

全生物降解塑料制品 核磁共振波谱快速 检测法

Biodegradable plastics products - Rapid test method using nuclear magnetic
resonance spectroscopy

2020 - 12 - 15 发布

2021 - 01 - 15 实施

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 原理	1
4 试剂和材料	1
5 仪器设备	1
6 样品制备	2
6.1 制样	2
6.2 索氏抽提实验	2
6.3 三氯甲烷提取物	2
6.4 残留物称重	2
7 实验步骤	2
7.1.1 溶液配制	2
7.1.2 测试条件	3
7.1.3 定性分析	3
7.1.4 定量分析	4
7.1.5 结果计算	4
7.1.6 精密度	5
7.2 无机成分含量测定	5
7.2.7 精密度	6
7.3 淀粉测定	6
7.3.1 淀粉定性分析	6
7.3.2 淀粉定量分析	6
7.3.3 结果计算	6
7.3.4 精密度	6
附录 A （资料性） 聚合物的术语及缩略语	7
附录 B （资料性） 可降解成分核磁图谱	8

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》给出的规则起草。

本文件由海南省市场监督管理局提出并归口。

本文件起草单位：海南省产品质量监督检验所、中国科学院理化技术研究所、北京市理化分析测试中心、海南大学。

本文件主要起草人：黄艳、吴毓炜、赵宏亮、季君晖、卢波、林源、徐薰、汤苗、吴思怡、罗腾、谭若冰、张梅、魏晓晓、白云、刘伟丽、陈新启、高峡。

全生物降解塑料制品 核磁共振波谱快速检测法

1 范围

本文件描述了利用核磁共振波谱和常规理化技术快速、定量测定全生物降解塑料制品中可降解成分的检测方法。

本文件适用于以聚对苯二甲酸/己二酸/丁二酯 (PBAT)、聚丁二酸丁二酯 (PBS)、聚乳酸 (PLA)、淀粉 (St) 或改性淀粉为原料, 由以上单一原料或者几种原料共混以及添加无害的无机成分、功能性助剂加工而成的塑料薄膜、塑料袋、塑料餐饮具、塑料吸管等全生物降解塑料制品。

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

采用三氯甲烷对全生物降解塑料制品进行分离提取, 并采用核磁共振波谱 (NMR) 法对提取物进行定性定量分析, 以 1, 2, 4, 5-四氯苯作定量内标, 计算样品中可降解聚合物的含量。对提取残留物进行淀粉鉴别和定量实验, 从而实现对全生物降解制品中可降解成分的快速检测。

4 试剂和材料

- 4.1 三氯甲烷 (CHCl_3)。
- 4.2 氘代氯仿 (CDCl_3): 氘代度不低于 99.8%, 含 0.03% (体积分数) 四甲基硅烷 (TMS)。
- 4.3 盐酸 (HCl): 浓度 37%。
- 4.4 内标: 1, 2, 4, 5-四氯苯标准物质, 纯度 $\geq 98\%$ 。
- 4.5 盐酸溶液 (1 mol/L): 量取 9 mL 盐酸 (4.3), 加入去离子水至 100 mL, 混匀。
- 4.6 碘溶液: 0.1 mol/L。
- 4.7 除非另有说明, 所用试剂均为分析纯或以上纯度, 实验用水应符合 GB/T 6682 三级水要求。

5 仪器设备

- 5.1 核磁共振波谱仪, 共振频率高于或等于 300 MHz, 探头为 5 mm 液体探头。
- 5.2 分析天平: 感量 0.01 mg。
- 5.3 分析天平: 感量 0.1 mg。
- 5.4 马弗炉: 能保持温度在 $600\text{ }^\circ\text{C} \pm 25\text{ }^\circ\text{C}$ 。

- 5.5 烘箱：加热范围覆盖 50℃-200 ℃。
- 5.6 电加热板：温度可控。
- 5.7 索氏抽提器：容积 100 mL-250 mL。
- 5.8 恒温水浴锅。
- 5.9 坩埚：与试验物质不起化学反应的陶瓷坩埚或石英坩埚。
- 5.10 称量瓶。
- 5.11 干燥器。
- 5.12 旋转蒸发仪。
- 5.13 核磁样品管：5 mm 标准核磁样品管

6 样品制备

6.1 制样

将试样制成小于 2 mm×2 mm 的小块备用。

6.2 索氏抽提实验

称取制备的试样 m_s ：0.5 g-2.0 g，准确至 0.001 g，全部移入滤纸筒内。将滤纸筒放入索氏抽提器的抽提筒内，连接已干燥至恒重的接收瓶，由抽提器冷凝管上端加入三氯甲烷（4.1）至瓶内容积的三分之二处，于恒温水浴锅中 80℃±2℃ 加热，使三氯甲烷不断回流抽提（6次/h-8次/h），一般抽提 6 h-8 h，可降解塑料成分被三氯甲烷提取完全，滤纸筒内只剩不溶于三氯甲烷成分。

