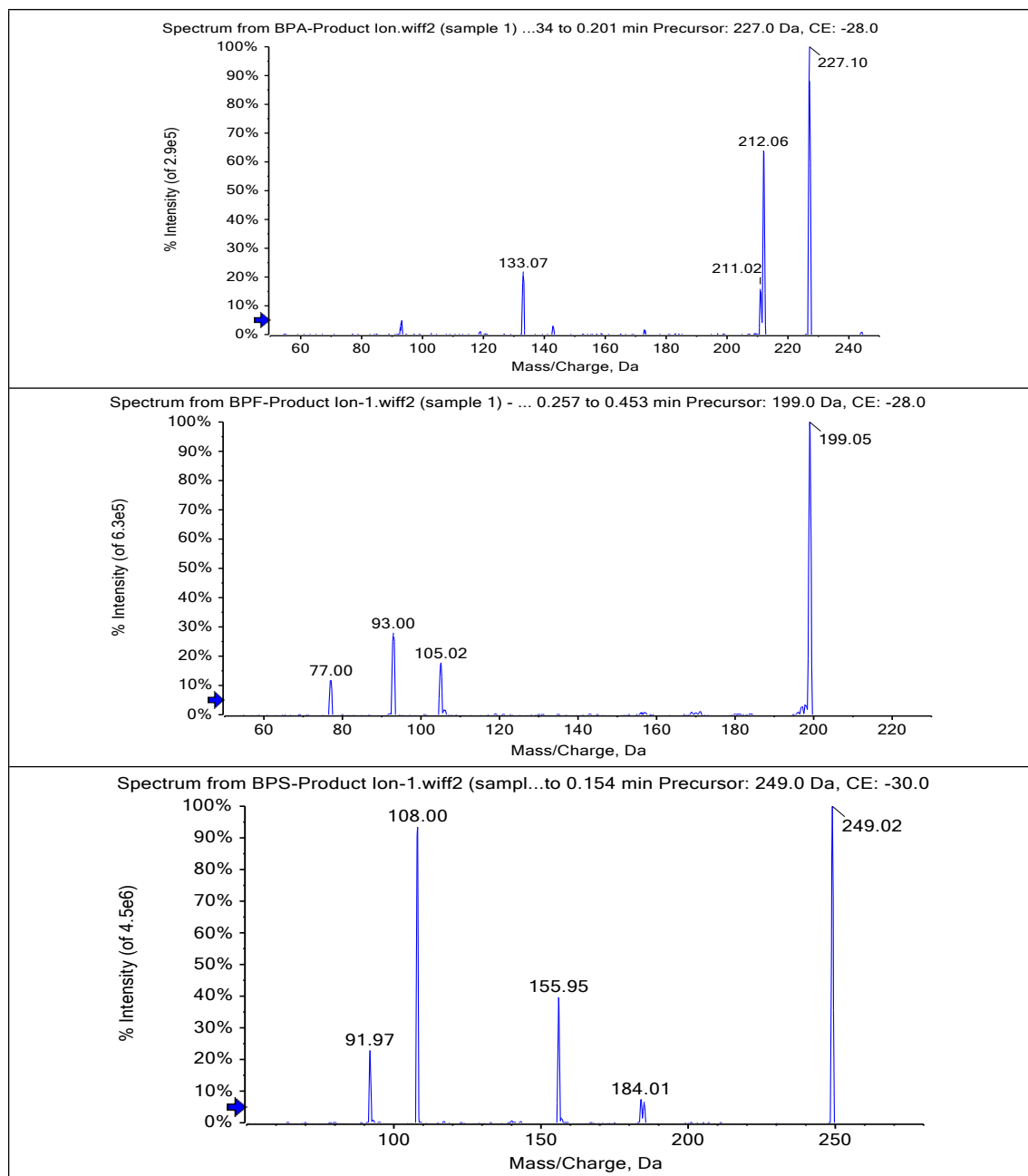
2.2.1.1.1 准分子离子和子离子的确定

双酚 A、双酚 F 和双酚 S 及其同位素内标 $^{13}\text{C}_{12}$ -双酚 A、 $^{13}\text{C}_{12}$ -双酚 F 和 $^{13}\text{C}_{12}$ -双酚 S 的分子量分别为 228.29、250.26、200.23、240.20、212.15、262.19，在电喷雾负离子扫描模式下，其准分子离子峰分别为 $[\text{M-H}]^-$ m/z 227.1、 m/z 199.1、 m/z 249.0、 m/z 239.2、 m/z 211.1、 m/z 261.1。通过泵针进样优化质谱参数，以 Product Ion 扫描模式

得到双酚 A、双酚 F 和双酚 S 及其同位素内标 $^{13}\text{C}_{12}$ -双酚 A、 $^{13}\text{C}_{12}$ -双酚 F 和 $^{13}\text{C}_{12}$ -双酚 S 的碎片离子图谱见图 3-1，分别选择响应强度高、干扰少的特征碎片离子作为定量离子。

2.2.1.1.2 去簇电压及碰撞能量的确定

选取各离子的最高丰度对应下的条件作为参考条件，不同的去簇电压及碰撞能量对双酚 A、双酚 F 和双酚 S 及其同位素内标 $^{13}\text{C}_{12}$ -双酚 A、 $^{13}\text{C}_{12}$ -双酚 F 和 $^{13}\text{C}_{12}$ -双酚 S 定量离子响应的影响见图 3-2，子离子、去簇电压及碰撞能量结果见表 3-1。



