

DB37

山 东 省 地 方 标 准

DB37/T 2904—2017

运动场地合成材料面层 原材料使用规范

Synthetic surface layer of sports ground—Specification for the use of raw materials

2017-02-21 发布

2017-03-21 实施

山东省质量技术监督局 发 布

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由山东省产品质量检验研究院提出。

本标准由山东省质量技术监督局归口。

本标准由山东省产品质量检验研究院组织起草。

本标准起草单位：山东一诺威聚氨酯股份有限公司、山东东海集团有限公司、青岛和谐塑胶有限公司、青岛科兴教育装备有限公司、青岛海晶塑胶铺装有限公司（排名不分先后）。

本标准参与起草单位：淄博世纪联合新型建筑材料有限公司、济南固丰建材科技有限公司、青岛金路通塑胶铺装有限公司、烟台阳光塑胶有限公司、山东泰山体育工程有限公司、青岛永昌塑业有限公司、山东鲁友体育产业股份有限公司、山东日新体育设施有限公司、山东奥森体育产业有限公司、山东金森林体育产业有限公司、青岛瑞森环保科技有限公司、青岛永康体育设施有限公司、青岛绿苑塑胶铺装工程有限公司、青岛神鹿塑胶铺装有限公司（排名不分先后）。

本标准主要起草人：李健（主编）、潘朝阳、胡中军、卞志勇、王茂旗、赵秀珍、路玲、丁维铎、徐冰、徐学进、周洋、张清峰、曹子玉、沈琪、李宁、汤振宇、赵凤华、肖守亚、王仕建、王永杰、李世荣。

运动场地合成材料面层 原材料使用规范

1 范围

本标准规定了运动场地合成材料面层原材料的术语和定义、分类、合成材料面层原材料及半成品使用物质清单、合成材料面层原材料及半成品使用物质要求、检验方法、检验规则、包装、标志、运输、储存。

本标准适用于学校、竞赛、大众健身等运动场地用合成材料面层铺设前进场的原材料及半成品。

本标准适用于以聚氨酯、聚脲、聚丙烯酸酯、弹性颗粒为主料的运动场地合成材料面层。

注：除另有规定外，运动场地合成材料面层原材料的使用应符合本标准规定。

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，仅所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 18583 室内装饰装修材料 胶粘剂中有害物质限量

GBZ/T 160.67 工作场所空气有毒物质测定异氰酸酯类化合物

GB/T 14833 合成材料跑道面层

GB/T 14837.1 橡胶和橡胶制品 热重分析法测定硫化胶和未硫化胶的成分 第1部分：丁二烯橡胶、乙烯-丙烯二元和三元共聚物、异丁烯-异戊二烯橡胶、异戊二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶

GB/T 29608 橡胶制品 邻苯二甲酸酯类的测定

GB/T 29614 硫化橡胶中多环芳烃含量的测定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

合成材料面层 synthetic surface layer

经一定的施工工艺将高分子合成材料铺装于运动场地基础之上而成的弹性表面。

3.2

聚丙烯酸酯胶体主料 polyacrylate colloidal materials

构成丙烯酸酯现浇型面层的主要原料。

3.3

聚氨酯胶体主料 polyurethane colloidal materials

构成聚氨酯现浇型面层的主要原料，分为单组分、双组分和多组分。

3.4

模拟试样 simulated sample

在施工前用已经确定的原材料按施工工艺制作的用于合成材料面层物理化学性能预评价的样品。

4 分类

- 4.1 运动场地合成材料面层按铺装方式分为现浇型和预制型。
 4.2 现浇型面层按结构型式分为渗水型和非渗水型。
 4.3 预制型面层按物质形状分为卷材和块材。

5 合成材料面层原材料及半成品使用物质清单

- 5.1 铺设中小学及幼儿园运动场地合成材料面层时不允许添加稀释剂，应使用表 1 中给出的物质。
 5.2 铺设其他运动场地合成材料面层时，应使用表 2 中给出的物质。

