



中华人民共和国国家标准

GB/T 40904—2021

家具产品及其材料中禁限用物质测定方法 偶氮染料

Methods for the determination of prohibited substances in furniture products
and related materials—Azo dyes

2021-10-11 发布

2022-05-01 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

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：广东产品质量监督检验研究院、佛山市南海新达高梵实业有限公司、上海市质量监督检验技术研究院、广州市宏铭医院专用家具有限公司、广东鸿业家具制造有限公司、安吉德卡办公系统有限公司、厦门明红堂工艺品有限公司、浙江美生智能家居有限公司。

本文件主要起草人：唐穗平、海凌超、司银平、林小荣、何广经、谢明君、周宏、王理、孟振林、黄灿、屠春生。



家具产品及其材料中禁限用物质测定方法

偶氮染料

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。芳香胺已被归类为已知或怀疑是人类致癌物的物质,本文件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

本文件描述了家具产品及其材料中 24 种禁用偶氮染料的测定方法。
本文件适用于家具产品及其材料中 24 种禁用偶氮染料的测定。

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



在柠檬酸盐缓冲液中,试样中的偶氮染料被连二亚硫酸钠还原成相应的芳香胺中间体。用硅藻土柱液-液萃取,将还原裂解产生的芳香胺提取到叔丁基甲醚中,浓缩后用适当的溶剂溶解、定容,用于气相色谱-质谱分析。必要时,选用另外一种或多种方法对异构体进行确认。

5 试剂或材料

试验用水应符合 GB/T 6682 规定的三级水。

- 5.1 甲醇,色谱纯。
- 5.2 正己烷,色谱纯。
- 5.3 乙酸乙酯,色谱纯。
- 5.4 叔丁基甲醚,色谱纯。
- 5.5 柠檬酸盐缓冲液,0.06 mol/L,pH=6,预加热至 $(70\pm5)^{\circ}\text{C}$ 。取 12.526 g 柠檬酸和 6.320 g 氢氧化钠,溶于水中,定容至 1 000 mL。
- 5.6 连二亚硫酸钠,纯度 $\geq 87\%$ 。
- 5.7 连二亚硫酸钠水溶液,200 mg/mL。取 10 g 连二亚硫酸钠(5.6)溶于水中,定容至 50 mL。在密闭

容器中放置 1 h 后立即使用。

5.8 20%氢氧化钠甲醇溶液,20 g 氢氧化钠溶于 100 mL 甲醇中。

5.9 芳香胺标准品,见附录 A,能够获得的最高纯度。

5.10 芳香胺(5.9)储备液,1 000 mg/L,溶剂为甲醇或其他合适溶剂。

5.11 芳香胺标准工作溶液,芳香胺的质量浓度为 20 $\mu\text{g/mL}$,根据分析方法从芳香胺储备液(5.10)或芳香胺标准品(5.9)中制备。

5.12 硅藻土,多孔颗粒状硅藻土,于 600 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 4 h,冷却后贮于干燥器内备用。

6 仪器设备

6.1 温度计,在 70 $^{\circ}\text{C}$ 时能精确到 0.5 $^{\circ}\text{C}$ 。

6.2 可控温超声波水浴。

6.3 真空旋转蒸发器,有真空控制和水浴。

6.4 天平,精确至 0.1 mg。

6.5 聚乙烯或聚丙烯注射器,2 mL。

6.6 恒温水浴,有控温装置。

6.7 提取柱,聚丙烯或玻璃柱,内径 25 mm~30 mm,长 140 mm~150 mm,末端装有多孔的颗粒状硅藻土(5.12)(约 20 g,轻击玻璃柱,使装填结实)。

6.8 气相色谱-质谱联用仪。

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)和纤维织物,对于不同种类的材料应分别进行取样。每种材料需要单独进行检测。如果样品上粘有其他附着物,应使用物理方法去除。

