

燃烧氧化法测定生物降解塑料中的总有机碳 (TOC) 含量

曾铭, 谢苍昊, 林洁, 刘仕途, 陈燕芬, 李丹*
(广州海关技术中心, 广州 510070)

摘要: **目的** 建立利用燃烧氧化法测试包装用生物降解塑料中 TOC 含量的方法。**方法** 对已知含无机碳酸盐填料的样品, 分别用盐酸进行酸化处理和不经酸化处理, 研究用酸化样品对消除样品中无机碳酸盐干扰的效果; 在不同温度下考察薄层纤维素的 TOC 测定结果, 对燃烧温度进行优化; 在优化后的条件下, 采用碳酸钙作为碳含量的标准物质, 对包装用生物降解塑料实际样品进行定量测试。**结果** 经酸化处理后的塑料样品, TOC 检测值与理论值偏差仅为 $-1.22\% \sim +1.42\%$, 而不经酸化处理的塑料样品, 实测值与理论计算值的偏差为 $+7.40\% \sim +29.36\%$, 可见经过酸化处理所得结果更为准确; 在 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $1\ 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间内, 对薄层纤维素样品分别在不同温度下进行燃烧氧化测试, 发现最佳燃烧温度为 $1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$; 利用碳酸钙为标准品绘制标准工作曲线, 结果表明在 $0.6 \sim 24\text{ mg}$ 碳含量内, 标准工作曲线线性关系良好; 对 7 个生物降解塑料实际样品进行检测, TOC 实测值与理论计算值的偏差在 $-4.26\% \sim +3.47\%$ 。**结论** 研究表明, 该方法操作简便、线性良好, 精密度和准确性高, 适用于生物降解塑料中 TOC 的检测。

关键词: 生物降解塑料; 总有机碳; 燃烧氧化法

中图分类号: O657.39 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2023)23-0216-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.23.026

Determination of Total Organic Carbon (TOC) in Biodegradable Plastics by Combustion Oxidation Method

ZENG Ming, XIE Cang-hao, LIN Jie, LIU Shi-tu, CHEN Yan-fen, LI Dan*

(Guangzhou Customs Technical Center, Guangzhou 510070, China)

ABSTRACT: The work aims to determine the TOC in biodegradable plastics for packaging by the combustion oxidation method. Samples with known inorganic carbonate fillers were treated with hydrochloric acidification and without acidification respectively, and the differential effect of eliminating the interference of inorganic carbonate by acidifying samples was studied. The combustion temperature was optimized by investigating and comparing at different temperature from the TOC results of thin-layer cellulose. Under the optimized conditions, calcium carbonate was used as the standard material for carbon content, and the actual sample of biodegradable plastics for packaging was quantitatively tested. The test measurements showed that the deviation between the measured value and the theoretical value of the plastic sample after acidification was only $-1.22\% \sim +1.42\%$, while the deviation between the measured value and the theoretical value of the plastic sample without acidification was $+7.40\% \sim +29.36\%$, which indicated that the test result after acidification was more accurate; Besides, the combustion and oxidation tests were carried out at $950\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 1\ 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ respectively, and the optimal combustion temperature was found to be $1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$; The standard calibration curve was protracted with calcium

收稿日期: 2023-09-28

基金项目: 国家重点研发项目 (2022YFF0607202)

*通信作者

carbonate as the standard material. In addition, the results showed that the standard calibration curve had a good linear relationship in the range of 0.6 mg to 24 mg carbon content; Seven biodegradable plastic samples were tested, and the deviation between the measured TOC and the theoretical calculated value was between -4.26% and +3.47%. The study shows that the method is simple and has great linearity, high precision and accuracy. It is suitable for the determination of TOC in biodegradable plastics.

KEY WORDS: biodegradable plastic; total organic carbon; combustion oxidation method

在全球各国大力实施可持续发展战略、积极治理塑料污染背景下,生物降解塑料获得了越来越大的市场空间^[1]。目前市面上已有多种类型的包装材料已经开始转用生物降解塑料,如 PLA、PBAT、PBS 等材料。

总有机碳 (TOC) 是以碳含量表征样品中有机物总量的综合指标^[2],已广泛用于水质检测、废水处理^[3-4]、土壤^[5-6]、沉积物^[7]等环境领域的指标评价。对于生物降解塑料,由于评价其生物降解性是将试验材料在堆肥条件下释放的二氧化碳实测值与该材料的二氧化碳理论释放值的比值作为该材料的生物降解率^[8],而材料的二氧化碳理论释放值有赖于对材料的 TOC 测试结果,因此,准确测定生物降解塑料中 TOC 含量对评估材料的生物降解性能极其关键。

