

中华人民共和国化工行业标准

纺织染整助剂 异噻唑啉酮类化合物的测定

编制说明

（征求意见稿）

福建省纤维检验中心

杭州传化精细化工有限公司

2020 年 6 月

《纺织染整助剂 异噻唑啉酮类化合物的测定》

化工行业标准编制说明

1. 项目来源

根据中华人民共和国工业和信息化部办公厅 2018 年 11 月下达的工信厅科函〔2018〕73 号文《关于印发 2018 年第四批行业标准制修订计划的通知》，《纺织染整助剂 异噻唑啉酮类化合物的测定》列入 2018 年化工行业标准制定计划，项目编号为 2018-1903T-HG，该项目为基础公益类项目，由杭州传化精细化工有限公司、福建省纤维检验局等负责起草，该标准由全国染料标准化委员会印染助剂分技术委员会（SAC/TC 134/SCI）归口，要求 2020 年完成报批。

2. 制订本标准的目的、意义

异噻唑啉酮类化合物作为一类广谱高效杀菌剂，被广泛用于纺织品、皮革、涂料、化妆品、玩具等领域^[1]，用于提高产品的附加值。在纺织加工过程中，经常使用大量各种纺织染整助剂诸如柔软剂、吸湿剂、着色剂及其复配助剂，这些助剂本身很容易滋生各种微生物，加入杀菌剂，防止纺织染整助剂由于微生物作用而改变物化性质。

但毒理学研究^[2-5]表明：1,2-苯并异噻唑-3-酮（BIT）、2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮（MI）、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮（CMI）、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）具有接触致敏性，能引发接触性皮炎。

因此，欧盟 EN 71-9 率先在纺织品、皮革、液体、黏土、粘合剂等玩具材料中限用 1,2-苯并异噻唑-3-酮（BIT）、2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮（MI）、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮（CMI），限量分别为：5 mg/kg、10 mg/kg、10 mg/kg，且 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮（MI）、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮（CMI）的总含量不得高于 15 mg/kg。欧盟国家部分企业要求进入欧盟市场的纺织品中 2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮（OIT）含量不得高于 10 mg/kg。欧盟生物杀灭产品法规 EU No.528/2012 则将 4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮（DCOIT）列入管制范围。

纺织染整助剂作为上游产业，其品质不单影响纺织产品的生态安全，也易对环境产生影响。但纺织染整助剂中异噻唑啉酮类化合物检测方法的研究尚未开展，给终端纺织产品的安全性能埋下隐患，使消费者健康受到威胁，同时可能给环境引入了污染源。本项目建立的方法适用于纺织染整助剂产品中异噻唑啉酮类化合物的定性定量检测，填补了国内在该项目检测技术上的空白，有助于规范国内助剂市场、提高行业产品质量，有利于保证终端纺织产品的生态安全性能；同时，有效避免异噻唑啉酮类化合物的使用带来的环境污染。

3. 标准制订工作过程简况及研究进度计划

1) 2017 年 6 月-2018 年 3 月，调研行业对此标准的需求，查阅国内外有关文献和标准。

2) 2018 年 4 月-2019 年 10 月，对国内外的分析检测标准进行对比分析，与合作单位进行技术交流确定实验方案，对方法的可行性进行了论证。

3) 2019 年 11 月-2020 年 5 月，根据实验方案，进行有关试验方法的条件选择和系统试验验证工作，确定了试验方法，形成标准草案。

4) 2020 年 6 月，经各方的共同努力，对相关实验数据和验证结论进行整理并形成标准草案征求意见稿和编制说明征求意见稿。

4. 采用国际标准和国外先进标准情况

目前，国内外尚无有关纺织染整助剂中异噻唑啉酮类化合物的测定的国家或行业标准。

5. 标准制订的主要内容和依据

5.1 编写格式和原则

本标准严格按照 GB/T1.1—2009《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写规则》进行编写。

本标准按照先进性、科学性和实用性相结合的原则进行编制，在对纺织染整助剂产品特性了解的基础上，广泛参考相关行业标准及文献资料，建立适用的分析测试方法，征求行业内的专家、学者以及技术人员的意见和建议，密切联系实际，注重科学性和可操作性的充分结合，以便于标准颁布后的推广和应用。

5.2 标准适用范围的确定

本标准规定了采用液相色谱-二极管阵列检测器(LC-DAD)和液相色谱-串联质谱仪(LC-MS/MS)测定纺织染整助剂中异噻唑啉酮类化合物含量的方法。

本标准适用于液相色谱法和液相色谱-串联质谱法对纺织染整助剂产品中异噻唑啉酮类化合物含量的测定。

6. 实验方法的分析和验证

6.1 方法原理

试样经甲醇超声提取后,以异噻唑啉酮类化合物为目标分析物,用液相色谱-二极管阵列检测器(LC-DAD)和液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)进行定性、定量测定。

6.2 技术路线确定

6.2.1 试验样品

研制的标准是为了应用于实际样品检测。因此,为了保证本标准方法具有较强的适用性,选用市场上商品化的纺织染整助剂作为试验样品。试验样品由浙江传化股份有限公司提供的商品并进行了编号:抗菌整理剂(样品 1#)、防腐杀菌剂(样品 2#)、专用杀菌剂(样品 3#)、抗菌整理剂(样品 4#)。

这些样品都为复配的染整助剂,其中含有的化学杂质和干扰物的种类及浓度都不同。此外,这些染整助剂都具有不同的性能,用于印染整理的不同工艺中,涵盖了包含异噻唑啉酮类化合物的大部分商品,具有广泛的代表性。

6.2.2 标准物质

1,2-苯并异噻唑-3-酮(BIT): (99.5%, Dr.Ehrenstorfer)

2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(MI): (98.6%, Dr.Ehrenstorfer)

5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(CMI): (98.4%, Dr.Ehrenstorfer)

2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮(OIT): (98.9%, Dr.Ehrenstorfer)

4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮(DCOIT): (97.0%, 上海安谱)

6.2.3 主要技术路线

1) 样品的前处理条件,包括:提取条件、净化条件的选择与优化;

- 2) 色谱条件的建立, 包括色谱柱、流动相、梯度洗脱条件等;
- 3) 光谱、质谱条件的建立, 包括紫外光谱、检测波长, 定量离子对和定性离子对的建立、碰撞能量、解离电压等质谱参数等;
- 4) 方法验证。

6.3 仪器方法的确定

6.3.1 主要技术路线

1,2-苯并异噻唑-3-酮 (BIT)、2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮 (MI)、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮 (CMI)、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) 等异噻唑啉酮类化合物的理化性质见表 1, 适宜采用液相色谱进行分离。

表 1 异噻唑啉酮类化合物的理化性质

| 化合物名称 | 缩略名 | 化学文摘编号 (CAS No.) | 分子式 | 相对分子质量 |
|-------------------------|-------|---------------------|---|--------|
| 1,2-苯并异噻唑-3-酮 | BIT | 2634-33-5 | C ₇ H ₅ NOS | 151.18 |
| 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮 | MI | 2682-20-4 | C ₄ H ₅ NOS | 115.15 |
| 5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮 | CMI | 26172-500-7 | C ₄ H ₄ ClNOS | 149.6 |
| 2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮 | OIT | 26530-20-1 | C ₁₁ H ₁₉ NOS | 213.34 |
| 4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮 | DCOIT | 64359-81-5 | C ₁₁ H ₁₇ Cl ₂ NOS | 282.23 |

常规的二极管阵列检测器 (DAD), 通过吸收光谱获得特定组分的结构信息, 有助于未知组分或复杂组分的结构确定。

高效液相色谱-电喷雾电离-串联质谱联用技术是以 HPLC 为分离手段、MS/MS 为检测器的分析技术, 集 HPLC 的高分离能力与 MS 的高灵敏度、强定性专属特异性于一体, 为样品尤其是复杂基体样品分析及定量测定提供了可靠手段。串联质谱 (MS/MS) 是将两个质量选择器串联, 可对准分子离子进行多级裂解, 进而获得丰富的化合物碎片信息, 确认目标化合物, 对目标化合物定量等。串联质谱与单级质谱相比, 能明显改善信号的信噪比, 具有更高的灵敏度及选择性。

因此, 本研究选用高效液相色谱-二极管阵列检测器 (DAD)、高效液相色谱-电喷雾三重四极杆质谱联用 (HPLC-ESI-MS/MS) 作为检测仪器。

6.4 高效液相色谱-二极管阵列检测器法 (HPLC-DAD)

6.4.1 色谱条件的选择

6.4.1.1 色谱柱的选择

考察了 ZORBAX SB C18 柱(5 μ m, 4.6*250mm)、Elipse plus C18 柱(5 μ m, 4.6*250mm)、Elipse XBD C18 柱(5 μ m, 4.6*250mm)、ZORBAX SB-Phenyl 柱(5 μ m, 4.6*250mm)和 ZORBAX NH2 柱(5 μ m, 4.6*250mm)的效果, 如图 1 所示。可见: 同等条件下, ZORBAX NH2 柱(5 μ m, 4.6*250mm)未能全部检测到 5 种目标物, ZORBAX SB C18 柱(5 μ m, 4.6*250mm)虽能实现基本分离, 但峰形不佳, Elipse plus C18 柱(5 μ m, 4.6*250mm)、Elipse XBD C18 柱(5 μ m, 4.6*250mm)和 ZORBAX SB-Phenyl 柱(5 μ m, 4.6*250mm)则对 5 种异噻唑啉酮类化合物可实现基线分离, 且峰形对称尖锐, 均可采用。

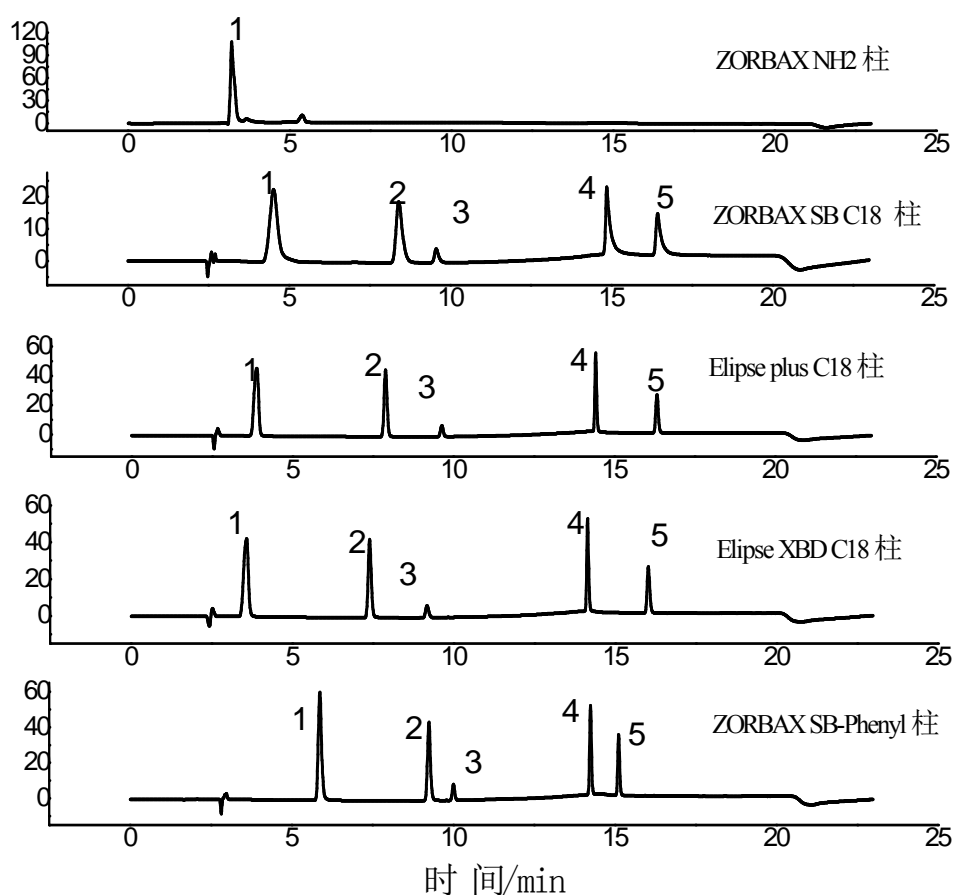


图 1 色谱柱对分离的影响

1. MI; 2.CMI; 3.BIT; 4.OIT; 5.DCOIT

(甲醇(A)和超纯水(B) 洗脱: 0~2 min, 20%A~40%, 2~6 min, 40%~90%A, 6~10 min, 90% A, 10~13 min, 90%A~20%A, 13~15 min, 20%A 进样体积: 10L; 流速: 1.0min, 柱温: 35 °C)

