

氧弹燃烧-离子色谱法测定一次性食品接触用 生物基塑料中氟含量

陈杰, 姚皓程, 刘斌, 董犇, 陈燕芬, 李丹*, 钟怀宁
(广州海关技术中心, 广州 510623)

摘要: **目的** 建立并优化氧弹燃烧-离子色谱法测定一次性食品接触用生物基塑料(下文简称生物基塑料)中氟含量的检测方法, 分析市售生物基塑料产品中氟含量情况。**方法** 生物基塑料经氧弹燃烧发生高温氧化分解, 氟化物转化为游离态氟离子, 被吸收或溶解在吸收液中, 以 5.0 mmol/L 碳酸氢钠和 1.0 mmol/L 无水碳酸钠溶液作为流动相进行等度洗脱, 进样量为 20 μ L, 流速为 0.8 mL/min; 采用 Metrosep A Supp 7 色谱柱 (250 mm $\times$ 4.0 mm, 5.0 μ m) 和 Metrosep A Supp 5 Guard 保护柱 (50 mm $\times$ 4.0 mm, 5.0 μ m), 柱温为 45 $^{\circ}$ C; 以电导检测器进行测定, 外标法定量。**结果** 氧弹燃烧-离子色谱法测定生物基塑料中氟含量的相关系数 $R^2 > 0.995$, 检出限为 5.0 mg/kg, 定量限为 10 mg/kg, 线性关系良好, 加标回收率为 93.8%~98.4%, 精密密度为 2.9%~6.8% ($n=6$)。通过对 119 款实际样品中氟含量进行定量分析, 总体检出率为 94.11%, 总体不合格率为 15.94%; PLA 吸管、PLA+PBAT 吸管和 PLA+PBS 吸管的检出率均为 100%, 不合格率分别为 45.16%、30.77%和 5.88%。**结论** 该方法可靠、方便、灵敏, 分离效果好, 适用于生物基塑料中氟含量的检测。

关键词: 氟; 离子色谱法; 氧弹燃烧; 食品接触材料; 生物基塑料

中图分类号: TB484; O657.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2023)23-0026-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.23.004

Determination of Fluorine in Disposable Food-contact Bio-based Plastics by Oxygen Bomb Combustion-ion Chromatography

CHEN Jie, YAO Hao-cheng, LIU Bin, DONG Ben, CHEN Yan-fen,
LI Dan*, ZHONG Huai-ning

(Guangzhou Customs Technology Center, Guangzhou 510623, China)

ABSTRACT: The work aims to establish and optimize a method for the determination of fluorine in disposable food-contact bio-based plastics (hereinafter referred to as bio-based plastics) by oxygen bomb combustion-ion chromatography, and analyze the fluorine content of commercially available bio-based plastic products. The oxidative decomposition of bio-based plastics occurred at high temperature by oxygen bomb combustion, and the fluoride was converted into free fluoride ions, which were absorbed or dissolved in the absorbent solution, and then eluted with 5.0 mmol/L sodium bicarbonate and 1.0 mmol/L anhydrous sodium carbonate solution as the mobile phases, with an injection volume of 20 μ L and a flow rate of 0.8 mL/min. The determination was carried out on a Metrosep A Supp 7 column (250 mm $\times$ 4.0 mm, 5.0 μ m) and Metrosep A Supp 5 Guard column (50 mm $\times$ 4.0 mm, 5.0 μ m) at a column temperature of

收稿日期: 2023-10-09

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFF0607202); 国家自然科学基金青年基金项目 (42207550)

*通信作者

45 °C with a conductivity detector, and was quantified by external standard method. The correlation coefficient for the determination of fluorine content in bio-based plastics by oxygen bomb combustion-ion chromatography $R^2 > 0.995$, the limit of detection (LOD) was 5.0 mg/kg, and the limit of quantification (LOQ) was 10 mg/kg, with good linearity, the spiked recoveries were in the range of 93.8%-98.4%, and the precision ranged from 2.9 to 6.8% ($n=6$). By quantitatively analyzing the fluorine content in 119 actual samples, the overall detection rate was 94.11%, and the overall failure rate was 15.94%. The detection rate in PLA straws, PLA+PBAT straws and PLA+PBS straws was 100%, and the failure rate was 45.16%, 30.77% and 5.88%, respectively. The method is reliable, convenient, sensitive, with good separation effect, and suitable for the determination of fluorine content in bio-based plastics.

KEY WORDS: fluorine; ion chromatography; oxygen bomb combustion; food-contact materials; bio-based plastics

随着人们对环境保护和可持续发展的日益关注,生物基塑料作为替代传统塑料的新型材料逐渐受到广泛应用^[1-2],如聚乳酸(PLA)、聚丁二酸丁二酯(PBS)和聚己二酸对苯二甲酸丁二酯(PBAT)等^[3-7]。然而,氟含量过高的生物基塑料产品,在接触食品时,可能导致氟物质进入食品中,从而引发食品安全隐患,导致人体内氟摄入过量,进而引发氟中毒。氟中毒可引起牙齿变色、骨质疏松、肾脏损害等健康问题。在降解过程中,过高的氟含量,可能会导致环境污染。这是因为当高含量的氟释放到周围环境中时,土壤和水体的安全会受到污染,这种污染可能会对生态系统产生负面影响,对土壤中微生物和植物造成损害,甚至影响整个食物链。此外,如果受到氟污染的土壤被用于农业,那么可能会导致氟物质在作物积累,从而再次引发食品安全问题。GB/T 18006.3—2020、GB/T 41010—2021、《美国加利福尼亚州可持续包装法案 2018 版》等国内外的法规都规定了一次性可降解材料等生物基塑料中氟含量不得超过 100 mg/kg^[8-11],对此,准确测定生物基塑料中的氟含量显得尤为重要。

