

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G01N 31/22 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02816831.3

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1296709C

[22] 申请日 2002.6.14 [21] 申请号 02816831.3

[30] 优先权

[32] 2001.8.29 [33] US [31] 09/940,518

[86] 国际申请 PCT/CA2002/000888 2002.6.14

[87] 国际公布 WO2003/019178 英 2003.3.6

[85] 进入国家阶段日期 2004.2.27

[73] 专利权人 赫斯基注射器成型系统有限公司

地址 加拿大安大略

[72] 发明人 林龙达 M·E·尼古拉斯

H·戈德温

[56] 参考文献

CN2128005Y 1993.3.10 G01N31/16

EP0016578A 1981.10.1 G01N31/22

US3645696A 1972.2.29 G01N31/22

US4790857A 1988.12.13 B01D53/22

审查员 胡玉连

[74] 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司

代理人 刘国伟 王允方

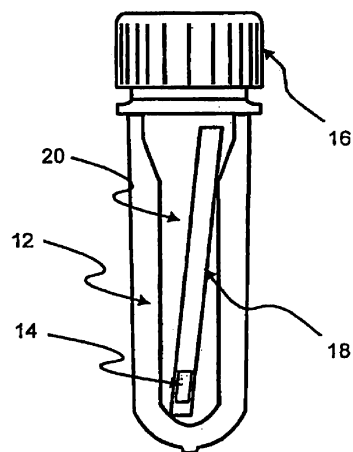
权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图 5 页

[54] 发明名称

测试聚酯聚合物中醛的方法和装置

[57] 摘要

描述一种测试条、该测试条的制备和使用方法、及成套工具，可简单有效地测定聚酯聚合物内乙醛含量。该测试条和方法在例如现有乙醛测试法既费力又耗时的聚对苯二甲酸乙二酯型坯和容器的制造中有应用价值。



1. 一种用于测量聚合物中存在的乙醛的方法，包括以下步骤：
将来自聚合物（12）的气态乙醛抽取到有限空间（20）；
在所述有限空间（20）内使所述气态乙醛与涂于试剂载体（4）上的乙醛反应试剂反应；
使所述涂了试剂的载体（4）与氧化剂溶液接触以产生所述溶液颜色的变化；
测量所述颜色变化以得到乙醛的读数；
所述方法的特征在于进行所述接触步骤，其中所述乙醛反应试剂是 3-甲基-2-苯并噻唑啉酮腈，和所述试剂载体（4）是筛目为 80-200 的颗粒状氧化铝。
2. 权利要求 1 的方法，其中所述抽取步骤还包括使所述聚合物（12）的温度升高的步骤。
3. 权利要求 1 的方法，还包括搅动所述氧化剂溶液以缩短所述接触步骤的持续时间的步骤。
4. 权利要求 1 的方法，还包括将所述氧化剂溶液加热以缩短所述接触步骤的持续时间的步骤。
5. 权利要求 1 的方法，其中所述测量步骤是比色分析。
6. 权利要求 1 的方法，其中所述氧化剂溶液过量以使所述已反应的 3-甲基-2-苯并噻唑啉酮腈试剂溶解形成均匀溶液。
7. 权利要求 1 的方法，其中所述有限空间（20）是气密容器，所述聚合物（12）置于所述容器内。
8. 权利要求 1 的方法，其中所述有限空间（20）由型坯和封闭物（16）组合形成，或者由瓶和封闭物（16）组合形成。
9. 权利要求 1 的方法，其中所述抽取气态乙醛的步骤是将气态醛抽入气密注射器提供的有限空间（20）内；和
所述涂了试剂的载体（4）在所述气密注射器筒内。

- 10 . 权利要求 1 的方法, 其中所述聚合物 (12) 是作为模塑的型坯或模塑的瓶。
- 11 . 权利要求 1 的方法, 其中测量在聚合物 (12) 碎块上进行。
- 12 . 权利要求 1 的方法, 其中将所述涂了试剂的载体 (4) 施加在支撑条 (8) 上。
- 13 . 权利要求 1 的方法, 其中所述氧化剂溶液包括选自以下的一种溶液: 氯化铁水溶液、铁氰化钾水溶液、四乙酸铅水溶液和高碘酸水溶液。
- 14 . 一种用于测试从聚合物 (12) 测试样品中抽取的气态介质中的乙醛的测试条 (18), 包括:
涂于试剂载体 (4) 上的乙醛反应试剂, 载体 (4) 连接到惰性支撑物 (8) 上;
所述测试条 (18) 特征在于所述乙醛反应试剂是 3-甲基-2-苯并噻唑啉酮腈盐酸化物, 和所述试剂载体为筛目为 80-200 的颗粒状氧化铝。
- 15 . 权利要求 14 的测试条, 其中所述氧化铝载体作为薄层粘合在所述支撑物 (8), 所述支撑物 (8) 是胶带 (6) 且对所述 3-甲基-2-苯并噻唑啉酮腈试剂惰性。
- 16 . 权利要求 14 或 15 的测试条, 其中测试条具有 0.5 μ g 的总的反应的乙醛的检测下限。
- 17 . 一种用于测量聚合物 (12) 中乙醛的成套工具, 包括:
用于形成气密的有限空间 (20) 的装置;
涂在位于支撑物 (8) 上的试剂载体 (4) 上的乙醛反应试剂; 和氧化剂溶液;
所述成套工具的特征在于:
所述乙醛反应试剂是 3-甲基-2-苯并噻唑啉酮腈试剂;
所述试剂载体 (4) 是筛目为 80-200 的颗粒状氧化铝; 和
其中结构为在所述支撑物 (8) 上面有涂了所述试剂的载体 (4) 的是权利要求 15-16 任一项所述的测试条 (18)。

-
18. 权利要求 17 的成套工具，其中所述用于形成气密的有限空间 (20) 的装置选自以下一种：
适用于在模塑部件内形成气密的有限空间以包含从所述聚合物中抽出的乙醛的封闭物；和
适用于在模塑部件周围形成气密的有限空间以包含从所述聚合物中抽出的乙醛的容器。
19. 权利要求 17 的成套工具，其中所述成套工具进一步包括从所述有限空间抽取顶空气体试样的气密注射器。
20. 权利要求 17 的成套工具，其中所述成套工具还包括用于确定反应醛量的图表。
21. 权利要求 17 的成套工具，其中所述成套工具还包括用于确定反应醛量的分光光度计。
22. 权利要求 17 的成套工具，其中所述成套工具还包括使检测的醛与所述聚合物的醛含量关联的关联表。
23. 权利要求 17 的成套工具，其中所述氧化剂溶液是选自以下的一种溶液：氯化铁水溶液、铁氰化钾水溶液、四乙酸铅水溶液、高碘酸水溶液和酸化的氯化铁溶液。
24. 权利要求 23 的成套工具，其中所述氯化铁溶液的浓度在 0.5 ~ 3 wt % 之间。

