

中华人民共和国化工行业标准

XX/T XXXXX—XXXX

纺织染整助剂 异噻唑啉酮类化合物的测定

Textile dyeing and finishing auxiliaries — Determination of isothiazolinones
compounds

（在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。）

（征求意见稿）

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国染料标准化技术委员会印染助剂分技术委员会（SAC/TC134/SC1）归口。

本标准起草单位：

本标准主要起草人：

纺织染整助剂 异噻唑啉酮类化合物的测定

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

1 范围

本标准规定了纺织染整助剂产品中异噻唑啉酮类化合物的测定方法。

本标准适用于各类纺织染整助剂产品中异噻唑啉酮类化合物的测定。

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 原理

样品以甲醇为萃取溶剂，采用超声波提取纺织染整助剂产品中的异噻唑啉酮类化合物，过滤后采用液相色谱-串联质谱仪（LC-MS/MS）或液相色谱-二极管阵列检测器（LC-DAD）测定和确证，外标法定量。

4 试剂或材料

除非另有规定，仅使用确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682 中规定的一级水。

4.1 甲醇：色谱纯。

4.2 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮（MI）：CAS No. 2682-20-4，≥97.0%（质量分数）。

4.3 5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮（CMI）：CAS No. 26172-500-7，≥97.0%（质量分数）。

4.4 1,2-苯并异噻唑-3-酮（BIT）：CAS No. 2634-33-5，≥97.0%（质量分数）。

4.5 2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮（OIT）：CAS No. 26530-20-1，≥97.0%（质量分数）。

4.6 4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮（DCOIT）：CAS No. 64359-81-5，≥97.0%（质量分数）。

4.7 标准储备溶液：200 mg/L。

准确称取异噻唑啉酮类化合物标准物质（4.2-4.6），用甲醇（4.1）溶解、定容，分别配制成浓度为200 mg/L 的标准储备溶液。

标准储备液在0℃～4℃冰箱中避光保存，有效期为6个月。

4.8 混合标准工作溶液：根据需要配制，以甲醇（4.1）逐级稀释得到不同浓度的系列混合标准工作溶液。

混合标准溶液在0℃～4℃冰箱中避光保存，有效期为1个月。

5 仪器设备

5.1 分析天平：感量为0.0001g。

5.2 提取器：具塞密闭，10 mL，由硬质玻璃制成。

5.3 超声波发生器：工作频率为40 kHz。

5.4 有机微孔滤膜：0.22 μm，尼龙或有机相。

5.5 液相色谱-串联质谱仪（LC-MS/MS）：配有电喷雾离子源。

5.6 液相色谱仪：配有二极管阵列检测器（LC-DAD）。

6 分析步骤

6.1 提取

准确称取0.2 g（精确至0.0001g）试样，置于提取器（5.2）中，加入甲醇（4.1）定容至10 mL，密闭摇匀。置于超声波发生器（5.3）中提取（10±2）min后，用有机微孔滤膜（5.4）过滤至样品瓶中，供LC-MS/MS和LC-DAD分析用。

6.2 分析方法

6.2.1 HPLC-MS/MS 分析条件

由于测试结果取决于所使用的仪器，因此不可能给出色谱分析的普遍参数。设定的参数应保证色谱条件测定时被测组分与其他组分能够得到有效的分离，下列给出的参数证明是可行的：

1) 色谱条件

- a) 色谱柱：Eclipse C18 柱，3.5 μm，2.1 mm×100 mm 或相当色谱柱；
- b) 流动相 A：甲醇；
- c) 流动相 B：水；
- d) 柱温：40℃；
- e) 进样量：1 μL；
- f) 流速：0.3 mL/min；
- g) 梯度洗脱程序：见表1；

表1 液相色谱梯度洗脱条件

时间/min	流动相 A /%	流动相 B /%
0	10	90
2	40	60

8	100	0
12	100	0
12.5	10	90
15	10	10

2) 质谱条件

- 离子源：电喷雾离子源（ESI）。
- 扫描极性：正离子扫描。
- 扫描方式：多反应监测（MRM）。
- 使用前应调节各参数使质谱灵敏度达到检测要求，其他质谱条件参见附录 A。

6.2.2 HPLC-MS/MS 定性分析

分别取1 μL 试样溶液（6.1）和混合标准工作溶液（4.8）进行HPLC-MS/MS分析。通过比较试样溶液与标准工作溶液的保留时间以及质谱中的两个离子对进行定性分析，定性离子对的相对丰度与浓度相当的标准工作溶液的相对丰度一致，相对丰度允许偏差不超过表2规定的范围，则可判断样品中存在相应的被测物。