已报道的针对氟含量的检测方法主要有乙二胺四乙酸二钠(EDTA)返滴定法、荧光光谱法(AFS)、原子吸收光谱法(AAS)、核磁共振波谱法(NMR)、离子选择电极法和离子色谱法等^[12-16]。但上述部分方法存在着样品制备繁琐、需要复杂的前处理步骤、检测灵敏度较低、不适合测定微量氟等局限性。离子色谱法具有许多优点,使其成为检测氟离子的理想选择。首先,离子色谱法具有较高的灵敏度,可以测定微量的氟。其次,离子色谱法对氟离子具有较好的选择性,可通过方法优化,选择合适的色谱条件以避免其他离子的干扰,从而确保测定的准确性。此外,采用离子色谱法测定氟的主要前处理方法有浸泡提取法、灰化碱熔法、氧弹燃烧法和管式炉燃烧法^[17-19]。其中浸泡提取法很难把生物基塑料样品中的氟完全提取出来;灰化碱熔法是将样品在非完全密闭的镍坩埚内进行,氟易挥发至空气中,造成损失,导致测量

结果偏低,且吸收盐中阳离子浓度太高,易影响样品的测定;而管式炉燃烧法燃烧效率高,适用于检测痕量级别的阴离子^[20-21],但仪器设备价格昂贵,不适用于普遍推广;氧弹燃烧法将样品放在富氧的密闭环境下进行燃烧,样品内的氟元素全部被转化为无机态的氟离子^[22],整个过程中氟不易损失,更适用于生物基塑料中氟的检测。

目前关于利用氧弹燃烧-离子色谱法测定生物基塑料中氟含量的研究报道较少。EN 14582:2016 和 DIN 51723:2002 分别规定了固体废弃物和固体燃料的卤素前处理试验方法^[23-24],但没提供具体的离子色谱方法。本研究旨在参考现有的氧弹燃烧前处理方法,结合离子色谱分析原理,建立氧弹燃烧-离子色谱法对生物基塑料样品中氟含量的检测方法,并根据生物基塑料的特点,对前处理和色谱条件进行优化和改进,避免生物基塑料燃烧后试液中的乙酸根、甲酸根等小分子有机酸对氟离子造成干扰,提高方法的准确性和重现性,从而准确测定生物基塑料中的氟含量。通过对市售生物基塑料产品中氟含量进行测定和分析,为生物基塑料的质量控制和监管提供科学依据,推动生物基塑料的应用。

1 实验

1.1 仪器与试剂

样品为生物基塑料产品:31 款 PLA 吸管、13 款 PLA+PBAT 吸管、16 款 PLA+PBS 吸管、10 款 PBAT 塑料粒子、8 款 PLA 塑料粒子、11 款 PLA+PBS 塑料粒子、8 款 PBAT 薄膜袋、8 款 PLA 薄膜袋、7 款 PLA 刀叉、6 款 PLA 餐盒,均采购自某电商平台。

主要仪器:930 Compact IC Flex 离子色谱仪(配 863 Compact Autosampler 自动进样模块)、MSN-A Rotor 阴离子化学抑制器、电导检测器和 MagIC 色谱工作站,瑞士万通股份公司;Sartorius Quintix 分析天平(精度为 0.1 mg),美国赛多利斯公司;EDI, Millipore Elix3 Essential, Millipore Milli-Q Reference 超纯水系统,法国默克密理博公司;YCY-4 型充氧器、

氧弹燃烧罐、SLSY 型点火控制装置, 中国南京桑力电子设备厂; GM-0.33A 型真空抽滤泵, 天津津腾实验设备有限公司; 微孔过滤膜(直径为 50 mm/孔径为 0.2 μm), 天津津腾实验设备有限公司; 高纯氧(纯度 $\geq 99.999\%$), 清远市联升空气液化有限公司; 聚醚砜针式滤膜(直径为 13 mm/孔径为 0.22 μm), 上海安谱实验科技股份有限公司; 石英坩埚, 广州斯柏泰生物科技有限公司。

主要试剂: 氟离子标准溶液(质量浓度为 1 000 mg/L), 上海安谱实验科技股份有限公司; 无水乙醇、丙酮(色谱纯), 德国 CNW 科技公司; 无水碳酸钠、碳酸氢钠(色谱纯), 美国赛默飞公司; 硫酸(优级纯)、苯甲酸(分析纯), 广州化学试剂厂; 点火丝(直径 0.12 mm), 长沙开元仪器有限公司; 实验用水为 Milli-Q 超纯水。

1.2 方法

1.2.1 标准溶液配制

取 1 mL 氟离子标准溶液(1 000 mg/L)至 100 mL 容量瓶中, 用超纯水定容至刻度, 配制成质量浓度为 10 mg/L 的标准储备溶液, 并在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下保存。取 10 mL 氟离子标准储备溶液(10 mg/L)至 100 mL 容量瓶中, 用超纯水稀释定容至刻度, 得到质量浓度为 1.0 mg/L 的氟离子标准中间溶液, 并在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下保存。分别取氟离子标准储备溶液(1.0 mg/L) 0.00、0.20、0.50、1.00、2.50、3.50、5.00 mL 于 10 mL 容量瓶中, 加水定容至 10 mL, 配成质量浓度为 0、0.02、0.05、0.15、0.25、0.35、0.50 mg/L 的标准工作溶液, 现配现用。

1.2.2 流动相溶液配制

称取 0.841 g 碳酸氢钠和 0.212 g 无水碳酸钠至 2 L 容量瓶中, 用超纯水定容至刻度, 混匀, 配成摩尔浓度为 5.0 mmol/L 碳酸氢钠和 1.0 mmol/L 无水碳酸钠的流动相溶液, 现配现用, 使用前用真空抽滤泵搭配微孔过滤膜抽滤, 并脱气 10 min 以上。

1.2.3 抑制器再生液配制

分别量取 100 mL 丙酮和 1 800 mL 超纯水至 2 L 容量瓶中, 缓慢加入 40 mL 硫酸, 用超纯水定容到刻度, 混匀, 配成 200 mmol/L 硫酸+5% (体积分数) 丙酮的抑制器再生液, 现配现用。

1.2.4 样品的预处理

测试前, 将样品剪碎至约 2 mm $\times$ 2 mm。称取制备好的样品 0.2 g (精确到 0.000 1 g), 置于石英坩埚中, 加入约 0.1 g 片状的苯甲酸, 安装好点火丝, 滴加 1.0 mL 无水乙醇。在氧弹内加入 15 mL 超纯水作为吸收液。充氧压力为 3.0 MPa, 充氧后放气, 重复 3 次后, 再充入氧气, 将氧弹置于常温水浴中,

