



中华人民共和国国家标准

GB/T 40907—2021

家具产品及其材料中禁限用物质测定方法 2,4-二氨基甲苯、4,4'-二氨基二苯甲烷

Methods for the determination of prohibited substances in furniture products and related materials—2,4-diaminotoluene and 4,4'-methylenedianiline

2021-10-11 发布

2022-05-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国轻工业联合会提出。

本文件由全国家具标准化技术委员会(SAC/TC 480)归口。

本文件起草单位：浙江省轻工业产品质量检验研究院、佛山市优坐家具有限公司、浙江云中马股份有限公司、浙江丰采家居有限公司、浙江荣华家具有限公司、浙江美生智能家居有限公司、上海市质量监督检验技术研究院、广东产品质量监督检验研究院、北京市产品质量监督检验院、深圳市计量质量检测研究院(集团)有限责任公司、佛山市汇智创盈科技服务有限公司、江西省家具产品质量监督检验中心、厦门明红堂工艺品有限公司、万华化学集团股份有限公司、睢宁县沙集镇电子商务协会。

本文件主要起草人：林磊、钟文翰、车希泓、海凌超、石钰婷、李祥文、叶福忠、章向宇、屠春生、谢渊、孙书冬、吴海涛、李忠平、冼焯斌、黄灿、顾文华、刘海蓉、刘瑞波。

家具产品及其材料中禁限用物质测定方法

2,4-二氨基甲苯、4,4'-二氨基二苯甲烷

警示——使用本文件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

本文件描述了家具产品及其材料中2,4-二氨基甲苯、4,4'-二氨基二苯甲烷的测定方法。
本文件适用于家具产品及其材料中2,4-二氨基甲苯、4,4'-二氨基二苯甲烷的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;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 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

将家具产品及其材料中残留的2,4-二氨基甲苯、4,4'-二氨基二苯甲烷用热的乙酸水溶液浸出冷却后,在弱碱性的环境下,通过液-液萃取,使2,4-二氨基甲苯、4,4'-二氨基二苯甲烷转移至二氯甲烷中,浓缩后通过气相色谱-质谱联用仪进行测定,采用外标法定量,其信号响应值在一定范围内与2,4-二氨基甲苯、4,4'-二氨基二苯甲烷的含量成正比。

5 试剂或材料

除非另有规定,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和GB/T 6682规定的三级水。

5.1 二氯甲烷:色谱纯。

5.2 乙酸溶液(1%):称取10 g冰乙酸溶于水中,定容至1000 mL。

5.3 氢氧化钠溶液(500 g/L):称取50 g氢氧化钠溶于水中,定容至100 mL。

5.4 2,4-二氨基甲苯标准物质(CAS号:95-80-7):纯度 $\geq 99\%$;或已知浓度的标准溶液。

5.5 4,4'-二氨基二苯甲烷标准物质(CAS号:101-77-9):纯度 $\geq 99\%$;或已知浓度的标准溶液。

5.6 标准工作溶液:用二氯甲烷(5.1)将2,4-二氨基甲苯标准物质(5.4)与4,4'-二氨基二苯甲烷标准物质(5.5)配置成质量浓度为0.5 mg/L、1.5 mg/L、2.5 mg/L、3.5 mg/L、5 mg/L的双组分混合标准工作溶液。

注:双组分混合标准工作溶液中每种标准物质的质量浓度均为0.5 mg/L、1.5 mg/L、2.5 mg/L、3.5 mg/L、5 mg/L。

- 5.7 无色纱线或无色纱布。
- 5.8 有机微孔滤膜:孔径为 $0.45\ \mu\text{m}$ 。
- 5.9 玻璃棒。

6 仪器设备

- 6.1 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS):配有 EI 源。
- 6.2 分析天平:精确度 $0.1\ \text{mg}$ 。
- 6.3 烘箱: $100\ \text{°C} \pm 3\ \text{°C}$ 。
- 6.4 pH 计:精度 0.1 。
- 6.5 容量瓶: $5\ \text{mL}$ 。
- 6.6 氮吹仪。
- 6.7 具塞三角烧瓶: $250\ \text{mL}$ 。
- 6.8 分液漏斗。
- 6.9 砂芯漏斗。

