



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3913—2014

聚对苯二甲酸乙二酯树脂及其成型品中 残留对苯二甲酸和乙二醇的测定 气相色谱-质谱法

Determination of terephthalic acid and ethylene glycol in polyethylene
terephthalate ester (PET) and polyethylene terephthalate products—
Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method

2014-04-09 发布

2014-11-01 实施

中 华 人 民 共 和 国 发 布
国家质量监督检验检疫总局

前 言

本标准根据 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国江苏出入境检验检疫局、中华人民共和国江阴出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：李锡东、丁华、周秋红。

聚对苯二甲酸乙二酯树脂及其成型品中 残留对苯二甲酸和乙二醇的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了气相色谱-质谱法测定聚对苯二甲酸乙二酯树脂及其成型品中残留对苯二甲酸和乙二醇的方法。

本标准适用于聚对苯二甲酸乙二酯树脂及其成型品中残留对苯二甲酸和乙二醇的测定。对苯二甲酸检测范围为 10 mg/kg~2 500 mg/kg,乙二醇检测范围 50 mg/kg~5 000 mg/kg。

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

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 14189 纤维级聚酯切片(PET)

GB/T 14190 纤维级聚酯切片(PET)试验方法

GB 17931 瓶用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂

3 对苯二甲酸的测定

3.1 方法提要

样品以乙醇+水为溶剂,加入四甲基氢氧化铵,经超声提取,提取液过滤膜,浓缩后用 N,N-二甲基甲酰胺洗涤转移至容量瓶中,加入碘乙烷,再用 N,N-二甲基甲酰胺定容。以辛二酸为内标,采用气相色谱-质谱仪进行定量测定。

3.2 试剂和材料

除另有规定外,所有试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水或同等纯度的水。

3.2.1 无水乙醇。

3.2.2 乙醇+水(1+1):量取 100 mL 乙醇(3.2.1)与 100 mL 水混合。

3.2.3 对苯二甲酸:已知含量,纯度 $\geq 99.5\%$ 。

3.2.4 辛二酸:纯度 $\geq 99.5\%$ 。

3.2.5 碘乙烷:纯度 $\geq 98\%$ 。

3.2.6 四甲基氢氧化铵:25%。

3.2.7 N,N-二甲基甲酰胺。

3.2.8 对苯二甲酸标准储备液:准确称取 0.2 g 对苯二甲酸(3.2.3)(精确至 0.000 1 g)于 500 mL 的容量瓶中,加入 25%的四甲基氢氧化铵(3.2.6)5 mL,用乙醇+水(3.2.2)稀释至刻度。再从中吸取 25 mL

至 200 mL 容量瓶中,加入 25%的四甲基氢氧化铵(3.2.6)0.1 mL,用乙醇+水(3.2.2)稀释至刻度,配置成浓度为 50 mg/L 的标准储备液,在 4 ℃ 储存,有效期 1 个月。

3.2.9 辛二酸内标溶液:准确称取 0.1 g 辛二酸(3.2.4)(精确至 0.000 1 g)于 500 mL 的容量瓶中,加入 25%的四甲基氢氧化铵(3.2.6)5 mL,用乙醇+水(3.2.2)稀释至刻度。再从中吸取 20 mL 至 200 mL 容量瓶中,加入 25%的四甲基氢氧化铵(3.2.6)0.1 mL,用乙醇+水(3.2.2)稀释至刻度,配置成浓度为 20 mg/L 的标准储备液,在 4 ℃ 储存,有效期 1 个月。

3.2.10 称量纸。

3.2.11 有机过滤膜:0.45 μm 。

3.3 仪器和设备

3.3.1 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS):配 EI 源。

3.3.2 分析天平:感量为 0.1 mg。

3.3.3 水浴超声仪。

3.3.4 控温水浴锅。

3.3.5 容量瓶:200 mL、500 mL。

3.3.6 棕色容量瓶:10 mL。

3.3.7 具塞锥形瓶:150 mL。

3.3.8 蒸发皿:直径 120 mm。

3.3.9 移液管:0.1 mL、5 mL、10 mL、15 mL、20 mL、25 mL。

3.3.10 微量进样器:10 μL 。

3.4 分析步骤

3.4.1 试样

3.4.1.1 样品的制备

对于粒状 PET 树脂样品,经高速粉碎机粉碎为粒径为 1 mm 的颗粒,混匀。对于块状 PET 成型品先用剪刀剪至 1 cm \times 1 cm 以下,再经高速粉碎机粉碎为粒径为 1 mm 的颗粒,混匀。对于膜状 PET 成型样品,将其剪碎至 5 mm \times 5 mm 小片,混匀。