6.3 三氯甲烷提取物

取下接收瓶，将瓶中三氯甲烷提取物溶液转移至已恒重圆底烧瓶中，利用旋转蒸发仪在 50 ℃ 下蒸干，再于 100 ℃±5 ℃ 干燥 1 h，放干燥器内冷却 0.5 h 后称量，重复以上操作直至恒重（两次称量的差值不超过 2 mg）。此三氯甲烷提取物质量 m_E 用于可降解塑料成分测定。

6.4 残留物称重

将滤纸筒置于烧杯中在恒温水浴锅上蒸干，再于 100 ℃±5 ℃ 干燥 1 h，放干燥器内冷却 0.5 h 后称量，重复以上操作直至恒重（两次称量的差值不超过 2 mg）。若滤纸筒上残留物含量大于 1%，则继续对残留物进行分析。

注：当试样中的三氯甲烷提取物或残留物含量较低时，应适当增加索氏抽提实验的取样量以满足可降解塑料成分和淀粉含量测定的精密度要求。

7 实验步骤

7.1 可降解塑料成分测定

7.1.1 溶液配制

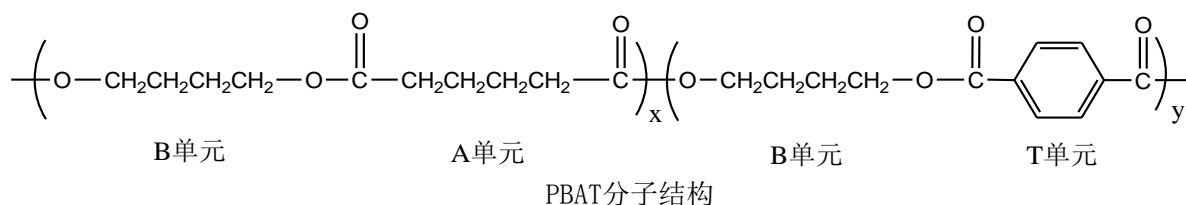
称取 6.3 制备的三氯甲烷提取物 m_{NMR} ：10-20 mg，准确至 0.01 mg，于 5 mL 试剂瓶中，加入 1, 2, 4, 5-四氯苯（4.4）内标物 m_{IS} ：3-5 mg，准确至 0.01 mg，再加入 1 mL 氘代氯仿（4.2）溶解，完全溶解后如有浑浊或者沉淀物，用 0.45 μm 尼龙膜过滤，取 0.5 mL 溶液装入核磁测定管中，使用核磁共振波谱仪进行测定。

7.1.2 测试条件

核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 测定参数为: 温度为常温, 谱宽-2-14 ppm, 脉冲角度45度, 脉冲延迟时间25 s, 采样时间3 s, 扫描次数16次, 以四甲基硅烷(TMS, 氢的化学位移设为 $\delta_{\text{H}}=0.00$)为内标, 1, 2, 4, 5-四氯苯为定量内标物质。

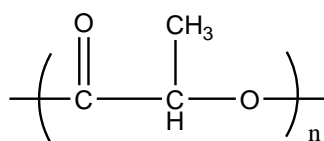
7.1.3 定性分析

根据PBAT、PLA、PBS核磁氢谱中各质子峰化学位移, 选取相应的质子峰作为定性特征峰。



PBAT: $\delta_{\text{H}}=8.10\pm 0.05$ ppm处的共振峰对应T单元苯环上的质子峰, $\delta_{\text{H}}=4.41\pm 0.05$ ppm、 $\delta_{\text{H}}=4.12\pm 0.05$ ppm处的共振峰对应B单元中与氧原子相连的两组亚甲基的质子峰, $\delta_{\text{H}}=2.33\pm 0.05$ ppm处的共振峰对应A单元中与羰基相连的两组亚甲基的质子峰。

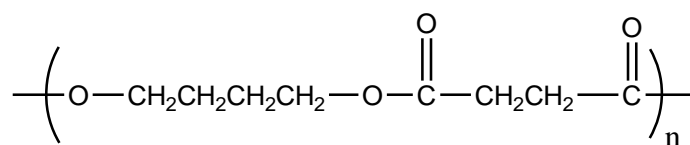
选取 $\delta_{\text{H}}=8.10\pm 0.05$ ppm、 $\delta_{\text{H}}=4.41\pm 0.05$ ppm、 $\delta_{\text{H}}=4.12\pm 0.05$ ppm、 $\delta_{\text{H}}=2.33\pm 0.05$ ppm处的共振峰作为定性特征峰。



PLA分子结构

PLA: $\delta_{\text{H}}=5.17\pm 0.05$ ppm处是次甲基的质子峰, $\delta_{\text{H}}=1.59\pm 0.05$ ppm处的峰是与次甲基相连的甲基质子峰。

选取 $\delta_{\text{H}}=5.17\pm 0.05$ ppm、 $\delta_{\text{H}}=1.59\pm 0.05$ ppm处的共振峰作为定性特征峰。



PBS分子结构

PBS: $\delta_{\text{H}}=4.12\pm 0.05$ ppm处的共振峰是丁二醇单元上与氧原子相连的两组亚甲基质子峰, $\delta_{\text{H}}=1.71\pm 0.05$ ppm处的峰是丁二醇单元上中间两组亚甲基的质子峰, $\delta_{\text{H}}=2.63\pm 0.05$ ppm处的峰是丁二酸单元上两组亚甲基的质子峰。

