



中华人民共和国国家标准

GB/T 39026—2020

循环再利用聚酯(PET)纤维鉴别方法

Test method for the identification of recycled polyethylene
terephthalate(PET) fiber

2020-07-21 发布

2021-02-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国纺织工业联合会提出并归口。

本标准起草单位：上海市纺织工业技术监督所、上海市纺织科学研究院有限公司、上海纺织集团检测标准有限公司、中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院、中国石化仪征化纤有限责任公司、嘉兴市富达化学纤维厂、桐昆集团股份有限公司、浙江海利环保科技股份有限公司、余姚大发化纤有限公司、福建赛隆科技有限公司、福建省百川资源再生科技股份有限公司、远纺工业(上海)有限公司、安徽东锦资源再生科技有限公司、杭州奔马化纤纺丝有限公司、杭州华创实业有限公司、优彩环保资源科技股份有限公司、广东秋盛资源股份有限公司、江苏恒科新材料有限公司、河南顺祥化纤股份有限公司、无锡金通高纤股份有限公司、苏州宝丽迪材料科技股份有限公司、浙江佳人新材料有限公司、杭州华成聚合纤有限公司、江苏国望高科纤维有限公司、厦门翔鹭化纤股份有限公司、仪征市仲兴环保科技有限公司、杭州泰富纺织化纤有限公司、河北金怡化纤有限公司、扬州天富龙汽车内饰纤维有限公司、福建荔枝新材料有限公司、中国化学纤维工业协会、辽宁际华新材料制造有限公司、张家港市华蕴新材料有限公司。

本标准主要起草人：付昌飞、李红杰、徐逸群、刘俊彦、陈建梅、陈剑翔、彭国萍、陈浩、钱军、方华玉、谢历峰、任仲生、邢朝东、周丽英、陈宝芳、徐浩、马俊滨、于涛、张港、钱琦渊、徐毅明、李竹萍、汪森军、罗晓骏、刘龙敏、周天益、周迎春、王志军、周国祥、李天源、李德利、路敏、周平。



循环再利用聚酯(PET)纤维鉴别方法

1 范围

本标准规定了循环再利用聚酯(PET)纤维(以下简称再生涤纶)的鉴别方法。
本标准适用于本色、有色再生涤纶,其他功能性再生涤纶可参照使用。

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 4146(所有部分) 纺织品 化学纤维

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

GB/T 4146 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

循环再利用聚酯(PET)纤维 recycled polyethylene terephthalate(PET) fiber

废旧聚酯(PET)聚合物和废旧聚酯(PET)纺织材料等经回收后加工制成的聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维。

4 原理

以再生涤纶与原生涤纶加工流程的本质区别,造成某些特征不同为依据,把试样按规定条件处理后,在高效液相色谱仪上检测,根据试样不同保留时间下相对峰面积的差异,达到定性鉴别目的。