3.4.1.2 试样的预处理

称取上述粉碎好的样品(3.4.1.1)0.5 g(精确至 0.000 1 g),置于具塞锥形瓶(3.3.7)中,加入 0.1 mL 四甲基氢氧化铵(3.2.6),加入 30 mL 乙醇+水(3.2.2)溶液,在水浴超声仪(3.3.3)中萃取 50 min,用 0.45 μm 过滤膜(3.2.11)过滤至蒸发皿(3.3.8),吸取 5 mL 辛二酸内标液(3.2.9)于蒸发皿中,放置于 100 ℃ 控温水浴锅(3.3.4)蒸干,冷却。用约 8 mL N、N-二甲基甲酰胺(3.2.7)分四次洗涤蒸发皿,将洗涤液合并转移至 10 mL 的棕色容量瓶(3.3.6)中,加入 1 mL 碘乙烷(3.2.5),再用 N、N-二甲基甲酰胺(3.2.7)稀释至刻度。混合均匀,待测。

试样应当天完成测定。

3.4.2 测定

3.4.2.1 气相色谱-质谱条件

气相色谱-质谱条件为:

a) 色谱柱:HP-1MS 毛细管柱 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm ,或相当者;

- b) 色谱柱温度:初始温度 130 ℃,保持 3 min,以 8 ℃/min 升至 200 ℃,保留 5 min;
- c) 进样口温度:300 ℃;
- d) 载气:氦气,纯度 $\geq 99.999\%$,流量 1.0 mL/min;
- e) 进样量:1 μ L;
- f) 进样方式:不分流进样,1.0 min 后开阀;
- g) 离子源温度:230 ℃;
- h) 四级杆温度:150 ℃;
- i) 电离方式:EI;
- j) 质量扫描范围:10 amu~500 amu;
- k) 色谱-质谱接口温度:280 ℃;
- l) 溶剂延迟时间:6 min;
- m) 检测模式:全扫描模式(SCAN)或选择离子模式(SIM)。

3.4.2.2 标准曲线绘制

分别移取对苯二甲酸标准储备液(3.2.8)0.1 mL、5 mL、10 mL、15 mL、20 mL 至蒸发皿中,分别准确加入 5 mL 辛二酸内标溶液(3.2.9),放置于 100 ℃控温水浴锅(3.3.4)蒸干,冷却。用约 8 mL N,N-二甲基甲酰胺(3.2.7)分四次洗涤蒸发皿,将洗涤液合并转移至 10 mL 的棕色容量瓶(3.3.6)中,加入 1 mL 碘乙烷(3.2.5),再用 N,N-二甲基甲酰胺(3.2.7)稀释至刻度,标准工作液中对苯二甲酸的质量分别为 0.005 mg、0.250 mg、0.500 mg、0.750 mg、1.000 mg;内标物辛二酸质量均为 0.100 mg。后按 3.4.2.1 仪器条件进行 GC-MS 测定。 $M/Z149$ 、 $M/Z177$ 为定量离子,以对苯二甲酸衍生物的峰面积与内标物辛二酸衍生物的峰面积比为纵坐标,对苯二甲酸与辛二酸的质量比为横坐标绘制工作曲线。对苯二甲酸衍生物和辛二酸衍生物的气相色谱-质谱图参见附录 A。

3.4.2.3 定性测定

进行试样测定时,如以扫描模式(SCAN)检出的色谱峰保留时间与标准品相一致,并且在扣除背景后的样品质谱图中,所选择离子均出现,而且所选择的离子丰度分布与标准样品衍生物的离子丰度分布相一致,则可判断样品中存在对苯二甲酸。

3.4.2.4 定量测定

按 3.4.2.1 仪器条件,对 3.4.1 试样进行测定。

3.5 结果计算

样品中对苯二甲酸含量按式(1)计算:

$$X = \frac{1\,000m_1}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- X —— 样品中对苯二甲酸的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- m_1 —— 从标准曲线查得的对苯二甲酸的质量,单位为毫克(mg);
- 1 000 —— 由 mg/g 转化为 mg/kg 的量纲倍数;
- m —— 样品质量,单位为克(g)。