测试聚酯聚合物中醛的方法和装置

技术领域

本发明涉及用醛敏指示器测试聚酯聚合物中醛的方法。本发明指示器能检测微克量级的乙醛(AA)。

发明背景

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)熔融模塑如注塑型坯和挤塑料坯用于包装容器的过程中,因PET聚合物热降解而产生副产物AA。生成的AA被截留在模塑型坯或料坯和由其制成的包装容器内。最终,夹带的AA逐渐从容器壁扩散至其中容纳的液体/饮料中。如果存在量足够高,则迁移的AA可能赋予产品类似甜果的气味和味道,从而影响其感觉质量。据报道AA在水中的感觉检测阈为20至40 $\mu\text{g/L}$ 。因其它成分的掩盖效应,预计在充气软饮料中的气味检测阈要高得多。

产生AA的量主要取决于模塑过程中聚合物所经历的加热时间和温度。因此,AA测试是PET型坯/瓶制造中重要的质量保证方法以确保成品容器在可接受的AA规范之内。

目前,工业上采用两种方法测定PET中的AA:研磨料坯(GPAA)和顶空(HSAA)法。GPAA法需要使型坯或树脂粒在液氮中冷却并在研磨机中研磨形成粉末(典型地尺寸小于1mm)。然后称取PET粉加入气密的顶空小瓶中,加热至140-160 $^{\circ}\text{C}$ 达60-90分钟。然后,抽取顶空内收集的AA试样,用气相色谱仪(GC)分析。PET中AA的浓度典型地用ppm(按重量计1份AA/百万份PET)表示。一般可接受的GPAA值可在8-25ppm的范围内。

HSAA法涉及将型坯吹塑成瓶后使瓶在22-25 $^{\circ}\text{C}$ 调理24小时后测量扩散至未填充瓶顶空的AA量。从瓶顶空取样并用GC分析顶空试样测定顶空空气的AA浓度。通常用自动取样系统自动进行。GPAA值的上限典型地在4-5mg/L瓶顶空AA浓度的范围内。

GPAA 法测量 PET 型坯中残留的 AA, 因而是 PET 试样中 AA 含量的直接测量。HSAA 法仅指示 PET 瓶的 AA 含量, 因为此 AA 测试结果与容器的尺寸/形状、拉伸比、结晶度、调理时间/温度和其它参数有关。型坯制造者、吹塑加工者和最终用户都已制定了为确保残留的 AA 不显著影响液体产品的感觉质量而不能超过的 GPAA 和 HSAA 值。虽然目前工业上用 HSAA 和 GPAA 法评价 PET 中的 AA, 但这些测试方法费力而且耗时。此外, 这些测试仪器既昂贵又复杂, 而且需要由经过专门培训的人操作。

为寻求更快、更容易而且更划算的方法, 本发明人开发了本文所公开的醛指示器技术。在从临床检验领域到食品工业的许多领域中广泛地用指示条检测和确定化合物的量。一般地, 这些测试的特点在于简单, 包括使指示条暴露于试样和读取结果。这些指示器一般由浸渍有对所测化合物敏感的试剂的吸附剂或载体组成。已有几种用于测定醛的方法和相关程序。这些已知方法都含有一些缺点使之不很理想。例如, US 4511 658 描述了一种在涂有金属碳酸氢盐(例如 NaHCO_3 或 KHCO_3) 的惰性固体载体上施加 4-氨基-3-胍基-5-巯基-1,2,4-三唑(AHMT, 商品名“Purpald”, 来自 Aldrich Chemical Co. Milwaukee, Wis.) 的酮溶液的方法。据说该比色检测器对甲醛的选择性很高, 因而妨碍其用于测试其它醛, 包括 AA。US 5 128 171 公开一种包括载体和由渗析的胶乳聚合物(例如羧化乙酸乙烯酯/乙烯共聚物)、3-甲基-2-苯并噻唑啉酮脎(MBTH)和其它化合物组成的试剂层的测试条的制备方法。要求保护的是通过在试剂层内使用渗析的聚合物, 所得测试条与使用非渗析聚合物的相比明显更长时间地保持其完整性。虽然此测试条可适用于测试液体试样, 但用其测试空气中的 AA 可能无效, 因为 AA 必须渗透至胶乳基体内并与其中所含试剂反应。US 3 645 696 和 3 784 358 描述了使用于指示曲轴箱润滑油中乙二醇防冻剂污染的比色试剂稳定化的方法。其中描述在固体载体(硅胶或多孔聚乙烯)上施加 MBTH 并在氮气中干燥。此方法是要测试油和/或液体介质中的醛, 但用于测试空气中的 AA 不理想。此外, 用有色溶液的透射测定法实现

所要求的测试灵敏度时，固体载体上形成的发色团趋于不易溶于所述氧化溶液。US 4 438 206 公开了一种通过向溶液中加入血清白蛋白改善乙酰丙酮的测试灵敏度的方法。但如发明人所指出的，仅在乙酰丙酮与甲醛(而非 AA)的反应中可实现通过添加血清白蛋白提高荧光强度。

还有许多商品可用于测试空气中的醛类化合物，涉及使测试空气通过含有醛敏试剂的筒、管或剂量计。这些装置需要大量空气、长曝置时间、或在反应时需要解吸和分离处理，使之不适用于测试 PET 试样有限的顶空空气中的 AA。

在 PET 型坯/瓶的生产环境中，重要的是快速鉴别偏离过程，因为可减少废料和降低生产成本。因而，有可常规、快速、划算而且简单地完成足以由模塑机的操作者使用而不涉及复杂分析技术的 AA 测试方法非常有益。本发明描述这样一种用于定量和半定量地测试 PET 聚合物中 AA 的涉及醛指示器技术的测试方法。