5 仪器、设备、试剂、材料

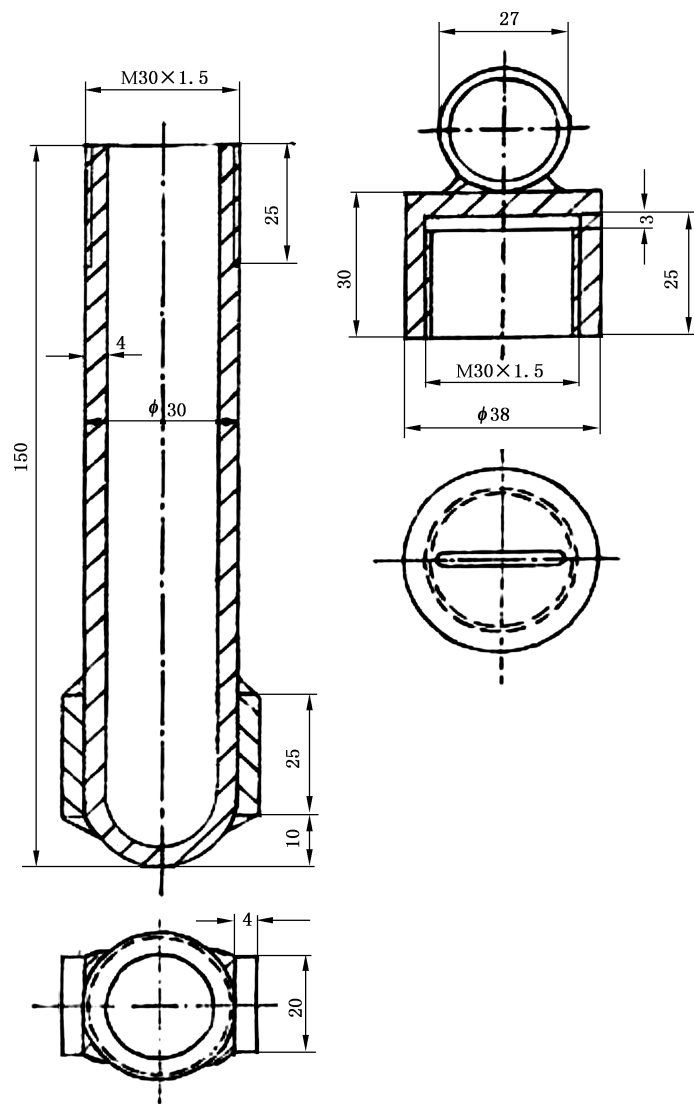
5.1 仪器和设备

5.1.1 高效液相色谱仪,配有二极管阵列检测器(DAD)、柱温控制装置。

5.1.2 分析天平:精度 0.1 mg。

5.1.3 加热装置:烘箱,工作温度范围 50 ℃~250 ℃,精度±2 ℃。

5.1.4 反应管:50 mL,用不锈钢制成,带聚四氟乙烯内垫的密封盖。如图 1 所示的反应管是可行的,其他满足条件的反应管也可使用。



注：反应管材质为 316 L 不锈钢；反应管体积为 50 mL；反应管耐压 5 MPa。

图 1 反应管示意图

- 5.1.5 台虎钳或其他固定装置。
- 5.1.6 自动移液装置或移液管：1 mL、20 mL、25 mL。
- 5.1.7 量筒：50 mL、200 mL。
- 5.1.8 容量瓶：2 L。
- 5.1.9 可用于高效液相色谱仪自动进样的 2 mL 螺纹口样品瓶，配套聚四氟乙烯内垫。
- 5.1.10 针式过滤器，滤膜 0.45 μm ，聚四氟乙烯材质。
- 5.1.11 试剂罐，具塞、玻璃材质。
- 5.1.12 离心机。
- 5.1.13 带冷藏室的冰箱。

5.2 试剂和材料

- 5.2.1 甲醇，分析纯。

- 5.2.2 甲醇,色谱纯。
- 5.2.3 催化剂:醋酸锌,分析纯。
- 5.2.4 酯交换液:称取 60 mg 醋酸锌,用甲醇溶解并稀释至 2 L。
- 5.2.5 环丁砜,分析纯。
- 5.2.6 乙腈,分析纯。
- 5.2.7 符合 GB/T 6682 的二级水。

6 试验步骤

6.1 甲醇醇解

- 6.1.1 称取待检样品试样 0.8 g(准确至 0.1 mg)。
- 6.1.2 将试样放入反应管中,精确加入 25 mL 酯交换溶液,用台虎钳将反应管盖拧紧(保证气密性),竖直放入加热装置中,在 (220 ± 5) °C 下反应 2 h 后取出,用自来水冷却至室温,打开反应管将上层清液经针式过滤器过滤至 2 mL 样品瓶中,放入 4 °C~6 °C 的冰箱冷藏室中保持 8 h 以上,再经针式过滤器过滤至另一 2 mL 样品瓶中,放至室温,用于高效液相色谱检测。

6.2 溶胀-萃取

- 6.2.1 称取同一种待检样品试样约 5 g,放入预先升温至 105 °C 的烘箱中,干燥 30 min,取出放入干燥器中冷却待用。
- 6.2.2 用量筒分别称取 160 mL 环丁砜、40 mL 乙腈,放入试剂罐中,盖上盖子,摇匀备用。
- 6.2.3 精确称量 6.2.1 处理后的试样约 1.4 g(准确至 0.1 mg),将试样放入反应管中,用移液装置加入 35 mL 6.2.2 的溶液,将反应管盖拧紧(保证气密性),放入加热装置中,在 (180 ± 5) °C 下反应 90 min 后取出,用自来水冷却至室温。
- 6.2.4 将样品倒入离心管中,在 4 000 r/min 的离心速度下离心分离 8 min,取上层清液,经针式过滤器过滤至 2 mL 样品瓶中,放入 4 °C~6 °C 的冰箱冷藏室中保持 8 h 以上,再经针式过滤器过滤至另一 2 mL 样品瓶中,放至室温,用于高效液相色谱检测。

