

#### 4, 4'-二氨基 3, 3'-二氯二苯甲烷(MOCA)含量的测试

##### H. 1 概述

本附录规定了用气相色谱-质谱法和高效液相色谱法测定合成材料面层中 MOCA 含量的方法, 其中气相色谱-质谱法为仲裁法。

##### H. 2 方法一: 气相色谱-质谱法(仲裁法)

###### H. 2. 1 原理

用适当的溶剂萃取试样, 萃取液经过滤后加入 葱-d10 作为内标物, 取适量样液用气相色谱-质谱联用仪进行分析, 用内标法计算试样溶液中 MOCA 的含量。

本方法详细给出了内标法定量的测试步骤, 实验室也可以经方法确认后采用外标法进行定量分析。

###### H. 2. 2 材料和试剂

###### H. 2. 2. 1 萃取溶剂

丙酮或其他合适的溶剂, 分析纯。

###### H. 2. 2. 2 内标溶液

用萃取溶剂(H. 2. 2. 1)将 葱-d10(CAS 编号: 1719-06-8)配制成浓度约为 50mg/L 的内标溶液。

###### H. 2. 2. 3 MOCA(CAS 编号: 101-14-4)标准样品

纯度 $\geq 99\%$ 或已知纯度。

###### H. 2. 2. 4 标准工作溶液

用萃取溶剂(H. 2. 2. 1)将 MOCA(H. 2. 2. 3)配制成 5mg/L、10mg/L、25mg/L、50mg/L 的标准工作溶液。

注: 标准工作溶液现配现用, 根据需要可配制成其他合适的浓度。

###### H. 2. 2. 5 混合标准溶液

移取 1mL 标准溶液(H. 2. 2. 4), 加入 100  $\mu$ L 内标物溶液(H. 2. 2. 2), 配制成混合标准溶液。

###### H. 2. 3 仪器设备

###### H. 2. 3. 1 气相色谱-质谱联用仪。

###### H. 2. 3. 2 超声波发生器。

###### H. 2. 3. 3 电子天平: 精确度 0. 1mg。

###### H. 2. 4 分析步骤

###### H. 2. 4. 1 样品制备

称取 0. 5g 样品, 精确至 0. 1mg, 放入螺口刻度试管(带密封盖), 加入 10mL 萃取溶剂(H. 2. 2. 1)并密封试管, 置于超声波发生器(H. 2. 3. 2)中, 超声萃取 60min。萃取完成后, 取出刻度试管冷却至室温并混合均匀。此试样溶液可依据其实际情况直接进样, 或者用萃取溶剂(H. 2. 2. 1)稀释后进行分析。

移取 1mL 上述待测液至色谱配样瓶中, 加入 100  $\mu$ L 内标溶液(H. 2. 2. 2)混匀后进行气相色谱-质谱分析。

注 1: 高浓度样品可进行两次萃取测试。

注 2: 如果试样溶液中有颗粒物质, 取一部分试液经 0. 45  $\mu$ m 有机系微孔滤膜过滤后用于检测分析。

###### H. 2. 4. 2 内标标准曲线的绘制

对混合标准溶液(H. 2. 2. 5)进行气相色谱-质谱分析, 以待测物的质量浓度为横坐标、MOCA 和对应内标物峰面积的比值为纵坐标作图, 可得一条通过原点的直线, 即内标标准曲线。

#### H. 2. 4. 3 气相色谱-质谱分析条件

由于测试结果取决于所使用的仪器，因此不可能给出仪器分析的普适参数，可参考的仪器条件如下：

- a) 色谱柱(基本柱)：聚二甲基硅氧烷毛细管柱，30m×0.32mm×1.0 μm；
- b) 进样口温度：250℃；
- c) 柱温：程序升温，35℃保持4min，然后以8℃/min升至300℃保持10min；
- d) 质谱接口温度：270℃；
- e) 离子源温度：230℃；
- f) 质量扫描范围：35amu~350amu；
- g) 进样方式：不分流进样；
- h) 载气：氦气(纯度≥99.999%)，流量为1.0mL/min；
- i) 进样量：1.0 μL；
- j) 离子化方式：EI；
- k) 离子化电压：70eV；
- l) 溶剂延迟：3.0min。

