



中华人民共和国国家标准

GB/T 37508—2019

造型黏土中防腐剂的测定 高效液相色谱法

Determination of preservatives in moulding clay—
High performance liquid chromatography method

2019-06-04 发布

2019-10-01 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

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国质量监管重点产品检验方法标准化技术委员会(SAC/TC 374)提出并归口。

本标准起草单位:泰州市产品质量监督检验院、中检华纳(北京)质量技术中心有限公司、中检联盟(北京)质检技术研究院有限公司、新疆维吾尔自治区产品质量监督检验研究院、漯河市罗弗文具制造有限公司、谱尼测试集团上海有限公司。

本标准主要起草人:黄银波、陈妍、高俊伟、叶平、孟杰、汶海花、王爱霞、刘莉、李弘毅、郑存哲、闫景辉、宋薇。

造型黏土中防腐剂的测定 高效液相色谱法

1 范围

本标准规定了采用高效液相色谱法测定造型黏土(又称“彩泥”)中防腐剂的方法。

本标准适用于儿童劳作、学校教学、模型设计、艺术造型等用途,以面粉或高分子树脂为主要材质的造型黏土中 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、5-氯代-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、苯酚、1,2-苄基异噻唑啉-3-酮的测定。

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

3 原理

试样中 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、5-氯代-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、苯酚、1,2-苄基异噻唑啉-3-酮经超声提取、过滤,用高效液相色谱测定,根据保留时间定性,外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有规定,仅使用分析纯或以上规格试剂。

4.1 水,GB/T 6682,二级。

4.2 甲醇:色谱纯。

4.3 标准物质:2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、5-氯代-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、苯酚、1,2-苄基异噻唑啉-3-酮,纯度不小于 98.0%。标准物质英文名称、CAS 登录号及分子式见附录 A。

4.4 标准储备液:分别称取 10 mg(精确到 0.1 mg)2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(4.3)、5-氯代-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(4.3)、苯酚(4.3)和 1,2-苄基异噻唑啉-3-酮(4.3)于 4 个不同的 10 mL 容量瓶中,再分别用甲醇(4.2)溶解,定容至刻度,摇匀,得到 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、5-氯代-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、苯酚、1,2-苄基异噻唑啉-3-酮浓度为 1 000 mg/L 的标准储备液。0℃~4℃下保存,标准储备液有效期为 3 个月。

4.5 混合标准中间溶液:依次移取 0.5 mL 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、1 mL 5-氯代-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、2 mL 苯酚和 2 mL 1,2-苄基异噻唑啉-3-酮标准储备液(4.4)于同一 10 mL 容量瓶中,用甲醇(4.2)定容至刻度,摇匀,得到 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮浓度为 50 mg/L、5-氯代-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮浓度为 100 mg/L、苯酚浓度为 200 mg/L、1,2-苄基异噻唑啉-3-酮浓度为 200 mg/L 的混合标准中间溶液。

4.6 混合标准工作溶液:移取混合标准中间溶液(4.5)0.1 mL、0.2 mL、0.4 mL、1 mL、2 mL 于 5 个 10 mL 容量瓶中,用甲醇(4.2)定容至刻度,摇匀,得到 5 个不同浓度的混合标准工作溶液。混合标准工作溶液中各组分浓度见表 1。

表 1 混合标准工作溶液中各组分浓度

名称	浓度 mg/L				
2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮	1.0	2.0	5.0	10.0	
5-氯代-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮	2.0	4.0	10.0	20.0	
苯酚	2.0	4.0	8.0	20.0	40.0
1,2-苄基异噻唑啉-3-酮	2.0	4.0	8.0	20.0	40.0

4.7 滤膜:孔径为 0.45 μm 的有机过滤膜。

5 仪器和设备

- 5.1 高效液相色谱仪,配紫外可变波长检测器。
5.2 电子天平:感量 0.1 mg。
5.3 超声清洗仪。
5.4 涡旋混合器。

6 分析步骤

6.1 样品处理

将样品切成尺寸小于 3 mm×3 mm×3 mm 的小块,称取 0.5 g(精确至 0.1 mg)的小块样品于 10 mL 具塞离心管中,加入 10 mL 甲醇(4.2),密封,于涡旋混合器(5.4)上涡旋 1 min,超声提取 60 min,冷却至室温,经滤膜(4.7)过滤后测定。

6.2 仪器设定

高效液相色谱仪(5.1)的测定条件设定如下:

- 色谱柱:C18 柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm),或等效色谱柱;
- 流动相:甲醇+水=20+80(体积比);
- 流速:1.0 mL/min;
- 检测波长:2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、5-氯代-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、苯酚, 275 nm; 1,2-苄基异噻唑啉-3-酮, 320 nm;
- 柱温:35 $^{\circ}\text{C}$;
- 进样量:10 μL ;
- 运行时间:30 min;
- 后运行时间:10 min。

注:流动相比例、流速等色谱条件随仪器而异,操作者可根据试验选择最佳操作条件,使目标峰与干扰峰得到完全分离。

6.3 测定

在 6.2 设定的色谱条件下,取混合标准工作溶液(4.6)分别进样,记录色谱图,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线。

取 6.1 得到的样品待测液进样,记录色谱图,以保留时间定性,测得峰面积,根据标准工作曲线得到待测溶液中各组分的质量浓度。试样溶液中被测物的响应值均应在标准曲线的线性范围之内,超出线性范围则应稀释后再进行测定。

2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、5-氯代-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、苯酚和 1,2-苄基异噻唑啉-3-酮混合标准工作溶液的液相色谱图参见附录 B。

6.4 空白试验

除不称取试样外,采用与样品测试相同的测试程序(6.1~6.3)。

7 结果计算

结果按式(1)计算:

$$w_i = (c_i - c_0) \times \frac{V}{m} \times f \quad \text{.....(1)}$$

式中:

w_i ——样品中被测组分的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c_i ——从标准工作曲线上得到试样溶液中待测组分的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

c_0 ——从标准工作曲线上得到空白溶液中待测组分的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试样溶液体积,单位为毫升(mL);

f ——稀释倍数;

m ——样品质量,单位为克(g)。

计算结果保留两位有效数字。

8 检出限和定量限

2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、5-氯代-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮的检出限为 0.9 mg/kg,定量限为 3.0 mg/kg;苯酚、1,2-苄基异噻唑啉-3-酮的检出限为 1.8 mg/kg,定量限为 6.0 mg/kg。

9 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应超过算术平均值的 10%。

附 录 A
(规范性附录)

标准物质的中文名称、英文名称、CAS 号及分子式

标准物质的中文名称、英文名称、CAS 号及分子式见表 A.1。

表 A.1 标准物质的中文名称、英文名称、CAS 号及分子式

序号	中文名称	英文名称	CAS 号	分子式
1	2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮	2-Methyl-4-isothiazolin-3-one	2682-20-4	C_2H_3NOS
2	5-氯代-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮	5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one	26172-55-4	$C_2H_3Cl_2NOS$
3	苯酚	Phenol	108-95-2	C_6H_5OH
4	1,2-苄基异噻唑啉-3-酮	1,2-Benzisothiazolin-3-one	2634-33-5	C_7H_5NOS