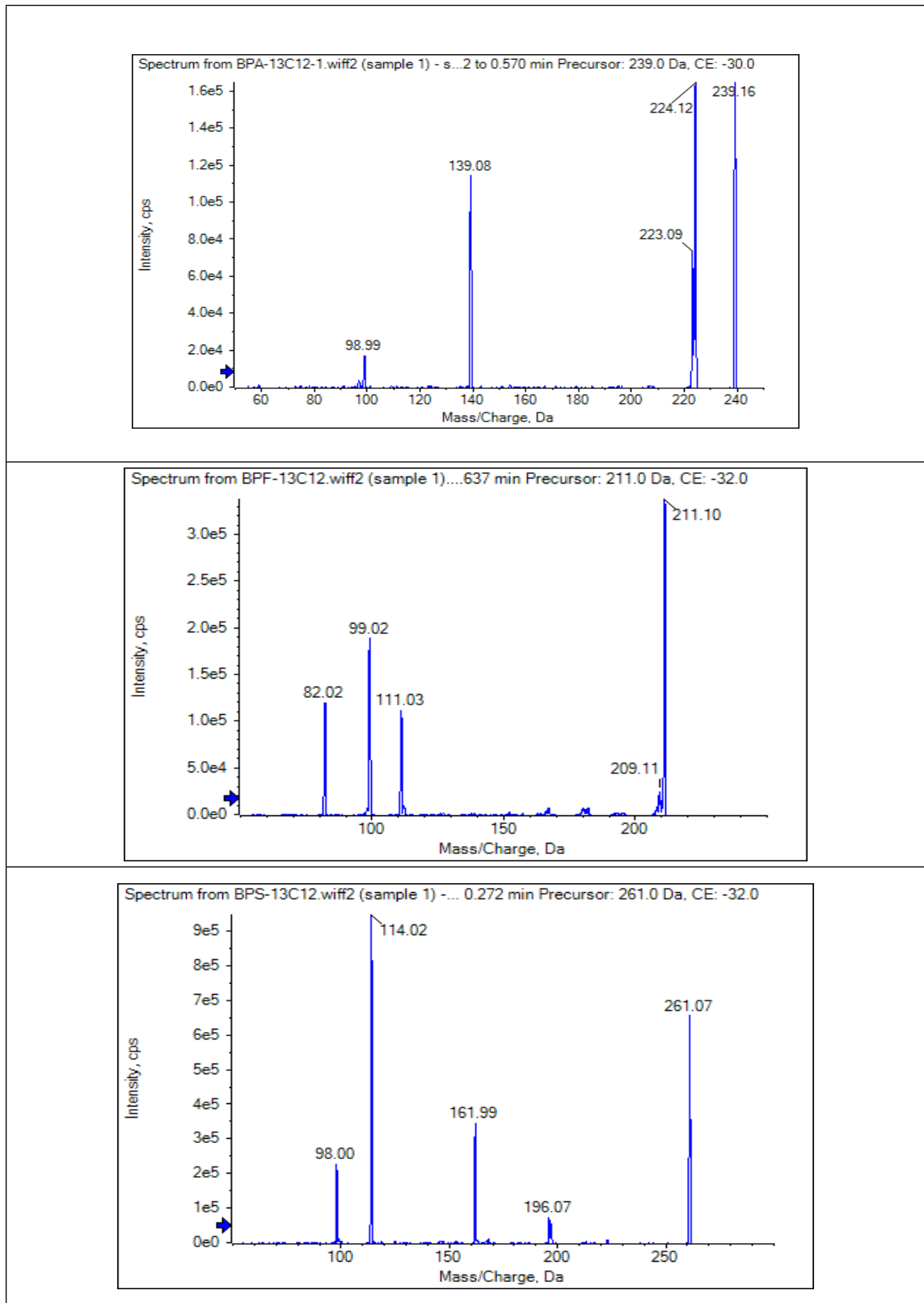
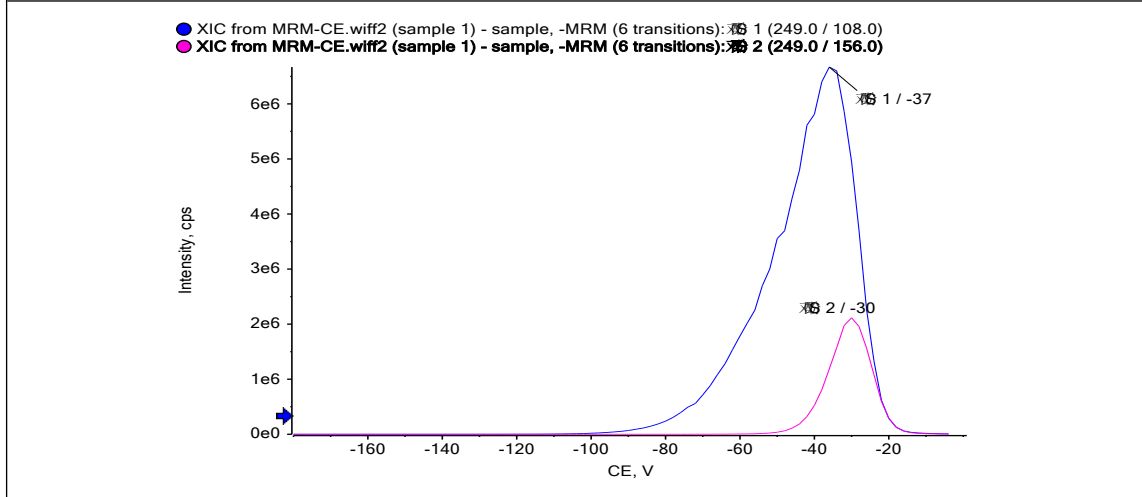
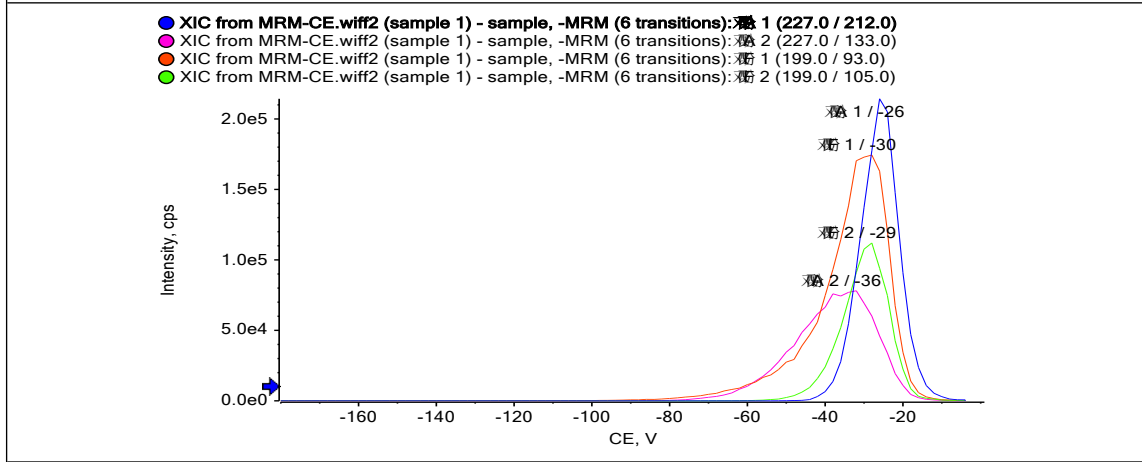