选取 $\delta_{\text{H}}=4.12\pm 0.05$ ppm、 $\delta_{\text{H}}=2.63\pm 0.05$ ppm处的共振峰作为定性特征峰。

依次查找样品的核磁氢谱图中是否含有PBAT、PLA、PBS的特征峰, 若样品的核磁氢谱中出现PBAT、PLA、PBS的全部质子共振峰或定性特征峰, 则判定样品中含有 PBAT、PLA、PBS成分。如有必要, 可利用PBAT、PLA、PBS的核磁碳谱辅助判定。

7.1.4 定量分析

PBAT选取 $\delta_{\text{H}}=8.10\pm 0.05$ ppm (BT 单元), 与 $\delta_{\text{H}}=2.33\pm 0.05$ ppm (BA 单元) 处的共振峰作为定量特征峰; PLA 选取 $\delta_{\text{H}}=5.17\pm 0.05$ ppm处的共振峰作为定量特征峰; PBS选取 $\delta_{\text{H}}=2.63\pm 0.05$ ppm处的共振峰作为定量特征峰, 内标1, 2, 4, 5-四氯苯的定量特征峰为 $\delta_{\text{H}}=7.55\pm 0.05$ ppm, 如附录B-7所示。以三氯甲烷提取物中可降解塑料成分定量特征峰的峰面积与内标物质定量特征峰的峰面积比值, 结合样品和内标物的质量等进行定量。

7.1.5 结果计算

7.1.5.1 核磁定量分析

核磁定量分析各可降解成分中PLA、PBS和PBAT质量, 按式(1)~(3)的计算:

$$m_{\text{PBS}} = \frac{A_{\text{PBS}} \times m_{\text{is}} \times 172.18}{A_{\text{is}} \times M_{\text{is}} \times 2} \dots\dots\dots (1)$$

$$m_{\text{PLA}} = \frac{A_{\text{PLA}} \times m_{\text{is}} \times 72.06 \times 2}{A_{\text{is}} \times M_{\text{is}}} \dots\dots\dots (2)$$

$$m_{\text{PBAT}} = \frac{A_{\text{y}} \times m_{\text{is}} \times M_{\text{PBAT}}}{A_{\text{is}} \times M_{\text{is}} \times 2} \quad \text{其中: } M_{\text{PBAT}} = \frac{A_{\text{x}}}{A_{\text{y}}} \times 200.23 + 220.22 \dots\dots\dots (3)$$

式中:

m_{PBS} —核磁定量分析中PBS的质量, 单位为毫克 (mg);

m_{PLA} —核磁定量分析中PLA的质量, 单位为毫克 (mg);

m_{PBAT} —核磁定量分析中PBAT的质量, 单位为毫克 (mg);

m_{is} —内标物1, 2, 4, 5-四氯苯的质量, 单位为毫克 (mg);

172.18—PBS中重复单元的摩尔质量;

72.06—PLA中重复单元的摩尔质量;

M_{is} —内标物1, 2, 4, 5—四氯苯的摩尔质量;

M_{PBAT} —PBAT中重复单元的摩尔质量;

A—为各物质定量峰的积分面积, 具体物质如下标所示; 其中 A_{x} 和 A_{y} 分别为PBAT的核磁谱图中 2.33 ± 0.05 ppm和 8.10 ± 0.05 ppm处特征共振峰的积分面积, 其比值代表了两种重复单元的摩尔比。

7.1.5.2 含量计算

试样中PBS、PLA和PBAT的含量, 按式(4)计算:

$$X = \frac{m \times m_{\text{E}}}{m_{\text{NMR}} \times m_{\text{S}}} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

式中:

X —代表PBS、PLA和PBAT, 计算时可采用以下各自的含量, 单位为克每百克 (g/100g);

m—核磁定量分析中PBS、PLA或PBAT的质量, 单位为克 (g);

m_{NMR} —核磁定量分析中三氯甲烷提取物的质量, 单位为克 (g);

m_{E} —三氯甲烷提取物的质量, 单位为克 (g);

m_{S} —试样质量, 单位为克 (g);

100—单位换算系数。

7.1.6 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%。

7.2 无机成分含量测定

7.2.1 把坩埚放在马弗炉内，在试验温度下加热至恒重。将其放入干燥器内至少 1 h，使其冷却至室温，并在分析天平上称量 m_1 ，精确到 0.1 mg。

7.2.2 称取一定质量的试样 m_2 ，精确到 0.1 mg，放入已知质量的称量瓶中，试样量的多少以能产生 5-50 mg 灰分为准。如果坩埚足够大能容纳可产生 5-50 mg 灰分的试样，可直接采用该坩埚为容器称取试样，精确至 0.1 mg。通常产生 5-50 mg 灰分需要 0.5-2.0 g 试样。