#### H. 2. 4. 4 定性定量分析

分别取1 μL标准工作溶液(H. 2. 2. 4)与试样溶液按H. 2. 4. 3条件进行气相色谱-质谱分析。通过比较试样与标样的保留时间及特征离子进行定性。必要时，选用另外一种或多种方法对异构体进行确认。

移取1mL稀释后的试样溶液，加入100 μL内标溶液(H. 2. 2. 2)混匀后待测。然后分别取1 μL混合标准溶液(H. 2. 2. 5)与待测溶液按H. 2. 4. 3条件进行气相色谱-质谱分析，选用选择离子方式进行定量。

定量分析可参考表H. 1中的定量离子。

序号	化合物名称	CAS 编号	化学分子式	特征离子碎片/amu	
				定性参考离子	定量选择离子
1	MOCA	101-14-4	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	266,98	231
2	萘-d <sub>10</sub>	1719-06-8	C <sub>10</sub> D <sub>10</sub>	189,94	188

表 H. 1 MOCA 与内标物的定性参考离子和定量选择离子

#### H. 2. 4. 5 空白试验

除不加试样外，均按照上述分析步骤进行。

#### H. 2. 5 结果计算

按式(H. 1)计算待测液中 MOCA 的浓度：

式中：

c——待测液中 MOCA 的浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

A——待测液中 MOCA 的峰面积；

L——MOCA 内标标准曲线的斜率；

A<sub>s</sub>——待测液中 MOCA 内标物的峰面积。

按式(H. 2)计算试样中 MOCA 的含量：

式中：

ω——试样中 MOCA 的含量，单位为克每千克(g/kg)；

c——待测液中 MOCA 的浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

$c_0$ ——空白试样中 MOCA 的浓度, 单位为毫克每升(mg/L);

$V$ ——待测液的体积, 单位为毫升(ml);

$f$ ——待测液的稀释因子;

$m$ ——试样的质量, 单位为克(g)。

注: 待测液中 MOCA 的含量也可用外标法计算。

## H. 2. 6 检出限

本方法 MOCA 的参考检出含量为 0. 01g/kg。

## H. 2. 7 精密度

同一实验室相同条件下, 在短时间内对同一被测对象, 两次独立测定结果的绝对差值不应大于其算术平均值的 15%。

## H. 3 方法二: 高效液相色谱法

### H. 3. 1 原理

用适当溶剂萃取试样, 经超声水浴萃取后静置冷却至室温, 取适量试样溶液过微孔滤膜, 用高效液相色谱仪进行分析, 外标法计算试样溶液中 MOCA 的含量。

### H. 3. 2 材料和试剂

#### H. 3. 2. 1 甲醇

色谱纯。

#### H. 3. 2. 2 水

GB/T 6682-2008 推荐的二级水。

#### H. 3. 2. 3 萃取溶剂

丙酮或其他合适的溶剂, 色谱纯。

#### H. 3. 2. 4 MOCA(CAS 编号: 101-14-4)标准样品

纯度 $\geq 99\%$ 或已知纯度。

#### H. 3. 2. 5 MOCA 储备液

准确称取 MOCA 标准物质(H. 3. 2. 4)50mg(精确到 0. 1mg)于 100mL 容量瓶中, 用甲醇(H. 3. 2. 1)溶解并稀释到刻度, 摇匀, 即得到浓度为 500  $\mu\text{g/mL}$  MOCA 标准储备液。