3.6 回收率

在添加浓度 250 mg/kg~1 000 mg/kg 浓度范围内,回收率在 85%~110%之间。

SN/T 3913—2014

3.7 精密度

对苯二甲酸测定的重复性和再现性(R, r)结果,见表 1。

表 1 对苯二甲酸测定的精密度 单位为毫克每千克

测定物质	测量水平	重复性限 r	再现性限 R
对苯二甲酸	37.0	15.62	17.54
	456.8	35.65	42.84
	1 107.1	38.89	97.36

4 乙二醇含量的测定

4.1 方法提要

样品以甲醇为溶剂,经超声提取,定容后过滤膜。以 1,4-丁二醇为内标,采用气相色谱-质谱仪进行定量测定。

4.2 试剂和材料

除另有规定外,所有试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水或同等纯度的水。

- 4.2.1 甲醇。
- 4.2.2 乙二醇:已知含量,纯度 $\geq 99.5\%$ 。
- 4.2.3 1,4-丁二醇:纯度 $\geq 99.5\%$ 。
- 4.2.4 乙二醇标准储备液:准确称取乙二醇 2.5 g(4.2.2)(精确至 0.000 1 g)于 1 000 mL 容量瓶中,用甲醇(4.2.1)定容,再从中吸取 25 mL 至 250 mL 容量瓶中,用甲醇(4.2.1)定容,配置成浓度为 250 mg/L 的标准储备液,在 4℃ 储存,储存期为 1 个月。
- 4.2.5 1,4-丁二醇内标溶液:准确称取 1,4-丁二醇 0.5 g(4.2.3)(精确至 0.000 1 g)于 500 mL 容量瓶中,用甲醇(4.2.1)定容,配置成浓度为 1 000 mg/L 的内标溶液,在 4℃ 储存,储存期为 1 个月。
- 4.2.6 称量纸。
- 4.2.7 有机过滤膜:0.45 μm 。

4.3 仪器和设备

- 4.3.1 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS):配 EI 源。
- 4.3.2 分析天平:感量为 0.1 mg。
- 4.3.3 水浴超声仪。
- 4.3.4 容量瓶:250 mL、500 mL、1 000 mL。
- 4.3.5 具塞比色管:25 mL。
- 4.3.6 移液管:0.2 mL、5 mL、10 mL、15 mL、20 mL、25 mL。
- 4.3.7 微量进样器:10 μL 。

4.4 分析步骤

4.4.1 试样

称取 1.0 g 粉碎好的样品(3.4.1.1)(精确至 0.000 1 g),置于具塞比色管(4.3.5)中,加入 20 mL 甲醇

(4.2.1),在水浴超声仪中萃取 60 min,准确加入 1 mL1,4-丁二醇内标溶液(4.2.5),用甲醇(4.2.1)稀释至 25 mL 刻度。经 0.45 μm 过滤膜(4.2.7)过滤后待测。

4.4.2 测定

4.4.2.1 气相色谱-质谱条件

气相色谱-质谱条件为:

- a) 色谱柱:HP-INNOWax 毛细管柱 60 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm ,或相当者;
- b) 色谱柱温度:初始温度 100 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$,保留 5 min;
- c) 进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;
- d) 载气:氦气,纯度 \geq 99.999%,流速,1.5 mL/min;
- e) 进样量:1 μL ;
- f) 进样方式:不分流进样,1.0 min 后开阀;
- g) 离子源温度:230 $^{\circ}\text{C}$;
- h) 四级杆温度:150 $^{\circ}\text{C}$;
- i) 电离方式:EI;
- j) 质量扫描范围:10 amu \sim 500 amu;
- k) 色谱-质谱接口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;
- l) 溶剂延迟时间:5 min;
- m) 检测模式:全扫描模式(SCAN)或选择离子模式(SIM)。