但目前并未有专门针对塑料样品中 TOC 测试的标准方法,现有的 TOC 测试方法主要针对水样进行。根据不同的测试原理,水样中 TOC 通常有以下几种测试方法:紫外氧化法,通过高能紫外线照射使水生成自由基,将水中有机物氧化成二氧化碳和水,然后用非色散红外法检测生成的二氧化碳,此过程中还可添加二氧化钛和过硫酸铵等进一步提高氧化能力,但该方法对 TOC 含量较高、或分子链结构紧密、不易被氧化的样品则难以实现有机物的完全氧化^[9];电导率法,用紫外线将水中有机物转化为二氧化碳,二氧化碳溶解在水中形成碳酸根离子,分别测量水样在有机物转化前后的电导率,通过电导率的差值可算出增加的碳酸根含量,得到水中的 TOC 含量;燃烧氧化法,该方法又分为直接法和差减法。直接法先将水样酸化曝气,驱除由各种碳酸盐分解生成的二氧化碳,再将样品注入高温燃烧管中,用非红外分散法测定有机物生成的二氧化碳,但曝气过程中挥发性有机物易损失而造成结果偏差^[10];差减法将水样分别注入 900 °C 高温燃烧管和 150 °C 低温反应管中,高温管内水样受高温催化氧化,使有机化合物和无机碳酸盐均转化为二氧化碳,而低温管内的水样经酸化后仅使水中的无机碳酸盐转化成为二氧化碳,将 2 支管内生成的二氧化碳依次导入非分散红外检测器,分别测得水样中的总碳 (TC) 和无机碳 (TIC),二者之差即为 TOC^[11-12],但该法在无机碳含量较高时,准确性不高且检测时间较长^[13]。

目前国内外多个降解性能的测试方法标准均要求

参考 ISO 8245:1999 对降解材料进行 TOC 测定^[14-19],但实际上该标准难以满足生物降解材料的检测要求。一方面,ISO 8245:1999 规定的测试对象是水样,并不包含塑料等固体样品,但生物降解塑料一般为固体样品,尤其当塑料中添加了碳酸钙等无机碳时,会影响 TOC 测试结果的准确性;另一方面,该标准中对试样的燃烧温度并没有明确规定,而仪器的燃烧温度会直接影响固体塑料样品燃烧氧化的充分程度,进而影响测试结果的准确性^[20-21]。

笔者所在实验室的 TOC 分析仪配备有燃烧氧化法 (直接法) 测定固体样品中 TC 的功能模块,其工作原理是将固体样品直接放入高温燃烧管中,用非分散红外法测定生成的二氧化碳来推算样品中的碳含量,因此测得的结果实为 TC 而非 TOC。本文对该方法进行改进,从样品中无机碳的去除和燃烧温度设置两方面进行方法优化,并采用已知 TOC 参考值的生物降解塑料进行实际验证,建立适用于生物降解塑料样品中 TOC 的燃烧氧化直接测试方法,为生物降解塑料包装的性能测试提供技术支持。

1 实验

1.1 材料、试剂和设备

标准物质: 碳酸钙 (99.9%), 德国耶拿分析仪器公司。使用前于 105 °C 烘箱中烘干 2 h, 取出后于干燥器中冷却至室温保存。

试剂: 盐酸 (37%), 分析纯, 广州化学试剂厂; 薄层纤维素, 色谱级, 上海智生物科技有限公司; 超纯水, 用 Milli-Q 超纯水仪制备; 高纯氧, 纯度 ≥ 99.999 %, 清远市联升空气液化公司。

溶液配制: 盐酸溶液 (2 mol/L), 用量筒准确量取 167 mL 盐酸 (37%) 加入 833 mL 水中混匀; 盐酸溶液 (1+1), 将盐酸 (37%) 和水按 1:1 的体积比混匀。

主要材料: 共收集 9 款生物降解塑料样品, 均由相关生产企业提供, 其中样品 1[#]~5[#]均含有不同比例的碳酸钙作为无机填料, 并已由企业提供详细配方; 样品 6[#]~9[#]则为纯塑料树脂粒子。所有样品均可由各种树脂的结构通式及树脂在配方中所占比例计算得到样品中 TOC 的理论计算值, 样品相关信息见表 1。