6.3 高效液相色谱检测

将按 6.1、6.2 处理好的处理液分别进行高效液相色谱检测。色谱检测完毕,导出原始高效液相色谱信号数据。

测试结果取决于所使用的仪器,不可能给出色谱分析的普通参数。采用下列操作条件已被证明对测试是合适的:

- a) 色谱柱:XDB C₁₈(5 μm),250 mm×4.6 mm,或相当者;
- b) 流量:1.0 mL/min;
- c) 柱温:30 °C;
- d) 进样量:10.0 μL;
- e) 检测器:二极管阵列检测器(DAD);
- f) 检测波长:254 nm;
- g) 流动相 1:甲醇;
- h) 流动相 2:10%甲醇/90%水;
- i) 梯度,如表 1 所示;
- j) 后运行 10 min。

表 1 梯度表

时间 min	流动相 1 体积分数 %	流动相 2 体积分数 %
0.00	20.0	80.0
15.00	80.0	20.0
20.00	100.0	0
35.00	100.0	0

6.4 数据处理及鉴别

6.4.1 醇解处理后高效液相色谱检测得到的信号,将保留时间 12.11 min~12.55 min、15.50 min~16.10 min 的两个强峰分别定义为定位峰 peak1、定位峰 peak2,如图 2 所示;将保留时间 15.21 min~15.45 min、16.85 min~17.10 min 的两个指纹峰分别定义为特征峰 peak3、特征峰 peak4,如图 3 所示。检测信号进行基线校正后,将 peak1 顶点横坐标平移至 12.33 min,计算(12.11 min,12.55 min)区间内 peak1 峰面积,记为 S_1 ;将 peak3 顶点横坐标平移至 15.33 min,计算(15.21 min,15.45 min)区间内 peak3 峰面积,记为 S_3 ;将 peak4 顶点横坐标平移至 16.98 min,计算(16.85 min,17.10 min)区间内 peak4 峰面积,记为 S_4 。分别按公式(1)、公式(2)计算 S_3 、 S_4 占 S_1 的比例,记作 X_3 、 X_4 。

$$X_3 = \frac{S_3}{S_1} \dots\dots\dots (1)$$

$$X_4 = \frac{S_4}{S_1} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X_3 ——指纹峰 peak3 信号峰面积的相对含量;

S_3 ——指纹峰 peak3 的峰面积;

S_1 ——定位峰 peak1 的峰面积;

X_4 ——指纹峰 peak4 信号峰面积的相对含量;

S_4 ——指纹峰 peak4 的峰面积。

以上保留时间是基于 Agilent 1260 色谱仪及 Agilent Eclipse XDB C18 (4.6 mm×250 mm, 5 μ m) 色谱柱得出的,不同仪器及色谱柱保留时间略有差异,可根据图 2、图 3 做适当调整。

