

再生聚对苯二甲酸乙二醇酯中的乙醛、苯和柠檬烯分析

使用 Agilent 7697 顶空进样器和 8890/5977C GC/MSD

作者

Yufeng Zhang 和
Lay Peng Tan
安捷伦科技有限公司

摘要

本应用简报介绍了一种使用配备 Agilent 7697 顶空进样器的 Agilent 8890/5977C GC/MSD 对再生聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 中的三种常见污染物 (乙醛、苯和 d-柠檬烯) 进行定量分析的方法。该方法具有优异的灵敏度，乙醛的检出限为 0.034 ng/μL，苯为 0.002 ng/μL，d-柠檬烯为 0.006 ng/μL。三种化合物的定量限分别为 0.112、0.008 和 0.022 ng/μL。本研究对三个 PET 样品中的这三种化合物实现了成功定量，其中乙醛的含量范围为 474–975 μg/kg，苯为 5.5–18.6 μg/kg，d-柠檬烯为 0.42–3.21 μg/kg。

前言

PET 易于再生利用，因此常用于食品和饮料行业。由再生 PET 材料制成的食品容器和饮料瓶的数量在不断增加。

再生 PET 中的污染物（包括乙醛、苯和柠檬烯）可能会从包装迁移到内容物中，从而影响内装产品的安全和质量^[1]。监测这些污染物对于确保再生 PET 产品的质量至关重要，因为它们会影响再生 PET 的物理、化学和感官特性，从而导致产品缺陷或健康问题。

乙醛是 PET 生产过程中的副反应生成的副产品。如果乙醛迁移或渗入瓶装水中，可能会影响水的感官特性。苯是再生 PET 中聚合物杂质的降解产物。苯是一种已知的致癌物质，如果 PET 材料中含有苯会引发严重的健康问题。检测苯污染对于避免接触这种有害物质非常关键。

柠檬烯是一种用于软饮料的调味化合物，它有可能从饮料中迁移到瓶壁上。因此，再生 PET 软饮料瓶通常含有可检出量的柠檬烯。非常有必要对再生利用的颗粒进行除臭处理，以去除任何污染物和调味化合物，在这些颗粒用于生产食品包装时更是如此。

美国食品药品监督管理局 (FDA) 规定，用于与食品接触的再生 PET 中污染物的最大允许浓度限值为 220 µg/kg^[2]。

本应用简报展示了如何使用 7697 顶空进样器和 8890/5977C GC/MSD 分析再生 PET 材料中的乙醛、苯和 d-柠檬烯。本研究利用既定方法，对三个再生 PET 样品中的乙醛、苯和 d-柠檬烯实现了成功定量。

实验部分

试剂与样品

- 1 mL 10000 µg/mL 乙醛和 7500 µg/mL d-柠檬烯的甲苯溶液购自 Restek (RT-CS-28342-1)
- 1 mL 3500 µg/mL 苯的甲苯溶液购自 Restek (RT-CS-28342-2)
- 三个低温研磨样品（样品 1、2 和 3）由当地客户提供

标准品配制

移取 60 µL 标准品 1、140 µL 标准品 2 和 800 µL 乙腈，配制 600 ng/µL 的乙醛、苯和 d-柠檬烯储备液。

按照表 1 的浓度，通过连续稀释配制后续工作溶液。

将 5 µL 的各校准标样转移至 20 mL 顶空样品瓶中进行分析。

表 1. 通过连续稀释配制的工作溶液

校准标样浓度 (ng/µL)			储备液浓度 (ng/µL)	储备液体积 (µL)	乙腈体积 (µL)
乙醛	苯	柠檬烯			
300	245	225	600	500	500
150	123	113	600	100	300
30.0	24.5	22.5	300	100	900
15.0	12.3	11.3	300	50	950
3.00	2.45	2.25	300	10	990
1.50	1.23	1.13	15	100	900
0.300	0.245	0.225	15	20	980
	0.123	0.113	15	10	990
	0.0245	0.0225	0.3	100	900

样品前处理

对三个研磨样品进行称重，将其置于顶空样品瓶中，并使用与校准标样相同的采集方法直接进行分析。

Agilent 7697 顶空进样器和 GC/MSD 参数

7697 顶空进样器的分析参数如表 2 所示。

结果与讨论

化合物鉴定和保留时间确认

在全扫描数据采集模式下分析 600 ng/μL 储备液，总离子流色谱图 (TIC) 如图 1 所示。

使用 Agilent MassHunter 未知物分析软件处理 600 ng/μL 样品的数据文件。使用未知物分析软件对数据进行自动解卷积，以识别样品中存在的成分。根据得到的组分列表，通过将其与 NIST23 谱库进行谱库匹配，识别出三种目标化合物，匹配得分超过 95。测定结果表明，这三种化合物的保留时间分别为 5.296、8.416 和 11.119 分钟（图 2 至图 5）。