对于颜色不同的样品,则单独对每种样品分别取样。

对于有花型图案的样品,不宜将其中的某个色块作为独立的样品进行检测,可按下列方法取样:

a) 对于有规律的小花型,取至少一个循环图案或数个循环图案;

b) 对于循环较大或无规则的花型,尽可能按主体色相的比例取样。

未经染色的样品不需检测。

每种样品裁取质量应不小于 10 g,不足 10 g 的不予检测。

7.2 试样制备

皮革试样制备:将裁取的皮革(包括天然皮革、再生皮革、人造皮革)制成小于 5 mm $\times$ 5 mm 的小块试样。称取剪碎的试样 1.0 g(精确到 0.1 mg)于 50 mL 玻璃反应器中,加入 20 mL 正己烷(5.2),塞上塞子,置于(40 $\pm$ 2) $^{\circ}\text{C}$ 的超声波水浴(6.2)中处理 20 min,弃掉正己烷,注意不应损失样品。再用 20 mL 正己烷按同样方法处理一次。脱脂后的样品在敞口的容器中放置过夜,使正己烷完全挥发。

纤维织物试样制备:将裁取的纤维织物制成小于 5 mm $\times$ 5 mm 的小块试样。

8 试验步骤

8.1 还原裂解

称取剪碎的试样(7.2)1.0 g(精确到 0.1 mg)于 50 mL 玻璃反应器中,然后加入 17 mL 预热到(70 $\pm$

2)℃的柠檬酸盐缓冲液(5.5),立即塞上塞子,用力振摇,使所有试样(7.2)浸于液体中,置于 $(70\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴(6.6)中保持 30 min。然后加入 3.0 mL 连二亚硫酸钠溶液(5.7),立即塞上塞子,用力振摇,于 $(70\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴(6.6)中保持 30 min。取出后 2 min 内冷却至室温($20^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$)。

适宜时,可采用先经萃取然后再还原裂解的方法(见附录 B)。如果选择附录 B 的方法,应在试验报告中说明。

注:不同预处理方法的试样,试验结果没有可比性。

8.2 萃取

将反应液全部倒入硅藻土提取柱(6.7)内,同时用玻璃棒将样品尽量挤干,任其吸附 15 min。加入 5 mL 叔丁基甲醚(5.4)和 1 mL 20%氢氧化钠甲醇溶液(5.8)于留有试样的反应瓶中,密闭,充分振摇后立即将溶液转移到提取柱(6.7)中。

分别用 15 mL、20 mL 叔丁基甲醚(5.4)两次冲洗反应器和试样,每次洗涤后,将液体完全转移到硅藻土提取柱(6.7)中,然后再加入 40 mL 叔丁基甲醚(5.4)到提取柱(6.7)中,将洗提液收集到 100 mL 圆底烧瓶中。

将盛有叔丁基甲醚洗提液的圆底烧瓶置于真空旋转蒸发器(6.3)上,于不高于 50°C 的真空下浓缩至近 1 mL(不要全干),残留的叔丁基甲醚用低流速的惰性气体缓慢吹干。准确移取 1.0 mL 甲醇(5.1)或其他合适溶剂加入浓缩至近干的圆底烧瓶中,混匀,静置。

8.3 测定

8.3.1 气相色谱-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。由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不可能给出仪器分析的普遍参数。采用下列参数已证明对测试是合适的:

- a) 色谱柱:DB-5MS, $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$,或相当者;
- b) 进样口温度: 250°C ;
- c) 质谱接口温度: 270°C ;
- d) 进样方式:不分流进样;
- e) 载气:氮气,纯度 $\geq 99.999\%$,流量为 1.0 mL/min ;
- f) 程序升温步骤:柱温从 50°C ,保温 0.5 min,以 20°C/min 的速度升温至 150°C ,保持 8 min,以 20°C/min 的速度升温至 230°C ,保持 20 min,再以 20°C/min 的速度升温至 260°C ,保持 5 min;
- g) 进样体积: $1.0\text{ }\mu\text{L}$;
- h) 离子源:电子轰击离子源(EI);
- i) 电离能量: 70 eV ;
- j) 质量扫描范围: $35\text{ amu}\sim 350\text{ amu}$;
- k) 离子源温度: 250°C 。