7.2.3 把试样放入坩埚中，不能超过坩埚高度的一半，然后直接在电加热板上加热，使其缓慢地燃烧。燃烧不可太剧烈，以避免灰分损失。冷却后再加其余的试样。重复上述操作直至全部试样烧完。

7.2.4 把坩埚放入已预热至规定温度 $600\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中，煅烧 1 h。冷却至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右，取出，放入干燥器中冷却至室温，并在分析天平上称量 m_3 ，精确至 0.1 mg。在相同条件下，再煅烧 30 min，直至恒重（两次称量结果之差不大于 0.5 mg）。

7.2.5 将 10 mL 1 mol/L 盐酸（4.5）分次缓慢加入坩埚中。若无气泡产生，盖上表面皿，在电热板上继续加热直至盐酸蒸发干燥。若产生大量气泡，待气泡消失，趁热用无灰滤纸过滤，并用热蒸馏水分次洗涤坩埚中残渣，将滤纸连同残渣移入原坩埚内，放在沸水浴锅上小心地蒸去水分后，移入马弗炉内，以 $600\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧 30 min。待温度降至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，取出坩埚，放入干燥器内，冷却至室温，称重，准确至 0.1 mg。再放入马弗炉内灼烧 30 min，如前冷却并称量。直至连续两次称重之差不超过 0.5 mg 为止，记下最低质量 m_4 ，精确到 0.1 mg。

7.2.6 结果计算如下：

以试样质量计，无机成分的含量，按式（5）计算：

$$X_1 = \frac{m_3 - m_1}{m_2} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

式中：

X_1 —无机成分的含量，单位为克每百克（g/100g）；

m_1 —坩埚的质量，单位为克（g）；

m_2 —试样的质量，单位为克（g）；

m_3 —坩埚和灰分的质量，单位为克（g）。

以试样质量计，碳酸盐成分的含量，按式（6）计算：

$$X_2 = \frac{m_3 - m_4}{m_2} \times 100 \dots\dots\dots (6)$$

式中：

X_2 —碳酸盐成分的含量，单位为克每百克（g/100g）；

m_2 —试样的质量，单位为克（g）；

m_3 —坩埚和灰分的质量，单位为克（g）；

m_4 —坩埚和酸不溶性灰分的质量，单位为克（g）；

试样中无机成分含量 $>1.0\text{ g}/100\text{ g}$ 时，保留三位有效数字；试样中无机成分含量 $\leq 1.0\text{ g}/100\text{ g}$ 时，保留两位有效数字。

7.2.7 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%。

7.3 淀粉测定

7.3.1 淀粉定性分析

称取6.4滤纸筒上的残留物5 mg于锥形瓶中，加入25 mL去离子水，放在加热板上加热煮沸，取出冷却至室温，加1滴碘溶液（4.6）摇匀，如果溶液呈蓝黑色、蓝色、蓝绿色、蓝紫色、紫红色或红色，说明残留物中含有淀粉。

7.3.2 淀粉定量分析

如滤纸筒上残留物中含有淀粉，则称取6.4滤纸筒上的残留物 m_5 ：0.5–1.0 g，置于100 mL锥形瓶中，加20 mL盐酸（4.5），装上回流冷凝器，在沸水浴中回流2h，回流结束后将锥形瓶中的溶液用称量好的滤纸 m_6 进行过滤，用水反复冲洗直到流出的水呈中性。

将滤纸在水浴上蒸干，再于 $100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 干燥1 h，放干燥器内冷却0.5 h后称量，重复以上操作直至恒重（两次称量的差不超过2 mg），记为 m_7 。