启动氧弹点火燃烧程序。冷却放置 30 min 以上, 每 5~10 min 摇晃氧弹一次。缓慢排气, 打开氧弹, 移出氧弹中的吸收液至 100 mL 容量瓶中, 用超纯水冲洗氧弹内壁、电极管路、样品杯架和石英坩埚, 合并转移至容量瓶中, 定容至刻度, 摇匀后, 用 0.22 μm 聚醚砜针式滤膜过滤, 待测。平行测定 3 次。

1.2.5 离子色谱条件

色谱柱为 Metrosep A Supp 7 色谱柱(250 mm $\times$ 4.0 mm, 5.0 μm) + Metrosep A Supp 5 Guard 保护柱(50 mm $\times$ 4.0 mm, 5.0 μm); 流动相为 5.0 mmol/L 碳酸氢钠+1.0 mmol/L 无水碳酸钠; 柱温度为 45 $^{\circ}\text{C}$; 进样体积为 20 μL ; 流速为 0.8 mL/min; 检测器为电导检测器; 化学抑制器为 MSN-A; 抑制器再生液为 200 mmol/L 硫酸+5%丙酮; 等度洗脱。

1.2.6 计算公式

生物基塑料中氟含量的计算见式(1)。

$$X = \frac{(C - C_0) \times V}{m} \quad (1)$$

式中: X 为样品中氟含量, mg/kg; C 为样品在标准曲线中对应的机读浓度, mg/L; C_0 为样品空白在标准曲线中对应的机读浓度, mg/L; V 为定容体积, mL; m 为称样量, g。

2 结果与分析

2.1 离子色谱条件优化

2.1.1 色谱柱的选择

在选择色谱柱时, 考虑到乙酸根和甲酸根是潜在的干扰离子, 乙酸根的色谱峰与氟离子存在一定程度的重叠, 这会导致定量的不准确。因此, 选择一个能够有效分离氟离子与乙酸根、甲酸根的色谱柱至关重要。分别考察了 Metrosep A Supp 4 (250 mm $\times$ 4 mm, 5.0 μm)、Metrosep A Supp 5 (250 mm $\times$ 4 mm, 5.0 μm) 和 Metrosep A Supp 7 (250 mm $\times$ 4 mm, 5.0 μm), 对研究中基于色谱柱使用手册上推荐的条件进行了适当优化, 色谱条件见表 1。结果表明, 氟离子、乙酸根、甲酸根在 Metrosep A Supp 4 色谱柱上的保留时间分别为 3.45、3.51 和 3.88 min, 存在共淋洗的现象, 影响定量; 在 Metrosep A Supp 5 色谱柱上, 氟离子、乙酸根、甲酸根的保留时间分别为 4.35、4.85 和 5.38 min, 分离效果一般, 当样品中氟含量较高时, 峰面积增加, 可能存在共淋洗的现象, 无法满足测定; 而在 Metrosep A Supp 7 色谱柱上, 氟离子、乙酸根、甲酸根的保留时间分别为 3.48、3.85 和 3.95 min, 分离度较好。综上, 选择 Metrosep A Supp 7 色谱柱作为色谱柱, 3 种离子色谱柱分离效果见图 1。

表 1 3 款色谱柱中推荐的色谱条件
Tab.1 Recommended chromatographic conditions in three columns

色谱柱	流动相	流速/(mL·min ⁻¹)	柱温/°C	定量环/μL
Metrosep A Supp 4	1.7 mmol/L 碳酸氢钠+1.8 mmol/L 无水碳酸钠	1.0	30	20
Metrosep A Supp 5	1.0 mmol/L 碳酸氢钠+3.2 mmol/L 无水碳酸钠	0.7	30	20
Metrosep A Supp 7	3.6 mmol/L 无水碳酸钠	0.8	45	20

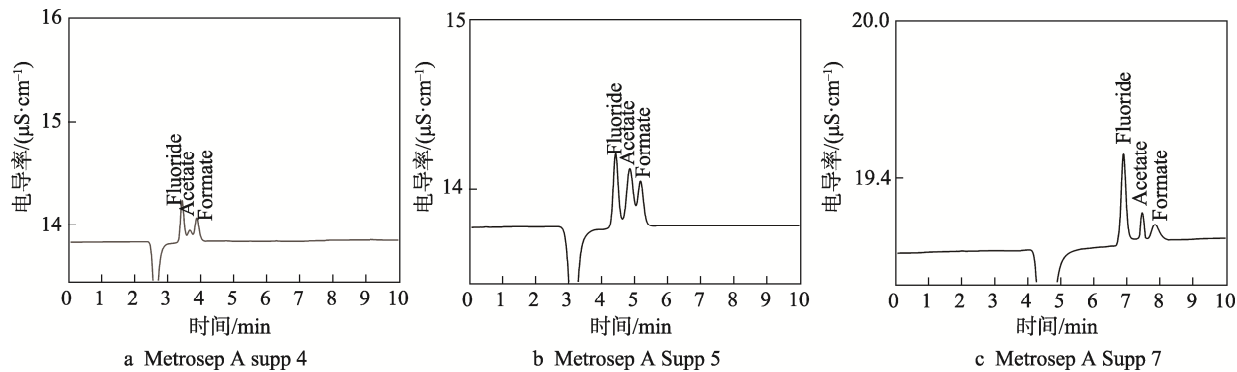


图 1 氟离子和乙酸根、甲酸根在不同色谱柱上的分离情况
Fig.1 Separation of fluoride ion, formic acid and acetic acid on different columns

2.1.2 流动相的选择

由于在前期研究中发现,除了氟离子外,还有乙酸根、甲酸根等普遍存在于在生物基塑料样品燃烧后的试液中。当样品中离子质量浓度越高时,其峰宽越大,存在与附近其他离子的色谱峰互相干扰的可能性。这是因为在高浓度下,不同离子的相对浓度差异变得更加明显,导致它们在色谱柱上的分布行为可能发生交叉影响。乙酸根和甲酸根的色谱峰距离氟离子的色谱峰较近,为避免因氟离子或乙酸根、甲酸根的质量浓度较高时,导致氟离子的色谱峰与乙酸根和甲酸根共淋洗的情况发生,要区分这些离子,可以尝试调整流动相中的碳酸盐的比例或调整溶剂的组成,例如改变水相中碳酸盐的比例,来影响离子的保留行为。