表1 中小学及幼儿园运动场地合成材料面层原材料及半成品使用物质清单

进场原材料及半成品	分类		说明或缩写词
弹性颗粒	橡胶颗粒	天然橡胶	NR
		三元乙丙橡胶	EPDM
		聚氨酯橡胶	UR
聚氨酯胶体主料	聚醚多元醇类预混料、异氰酸酯类预聚体、水性聚氨酯		—
胶粘剂	水基型胶粘剂、本体型胶粘剂		—
助剂类	催化剂、面漆		适量添加，成品应符合要求。

表2 其他运动场地合成材料面层原材料及半成品使用物质清单

进场原材料及半成品	分类		说明或缩写词
弹性颗粒	橡胶颗粒	天然橡胶	NR
		丁苯橡胶	SBR
		丁腈橡胶	NBR
		顺丁橡胶	BR
		丁基橡胶	IIR
		异戊橡胶	IR
		硅胶	SI
		三元乙丙橡胶	EPDM
		聚氨酯橡胶	UR
	热塑性弹性体	—	TPE
聚氨酯胶体主料	聚醚多元醇类预混料、异氰酸酯类预聚体、水性聚氨酯		—
聚丙烯酸酯胶体主料	—		—
聚脲胶体主料	—		—
胶粘剂	溶剂型胶粘剂、水基型胶粘剂、本体型胶粘剂		—
助剂类	催化剂、稀释剂、面漆		适量添加，成品应符合要求。

6 合成材料面层原材料及半成品使用物质要求

面层应使用对人身和环境安全的材料，原材料及半成品应符合表3及表4的要求。

表3 橡胶颗粒中总橡胶烃含量的限量要求

分类		总橡胶烃含量，%
橡胶颗粒	天然橡胶	≥40
	丁苯橡胶	
	丁腈橡胶	
	顺丁橡胶	
	丁基橡胶	
	异戊橡胶	
	硅胶	
	三元乙丙橡胶	≥15
	聚氨酯橡胶	

表4 原材料及半成品中有害物质限量要求

项目	要求				
	聚氨酯胶体主料 ^{a, b}	聚丙烯酸酯胶体主料	胶粘剂	预制卷材或块材，模拟试样	弹性颗粒
挥发性有机化合物（VOC）释放量/（mg/kg）	—	—	—	≤50.0	—
总挥发性有机物含量/（g/L）	≤50	≤50	≤50	—	—
游离甲醛/（g/kg）	≤0.50	≤0.50	≤0.50	—	—
苯/（g/kg）	≤0.05	≤0.05	≤0.05	不得检出	≤0.05
甲苯和二甲苯总和/（g/kg）	≤0.05	≤0.05	≤0.05	≤0.05	≤0.05
游离甲苯二异氰酸酯/（g/kg）	≤10.0	—	≤10.0	不得检出	≤0.2
游离甲醛/（g/kg）	≤0.50	≤0.50	≤0.50	—	—
多环芳烃（18种总和）°/（mg/kg）	—	—	—	≤50	≤200，用于非渗水型面层
					≤50，用于渗水型面层
苯并[a]芘/（mg/kg）	—	—	—	≤1.0	≤1.0
短链氯化石蜡（C10-C13）/%	≤0.15	—	—	≤0.15	≤0.15
邻苯二甲酸酯类（DBP、BBP、DEHP、DNOP、DINP、DIDP）/%	≤0.20	—	—	≤0.20	≤0.20
3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷（MOCA）/%	—	—	—	≤0.10	≤0.10
重金属/（mg/kg）	可溶性铅	≤50			
	可溶性镉	≤10			
	可溶性铬	≤10			
	可溶性汞	≤2			

- ^a 如产品规定了稀释比例或产品由单、双组分或多组分组成时，应分别测定稀释剂和各组分中的含量，再按产品规定的配比计算混合后的总量，如稀释剂的使用量为某一范围时，应按照推荐的最大稀释量进行计算。
- ^b 聚氨酯类面漆、聚脲胶体主料按照聚氨酯胶体主料的指标控制有害物质含量。
- ^c 18 种多环芳烃包括：苯并[a]芘、苯并[e]芘、苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[j]荧蒽、苯并[k]荧蒽、屈、二苯并(a,h)蒽、苯并[g,h,i]花、茚并(1,2,3-c,d)芘、苊、苊烯、蒽、菲、芘、芴、荧蒽、蔡。

