



中华人民共和国国家标准

GB/T 37363.1—2019

涂料中生物杀伤剂含量的测定 第1部分：异噻唑啉酮含量的测定

Determination of biocides content of coating materials—
Part 1: Determination of isothiazolinones content

2019-03-25 发布

2019-07-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

GB/T 37363《涂料中生物杀伤剂含量的测定》分为以下几个部分：

——第1部分：异噻唑啉酮含量的测定；

——第2部分：敌草隆含量的测定；

.....

本部分为GB/T 37363的第1部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本部分由中国石油和化学工业联合会提出。

本部分由全国涂料和颜料标准化技术委员会(SAC/TC 5)归口。

本部分起草单位：中海油常州涂料化工研究院有限公司、天津海关工业产品安全技术中心、佛山市顺德区巴德富实业有限公司、中航百慕新材料技术工程股份有限公司、广东产品质量监督检验研究院、陶氏化学(中国)投资有限公司、龙沙(中国)投资有限公司、托尔专用化学品(镇江)有限公司、万华化学集团股份有限公司、深圳市广田环保涂料有限公司、河北晨阳工贸集团有限公司、中华制漆(深圳)有限公司、广东嘉宝莉科技材料有限公司、常州光辉新材料研究所有限公司、广东省珠海市质量计量监督检测所、PPG涂料(天津)有限公司、三棵树涂料股份有限公司、上海建科检验有限公司。

本部分主要起草人：李广东、李进颖、李晶、林日平、冯淋畅、黎军、冯艳、梁爽、张君杭、凌振华、孙家宽、徐新祥、胡中源、王智、叶彩平、赵绍洪、李军、王承茜、彭永森、袁骏。

涂料中生物杀伤剂含量的测定

第1部分：异噻唑啉酮含量的测定

警示——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

GB/T 37363 的本部分规定了采用液相色谱-质谱/质谱联用法和液相色谱法测定涂料中异噻唑啉酮类生物杀伤剂含量的原理、试剂和材料、仪器设备、样品、试验步骤、试验数据处理、检出限、精密度和试验报告。

本部分适用于涂料中异噻唑啉酮类生物杀伤剂含量的测定。漆膜及涂料用原材料中异噻唑啉酮类生物杀伤剂含量的测定也可参照本部分。

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 3186 色漆、清漆和色漆与清漆用原材料 取样

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 12806—2011 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶

GB/T 12807—1991 实验室玻璃仪器 分度吸量管

GB/T 12808—2015 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

3 原理

液相色谱-质谱/质谱联用法：以甲醇为提取溶剂，用超声提取和离心分离相结合的方法提取试样中的异噻唑啉酮类生物杀伤剂，用液相色谱-质谱/质谱联用仪（LC-MS/MS）进行测定，以保留时间和选择离子定性，外标法定量。

液相色谱法：以甲醇为提取溶剂，用超声提取和离心分离相结合的方法提取试样中的异噻唑啉酮类生物杀伤剂，用液相色谱仪（LC）检测，以保留时间定性，外标法定量。

注1：也可选择其他经确认的合适溶剂作为提取溶剂。

注2：本部分的液相色谱包括高效液相色谱（HPLC）、超高效液相色谱（UPLC）等。

4 试剂和材料

除非另有规定，在分析中仅使用确认为分析纯及以上纯度的试剂和符合 GB/T 6682—2008 要求的一级水。

4.1 MI, CMI, BIT, OIT, DCOIT 等异噻唑啉酮校准化合物。

注：CMI 也可以使用含量已知的溶液。

4.2 甲醇：色谱纯。

4.3 乙酸铵:色谱纯。

4.4 甲酸:色谱纯。

4.5 微孔滤膜:孔径 0.22 μm 。

4.6 混合标准储备溶液:约 200 $\mu\text{g/mL}$,称取每种异噻唑啉酮校准化合物(4.1)约 0.02 g,精确到 0.1 mg,置于 100 mL 容量瓶(5.6)中,用甲醇(4.2)稀释至刻度。该标准储备溶液在 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下避光保存,有效期为 1 个月。