发明概述

本发明涉及一种用于检测从聚合物试样中抽取的气态介质中醛的醛指示器。该指示条包括涂于载体之上的可与醛反应的试剂(醛反应试剂)。将一薄层涂布载体施于不与所述醛反应试剂反应的带之上。所述带可固定在支撑物之上从而可在不接触试剂的情况下操作该指示器。也可使所述载体粘结在支撑物之上或通过物理方法固定在支撑物之上。优选实施方案中，所述醛反应试剂是 3-甲基-2-苯并噻唑啉酮腙(MBTH)。MBTH 的浓度优选在 0.5 至 3%(重)之间。

本发明还涉及一种用指示器检测气态介质中 AA 的方法，包括：
(1) 将来自固体聚酯聚合物的气态 AA 抽入有限空间，(2) 使所述气态 AA 与指示器上固体颗粒状载体之上的醛反应试剂反应，(3) 使所述醛反应材料与氧化剂溶液接触获得氧化剂溶液变色，和(4) 测量该变色以与反应的乙醛关联。本文所述优选实施方案详述如何通过升温下加热所述型坯从 PET 中抽取 AA、如何通过使氧化剂改性优化变色反应、和可使用的最佳试剂和载体。所述氧化剂溶液或试剂溶液可以是

氯化铁、铁氰化钾、四乙酸铅、高碘酸、或酸化氯化铁的水溶液。优选所述氯化铁溶液在 0.5 至 3%(重)之间。所述反应试剂可涂在施于支撑条的角上。

用于形成醛反应试剂溶液的溶剂可以是水或有机溶剂。溶液的 pH 被优化以促进试剂的溶解。

指示器及其使用方法中所含发明的不同方面可一起体现在用于测试从固体聚酯聚合物抽入气态介质中的乙醛量的成套工具中。该成套工具包括：(1) 指示条，(2) 氧化剂，和(3) 可气密密封的容器或用于盖住型坯形成密封的型坯顶空的封闭物。要使用此成套工具，使气态介质中的 AA 与气密容器或加盖型坯中的指示条接触。然后使指示条与氧化剂接触产生变色。该指示器包括至少 0.5 μ g 乙醛的检测极限。然后通过按预定关系关联此变色如与比色图表对比或用分光光度计读出检测到的 AA 量。所述成套工具应配备或单独提供此图表。

附图简述

图 1 为根据本发明一实施方案的指示器的示意图。

图 2 示出根据本发明一实施方案与被测试的加盖型坯配合的指示器。

图 3 示出用于关联吸光度测量结果与试样中乙醛量的校准曲线之一例。

图 4 示出根据本发明一实施方案在不使型坯的封闭区域变形的情况下加热型坯的装置。

图 5 示出关联按本发明测量的 AA 与用已知的研磨料坯乙醛分析法(GPAA)测定的 AA 的校准曲线之一例。

优选实施方案详述

本发明涉及用本文所述醛反应指示器测定聚酯聚合物例如 PET 和聚萘二甲酸乙二酯(PEN)中 AA 的方法。聚合物部分可以是型坯、或瓶、或容器。该方法主要由以下三步组成：(1) 将来自塑料的 AA 抽入气态介质中；(2) 使 AA 与指示剂反应；(3) 处理该指示剂得到可检测的响应；和(4) 确定该响应的量。

步骤(1)涉及在封闭系统内加热所述聚合物以加快 AA 从聚合物基体抽入封闭的顶空空气中的速度。获得此密封环境的几种方法包括但不限于表 1 中概括的方法。

表 1: 从 PET 中抽取 AA 的方法

方法	扩散出的 AA 来自
1 用封闭物盖住 PET 型坯	型坯的内壁
2 用封闭物盖住吹制 PET 瓶	瓶的内壁
3 将整个型坯放在气密容器内	型坯的内壁和外壁
4 将整个瓶放在气密容器内	瓶的内壁和外壁
5 将型坯/瓶的切片放在气密容器内	型坯/瓶的暴露表面
6 将树脂切粒放在气密容器内	切粒的表面
7 将磨碎的型坯/瓶/粒放在密封容器内	型坯/瓶/切粒本体

由于加热过程中容器和型坯的内压升高,选择合适的密封机构确保不危害密封完整性是重要的。例如使用表 1 中方法 1 和 2 时,最佳条件可能限于 PET 的玻璃化转变温度($\approx 75^{\circ}\text{C}$)以下的温度,以防止因聚合物热软化导致封闭物泄漏。如果这些方法使用聚烯烃封闭物,则进一步降低测试温度,因为升高温度可能使这些封闭物明显变软。另一方面,由热固性酚醛树脂制成的封闭物趋于提供更好的密封性能,因为它们在升温下不软化。如果需要较高的加热温度,则可通过仅加热螺纹以下的型坯体例如使型坯浸没在热水浴中直至支撑物的凸缘区域避免泄漏。

理论上,将试样加热至高温将加快 AA 扩散至顶空的速度。在升温条件下,AA 在聚合物中的溶解度也减小,从而使顶空内 AA 浓度升高,测试灵敏度改善。但所述试剂与试样一起加热时,过度加热可能因醛试剂的热分解而损害测试灵敏度。因而重要的是选择适用于所述试剂的加热时间/温度组合以确保不发生明显的分解。本领域普通技术人员通过经验性试验很容易确定这些条件。

升温条件可能是不必要的,只要密封顶空内收集的 AA 量足以与所述测试条反应产生灵敏度可接受的响应。如果需要在较低温度如环

境温度下进行测试,可延长测试时间提高可用于反应的 AA 量。

为充分利用升温下顶空内 AA 浓度提高的效应,步骤(1)和(2)(即抽取和反应步骤)可在不同时间进行以避免醛试剂热降解。采用此方法需要使试剂暴露于含 AA 的顶空空气而不导致密封容器泄漏的机构。一种实施方法是在容器封闭物上配装隔膜以允许注射器针头插入容器顶空而不影响容器的密封完整性。US 5 691 206 中所述计划用于固相微抽取和解吸装置可用于此用途。简言之,该注射装置由安装在针头内的纤维组成。压下注射器的柱塞时,所述纤维暴露于测试气体中。该装置用于此用途时,所述纤维需涂有醛反应试剂。