探索了不同的淋洗条件:对比了在流动相中加入 4 种不同质量分数(0%、10%、20%和 30%)的有机助剂甲醇、乙腈和丙酮,发现有机助剂的加入,氟离子、甲酸根、乙酸根的保留时间并没有发生明显的变化,反而随着加入到流动相中有机助剂的增加,色谱柱的压力上升,不利于后续方法优化的进行。因此,不选择甲醇、乙腈和丙酮作为有机助剂加入流动相。

随后分别考察 3.6 mmol/L 无水碳酸钠、1.0 mmol/L 碳酸氢钠+1.0 mmol/L 无水碳酸钠、1.0 mmol/L 碳酸氢钠+5.0 mmol/L 无水碳酸钠和 5.0 mmol/L 碳酸氢钠+1.0 mmol/L 无水碳酸钠等 4 种不同的碳酸盐流动相对氟离子、乙酸根和甲酸根的分离效果,结果见图

2。由图 2 可知,在 1.0 mmol/L 碳酸氢钠+1.0 mmol/L 无水碳酸钠下,氟离子、乙酸根和甲酸根的分离效果较好;在 1.0 mmol/L 碳酸氢钠+5.0 mmol/L 无水碳酸钠下,氟离子、乙酸根和甲酸根的保留时间明显变短,分离效果较差;而在 5.0 mmol/L 碳酸氢钠+1.0 mmol/L 无水碳酸钠下,氟离子、乙酸根和甲酸根的分离效果比 1.0 mmol/L 碳酸氢钠+5.0 mmol/L 无水碳酸钠下的明显更好,且保留时间约为 6.8 min,比 1.0 mmol/L 碳酸氢钠+1.0 mmol/L 无水碳酸钠下的保留时间提前了约 1 min。这表明,浓度过高的无水碳酸钠会使氟离子、乙酸根和甲酸根的分离效果变差。降低无水碳酸钠的浓度,并适当提高碳酸氢钠的浓度,在保证较好的分离效果的同时,可提高检测效率。

综上,经过上述优化实验,选用 Metrosep A Supp 7 色谱柱,并采用 5.0 mmol/L 碳酸氢钠+1.0 mmol/L 无水碳酸钠溶液对氟离子进行等度洗脱。在该色谱条件下,氟离子的峰型较好,灵敏度、响应高,适用于生物基塑料中氟含量的分析。

2.1.3 流速的选择

分别考察流速为 0.6、0.7、0.8、0.9、1.0 mL/min 时,氟离子的分离情况。如表 2 所示,当流速为 0.6 mL/min 和 0.7 mL/min 时,氟离子的保留时间分别为 9.36 min 和 8.15 min,分析时间较长;当流速增加到 0.9 mL/min 和 1.0 mL/min 时,氟离子的保留时间分别为 5.52 min 和 4.98 min,虽然可以提高检测效率,但同时也造成柱压差增加(见表 3),

柱压波动过大,导致基线不稳定,柱压太大也会影响色谱柱寿命;当流速为 0.8 mL/min 时,保留时间为 6.84 min,效率适中,其柱压差为 0.41 MPa,

当比流速分别为 0.9 和 1.0 mg/min 时的柱压稳定,与流速分别为 0.6 和 0.7 mg/min 时的柱压接近。因此,本文选择流速为 0.8 mL/min。

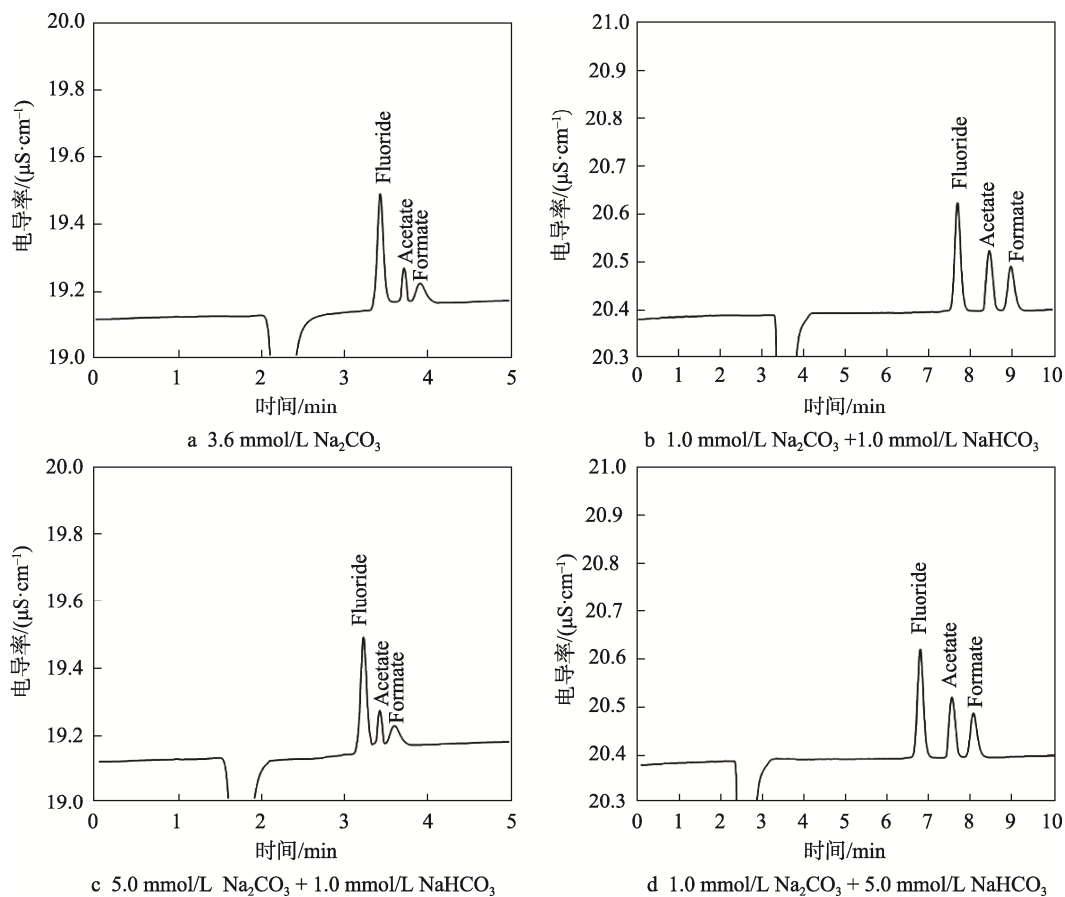


图 2 不同流动相下氟离子、乙酸根和甲酸根的分离情况

Fig.2 Separation of fluoride ion, acetate and formate under different mobile phases