注 1:也可直接使用已知浓度的有证异噻唑啉酮混合标准溶液。

注 2:也可根据每种异噻唑啉酮校准化合物浓度适当调节每种异噻唑啉酮校准化合物称样量。

注 3:也可根据需要选择异噻唑啉酮校准化合物的种类配制混合标准储备溶液。

4.7 不锈钢金属筛:孔径 0.5 mm。

5 仪器设备

5.1 高速离心机:转速 12 000 r/min 以上,可控温。

5.2 超声波提取仪:功率 ≥ 500 W。

5.3 天平:精度 0.1 mg。

5.4 液相色谱-质谱/质谱联用仪:配置反相液相色谱柱,能分离本部分中规定的异噻唑啉酮化合物。

5.5 液相色谱仪:配置紫外检测器或者二极管阵列检测器。配置反相液相色谱柱,能分离本部分中规定的异噻唑啉酮化合物。

5.6 容量瓶:适合的规格,GB/T 12806—2011 A 级。

5.7 分度吸量管:适合的规格,GB/T 12807—1991 A 级。

注:也可使用精度满足要求的其他移液设备,如活塞式移液枪等。

5.8 单标线吸量管:适合的规格,GB/T 12808—2015 A 级。

注:也可使用精度满足要求的其他移液设备,如活塞式移液枪等。

6 样品

按 GB/T 3186 的规定取样,也可按商定方法取样,取样量根据检验需要确定。

注:若样品储存条件不适当,可能加速部分异噻唑啉酮类生物杀伤剂的损失。为了尽量防止这些反应发生,样品可储存在低温、暗处。在打开容器之前将样品调节至室温。

7 试验步骤

7.1 液相色谱-质谱/质谱联用法(LC-MS/MS 法)

7.1.1 平行试验

平行做两份试验。

7.1.2 样品前处理

将样品搅拌均匀[如样品为固态,可在室温下用粉碎设备将样品粉碎,并用孔径 0.5 mm 不锈钢金属筛(4.7)过筛],称取约 2.5 g 试样(精确至 0.1 mg)于 25 mL 容量瓶(5.6)中,记录试样质量 m ,用甲醇(4.2)稀释至刻度,充分振摇使试样得到最大程度分散,制成试样溶液,记录定容体积 V 。用超声波提取仪(5.2)超声提取 20 min 后,移取上述溶液约 7 mL 于离心管中(也可根据实际情况调整进行离心的溶液体积),在离心机腔体温度不超过 25 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下离心 20 min~30 min,至上层出现清液 A,如离心效

果不佳,不能有效分层,可适当增加转速或增加离心时间。

当选择其他溶剂作为提取溶剂时,用单标线吸量管(5.8)移取 1 mL 清液 A 于 10 mL 容量瓶(5.6)中,用甲醇(4.2)定容至刻度,记为溶液 B。

取适量清液 A 或溶液 B,用 0.22 μm 微孔滤膜(4.5)过滤,保留滤液 C,用于提取溶液的测定(7.1.6)。

7.1.3 空白试验

空白试验应与测试平行进行,并采用相同的试验步骤,取相同量的所有试剂,但不加样品。

7.1.4 LC-MS/MS 测试条件

根据所用 LC-MS/MS 的性能及试样的实际情况选择适宜的测试条件。

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不能给出色谱和质谱分析的普适参数,列于附录 A 中 A.1 的参数已被证明对测试是适用的。

7.1.5 绘制标准工作曲线

7.1.5.1 配制标准工作溶液

配制不加标工作溶液。采用逐级稀释的方法,用分度吸量管(5.7)或单标线吸量管(5.8)移取适量的混合标准储备溶液(4.6)于适合的容量瓶(5.6)中,用甲醇(4.2)稀释成适用浓度的混合标准工作溶液。

7.1.5.2 绘制工作曲线

按 7.1.4 的色谱条件测定标准工作溶液,每一种标准工作溶液重复进样两次,峰面积取平均值,其相对偏差应不大于 5%。

以峰面积为纵坐标(扣除不加标工作溶液中异噻唑啉酮的峰面积),相应浓度为横坐标绘制标准工作曲线。标准工作曲线至少包括五个标准工作溶液。标准工作曲线的线性相关系数 R^2 应大于 0.995,否则应重新绘制新的标准工作曲线。

7.1.6 提取溶液的测定

按 7.1.4 的测试条件测定滤液 C,记录 LC-MS/MS 色谱图和选择离子质谱图。以保留时间和选择离子定性,对定量离子的峰面积(扣除空白试验中相应异噻唑啉酮的峰面积)定量,通过标准工作曲线得出滤液 C 中每种异噻唑啉酮浓度 ρ_i 。如滤液 C 中异噻唑啉酮的含量超出标准工作曲线范围,可以适当稀释后上机分析。