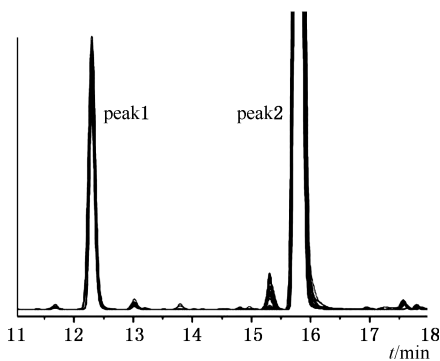


图 2 醇解液高效液相色谱图定位峰

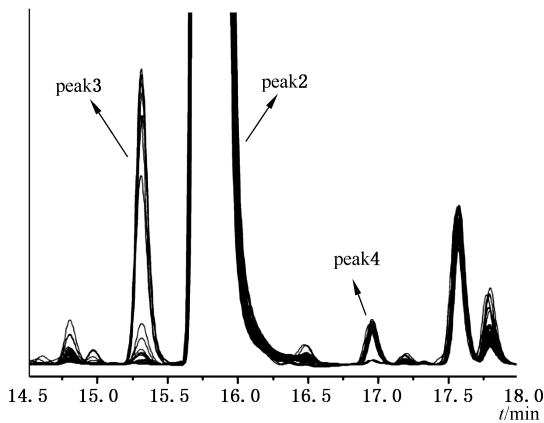


图 3 醇解液高效液相色谱图特征峰

6.4.2 溶胀-萃取处理高效液相色谱检测得到的信号中,将保留时间 21.10 min~21.40 min 的强峰,定义为定位峰 peak5,如图 4 所示;将保留时间 20.71 min~20.90 min、15.35 min~15.56 min 的两个指纹峰分别定义为特征峰 peak6、特征峰 peak7,如图 5 所示。检测信号进行基线校正后,将 peak5 顶点横坐标平移至 21.25 min,计算(21.10 min,21.40 min)区间内 peak5 峰面积,记为 S_5 ;将 peak6 顶点横坐标平移至 20.81 min,计算(20.71 min,20.90 min)区间内 peak6 峰面积,记为 S_6 ;将 peak7 顶点横坐标平移至 15.46 min,计算(15.35 min,15.56 min)区间内 peak7 峰面积,记为 S_7 。按公式(3)、公式(4)分别计算 S_6 、 S_7 占 S_5 的比例,记作 X_6 、 X_7 。

$$X_6 = \frac{S_6}{S_5} \dots\dots\dots (3)$$

$$X_7 = \frac{S_7}{S_5} \dots\dots\dots (4)$$

- 式中:
- X_6 ——指纹峰 peak6 信号峰面积的相对含量;
 - S_6 ——指纹峰 peak6 的峰面积;
 - S_5 ——定位峰 peak5 的峰面积;
 - X_7 ——指纹峰 peak7 信号峰面积的相对含量;
 - S_7 ——指纹峰 peak7 的峰面积。

以上保留时间是基于 Agilent 1260 色谱仪及 Agilent Eclipse XDB C₁₈ (4.6 mm×250 mm, 5 μm) 色谱柱得出的,不同仪器及色谱柱保留时间略有差异,可根据图 4、图 5 做适当调整。

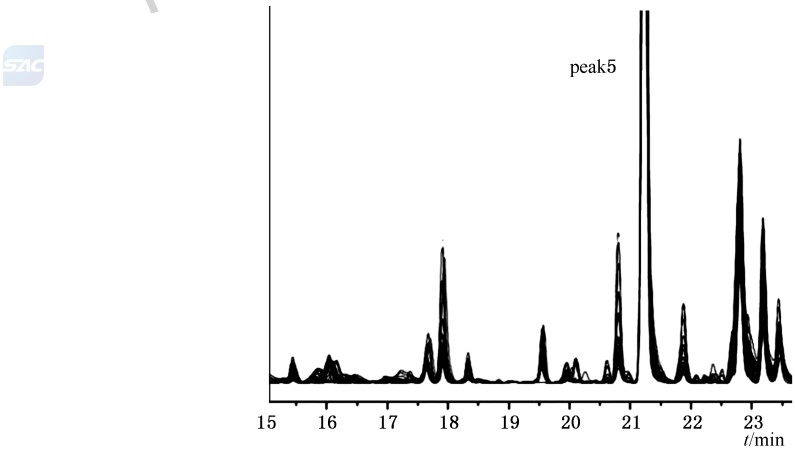


图 4 溶胀-萃取处理液高效液相色谱图定位峰

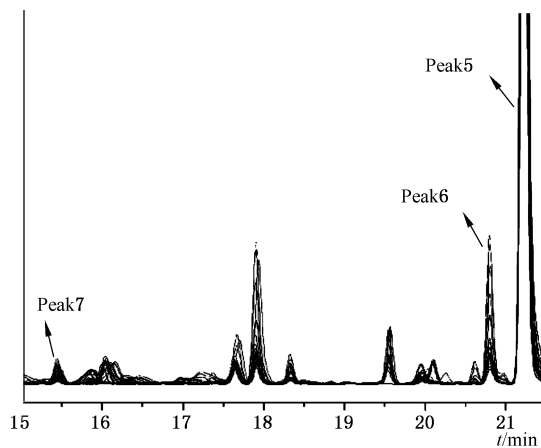


图 5 溶胀-萃取处理液高效液相色谱图特征峰

6.4.3 具体定位峰及特征峰信息见表 2。

表 2 定位峰及特征峰信息

高效液相色谱图		峰顶横坐标 min	积分区间 min
醇解液 高效液相色谱图	定位峰 peak1	12.33	(12.11,12.55)
	定位峰 peak2	—	—
	特征峰 peak3	15.33	(15.21,15.45)
	特征峰 peak4	16.98	(16.85,17.10)
溶胀-萃取处理液 高效液相色谱图	定位峰 peak5	21.25	(21.10,21.40)
	特征峰 peak6	20.81	(20.71,20.90)
	特征峰 peak7	15.46	(15.35,15.56)