表 2 不同流速下氟离子、乙酸根和甲酸根的保留时间

Tab.2 Retention time of fluoride ion, acetate and formate at different flow rates

物质	保留时间/min				
	0.6 mL/min	0.7 mL/min	0.8 mL/min	0.9 mL/min	1.0 mL/min
氟离子	9.36	8.15	6.84	5.52	4.98
乙酸根	10.02	8.82	7.52	6.01	5.42
甲酸根	10.84	9.61	8.15	6.52	5.88

表 3 不同流速下的最大柱压、最小柱压和柱压差

Tab.3 Maximum column pressure, minimum column pressure and column pressure difference at different flow rates

流速/($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	最小柱压/MPa	最大柱压/MPa	柱压差/MPa
0.6	9.81	10.24	0.43
0.7	11.12	11.54	0.45
0.8	12.10	12.51	0.41
0.9	13.04	14.05	1.01
1.0	14.51	15.98	1.44

2.2 前处理条件优化

研究中选取了 5 款有代表性的生物基塑料样品, 分别对充氧压力、助燃剂、吸收液、吸收时间进行了探索。

2.2.1 充氧压力的选择

通过将充氧压力分别设为 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 MPa, 来考察充氧压力对样品中氟含量的影响。由图 3 可知, 在充氧压力为 1.0~2.5 MPa 时, 随着充氧压力的增加, 样品中氟含量持续上升。然而, 在 1.0~2.0 MPa 区间时, 结果的标准偏差较大, 这是由于充氧压力不足导致样品燃烧不充分, 且平行样品之间的氧化分解程度不一致。相比之下, 在 2.5~4.0 MPa 充氧压力范围内, 样品中氟含量趋于稳定。这说明随着充氧压力的增加, 样品中的氟在燃烧过程中得到充分析出。这是因为样品在燃烧时会消耗一定量的氧气, 而较高的充氧压力意味着氧弹内可供样品燃烧的氧气更多, 有利于样品的充分燃烧, 从而使样品中的氟得以充分析出。综合考虑测试结果和氧弹使用时的安全问题, 选择 3.0 MPa 作为该方法的充氧压力。

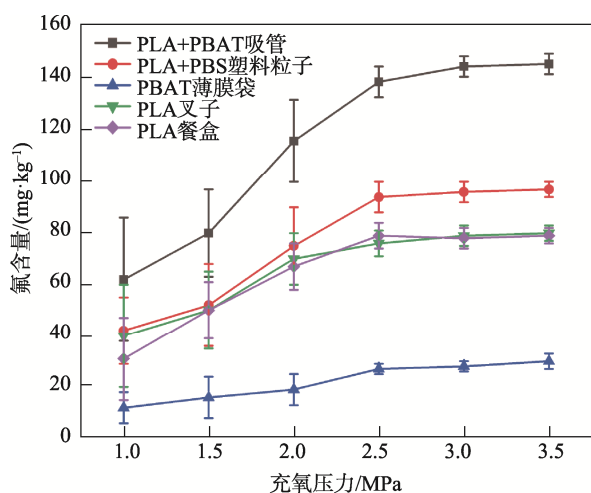


图 3 充氧压力对样品中氟析出效果的影响

Fig.3 Effect of different oxygenation pressure on the precipitation of fluorine in samples

2.2.2 助燃剂的选择

在氧弹燃烧前处理中, 助燃剂的添加可以提供足够的热量来促使样品中的氟充分氧化和释放。通常会选择脱脂棉或苯甲酸作为助燃剂。脱脂棉本身比较蓬松, 可能会因为点火丝、脱脂棉和样品接触不完全, 而导致点火失败, 并且一般的脱脂

棉含有氟、氯、溴等卤素元素, 这些卤素元素可能对实验结果产生干扰。另外, 含氯或硫较高的脱脂棉, 燃烧后生成的盐酸或硫酸会对氧弹内壁及连接件造成腐蚀, 减少氧弹的使用寿命, 影响氟含量测定的准确性。苯甲酸是一种化学稳定性较好的有机物, 不会对氧弹量热仪产生腐蚀作用, 也不会对样品产生干扰。同时, 苯甲酸的燃烧热值和热量适中, 适合用于帮助样品燃烧。GB/T 213—2008 中规定将苯甲酸应用于氧弹量热仪的标定和煤炭热值测定中^[25]。GB/T 37861—2019 中推荐将苯甲酸作为氧弹燃烧助燃剂^[26], 以针对燃烧不充分的聚合物样品。为了避免脱脂棉可能导致点火失败和卤素干扰的问题, 苯甲酸成为了一种替代的选择。

在使用苯甲酸作为助燃剂时, 需要用压片机将苯甲酸压制成片状, 不仅可以很好地控制助燃剂的量, 也避免了苯甲酸在点火过程中飞溅或溢出, 确保点火环节的稳定性 and 实验的可靠性。但是, 助燃剂苯甲酸也存在堆积不均匀的情况, 将导致一部分样品接触不到足够的助燃剂, 从而影响点火效果和燃烧的稳定性。为了克服这些可能导致苯甲酸接触不良的问题, 选择将压成片的苯甲酸与无水乙醇混合使用。通过与无水乙醇混合, 苯甲酸可以更加均匀地与样品和点火丝接触, 避免了点火失败的情况。无水乙醇还具有较好的流动性, 有助于确保助燃剂与点火丝、样品的充分接触, 提高点火效率和燃烧的稳定性。因此, 选择适量的苯甲酸与无水乙醇混合作为助燃剂。