7.3.3 结果计算

若试样中没有碳酸盐，以试样质量计，淀粉含量按式（7）计算：

$$X_3 = \frac{m_7 - m_6}{m_5} \times 100 \dots\dots\dots (7)$$

式中：

X_3 —淀粉含量，单位为克每百克（g/100g）；

m_5 —滤纸筒上的残留物，单位为克（g）；

m_6 —滤纸的质量，单位为克（g）；

m_7 —滤纸和残渣的质量，单位为克（g）。

若试样中含有碳酸盐，除去碳酸盐成分淀粉的含量，按式（8）计算：

$$X_4 = X_3 - X_2 \dots\dots\dots (8)$$

式中：

X_4 —除去碳酸盐成分淀粉含量，单位为克每百克（g/100g）；

X_3 —淀粉的含量；

X_2 —碳酸盐成分的含量；

计算结果表示到小数点后一位。

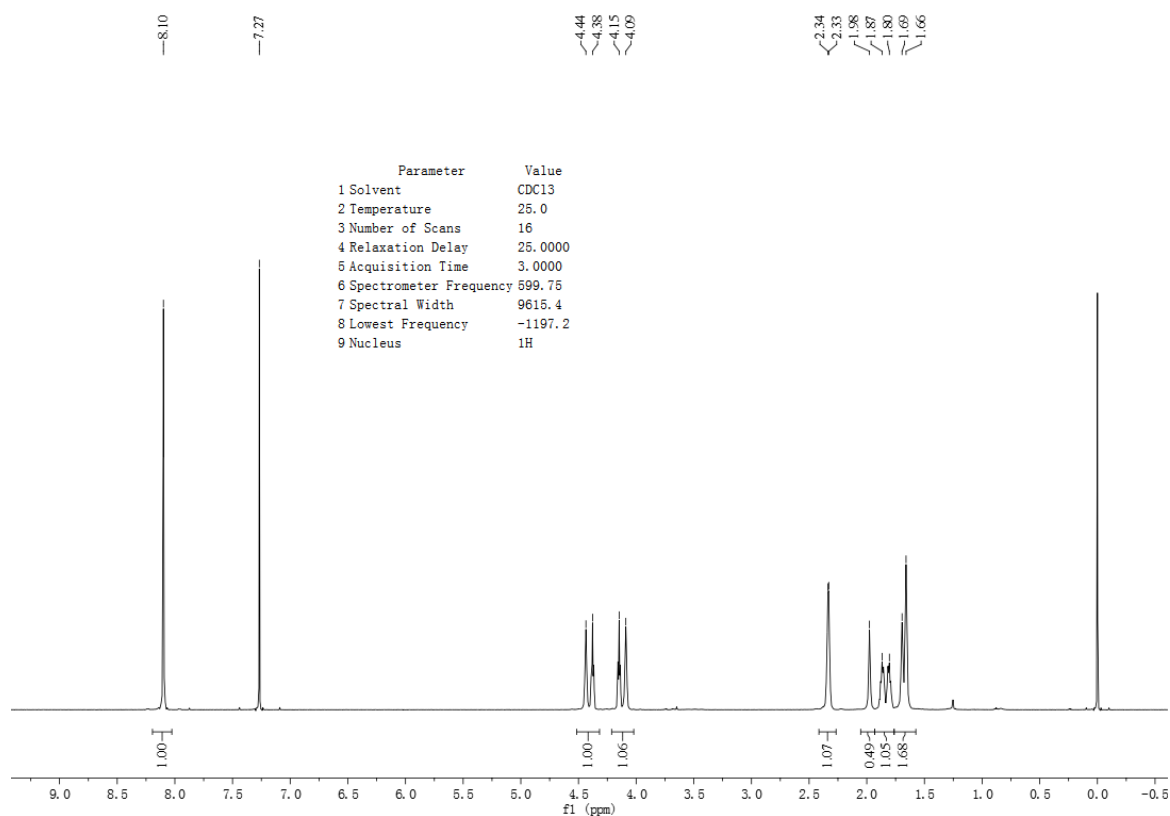
7.3.4 精密度

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%。

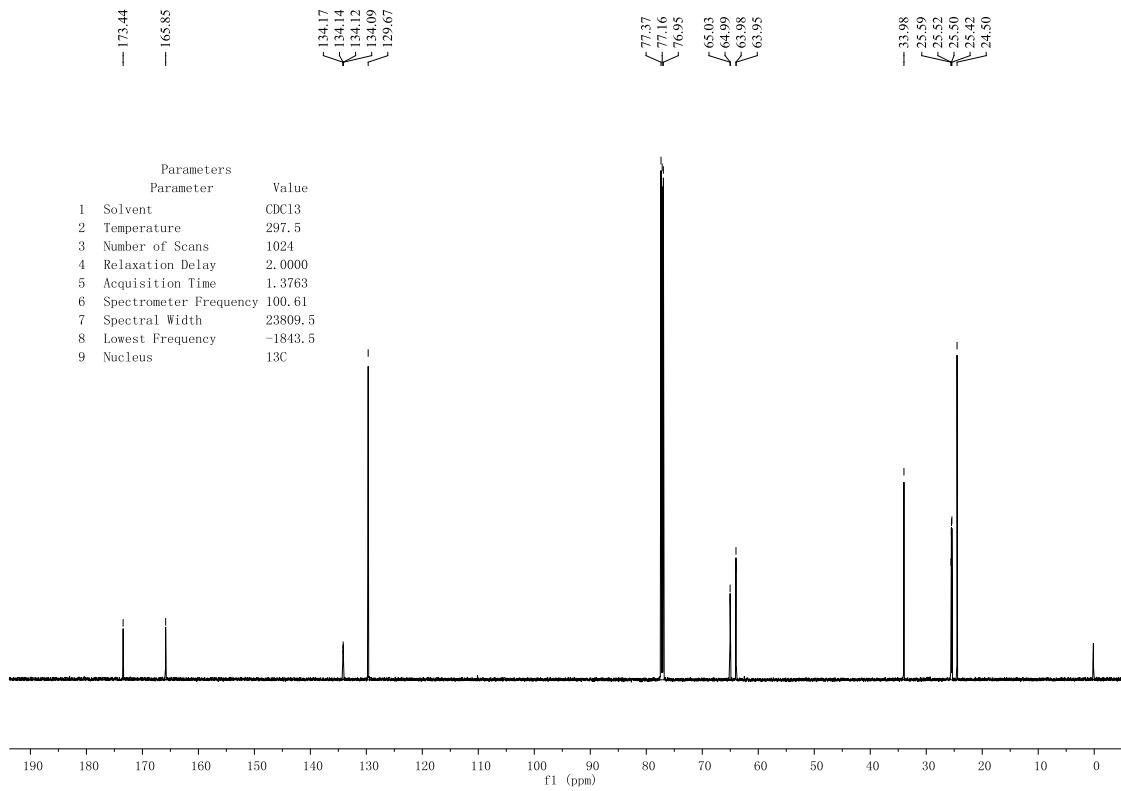
附 录 A
(资料性)
聚合物的术语及缩略语

术 语	缩略语
聚对苯二甲酸/己二酸/丁二酯 poly(butylene adipate/terephthalate)	PBAT
聚丁二酸丁二酯 polybutylenesuccinate	PBS
聚乳酸 polylactic acid or polylactide	PLA
淀粉 starch	St