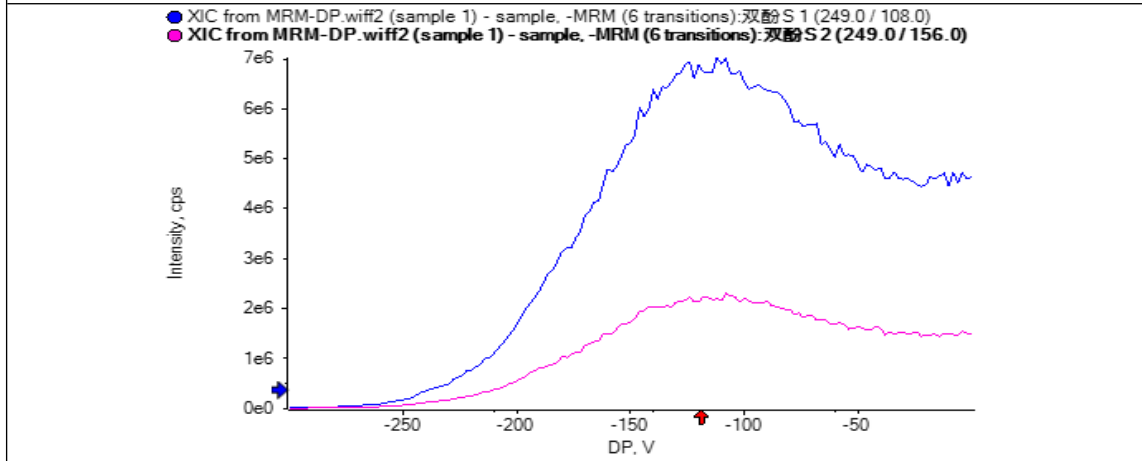
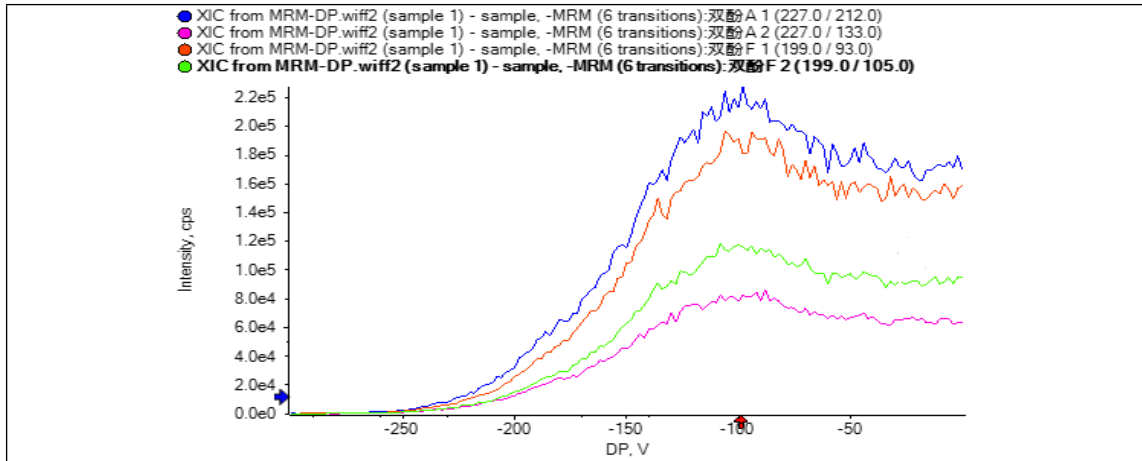