6.4.1.2 流动相的选择

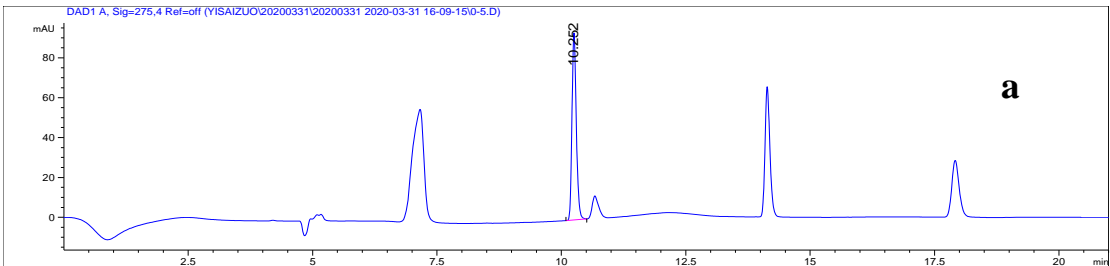
为了实现目标化合物间良好的色谱分离及响应, 分别考察了甲醇-水溶液和乙腈-水溶液对 5 种异噻唑啉酮类化合物的影响。发现: 甲醇流动相体系和乙腈流动相体系均能较好的实现 5 种异噻唑啉酮类化合物的分离, 但是如表 2 所示, 甲醇流动相体系目标化合物的响应显著大于乙腈流动相体系。所以, 本实验选择甲醇流动相体系。

表 2 流动相体系对响应的影响

| 流动相 | 响应(峰面积) | | | | |
|------|---------|-------|-------|-------|-------|
| | MI | CMI | BIT | OIT | DCOIT |
| 甲醇-水 | 440.4 | 288 | 194.4 | 208.3 | 146.7 |
| 乙腈-水 | 276.3 | 274.3 | 182.9 | 191 | 129.2 |

6.4.1.3 流速的选择

分别考察了 0.5 mL/min、0.6 mL/min、0.7 mL/min、0.8 mL/min、1.0 mL/min 流速条件下的分离效果和响应, 结果分别见图 2 和表 3。可见, 当流速为 1.0 mL/min 时, 5 种异噻唑啉酮类化合物分离度较好; 随着流速的增加, 5 种异噻唑啉酮类化合物的响应逐渐减小。所以, 综合分离度和响应考虑, 本实验选择流速为 1.0 mL/min。



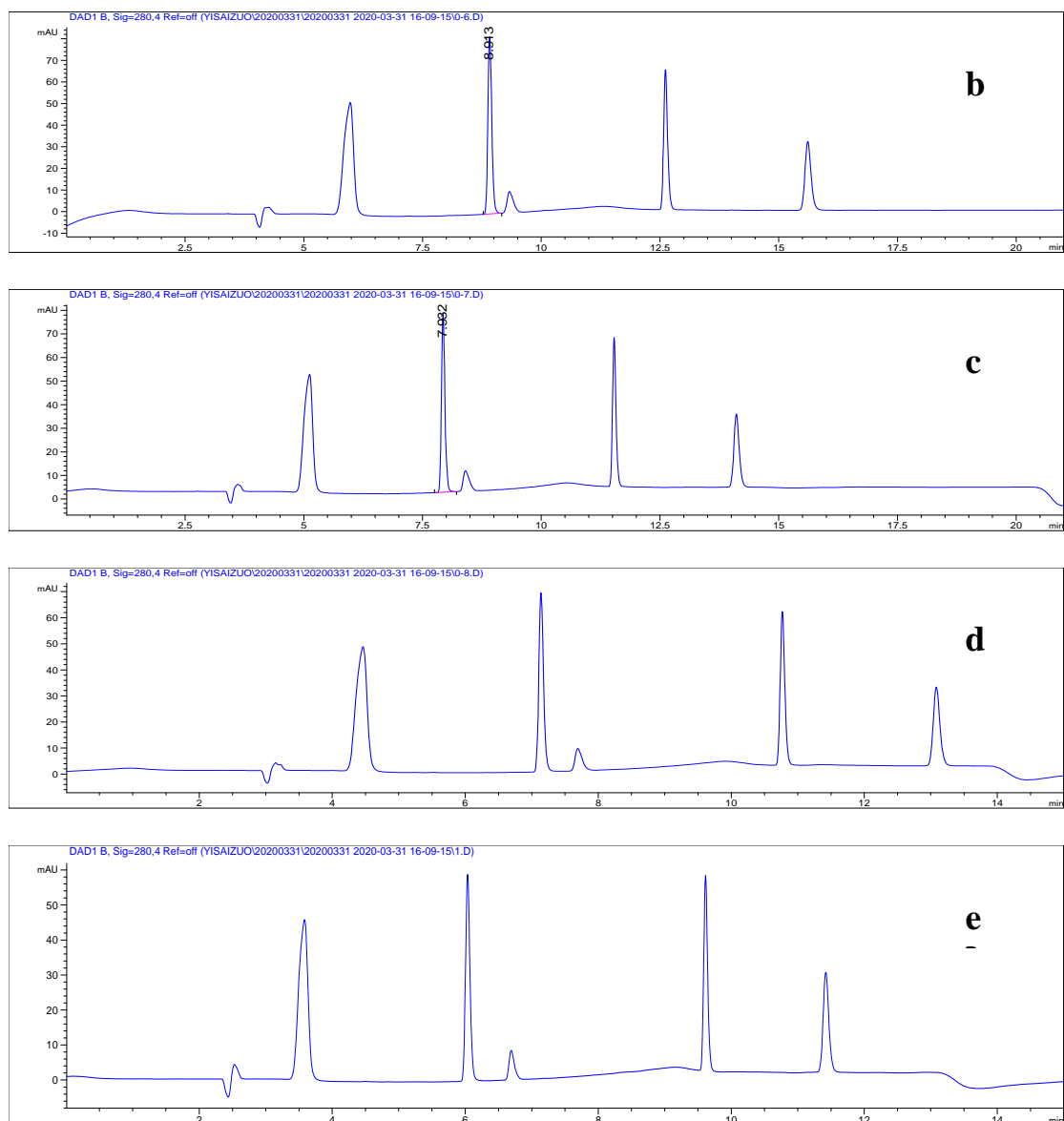


图2 流速对分离度的影响, a 0.5 mL/min, b 0.6 mL/min, c 0.7 mL/min, d 0.8 mL/min, e 1.0 mL/min

(甲醇(A)和超纯水(B)洗脱: 0~2 min, 20%A~40%, 2~6 min, 40%~90%A, 6~10 min, 90% A, 10~13 min, 90%A~20%A, 13~15 min, 20%A 进样体积: 10L; 柱温: 35 °C)

表3 流速对响应的影响

| 流速, mL/min | 响应(峰面积) | | | | |
|------------|---------|-------|-------|-------|-------|
| | MI | CMI | BIT | OIT | DCOIT |
| 0.5 | 882.7 | 656.7 | 394 | 454.3 | 336.7 |
| 0.6 | 737 | 550.8 | 327 | 380.6 | 280.9 |
| 0.7 | 629.6 | 387 | 267.1 | 326.7 | 244.4 |
| 0.8 | 550.4 | 340.9 | 236.5 | 283.3 | 213.2 |

| | | | | | |
|-----|-----|-------|-------|-------|-------|
| 1.0 | 440 | 272.8 | 194.4 | 227.5 | 169.1 |
|-----|-----|-------|-------|-------|-------|

6.3.3.4 柱温的选择

本实验考察了室温、30℃、35℃、40℃、45℃和 50℃的不同柱温对目标化合物的分析效果和峰面积响应值的影响。结果发现，在本实验考察的范围内，柱温对目标物的峰形、分离度及峰面积响应值基本没有影响，故柱温选用实验室常用的 35℃作为实验条件即可。

进一步优化，以得到最优的分离分析效果，建立梯度洗脱程序为甲醇(A)和超纯水(B)，0~2 min, 20%A~40%，2~6 min, 40%~90%A，6~10 min, 90% A，10~13 min, 90%A~20%A，13~15 min, 20%A。

6.4.1.5 检测波长的选择

在 210~400 nm 波段分别对目标物 5 种异噻唑啉酮类化合物进行 DAD 光谱扫描，光谱图见图 3~7。如图所示：5 种异噻唑啉酮类化合物的最强吸收峰对应的波长分别为 275 (MI)、275 (CMI)、318 (BIT)、278 (OIT)、280 (DCOIT)，选择最大吸收波长作为检测波长时，相应的吸光度最大，即响应值最高，有利于提高目标物的检测灵敏度，试验选择 275 nm 作为 MI、CMI、OIT 的检测波长，选择 280 作为 DCOIT 的检测波长，选择 318 作为 BIT 的检测波长。