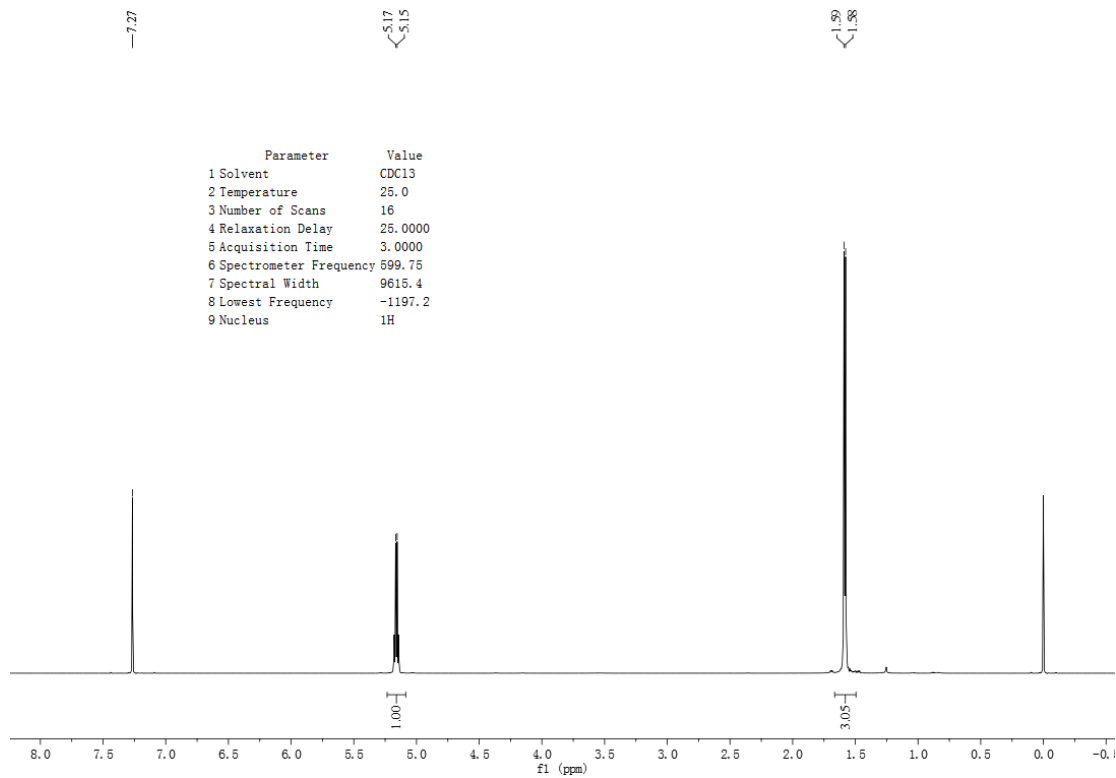
附录 B
(资料性)
可降解成分核磁图谱



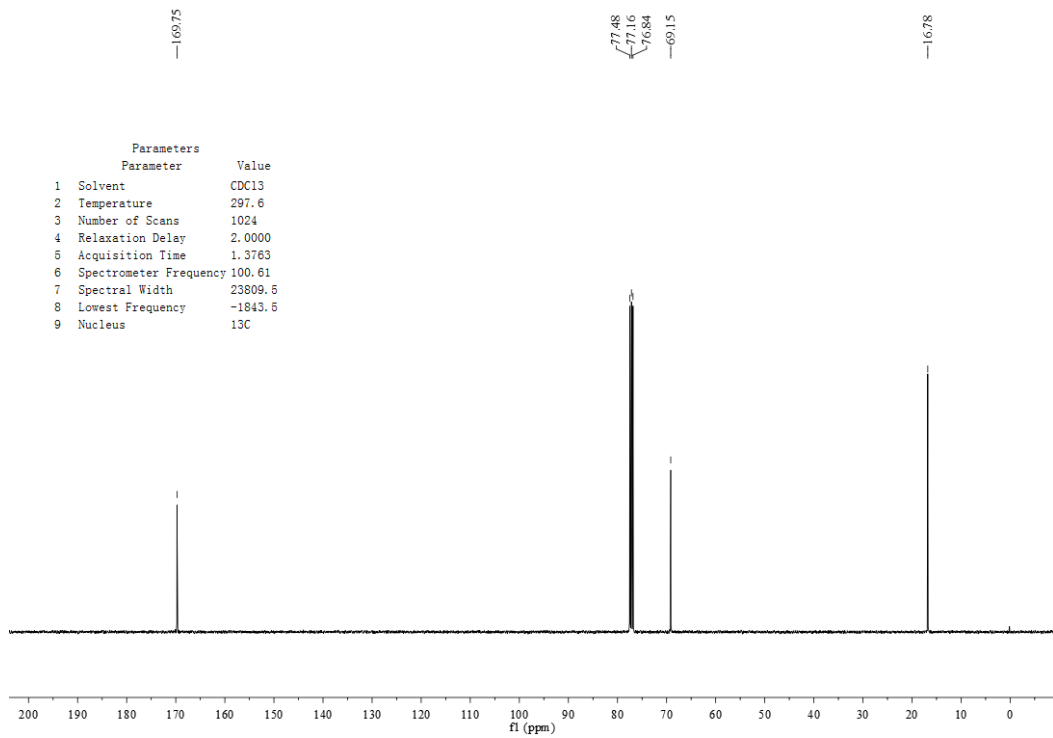
图B-1 PBAT的氢谱