6.4.4 建立指纹峰 peak3、peak4、peak6、peak7 相对含量的判别函数 W_i ，其判别函数与数据的离散度相关，为 X_i 的二次函数，如公式(5)所示。

$$W_i = \frac{(X_i - \mu_{i2})^2}{\sigma_{i2}^2} - \frac{(X_i - \mu_{i1})^2}{\sigma_{i1}^2} \dots\dots\dots (5)$$

式中：

W_i ——某特定指纹峰信号峰面积相对含量的判别函数；

i ——某特定指纹峰编号， i 为 3、4、6、7；

X_i ——某特定指纹峰信号峰面积的相对含量；

μ_{i2} ——样品库中其他样品某特定指纹峰的相对含量均值；

σ_{i2} ——样品库中其他样品某特定指纹峰的相对含量标准差；

μ_{i1} ——样品库中再生涤纶某特定指纹峰的相对含量均值；

σ_{i1} ——样品库中再生涤纶某特定指纹峰的相对含量标准差。

注：当 i 为 3 时，某特定指纹峰是指纹峰 peak3，以此类推。

μ_{i2} 、 σ_{i2} 、 μ_{i1} 、 σ_{i1} 按公式(6)、公式(7)、公式(8)、公式(9)计算。

$$\mu_{i2} = \frac{\sum_{j=1}^{n_2} \mu_{i2j}}{n_2} \dots\dots\dots (6)$$

$$\sigma_{i2} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n_2} (\mu_{i2j} - \mu_{i2})^2}{n_2 - 1}} \dots\dots\dots (7)$$

$$\mu_{i1} = \frac{\sum_{k=1}^{n_1} \mu_{i1k}}{n_1} \dots\dots\dots (8)$$

$$\sigma_{i1} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{n_1} (\mu_{i1k} - \mu_{i1})^2}{n_1 - 1}} \dots\dots\dots (9)$$

式中：
 μ_{i2j} ——样品库中每个其他样品某特定指纹峰的相对含量；
 n_2 ——样品库中其他样品个数；
 μ_{i1k} ——样品库中每个再生涤纶某特定指纹峰的相对含量；
 n_1 ——样品库中再生涤纶样品个数。

将 X_i 值按照公式(10)进行标准化 Z_{i1} ，然后查询标准正态分布概率表，得到 Z_{i1} 所对应的概率 $F(Z_{i1})$ ，将 X_i 值按照公式(11)进行标准化 Z_{i2} ，然后查询标准正态分布概率表，得到 Z_{i2} 所对应的概率 $F(Z_{i2})$ ，当 $\mu_{i1} > \mu_{i2}$ 时，准确率 P_i 按照公式(12)计算，当 $\mu_{i1} < \mu_{i2}$ 时，准确率 P_i 按照公式(13)计算。

$$Z_{i1} = (X_i - \mu_{i1}) / \sigma_{i1} \dots\dots\dots (10)$$

$$Z_{i2} = (X_i - \mu_{i2}) / \sigma_{i2} \dots\dots\dots (11)$$

$$P_i = 1 - \frac{1 - F(Z_{i2})}{1 - F(Z_{i2}) + F(Z_{i1})} \dots\dots\dots (12)$$

$$P_i = 1 - \frac{F(Z_{i2})}{1 - F(Z_{i1}) + F(Z_{i2})} \dots\dots\dots (13)$$

分别计算出判别函数值 W_3 、 W_4 、 W_6 、 W_7 以及准确率 P_3 、 P_4 、 P_6 、 P_7 。

P_3 、 P_4 、 P_6 、 P_7 分别与 W_3 、 W_4 、 W_6 、 W_7 一一对应，从 P_3 、 P_4 、 P_6 和 P_7 中选择最大值 P_{\max} ，找其对应的判别函数值 W_i ，如果 W_i 大于 0，则判别“该样品含有再生涤纶成分”，并且将 P_{\max} 作为判别“该样品含有再生涤纶成分”结论的准确率；如果 W_3 、 W_4 、 W_6 和 W_7 均小于 0，则判别“该样品为原生涤纶”。

注：本方法基于大量基准样品数据。

7 试验报告

试验报告应包括下列内容：

- a) 本标准编号；
- b) 样品描述；
- c) 判别函数值 W_3 、 W_4 、 W_6 、 W_7 与准确率 P_3 、 P_4 、 P_6 、 P_7 ；
- d) 鉴别结论；
- e) 任何偏离本标准的说明；
- f) 试验日期。