7 样品

7.1 取样

从家具产品及其材料上分别裁取皮革(包括天然皮革、再生皮革、人造皮革)、纤维织物、泡沫塑料(海绵)和乳胶,如果样品上粘有其他附着物,应使用物理方法去除,每种材料需要单独进行检测。

每种样品的裁取质量应不小于 $10\ \text{g}$,不足 $10\ \text{g}$ 的不予检测。

7.2 试样

将裁取的皮革(包括天然皮革、再生皮革、人造皮革)、纤维织物、泡沫塑料(海绵)和乳胶分别制成粒径小于 $5\ \text{mm}$ 的小块试样。

8 试验步骤

8.1 萃取

称取 $1\ \text{g}$ 试样,精确至 $0.1\ \text{mg}$,无色纱线或无色纱布(5.7)扎紧后置于具塞三角烧瓶(6.7)内,加入 $100\ \text{mL}$ 乙酸溶液(5.2),使用玻璃棒(5.9)拨动样品,使样品充分浸润,塞上塞子。将上述具塞三角烧瓶(6.7),置于 $100\ \text{°C} \pm 3\ \text{°C}$ 烘箱(6.3)内,恒温 $60\ \text{min} \pm 5\ \text{min}$,取出后自然放冷至室温,用砂芯漏斗(6.9)进行过滤,过滤后的滤液即为萃取液。用氢氧化钠溶液(5.3)调节萃取液的 pH,使萃取液的 pH 大于 8.0 。

8.2 浓缩与定容

量取萃取(8.1)后的萃取液 $50\ \text{mL}$,置于分液漏斗(6.8)中,加入 $10\ \text{mL}$ 二氯甲烷(5.1)后充分振荡 $5\ \text{min}$,静置分层后收集下层萃取液,重复操作一次,合并萃取液。萃取液用氮吹仪(6.6),浓缩至约 $2\ \text{mL}$,转移至 $5\ \text{mL}$ 容量瓶(6.5)中,用 $2\ \text{mL}$ 二氯甲烷(5.1)分数次冲洗浓缩瓶,并将冲洗液全部与浓缩后的萃取液合并,用二氯甲烷(5.1)定容至刻度,将该溶液经有机微孔滤膜(5.8)过滤后,用气相色谱-质谱联用仪(6.1)分析。

8.3 气相色谱和质谱条件

所使用仪器设定的参数应保证色谱测定时被测组分与其他组分能够得到有效的分离,由于实验室的仪器设备(6.1)可能有所不同,因此无法提供通用的色谱分析操作指南。以下参数已被证实是可行的:

- a) 色谱柱:DB-5MS 石英毛细管柱,30 m×250 μm×0.25 μm;
- b) 进样口温度:250 ℃;
- c) 质谱接口温度:270 ℃;
- d) 进样方式:不分流进样;
- e) 载气:高纯氮,流量 1.0 mL/min;
- f) 柱温:初始 35 ℃,保持 1 min,25 ℃/min 升温至 280 ℃,保持 1 min;
- g) 溶剂延迟时间:4 min;
- h) 进样体积:1.0 μL;
- i) 电离能量:70 eV;
- j) 离子源温度:250 ℃;
- k) 质量扫描范围:35 amu~350 amu;
- l) 测定方式:选择离子监测定量。2,4-二氨基甲苯、4,4'-二氨基二苯甲烷典型定性离子和定量离子见附录 A,典型气相色谱-质谱选择离子色谱图见附录 B。

8.4 标准工作曲线的绘制

按设定的气相色谱-质谱条件(8.3)对标准工作溶液(5.6)进行测定,以 2,4-二氨基甲苯或 4,4'-二氨基二苯甲烷的浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,分别绘制标准工作曲线,标准工作曲线的线性关系系数应大于 0.995。