表 1 生物降解塑料样品信息 (材质和配方)
Tab.1 Biodegradable plastic sample information (material types and their ingredient proportions)

样品序号	样品形态	样品组成 (各组分质量比)	TOC 的理论值/%
1 [#]	塑料粒子	聚对苯二甲酸己二酸丁二醇酯(PBAT): 聚乳酸(PLA): 碳酸钙=60: 10: 30	36.20
2 [#]	塑料粒子	聚对苯二甲酸己二酸丁二醇酯(PBAT): 聚乳酸(PLA): 碳酸钙=60: 20: 20	47.18
3 [#]	塑料粒子	聚对苯二甲酸己二酸丁二醇酯(PBAT): 聚乳酸(PLA): 碳酸钙=53: 15: 32	40.34
4 [#]	塑料袋	聚对苯二甲酸己二酸丁二醇酯(PBAT): 聚乳酸(PLA): 碳酸钙=64: 6: 30	42.66
5 [#]	塑料吸管	聚乳酸(PLA): 滑石粉=70: 30	35.00
6 [#]	塑料粒子	聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯(PBAT)	61.97
7 [#]	塑料粒子	聚乳酸(PLA)	50.00
8 [#]	塑料粒子	聚丁二酸丁二醇酯(PBS)	55.81
9 [#]	塑料粒子	聚羟基丁酸脂(PHA)	55.80

主要设备: multi N/C2100S 总有机碳分析仪 (带固体样品自动进样器), 德国耶拿分析仪器公司; ME204 分析天平, 梅特勒-托利多仪器公司; 101-3AB 烘箱, 天津市泰斯特仪器有限公司; 高速旋转研磨仪, 广州市厚普仪器公司。

1.2 实验步骤

1.2.1 陶瓷舟预处理

将实验中用于盛装样品的陶瓷舟在 2 mol/L 盐酸溶液中浸泡 20 min, 用自来水将盐酸冲洗干净后再用蒸馏水反复冲洗。在 105 °C 烘箱中烘干 5 h, 然后放入 1 100 °C 马弗炉内灼烧 30 min, 置于干燥器内冷却至室温备用。

1.2.2 样品制备

将约 2 g 塑料样品置于研磨仪研钵内, 研磨至粉末状, 置于洁净玻璃称量瓶内, 放入干燥器内备用。

对含无机碳酸盐填料的样品, 准确称取试样粉末 20 ~ 30 mg (精确至 0.1 mg) 于预处理后的陶瓷舟中, 滴加盐酸溶液 (1+1) 至完全浸没样品, 静置 15 min 以上至无明显气泡产生后, 转移至 40 °C 烘箱中将样品初步干燥 4 h, 再升温至 105 °C 下干燥至少 30 min, 直至试样完全干燥。将干燥后的陶瓷舟连同试样一并转移至干燥器内冷却至室温, 待上机测定。

对不含无机碳酸盐的纯树脂样品, 称取 20 ~ 30 mg 试样粉末 (精确至 0.1 mg), 置于经预处理后的陶瓷舟中, 待上机测定。

1.2.3 仪器条件

仪器条件: 燃烧炉温度为 1 100 °C, 燃烧时间为 5 min, 氧气载气为 2.0 L/min。

1.2.4 校准工作曲线绘制

分别准确称取 5、20、45、80、115、150、200 mg 碳酸钙 (对应的碳含量分别为 0.6、2.4、5.4、9.6、

13.8、18、24 mg), 置于预处理后的陶瓷舟中, 按试样量从低到高顺序依次送入燃烧管中进行测定。以碳含量为横坐标、响应值为纵坐标进行线性回归, 绘制标准工作曲线。

1.2.5 样品测定

把装有待测试样的陶瓷舟置于自动进样器上, 送入燃烧管中进行测定, 得到试样的仪器响应值。根据标准工作曲线计算样品中碳含量。每个样品均进行 2 个平行样测试, 测试结果取算术平均值。