4.4.2.2 标准曲线绘制

分别移取乙二醇标准储备液(4.2.4)0.2 mL、5mL、10 mL、15 mL、20 mL 至具塞比色管中,分别准确加入 1 mL1,4-丁二醇内标溶液(4.2.5),用甲醇(4.2.1)稀释至 25 mL。标准工作液中乙二醇的质量分别为 0.05 mg、1.25 mg、2.5 mg、3.75 mg、5 mg;内标物 1,4-丁二醇的质量均为 1 mg。按 4.4.2.1 仪器条件进行 GC-MS 测定。 M/Z 31 为定量离子,以乙二醇的峰面积与内标物 1,4-丁二醇的峰面积比为纵坐标,乙二醇与 1,4-丁二醇的质量比为横坐标绘制工作曲线。乙二醇及内标 1,4-丁二醇的气相色谱-质谱图参见附录 B。

4.4.2.3 定性测定

进行试样测定时,如以扫描模式(SCAN)检出的色谱峰保留时间与标准品相一致,并且在扣除背景后的样品质谱图中,所选择离子均出现,而且所选择的离子丰度分布与标准样品的离子丰度分布相一致,则可判断样品中存在乙二醇。

4.4.2.4 定量测定

按 4.4.2.1 仪器条件,对 4.4.1 试样进行测定。

4.5 结果计算

样品中乙二醇含量按式(2)计算:

$$X = \frac{1\,000m_1}{m} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

X ——样品中乙二醇的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

SN/T 3913—2014

- m_1 ——从标准曲线查得的乙二醇质量,单位为毫克(mg);
- 1 000 ——由 mg/g 转化为 mg/kg 的量纲倍数;
- m ——样品质量,单位为克(g)。

4.6 回收率

在添加浓度 250 mg/kg~1 250 mg/kg 浓度范围内,回收率在 85%~110%之间。

4.7 精密度

乙二醇测定的重复性和再现性(R, r)结果,见表 2。

表 2 乙二醇测定的精密度 单位为毫克每千克

测定物质	测量水平	重复性限 r	再现性限 R
乙二醇	264.7	30.67	43.44
	518.1	33.16	61.07
	1 024.9	34.66	63.66

附录 A
(资料性附录)