表 2 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度/%	>50	>20~50	>10~20	≤ 10
允许的相对偏差/%	± 20	± 25	± 30	± 50

6.2.3 HPLC-MS/MS 定量分析

根据试样中被测物的含量，选取响应值相近的标准工作液进行分析。以目标化合物的峰面积为纵坐标，以目标化合物的浓度为横坐标作标准工作曲线，按照外标法进行定量计算。标准工作液和样液中待测物的响应值均应在仪器线性范围内，如果含量超过标准曲线范围，应用甲醇（4.1）稀释到适当浓度后分析。

注：在上述分析条件下，5种异噻唑啉酮类化合物标准溶液的多反应监测图（MRM）参见附录B。

6.3 HPLC/DAD 方法

6.3.1 HPLC-DAD 分析条件

由于测试结果取决于所使用的仪器，因此不可能给出色谱分析的普遍参数。采用下列参数已被证明对测试是合适的：

- 色谱柱：Eclipse C18 柱，3.5 μm ，2.1 mm \times 50 mm 或相当色谱柱；
- 流动相 A：甲醇；
- 流动相 B：水；
- 柱温：35 $^{\circ}\text{C}$ ；

- e) 进样量：10 μL ；
- f) 流速：1.0 mL/min；
- g) 检测器：二极管阵列检测器（DAD）；
- h) 定量波长：275 nm（MI、CMI、OIT）、280 nm（DCOIT）、318 nm（BIT）。
- i) 梯度洗脱程序：见表 3。

表 3 液相色谱梯度洗脱程序

时间/min	流动相 A /%	流动相 B /%
0	20	80
2	40	60
6	90	10
10	90	10
13	20	80
15	20	80

6.3.2 HPLC-DAD 定性、定量分析

分别取10 μL 测试液和混合标准工作溶液（4.8）进行HPLC-DAD分析，通过比较试样和标样在规定的检测波长下色谱峰的保留时间以及紫外光谱（210 nm-400 nm）进行定性，外标法定量。

注：在上述分析条件下，5种异噻唑啉酮类化合物标准溶液的HPLC-DAD光谱图和色谱图参参见附录C。

6.4 空白试验

除不加试样外，均按6.1操作步骤进行。

7 结果计算和表示

7.1 计算

本方法测定结果以各种异噻唑啉酮化合物的检测结果分别表示，按式(1)计算：

$$X_i = \frac{(c_i - c_0) \times V \times f}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X_i ——试样中被测组分含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

c_i ——从标准工作曲线得到的被测组分溶液浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

c_0 ——从标准工作曲线得到的空白试验溶液浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——超声提取所用甲醇的体积，单位为毫升（mL）；

f ——稀释因子；

m ——样品的质量，单位为（g）。

7.2 结果表示

计算2次测定结果的算术平均值，计算结果按GB/T 8170 修约至个位数。低于测定低限时（8.1）时，试验结果为“未检出”。

8 测定低限、回收率和精密度

8.1 测定低限

HPLC-MS/MS 方法，2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮（MI）、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮（CMI）、1,2-苯并异噻唑-3-酮（BIT）的测定低限为 2.5 mg/kg，2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮（OIT）、4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮（DCOIT）的测定低限为 0.5 mg/kg；HPLC-DAD 方法的测定低限为 25 mg/kg。

8.2 回收率

本方法对异噻唑啉酮类化合物的回收率为 70 %～120 %。

8.3 精密度

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的测试获得的两次测试结果的相对标准偏差不大于10%，以大于10%的情况不超过5%为前提。

9 试验报告

试验报告至少应给出以下内容：

- a) 样品来源及描述（助剂名称，生产厂家，批号，型号等信息）；
- b) 使用的标准；
- c) 采用的测试方法；
- d) 测试结果；
- e) 任何偏离本标准的细节；
- f) 试验日期。