#### H. 3. 2. 6 MOCA 系列标准工作溶液

准确量取适当体积的 MOCA 储备液(H. 3. 2. 5)于 10mL 容量瓶中, 用萃取溶剂(H. 3. 2. 3)稀释并定容至刻度, 得到浓度为 1  $\mu\text{g/mL}$ 、2  $\mu\text{g/mL}$ 、5  $\mu\text{g/mL}$ 、10  $\mu\text{g/mL}$ 、20  $\mu\text{g/mL}$  和 50  $\mu\text{g/mL}$  MOCA 系列标准溶液。

#### H. 3. 2. 7 有机相微孔滤膜

孔径 0. 22  $\mu\text{m}$ 。

### H. 3. 3 仪器与设备

#### H. 3. 3. 1 高效液相色谱仪, 配有 UV-Vis 检测器。

#### H. 3. 3. 2 超声波发生器。

#### H. 3. 3. 3 电子天平, 精确度 0. 1 mg。

#### H. 3. 3. 4 高速离心机, 转速不小于 10000r/min。

### H. 3. 4 分析步骤

#### H. 3. 4. 1 样品制备

称取约 0. 5g 样品, 精确至 0. 1mg, 置于 50mL 带密封盖的玻璃瓶中, 准确加入 10. 0mL 甲醇+丙酮(1+1, 体积比)混合溶液, 超声萃取 60min, 得到试样溶液, 将试样溶液静置冷却至室温, 如有必要可将试样溶液以 10000r/min 的转速离心 10min, 取离心后的上层清液过 0. 22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜(H. 3. 2. 7)后, 滤液作为待测液。

此试样溶液可依据其实际情况直接进样, 或者用萃取溶剂(H. 3. 2. 3)稀释后进行分析。

#### H. 3. 4. 2 高效液相色谱条件

由于测试结果取决于所使用的仪器，因此不可能给出仪器分析的普适参数，可参考的仪器条件如下：

- a) 色谱柱：C18 反相柱[250mm×4. 6mm(i. d. )×5 μ m]或相当者；
- b) 流动相：甲醇+水溶液=70+30(体积比)；
- c) 流速：1. 0mL/min；
- d) 柱温：30℃；
- e) 进样体积：20 μ L；
- f) 检测波长：254nm。

#### H. 3. 4. 3 定性定量分析

参照测试条件，待仪器稳定后，对制备的样品溶液进行测定，本方法采用色谱峰的保留时间和光谱图进行定性分析。如果检出的色谱峰的保留时间与光谱图和标准品一致，则可判断样品中有 MOCA 内存在。

采用外标法进行定量分析，根据 H. 3. 2. 6 配制的 MOCA 系列标准工作溶液，将该系列标准工作溶液和待测液在相同条件下进样分析。以标准溶液的浓度为横坐标、MOCA 峰面积为纵坐标做图，得到标准曲线回归方程。将样品中检测出的 MOCA 的峰面积代入标准曲线，即可得样品溶液中 MOCA 的质量浓度，将其代入式(H. 3)即可计算出样品中 MOCA 的含量。

#### H. 3. 4. 4 空白试验

除不加试样外，均按上述分析步骤进行。

#### H. 3. 5 结果计算

按式(H. 3)计算样品中 MOCA 的含量：

$$c = \frac{1}{L} \times \frac{A}{A_s} \dots\dots\dots (H.1)$$

式中：

- ω——试样中 MOCA 的含量，单位为克每千克(g/kg)；
- c——待测液中 MOCA 的浓度，单位为毫克每升(mg/L)；
- c<sub>0</sub>——空白试样中 MOCA 的浓度，单位为毫克每升(mg/L)；
- V——待测液的体积，单位为毫升(mL)；
- f——待测液的稀释因子；
- m——试样的质量，单位为克(g)。

#### H. 3. 6 检出限

本方法 MOCA 的参考检出限为 0. 001g/kg。

#### H. 3. 7 精密度

同一实验室相同条件下，在短时间内对同一被测对象，两次独立测定结果的绝对差值不应大于其算术平均值的 15%。

$$w = \frac{(c - c_0) \times V \times f}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots (H.2)$$