2.2.3 吸收液的选择

氧弹燃烧吸收液的主要作用是确保样品在氧弹燃烧罐内完全燃烧后, 被吸收液充分吸收。EN 14852:2016 规定, 推荐选用超纯水或 0.3 mol/L 氢氧化钠溶液作为吸收液。为比较 2 种吸收液对生物基塑料中氟的吸收效果, 按照该标准中推荐的参数, 文中选择了超纯水和 0.3 mol/L 氢氧化钠 2 种吸收液进行比较测定。结果显示, 在充分吸收作用一定时间后, 这 2 种吸收液对氟离子都有良好的吸收效果。当卤素含量高的聚合物样品高温燃烧后, 其中卤素如氟化氢浓度太高时, 酸性过高的样品溶液会对氧弹燃烧罐和离子色谱系统造成腐蚀, 不仅影响测定结果, 还会影响仪器设备的寿命。采用氢氧化钠作为吸收液, 能够调节样品溶液的 pH 值, 并增强对高浓度卤素的吸收效果。然而, 在本研究中, 生物基塑料样品中的氟含量并不会达到 10 g/kg 的数量级。因此, 本文选择了超纯水溶液作为吸收液。

2.2.4 吸收时间的选择

依据样品前处理的试验步骤,用超纯水作为吸收液对氧弹燃烧中的氟离子进行吸收,吸收时间分别选取10、20、30、40、50、60 min。待吸收溶液按照不同时间完成吸收后,将吸收液全部转移至100 mL的容量瓶中,用超纯水少量多次冲洗、定容,摇匀后,将所制得的溶液经0.22 μm 的微孔滤膜过滤,并用离子色谱仪分析。吸收时间对氟离子析出效果的影响见图4。当吸收时间为

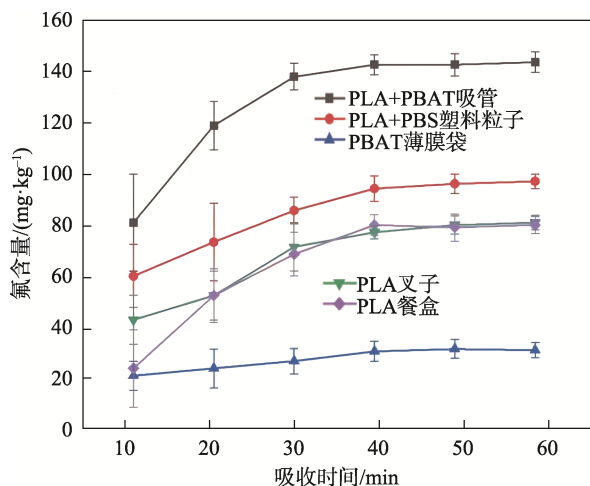


图4 吸收时间对样品中氟析出效果的影响
Fig.4 Effect of different absorption time on the precipitation of fluorine in samples

40 min时,氟含量检测结果不再显著增加,因此,将吸收时间定为40 min较为合适。

2.3 方法学参数

2.3.1 线性范围、检出限和定量限

用超纯水稀释氟离子的标准溶液,分别配制质量浓度为0、0.02、0.05、0.15、0.25、0.35、0.50 mg/L的标准工作液,按照当前优化条件检验,以氟离子的质量浓度为横坐标(x , mg/L),氟离子的峰面积(y , $(\mu\text{S}/\text{cm}) \cdot \text{min}$)为纵坐标绘制标准曲线,得到线性回归方程,相关系数均大于0.999。根据信噪比 $S/N \geq 3$ 计算检出限(LOD),根据信噪比 $S/N \geq 10$ 计算定量限(LOQ),上机溶液中氟离子的检出限和定量限分别为0.01 mg/L和0.02 mg/L。当称样量为0.2 g和定容体积为100 mL时,样品中氟的检出限和定量限分别为5.0 mg/kg和10 mg/kg。具体结果见表4。

2.3.2 回收率和精密度

在样品的预处理环节,分别向装有样品的石英坩埚中添加3个浓度水平(10, 50, 100 mg/L)的氟离子标准溶液,使待测成分与样品基质成分充分混合,连续测定6次,计算平均回收率和相对标准偏差(RSD)。由表5可知,氟离子在生物基塑料样品中的平均回收率分别为93.8%、96.2%和98.4%,RSD值分别为6.8%、4.8%和2.9%,符合检测要求。

表4 氟离子的线性方程、相关系数、线性范围、检出限和定量限($n=6$)

Tab.4 Linear equation, correlation coefficient, linear range, limit of detection and limit of quantitation of fluoride ion ($n=6$)

物质	线性方程	相关系数 R^2	线性范围/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	检出限/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	定量限/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
氟离子	$y=0.249 2x-0.000 3$	0.999 840	0.02 ~ 0.50	5.0	10

表5 氟离子在不同添加水平下的回收率和精密度($n=6$)

Tab.5 Recoveries and precision of fluoride ion at different contents ($n=6$)

添加水平/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率/%	相对标准偏差/%
10	93.8	6.8
50	96.2	4.8
100	98.4	2.9

2.3.3 实际样品分析

针对所采购的119款生物基塑料样品,根据样品信息所示的主要成分进行大致分类,采用建立并优化的方法对样品的氟含量进行检测分析,样品中的氟离子与小分子有机酸实现有效分离,典型的生物基塑料样品中氟离子的离子色谱图见图5。样品中氟含量结果如表6所示,10种不同材质类型的生物基塑料样品均有不同程度的氟检出。在收集的样品