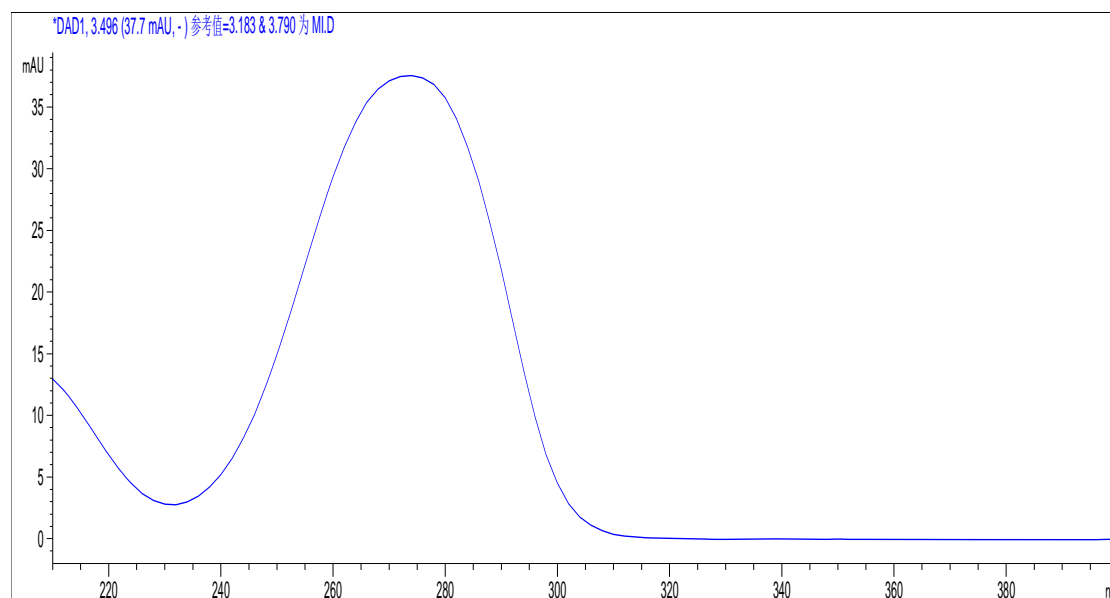


图 3 MI 的 DAD 光谱图

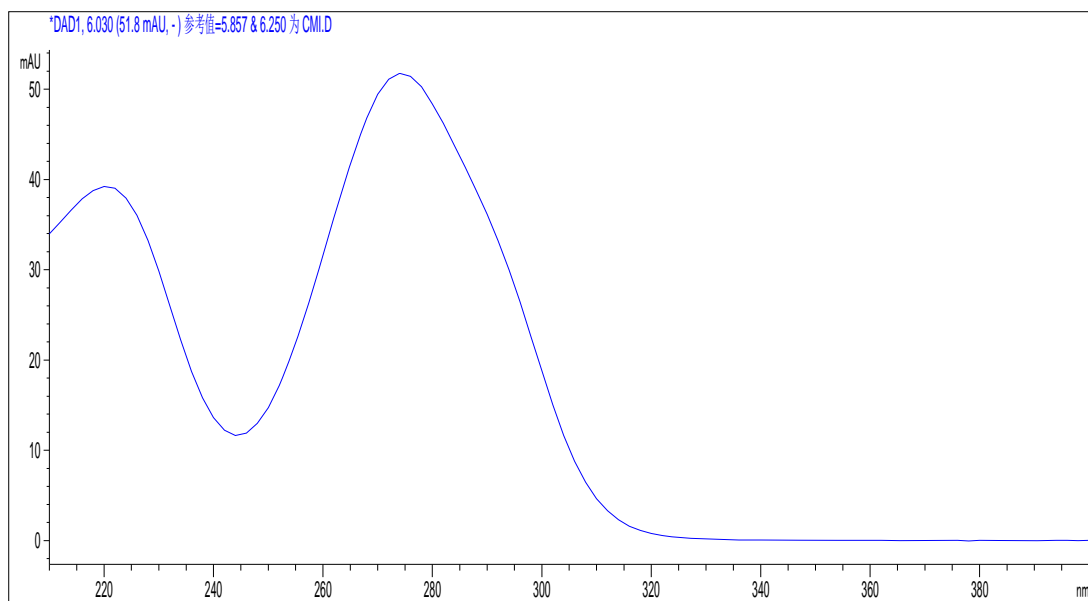


图 4 CMI 的 DAD 光谱图

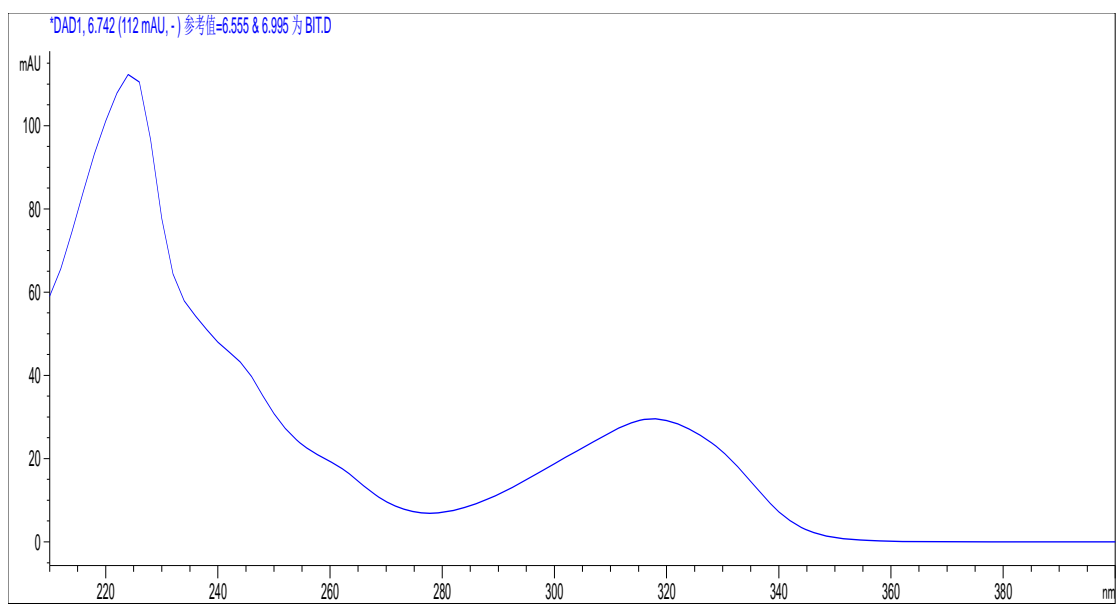


图 5 BIT 的 DAD 光谱图

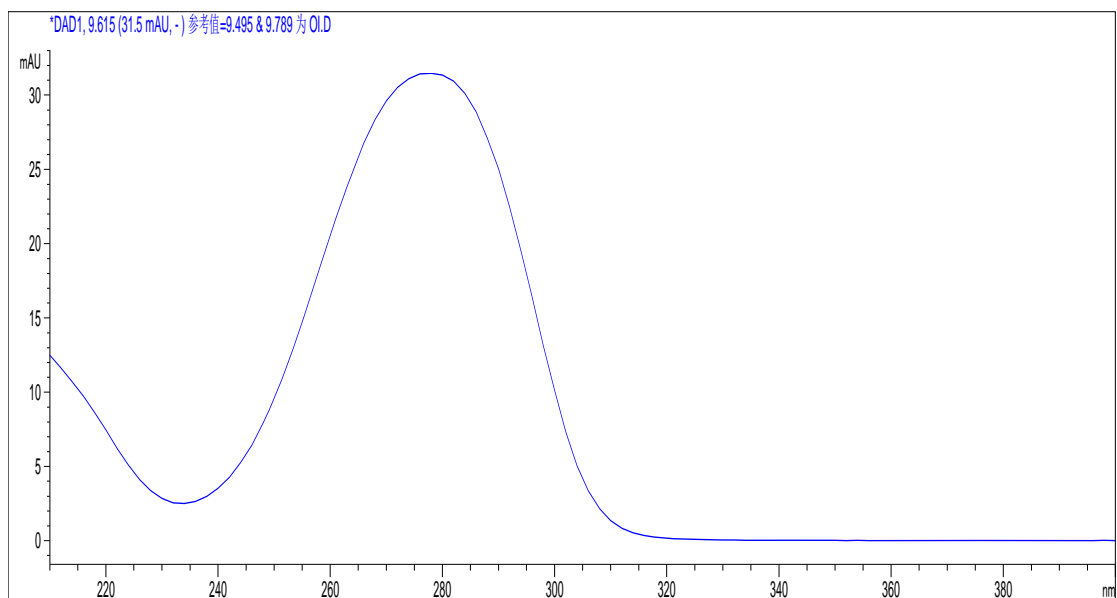


图 6 OT 的 DAD 光谱图

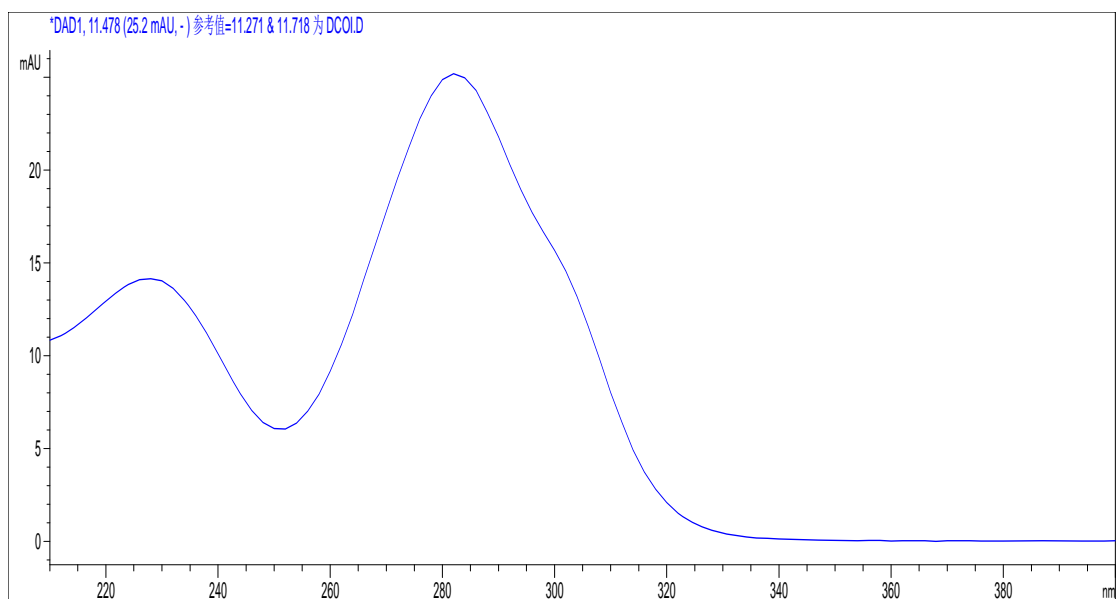


图 7 DCOIT 的 DAD 光谱图

6.5 高效液相色谱-串联质谱法 (HPLC-MS/MS)

6.5.1 质谱条件的优化

取 5 mg/L 异噻唑啉酮类化合物混合标准工作溶液进样，采用三通阀自动进样方式优化质谱条件。采用一级质谱全扫描 (Fullscan) 方式得到溶剂空白 (图 8)、MI、CMI、BIT、OIT、DCOIT 标样质谱图 (图 9-图 13)，可见：除 BIT 在

正、负离子模式下均有响应且相当外，其它 4 种在正离子模式下质谱响应明显，因此选择在 ESI 正离子扫描模式下对异噻唑啉酮类化合物行分析。在该模式下，所有分析物经 ESI 电离生成特征离子峰 $[M+H]^+$ ，将其选为母离子峰，确定 MI、CMI、BIT、OIT、DCOIT 的准分子离子即母离子为 m/z 116、150、152、214 和 282。