7 检验方法

- 7.1 总橡胶烃含量应按 GB/T 14837.1 中规定的相关方法进行。
- 7.2 挥发性有机化合物（VOC）释放量按附录 A 规定的方法任选一种进行。
- 7.3 总挥发性有机物含量、游离甲醛应按 GB 18583 中规定的相关方法进行。
- 7.4 苯、甲苯和二甲苯总和、游离甲苯二异氰酸酯按 GB 18583 中规定的相关方法进行，固体材料前处理方法见附录 B，苯低于 0.02 g/kg 视为未检出，游离甲苯二异氰酸酯低于 0.1 g/kg 视为未检出。
- 7.5 多环芳烃和苯并[a]芘按 GB/T 29614 中规定的相关方法进行。
- 7.6 短链氯化石蜡按附录 C 规定的方法进行。
- 7.7 邻苯二甲酸酯类按 GB/T 29608 中规定的相关方法进行。
- 7.8 3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷（MOCA）按附录 D 规定的方法进行。
- 7.9 可溶性铅、镉、铬、汞按 GB/T 14833 中规定的相关方法进行。

8 检验规则

8.1 组批

每一种进场原材料或半成品，相同厂家、相同型号为一批。

8.2 验收

施工单位应对进场原材料进行验收，验收内容应包括（不限于）产品合格证、说明书和第三方检验报告等质量证明文件，其中原材料的检验报告中应包含第6章中规定的全部参数。

8.3 取样

见证取样，每种进场材料随机抽取A、B两组样品，A组为检样，B组为备样，每组取样量应不少于200 g。

8.4 判定规则

所检项目均合格时，则判该样品合格；若有任一项不合格，则判该样品不合格。

9 包装、标志、运输、储存

9.1 包装

包装材料必须清洁、无毒、无异味且不与内装物发生化学反应，包装应密封并具有抗压、防尘、防潮功能，保证产品在运输、储存过程中不受外来物污染。

9.2 标志

产品外包装应有鲜明的标签，并注明以下内容：

产品名称、规格、生产厂名、厂址、批号、生产日期、产品储存条件、保质期、检验合格标记及执行标准等。

9.3 运输与储存

在运输中应轻装轻卸，避免剧烈震动、挤压和日晒雨淋。存放环境应满足相应原材料或半成品的储存要求，如清洁、避光、防潮等。不得与其他物品混运、混放。

附 录 A
(规范性附录)
挥发性有机化合物 (VOC) 释放量的测定

第一法 顶空-气相色谱法

A.1 原理

在一定的温度条件下,样品中的挥发性有机物在样品瓶中挥发,最终达到平衡,挥发性有机物通过气相色谱分离后,氢火焰离子化检测器(FID)进行检测,外标法定量。

A.2 材料和试剂

除非另有说明,分析时均使用色谱纯试剂及标准品。

A.2.1 试剂

N,N-二甲基甲酰胺(DMF)

A.2.2 标准品

- A.2.2.1 二氯甲烷。
- A.2.2.2 丙酮。
- A.2.2.3 丁酮。
- A.2.2.4 乙酸乙酯。
- A.2.2.5 乙酸丁酯。
- A.2.2.6 苯。
- A.2.2.7 甲苯。
- A.2.2.8 邻二甲苯。
- A.2.2.9 间二甲苯。
- A.2.2.10 对二甲苯。
- A.2.2.11 丙烯腈。
- A.2.2.12 乙苯。
- A.2.2.13 苯乙烯。
- A.2.2.14 正十一烷。

A.2.3 配制标准溶液

A.2.3.1 精确称取上述各种标准品(如有需要,目标物可根据实际生产工艺调整。),用N,N-二甲基甲酰胺配制成各组分浓度为10000 mg/L的标准溶液,保存在4℃冰箱中。

A.2.3.2 用微升注射器分别取A.2.3.1中标准溶液1 μL、2 μL、3 μL、4 μL、5 μL于顶空瓶中后尽快密封,换算成各标准溶液的质量。

A.3 仪器和设备

A.3.1 气相色谱仪：配置自动顶空进样器和氢火焰离子化检测器，具有毛细管分流/不分流进样口，可程序升温。

A.3.2 顶空进样器：带顶空瓶、密封垫、瓶盖。

A.3.3 微量注射器：10 μL 。

A.3.4 分析天平：感量为0.1 mg。

A.4 分析步骤

A.4.1 试样制备

取5 g典型样品，将试样剪碎至单个颗粒直径约1 mm，混合均匀，准确称取1.0 g试样（精确至0.1 mg）于顶空瓶中后迅速加盖密封，放入自动顶空进样器，进行气相色谱仪分析。