对苯二甲酸(PTA)衍生物和辛二酸衍生物的气相色谱-质谱图及相关参数

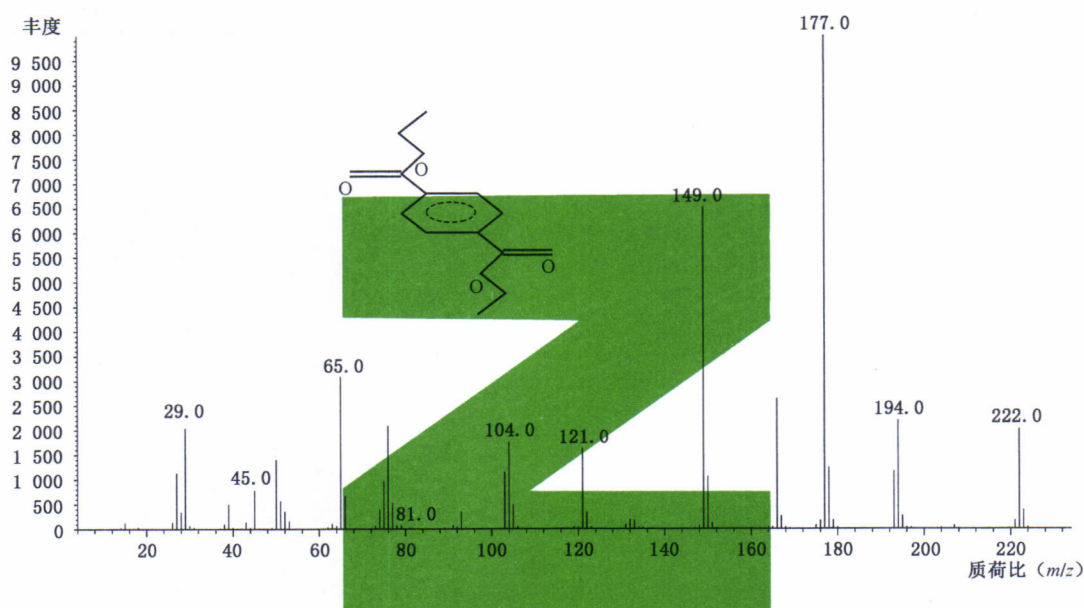


图 A.1 对苯二甲酸(PTA)衍生物的 GC-MS 离子碎片丰度

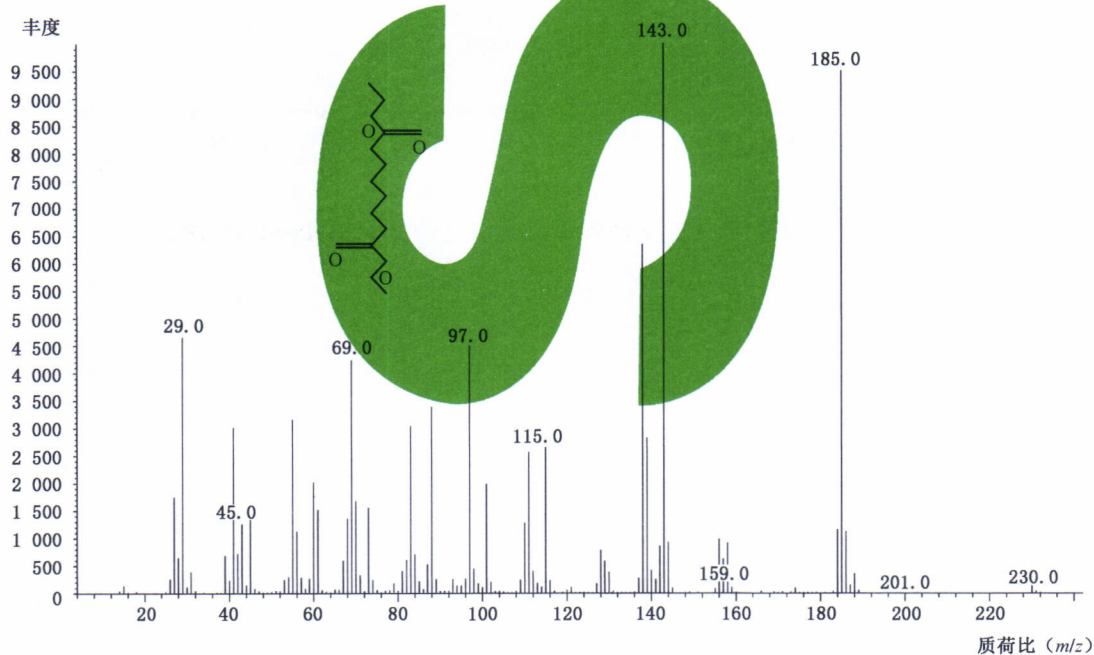


图 A.2 辛二酸衍生物 GC-MS 离子碎片丰度谱图

表 A.1 对苯二甲酸二乙酯和辛二酸二乙酯的相对分子质量、定性离子和定量选择离子

化学名称	分子式	相对分子质量	定性离子	定量选择离子
对苯二甲酸二乙酯	$C_{12}H_{14}O_4$	222	29、65、104、149、177、194、222	149、177
辛二酸二乙酯	$C_{12}H_{22}O_4$	230	29、69、97、115、143、185	143、185