表 2. 用于 PET 分析的 Agilent 7697 顶空自动进样器和 GC/MSD 参数

顶空	
孵育温度	120 °C
定量环温度	120 °C
传输线温度	130 °C
孵育时间	30 min
气相色谱	
型号	Agilent 8890 GC
气相色谱柱	Agilent DB-VRX, 60 m × 0.25 mm, 1.4 μm (部件号 122-1564)
色谱柱气路	恒流
载气	氮气
进样模式	分流 (10:1)
进样口温度	240 °C
进样口衬管	安捷伦超高惰性衬管 (部件号 5190-6168)
流速	1.0 mL/min
柱温箱温度	40 °C 保持 3 min 以 40 °C/min 升温至 240 °C, 保持 5.0 min
平衡时间	3 min
质谱仪	
型号	Agilent 5977C GC/MSD
电离模式	EI, 70 eV
采集模式	SIM
SIM 离子	乙醛 (42, 44)、苯 (78, 77)、d-柠檬烯 (136, 68)
GC 传输线温度	250 °C
离子源温度	230 °C
四极杆温度	150 °C

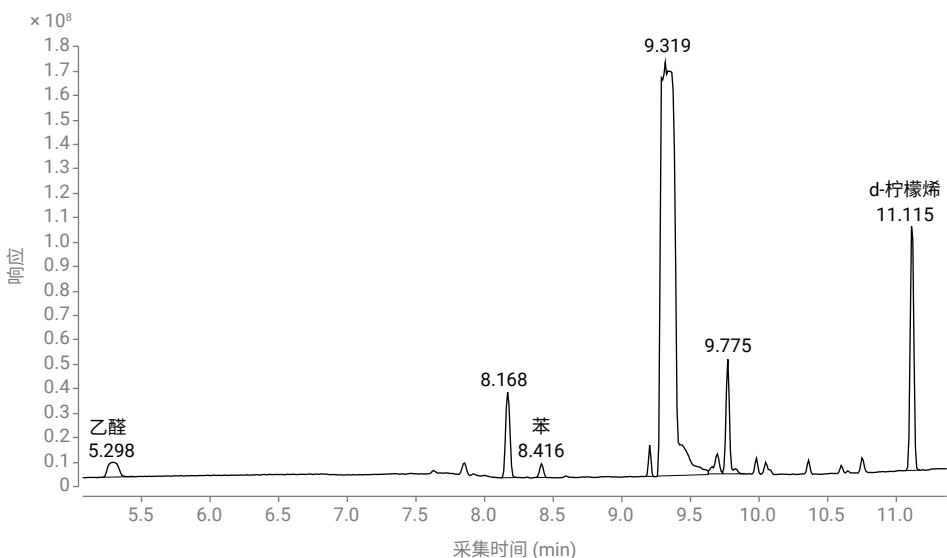


图 1. 600 ng/μL 乙醛、苯和 d-柠檬烯的总离子流色谱图

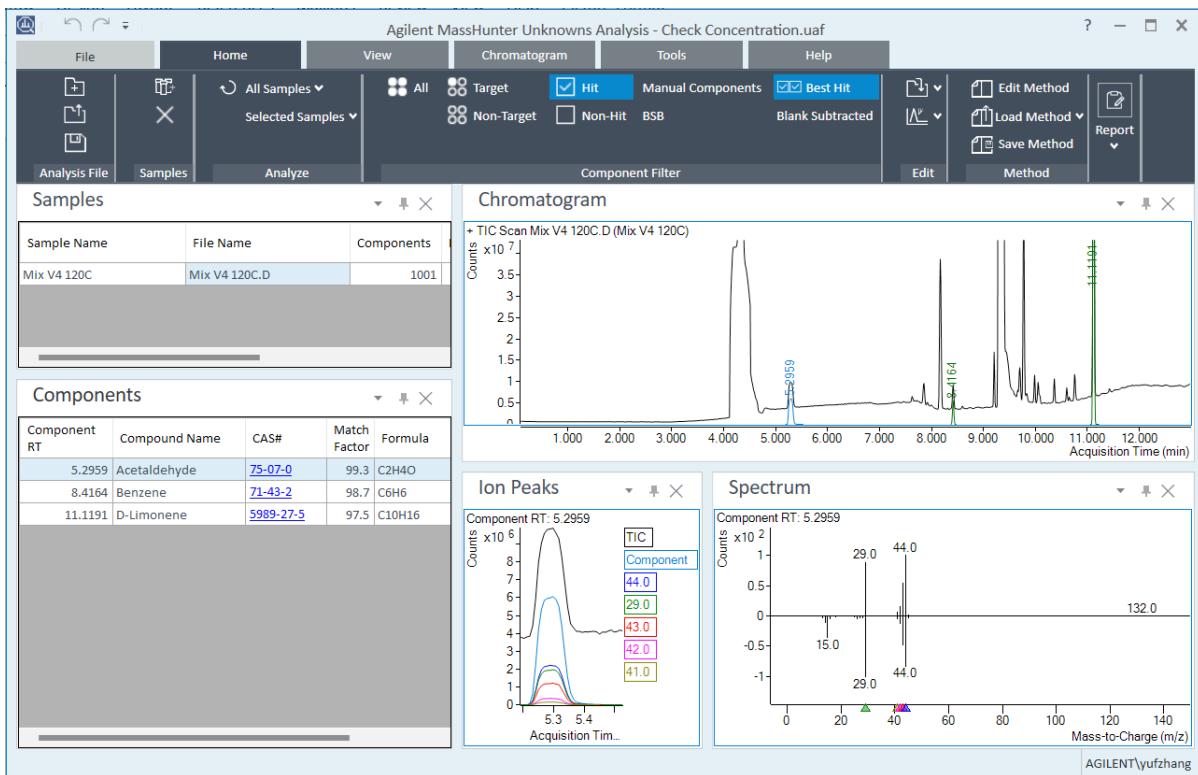


图2. 乙醛，鉴定出的保留时间为 5.296 分钟