图 3-1 双酚 A、双酚 F 和双酚 S 及其同位素内标 $^{13}\text{C}_{12}$ -双酚 A、 $^{13}\text{C}_{12}$ -双酚 F 和 $^{13}\text{C}_{12}$ -双酚 S 的碎片离子图谱



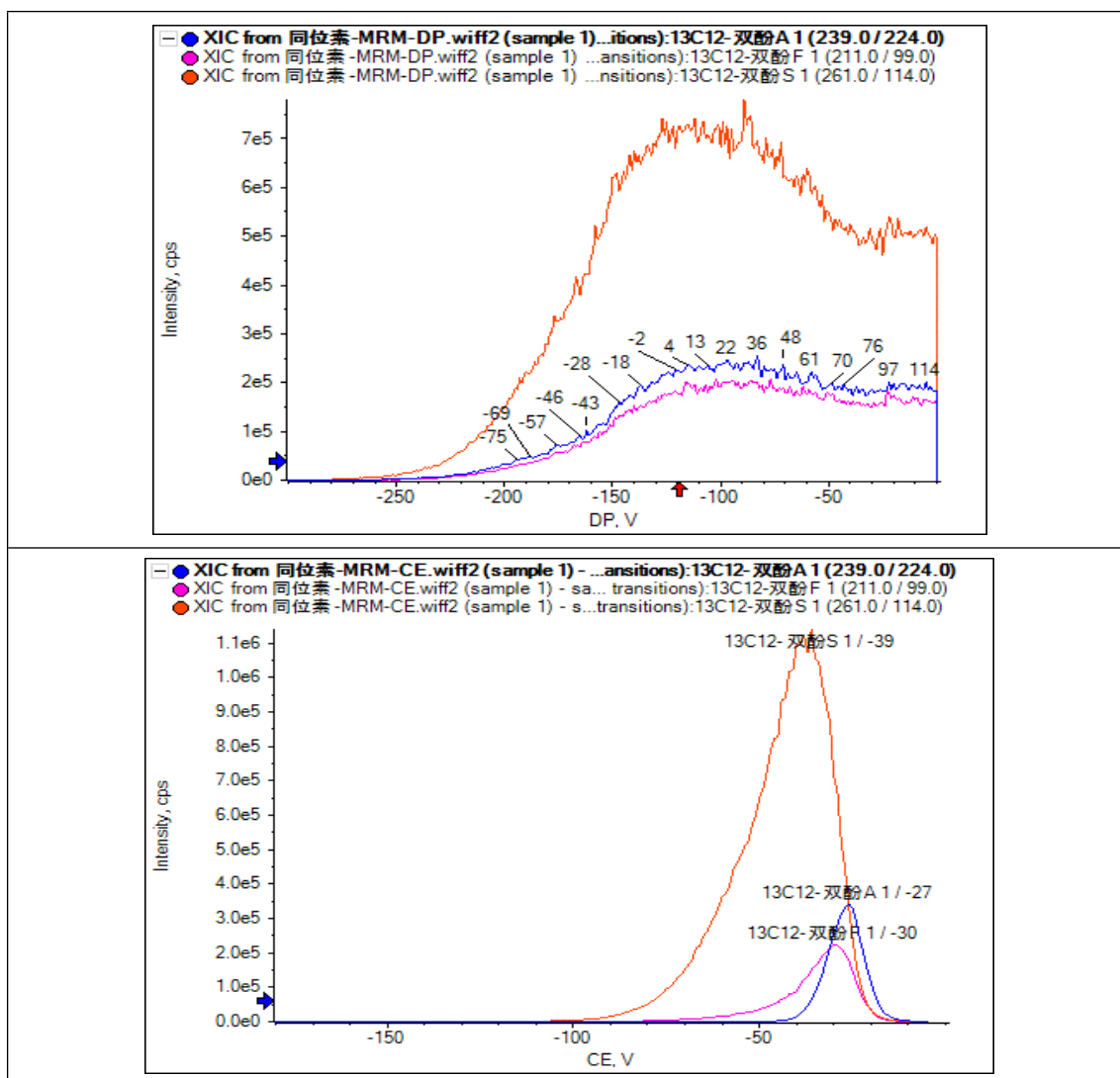


图 3-2 去簇电压及碰撞能量对双酚 A、双酚 F 和双酚 S 及其同位素内标 $^{13}\text{C}_{12}$ -双酚 A、 $^{13}\text{C}_{12}$ -双酚 F 和 $^{13}\text{C}_{12}$ -双酚 S 定量离子响应的影响

表 3-1 双酚 A、双酚 F 和双酚 S 及其同位素内标 $^{13}\text{C}_{12}$ -双酚 A、 $^{13}\text{C}_{12}$ -双酚 F 和 $^{13}\text{C}_{12}$ -双酚 S 的定性离子对、定量离子对、去簇电压和碰撞能量

化合物	母离子(m/z)	子离子(m/z)	去簇电压(V)	碰撞能量(eV)
双酚 A	227.1	212.1*	-100.0	-26.0
		133.1		-36.0
双酚 F	199.1	93.0*	-100.0	-30.0
		105.0		-29.0
双酚 S	249.0	108.0*	-120.0	-37.0
		156.0		-30.0
$^{13}\text{C}_{12}$ -双酚 A	239.2	224.1*	-100.0	-27.0
$^{13}\text{C}_{12}$ -双酚 F	211.1	99.0*	-100.0	-30.0
$^{13}\text{C}_{12}$ -双酚 S	261.1	114.0*	-120.0	-39.0

注：*为定量离子。

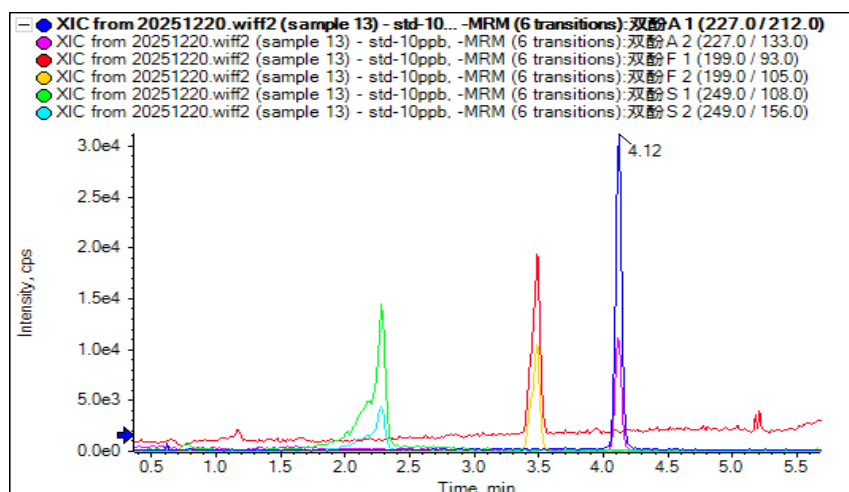


图 3-3 溶剂效应影响（进样量 5 μ L、浓度为 10 μ g/L）

2.2.1.2 色谱参数的确定

2.2.1.2.1 进样溶剂体系及进样体积的确定

液质体系中若进样溶剂与初始流动相不匹配易造成溶剂效应，导致较早出峰的化合物峰形不佳。典型的溶剂效应如图 3-3 所示，当进样溶剂为甲醇，进样量为 5 μ L 时，双酚 S 和双酚 F 均形成前伸的前沿峰，通过调整进样量至 1 μ L 可以缓解溶剂效应，但对于低浓度点（如 10 μ g/L 等）仍存在较为明显的溶剂效应，同时也损失了方法的灵敏度。采用初始流动相体系，验证了 1 μ L、2 μ L 和 5 μ L 进样量对图谱影响，结果表明未出现溶剂效应，因此上机的溶剂体系需与初始流动相相同的体系，以避免溶剂效应，进样量设为 5 μ L。

2.2.1.2.2 色谱柱、梯度洗脱程序、流速及柱温的确定

参考 GB 5009.305-2025 标准选用 C₁₈ 色谱柱（100mm \times 2.1mm（内径），1.7 μ m（填料粒径））进行试验。梯度洗脱程序、流速及柱温与 GB 5009.305-2025 保持一致。对于流动相分别考察了水-甲醇、水-乙腈、0.02%氨水水溶液-甲醇和 5mmol/L 乙酸铵水溶液-甲醇四种体系对各化合物分离行为和响应强度的影响，结果如图 3-4 所示。流动相为水-乙腈或 0.02%氨水水溶液-甲醇会造成双酚 S 在 2min 之前快速出峰，导致双酚 S 峰的前后噪声波动较大而影响双酚 S 的准确定量；5mmol/L 乙酸铵水溶液-甲醇会降低目标化合物的响应；而流动相为水-甲醇体系能够兼顾各物质的分离及信号响应，故选择水-甲醇体系作为流动相。流动相梯度洗脱程序的设置见表 3-2。