2 结果与讨论

2.1 燃烧温度的优化

以薄层纤维素作为燃烧温度优化的试样, 因为在生物降解塑料堆肥降解的测试方法标准中, 薄层纤维素用作测试结果质量控制的参比样品^[14-15], 不仅其本身是一种高分子聚合物, 而且具有不含碳酸盐等无机碳干扰、在堆肥条件下几乎可以 100% 降解为水和二氧化碳的优点, 其 TOC 理论值可根据结构通式推算得出。笔者所在实验室的 TOC 测定仪推荐的燃烧温度范围为 950 ~ 1 200 °C。根据文献检索结果, 目前 TOC 测试温度最高可达 1 500 °C, 1 000 °C 以上更适合于固体样品 TOC 检测^[22], 1 000 °C 以下则适合于水样的 TOC 检测^[23]。因为固体样品的燃烧温度过低会使样品燃烧不充分, 有机碳不能完全转化为二氧化碳, 而温度过高则可能会损害仪器内部的石英管和耐火陶瓷。因此, 本研究以薄层纤维素为试验样品, 将燃烧温度分别设置为 950、1 000、1 050、1 100、1 150、1 200 和 1 250 °C, 考察不同燃烧温度对 TOC 实测结果的影响。

分别称取 5、20 和 50 mg 3 个取样量水平的薄层纤维素样品, 分别置于上述 7 个不同燃烧温度下进行测试, 每次试验平行测定 2 次, 将测定值与理论值进行比较, 所得结果见表 2。

表 2 不同燃烧温度下薄层纤维素中 TOC 的测定结果
Tab.2 Determination result of TOC of thin cellulose at different combustion temperature

燃烧温度/℃	样品质量/mg	TOC 实测值/%			TOC 理论值/%	实测值与理论值的 偏差/%	平均偏差/%
		平行样 1	平行样 2	平均值			
950	5	37.12	36.67	36.90		-16.89	
	20	38.34	37.50	37.92		-14.59	-15.17
	50	38.40	37.94	38.17		-14.03	
1 000	5	39.43	39.35	39.39		-11.28	
	20	39.35	39.10	39.23		-11.64	-11.36
	50	39.40	39.48	39.44		-11.17	
1 050	5	42.10	42.68	42.39		-4.53	
	20	42.71	42.35	42.53		-4.21	-5.11
	50	41.59	41.37	41.48		-6.58	
1 100	5	44.48	44.02	44.25		-0.34	
	20	44.01	44.74	44.38	44.4	-0.04	-0.67
	50	43.46	43.90	43.68		-1.62	
1 150	5	45.62	46.10	45.86		+3.29	
	20	45.24	46.13	45.69		+2.91	+3.13
	50	45.79	45.82	45.81		+3.18	
1 200	5	46.05	46.70	46.38		+4.50	
	20	45.94	45.69	45.82		+3.20	+3.32
	50	46.10	46.24	46.17		+3.99	
1 250	5	46.45	46.36	46.41		+4.53	
	20	46.84	46.14	46.49		+4.71	+4.61
	50	46.18	46.69	46.44		+4.59	

从图 1 可以看出,在不同取样量时,TOC 的测定值都随着燃烧温度的升高而趋向于增加。在 950 ℃ 时,实测值较理论值的偏差为-16.89%~-14.03%,表明燃烧温度过低,样品的氧化反应进行得不完全;随着燃烧温度上升,到 1 100 ℃ 时,实测值与理论值相差最小;而随着燃烧温度继续上升,实测值与理论值相比出现明显的正偏差。因此,综合考虑,选择 1 100 ℃ 作为样品燃烧温度。

2.2 样品的酸化预处理过程研究

总有机碳 (TOC) = 总碳 (TC) - 总无机碳 (TIC)。通常生物降解塑料中常用碳酸钙和滑石粉作为填料^[24],滑石粉为硅酸盐,不会干扰有机碳的测定,因此可通过酸化的方式去除样品中的无机碳酸盐干扰,从而使燃烧氧化法测定所得结果仅为 TOC 值。

本文选取了硫酸、硝酸、盐酸、磷酸、乙酸等实验室常用的无机酸和有机酸,用水稀释后对含有碳酸钙的塑料样品进行前处理,再测试 TOC 值,结果如表 3 所示。

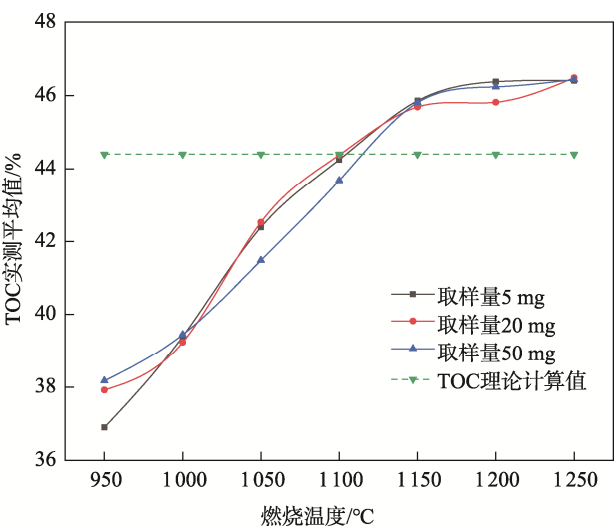


图 1 不同燃烧温度、不同取样量时, TOC 的
实测结果平均值

Fig.1 Average test values of TOC at different
temperature and different sampling amount