8.5 定量分析

按设定的气相色谱-质谱条件(8.3)对 5mL 试样溶液(8.2)进行测定,外标法定量。

8.6 空白试验

除不加试样外,均按步骤 8.1~8.5 进行。

9 试验数据处理

试样中 2,4-二氨基甲苯或 4,4'-二氨基二苯甲烷的含量按式(1)计算:

$$w_i = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times V \times 2}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- w_i —— 试样中 2,4-二氨基甲苯或 4,4'-二氨基二苯甲烷的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- ρ_i —— 从标准工作曲线中查得的 5 mL 试样溶液(8.2)中 2,4-二氨基甲苯或 4,4'-二氨基二苯甲烷的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_0 —— 从标准工作曲线中查得的 5 mL 空白溶液(8.6)中 2,4-二氨基甲苯或 4,4'-二氨基二苯甲烷的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V —— 定容后试液体积,单位为毫升(mL),标准条件下为 5 mL;
- m —— 称取的样品质量,单位为克(g)。

计算结果保留整数。低于定量限时,试验结果为未检出。

10 定量限

本文件对 2,4-二氨基甲苯、4,4'-二氨基二苯甲烷的定量限为 5 mg/kg。

11 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测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 10%。以大于这两个测定值的算术平均值的 10%的情况不超过 5%为前提。

12 回收率

本文件对 2,4-二氨基甲苯、4,4'-二氨基二苯甲烷在定量限以上的回收率为 80%~120%。

附录 A

(资料性)

2,4-二氨基甲苯、4,4'-二氨基二苯甲烷典型定性离子和定量离子

2,4-二氨基甲苯、4,4'-二氨基二苯甲烷典型定性离子和定量离子见表 A.1。

表 A.1 2,4-二氨基甲苯、4,4'-二氨基二苯甲烷典型定性离子和定量离子

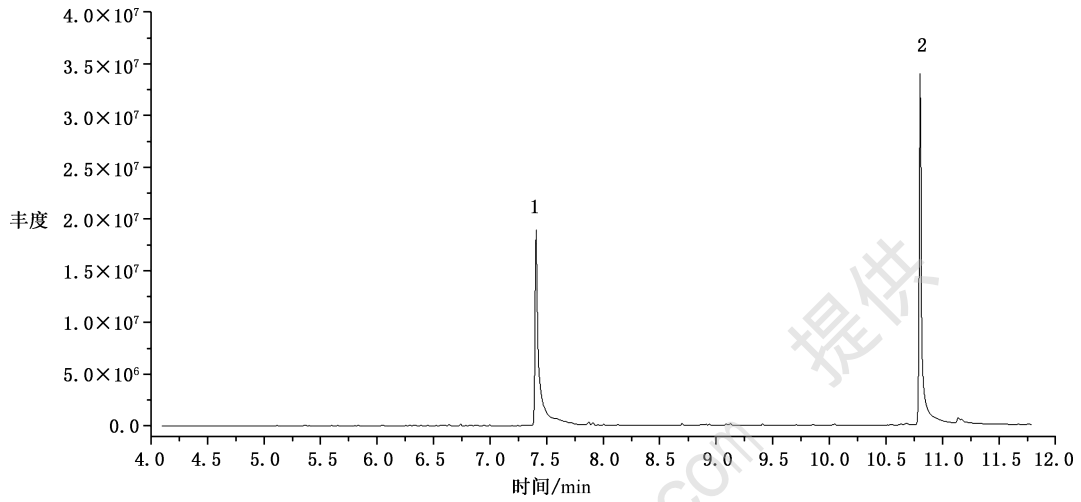
序号	化合物名称	CAS号	特征碎片离子	
			定性离子(m/z)	定量离子(m/z)
1	2,4-二氨基甲苯	95-80-7	122 94 77	121
2	4,4'-二氨基二苯甲烷	101-77-9	197 106 182	198

附录 B

(资料性)

2,4-二氨基甲苯、4,4'-二氨基二苯甲烷典型气相色谱-质谱选择离子色谱图

2,4-二氨基甲苯、4,4'-二氨基二苯甲烷典型气相色谱-质谱选择离子色谱图见图 B.1。



标引序号说明：

1——2,4-二氨基甲苯,7.409 min;

2——4,4'-二氨基二苯甲烷,10.799 min。

图 B.1 2,4-二氨基甲苯、4,4'-二氨基二苯甲烷典型气相色谱-质谱选择离子色谱图