附录 A
(资料性附录)
质谱参考条件

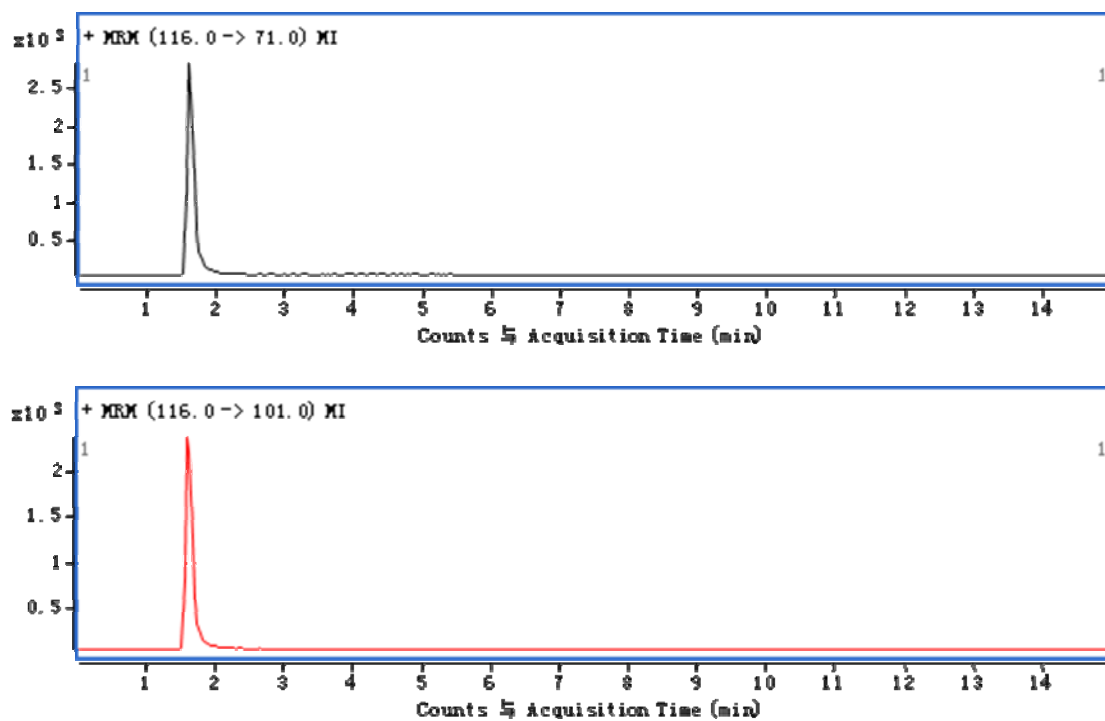
- 优化后的质谱条件：
- a) 电喷雾电压：4000 V；
 - b) 雾化气（氮气）压力：35 psi（241 kPa）；
 - c) 干燥气（氮气）流速：12 L/min；
 - d) 干燥气（氮气）温度：350 ℃；
 - e) 监测离子对信息、碎裂电压及碰撞能量见表 A.1。

表A.1 目标化合物的监测离子对和碰撞能量

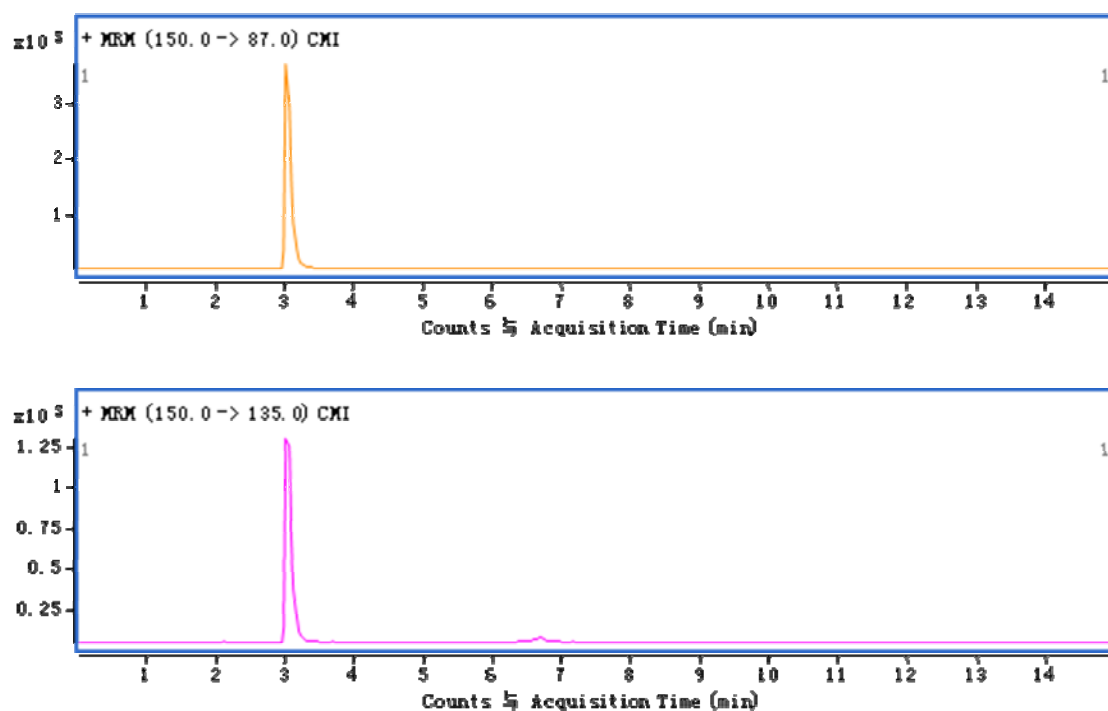
化合物名称	监测离子对m/z		碎裂电压 V	碰撞电压 V
	母离子	子离子		
2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮（MI）	116	71*	96	17
		101	96	21
5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮（CMI）	150	87*	84	49
		135	84	25
1,2-苯并异噻唑-3-酮（BIT）	152	134*	132	25
		109	132	21
2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮（OIT）	214	102*	96	13
		84	96	53
4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮（DCOIT）	282	169.9*	96	9
		57	96	17
注：加“*”表示为定量离子。				