另一方法是用配有单向阀的气密注射器抽取顶空空气试样。注射器筒的直径必须足够大以致柱塞完全压下时所述 AA 指示条(参见图 1,无操纵条)在筒的末端放平。测试顶空空气时,将注射器针头通过隔膜插入容器顶空以将固定体积的空气抽入注射器筒。然后关闭单向阀防止收集的顶空气体损失。然后使抽取的顶空空气试样与指示条反应直至顶空内的 AA 充分与试剂反应。所述顶空抽样最好在容器已冷却至室温时进行以减少加热过程中的升压效应。虽然可使用各种类型的注射器,但发现 HAMILTON SampleLock(商标)注射器是适用的。否则在低温下抽取的 AA 量太低而无法精确量化的情况下可采用上述技术。

本发明的步骤(2)中,从顶空抽取的 AA 与指示器上存在的醛敏试剂反应。该反应的性质可基于化学反应、酶反应、催化反应、免疫反应或任何其它形式的电、化学或物理作用。已知许多化合物与醛反应生成可通过目视和光度计测定的特定反应产物。本发明可使用的化合物包括但不限于:

3-甲基-2-苯并噻唑啉酮腙盐酸化物(MBTH),

4-氨基-3-胍基-5-巯基-1,2,4-三唑(商品名 Purpald, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI 生产),

2-胍基苯并噻唑,

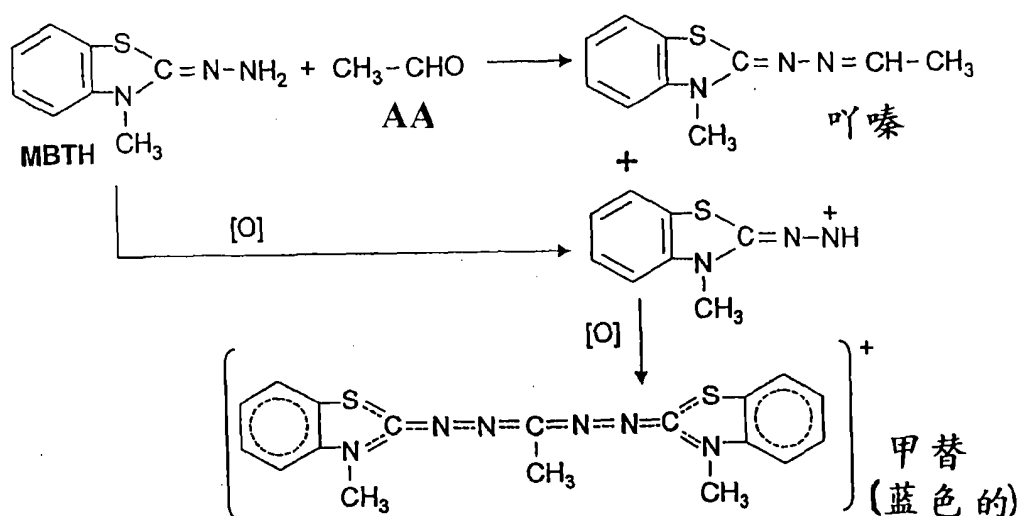
2,4-二硝基苯腙,

5-二甲氨基萘-1-磺酰肼(DNSH),
2-二苯乙酰基-1,3-二氢茛二酮-1-脞(DAIH),
氟硼酸 2-胍基苯并噻唑-4-硝基苯重氮盐,
对硝基苄脞,
1,3-环己二酮,
3,5-二氨基苯甲酸,
5,5-二甲基环己烷-1,3-二酮,
2-羟基吡唑,
双甲酮,
吡啶。

测试的灵敏度取决于所用试剂的反应特征,如共振端之间的链共轭、额外共轭和共振端之间的直线距离。例如,两摩尔 AA 与一摩尔 3,5-二氨基苯甲酸反应时,导致测试灵敏度差。所述反应涉及试剂与醛的等摩尔反应时,如 AA 与 4-氨基-3-胍基-5-巯基-1,2,4-三唑反应,产生适中的灵敏度。两摩尔试剂与一摩尔醛反应而且使共轭链延长时,如 AA 与 MBTH 反应,预计灵敏度更高。

取决于所用试剂,与醛反应时可能自然形成可检测的响应,或者可能需要第二步用其它试剂进一步处理已反应的指示器。结果,所述步骤(2)和(3)可同时或分开地进行。重要的是认识到取决于所用试剂,可能需要改变用于反应的 pH 条件以取得所要结果。例如,4-氨基-3-胍基-5-巯基-1,2,4-三唑需要碱性条件以在与 AA 反应之后生成可目视检测的紫色发色团。相反,3-甲基-2-苯并噻唑啉酮脞盐酸化物(MBTH)需要酸性溶液以产生理想结果。可经验地确定用于任何反应体系组合的 pH 的优化,也在本领域普通技能的范围内。

本发明一实施方案中,选择据报道对醛有良好灵敏度的 3-甲基-2-苯并噻唑啉酮脞盐酸化物(MBTH)作为用于测试 PET 中 AA 的优选试剂。该化合物与脂族醛(例如 AA、甲醛、丙醛、丁醛、甘油醛)反应产生可目视检测或用分光光度计量化的蓝色发色团。MBTH 与醛的反应可概述如下:



第一反应中, MBTH 与 AA 反应生成无色的吡嗪。第二反应中, 用适合的氧化剂使来自第一反应的剩余未反应的 MBTH 氧化生成阳离子, 该阳离子与第一反应中产生的吡嗪反应产生蓝色的甲替 (formazan)。由于生成甲替需要吡嗪与第二个 MBTH 分子反应, 所以第一反应之后必须剩余足量的 MBTH 以进行第二反应。由这些关系可见, 为得到有效的测量结果, MBTH 必须多于醛。不能提供此条件例如在测试气体含有远多于预计醛含量的情况下将导致 MBTH 在第一反应中过度耗尽, 从而妨碍充分显色。这导致测试气体中存在的 AA 的测定值减小。为克服此不良效果, 可先使 MBTH 指示器暴露于测试气体中, 然后与第二个未反应的 MBTH 指示器一起浸入 FeCl_3 溶液中显色。用此方法可确定该指示器的确定检测上限。