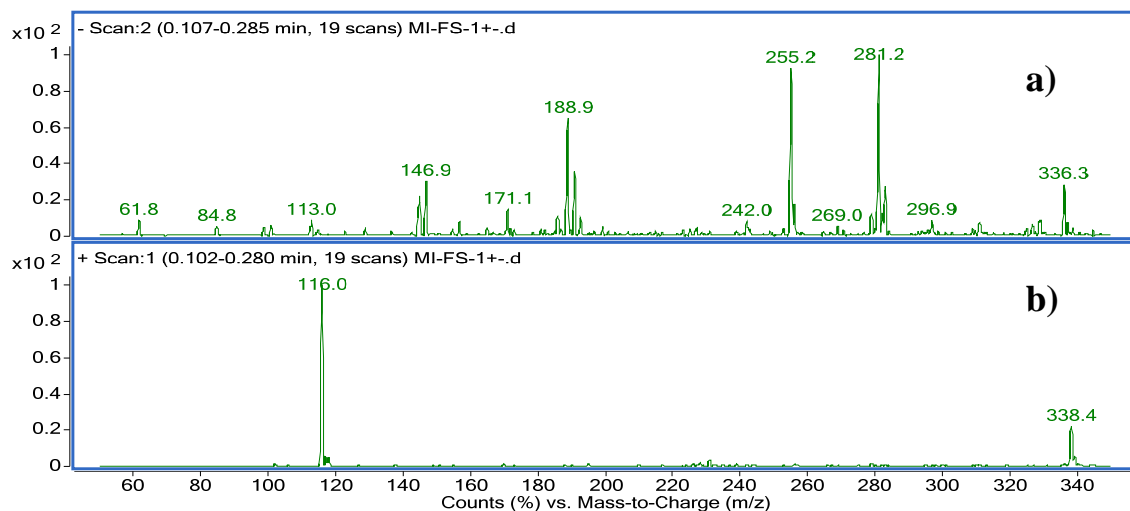


图 8 溶剂空白的全扫描质谱图，a)：负离子模式，b)：正离子模式

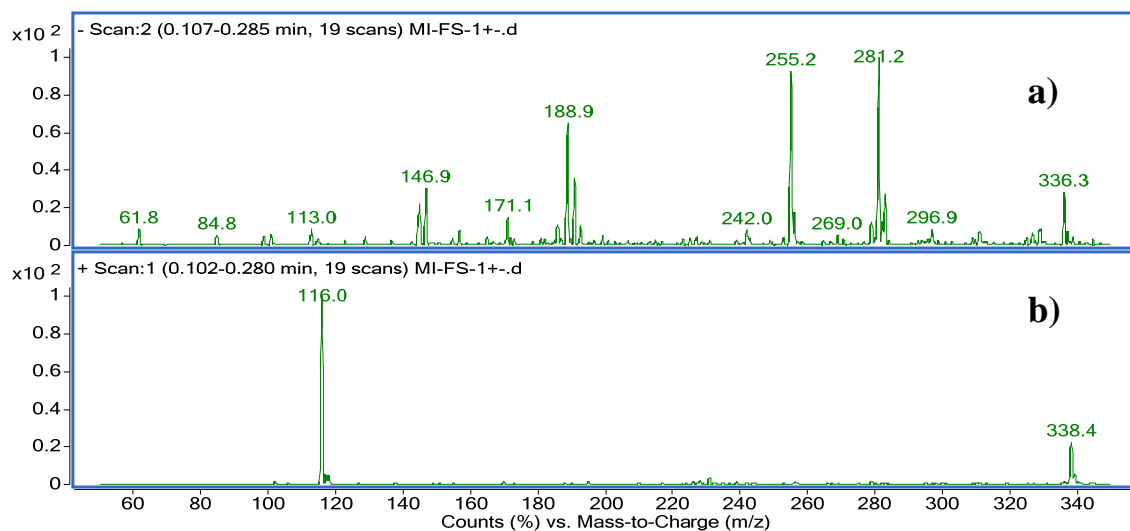


图 9 MI 的全扫描质谱图，a)：负离子模式，b)：正离子模式

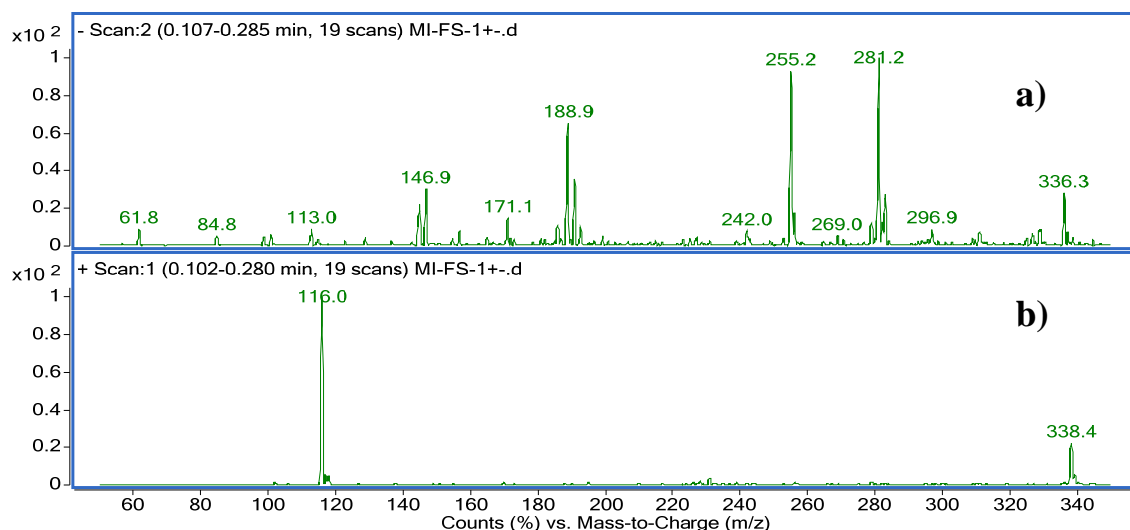


图 10 CMI 的全扫描质谱图, a): 负离子模式, b): 正离子模式

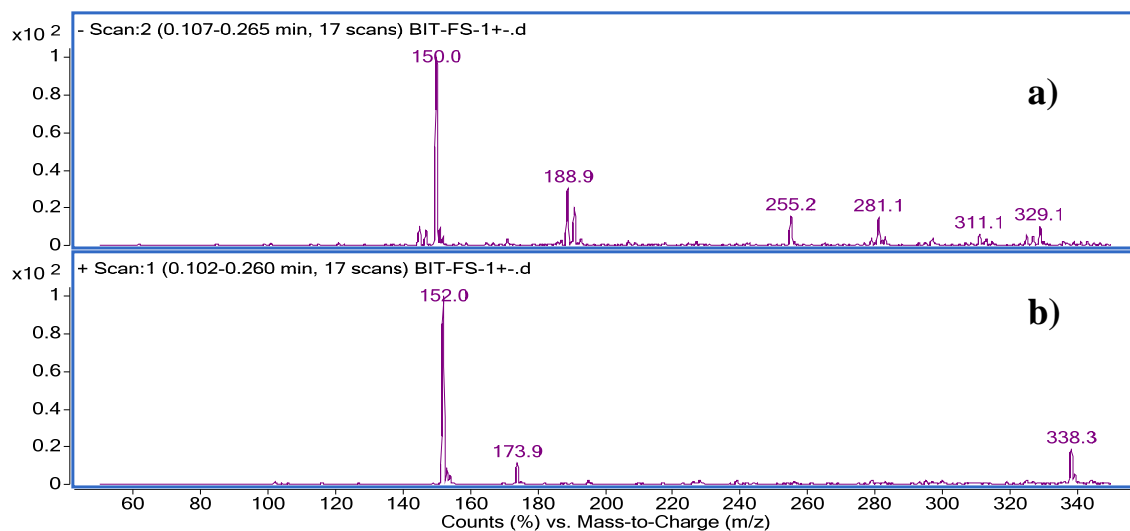


图 11 BIT 的全扫描质谱图, a): 负离子模式, b): 正离子模式

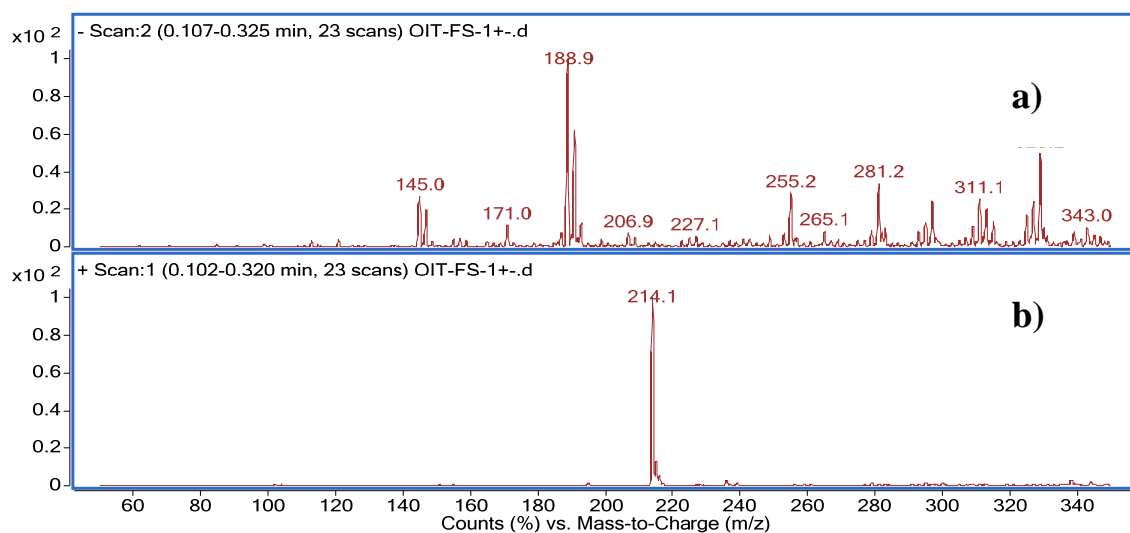


图 12 OIT 的全扫描质谱图, a): 负离子模式, b): 正离子模式

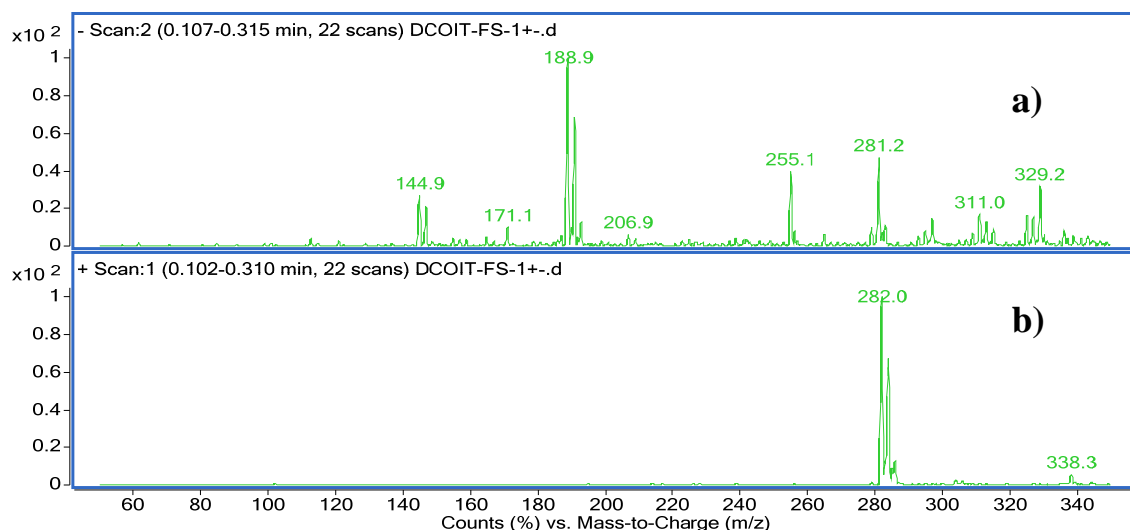
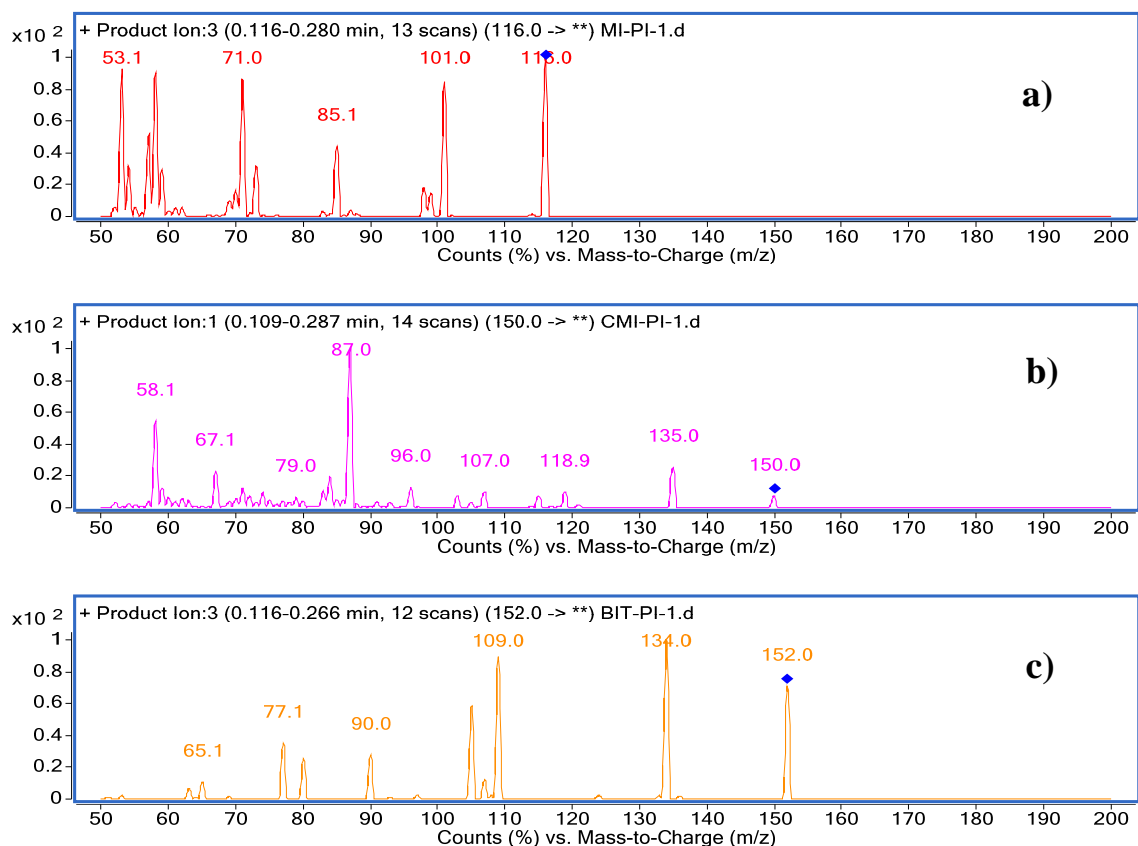


图 13 DCOIT 的全扫描质谱图，a): 负离子模式，b): 正离子模式

以上述准分子离子为母离子，通过氮气碰撞产生碎片离子进行子离子扫描 (PI)，如图 14 所示，选择丰度较高的碎片离子作为定性和定量特征离子。利用 Optimizer 优化软件，进一步细致优化碎裂电压 (Fragmentor) 和碰撞能量 (Collision Energy)，优化后的参数见表 4。