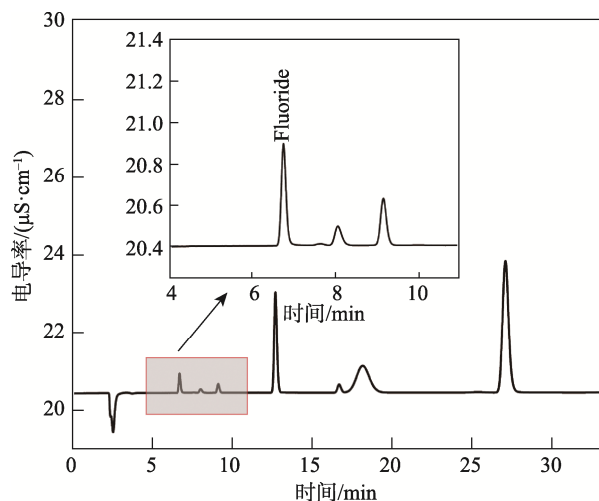


图5 生物基塑料样品中氟离子的离子色谱图(保留时间约为6.8 min)
Fig.5 Ion chromatograms of bio-based plastic samples (RT about 6.8 min)

表 6 119 款生物基塑料样品中氟含量的结果($n=3$)
Tab.6 Results of fluorine content in 119 bio-based plastic samples ($n=3$)

序号	样品类型	数量/件	氟含量/(mg·kg ⁻¹)	平均值/(mg·kg ⁻¹)	检出率/%	不合格率/%
1	PLA 吸管	31	(43.89±2.15) ~ (326.01±3.69)	94.39	100	45.16
2	PLA+PBAT 吸管	13	(24.25±0.71) ~ (139.15±6.67)	95.82	100	30.77
3	PLA+PBS 吸管	17	(19.72±0.90) ~ (109.15±3.19)	55.81	100	5.88
4	PBAT 塑料粒子	10	ND. ~ (41.64±3.15)	21.38	70.0	0
5	PLA 塑料粒子	8	(23.17±2.38) ~ (84.48±4.64)	70.16	100	0
6	PLA+PBS 塑料粒子	11	(45.34±2.41) ~ (98.14±4.15)	75.15	90.9	0
7	PBAT 薄膜袋	8	ND. ~ (31.18±2.41)	22.07	87.5	0
8	PLA 薄膜袋	8	ND. ~ (33.22±5.61)	21.05	87.5	0
9	PLA 叉子	7	(41.79±2.89) ~ (83.22±5.27)	68.45	100	0
10	PLA 餐盒	6	(34.15±4.15) ~ (84.19±5.94)	59.75	100	0
总计		119	ND.~(326.01±3.69)	71.32	94.11	15.94

注: ND.为结果低于定量限。

中, 31 款 PLA 吸管的氟含量分布在 43.89~326.01 mg/kg, 平均值为 94.39 mg/kg, 不合格率比较高, 达到 45.16%; 13 款 PLA+PBAT 吸管的氟含量范围分布在 24.25~139.15 mg/kg, 平均值为 95.82 mg/kg, 不合格率达到 30.77%; 17 款 PLA+PBS 吸管的氟含量范围分布在 19.72~109.15 mg/kg, 平均值为 55.81 mg/kg, 不合格率为 5.88%; 其余 7 种存在有检出或未检出的情况, 但未发现不合格结果。结果显示, 除了少部分生物基塑料中氟未检出外, 大部分生物基塑料中氟的检出是比较普遍的, 其中在部分样品中检测出较高的氟含量, PLA 吸管的不合格率最高, PLA+PBAT 吸管次之, PLA+PBS 吸管也有少部分比例样品出现不合格。推测这些材料中的氟可能与生产过程中使用了含有氟元素的填充料等原材料有关, 具体来源还需进一步的后续研究。

3 结语

建立了氧弹燃烧-离子色谱法测定生物基塑料中氟含量的方法, 氟离子的检出限为 0.01 mg/L, 定量限为 0.02 mg/L, 当称样量为 0.2 g, 定容体积为 100 mL 时, 样品中氟的检出限为 5.0 mg/kg, 定量限为 10 mg/kg。本文方法灵敏、可靠, 重现性好, 适用于生物基塑料中氟的测定。实际样品经检验分析, 总体检出率为 94.11%, 总体不合格率为 15.94%; PLA 吸管、PLA+PBAT 吸管和 PLA+PBS 吸管的检出率为 100%, 不合格率分别为 45.16%、30.77%和 5.88%。生产厂家应选择质量可靠的原材料供应商, 确保原材

料的质量符合要求, 避免引入高氟含量的原材料。研究结果可为市场监管机构和食品相关产品生产厂家监测生物基塑料中氟含量提供数据参考和技术支持。下一步研究将围绕生物基塑料中氟含量的来源展开, 从原料选取、制备工艺等方面进行研究。

参考文献:

[1] 陈韶辉, 李涛. 生物降解塑料的产业现状及其发展前景[J]. 现代塑料加工应用, 2020, 32(2): 50-54.
CHEN Shao-hui, LI Tao. Industry Statue and Development Prospects of Biodegradable Plastics[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2020, 32(2): 50-54.

[2] 薛颖昊, 孙占祥, 居学海, 等. 可降解农用地膜的材料研究与应用现状[J]. 中国塑料, 2020, 34(5): 87-96.
XUE Ying-hao, SUN Zhan-xiang, JU Xue-hai, et al. Current Status of Research and Applications of Degradable Materials for Agricultural Soil Films[J]. China Plastics, 2020, 34(5): 87-96.

[3] 陈豪, 吴志强, 姜启运, 等. 聚乳酸/聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯共混发泡材料的制备及性能研究[J]. 中国塑料, 2023, 37(7): 1-8.
CHEN Hao, WU Zhi-qiang, JIANG Qi-yun, et al. Preparation and Properties of Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate terephthalate) Complex Foaming Materials[J].