7.2 液相色谱法

7.2.1 平行试验

平行做两份试验。

7.2.2 样品前处理

将样品搅拌均匀[如样品为固态,可在室温下用粉碎设备将样品粉碎,并用孔径 0.5 mm 不锈钢金属筛(4.7)过筛],称取约 2.5 g 试样(精确至 0.1 mg)于 25 mL 容量瓶(5.6)中,记录试样质量 m ,用甲醇(4.2)稀释至刻度,充分振摇使试样得到最大程度分散,制成试样溶液,记录定容体积 V 。用超声波提取仪(5.2)超声提取 20 min 后,移取上述溶液约 7 mL 于离心管中(也可根据实际情况调整进行离心的溶液体积),在离心机腔体温度不超过 25 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下离心 20 min~30 min,至上层出现清液 A,如离心效果不佳,不能有效分层,可适当增加转速或增加离心时间。

注 1: 对于液相色谱法测定水性涂料中的五种异噻唑啉酮生物杀伤剂,使用体积分数为 50% 的甲醇(4.2)水溶液作为提取溶剂提取 MI、CMI、BIT 被证明是合适的;使用甲醇(4.2)作为提取溶剂提取 OIT、DCOIT 被证明是合适的。

当用其他溶剂作为提取溶剂时,用单标线吸量管(5.8)移取 1 mL 清液 A 于 10 mL 容量瓶(5.6)中,用体积分数为 50% 的甲醇(4.2)水溶液定容至刻度,记为溶液 B。

注 2: 当所使用的提取溶剂[如体积分数为 50% 的甲醇(4.2)水溶液]被证明对液相色谱系统是适宜的,且不影响异噻唑啉酮化合物的定性和定量的情况下,可略过此步骤,直接使用清液 A 进行后续试验。

取适量清液 A 或溶液 B,用 0.22 μm 微孔滤膜(4.5)过滤,保留滤液 C,用于提取溶液的测定(7.2.6)。

注 3: 如滤液 C 中异噻唑啉酮的含量超出标准工作曲线范围,可以适当稀释后上机分析。

7.2.3 空白试验

空白试验应与测试平行进行,并采用相同的试验步骤,取相同量的所有试剂,但不加样品。

7.2.4 液相色谱测试条件

根据所用液相色谱的性能及试样的实际情况选择适宜的测试条件。

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不能给出色谱的普适参数,列于附录 B 中 B.1 的参数已被证明对测试是适用的。

7.2.5 绘制标准工作曲线

7.2.5.1 配制标准工作溶液

配制不加标工作溶液。采用逐级稀释的方法,用分度吸量管(5.7)或单标线吸量管(5.8)移取适量的混合标准储备溶液(4.6)于适合的容量瓶(5.6)中,用体积分数为 50% 的甲醇(4.2)水溶液稀释成适用浓度的混合标准工作溶液。

7.2.5.2 绘制工作曲线

按 7.2.4 的色谱条件测定标准工作溶液,每一种标准工作溶液重复进样两次,峰面积取平均值,其相对偏差应不大于 5%。

以峰面积(扣除不加工作溶液中异噻唑啉酮的峰面积)为纵坐标,相应浓度为横坐标绘制标准工作曲线。标准工作曲线至少包括五个标准工作溶液。标准工作曲线的线性相关系数 R^2 应大于 0.995,否则应重新绘制新的标准工作曲线。

7.2.6 提取溶液的测定

按 7.2.4 的测试条件测定滤液 C,以保留时间定性,对每种异噻唑啉酮的峰面积(扣除空白试验中相应异噻唑啉酮的峰面积)定量,通过标准工作曲线得出滤液 C 中每种异噻唑啉酮的浓度 ρ_i 。如滤液 C 中异噻唑啉酮的含量超出标准工作曲线范围,可以适当稀释后上机分析。

8 试验数据处理

8.1 异噻唑啉酮含量的计算

样品中每种异噻唑啉酮的含量以各自的质量分数 w_i 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(1)计算:

$$w_i = \frac{\rho_i \times V \times F}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ_i ——从标准工作曲线上读取的异噻唑啉酮 i 的质量浓度，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；

V ——试验溶液的定容体积，单位为毫升(mL)；

F ——试验溶液的稀释因子；

m ——样品的质量，单位为克(g)。

计算两次平行试验测试结果的平均值，以平均值报出结果。当测定值小于 100 mg/kg 时，结果表示到小数点后一位；当测定值大于或等于 100 mg/kg 且小于 $1\,000 \text{ mg/kg}$ 时，以整数报出结果；当测定值大于或等于 $1\,000 \text{ mg/kg}$ 时，以三位有效数字乘以幂次方报出结果。