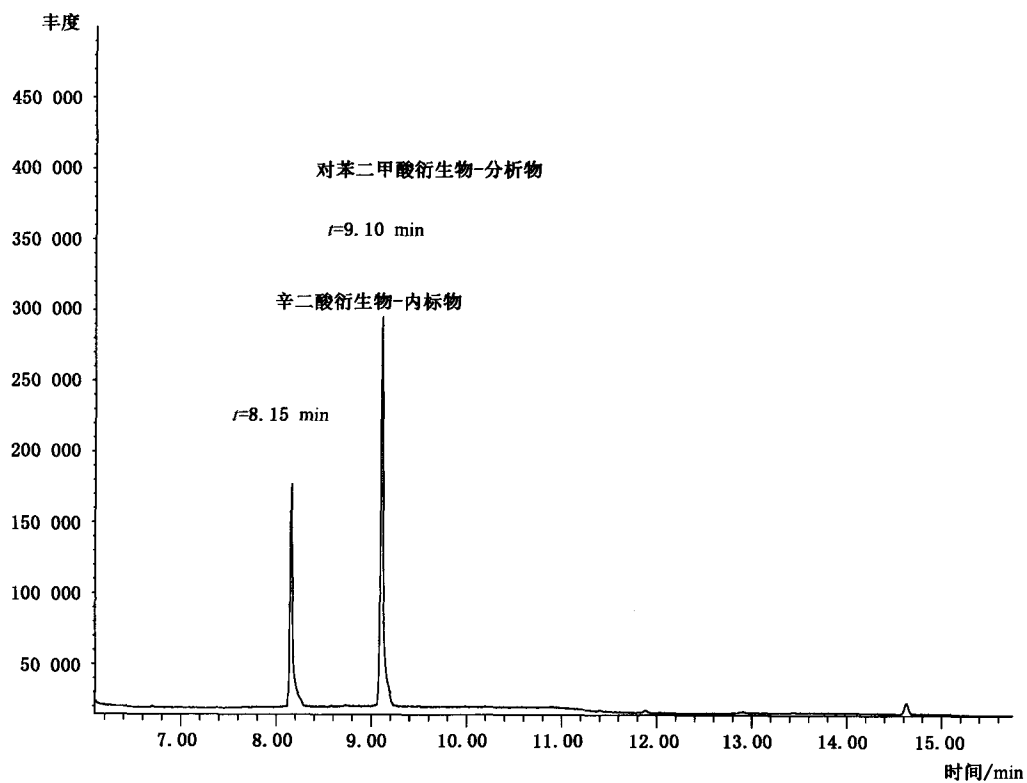


图 A.3 对苯二甲酸衍生物和辛二酸衍生物的 GC-MS-SCAN 图

附录 B (资料性附录)