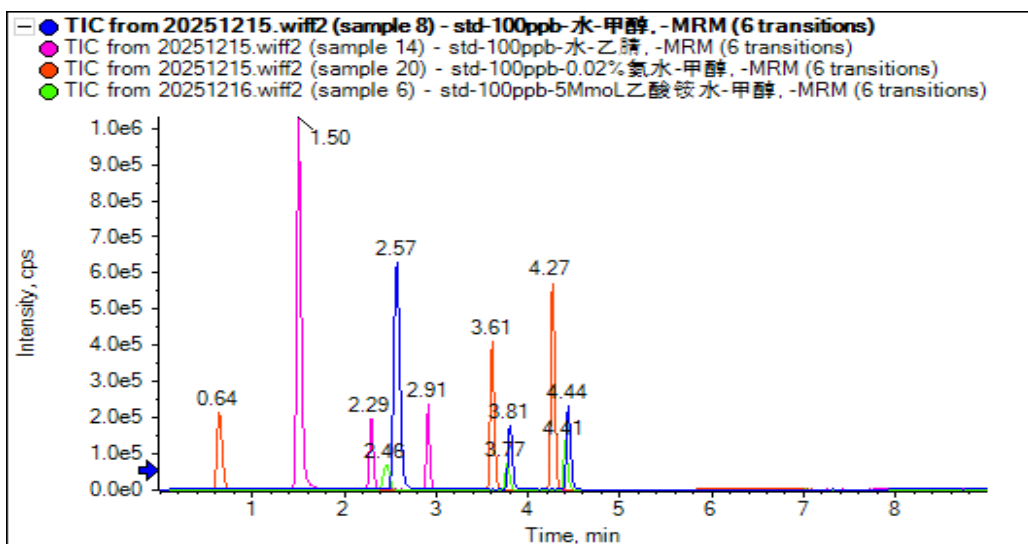


图 3-4 4 种流动相体系下的谱图

表 3-2 梯度洗脱程序 (1.7 μ m, 100mm \times 2.1mm C₁₈ 色谱柱)

时间 (min)	水 (%)	甲醇 (%)	流速 (mL/min)
0	60	40	0.300
0.5	60	40	0.300
5.0	0	100	0.300
6.0	0	100	0.300
6.1	60	40	0.300
9.0	60	40	0.300

2.2.2 萃取条件和方法学确认

2.2.2.1 基质效应

基质效应是指共流出干扰物对目标离子造成基质抑制或增强的效应。基质效应在质谱分析中普遍存在，会影响分析结果的准确性。通过公式 $ME = (\text{基质标准工作曲线斜率} / \text{溶剂标准工作曲线斜率} - 1) \times 100\%$ 计算 3 种目标物的基质效应，以评价不同基质配制标曲和溶剂配制标曲对分析结果准确性的影响。当 $|ME| \leq 20\%$ 时，表现为弱基质效应，可不采取补偿措施； $20\% < |ME| \leq 50\%$ 时，表现为中等基质效应； $|ME| > 50\%$ 时，表现为强基质效应。实验结果如表 3-3 所示，打印纸基质对 3 种目标物的响应产生明显的基质效应，而原生纸浆基质的基质效应不明显。为消除基质效应的影响，可采用同位素内标法或标准加入法进行定量。

表 3-3 打印纸和原生纸浆基质对双酚 A、双酚 F 和双酚 S 基质效应评价

基质	目标物	基质标准工作曲线斜率	溶剂标准工作曲线斜率	基质效应 ME	基质效应评价
打印纸	双酚 A	3470.15074	8361.14551	58.5	强
	双酚 F	4458.46044	6265.71453	28.8	中等
	双酚 S	403016.00	539909.00	25.4	中等

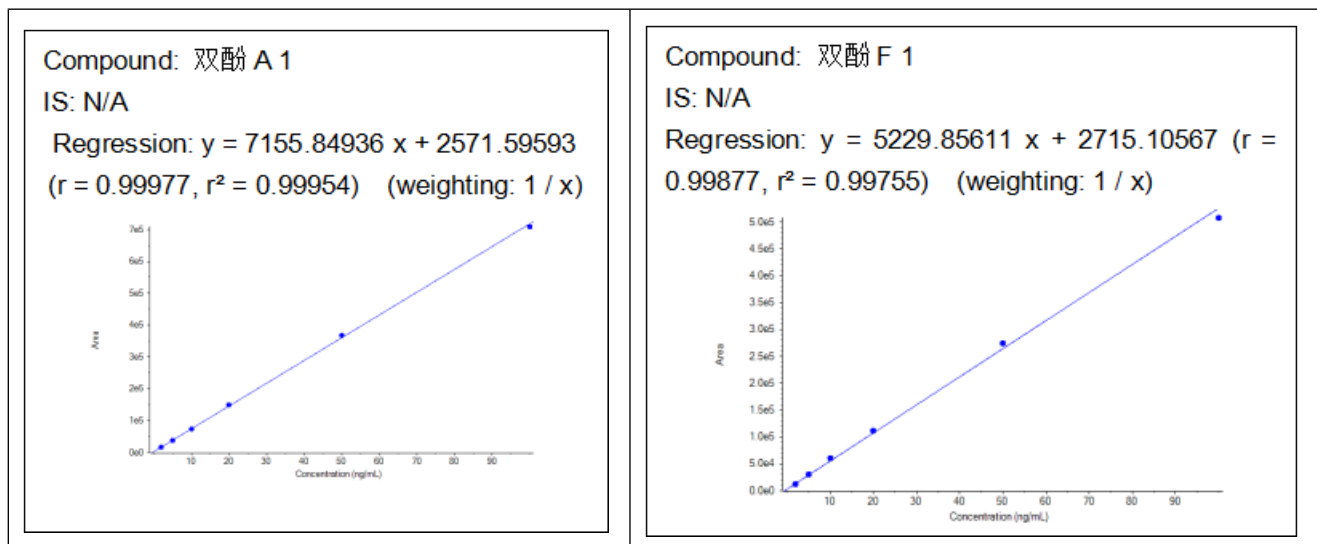
原生纸 浆	双酚 A	7054.96201	7155.84936	1.41	弱
	双酚 F	5124.59974	5229.85611	2.01	弱
	双酚 S	727200.00	703478.00	3.37	弱