A.4.2 空白试验

参照A.4.1进行处理，将空白试验的顶空瓶放入自动顶空进样器，进行气相色谱仪分析。

A.4.3 仪器参考条件

不同型号顶空进样器、气相色谱在最佳工作条件不同，应按照仪器使用书进行操作，本方法推荐仪器参考条件如下。

A.4.3.1 自动顶空进样器条件

加热平衡温度80 $^{\circ}\text{C}$ ，加热平衡时间30 min，取样针温度110 $^{\circ}\text{C}$ ，传输线温度120 $^{\circ}\text{C}$ ，传输线经过去活处理，压力化平衡时间1 min，进样时间0.2 min，拔针时间0.4 min，顶空瓶压力23 psi。

A.4.3.2 气相色谱仪参考条件

气相色谱仪参考条件包括：

- a) 色谱柱：INNOWAX 60 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.5 μm 毛细管柱，或其他等效色谱柱；
- b) 进样口温度：200 $^{\circ}\text{C}$ ；
- c) 检测器温度：250 $^{\circ}\text{C}$ ；
- d) 升温程序：初始柱温 40 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 2 min，以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 90 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 2 min；再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 200 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 5 min；
- e) 载气：氮气（纯度 $>99.999\%$ ），流速：1 mL/min；
- f) 进样模式：分流进样，分流比：50:1。

A.4.4 标准曲线的测定

将A.2.3中混合标样通过顶空进样器注入气相色谱仪中测定，以其出峰面积分别对应样品的质量绘制出标准曲线。

A.4.5 样品的测试

将A.4.1处理好的试样，参照仪器参考条件，通过顶空进样器注入气相色谱仪中，得到各VOC的峰面积，根据标准曲线得到试样中各VOC释放量，计算总释放量。

A.5 分析结果的表述

试样中VOC释放量按式（A. 1）计算：

$$W = \frac{P}{m} \dots\dots\dots (A. 1)$$

式中：

- W* ——试样中VOC的释放量，单位为毫克每千克（mg/kg）；
- P* ——从标准曲线上读取并计算的试样中VOC释放总量，单位为微克（μg）；
- m* ——试样量，单位为克（g）。

A. 6 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的15 %。

A. 7 其他

方法检出限为0. 01 mg/kg。

第二法 顶空-气相色谱-质谱联用法

A. 8 原理

在一定的温度条件下，顶空瓶中的样品挥发性有机物产生挥发，最终达到平衡，挥发性有机物通过气相色谱分离后，用质谱仪进行检测，外标法定量。

A. 9 标准品

除非另有说明，分析时均使用色谱纯标准品。

- A. 9. 1. 1 二氯甲烷。
- A. 9. 1. 2 丙酮。
- A. 9. 1. 3 丁酮。
- A. 9. 1. 4 乙酸乙酯。
- A. 9. 1. 5 乙酸丁酯。
- A. 9. 1. 6 苯。
- A. 9. 1. 7 甲苯。
- A. 9. 1. 8 邻二甲苯。
- A. 9. 1. 9 间二甲苯。
- A. 9. 1. 10 对二甲苯。
- A. 9. 1. 11 丙烯腈。
- A. 9. 1. 12 乙苯。
- A. 9. 1. 13 苯乙烯。
- A. 9. 1. 14 正十一烷。

A. 10 配制标准溶液

用微量注射器分别迅速精确取一定体积的各标准品于顶空瓶中（如有需要，目标物可根据实际生产工艺调整。），配制成标准品系列，将顶空瓶迅速加盖密封，换算标准品的质量。

A.11 仪器和设备

A.11.1 气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）。

A.11.2 顶空进样器：带顶空瓶、密封垫、瓶盖。

A.11.3 分析天平：感量为0.1 mg。

A.12 分析步骤

A.12.1 试样制备

取5 g典型样品，将试样剪碎至单个颗粒直径约1 mm，混合均匀，准确称取1.0 g试样（精确至0.1 mg）于顶空瓶中后迅速加盖密封，放入自动顶空进样器，进行气相色谱-质谱联用仪分析。