8.2 异噻唑啉酮含量总和的计算

样品中异噻唑啉酮含量总和以异噻唑啉酮含量总和的质量分数 w_e 计，数值以毫克每千克(mg/kg)表示，按式(2)计算：

$$w_e = \sum_{i=1}^n w_i \dots\dots\dots (2)$$

式中：

w_i ——样品中每种异噻唑啉酮 i 含量的数值，单位为毫克每千克(mg/kg)。

9 检出限

每种异噻唑啉酮含量的检出限为 1 mg/kg 。

10 精密度

10.1 重复性限(r)

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次测试结果的相对偏差不大于 10% ，以相对偏差大于 10% 的情况不超过 5% 为前提。

10.2 再现性(R)

在不同的实验室，由不同的操作者使用不同的设备，按相同的测试方法，对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的相对偏差不大于 20% ，以相对偏差大于 20% 的情况不超过 5% 为前提。

注：部分生物杀伤剂在不同储存条件下可能发生降解或挥发，不同样品储存条件、不同时间下的再现性测定值有可能偏差较大。

11 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

——试验对象；

——所使用的标准(GB/T 37363.1—2019)；

——所使用的方法；

GB/T 37363.1—2019

- 所用提取溶剂；
- 结果；
- 观察到的异常现象；
- 试验日期。

附录 A
(资料性附录)

液相色谱-质谱/质谱联用仪参考条件

A.1 液相色谱-质谱/质谱联用仪参考条件

- A.1.1 色谱柱： C_{18} 反相色谱柱，2.1 mm×50 mm，1.8 μm 。
- A.1.2 流速：0.3 mL/min。
- A.1.3 柱温：35 $^{\circ}\text{C}$ 。
- A.1.4 进样量：1 μL 。
- A.1.5 雾化气：氮气，纯度 $\geq 95\%$ 。
- A.1.6 干燥气温度：350 $^{\circ}\text{C}$ 。
- A.1.7 干燥气流量：9 L/min。
- A.1.8 雾化气压力：344 737.85 Pa(50 psi)。
- A.1.9 碰撞气：高纯氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。
- A.1.10 流动相：
流动相 A：水(5 mmol/L 乙酸铵，甲酸体积分数 0.1%)；
流动相 B：甲醇(5 mmol/L 乙酸铵，甲酸体积分数 0.1%)。
- A.1.11 梯度洗脱程序：见表 A.1。

表 A.1 梯度洗脱程序

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0~13.00	70~0	30~100
13.00~19.00	0	100
19.00~23.00	70	30

- A.1.12 质谱离子源：电喷雾离子源(ESI)。
- A.1.13 离子化方式：正离子扫描。
- A.1.14 毛细管电压：+3 000 V。
- A.1.15 监测方式：多反应监测(MRM)，监测离子见表 A.2。

表 A.2 异噻唑啉酮类化合物多反应监测离子条件

待测化合物	定性和定量离子对 m/z		碰撞能量(CE)/ eV	去簇电压/ V	加速电压/ V
MI	115.9	99.0 ^a	17	117	2
		101.0	25	117	2
CMI	150.0	87.2 ^a	53	108	2
		115.1	21	108	2

表 A.2 (续)

待测化合物	定性和定量离子对 <i>m/z</i>		碰撞能量(CE)/ eV	去簇电压/ V	加速电压/ V
BIT	151.9	133.9 ^a	25	69	2
		109.0	21	69	2
OIT	214.1	102.1 ^a	13	132	2
		84.1	49	132	2
DCOIT	282.0	169.8 ^a	13	103	2
		71.2	13	103	2
^a 定量离子。					

