



中华人民共和国国家标准

GB/T 37363.3—2020

涂料中生物杀伤剂含量的测定 第3部分：三氯生含量的测定

Determination of biocides content of coating materials—
Part 3: Determination of triclosan content

2020-11-19 发布

2021-10-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
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；

——第3部分：三氯生含量的测定；

——第4部分：多菌灵含量的测定；

.....

本部分为 GB/T 37363 的第3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、常州光辉新材料研究有限公司、三棵树涂料股份有限公司、深圳广田高科新材料有限公司、青岛兴国涂料有限公司、青岛职业技术学院。

本部分主要起草人：李广东、李进颖、赵绍洪、蔡雪娜、陈肖博、徐新祥、刘泊辰、赵美法、梁利花、倪维良。



涂料中生物杀伤剂含量的测定

第3部分：三氯生含量的测定

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法和液相色谱-质谱/质谱联用法测定涂料中三氯生(2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯醚,CAS No.:3380-34-5)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三氯生含量的测定。涂膜及涂料用原材料中三氯生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三氯生,用液相色谱仪(LC)进行检测,以保留时间定性,外标法定量。

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三氯生,用液相色谱-质谱/质谱联用仪(LC-MS/MS)进行检测,以保留时间和选择离子定性,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、超高效液相色谱等。

4 试剂和材料

除另有规定外,在分析中仅使用确认为分析纯及以上纯度的试剂。

4.1 三氯生:质量分数不小于98%,或已知纯度。

4.2 甲醇:色谱纯。

4.3 乙酸铵:色谱纯。

4.4 标准储备溶液:约200 µg/mL,称取三氯生(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℃以下避光保存,有效期为30 d。

4.5 标准工作溶液: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)移取适量的标准储备溶液(4.4)于适合的容量瓶(5.6)中,用甲醇(4.2)稀释成适用浓度的标准工作溶液。另外,配制不加标的标准工作溶液。该标准工作溶液在 4℃ 以下避光保存,有效期为 7 d。

注:也可直接使用已知浓度的三氯生标准溶液配制标准工作溶液。

4.6 微孔滤膜:有机相。孔径 0.45 μm (LC 用);孔径 0.22 μm (LC-MS/MS 用)。

4.7 不锈钢金属筛:孔径 0.55 mm。

4.8 水,GB/T 6682—2008,一级水。

5 仪器设备

5.1 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。

5.2 液相色谱-质谱/质谱联用仪:配置电喷雾离子源和反相液相色谱柱。

5.3 高速离心机:转速 12 000 r/min 以上,可控温。

5.4 超声波提取仪:功率 ≥ 500 W。

5.5 天平:精度 0.1 mg。

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:同 5.7 的注。

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。

7 试验步骤

7.1 样品前处理

7.1.1 平行试验

平行做两份试验。

7.1.2 液相色谱法

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,并用不锈钢金属筛(4.7)过筛],称取约 1 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 ,加入约 10 mL 甲醇(4.2),充分振摇使试样得到最大程度分散,用甲醇(4.2)稀释至刻度,再次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(5.4)在水浴温度不超过 30℃ 的条件下超声提取 20 min 后,移取适量上述溶液于离心管中,在离心机腔体温度不超过 30℃ 的条件下离心 20 min~30 min,至上层出现清液,记为溶液 A1。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 溶液 A1 于 10 mL 容量瓶(5.6)中,用甲醇(4.2)稀释至刻度,记为溶液 B。

取适量溶液 A1 或溶液 B,用微孔滤膜(4.6)过滤,保留滤液 C,用于提取溶液的测定(7.5.1)。

7.1.3 液相色谱-质谱/质谱联用法

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,并用不锈钢金属筛(4.7)过筛],称取约 0.5 g 样品(精确至 0.1 mg)于 25 mL 容量瓶(5.6)中,记录试样质量 m ,加入约 10 mL 甲醇(4.2),充分振摇使试样得到最大程度分散,用甲醇(4.2)稀释至刻度,再次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(5.4)在水浴温度不超过 30 °C 的条件下超声提取 20 min 后,移取适量上述溶液于离心管中,在离心机腔体温度不超过 30 °C 的条件下离心 20 min~30 min,至上层出现清液,记为溶液 A2。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。

用单标线吸量管(5.8)移取 1 mL 溶液 A2 于 25 mL 容量瓶(5.6)中,用甲醇(4.2)稀释至刻度(当选择其他溶剂作为提取溶剂时,仍用甲醇作为稀释溶剂),记为溶液 D。取适量溶液 D,用微孔滤膜(4.6)过滤,保留滤液 E,用于提取溶液的测定(7.5.2)。

7.2 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,但不加试样。

7.3 测试条件

7.3.1 LC 测试条件

根据所用 LC 的性能及试样的实际情况选择适宜的测试条件,液相色谱法条件参见附录 A 中 A.1。

7.3.2 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,液相色谱-质谱/质谱联用法条件参见附录 B 中 B.1。

7.4 绘制标准工作曲线

按 7.3.1 或 7.3.2 的测试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(扣除不加标的标准工作溶液中三氯生的峰面积),相应质量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。