A.12.2 空白试验

参照A.12.1进行处理，将空白试验的顶空瓶放入自动顶空进样器，进行气相色谱-质谱联用仪分析。

A.12.3 仪器参考条件

不同型号顶空进样器、气相色谱和质谱仪的最佳工作条件不同，应按照仪器使用说明书进行操作，本方法推荐仪器参考条件如下。

A.12.3.1 自动顶空进样器参考条件

加热平衡温度80 °C，加热平衡时间30 min，取样针温度110 °C，传输线温度120 °C，传输线经过去活处理，压力化平衡时间1 min，进样时间0.2 min，拔针时间0.4 min，顶空瓶压力23 psi。

A.12.3.2 气相色谱仪参考条件

气相色谱仪参考条件包括：

- 色谱柱：INNOWAX 60 m×0.32 mm×0.5 μm 毛细管柱，或其他等效色谱柱；
- 进样口温度：200 °C；
- 检测器温度：250 °C；
- 升温程序：初始柱温 40 °C，保持 2 min，以 5 °C/min 升温至 90 °C，保持 2 min；再以 10 °C/min 升温至 200 °C，保持 5 min；
- 载气：氦气（纯度>99.999%），流速：1 mL/min；
- 进样模式：分流进样，分流比：50:1。

A.12.3.3 质谱参考条件

质谱参考条件包括：

- 色谱与质谱接口温度：250 °C；
- 离子源温度：230 °C；
- 四级杆温度：150 °C；
- 电离方式：电子轰击源(EI)；

- e) 监测方式：全扫描(SCAN)模式或选择离子扫描模式(SIM)；
- f) 电离能量：70 eV。

A. 12. 4 标准曲线的测定

将混合标样通过顶空进样器注入气相色谱-质谱联用仪中，测定相应VOC的定量离子的峰面积，以各标准品的含量为横坐标，以各标准品化合物的定量离子的峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

A. 12. 5 试样的测定

将A. 12. 1处理好的试样，参照仪器参考条件，通过顶空进样器注入气相色谱-质谱联用仪中，得到各VOC的定量离子的峰面积，根据标准曲线得到试样中各VOC释放量，计算总释放量。

A. 12. 6 定性确证

进行样品测定时，如果检出的色谱峰的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，所选离子均出现，其丰度比与标准品丰度的比值在允许范围内（允许范围见表A. 1），则可判定样品中存在相应的目标物。

表A. 1 气相色谱-质谱定性确证相对离子丰度最大允许误差

相对丰度（基峰）/%	>50	20~50	10~20	≤10
GC-MS 相对离子丰度最大容许误差/%	±10	±15	±20	±50

A. 13 分析结果的表述

试样中VOC释放量按式（A. 2）计算：

$$W = \frac{P}{m} \dots\dots\dots (A. 2)$$

- 式中：
- W* ——试样中VOC的释放量，单位为毫克每千克（mg/kg）；
 - P* ——从标准曲线上读取并计算的试样中VOC释放总量，单位为微克（μg）；
 - m* ——试样量，单位为克（g）。

A. 14 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的15 %。

A. 15 其他

方法检出限为0. 01 mg/kg。

附 录 B

(规范性附录)

固体原材料及半成品中有害物质检测前处理方法

B.1 样品破碎

将固态样品破碎至粒径约1 mm的细小颗粒，取样品1.0 g，精确至0.1 mg。将样品置于50 mL的具塞比色管中。

B.2 提取

B.2.1 测定苯、甲苯和二甲苯总和时，向具塞比色管中加入乙酸乙酯定容至刻度后摇匀，具塞后常温超声30 min，摇匀静置5 min，取上层液待测。

B.2.2 测定游离甲苯二异氰酸酯时，向具塞比色管中加入内标物正十四烷，用乙酸乙酯定容至刻度后摇匀。具塞后常温超声30 min，摇匀静置5 min，取上层液待测。

附录 C (规范性附录)