A.2 LC-MS/MS 色谱图

五种异噻唑啉酮生物杀伤剂的 LC-MS/MS 色谱图见图 A.1。

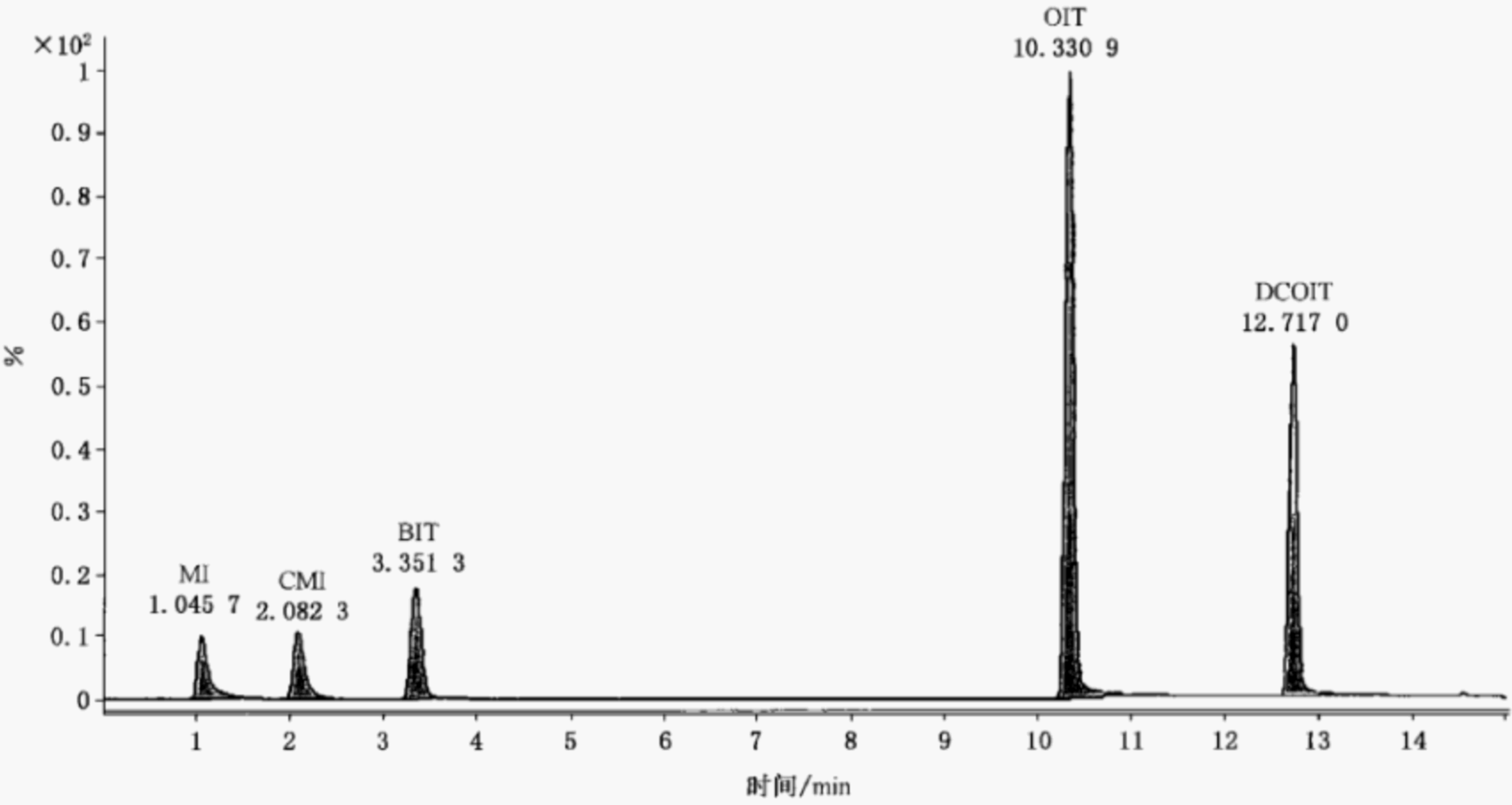


图 A.1 五种异噻唑啉酮生物杀伤剂的 LC-MS/MS 色谱图

附 录 B
(资料性附录)
液相色谱仪参考条件

B.1 液相色谱仪参考条件

- B.1.1 色谱柱: C₁₈反相色谱柱, 4.6 mm×250 mm, 5 μm。
- B.1.2 流速: 1 mL/min。
- B.1.3 柱温: 35 ℃。
- B.1.4 进样量: 20 μL。
- B.1.5 流动相:
 流动相 A: 水(0.02 mol/L 乙酸铵);
 流动相 B: 甲醇。
- B.1.6 检测波长:
 MI/CMI/OIT: 275 nm;
 BIT: 318 nm;
 DCOIT: 282 nm。
- B.1.7 梯度洗脱程序: 见表 B.1。

表 B.1 梯度洗脱程序

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0~4.00	75	25
4.00~12.00	75~10	25~90
12.00~16.00	10	90
16.00~17.00	10~75	90~25
17.00~19.00	75	25