附录 B
(资料性附录)

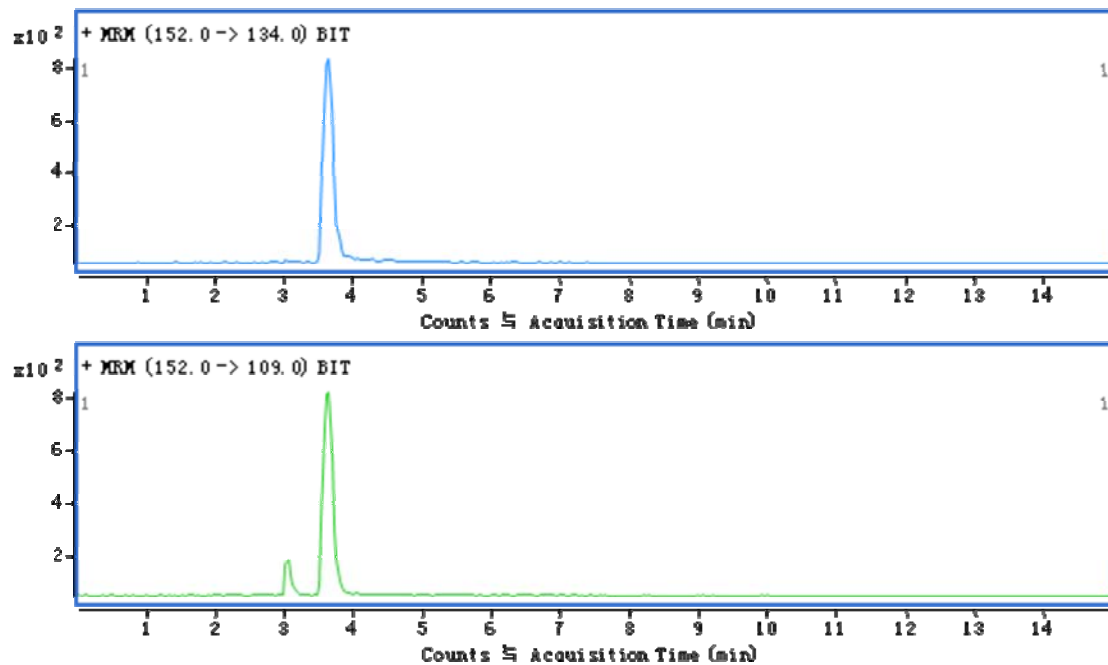
异噻唑啉酮化合物标准物质的LC-MS/MS多反应监测图 (MRM)