短链氯化石蜡含量的测试 气相色谱-质谱 (GC-MS) 法

C.1 原理

样品经超声波萃取、弗罗里硅土柱净化,用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 进行检测,外标法定量。

C.2 材料和试剂

C.2.1 试验水应符合三级水要求。

C.2.2 正己烷,农残级。

C.2.3 丙酮,色谱纯。

C.2.4 洗脱液:正己烷-丙酮 (3:1,体积比)。

C.2.5 弗罗里硅土固相萃取小柱。

C.2.6 C10-C13氯化石蜡混合标准储备溶液:100 $\mu\text{g/mL}$, 51.5%、55.5%、63%平均氯化程度。

C.2.7 标准工作溶液:用正己烷将氯化石蜡混合标准储备溶液配成5 mg/L , 10 mg/L , 15 mg/L , 20 mg/L 、30 mg/L 的标准工作溶液。

C.3 仪器设备

C.3.1 气相色谱仪,配有质量选择检测器 (MSD)。

C.3.2 进样器:微量注射器,10 μL 。

C.3.3 超声波萃取仪:工作频率为40 kHz。

C.3.4 吸量管:2 mL , 5 mL , 10 mL , 25 mL 。

C.3.5 具塞比色管:50 mL 。

C.3.6 具塞锥形瓶:10 mL 。

C.3.7 天平:感量为0.1 mg 。

C.4 分析步骤

C.4.1 萃取

称取0.5 g (精确至0.1 mg) 样品于具塞比色管 (C.3.5) 中 (固态样品剪碎至粒径约1 mm 的细小颗粒),加入正己烷定容至25 mL ,具塞后用超声波萃取仪 (C.3.3) 超声萃取30 min ,摇匀后待净化。

C.4.2 净化

先用10 mL 正己烷淋洗活化弗罗里硅土固相萃取小柱 (C.2.5),取2 mL 萃取液上柱,静置5 min ,用5 mL 洗脱液 (C.2.4) 洗脱,用具塞锥形瓶 (C.3.6) 收集洗脱液,流速每秒2滴。将洗脱液用氮气缓缓吹干,加入2 mL 正己烷 (C.2.2),混匀待测试。

C.4.3 气相色谱-质谱定性定量分析

C.4.3.1 仪器参考条件

- C.4.3.1.1 色谱柱（基本柱）：DB-1MS毛细管柱，30 m×0.25 mm×0.1 μm或其他等效色谱柱；
- C.4.3.1.2 进样口温度：300 ℃；
- C.4.3.1.3 柱温：程序升温，80 ℃保持以40 ℃/min升至300 ℃保持5 min；
- C.4.3.1.4 质谱接口温度：280 ℃；
- C.4.3.1.5 质量扫描范围：50 amu～550 amu；
- C.4.3.1.6 进样方式：不分流进样；
- C.4.3.1.7 载气：氦气（纯度>99.999%），流速为1.0 mL/min；
- C.4.3.1.8 进样量：1.0 μL；
- C.4.3.1.9 溶剂延迟：3.0 min。

注：也可根据所用气相色谱-质谱仪的性能及待测试样的实际情况选择最佳的气相色谱测试条件。

C.4.3.2 定性分析

分别取1 μL标准工作溶液（C.2.7）与试样溶液注入色谱仪，按C.4.3.1条件操作。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。

C.4.3.3 定量分析

分别取1 μL各级标准工作溶液（C.2.7）与试样溶液注入色谱仪，按C.4.3.1条件操作，外标法定量。

C.5 计算

试样中短链氯化石蜡含量按式（C.1）计算：

$$X(\%) = \frac{c \times f \times v}{m \times 10^6} \times 100 \dots\dots\dots (C.1)$$

式中：

X ——试样中短链氯化石蜡的含量，%；

c ——从标准曲线上读取的试样溶液中短链氯化石蜡浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

f ——稀释因子；

v ——样液定容体积，单位为毫升（mL）；

m ——试样量，单位为克（g）。

C.6 检出限

本方法短链氯化石蜡含量的最低检出含量为0.1 %。

附 录 D

(规范性附录)