8.3.2 定性分析

分别取 $1\text{ }\mu\text{L}$ 芳香胺标准工作溶液(5.11)与萃取(8.2)后的试样溶液,按照 8.3.1 的气相色谱-质谱条件进行分析。通过比较试样溶液与芳香胺标准工作溶液(5.11)的保留时间及特征离子进行定性。必要时,选用另外一种或多种方法对异构体进行确认。

8.3.3 定量分析

分别取 $1\text{ }\mu\text{L}$ 芳香胺标准工作溶液(5.11)与萃取(8.2)后的试样溶液,按照 8.3.1 的气相色谱-质谱条

件进行分析,外标法定量。

9 试验数据处理

9.1 芳香胺试验数据处理

试样中分解出芳香胺的含量按公式(1)计算:

$$w_i = \frac{A_i \times \rho_i \times V}{A_{is} \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

w_i ——试样中分解出的每种芳香胺的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A_i ——样液中每种芳香胺的峰面积(或峰高);

ρ_i ——标准工作溶液中每种芳香胺的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——样液最终体积,单位为毫升(mL);

A_{is} ——标准工作溶液中每种芳香胺的峰面积(或峰高);

m ——试样量,单位为克(g)。

试验结果以各种芳香胺的检测结果分别表示,计算结果表示到个位数。

9.2 检出限

本文件中每种芳香胺的检出限为 5 mg/kg。

9.3 回收率

表 A.1 中编号为 1~4、7、9~17 和 20~21 的芳香胺回收率应大于 70%;编号为 8 的芳香胺回收率应大于 20%;编号为 18、19、23 和 24 的芳香胺回收率应大于 50%;编号为 5、6 的芳香胺见表 A.1 的注,编号为 22 的芳香胺见表 A.1 的脚注 a。

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的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。

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绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 20%,以大于这两个测定值的算术平均值的 20%的情况不超过 5%为前提。

附 录 A
(资料性)