表 3 实际样品经不同酸化处理后得到的测试结果
Tab.3 Test results of a real sample after different pretreatment

经由样品成分推算得到的 TOC 理论计算值/%	酸化处理中酸的种类	样品经不同酸化处理后实测得到的 TOC 值/%			TOC 实测值与理论计算值的偏差/%
		平行样 1	平行样 2	平均值	
36.20	盐酸 (1+1)	36.14	36.21	36.18	-0.06
	磷酸 (1+3)	37.80	37.74	37.77	+4.34
	硫酸 (1+2)	37.61	37.42	37.52	+3.65
	乙酸 (1+1)	38.75	38.29	38.52	+6.41
	硝酸 (1+1)	34.19	34.82	34.51	-4.67

从表 3 结果可见,经盐酸处理后的样品,实测值和理论值符合得很好;而其经他酸处理后实测值与理论值相差较大,这可能与不同酸的性能有关。因为硫酸和磷酸与塑料中的碳酸钙发生化学反应后,生成的硫酸钙和磷酸钙仅微溶于水^[25],容易覆盖在碳酸钙表面阻止碳酸钙与酸的进一步反应,使得碳酸钙不易完全转化为二氧化碳逸出,所以测得的 TOC 中实际上仍然有部分来自于塑料中的碳酸钙中的碳元素。乙酸本身就是一种有机酸,若在与碳酸钙反应后冲洗不完全时,可能会因为向样品中引入额外的有机碳而导致 TOC 的最终检测结果偏高。硝酸与碳酸钙反应后生成的硝酸钙可溶于水,不会覆盖在未反应的碳酸钙颗粒表面,但硝酸具有强氧化性^[25],会与塑料样品中的有机成分反应而产生二氧化碳,从而使得有一部分有机碳在燃烧前提前损失,因此造成 TOC 检测结果偏低。盐酸本身为无机酸,不会额外引入有机碳,反应产生的氯化钙易溶于水^[25],不会以固体状态覆盖在碳酸钙表面,且盐酸在加热时易挥发,不会残留在盛装样品的陶瓷舟内壁。因此综合考虑,选用盐酸作为去除碳酸盐的无机酸较为合适。塑料中的碳酸钙多被高分子长链所包裹,若盐酸浓度过低,可能与碳酸钙反应速度较慢;若盐酸浓度过高,则可能与塑料中的碳酸钙发生剧烈反应,在放出二氧化碳的同时带走一部分挥发性的有机碳,导致结果偏低,故综合考虑,选用盐酸溶液(1+1)作为酸化液来浸泡粉碎后的塑料样品。

分别选取表 1 中 1[#]和 2[#](二者均含有碳酸钙)、7[#]和 8[#](二者均不含碳酸钙)样品,将 4 个样品都分别重新进行酸化预处理和不经酸化预处理,再上机测定 TOC 值,结果如表 4 所示。

从表 4 结果可见,对于 1[#]和 2[#] 2 个含有碳酸钙的塑料样品,实测值与理论计算值的偏差为

+7.40%~+29.36%,结果明显偏高;当用盐酸溶液进行酸化预处理后,实测值与理论计算值的偏差降低至-1.22%~+1.42%,说明酸化预处理过程可有效去除样品中的无机碳酸盐干扰。对于 7[#]和 8[#] 2 个不含碳酸钙的样品,未经酸化处理时,实测值与理论计算值的偏差仅为-0.16%~+0.02%。当用盐酸溶液进行酸化预处理后,实测值与理论计算值的偏差也仅为-0.52%~-0.20%,说明酸化预处理过程对样品中的有机质没有显著影响。

2.3 实际样品测试

按照 1.2 节操作,分别对表 1 中的样品 3[#]~9[#]进行 TOC 检测,测试结果见表 5。

由表 5 可知,对于含无机碳酸盐填料的样品(3[#]~5[#]),TOC 实测结果与理论计算值的偏差在-1.22%~+0.09%;对于不含无机碳酸盐填料的塑料样品(6[#]~9[#]),TOC 实测结果与理论计算值偏差在-4.26%~+3.47%,说明各样品实测结果与理论计算值具有较好的一致性。