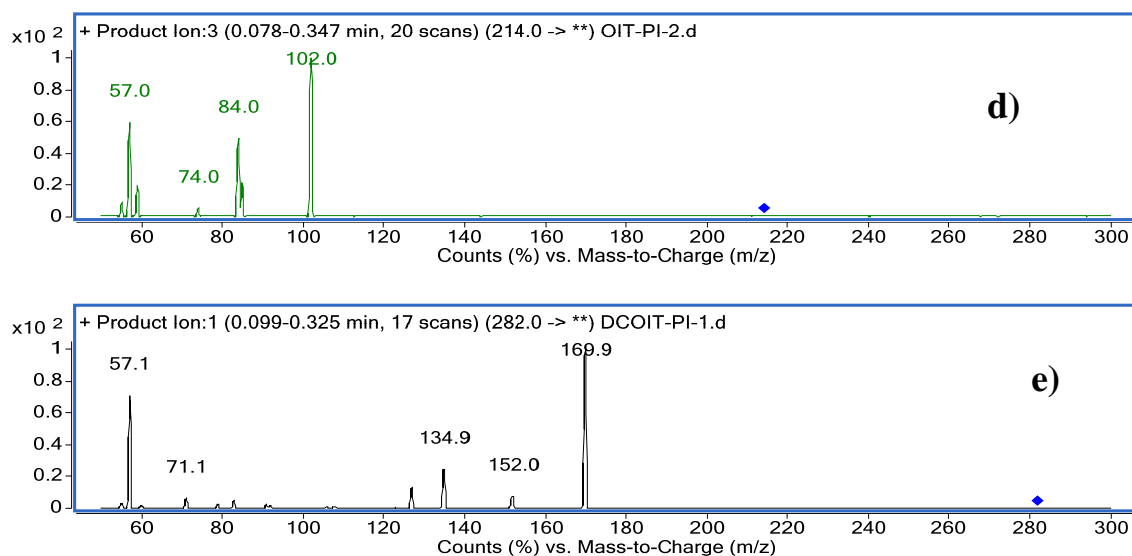


图 14 子离子扫描图，a) MI，b) CMI，c) BIT，d) OIT，e) DCOIT

表4 质谱检测参数

| 序号 | 化合物 | 母离子/ (m/z) | 子离子/ (m/z) | 碎裂电压/V | 碰撞电压/V |
|----|-------|------------|------------|--------|--------|
| 1 | MI | 116 | 71* | 96 | 17 |
| | | | 101 | 96 | 21 |
| 2 | CMI | 150 | 87* | 84 | 49 |
| | | | 135 | 84 | 25 |
| 3 | BIT | 152 | 134* | 132 | 25 |
| | | | 109 | 132 | 21 |
| 4 | OIT | 214 | 102* | 96 | 13 |
| | | | 84 | 96 | 53 |
| 5 | DCOIT | 282 | 169.9* | 96 | 9 |
| | | | 57 | 96 | 17 |

注：“*”表示为定量离子。

6.5.2 色谱条件的优化

6.5.2.1 色谱柱的选择

考察了 Zorbax Eclipse C18 柱 (2.1*100 mm, 3.5 μ m)、Poroshell 120 EC-C18 柱 (2.1*100 mm, 2.7 μ m) 和 Poroshell 120 SB-C18 柱 (2.1*100 mm, 2.7 μ m) 的效果，如图 15 所示。可见：同等条件下，3 种色谱柱均能实现异噻唑啉酮类化合物的基线分离，Zorbax Eclipse C18 柱 (2.1*100 mm, 3.5 μ m) 峰型最优，因此选择 Zorbax Eclipse C18 柱 (2.1*100 mm, 3.5 μ m) 作为分离柱。

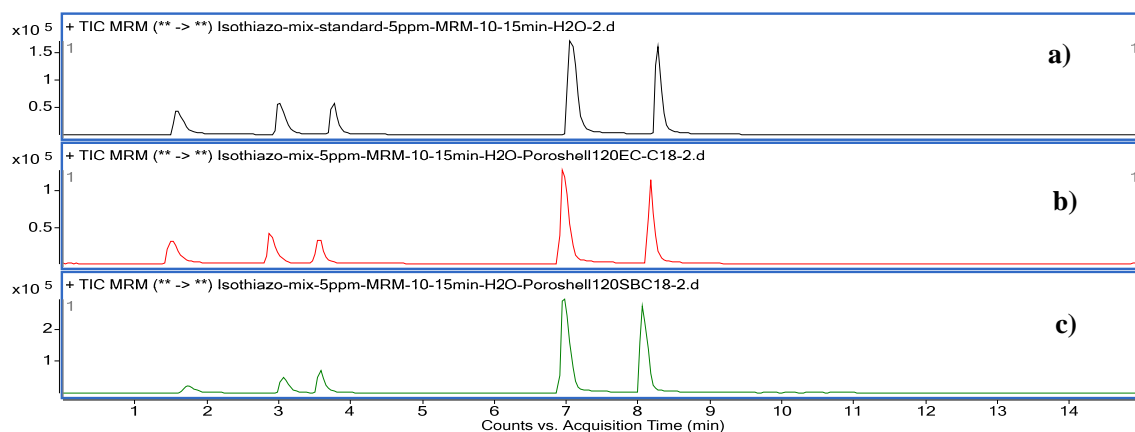


图 15 色谱柱对分离的影响

a) Zorbax Eclipse C18 柱, b) Poroshell 120 EC-C18 柱, c) Poroshell 120 SB-C18 柱

6.5.2.2 流动相的选择

为了实现目标化合物间良好的色谱分离及响应，分别考察了甲醇-水溶液、甲醇-0.1%甲酸铵水溶液、甲醇-0.1%甲酸水溶液对 5 种异噻唑啉酮类化合物的影响，如图 16、17 所示。可见：均能较好的实现 5 种异噻唑啉酮类化合物的分离，对低响应的 MI、CMI 和 BIT，甲醇-水溶液的响应显著大于甲醇-0.1%甲酸铵水溶液和甲醇-0.1%甲酸水溶液。所以，本实验选择甲醇-水流动相体系。

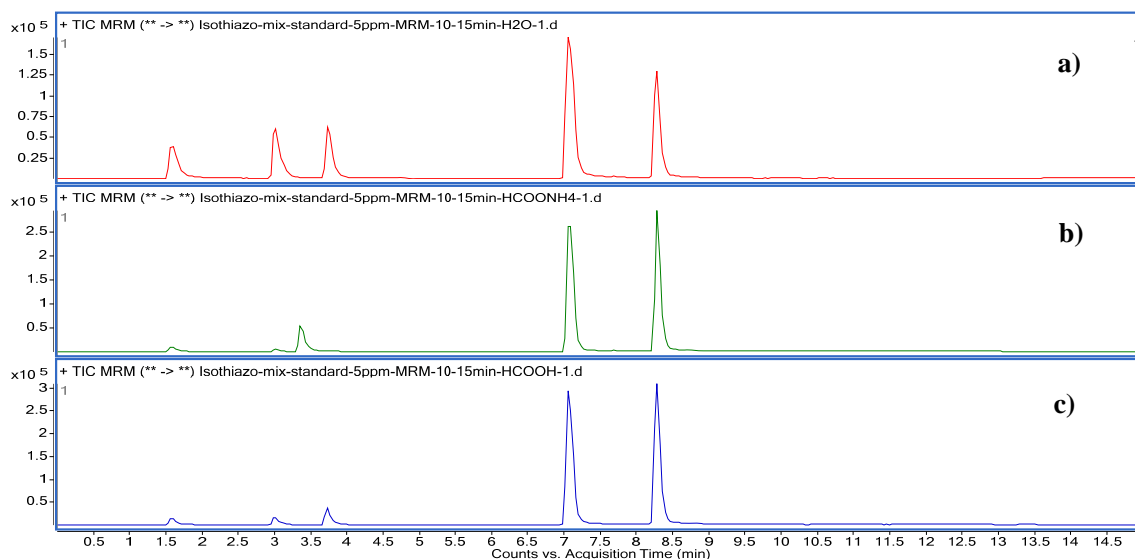


图 16 流通相对分离的影响

a) 甲醇-水, b) 甲醇-0.1%甲酸铵水溶液, c) 甲醇-0.1%甲酸水溶液

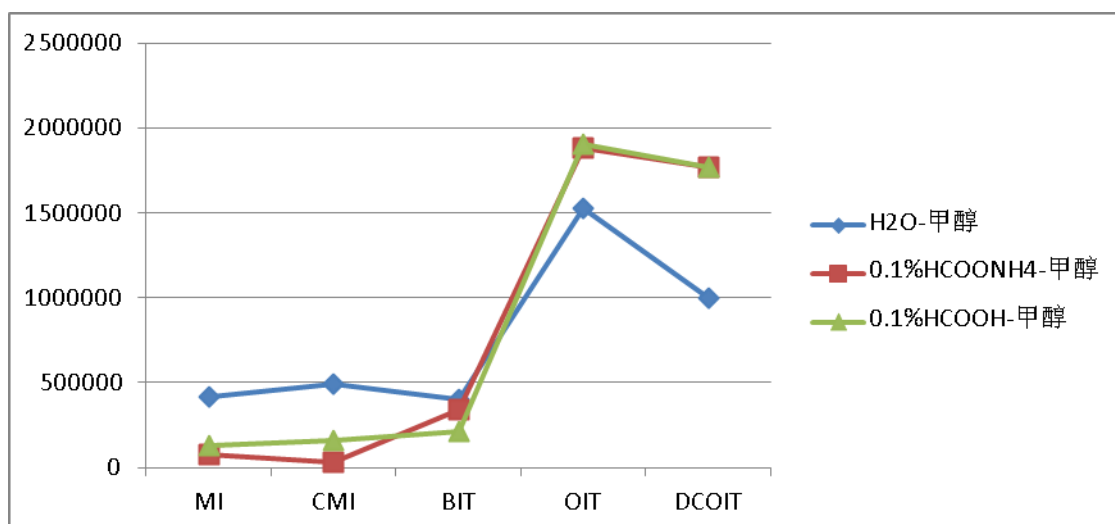


图 17 流通相对响应的影响

进一步优化，以得到最优的 LC-MS/MS 色谱分离分析效果，建立梯度洗脱程序为甲醇(A)和超纯水(B)，0~2 min，10%A~40%，2~8 min，40%~100%A，8~12 min，100% A，12~12.5 min，100%A~10%A，12.5~15 min，10%A。