24 种禁用芳香胺的化学名称、CAS 编号和特征离子

24 种禁用芳香胺的化学名称、CAS 编号和特征离子见表 A.1。

表 A.1 24 种禁用芳香胺的化学名称、CAS 编号和特征离子

序号	芳香胺化学名称	CAS 编号	特征离子 amu
1	4-氨基联苯(4-aminobiphenyl)	92-67-1	169
2	联苯胺(benzidine)	92-87-5	184
3	4-氯邻甲苯胺(4-chloro- <i>o</i> -toluidine)	95-69-2	141
4	2-萘胺(2-naphthylamine)	91-59-8	143
5	邻氨基偶氮甲苯(<i>o</i> -aminoazotoluene)	97-56-3	
6	5-硝基-邻甲苯胺(5-nitro- <i>o</i> -toluidine)	99-55-8	
7	4-氯苯胺(4-chloroaniline)	106-47-8	127
8	2,4-二氨基苯甲醚(2,4-diaminoanisole)	615-05-4	138
9	4,4'-二氨基二苯甲烷(4,4'-diaminobiphenylmethane)	101-77-9	198
10	3,3'-二氯联苯胺(3,3'-dichlorobenzidine)	91-94-1	252
11	3,3'-二甲氧基联苯胺(3,3'-dimethoxybenzidine)	119-90-4	244
12	3,3'-二甲基联苯胺(3,3'-dimethylbenzidine)	119-93-7	212
13	3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷(3,3'-dimethyl-4,4'-diaminobiphenylmethane)	838-88-0	226
14	2-甲氧基-5-甲基苯胺(<i>p</i> -cresidine)	120-71-8	137
15	4,4'-亚甲基-二-(2-氯苯胺)[4,4'-methylene-bis-(2-chloroaniline)]	101-14-4	266
16	4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-oxydianiline)	101-80-4	200
17	4,4'-二氨基二苯硫醚(4,4'-thiodianiline)	139-65-1	216
18	邻甲苯胺(<i>o</i> -toluidine)	95-53-4	107
19	2,4-二氨基甲苯(2,4-toluylenediamine)	95-80-7	122
20	2,4,5-三甲基苯胺(2,4,5-trimethylaniline)	137-17-7	135
21	邻氨基苯甲醚(<i>o</i> -anisidine)	90-04-0	123
22	4-氨基偶氮苯(4-aminoazobenzene) ^a	60-09-3	
23	2,4-二甲基苯胺(2,4-xylidine)	95-68-1	121
24	2,6-二甲基苯胺(2,6-xylidine)	87-62-7	121
注：按本文件检测，邻氨基偶氮甲苯(CAS 编号 97-56-3)分解为邻甲苯胺，5-硝基-邻甲苯胺(CAS 编号 99-55-8)分解为 2,4-二氨基甲苯。			
^a 4-氨基偶氮苯(CAS 编号 60-09-3)，按本文件检测可分解为苯胺和/或 1,4-苯二胺。如检测到苯胺和/或 1,4-苯二胺，皮革应按照 GB/T 33392，纤维织物应按照 GB/T 23344 重新进行检测。			

附 录 B
(资料性)
聚酯试样的预处理方法

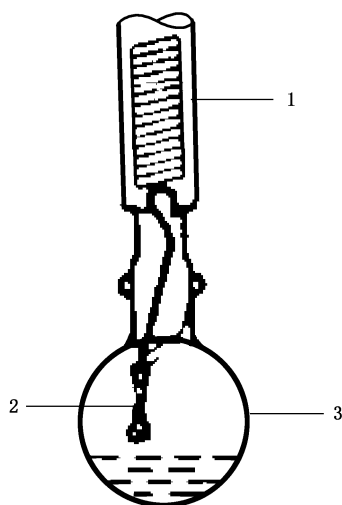
B.1 试剂

采用第 5 章所列及以下试剂：

- a) 氯苯；
- b) 二甲苯(异构体混合物)。

B.2 仪器与设备

采用图 B.1 所示的萃取装置或其他合适的装置。



标引序号说明：

- 1——冷凝器；
- 2——试样；
- 3——圆底烧瓶。

图 B.1 萃取装置示意图

B.3 样品前处理

B.3.1 样品的预处理

取有代表性试样，剪成约合适的小片，混匀。从混合样中称取 1.0 g(精确到 0.01 g)，用无色纱线扎紧，在萃取装置的蒸汽室内垂直放置，使冷凝溶剂可从样品上流过。

B.3.2 抽提

加入 25 mL 氯苯抽提 30 min，或者用二甲苯抽提 45 min。令抽提液冷却至室温，在 45 ℃～60 ℃条件下，用真空旋转蒸发器驱除绝大部分溶剂，得到少量的残余物，这个残余物用 2 mL 的甲醇转移到反应器中。

B.3.3 还原裂解

在上述反应器中加入 15 mL 预热到 $(70\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的柠檬酸盐缓冲液(5.5),将反应器放入 $(70\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的水浴中处理 30 min,然后加入 3.0 mL 连二亚硫酸钠水溶液(5.7),并立即混合剧烈振摇以还原裂解偶氮染料,在 $(70\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 水浴中保温 30 min,还原后 2 min 内冷却至室温($20^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$)。



参 考 文 献

- [1] GB/T 23344 纺织品 4-氨基偶氮苯的测定
 - [2] GB/T 33392 皮革和毛皮 化学试验 禁用偶氮染料中 4-氨基偶氮苯的测定
-