典型地, 用含有适当醛检测所需试剂的溶液涂布载体制备醛指示器。原则上, 有以下所有特征的材料适用作醛敏试剂的载体: (1) 对所述试剂惰性; (2) 有大表面积; (3) 所述试剂能涂于基质表面而在操作和测试过程中不易移去; 和 (4) 反应后的试剂易溶于显影液。适用于所述指示器的载体是氧化铝、硅胶、玻璃、高岭土、硅藻土陶瓷和合成聚合物。载体的外形可以是颗粒、小球、薄膜、膜、板、纤维、片和泡沫。选择用于本发明的载体时, 重要的是考虑其筛目尺寸和孔隙度 (这将确定可用于涂布的表面积)、以及与 AA 反应的暴露面积。根

据本发明，不渗透的颗粒状载体是优选的，因为它不能使发色团夹带在载体基体内。一般地，提供足够的表面积需要至少大于 80 目(小于 177 μm)的粒度。可能需要通过加热至高温除去生产、包装和储存过程中吸附的污染物使颗粒状载体净化。例如，可将氧化铝加热至 200 $^{\circ}\text{C}$ 达 1 小时以除去吸附的污染物。

参见图 1，本发明一优选实施方案中，制成支撑条形式的指示器由涂有醛试剂并粘附于胶带支撑物 6 之上的颗粒状载体 4 构成。所述胶带是双面的，粘胶层 2 粘附颗粒状载体，粘胶层 10 将胶带和载体固定于支撑物 8 之上。所述支撑物的未涂布部分起手柄作用以便于所述条的操作和避免手指接触试剂。此测试条的典型制备方法涉及首先使塑料手柄条粘于双面胶带的一面。然后用适度的压力使胶带的第二胶面贴住一薄层散布在清洁表面上的涂布载体颗粒，使所述载体有效地固定在所述胶面上。或者，可将涂有试剂的载体施于单面胶带之上，然后用粘合剂使胶带的无胶面粘附于支撑物之上或通过物理方法固定。后一方法的优点在于在透明胶带上使用不透明的颗粒状载体例如氧化铝时，可容易通过背衬明亮背景夹住涂布胶带检查胶带上载体的表面覆盖度。完全覆盖的胶带应是不透明的，而涂得差的胶带将显示出半透明区域的斑点。

在载体上涂布醛试剂的方法包括使试剂(典型地以粉状固体形式提供)溶于溶剂，最常用的是去离子蒸馏水。为使不溶性固体化合物溶解可能需要调节溶剂的状态如加热和改变溶液的 pH。以本发明优选试剂 3-甲基-2-苯并噻唑啉酮脞盐酸化物为例，虽然该化合物不溶于中性和碱性溶液，但易溶于 pH<3.5 的酸性溶液。用于本发明的 MBTH 的典型浓度为约 0.5 至 3%(重)。

一种化合物可能在某些 pH 条件下可溶，但可能影响其稳定性。例如，尽管 4-氨基-3-胍基-5-巯基-1,2,4-三唑在高 pH 下易溶而且需要 pH>10 以形成发色团，但该化合物在碱性条件下有逐渐分解的趋势而损失其灵敏度。因而，对于该化合物而言，在准备暴露于 AA 时使该化合物暴露于碱性条件是理想的。

制备适合的溶液之后，通过直接加入载体中使之与载体接触。本发明中使用颗粒状载体时，应加入足量的试剂溶液达到可操作量以致可用刮刀均匀混合。因而，必须调节溶液的浓度达到此条件并确保存在足量的试剂与预计的测试气体中最大量的 AA 反应。

为完成所述涂布过程，进行干燥步骤以除去溶剂。优选的干燥方法是真空干燥，因为与在环境大气压下干燥相比可用更低的温度进行干燥。这使试剂热降解的危险减小，防止来自空气的潜在污染。也可采用风干与加热结合，条件是所述空气未被可与所述试剂反应的羰基化合物(例如醛和酮)污染。也可用清洁的干燥气流如氮气和净化空气保护干燥载体防止所述污染。本发明一优选实施方案中，尽管 3-甲基-2-苯并噻唑啉酮腈盐酸化物(MBTH)与酮和非脂族醛反应时不生成有色产物，但这些污染物如果存在量足够高，将消耗 MBTH，可能妨碍充分显色。另一方面，其它含氮化合物与 MBTH 反应生成蓝色或绿色发色团，也应避免：苯胺、N-烷基苯胺、N,N-二烷基苯胺、二芳基胺、吲哚、吡啶和吩噻嗪。

应使所述颗粒干燥至无明显的块而且所述颗粒易流动。在干燥过程中提供热量有许多方法，包括真空烘箱、水槽、电加热带、加热套、加热部件、红外灯和微波。优选用透明容器如玻璃容器使颗粒干燥，从而可在不破坏真空的情况下目视检查干燥程度。取决于所加试剂溶液的量、载体的筛目尺寸、和所用干燥装置，干燥时间可在几分钟至几小时的范围内改变。为使干燥更有效，干燥过程中可搅拌所述颗粒。

干燥后，将涂有试剂的载体涂在胶条上，从而为与醛蒸气反应提供较大的表面积，有助于优化测试灵敏度和缩短测试时间。可使用双面胶带，胶带的一面涂布试剂载体，而另一面固定在塑料手柄之上以便于操作所述测试条。

所述 AA 测定方法的步骤(3)中，使已与步骤(2)中抽取的 AA 反应的醛指示器进一步与第二试剂溶液反应产生可检测的响应，如在所述测试条上生成有色或荧光产物。使用足量的溶液时，该溶液还可起溶剂的作用使产物溶解形成均匀溶液。

图 2 示出本发明一实施方案说明如何用测试条测试聚合物部分例如 PET 型坯中的 AA。使帽塞 16 气密地封至型坯 12 之上形成 AA 被抽入其中的密封顶空 20(加上 20 以示出型坯顶空的位置)。示出型坯内的指示条 18, 其上粘附有指示器 14, 涂有试剂的颗粒已施于其上。所述指示条与型坯顶空 20 内的 AA 反应后, 从型坯中取出, 浸入氧化剂氯化铁溶液中, 生成易溶于水的发色团而形成有色溶液。可使用的其它氧化剂是铁氰化钾、四乙酸铅、和高碘酸。在室温($\approx 22^{\circ}\text{C}$)下, 所述测试条浸入氯化铁溶液时在少于 15 分钟内产生可目视辨别的颜色响应。但在不搅拌的情况下, 溶液的颜色强度不断随时间变深, 30 分钟后接近饱和程度。用振荡器、混合器、转子、磁力搅拌器或在水/超声浴中加热可缩短达到最终显色所用时间。