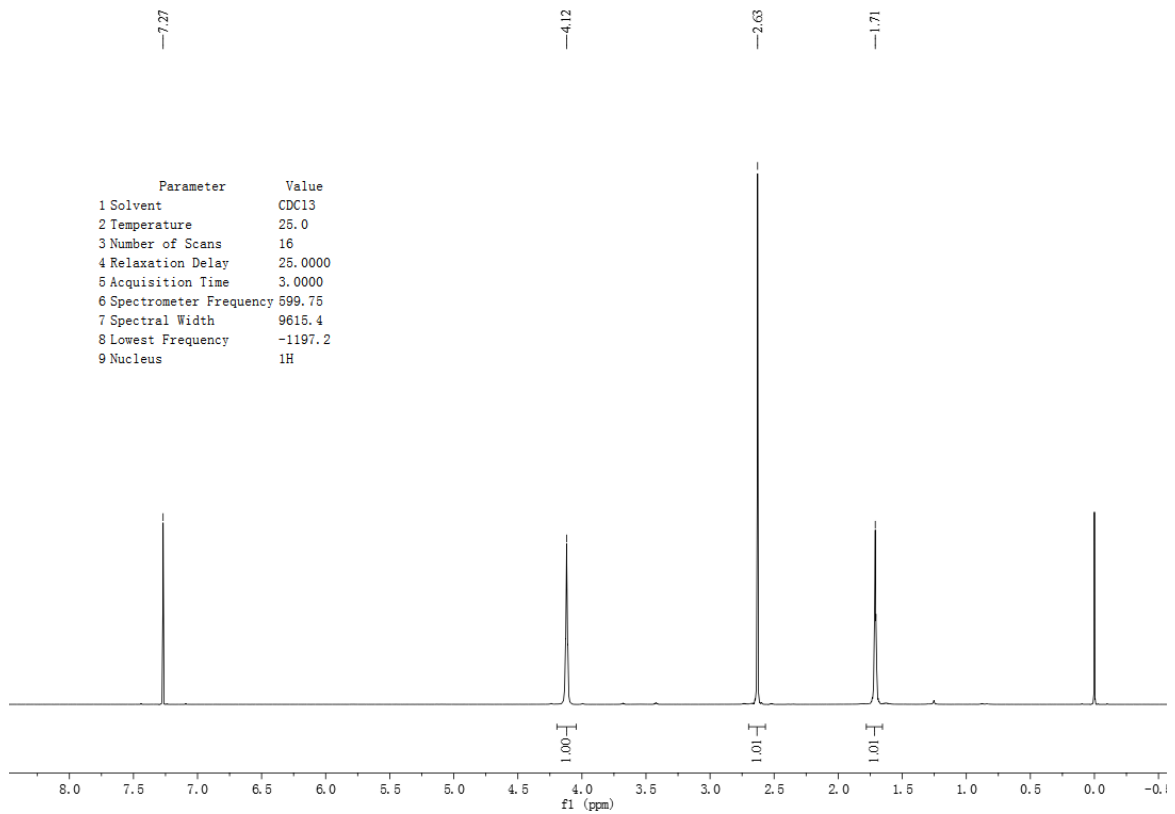
图B-2 PBAT的碳谱



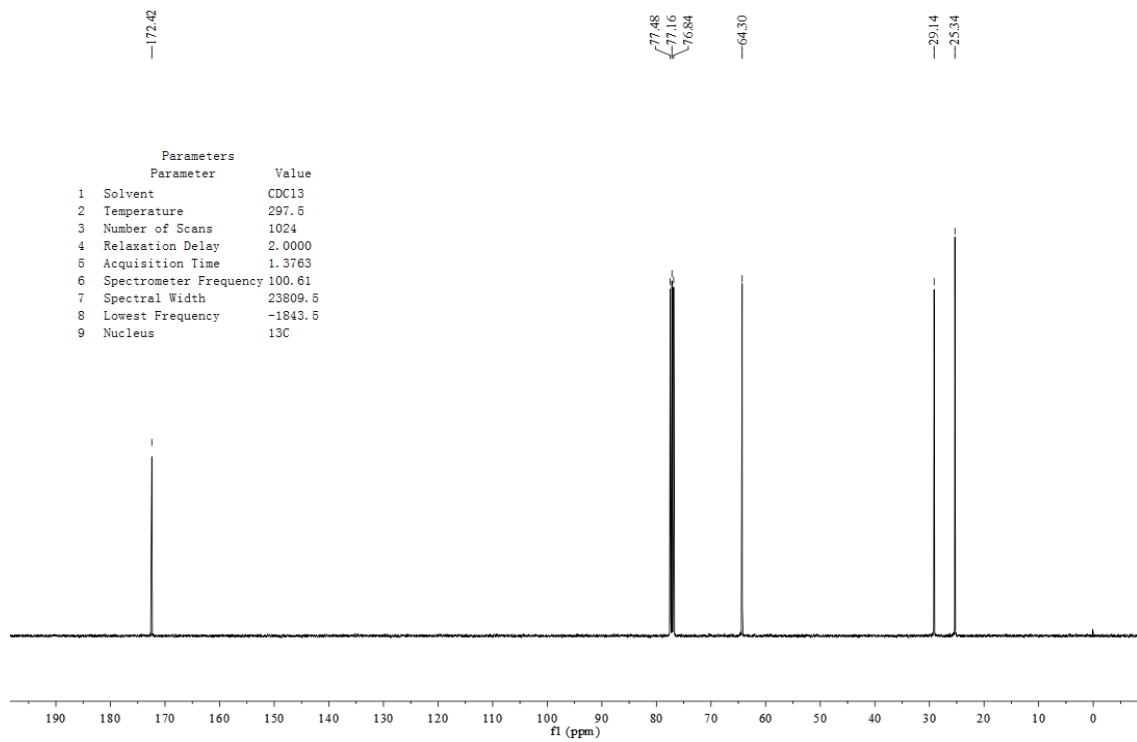
图B-3 PLA的氢谱