B.2 LC 色谱图

五种异噻唑啉酮生物杀伤剂在 275 nm 波长下的 LC 色谱图见图 B.1。

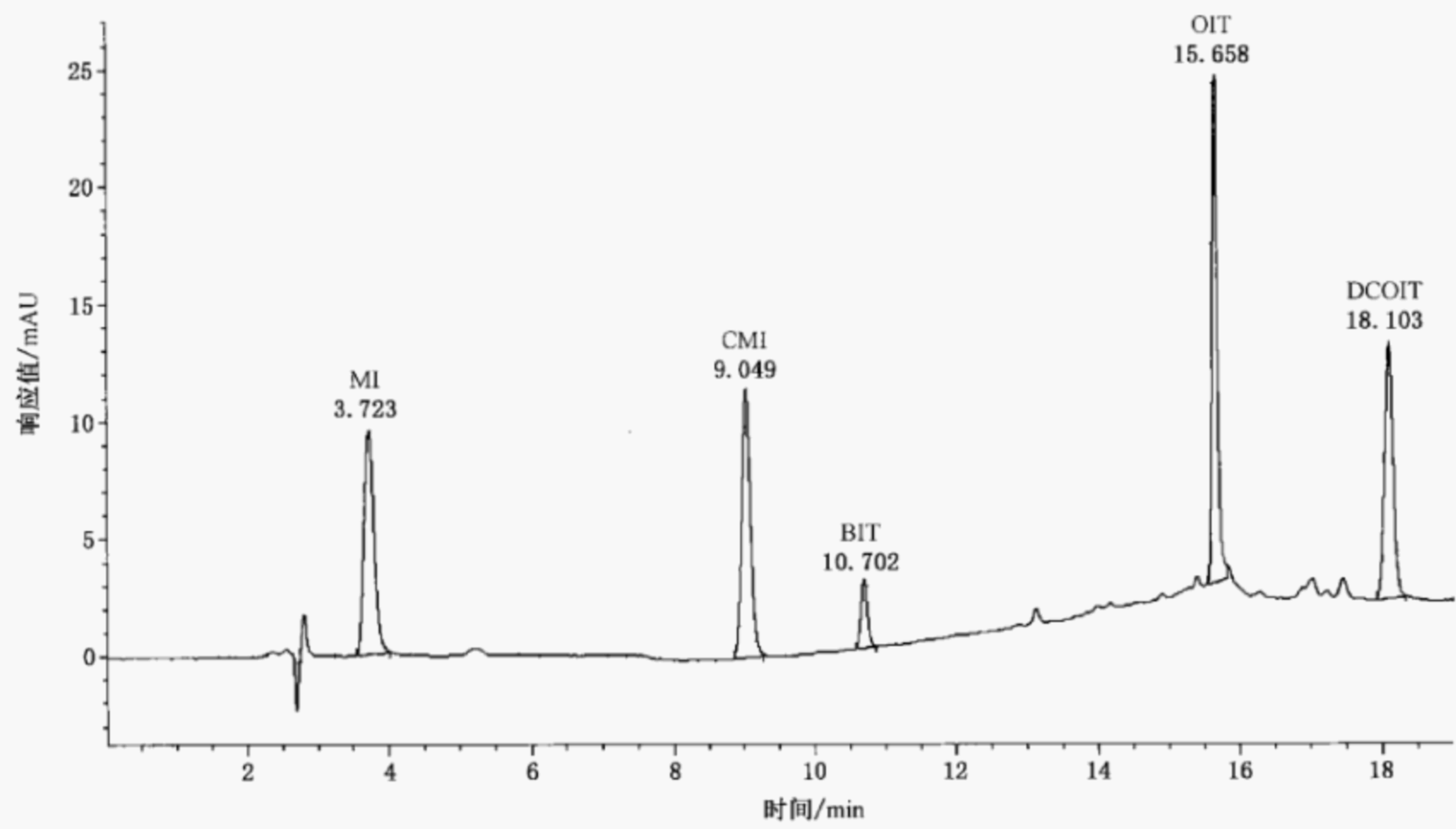


图 B.1 五种异噻唑啉酮生物杀伤剂在 275 nm 波长下的 LC 色谱图

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
涂料中生物杀伤剂含量的测定
第 1 部分：异噻唑啉酮含量的测定
GB/T 37363.1—2019

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室：(010)68533533 发行中心：(010)51780238

读者服务部：(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 22 千字
2019 年 3 月第一版 2019 年 3 月第一次印刷

*

书号：155066·1-62489 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话：(010)68510107



GB/T 37363.1—2019