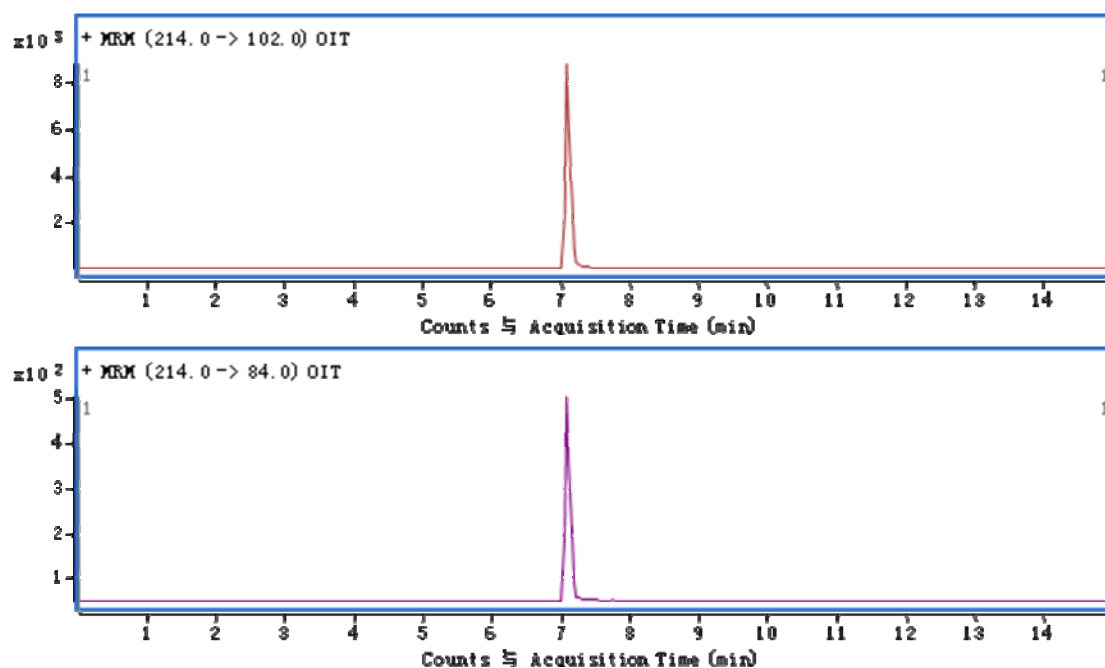
图B.1 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮 (MI) 的多反应监测图 (MRM)



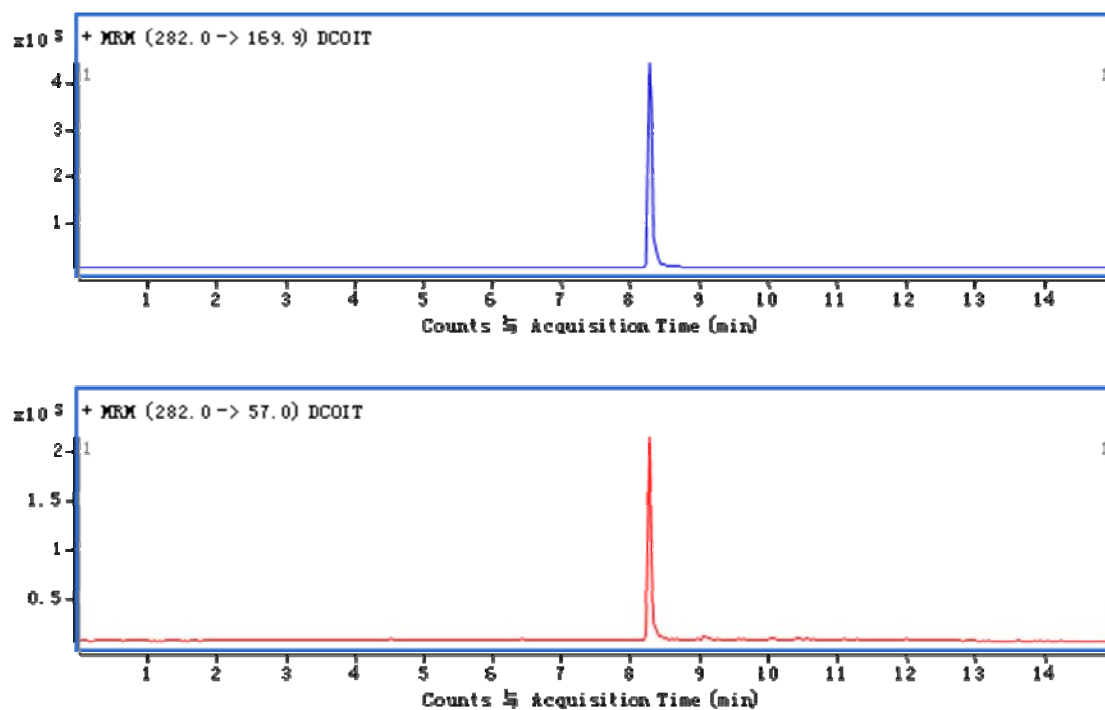
图B.2 5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮（CMI）的多反应监测图（MRM）