2.4 回收率与相对标准偏差

为考察方法的精密度和准确度,选用含无机碳酸盐填充的 5[#]塑料吸管样品和不含无机碳酸盐填充的 7[#]塑料粒子样品进行加标回收试验。准确称量 1.5 g 样品,研磨至粉末状,再加入 0.5 g 纤维素混合均匀,称取 20 mg 混合后的加标样品于陶瓷舟中,按照 1.2.2 节操作进行样品前处理。每个样品按上述操作制备 6 平行,经测试计算回收率和相对标准偏差(RSD),结果如表 6 所示。

从表 6 结果可见,采用本方法对于实际样品的加标回收率为 95.92%~98.96%,RSD 值为 0.91%~1.35%,表明方法的准确度和精密度良好。

表 4 实际样品经酸化和未经酸化处理后得到的测试结果比较
Tab.4 Comparison of test results for actual samples with and without acidification pretreatment

样品 序号	推算得到的 TOC 理论计算值/%	实测得到的 TOC 值/%						TOC 实测值与理论 计算值的偏差/%	
		经酸化前处理			未经酸化前处理			经酸化 前处理偏差/%	未经酸化 前处理偏差/%
		平行样 1	平行样 2	平均值	平行样 1	平行样 2	平均值		
1 [#]	36.20	35.36	36.15	35.76	46.28	47.38	46.83	-1.22	+29.36
2 [#]	47.18	47.87	47.82	47.85	50.86	50.48	50.67	+1.42	+7.40
7 [#]	50.00	49.63	49.85	49.74	49.89	49.95	49.92	-0.52	-0.16
8 [#]	55.81	55.71	55.69	55.70	55.86	55.78	55.82	-0.20	+0.02

表 5 实际样品测试结果
Tab.5 Test results of real samples

样品编号	TOC 理论值/%	TOC 实测值/%			实测值与理论值 的偏差/%
		平行样 1	平行样 2	平均值	
3 [#]	40.34	40.24	40.02	40.13	-0.52
4 [#]	42.66	42.21	42.07	42.14	-1.22
5 [#]	35.00	34.72	35.33	35.03	+0.09
6 [#]	61.97	63.91	64.32	64.12	+3.47
7 [#]	50.00	50.13	48.95	49.54	-0.92
8 [#]	55.81	57.06	55.80	56.43	+1.11
9 [#]	55.80	53.94	52.90	53.42	-4.26

表 6 实际样品的回收率和相对标准偏差
Tab.6 Recovery and relative standard deviation of real samples

样品编号	理论 加入量/%	加标回收结果/%		实测 平均值/%	平均 回收率/%	相对标准 偏差/%
		实测结果/%	加标回收率/%			
5 [#]	44.4	43.91、43.16、43.94、42.59、98.90、97.21、98.96、95.92、42.71、43.52	96.19、98.02	43.31	97.53	1.35
7 [#]	44.4	43.25、43.97、43.00、43.81、97.41、99.03、96.85、98.67、43.84、43.28	98.74、97.48	43.53	98.03	0.91

注：加标回收结果为 6 个平行样结果。

3 结语

本文通过对可降解塑料实际样品进行酸化前处理, 并对燃烧温度进行优化, 建立了燃烧氧化-非色散红外法测定生物降解材料中 TOC 的方法。以盐酸溶液 (1+1) 作为样品的酸化浸泡液去除样品中的无机碳酸盐填料干扰, 以碳酸钙为标准品绘制标准工作曲线, 在 1 100 ℃燃烧温度下对样品进行测定。将方法用于常见的生物降解塑料中 TOC 的检测, 实测结果与 TOC 理论值的偏差均在±5%以内。该方法前处理简便易行、方法精密度和准确度高, 适用于不同材

质、不同组成的生物降解塑料中 TOC 含量的检测, 可用于生物降解塑料包装的生物降解率测试实验。

参考文献:

[1] 李雪, 刘德杰, 王战喜, 等. 新“限塑令”下可降解塑料行业的发展前景[J]. 广东化工, 2022, 49(15): 113-114.
LI Xue, LIU De-jie, WANG Zhan-xi, et al. Current Situation and Prospect of Plastic Pollution Control in China[J]. Guangdong Chemical Industry, 2022, 49(15): 113-114.