液相色谱法标准工作曲线的线性判定系数 R^2 应大于 0.999,液相色谱-质谱/质谱联用法标准工作曲线的线性判定系数 R^2 应大于 0.995。否则应重新绘制新的标准工作曲线。

7.5 提取溶液的测定

7.5.1 液相色谱法

按 7.3.1 的测试条件测定滤液 C,以保留时间定性,记录三氯生的 LC 色谱图(参见 A.2),对三氯生的峰面积(扣除空白试验中三氯生的峰面积)定量,通过标准工作曲线得出滤液 C 中三氯生的质量浓度 ρ_T 。如滤液 C 中三氯生的质量浓度超出标准工作曲线范围,可以适当稀释后上机测定。

7.5.2 液相色谱-质谱/质谱联用法

按 7.3.2 的测试条件测定滤液 E,记录 LC-MS/MS 色谱图(参见 B.2)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(扣除空白试验中三氯生的峰面积)定量,通过标准工作曲线得出滤液 E 中三氯生质量浓度 ρ_T 。如滤液 E 中三氯生的质量浓度超出标准工作曲线范围,可以适当稀释后上机测定。

8 试验数据处理

试样中三氯生含量以质量分数 w_T 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按公式(1)计算:

$$w_T = \frac{\rho_T \times V \times F}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ_T ——从标准工作曲线上读取的三氯生的质量浓度,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 ——试样的质量,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 mg/kg 时,以整数报出结果;当测定值大于或等于 1 000 mg/kg 时,以三位有效数字乘以幂次方报出结果。

9 检出限

液相色谱法:三氯生的检出限为 5 mg/kg。

液相色谱-质谱/质谱联用法:三氯生的检出限为 1 mg/kg。

10 精密度

10.1 重复性

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

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。

11 试验报告

试验报告至少包括下列内容:

- 试验对象;
- 所使用的标准(GB/T 37363.3—2020);
- 所使用的方法(液相色谱法或液相色谱-质谱/质谱联用法);
- 所使用的甲醇以外的提取溶剂;
- 结果;
- 观察到的异常现象;
- 试验日期。

附录 A
(资料性附录)
液相色谱法

A.1 高效液相色谱仪(HPLC)参考条件

A.1.1 色谱柱: C₁₈反相色谱柱, 4.6 mm×250 mm, 5 μm。

A.1.2 流速: 1.0 mL/min。

A.1.3 柱温: 35 ℃。

A.1.4 进样量: 10 μL。

A.1.5 流动相: 甲醇+水(75+25, 体积比)。

A.1.6 检测器: 二极管阵列检测器(DAD)。

A.1.7 检测波长: 282 nm。

A.2 HPLC 色谱图

三氯生的 HPLC 色谱图见图 A.1。

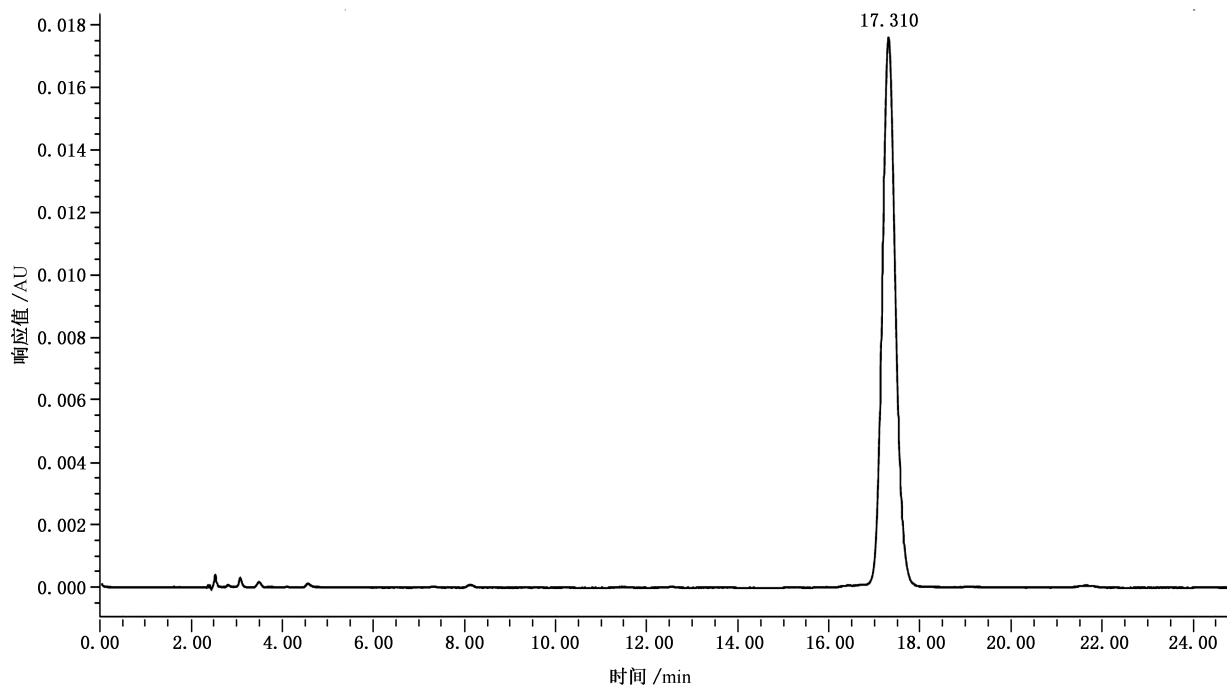


图 A.1 三氯生的 HPLC 色谱图

附 录 B

(资料性附录)