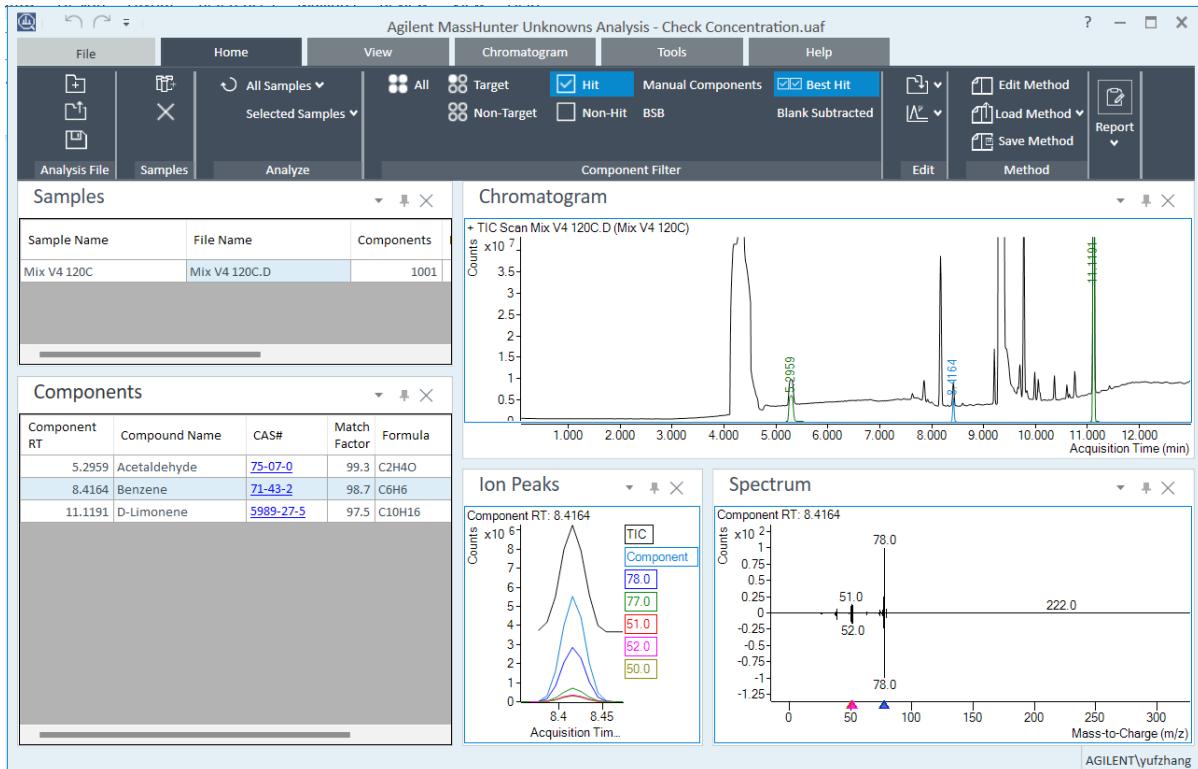


图3. 苯，鉴定出的保留时间为 8.416 分钟

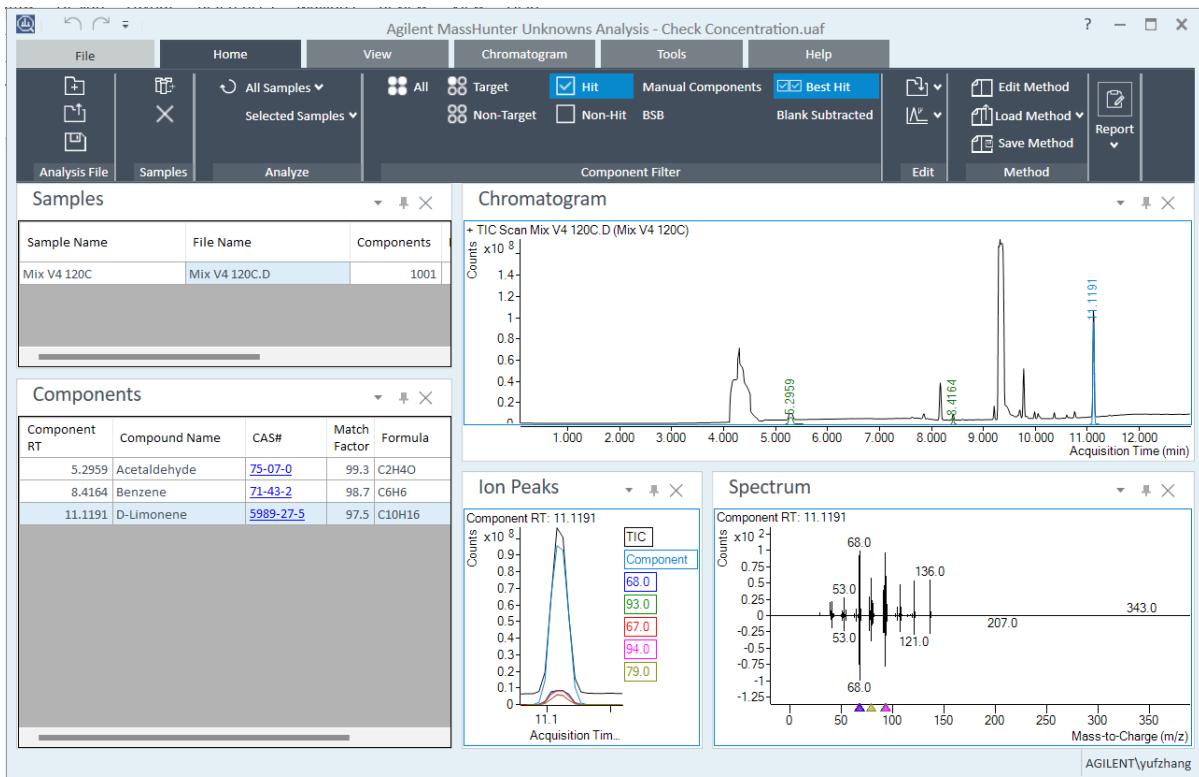


图4. d-柠檬烯，鉴定出的保留时间为 11.119 分钟

校准曲线

根据校准标样溶液的响应，绘制了三种化合物的校准曲线。校准范围的设定覆盖再生 PET 样品中三种化合物的宽浓度范围。结果如表 3 和图 6 至图 8 所示。

表 3. 三种化合物的校准范围和 R^2

编号	化合物名称	校准范围 (ng/μL)	R^2
1	乙醛	0.3–600	0.999
2	苯	0.0245–24.5	0.999
3	d-柠檬烯	0.0225–112.5	1.000