图B.3 1,2-苯并异噻唑-3-酮（BIT）的多反应监测图（MRM）



图B.4 2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮（OIT）的多反应监测图（MRM）



图B.5 4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮（DCOIT）的多反应监测图（MRM）

附录 C
(资料性附录)

异噻唑啉酮化合物标准物质LC-DAD光谱图和色谱图

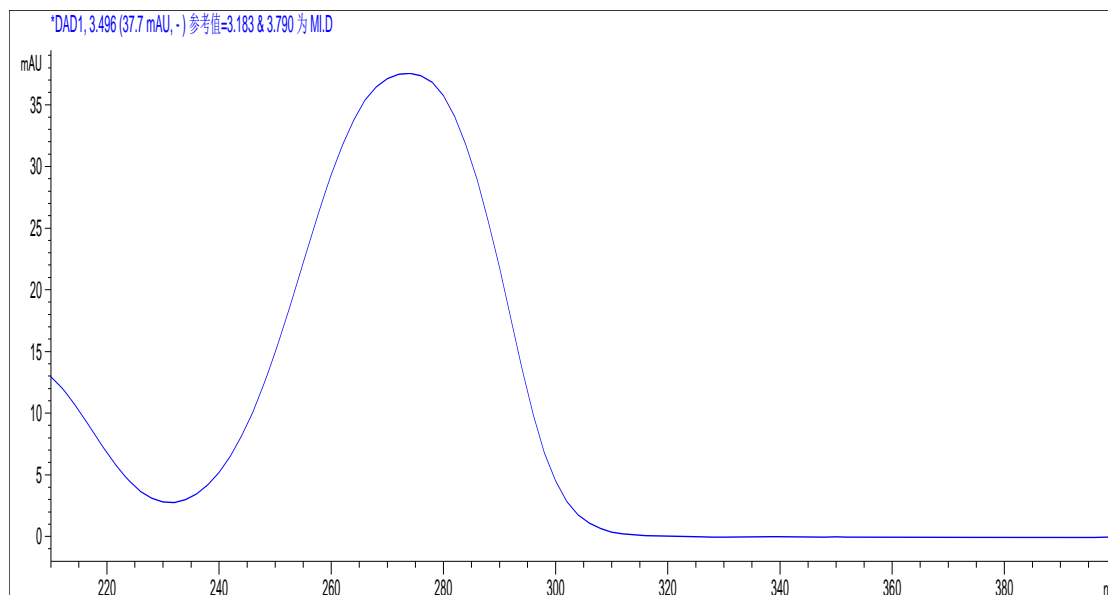