在最优的条件下，5 种异噻唑啉酮类化合物的 LC-DAD 色谱图和 LC-MS/MS 多反应监测色谱图示于图 18 和 19。

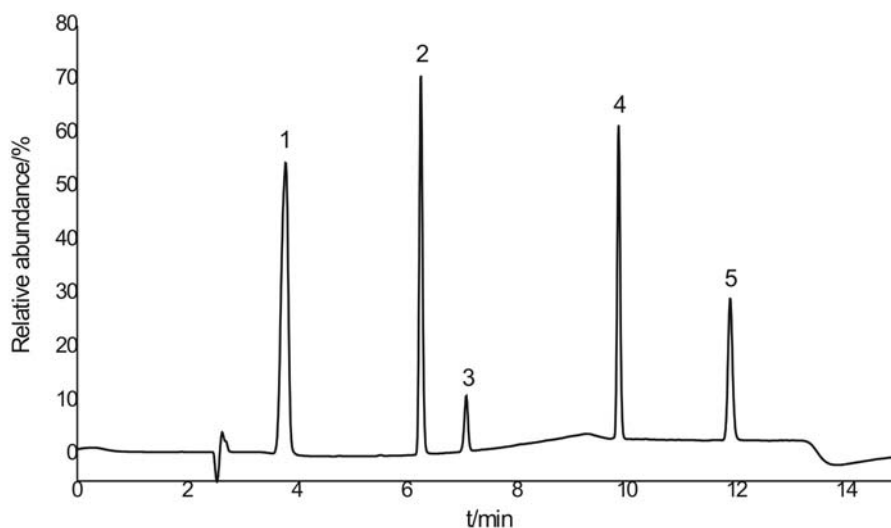
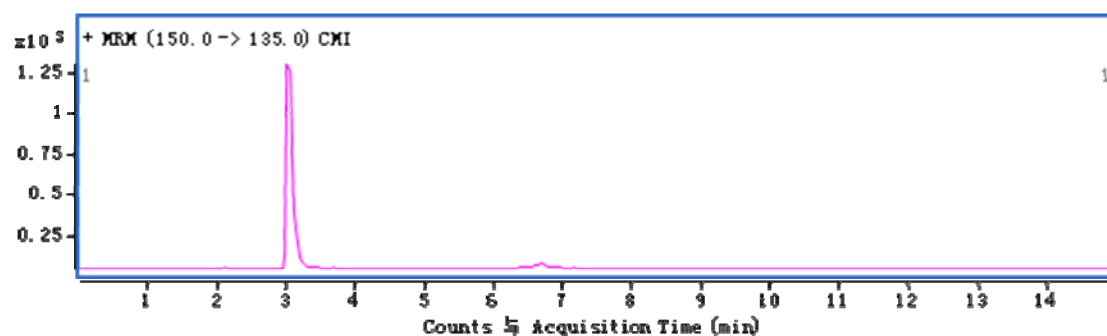
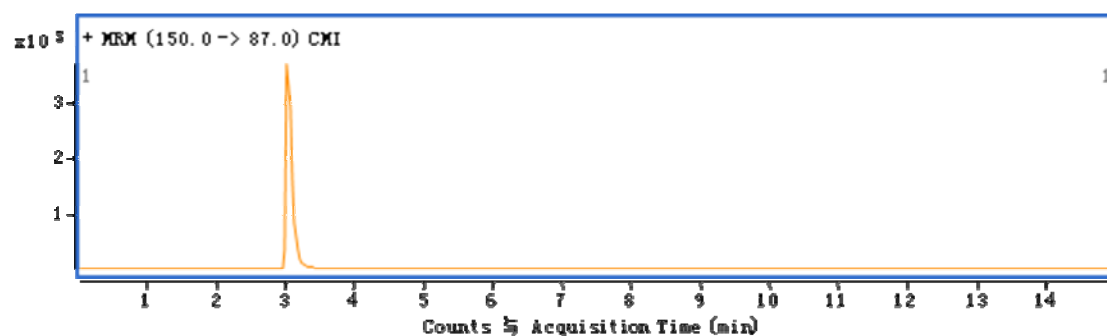
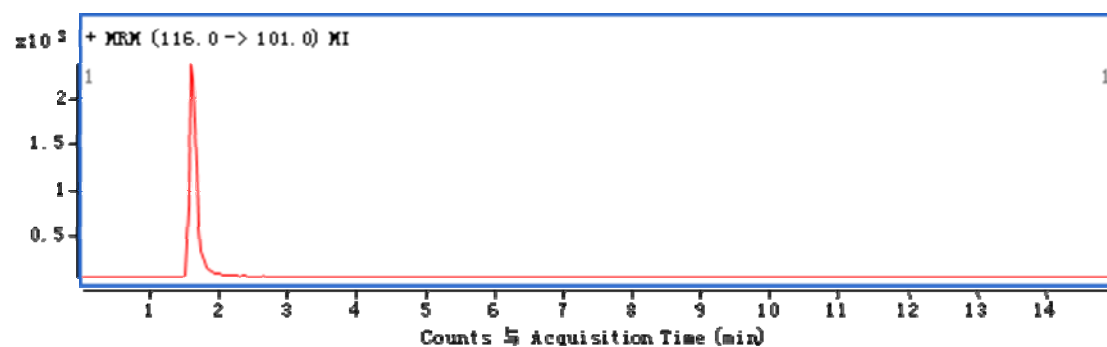
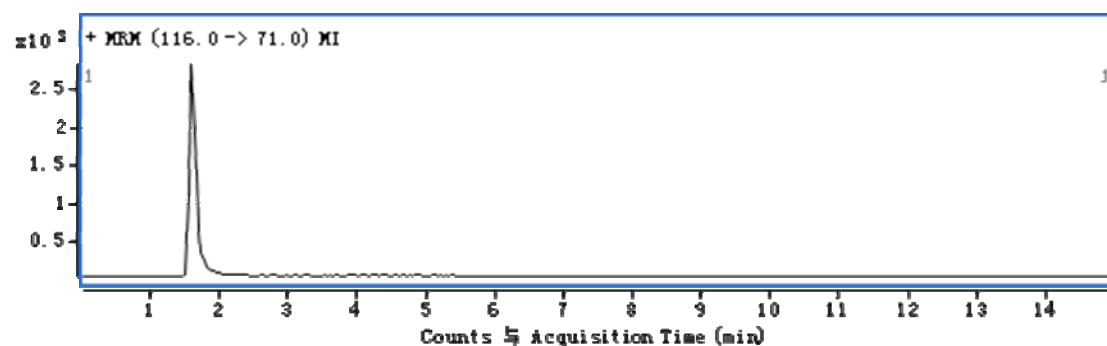


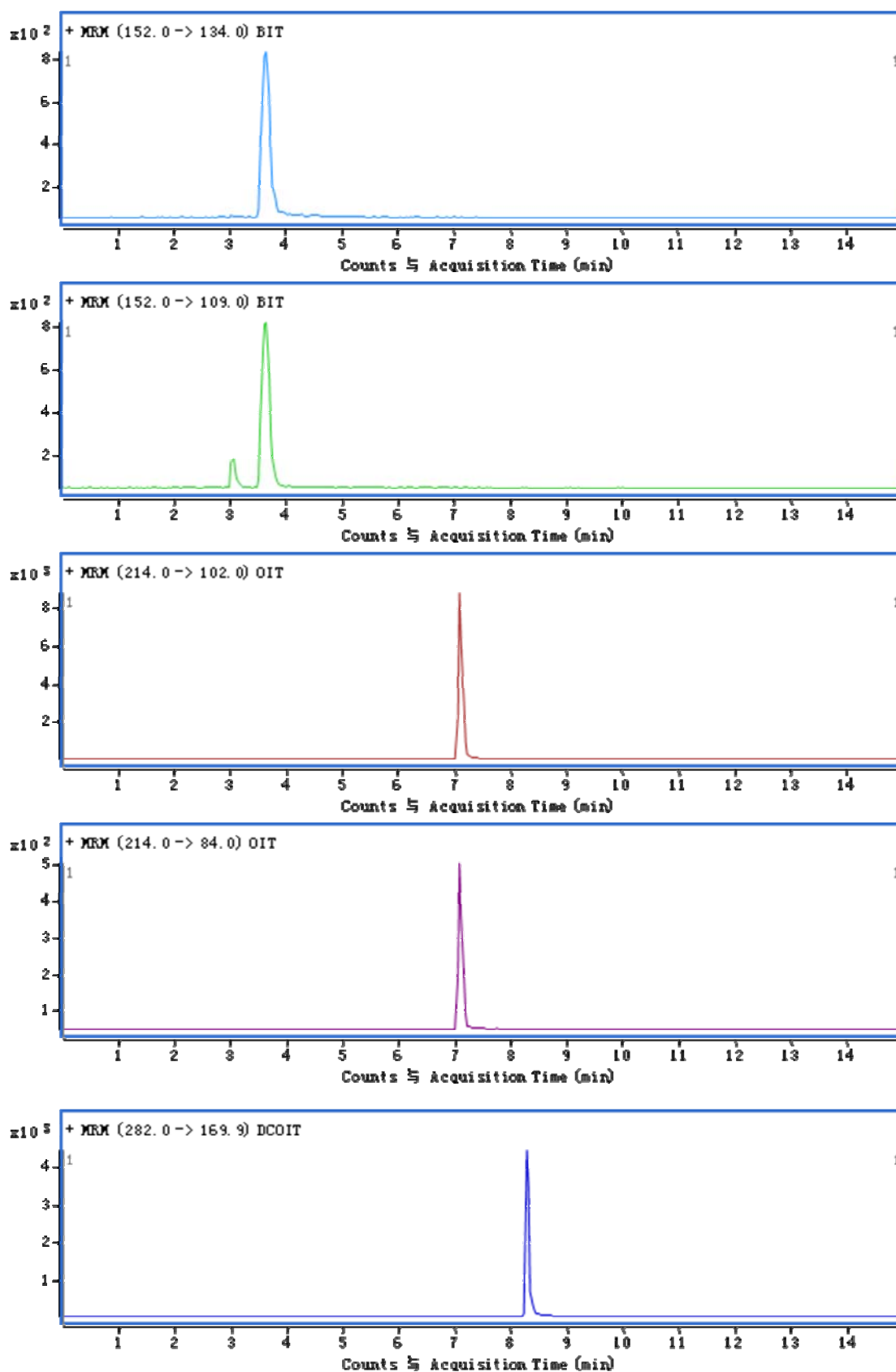
图 18 5 种异噻唑啉酮类化合物的 LC-DAD 色谱图

- 1—MI
- 2—CMI
- 3—BIT

4—OIT

5—DCOIT





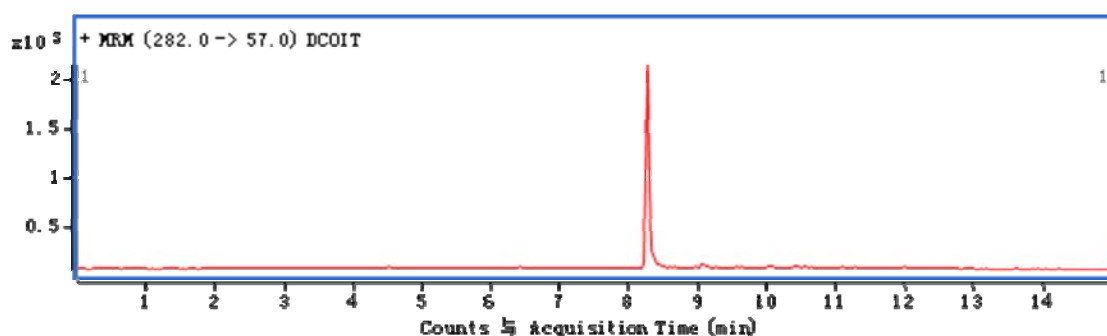


图 19 5 种异噻唑啉酮类化合物的 LC-MS/MS 多反应监测质量色谱图

6.6 样品前处理条件的优化

6.6.1 前处理方法的选择

超声方法常用于纺织染整助剂中 toxic 有害物质的提取，因此采用超声提取方法进行萃取。影响超声波萃取效率的主要因素有提取温度、提取时间、提取溶剂体积等。

6.6.2 提取时间的选择

准确称取 0.2 g (精确至 0.000 1g) 自制阳性样品 (液体样、固体样)，置于提取器中，准确加入 10.0 mL 甲醇，密闭摇匀，在室温下分别超声提取 10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min 用 0.22 μm 尼龙过滤头过滤到样品瓶中，供仪器分析用。平行测定 3 个样品，考察提取时间对 5 种异噻唑啉酮类化合物提取效率的影响，结果见图 20 和 21。可见：对于液体样品，当超声提取时间为 20 min 时提取效率最高，此后再延长提取时间，5 种异噻唑啉酮类化合物的提取效率并无明显增长，对于固体样品，当超声提取时间为 30 min 时提取效率最高，此后再延长提取时间，5 种异噻唑啉酮类化合物的提取效率并无明显增长。因此，选择超声提取时间为 30 min。

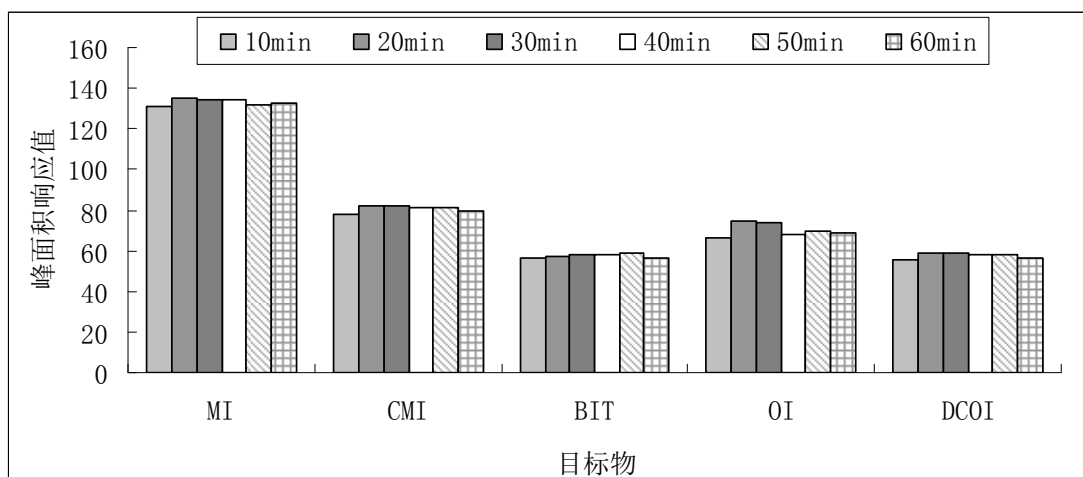


图20 提取时间对液体样品目标物响应值的影响

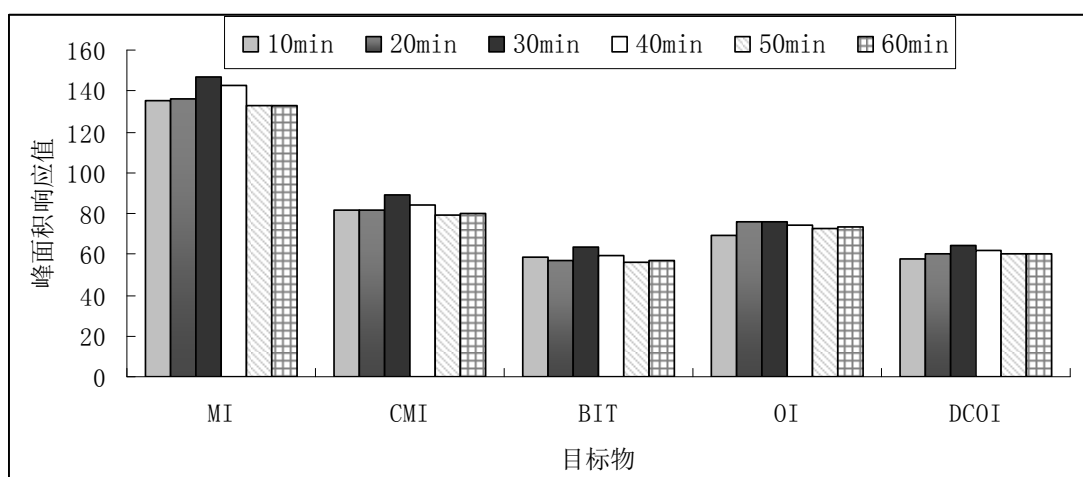


图21 提取时间对固体目标物响应值的影响

6.4.3 提取温度的选择

准确称取0.2 g（精确至0.000 1g）自制阳性样品（液体样、固体样），置于提取器中，准确加入10.0 mL甲醇，密闭摇匀，分别在常温、30 °C、40 °C、50 °C、60 °C下超声提取30 min，用0.22 μm尼龙过滤头过滤到样品瓶中，供仪器分析用。平行测定3个样品，考察提取温度对5种异噻唑啉酮类化合物提取效率的影响，结果见图22、23。如图9/10所示，从常温到60 °C，5种异噻唑啉酮类化合物的提取效率均超过80%，随着温度的增加其提取效率并且无明显增长。因此，选择超声提取温度为常温即可。