- China Plastics, 2023, 37(7): 1-8.
- [4] 黄辰昊, 宋力, 苏婷婷, 等. 聚丁二酸-己二酸丁二醇酯的合成与表征[J]. 中国塑料, 2023, 37(5): 34-39.
HUANG Chen-hao, SONG Li, SU Ting-ting, et al. Synthesis and Characterizations of Poly(butylene succinate-co-butylene adipate)[J]. China Plastics, 2023, 37(5): 34-39.
- [5] 魏泽昌, 蔡晨阳, 王兴, 等. 生物可降解高分子增韧聚乳酸的研究进展[J]. 材料工程, 2019, 47(5): 34-42.
WEI Ze-chang, CAI Chen-yang, WANG Xing, et al. Research Progress on Toughening Polylactic Acid by Renewable and Biodegradable Polymers[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(5): 34-42.
- [6] 陈静, 邱慈波, 高艳飞. 可降解聚乳酸塑料在包装工业的应用进展[J]. 塑料, 2022, 51(6): 106-112.
CHEN Jing, QIU Ci-bo, GAO Yan-fei. Application Progress of Degradable Polylactic Acid Plastics in Packaging Industry[J]. Plastics, 2022, 51(6): 106-112.
- [7] 王鑫, 石敏, 余晓磊, 等. 聚己二酸对苯二甲酸丁二酯(PBAT)共混改性聚乳酸(PLA)高性能全生物降解复合材料研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(11): 1897-1909.
WANG Xin, SHI Min, YU Xiao-lei, et al. High Performance and Fully Biodegradable Poly(lactic acid) (PLA) Composites Modified by Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT): A Review[J]. Materials Review, 2019, 33(11): 1897-1909.
- [8] GB/T 18006.3—2020, 一次性降解餐饮具通用技术要求[S].
GB/T 18006.3-2020, General Technical Requirements for Disposable Degradable Food Ware[S].
- [9] GB/T 41010—2021, 生物降解塑料及制品的降解性和鉴别要求[S].
GB/T 41010-2021, Degradability and Identification Requirements for Biodegradable Plastics and Products[S].
- [10] LOY A C M, LIM J Y, HOW B S, et al. Rethinking of the Future Sustainable Paradigm Roadmap for Plastic Waste Management: A Multi-Nation Scale Outlook Compendium[J]. Science of The Total Environment, 2023, 881: 163458.
- [11] 冯玉红, 姚文清, 尚超男, 等. 一次性塑料制品污染防治的法律法规及检测标准研究进展[J]. 中国塑料, 2021, 35(8): 55-63.
- FENG Yu-hong, YAO Wen-qing, SHANG Chao-nan, et al. Research Progress in Laws and Inspection Standards of Disposable Plastic Wastes Control[J]. China Plastics, 2021, 35(8): 55-63.
- [12] ZHOU Ying, ZHANG Jun-feng, YOON J. Fluorescence and Colorimetric Chemosensors for Fluoride-Ion Detection[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(10): 5511-5571.
- [13] JAISWAL A, GHOSH A, SAWANT R, et al. Methods for Determining Fluorine Concentration: a Review[J]. International Journal of Scientific Research in Engineering and Management (IJSREM), 2021, 5(6): 1-6.
- [14] CHEN Peng-peng, BAI Wei, BAO Yin-yin. Fluorescent Chemodosimeters for Fluoride Ions *via* Silicon-Fluorine Chemistry: 20 Years of Progress[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(38): 11731-11746.
- [15] KONISHI H, MINATO T, ABE T, et al. Influence of Electrolyte Composition on the Electrochemical Reaction Mechanism of Bismuth Fluoride Electrode in Fluoride Shuttle Battery[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(16): 10246-10252.
- [16] MÖNCKE D, ECKERT H. Review on the Structural Analysis of Fluoride-Phosphate and Fluoro-Phosphate Glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids: X, 2019, 3: 100026.
- [17] 乔柱, 姜郁, 王恒, 等. 高温燃烧水解-离子色谱法同时测定煤中氟和氯[J]. 煤质技术, 2015(1): 6-9.
QIAO Zhu, JIANG Yu, WANG Heng, et al. Determination of Fluorine and Chlorine in Coal by High Temperature Combustion Hydrolyzing-Ion Chromatography[J]. Goal Quality Technology, 2015(1): 6-9.
- [18] 刘玮, 刘春峰. 碱熔-水蒸气蒸馏-离子色谱法测定锌精矿中的氟[J]. 中国无机分析化学, 2014, 4(2): 14-17.
LIU Wei, LIU Chun-feng. Determination of Fluoride in Zinc Concentrate by Alkali Melt-Water Vapor Distillation-Ion Chromatography[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2014, 4(2): 14-17.
- [19] 王瑞萍, 王燕相, 肖惠峰, 等. 离子色谱法测定塑料中卤素含量的方法分析[J]. 合成材料老化与应用, 2020, 49(5): 48-50.
WANG Rui-ping, WANG Yan-xiang, XIAO Hui-feng, et al. Research on Determination of Halogen Content in

- Plastics by Ion Chromatography[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2020, 49(5): 48-50.
- [20] VON ABERCRON E, FALK S, STAHL T, et al. Determination of Adsorbable Organically Bound Fluorine (AOF) and Adsorbable Organically Bound Halogens as Sum Parameters in Aqueous Environmental Samples Using Combustion Ion Chromatography (CIC)[J]. The Science of the Total Environment, 2019, 673: 384-391.
- [21] FORSTER A L B, ZHANG Ying, WESTERMAN D C, et al. Improved Total Organic Fluorine Methods for more Comprehensive Measurement of PFAS in Industrial Wastewater, River Water, and Air[J]. Water Research, 2023, 235: 119859.
- [22] SREDOVIĆ IG NJATOVIĆ I D, ONJIA A E, IG NJATOVIĆ L M, et al. Experimental Design Optimization of the Determination of Total Halogens in Coal by Combustion-Ion Chromatography[J]. Analytical Letters, 2015, 48(16): 2597-2612.
- [23] EN 14582:2016, Characterization of Waste-Halogen and Sulfur Content-Oxygen Combustion in Closed Systems and Determination Methods[S].
- [24] DIN 51723:2002, Determining The Fluorine Content Of Solid Fuels[S].
- [25] GB/T 213—2008, 煤的发热量测定方法[S].
GB/T 213-2008, Solid Mineral Fuels-Determination Of gross Calorific Value by the Bomb Calorimetric Method And calculation of Net Calorific Value, MOD[S].
- [26] GB/T 37861—2019, 电子电气产品中卤素含量的测定 离子色谱法[S].
GB/T 37861-2019, Determination of Halogen in Electrical and Electronic Products-Ion Chromatography Methods[S].

责任编辑: 曾钰婵