该方法的步骤(4)中, 目视检测或用辐射测量装置如比色计、分光光度计、荧光计、和辐射计数器等仪器评估所产生的响应。对于可目视检测的颜色响应而言, 可使结果与标准溶液或与要求的单位(例如浓度、重量、等价单位等)关联的图表对比确定检测醛的量。类似地, 用电子仪器评估结果时, 也可使用校准图表。所述测量方法可进一步大致分成两类: (1) 包含溶解醛试剂的溶液的透射测定法和(2)直接测量指示器上产生响应的反射系数。透射测定法因测量自液体试样总深度发射的辐射, 趋于提供较大的辐射信号。此外, 通过增加测量过程中小瓶/比色杯的路径长度, 可提高测试灵敏度。相反, 反射系数法仅测量自测试条表面发射的辐射, 在测试气体中醛浓度高的情况下或要求定性或半定量结果时可能限制其应用。

本发明一实施方案中, 用氯化铁作为用于形成发色团产物的优选氧化剂。在去离子或蒸馏水中的氯化铁溶液一般有约 0.5 至 3%(重)的浓度。新制备的氯化铁溶液是黄色的。但在储存过程中, 溶液在老化时逐渐变得带有更多棕色。尽管此颜色变化不影响其在氧化反应中的有效性, 但必须使氯化铁溶液的颜色稳定以便在氧化反应时显示出一致的色调。这在要使反应溶液与已印好的颜色关联图表对比的半定量测试中尤为重要。为使氯化铁溶液的颜色稳定, 可向溶液中加入适量

的无机酸(例如盐酸)。取决于所加酸量,氯化铁溶液将稳定至所要黄色调。可利用此特征以致所述氧化反应生成发色团时,所得蓝绿色溶液在不同醛含量下提供最理想的目视色度对比。

本发明 AA 检测系统可以各种形式的成套测试工具形式提供。试验表明储存环境的湿度和光线影响用 MBTH 制成的指示条的保存期限。因而,为获得最佳保存期限,可将指示条独立地包装在层状铝箔或其它不透明的高防水性聚合物膜或容器中。或者,可将测试条成批包装在高度防潮的玻璃瓶或防光铝罐中。为减少未用过的测试条接触来自空气的湿气,希望在包装中加入袋或其它形式的干燥剂以除去包装、打开和重新关闭过程中进入包装内的湿气。成套工具的另一组件是用于与醛反应试剂反应产生可检测响应的预先测量过的试剂溶液。该试剂溶液可密封在一次性小瓶、比色杯、和管等中。它们优选是透明的从而可直接用分光光度计测量瓶内的有色溶液或与图表对比而不需将该溶液转移至第二容器中。这还有助于减小因溶液的不精确转移所带来的任何误差。

所述成套测试工具的另一组件是密封装置。所述密封装置可以是在型坯或瓶上用于形成气密空间的封闭物。或者,所述密封装置也可以是用以容纳所述型坯或瓶的气密容器。

相信通过以上描述本领域技术人员可不费力地充分再现和利用本发明。因此,以下优选实施方案是说明性的而决不是要限制本文所描述和要求保护的发明的范围。

实施例 1

该实施例描述如何用氧化铝作载体制备 AA 指示器。一水合 3-甲基-2-苯并噻唑啉酮脒盐酸化物(MBTH)和六水合氯化铁购自 Aldrich Chemical Corporation(Milwaukee, WI),在不进一步提纯的情况下使用。氧化铝颗粒来自 Fisher Scientific Ltd.(Nepean, ON),筛目尺寸为 80-200。

在干净的玻璃瓶中精确称取 0.05g MBTH-HCl 试样,然后加入 6ml 去离子蒸馏水。搅拌直至 MBTH-HCl 完全溶解形成 0.83%(w/v)溶液。

在另一圆底 1.5cm i.d. 50ml 玻璃管中精确称取 3.5g 氧化铝颗粒试样。该玻璃管有螺纹修整以使装配至与真空泵相连的管道之上的封闭物可拧于其上以提供真空环境。向所述氧化铝中加入 3ml MBTH 溶液，用搅拌器彻底混合以确保所有氧化铝颗粒都被 MBTH 溶液润湿。然后给该玻璃管加盖，缓慢地打开真空管线上的阀门小心地抽空顶空空气以防止过度沸腾。然后将所述玻璃管在加热部件中于 40℃ 加热 1 小时以除去水。不时地搅动和轻拍管的内容物以确保所述内容物不结块。加热结束时，所述氧化铝应是非粘性的，没有可见的块。为制备所述指示条，切割 30cm 长 9mm 宽的胶带(3M, St Paul, MN)，放在干净的纸上，胶面朝上。使所述涂有 MBTH 的氧化铝粗略地散布在胶面之上，然后用刮刀细致地展开。为确保所述涂布氧化铝适当地固定于胶层之上而且所述氧化铝覆盖胶带的全部表面，将所述胶带翻转，沿着胶带轻度施压使胶带贴住一薄层散布在纸上的涂有 MBTH 的氧化铝。抖落多余的氧化铝颗粒。为检查胶带的表面覆盖度，背衬发光背景举起胶带；涂得好的胶带应是不透明的而且外观均匀，而涂得差的胶带将显示出半透明斑点。可通过施加更多的涂布氧化铝进一步修饰所述半透明区域。将涂布胶带切成 6mm × 10mm 的条，使用前储存在装有干燥剂(Drierite, W.A. Hammond Drierite Co. Ltd., Xenia, OH)的气密遮光玻璃瓶内。

实施例 2

通过在 22ml 密封玻璃瓶中暴露于 AA 测试实施例 1 中制备的测试条的灵敏度，所述瓶内注入已知量的 AA: 0.4 至 1.5□L 浓度为 985mg/L 的 AA 样品(相当于共注入 0.4 至 1.5□g AA)。将瓶内的测试条在 90℃ 加热 1 小时，然后从瓶中取出，浸入装在聚苯乙烯比色杯(Fisher Scientific Ltd., Nepean, ON; 半微型，10mm 路径长度)内的新制备的 1.6ml 六水合氯化铁的 0.63%(w/v)溶液中。在室温(23℃)下反应 30 分钟后，用分光光度计(Model USB2000; Ocean Optics, Inc., Dunedin, FL)测量所得溶液的吸光度值。如图 3 中所示，在测试的 AA 范围内，所述指示条在 600nm 波长下产生线性吸光度响应。目视该溶液在低