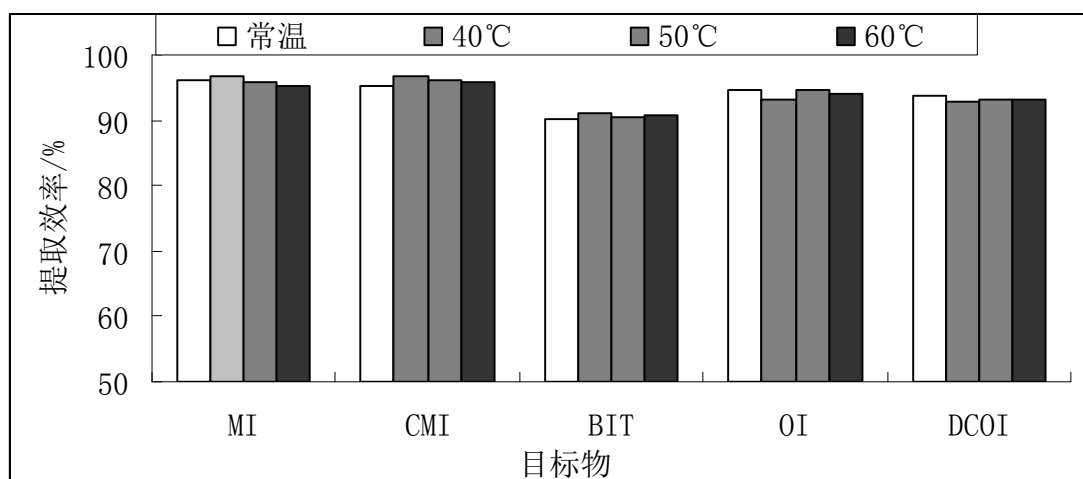


图22 提取温度对提取效率的影响 (液体样品)

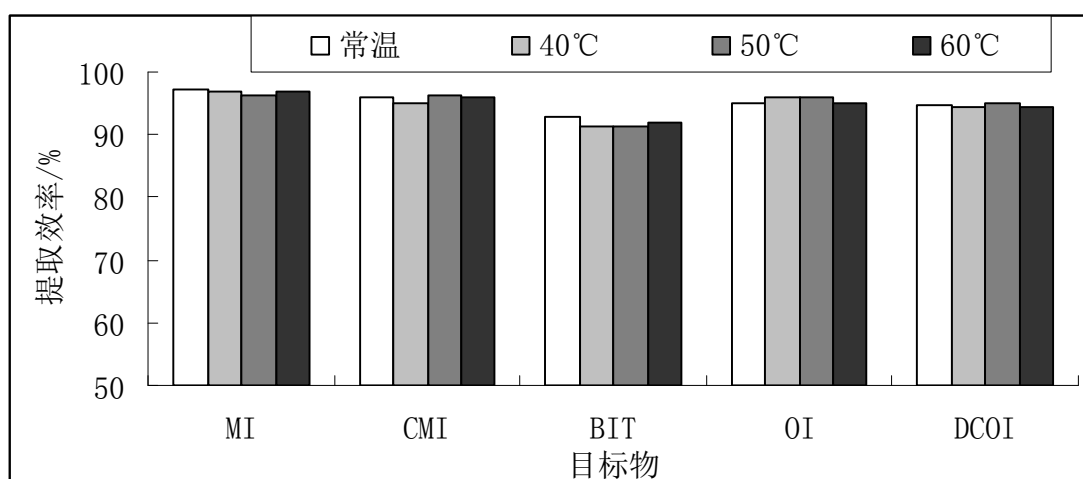


图23 提取温度对提取效率的影响 (液体样品)

6.4.5 提取体积的选择

准确称取0.2 g (精确至0.000 1g) 自制阳性样品(液体样、固体样), 置于提取器中, 准确加入5mL、10 mL、25 mL、50 mL甲醇, 密闭摇匀, 在常温下超声提取30 min, 用0.22 μm 尼龙过滤头过滤到样品瓶中, 供仪器分析用。平行测定3个样品, 考察提取体积对5种异噻唑啉酮类化合物提取效率的影响, 结果见图24、25。可见, 提取体积10 mL时5种异噻唑啉酮类的提取效率基本上都较好, 随着提取体积的继续增加, 提取效率无明显增长。因此, 选择提取体积为10 mL。

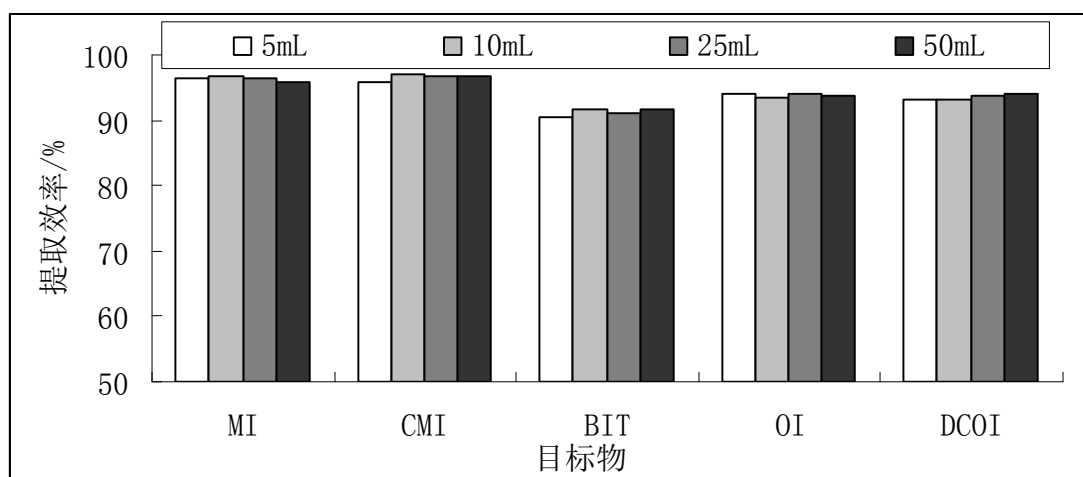


图24 提取体积对提取效率的影响（液体样品）

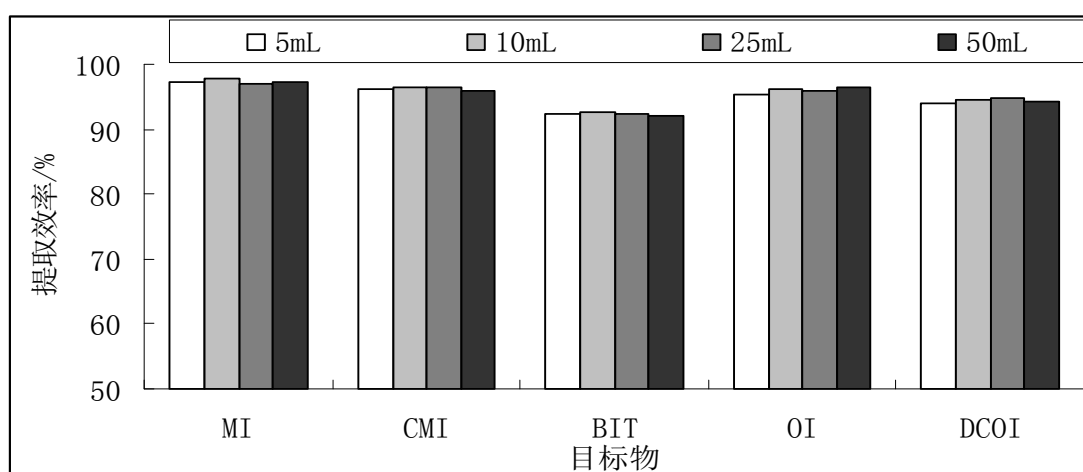


图25 提取体积对提取效率的影响（固体样品）

6.7 分析方法参数

6.7.1 线性关系和测定低限

在优化的条件下进行测定，以 5 种异噻唑啉酮类的峰面积(y)对相应的质量浓度(c , mg/L)进行线性回归计算，得到线性回归方程和相关系数 (R^2)，分别以信噪比 (S/N) 为 3 和信噪比 (S/N) 为 10 时的质量浓度确定方法的检出限 (LOD) 和测定低限 (LOQ)。LC-DAD 法见表 5，LC-MS/MS 法见表 6。

表 5 LC-DAD 方法的分析性能

| 化合物 | 线性范围(mg/L) | 线性回归方程 | 线性相关系数(R^2) | 检出限 (mg/kg) | 测定低限 (mg/kg) |
|-----|------------|-----------------------|-----------------|-------------|--------------|
| MI | 0.5~10.0 | $y=66.031 c + 1.7862$ | 0.9998 | 7.5 | 25 |

| | | | |
|-------|----------|-----------------------|--------|
| CMI | 0.5~10.0 | $y=41.26 c + 1.3785$ | 0.9998 |
| BIT | 0.5~10.0 | $y=27.607 c + 0.3337$ | 0.9997 |
| OIT | 0.5~10.0 | $y=31.886 c + 1.0615$ | 0.9995 |
| DCOIT | 0.5~10.0 | $y=21.524 c + 1.7208$ | 0.9997 |

表 6 LC-MS/MS 方法的分析性能

| 化合物 | 线性范围(mg/L) | 线性回归方程 | 线性相关系数(R^2) | 检出限(mg/kg) | 测定低限(mg/kg) |
|-------|------------|-----------------------|-----------------|------------|-------------|
| MI | 0.05~0.5 | $y=91845 c + 1138.7$ | 0.9961 | 0.75 | 2.5 |
| CMI | 0.05~0.5 | $y=76123 c + 765.1$ | 0.9991 | 0.75 | 2.5 |
| BIT | 0.05~0.5 | $y=27246 c + 317.52$ | 0.9988 | 0.75 | 2.5 |
| OIT | 0.01~0.2 | $y=505772 c + 52.07$ | 0.9993 | 0.15 | 0.5 |
| DCOIT | 0.01~0.2 | $y=108324 c + 1.0674$ | 0.9997 | 0.15 | 0.5 |

6.7.2 方法回收率和精密度

采用以上优化的实验方法，选取了抗菌整理剂、柔化剂两种阴性纺织助剂，分别添加检测低限、2 倍检测低限、10 倍检测低限 3 个浓度水平的异噻唑啉酮化合物，每个浓度水平平行测定 6 次，计算平均加标回收率和相对标准偏差，结果如表 5：在检测低限、2 倍检测低限、10 倍检测低限 3 个加标水平下，LC-DAD 法的回收率范围为 87.06 %~112.79%，相对标准偏差为 1.07 %~8.14 %，LC-MS/MS 法的回收率范围为 79.63 %~108.78 %，相对标准偏差为 1.46 %~8.24 %。可见在本实验条件下，本方法对纺织染整助剂中 5 种异噻唑啉酮类化合物的测定具有较好的准确度和精密度。