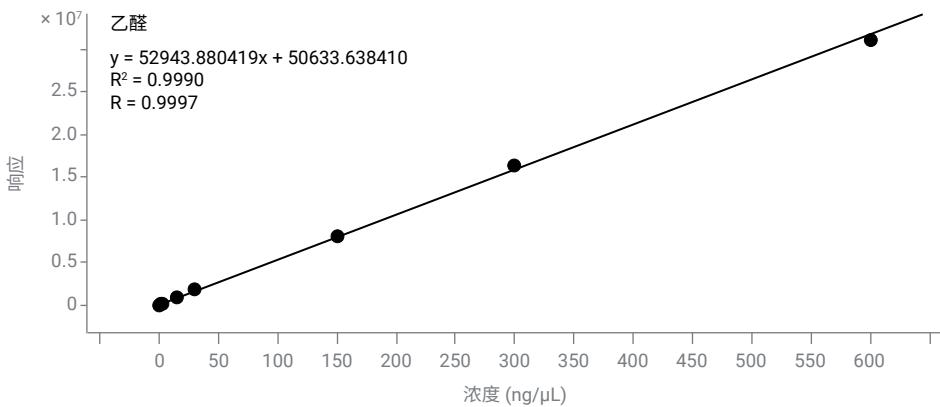


图 6. 乙醛 0.3–600 μL 的校准曲线

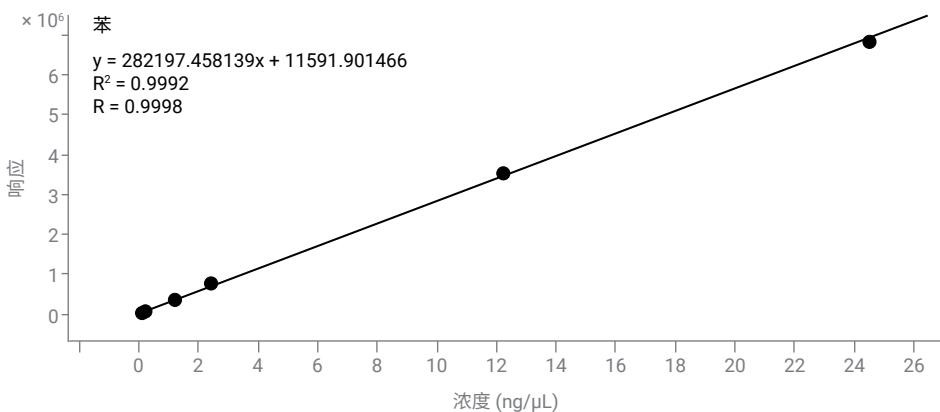


图 7. 苯 0.0245–24.5 $\text{ng}/\mu\text{L}$ 的校准曲线

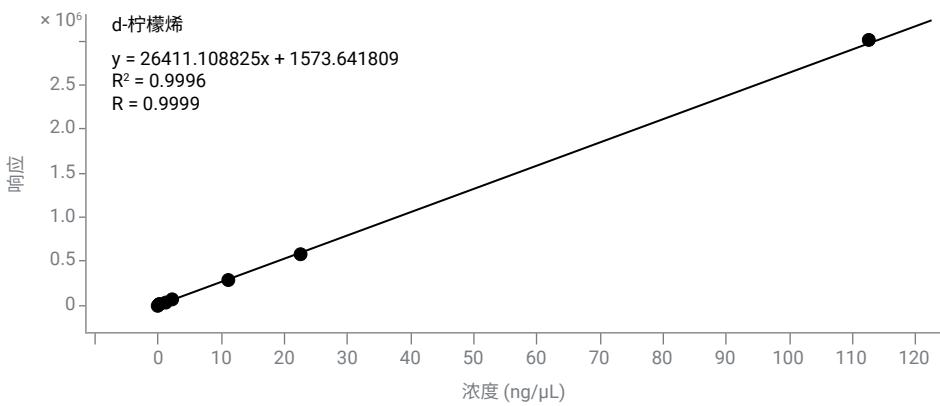


图 8. 苯乙醛 0.0225–112.5 $\text{ng}/\mu\text{L}$ 的校准曲线

PET 样品的定量结果

根据建立的校准曲线, 对三个再生 PET 样品中的三种化合物进行了定量分析。定量分析结果汇总于表 4 至表 6 中, 色谱图如图 9 所示。乙醛的含量范围为 474–975 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。三个样品中苯的含量范围为 5.5–18.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$, d-柠檬烯的含量范围为 0.42–3.21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