AA 的浅绿蓝色至与大量 AA 反应的测试条的深绿蓝色的范围内。

实施例 3

该实施例表明如何用无机酸使氯化铁溶液的最终颜色变成所要色调。

使 0.25g 六水合氯化铁溶于 40ml 去离子蒸馏水形成 23mM 氯化铁溶液。加入 92.5 μ L 的 37.5% 盐酸。加酸之前，该氯化铁溶液是黄色的。加酸时，溶液变成浅黄色，长期储存保持稳定。相反，未用该酸酸化的氯化铁溶液逐渐变成带棕色的溶液。

采用与实施例 2 中相同的方法用如此制备的氯化铁溶液及如实施例 1 中所述制备的测试条进行测试。氧化反应后氯化铁溶液的颜色示于表 2 中：

表 2：老化和盐酸对最终溶液颜色的影响

氯化铁溶液, 0.8ml	反应的 AA, μ g	反应后溶液的颜色
新制备的 无酸	0.28	浅绿蓝色
	0.56	绿蓝色
	0.84	深绿蓝色
新制备的 有盐酸	0.28	浅蓝色
	0.56	蓝色
	0.84	深蓝色
5 天的旧溶液 无酸	0.28	浅暗绿色
	0.56	暗绿色
	0.84	深暗绿色
5 天的旧溶液 有盐酸	0.28	浅蓝色
	0.56	蓝色
	0.84	深蓝色

从表 2 可见，通过在氯化铁溶液中加入盐酸，反应后的溶液可显示出深浅不同的颜色。此外，在有所加酸的情况下，使氯化铁溶液稳定在浅黄色，从而所得反应后的溶液显示出色调一致的蓝色，与老化时间无关。可用此方法稳定氯化铁溶液的颜色从而测试结束时获得色调

一致的颜色用于与颜色关联图表对比，尤其用于半定量测试。

实施例 4

该实施例描述基于本发明开发的 AA 指示器检测 PET 型坯中 AA 的方法。在生产装配中，典型地在预定的时间间隔抽取型坯试样以确保 AA 含量在技术规范以内。为说明如何用本发明检测型坯中的 AA 含量，用不同的注塑循环时间制备型坯得到五个不同 AA 含量的型坯。

用干净的氮气流吹扫所述型坯以避免来自注塑生产环境内空气的 AA 可能污染。将如实施例 1 中所述生产的指示条放在各型坯内，如图 2 中所示加盖而在型坯内形成密封的顶空。参见图 4，将加盖的型坯直立着放在配有孔的不锈钢盖 22 上，使型坯的颈部支撑凸缘 24 置盖上。使型坯浸没在装有平衡在 90℃ 的热水 28 的恒温水槽 26 中，水位 30 刚好低于颈部支撑凸缘区域以避免使封闭物变形。所述型坯这样布置以致有足够的间隔使加热流体可自由地通过槽循环实现所有型坯的均匀加热。将型坯在水槽内加热 1 小时使 AA 扩散至顶空内。加热后，将型坯从水槽中取出，取出在加热过程中已与型坯顶空内的 AA 反应的各测试条，浸入装在一次性聚苯乙烯比色杯内的 0.8ml 新制备的 0.63%(w/v)氯化铁溶液中。还在所述氯化铁溶液中加入第二个未反应的测试条以确保有过量的 MBTH 可用于反应。在不时的旋转下使测试条与氯化铁溶液反应 30 分钟。在 600nm 波长下用分光光度计测定所得溶液的吸光度值。在相同条件下在已注入已知量的 AA 样品的空玻璃管中测试这些指示条进行分光光度计的校准。

为使结果与常规 GPAA 值关联，按 GPAA 测试方法测试在与上述型坯模塑循环相同条件下生产的第二组型坯。先使型坯在液氮中冷却，在研磨机中磨成粉。通过 1mm 尺寸的筛筛分所述粉，然后精确地称量 (0.25g) 加入 22ml 气密顶空瓶内。将该瓶加盖，在与气相色谱仪 (6850 Series GC System, Agilent Technologies, Inc., Wilmington, DE) 相联的自动取样器 (HP7694 Headspace Sampler, Agilent Technologies, Inc., Wilmington, DE) 中加热至 145℃ 达 60 分钟。所述加热过程之后，抽取已扩散至瓶顶空的 AA 试样，通过 GC 分析。向所述顶空瓶中注入已

知量的 AA 样品，在与所述研磨试样相同的条件下测试该瓶进行 GC 响应的校准。

如图 5 中所示，两测试之间存在很强的线性相关，测定系数 >0.98 。这表明所述指示条与上述型坯顶空法一起使用可在不进行 GPAA 程序的情况下精确地预测 GPAA 值。一旦确定所述相关关系(类似于图 5)，则可在生产过程中用所述指示器监测型坯中 AA 含量。例如，如果测得 $2.5\mu\text{g}$ AA 与指示器反应，则基于图 5 中的相关图，如果用研磨料坯法测试所述型坯将含有 13ppm AA。值得注意的是与研磨料坯法不同，通过该指示器法(图 5 中所示关系)检测的 AA 量与型坯的尺寸和形状有关。通过将结果归一化至型坯的单位内表面积，能得出可用于关联不同尺寸型坯的 AA 数据的通用相关关系。

应理解本发明不限于本文中描述的说明本发明最佳实施方式的实例。根据以上描述，本领域技术人员可很容易弄清本发明的必要特征，在不背离权利要求书所定义的精神和范围的情况下对发明做各种改变和修改使之适应不同的应用和条件。