表7 LC-DAD法加标回收率和精密度（n=6）

| 化合物 | 加标量(mg/kg) | 抗菌整理剂 | | 柔化剂 | |
|-----|------------|----------|--------|----------|--------|
| | | 平均回收率(%) | RSD(%) | 平均回收率(%) | RSD(%) |
| MI | 25 | 87.57 | 4.57 | 87.06 | 4.12 |
| | 50 | 93.48 | 2.99 | 94.46 | 2.96 |
| | 250 | 104.33 | 1.83 | 103.82 | 1.25 |
| CMI | 25 | 90.76 | 8.14 | 96.04 | 4.02 |
| | 50 | 95.48 | 3.11 | 99.38 | 1.91 |
| | 250 | 103.68 | 2.37 | 103.95 | 2.06 |

| | | | | | |
|-------|-----|--------|------|--------|------|
| BIT | 25 | 102.36 | 5.73 | 112.79 | 4.18 |
| | 50 | 96.83 | 2.97 | 100.34 | 3.27 |
| | 250 | 103.50 | 1.96 | 103.26 | 2.06 |
| OIT | 25 | 94.81 | 4.65 | 99.63 | 4.27 |
| | 50 | 101.03 | 1.92 | 101.71 | 2.58 |
| | 250 | 107.46 | 1.33 | 106.08 | 1.07 |
| DCOIT | 25 | 90.82 | 4.04 | 90.60 | 4.41 |
| | 50 | 95.22 | 3.72 | 93.90 | 3.42 |
| | 250 | 103.13 | 2.96 | 103.62 | 1.80 |

表8 LC-MS/MS法加标回收率和精密度 (n=6)

| 化合物 | 加标量 (mg/kg) | 抗菌整理剂 | | 柔化剂 | |
|-------|----------------|--------------|--------|--------------|--------|
| | | 平均回收率 (%) | RSD(%) | 平均回收率 (%) | RSD(%) |
| MI | 2.5 | 81.41 | 5.83 | 80.34 | 6.26 |
| | 5 | 91.29 | 3.69 | 86.32 | 3.32 |
| | 25 | 97.43 | 1.46 | 90.65 | 5.07 |
| CMI | 2.5 | 81.22 | 6.89 | 86.54 | 4.56 |
| | 5 | 79.63 | 3.32 | 89.22 | 5.23 |
| | 25 | 88.82 | 2.02 | 83.25 | 5.65 |
| BIT | 2.5 | 108.06 | 7.58 | 86.55 | 6.65 |
| | 5 | 83.59 | 2.81 | 90.26 | 7.25 |
| | 25 | 108.78 | 2.38 | 85.12 | 5.55 |
| OIT | 0.5 | 79.72 | 7.31 | 87.32 | 6.37 |
| | 1 | 97.90 | 4.28 | 103.76 | 8.24 |
| | 5 | 102.44 | 4.45 | 99.82 | 3.55 |
| DCOIT | 0.5 | 83.22 | 5.43 | 86.20 | 6.27 |
| | 1 | 86.30 | 6.72 | 89.57 | 5.20 |
| | 5 | 89.60 | 3.35 | 91.33 | 3.66 |

6.8 实际样品的测定

采用本方法对 10 个市场上商品化的纺织染整助剂样品进行检测，经 LC-DAD 和 LC-MS/MS 测定，其中一种防腐杀菌剂被检测出 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮 (MI) 含量为 5000mg/kg、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮 (CMI) 含量为 18314 mg/kg，其 LC-MS/MS 检测 MRM 色谱图见图 26。

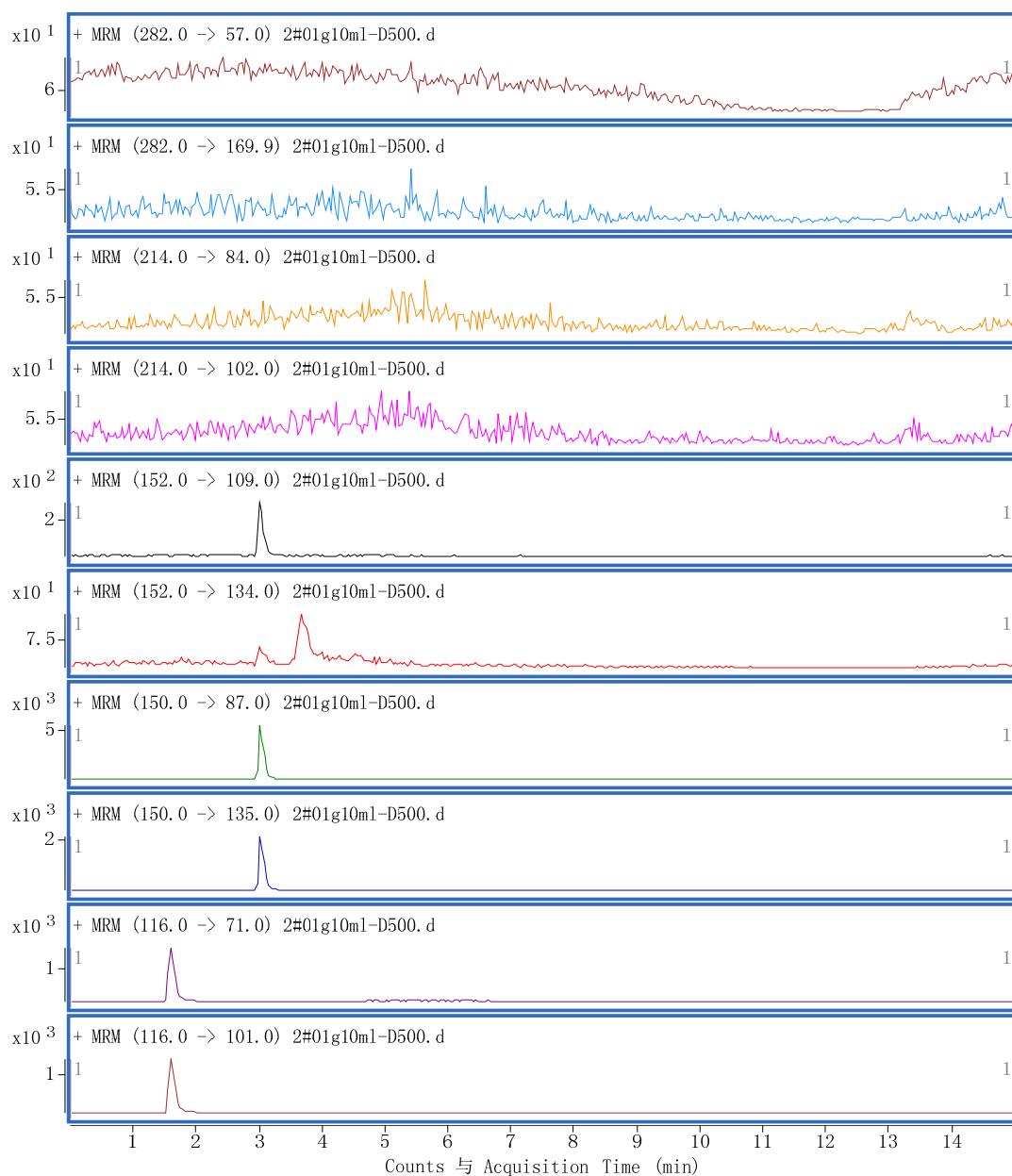


图26 样品LC-MS/MS检测MRM色谱图

6.9 协同验证试验

正在组织实验室对本标准方法进行验证。

7. 标准中如果涉及专利，应有明确的知识产权说明

标准起草人在接受标准起草任务时就曾对相关内容进行专利检索，未发现标准内容涉及专利和知识产权。

8. 产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效益等情况

本标准作为检测方法标准，可在全国的检测机构（实验室）内推广使用。本标准提供了纺织染整助剂产品中异噻唑啉酮类化合物的液相色谱-二极管阵列检测器（LC-DAD）和液相色谱-串联质谱（LC-MS/MS）测定方法。

本标准可为纺织染整助剂中有害物质监控提供强有力的技术支撑，保证了我国纺织染整助剂及后续加工的纺织产品的质量达到国内外的技术法规要求，推进我国纺织印染企业推行绿色生产、使用环保的染整助剂，保护消费者身体健康和我国的生态环境。

9. 与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

本标准与我国现行相关的法律、法规、规章等保持协调一致，没有冲突。

10. 贯彻标准的要求和措施建议

建议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负责解释、组织宣贯。

11. 废止现行相关标准的建议

本标准为首次制定，无废止其他相关标准建议意见。

12. 其它应予说明的事项

无。

13. 主要参考文献

- [1] 付忠叶, 王庆, 贾兰妮,等. 异噻唑啉酮衍生物近 10 年的制备和应用研究进展[J]. 材料导报, 2012(s1):291-296.
- [2] 张春燕, 于良民, 张志明. 异噻唑啉酮类化合物的降解及生态毒理行为研究进展[J]. 上海涂料, 2008, 46(11):34-36.
- [3] 鄢庆梅. 异噻唑啉酮防腐剂——一种化妆品皮炎持续流行的病因[J]. 国外医学:卫生学分册, 1990.
- [4] Jerschow E, Hostýnek J J, Maibach H I. Allergic contact dermatitis elicitation thresholds of

potent allergens in humans[J]. Food & Chemical Toxicology An International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association, 2001, 39(11):1095-1108.

[5] 司新生, 杨俊伟, 杭磊. 日化级异噻唑啉酮类杀菌防腐剂皮肤刺激实验及其机理的研究[J]. 应用化工, 2011, 40(10):1789-1791.

[6] 简龙海, 闻宏亮, 孙健,等. 液相色谱-串联质谱法同时测定化妆品中的甲基异噻唑啉酮和甲基氯异噻唑啉酮[J]. 中国卫生检验杂志, 2011(11):2652-2653.

[7] 张聪, 黄金凤, 蔡玮红,等. UPLC-MS/MS 法同时测定食品接触纸包装材料中的异噻唑啉酮类和氯酚类杀菌防腐剂[J]. 现代食品科技, 2015(6):303-308.

[8] 周晓, 叶长文, 李小兰,等. 液相色谱-串联质谱法测定烟用纸张中 3 种异噻唑啉酮类杀菌剂[J]. 烟草科技, 2016, 49(8).

[9] 张丽, 董丽君, 刘琳,等. 液相色谱-串联质谱法测定饲料中 3 种异噻唑啉酮[J]. 粮食与饲料工业, 2017(8):55-57.

[10] 卫志东, 韩枫. 超高效液相色谱-串联质谱测定家用液体洗涤产品中异噻唑啉酮类防腐剂[J]. 安徽化工, 2018.

[11] 姚帮本, 包磊, 韩枫,等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定湿巾中 5 种异噻唑啉酮类防腐剂[J]. 化学分析计量, 2018, 27(2).

[12] 赵美丽. HPLC 法测定化妆品中的甲基异噻唑啉酮及其氯代物[J]. 江西化工, 2013(4):188-195.

[13] 王成云, 褚乃清, 黄明珠,等. 皮革制品中异噻唑啉酮防腐剂的快速测定[J]. 中国皮革, 2014, 43(23):40-44.

[14] 陶昕晨, 彭超慧, 吴忠富,等. 高效液相色谱法同时测定化妆品中氢醌、苯酚和防腐剂等 10 种限用物质[J]. 广东化工, 2015, 42(20):123-125.

[15] 蒋晓丹, 张祎彬, 高忠林,等. 海水中噻唑啉酮和异噻唑啉酮的高效液相色谱测定[J]. 化学试剂, 2015, 37(3):000235-249.

[16] 周晓, 李小兰, 陈志燕,等. 高效液相色谱法测定水基胶黏剂中 3 种异噻唑啉酮类杀菌剂[J]. 色谱, 2015, 33(1):75-79.

[17] 谢堂堂, 王成云, 林君峰,等. 超高效液相色谱法快速测定纺织品中 5 种异噻唑啉酮类抗

菌剂[J]. 分析仪器, 2016(3):32-37.

[18] 姬厚伟, 董睿, 刘剑,等. 超高效液相色谱法测定烟用水基胶中 3 种异噻唑啉酮杀菌剂[J]. 理化检验(化学分册), 2017, 53(4):432-436.

[19] 林日平, 谭晓玉, 刘凤娟,等. HPLC 测定水性建筑涂料乳液中异噻唑啉酮类杀菌剂[J]. 中国涂料, 2017, 32(6).

[20] 姬厚伟, 张丽, 赵新海,等. 超声萃取-气相色谱-质谱法测定烟用水基胶中的 5 种异噻唑啉酮杀菌剂[J]. 中国烟草学报, 2016, 22(3):10-16.

[21] 章平泉, 许蔼飞, 杜秀敏,等. 分散固相萃取-气相色谱-质谱联用法测定烟用接装纸中 2 种异噻唑啉酮抗菌剂[J]. 现代化工, 2018, 38(6).