浓度计算方法如下:

$$5 \mu\text{L} \text{ 中的含量 (ng)} = \text{计算浓度 (ng}/\mu\text{L}) \times 5 \mu\text{L}$$

$$\text{最终浓度 (\mu\text{g}/\text{kg})} = 5 \mu\text{L} \text{ 中的含量}/\text{样品重量}$$

表 4. 三个再生 PET 样品中乙醛的定量分析结果

样品	样品重量 (g)	乙醛		
		计算浓度 (ng/ μL)	5 μL 中的含量 (ng)	样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
S1	1.80	351	1753	975
S2	1.62	240	1201	740
S3	1.59	151	755	474

表 5. 三个再生 PET 样品中苯的定量分析结果

样品	样品重量 (g)	苯		
		计算浓度 (ng/ μL)	5 μL 中的含量 (ng)	样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
S1	1.80	1.97	9.84	5.48
S2	1.62	6.03	30.1	18.57
S3	1.59	3.73	18.7	11.73

表 6. 三个再生 PET 样品中 d-柠檬烯的定量分析结果

样品	样品重量 (g)	d-柠檬烯		
		计算浓度 (ng/ μL)	5 μL 中的含量 (ng)	样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
S1	1.80	0.150	0.750	0.42
S2	1.62	0.182	0.910	0.56
S3	1.59	1.02	5.11	3.21

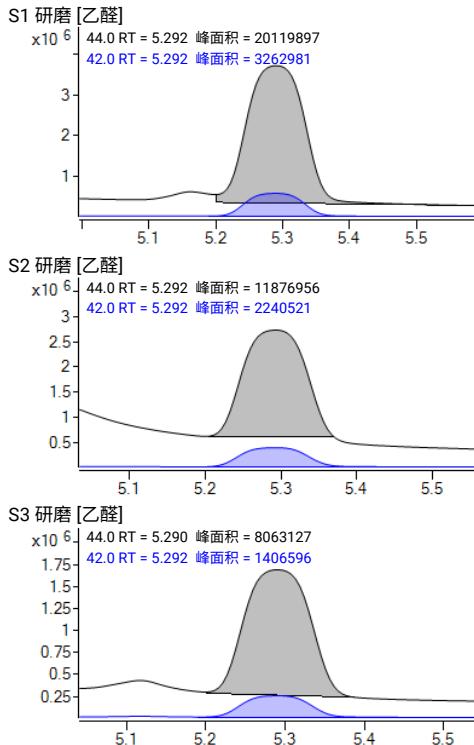


图 9. 三个样品中三种化合物的提取离子色谱图

确定检出限

根据每种化合物最低浓度校准标样的响应, 计算信噪比 (S/N)。定量限 (LOQ) 以 S/N 为 10 确定, 检出限 (LOD) 以 S/N 为 3 确定。LOQ 和 LOD 结果汇总于表 7。

表 7. 三种化合物的 LOQ 和 LOD

化合物	浓度 (ng/μL)	信噪比	LOD (ng/μL)	LOQ (ng/μL)
乙醛	0.300	26.79	0.034	0.112
苯	0.0245	30.68	0.002	0.008
d-柠檬烯	0.0225	10.39	0.006	0.022

结论

本应用简报介绍了使用配备 Agilent 7697 顶空进样器的 Agilent 8890/5977C GC/MSD 对乙醛、苯和 d-柠檬烯进行定量分析。该方法具有完全自动化、快速分析和仅需极少样品前处理等优势。该自动化工作流程解决方案具有出色的灵敏度, 乙醛的 LOD 为 0.034 ng/μL, 苯为 0.002 ng/μL, d-柠檬烯为 0.006 ng/μL。该方法表现出良好的线性, 在较宽的浓度范围内, 三种化合物的 R^2 均高于 0.999。对三个再生 PET 样品进行了分析, 其中乙醛的含量范围为 474–975 μg/kg, 苯为 5.5–18.6 μg/kg, d-柠檬烯为 0.42–3.21 μg/kg。

参考文献

1. Benyathiar, P.; Kumar, P.; Carpenter, G.; Brace, J.; Mishra, D. K. Polyethylene Terephthalate (PET) Bottle-to-Bottle Recycling for the Beverage Industry: a Review. *Polymers* **2022**, *14*(12), 2366
2. U.S. FDA. Use of Recycled Plastics in Food Packaging (Chemistry Considerations): Guidance for industry. U.S. Department of Health and Human Services Food and Drug Administration Center for Food Safety and Applied Nutrition. **2021**. <https://www.fda.gov/media/150792/download>

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

DE003125

本文中的信息、说明和指标如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2025
2025 年 1 月 21 日, 中国出版
5994-8063ZHCN