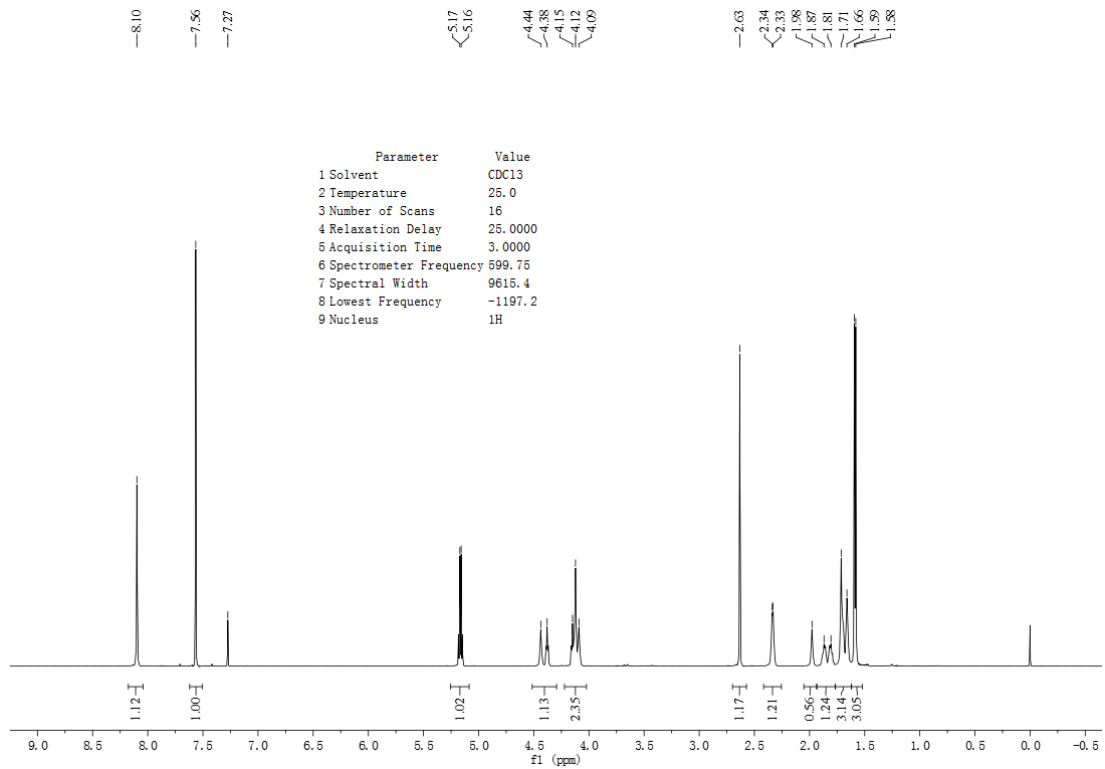
图B-4 PLA的碳谱



图B-5 PBS的氢谱



图B-6 PBS的碳谱



图B-7 PBAT、PLA、PBS与1,2,4,5-四氯苯混合物的氢谱