图 C.1 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮 (MI) 的 DAD 光谱图

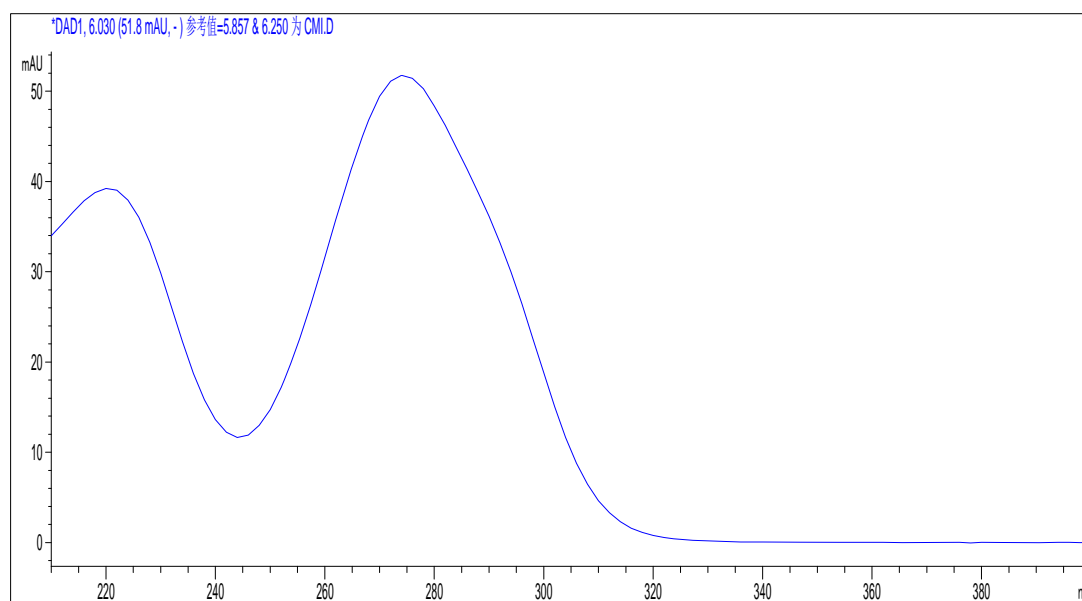


图 C.2 5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮 (CMI) 的 DAD 光谱图

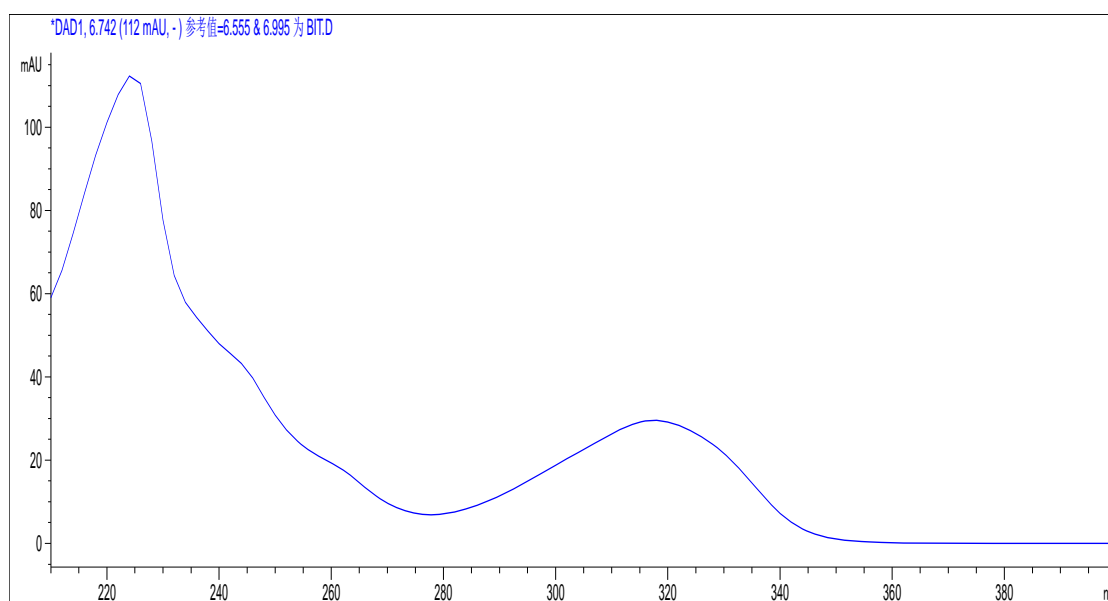


图 C.3 1,2-苯并异噻唑-3-酮 (BIT) 的 DAD 光谱图

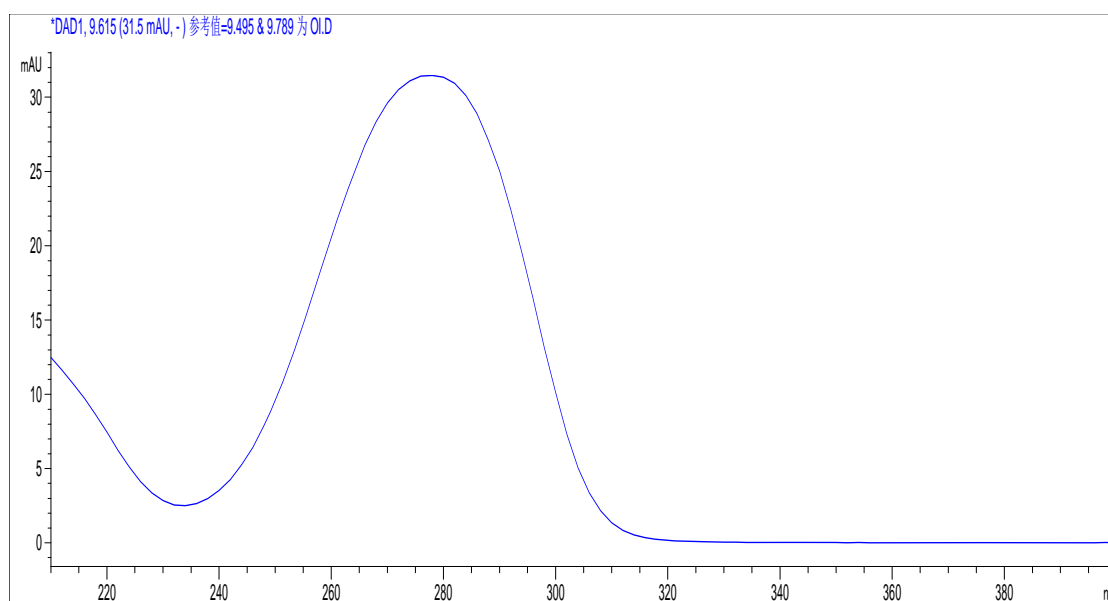