乙二醇及内标 1,4-丁二醇的气相色谱-质谱图及相关参数

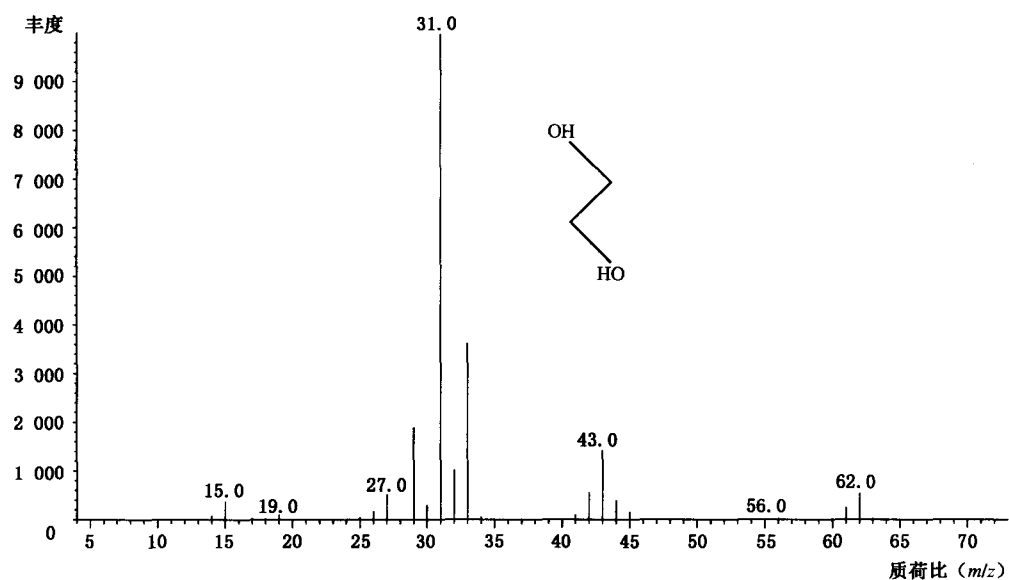


图 B.1 乙二醇的质谱 GC-MS 离子碎片丰度谱图

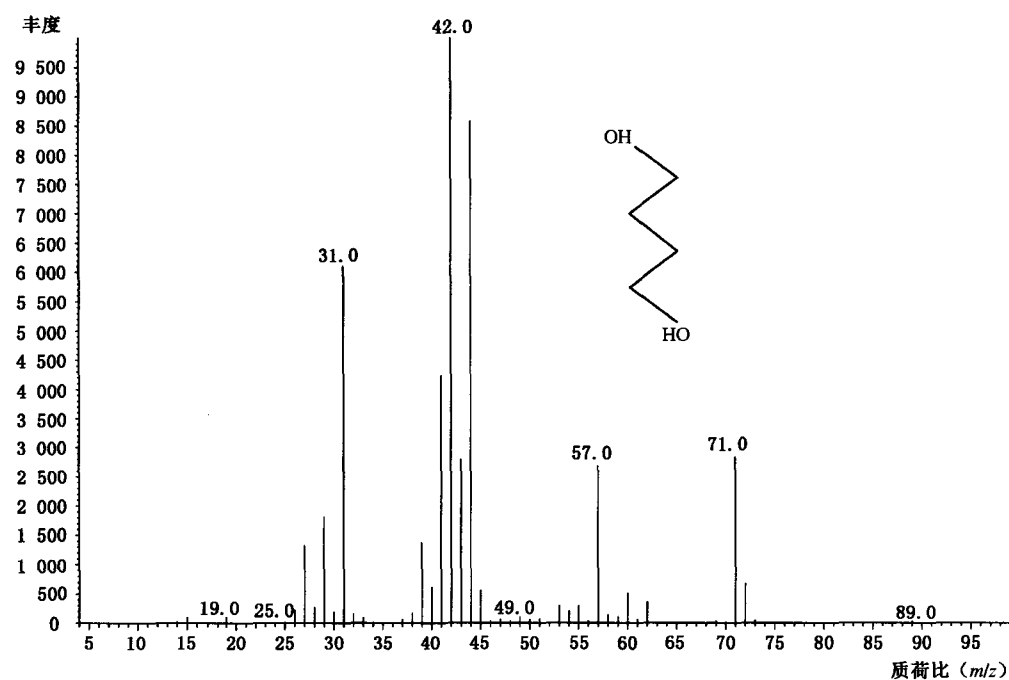


图 B.2 1,4-丁二醇的 GC-MS 离子碎片丰度谱图

表 B.1 乙二醇的相对分子质量、定性离子和定量选择离子

化学名称	分子式	相对分子质量	定性离子	定量选择离子
乙二醇	C ₂ H ₆ O ₂	62	15、27、31、43、56、62	31
1,4-丁二醇	C ₄ H ₁₀ O ₂	90	31、42、57、71	42

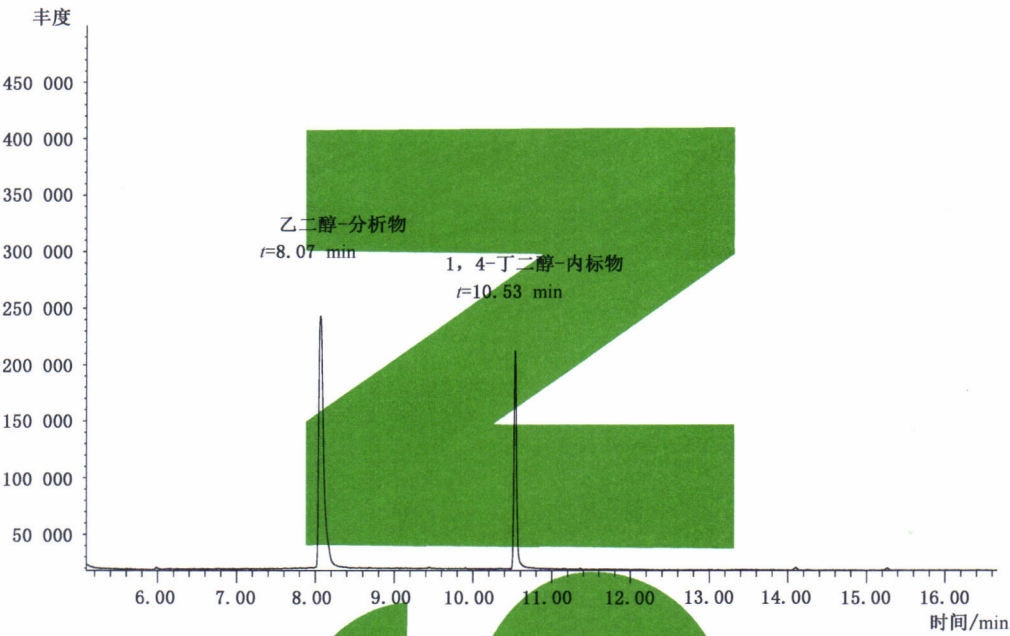


图 B.3 乙二醇及 1,4-丁二醇的 GC-MS-SCAN 图