2.2.2.2 萃取条件的确定

依液相法中萃取条件, 为避免因上机样液的溶剂与采集方法中初始流动相不一致而产生的溶剂效应, 考察了甲醇/水溶液 (V/V, 40/60) 作为提取溶剂对双酚 A、双酚 F 和双酚 S 3 种目标物提取效果。结果表明, 当平行三次实验, 双酚 A、双酚 F 和双酚 S 的平均回收率分别为 78.2%、83.3%和 93.1%, 均可达到定量回收, 故以甲醇/水溶液 (V/V, 40/60) 作为液质法的提取溶剂, 其它萃取条件与液相法一致。同时由于热敏纸、打印纸等样品的样液上机后会表现出不同程度的基质效应, 为减弱基质效应的影响, 采用同位素内标定量或标准加入法。因此对前处理进行相应的调整, 具体为: 将提取后的溶液过滤, 准确移取 1mL 滤液于进样小瓶中, 加入 50 μ L 同位素内标混标 ($^{13}\text{C}_{12}$ -双酚 A 和 $^{13}\text{C}_{12}$ -双酚 F: 100 μ g/L; $^{13}\text{C}_{12}$ -双酚 S: 10 μ g/L, 溶剂为甲醇/水 (V/V, 40/60)), 混匀后上机测试。

2.2.2.3 线性范围和标准曲线

LC-MS/MS 法测定双酚 A、双酚 F 和双酚 S 的标准曲线如图 3-5 所示, 双酚 A 和双酚 F 在 2 μ g/L~100 μ g/L 线性范围良好, 双酚 S 在 0.2 μ g/L~10 μ g/L 线性范围良好, 相关系数均大于 0.995, 标准曲线方程及相关系数见表 3-4。



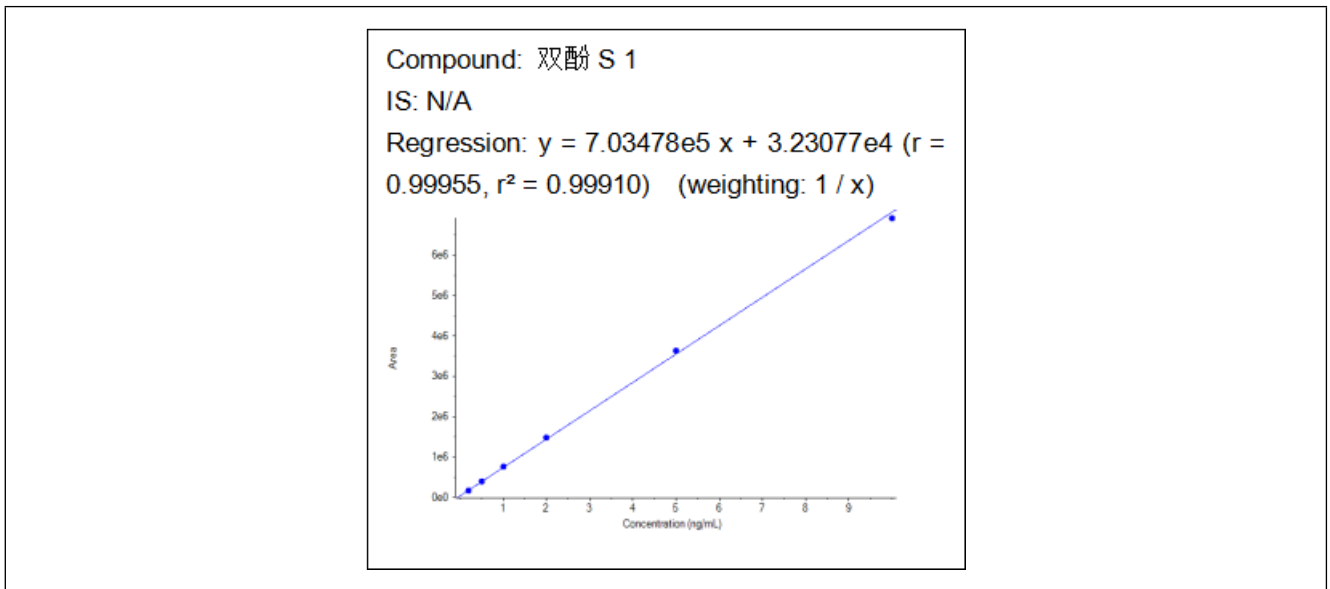


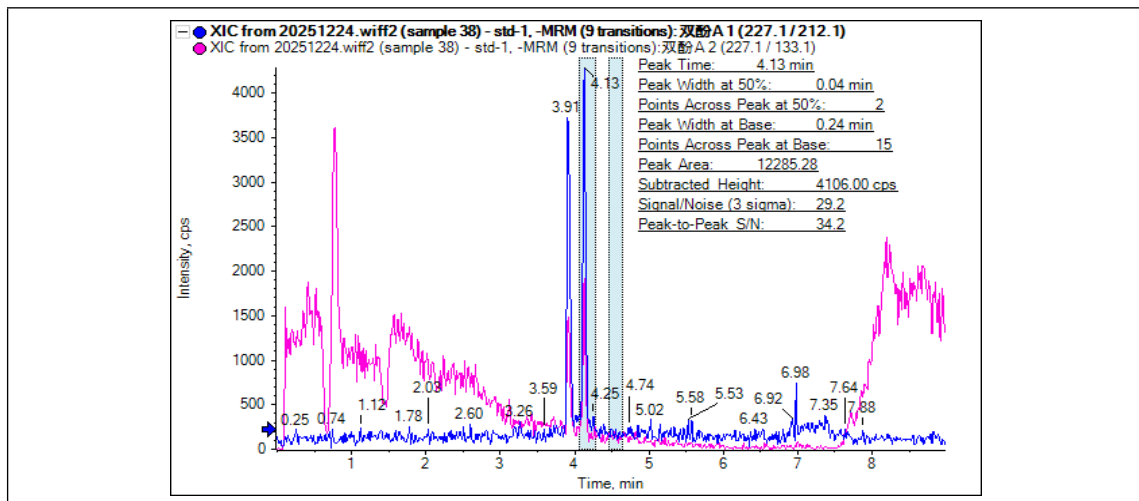
图 3-5 双酚 A、双酚 F 和双酚 S 的 LC-MS/MS 标准曲线

表 3-4 双酚 A、双酚 F 和双酚 S 的 LC-MS/MS 标准曲线方程

化合物	标准曲线	相关系数 r
双酚 A	$y = 7155.84936 x + 2571.59593$	0.9997
双酚 F	$y = 5229.85611 x + 2715.10567$	0.9987
双酚 S	$y = 7.03478e5 x + 3.23077e4$	0.9995