图 C.4 2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮 (OIT) 的 DAD 光谱图

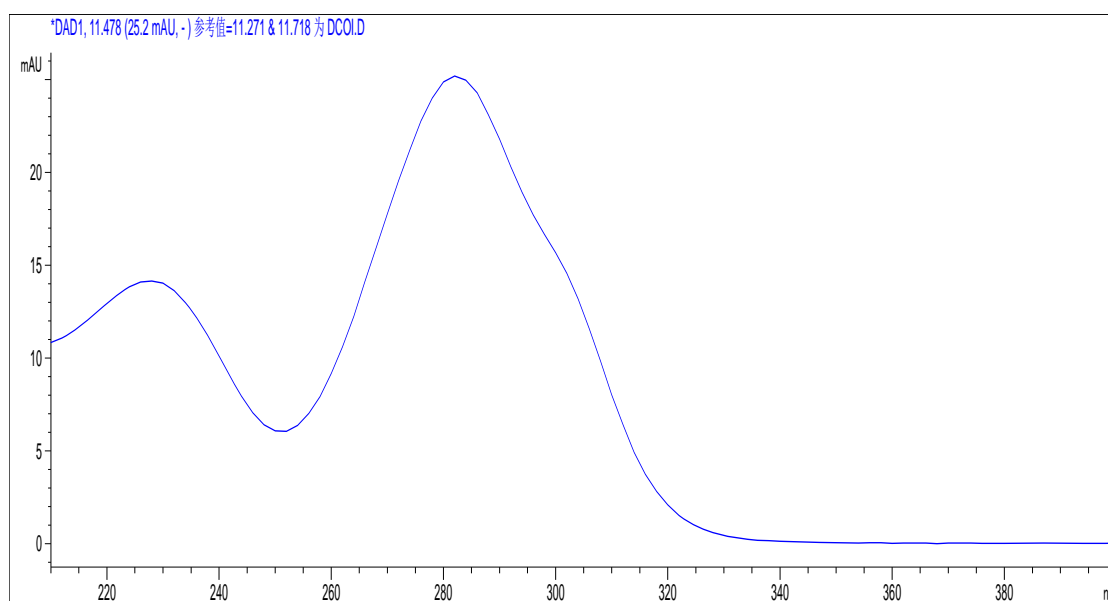


图 C.5 4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮 (DCOIT) 的 DAD 光谱图

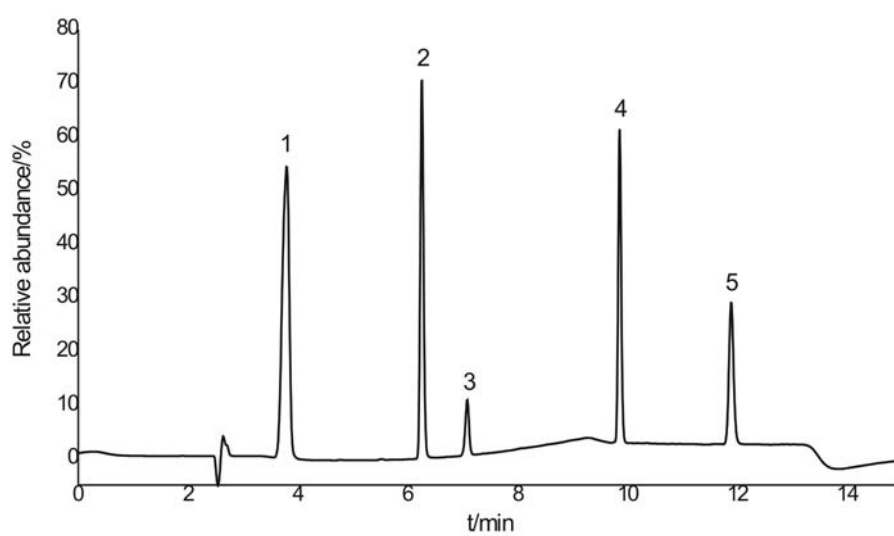


图 C.6 异噻唑啉酮类化合物的 LC-DAD 色谱图

- 1 —MI
- 2 —CMI
- 3 —BIT
- 4 —OIT
- 5 —DCOIT