- [2] HJ 501—2009, 水质 TOC 的测定燃烧氧化——非分散红外吸收法[S].
HJ 501-2009, Ministry of Environmental Protection. Water Quality Determination of TOC-Combustion Oxidation - Non Dispersive Infrared Absorption Method[S].
- [3] 国家环境保护部发布水质检测六项国家环保标准的公告[J]. 纸和造纸, 2010, 29(2): 77.
Announcement of the Ministry of Environmental Protection on Issuing Six National Environmental Standards for Water Quality Testing [J]. Paper and Paper Making, 2010, 29(2): 77.
- [4] 王思华, 秦浩华, 郭蓝天. 一种新型的超纯水系统总有机碳含量检测装置的研制[J]. 电子测量技术, 2021, 44(12): 168-172.
WANG Si-hua, QIN Hao-hua, GUO Lan-tian. Development of a New Measuring Device for Total Organic Carbon Content in Ultrapure Water System[J]. Electronic Measurement Technology, 2021, 44(12): 168-172.
- [5] 魏早强, 罗珠珠, 牛伊宁, 等. 土壤有机碳组分对土地利用方式响应的 Meta 分析[J]. 草业科学, 2022, 39(6): 1115-1128.
WEI Zao-qiang, LUO Zhu-zhu, NIU Yi-ning, et al. Meta-Analysis of Soil Organic Carbon Fraction Response to Land Uses[J]. Pratacultural Science, 2022, 39(6): 1115-1128.
- [6] 姚亮, 张四维, 嵇文涛. 土壤样品中 TOC 的测定浅析[J]. 油气田环境保护, 2017, 27(4): 46-48.
YAO Liang, ZHANG Si-wei, JI Wen-tao. Analysis on Determination of TOC in Soil Samples[J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 2017, 27(4): 46-48.
- [7] 高少鹏, 徐柏青, 王君波, 等. 总有机碳分析仪准确测定湖泊沉积物中的 TOC[J]. 分析试验室, 2019, 38(4): 413-416.
GAO Shao-peng, XU Bai-qing, WANG Jun-bo, et al. Measuring Total Organic Carbon Precisely in Lake Sediment in Tibetan Plateau by TOC Analyzer[J]. Analysis Laboratory, 2019, 38(4): 413-416.
- [8] 刘洁, 付睿峰, 王娟娟, 等. 总有机碳固体进样系统测定生物可降解材料中有机碳含量[J]. 环境化学, 2021, 40(7): 2268-2270.
LIU Jie, FU Rui-feng, WANG Juan-juan, et al. Determination of Organic Carbon in Biodegradable Materials by Total Organic Carbon Solid Sampling System[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(7): 2268-2270.
- [9] 肖炜, 章晓春. 紫外氧化-非分散红外吸收测定源水中总有机碳[J]. 广州化工, 2011, 39(11): 119-121.
XIAO Wei, ZHANG Xiao-chun. Determination of TOC in Source Water with Ultraviolet Oxidation - the Infra-red Absorption[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2011, 39(11): 119-121.
- [10] 王树青, 贾松涛. MultiN/C 2100S 直接法测量总有机碳的不确定度评定[J]. 绿色科技, 2017(2): 7-11.
WANG Shu-qing, JIA Song-tao. The Uncertainty Evaluation of TOC Using Direct Measurement of Multi N/C2100S[J]. Journal of Green Science and Technology, 2017(2): 7-11.
- [11] 赵博韬, 施奕佳. 差减法 and 直接法对水中总有机碳测定结果比较[J]. 干旱环境监测, 2012, 26(3): 129-132.
ZHAO Bo-tao, SHI Yi-jia. Compared the Measurement Results of the Total Organic Carbon in Water by Subtraction and Direct Method[J]. Arid Environmental Monitoring, 2012, 26(3): 129-132.
- [12] 张振巍, 张娜娜, 石磊. 高温催化燃烧氧化法测定制药用水中总有机碳的含量[J]. 中国药师, 2014, 17(1): 69-71.
ZHANG Zhen-wei, ZHANG Na-na, SHI Lei. Determination of Total Organic Carbon in Medically Used Water by Heating Oxidization[J]. China Pharmacist, 2014, 17(1): 69-71.
- [13] 孙东卫, 于春霞, 刘亦峰. 高温燃烧氧化法测定水中总有机碳[J]. 现代科学仪器, 2010(4): 117-118.
SUN Dong-wei, YU Chun-xia, LIU Yi-feng. Determination of the Total Organic Carbon in Water by High-Temperature Burning and Oxidation Processes[J]. Modern Scientific Instruments, 2010(4): 117-118.
- [14] GB/T 19277.1—2011, 受控堆肥条件下材料最终需氧生物分解能力的测定采用测定释放的二氧化碳的方法第 1 部分: 通用方法[S].
GB/T 19277.1-2011, Determination of the Ultimate Aerobic Biodegradability of Materials under Controlled Composting Conditions-Method for Determining the Released Carbon Dioxide-Part 1: General Method[S].
- [15] GB/T 19277.1—2013, 受控堆肥条件下材料最终需氧生物分解能力的测定采用测定释放的二氧化碳的方法第 2 部分: 用重量分析法测定实验室条件下二氧化碳的释放量[S].
GB/T 19277.1-2013, Determination of the Ultimate Aerobic Biodegradability of Materials under Controlled Composting Conditions-Method for Determining the Release of Carbon Dioxide-Part 2: Determination of Carbon Dioxide Release under Laboratory Conditions