2.2.2.4 定量限

以 3 倍信噪比浓度为检出限、10 倍信噪比浓度为定量限，原生纸浆谱图图 3-6 所示，当双酚 A 和双酚 F 浓度均为 0.015mg/kg，双酚 S 浓度为 0.0015mg/kg 时，双酚 A、双酚 F 和双酚 S 的信噪比（S/N）均大于 3.0。在不同基质中 3 种双酚类化合物定量限（LOQ）的信噪比（S/N）测试数据见表 3-5。双酚 A 和双酚 F 定量限可达 0.050 mg/kg，双酚 S 定量限可达 0.0050 mg/kg。



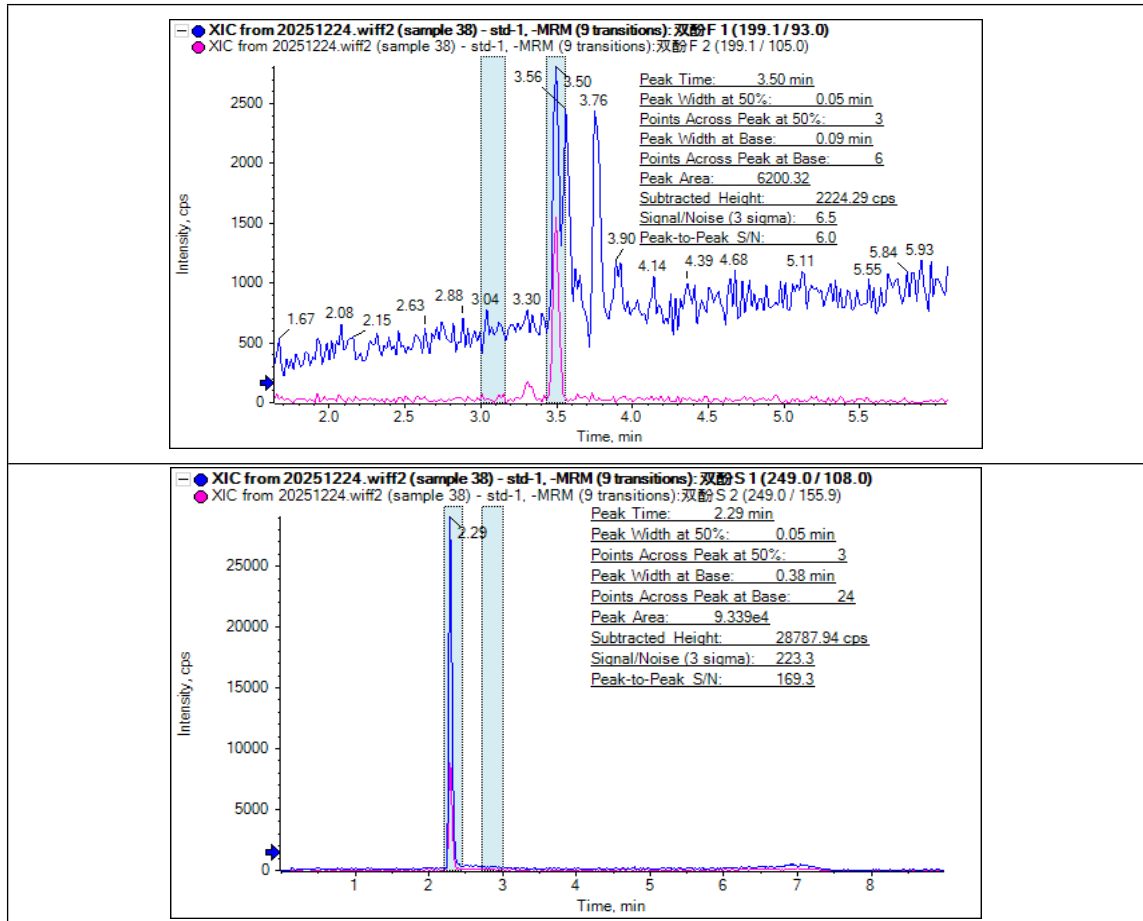


图 3-6 原生纸浆检出限图谱

表 3-5 在不同基质中 3 种双酚类化合物定量限 (LOQ) 的信噪比 (S/N) 测试数据

化合物	基质	项目	实测信噪比 S/N							
			1	2	3	4	5	6	7	8
双酚 A	纸浆	LOQ	57.7	78.7	77.7	55.3	53.9	67.9	68.2	57.7
	打印纸	(0.050mg/kg)	141.6	77.8	101.6	77.8	96.4	99.1	76.5	141.6
双酚 F	纸浆	LOQ	51.3	45.6	42.8	44.3	48.4	64.1	69.4	51.3
	打印纸	(0.050mg/kg)	61.7	63.9	74.6	79	102.4	82.6	84.3	61.7
双酚 S	纸浆	LOQ	67.3	45.8	48.6	55	50.7	61.6	82.7	67.3
	打印纸*	(0.0050mg/kg)	/	/	/	/	/	/	/	/

注*: 打印纸存在双酚 S 本底, 无法准确给出打印纸中双酚 S 定量限的信噪比数据。

2.2.2.5 定量限

取原生纸浆阴性样品, 加入一定量标准物质测试, 回收率和精密度结果见表 3-6。可见原生纸浆回收率为 78.4%~117.4%, 精密度为 2.0%~9.3%, 满足 GB/T 27417-2017 要求。

表 3-6 LC-MS/MS 加标回收率和精密度结果

基质: 原生纸浆										
化合物	加标浓度 (µg/L)	测试浓度 (µg/L)							回收率 (%)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	7		

双酚 A	3.33	3.08	3.49	3.71	3.39	3.05	3.91	3.27	91.6~117.4	9.3
	6.67	6.31	6.42	6.99	7.43	6.33	6.49	6.93	94.6~111.4	6.3
	33.3	29.88	32.09	30.83	28.44	31.81	31.69	29.88	89.7~96.4	4.3
双酚 F	3.33	3.04	2.97	3.01	3.08	3.12	3.15	3.05	89.2~94.6	2.0
	6.67	5.72	5.97	5.8	5.79	6.27	5.96	5.94	85.8~94.0	3.1
	33.3	28.56	27.5	29.87	28.63	27.37	26.12	26.91	78.4~89.7	4.5
双酚 S	0.33	0.31	0.33	0.33	0.32	0.33	0.32	0.31	92.5~99.4	2.6
	0.67	0.64	0.61	0.65	0.65	0.63	0.63	0.65	91.0~97.8	2.5
	3.33	2.87	3.01	3.01	2.88	2.88	2.93	3.01	86.1~90.5	2.3