3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷(MOCA)含量的测定

D.1 原理

用适当的溶剂萃取试样,萃取液经过滤后加入蒎- d_{10} 作为内标物,取适量样液用气相色谱-质谱(GC-MS)进行分析,用内标法计算试样溶液中3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷的含量。

D.2 材料和试剂

D.2.1 丙酮

色谱纯。

D.2.2 内标溶液

用丙酮(D.2.1)或合适溶剂将蒎- d_{10} (CAS No.: 1719-06-8)配制成浓度为50 mg/L的内标溶液。

D.2.3 标准工作溶液

用丙酮(D.2.1)或合适的溶剂将3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷(CAS No.: 101-14-4)配制成5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、50 mg/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它合适的浓度

D.2.4 混合标准溶液

分别移取1 mL标准溶液(D.2.3),加入100 μ L内标物溶液(D.2.2),配制成混合标准溶液。

D.3 仪器设备

D.3.1 螺口刻度试管(带密封盖)。

D.3.2 超声波萃取仪。

D.3.3 气相色谱仪,配有质量选择检测器(MSD)。

D.3.4 进样器:微量注射器,10 μ L。

D.3.5 分析天平:感量为0.1 mg。

D.4 分析步骤

D.4.1 超声萃取

D.4.1.1 称取0.5 g样品(固态样品剪碎至粒径约1 mm的细小颗粒),精确至0.1 mg。放入螺口刻度试管(D.3.1),加入10 mL丙酮(D.2.1)并密封试管,置于超声波萃取仪(D.3.2)中,超声提取10 min。提取完成后,取出刻度试管冷却至室温并混合均匀。此提取液可依据其实际情况直接进样,或者用丙酮(D.2.1)稀释后待测。

D.4.1.2 移取1 mL上述待测液至色谱配样瓶中，加入100 μ L内标溶液（D.2.2）混匀后进行气相色谱-质谱分析。

D.4.2 气相色谱-质谱定性定量分析

D.4.2.1 参考分析条件

D.4.2.1.1 色谱柱（基本柱）：聚二甲基硅氧烷毛细管柱，30 mm $\times$ 0.32 mm $\times$ 1.0 μ m或其他等效色谱柱。

D.4.2.1.2 进样口温度：250 $^{\circ}$ C。

D.4.2.1.3 柱温：程序升温，35 $^{\circ}$ C保持4 min，然后以8 $^{\circ}$ C/min升至300 $^{\circ}$ C保持10 min。

D.4.2.1.4 质谱接口温度：280 $^{\circ}$ C。

D.4.2.1.5 质量扫描范围：35 amu $\sim$ 350 amu。

D.4.2.1.6 进样方式：不分流进样。

D.4.2.1.7 载气：氦气（纯度 $>99.999\%$ ），流速为1.0 mL/min。

D.4.2.1.8 进样量：1.0 μ L。

D.4.2.1.9 电离方式：电子轰击源（EI）。

D.4.2.1.10 电离能量：70 eV。

D.4.2.1.11 溶剂延迟：3.0 min。

注：也可根据所用气相色谱-质谱仪的性能及待测试样的实际情况选择最佳的气相色谱测试条件。

D.4.2.2 定性分析

分别取1 μ L标准工作溶液（D.2.3）与试样溶液按D.4.2.1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。

D.4.2.3 定量分析

移取1 mL稀释后的试样溶液，加入100 μ L内标溶液（D.2.2）混匀后待测。然后分别取1 μ L混合标准溶液（D.2.4）与待测溶液按D.4.2.1条件进行气相色谱-质谱分析，选用选择离子方式进行定量。

D.5 计算

试样中3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷含量按式D.1计算

$$X(\%) = \frac{A_i \times c_i \times V \times A_{sc}}{A_s \times m \times A_{ss} \times 10^6} \times 100 \dots\dots\dots (D.1)$$

式中：

X ——试样中3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷的含量，%；

A_i ——样液中3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷的峰面积；

c_i ——标准工作溶液中3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——样液最终体积，单位为毫升（mL）；

A_{sc} ——标准工作溶液中内标物的峰面积；

A_s ——标准工作溶液中3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷的峰面积；

m ——试样量，单位为克（g）；

A_{ss} ——样液中内标物的峰面积。

D.6 检出限

本方法3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷含量的最低检出含量为0.05 %。