图1

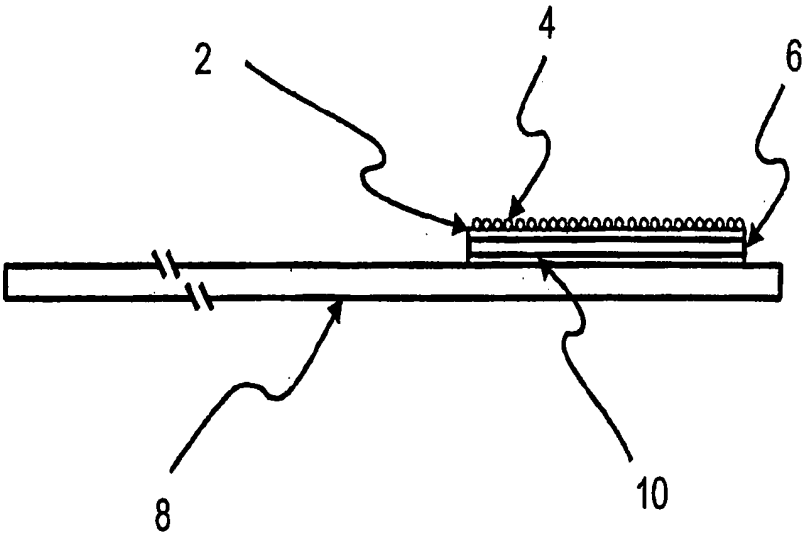


图 2

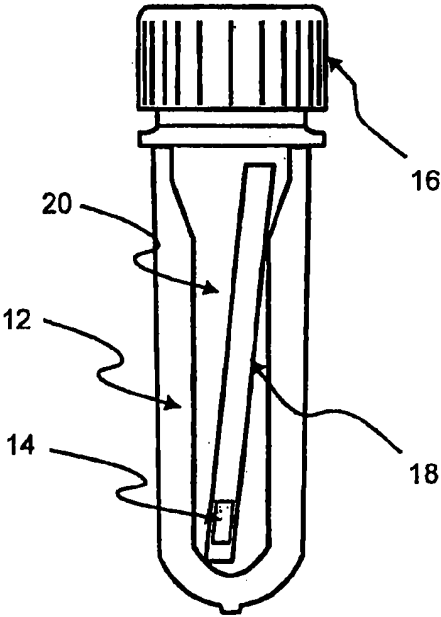


图 3

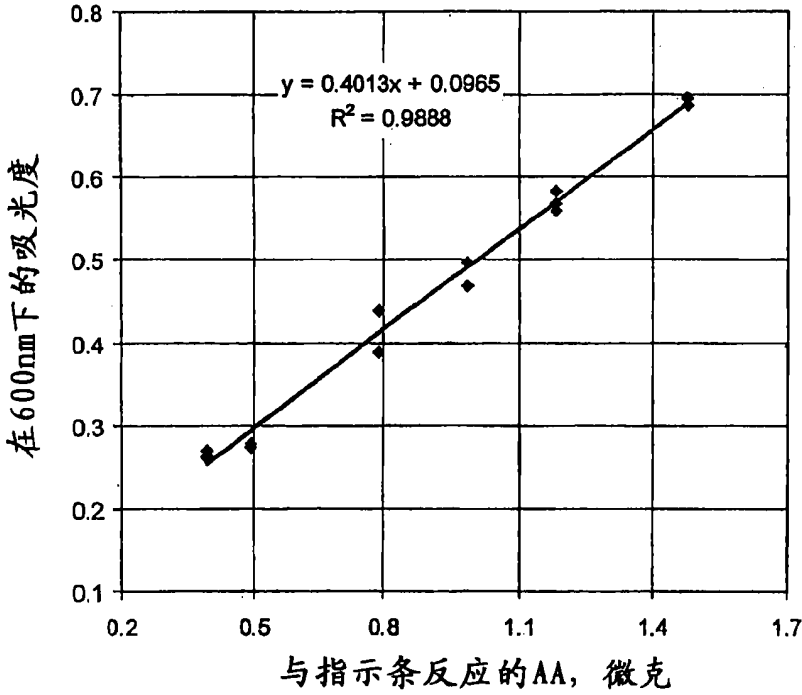


图 4

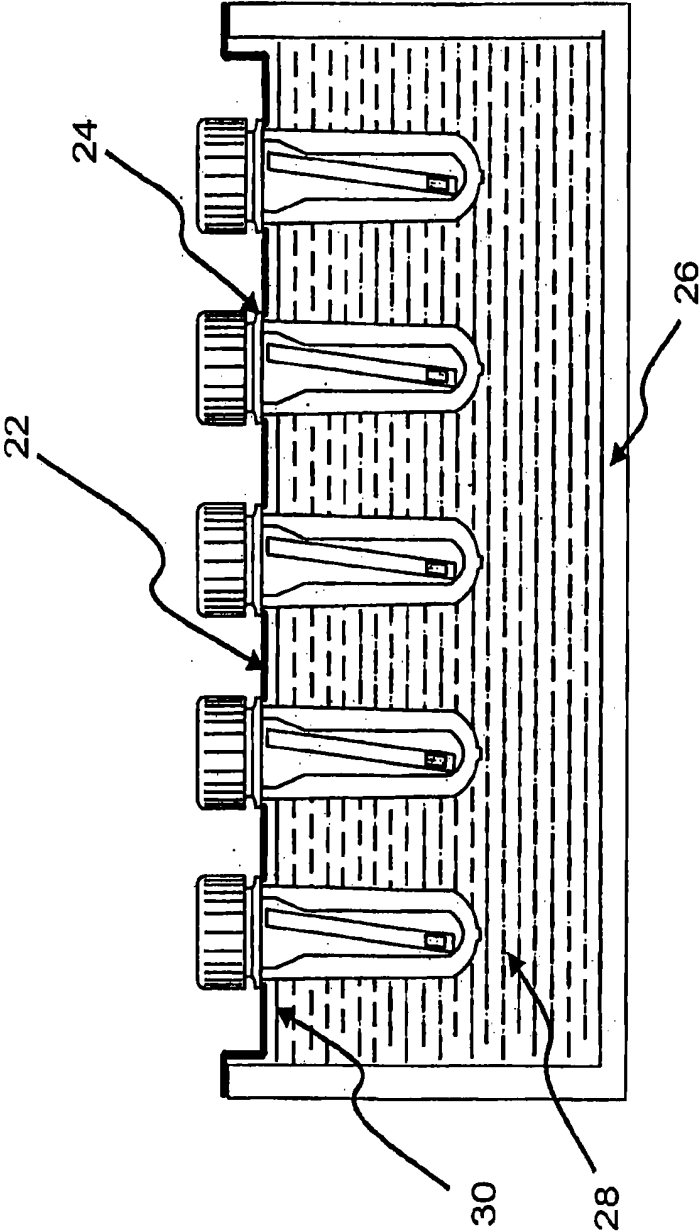


图5