另取打印纸样品（含双酚 S），加入一定量标准物质测试，扣减本底后，回收率和精密度结果见表 3-7。可见打印纸回收率为 74.5%~110.9%，精密度为 3.1%~10.8%，满足 GB/T 27417-2017 要求。

表 3-7 LC-MS/MS 加标回收率和精密度结果

基质：打印纸										
化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测试浓度 ($\mu\text{g/L}$)							回收率 (%)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	7		
双酚 A	3.33	2.85	2.61	2.79	3.26	2.48	2.48	2.74	74.5~97.9	10.8
	6.67	6.92	6.7	5.44	6.23	7.4	6.09	6.46	81.6~110.9	10.7
	33.3	29.52	30.32	27.13	29.55	29.46	29.89	30.11	81.5~91.1	3.6
双酚 F	3.33	3.16	3.47	2.76	2.69	3.12	2.76	2.95	80.8~104.2	9.4
	6.67	6.43	6.75	6.43	6.34	6.41	7.08	5.03	75.4~106.1	10.0
	33.3	28.64	28.86	27.7	28.05	26.34	27.34	27.25	79.1~86.7	3.1
双酚 S	3.33	3.2	3.02	2.63	2.74	3.59	3.29	3.19	79.0~107.8	10.6

注：当打印纸双酚 S 加标浓度为 0.33 $\mu\text{g/L}$ 和 0.67 $\mu\text{g/L}$ ，小于本底含量，低浓度的加标无意。

3 与 GB/T 34455-2017 的主要差异

本标准代替 GB/T 34455-2017 《纸、纸板和纸浆 双酚 A 的测定 液相色谱法》，与 GB/T 34455-2017 相比，主要技术变化如下：

- a) 增加了双酚 F 和双酚 S 的测定；
- b) 增加了第二法 液相色谱-质谱/质谱法；

本次修订的首要变化是增加了双酚 F 和双酚 S 的测定。这主要是随着造纸原料多元化、加工助剂迭代，双酚 F、双酚 S 作为结构、功能与双酚 A 相似的替代化学品在造纸产业链中的使用与残留风险日益凸显，单一双酚 A 检测已无法满足风险筛查需求；同时欧盟、美国等海外市场已将双酚 S、双酚 F 纳入纸制品重点监测清单，国内造纸行业亟需配套的检测标准支撑产品质量管控与进出口贸易合规。在技术内容上增加了液相色谱-质谱/质谱法作为另一种可供选择的测定方法。液相色谱-质谱/质谱法具备定性精准、灵

敏度高、抗干扰强的优势，可实现痕量双酚类化合物同步检测，弥补了液相色谱法在低浓度检测、定性上的不足，将该方法纳入标准，补充完善检测技术体系，适配不同检测场景与限值要求。故本次修订是补齐造纸行业双酚类化合物检测标准短板、适配行业监管与贸易需求、推动检测技术升级的必要举措，提升了标准的适用性、全面性与技术先进性，满足造纸行业原料管控、产品检测、合规监管的多元化需求。

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 试验分析

1.1 液相色谱法

应用液相色谱法对收集的6份实际样品进行检测，样品包含打印纸、原生纸浆、热敏纸、收银纸、快递电子运单、福利彩票票据，结果见表4-1，热敏纸、收银纸和快递电子运单检出双酚A。

表 4-1 实际样品测试结果

化合物	测定结果 (mg/kg)					
	样品 1 (打印纸)	样品 2 (原生纸浆)	样品 3 (热敏纸)	样品 4 (收银纸)	样品 5 (快递电子运单)	样品 6 (福利彩票票据)
双酚 A	—	—	2.5	2.8	3.8	—
双酚 F	—	—	—	—	—	—
双酚 S	—	—	—	—	—	—

1.2 液相色谱-质谱/质谱法

应用液相色谱-质谱/质谱法对打印纸、原生纸浆、A4速干卷纸、A4折叠纸进行检测，结果见表4-2，打印纸和A4速干卷纸检出双酚A和双酚S，但打印纸中双酚A检出数据低于定量限，仅供参考；A4折叠纸检出双酚A。

表 4-2 实际样品测试结果

化合物	测定结果 (mg/kg)			
	样品 1 (打印纸)	样品 2 (原生纸浆)	样品 3 (A4 速干卷纸)	样品 4 (A4 折叠纸)
双酚 A	0.027*	—	23	1.2
双酚 F	—	—	—	—
双酚 S	0.018	—	0.34	—

注*：仅供参考。

2 预期的经济效益、社会效益和生态效益

《纸、纸板和纸浆 双酚类化合物的测定》的修订与实施，将在多方面发挥积极作用。经济效益上，标准覆盖海外主流管控的双酚类物质，为造纸企业产品提供统一检测

依据，规避因检测指标缺失引发的贸易壁垒、退运索赔风险，减少企业合规试错成本，降低企业合规与贸易成本；双方法检测体系，可根据样品浓度、检测需求灵活选择方法，降低仪器与试剂消耗，提升检测效率与经济效益，推动检测资源高效利用；助力造纸助剂企业研发低/无双酚类环保助剂，推动高端纸品附加值提升，增强行业国际市场竞争能力，带动产业技术升级。社会效益方面，完善造纸标准体系，新增双酚 F 和双酚 S、液质检测方法提升行业微量/痕量检测技术能力，为监管部门提供技术执法依据，遏制劣质含双酚类物质的纸制品流入市场，营造公平有序的行业竞争环境，保障公众健康安全。生态效益层面，通过精准监测纸浆原料与成品中双酚类物质残留，倒逼生产企业淘汰高风险双酚类助剂，从源头减少双酚类污染物进入造纸生产废水中，降低水体环境承载压力，助力造纸行业污染物减排；引导行业采用绿色环保替代助剂，加速造纸产业向低毒、低残留、可持续的绿色生产模式转型，助力造纸行业“双碳”与生态环保目标实现，推动绿色造纸发展。

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 GB/T 34455-2017 基础上进行了修订，充分考虑了与国外同类标准的技术协调性，标准水平达到国内先进水平。

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

本标准不涉及专利。本标准发布机构不承担专利侵权识别与法律责任。

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。该标准为修订标准，标准实施后，GB/T 34465-2017《纸、纸板和纸浆 2,2-二（4-羟基苯基）丙烷（双酚 A）的测定 液相色谱法》废止。

十、其他应当说明的事项

公平竞争审查结论，经审查本标准无违反《公平竞争审查条例》情况，不涉及影响市场竞争的内容。

标准起草小组

2026年3月