- Using Gravimetric Analysis[S].
- [16] GB/T 33797—2017, 塑料 在高固体份堆肥条件下最终厌氧生物分解能力的测定 采用分析测定释放生物气体的方法[S].
- GB/T 33797-2017, The Determination of the Ultimate Anaerobic Biodegradability of Plastics under High Solid Composting Conditions Using Analytical Methods to Determine the Release of Biogenic Gases[S].
- [17] GB/T 38737—2020, 塑料 受控污泥消化系统中材料最终厌氧生物分解率测定 采用测量释放生物气体的方法[S].
- GB/T 38737-2020, The Method for Measuring the Final Anaerobic Biodegradation Rate of Materials in a Plastic Controlled Sludge Digestion System[S].
- [18] GB/T 40612—2021, 塑料 海水沙质沉积物界面非漂浮塑料材料最终需氧生物分解能力的测定 通过测定释放二氧化碳的方法[S].
- GB/T 40612-2021, Determination of the Ultimate Aerobic Biodegradability of Non Floating Plastic Materials at the Interface of Plastic, Seawater, and Sandy Sediments by Measuring the Release of Carbon Dioxide[S].
- [19] GB/T 19276.1—2003, 水性培养液中材料最终需氧生物分解能力的测定 采用测定密闭呼吸计中需氧量的方法[S].
- GB/T 19276.1-2003, The Determination of the Ultimate Aerobic Biodegradability of Materials in Water-Based Culture Media is Carried Out Using the Method of Measuring Oxygen Demand in a Closed Breathing Apparatus[S].
- [20] 孙悦. 总有机碳测定方法及最新应用进展[J]. 天津药学, 2012, 24(1): 60-64.
- SUN Yue. TOC Determination Methods and Latest Application Progress[J]. Tianjin Pharmacy, 2012, 24(1): 60-64.
- [21] 季红梅, 陆璐, 邵微维, 等. 总有机碳在线监测仪使用及溯源现状[J]. 化学分析计量, 2021, 30(6): 89-93.
- JI Hong-mei, LU Lu, SHAO Wei-wei, et al. Application and Traceability Status of Total Organic Carbon On-Line Monitor[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(6): 89-93.
- [22] 佚名. multi N/C(R)系列 TOC/TN(总有机碳/总氮)分析仪特点介绍[J]. 现代科学仪器, 2005(4): 85-86.
- Anon. Introduction to the Characteristics of Multi N/C(R) Series TOC/TN (Total Organic Carbon/Total Nitrogen) Analyzer[J]. Modern Scientific Instruments, 2005(4): 85-86.
- [23] 程婷婷, 刘建坤, 沈加林. 地表水中总有机碳含量测定的优化研究与应用[J]. 华东地质, 2021, 42(4): 483-486.
- CHENG Ting-ting, LIU Jian-kun, SHEN Jia-lin. Optimization Research and Application of Determination of Total Organic Carbon Content in Surface Water[J]. Resources Survey & Environment, 2021, 42(4): 483-486.
- [24] 许建南, 陈晓东. PP/EPDM 共混物及其碳酸钙和滑石粉填充材料的研究[J]. 塑料, 1997, 26(4): 30-35.
- XU Jian-nan, CHEN Xiao-dong. Studies on PP/EPDM Blend and the Blend Filled with CaCO₃ and Talc[J].
- [25] 大连理工大学无机化学教研室. 无机化学[M]. 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2001.
- Department of Inorganic Chemistry, Dalian University of Technology. Inorganic Chemistry[M]. 4th ed. Beijing: Higher Education Press, 2001.

责任编辑: 曾钰婵