液相色谱-质谱/质谱联用法

B.1 高效液相色谱-质谱/质谱联用仪(HPLC-MS/MS)参考条件

B.1.1 色谱柱: C₁₈反相色谱柱, 2.1 mm×50 mm, 2.7 μm。

B.1.2 流速: 0.3 mL/min。

B.1.3 柱温: 35 °C。

B.1.4 进样量: 5 μL。

B.1.5 雾化气: 氮气, 纯度≥95%。

B.1.6 干燥气温度: 350 °C。

B.1.7 干燥气流量: 7 L/min。

B.1.8 雾化气压力: 344 737.85 Pa(50 psi)。

B.1.9 碰撞气: 高纯氮气, 纯度≥99.999%。

B.1.10 流动相: 流动相 A, 5 mmol/L 的乙酸铵水溶液; 流动相 B, 5 mmol/L 乙酸铵甲醇溶液。

B.1.11 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/%
0~10.0	20	80
10.0~15.0	5	95
15.0~18.0	20	80

B.1.12 质谱离子源: 电喷雾离子源(ESI)。

B.1.13 离子化方式: 负离子扫描。

B.1.14 毛细管电压: -3 250 V。

B.1.15 监测方式: 单反应监测(SRM), 监测离子见表 B.2。

表 B.2 三氯生离子单反应监测离子条件表

化合物名称	母离子 m/z	子离子 m/z	碰撞能量 eV	去簇电压 V	加速电压 V
三氯生	286.8	35.2 ^a	9	85	2
	288.8	35.2	9	85	2
^a 定量离子。					

B.2 HPLC-MS/MS 色谱图

三氯生的 HPLC-MS/MS 色谱图见图 B.1。

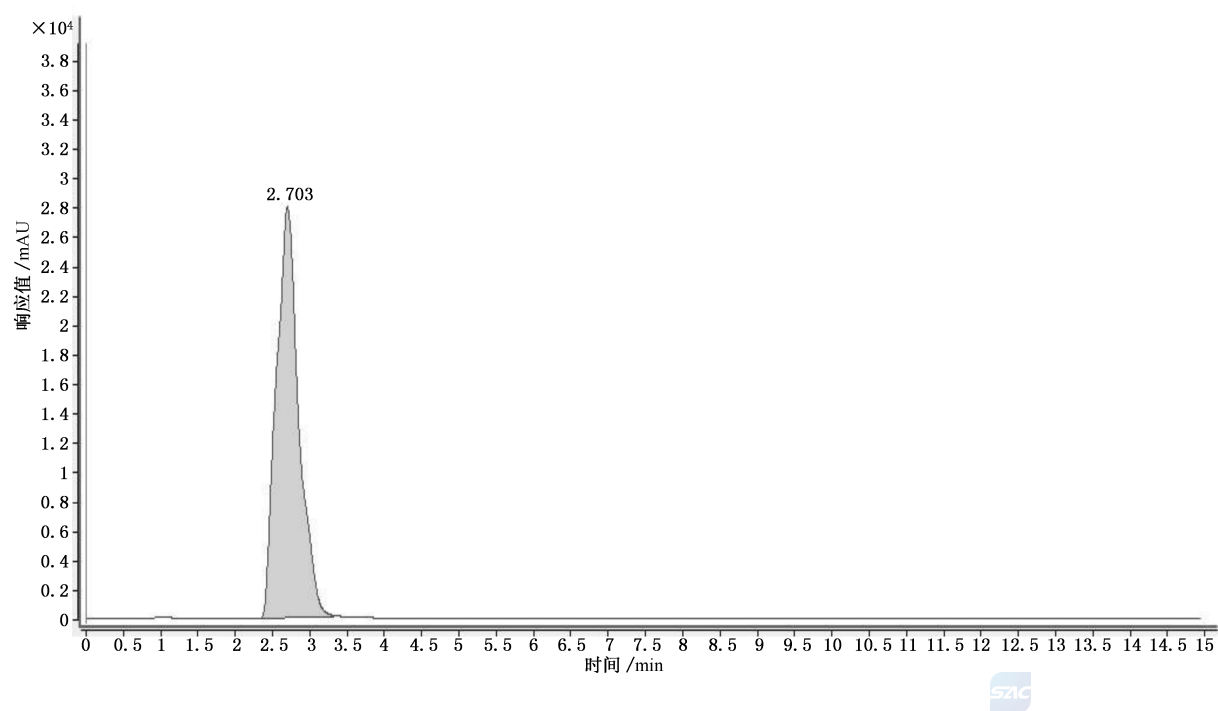


图 B.1 三氯生的 HPLC-MS/MS 色谱图