

DIN EN 14362-1



ICS 59.080.01

Ersatz für
DIN EN 14362-1:2003-12,
DIN EN 14362-1
Berichtigung 1:2005-06,
DIN EN 14362-2:2003-12 und
DIN EN 14362-2
Berichtigung 1:2005-06

Textilien –**Verfahren für die Bestimmung bestimmter aromatischer Amine aus Azofarbstoffen –****Teil 1: Nachweis der Verwendung bestimmter Azofarbstoffe mit und ohne Extraktion der Faser;
Deutsche Fassung EN 14362-1:2012**

Textiles –

Methods for determination of certain aromatic amines derived from azo colorants –
Part 1: Detection of the use of certain azo colorants accessible with and without extracting the fibres;

German version EN 14362-1:2012

Textiles –

Méthodes de détermination de certaines amines aromatiques dérivées de colorants azoïques –

Partie 1: Détection de l'utilisation de certains azo-colorants accessibles avec ou sans extraction;

Version allemande EN 14362-1:2012

Gesamtumfang 31 Seiten

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 14362-1:2012) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 248 „Textilien und textile Erzeugnisse“ erarbeitet, dessen Sekretariat von BSI (Vereinigtes Königreich) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Gremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-05-12 AA „Textilchemische Prüfverfahren und Fasertrennung“ im Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN.

Für die in diesem Dokument zitierte Europäische Norm wird im Folgenden auf die entsprechende Deutsche Norm hingewiesen:

EN ISO 3696 siehe DIN ISO 3696

Änderungen

Gegenüber DIN EN 14362-1:2003-12, DIN EN 14362-1 Berichtigung 1:2005-06, DIN EN 14362-2:2003-12 und DIN EN 14362-2 Berichtigung 1:2005-06 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) die beiden Teile und Berichtigungen wurden zusammengefasst.

Frühere Ausgaben

DIN EN 14362-1: 2003-12
DIN EN 14362-1 Berichtigung 1: 2005-06
DIN EN 14362-2: 2003-12
DIN EN 14362-2 Berichtigung 2: 2005-06

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen*

Deutsche Fassung

Textilien — Verfahren für die Bestimmung bestimmter
aromatischer Amine aus Azofarbstoffen — Teil 1: Nachweis der
Verwendung bestimmter Azofarbstoffe mit und ohne Extraktion
der Faser

Textiles - Methods for determination of certain aromatic
amines derived from azo colorants - Part 1: Detection of the
use of certain azo colorants accessible with and without
extracting the fibres

Textiles - Méthodes de détermination de certaines amines
aromatiques dérivées de colorants azoïques - Partie 1:
Détection de l'utilisation de certains colorants azoïques
accessibles avec ou sans extraction

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 22. Dezember 2011 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum des CEN-CENELEC oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

Inhalt

Seite

Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Allgemeines	5
4 Kurzbeschreibung	7
5 Sicherheitsmaßnahmen	7
6 Chemikalien	7
7 Geräte und Hilfsmittel	9
8 Probenahme und Vorbereitung der Proben	10
8.1 Allgemeines	10
8.2 Textilartikel	10
8.3 Faserzusammensetzung	10
8.4 Fasermischungen	11
8.5 Bedruckte Materialien	11
8.6 Farben	11
8.6.1 Allgemeines	11
8.6.2 Mischprobe aus verschiedenen Farben	11
8.6.3 Herstellung von Mischproben aus 3 Farben	12
9 Durchführung	12
9.1 Farbstoffextraktion von Dispersionsfarbstoffen	12
9.1.1 Extraktion von Dispersionsfarbstoffen mit Chlorbenzol	12
9.1.2 Nur mit Dispersionsfarbstoffen gefärbte Textilien	12
9.1.3 Mit Dispersionsfarbstoffen und/oder anderen Farbstoffen gefärbte Textilien	12
9.2 Mit anderen Farbstoffen gefärbte Textilien	12
9.3 Reduktive Spaltung	12
9.4 Trennung und Einengung der Amine	13
9.5 Nachweis und quantitative Bestimmung von Aminen	13
9.6 Überprüfung des Verfahrens	13
9.6.1 Allgemeines	13
9.6.2 Kalibrierung mithilfe eines internen Standards (quantitative Bestimmung durch Gaschromatographie)	14
9.6.3 Kalibrierung ohne internen Standard	14
10 Auswertung	15
10.1 Allgemeines	15
10.2 Berechnung des Amins in der Probe	15
10.3 Präzision des Verfahrens	15
11 Prüfbericht	15
Anhang A (informativ) Chromatographische Verfahren	16
A.1 Vorbemerkung	16
A.2 Dünnschichtchromatographie (DC)	16
A.3 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)	17
A.4 Kapillargaschromatographie/massenselektiver Detektor (GC/MSD)	18
A.5 Kapillarelektrophorese (CE)	19
Anhang B (informativ) Präzision des Verfahrens	20

Anhang C (informativ) Bewertungsleitfaden - Interpretation der Untersuchungsergebnisse	22
Anhang D (informativ) Erklärende Tabelle der bei verschiedenen textilen Materialien verwendeten Farbstoffe	23
D.1 Allgemeines	23
D.2 Kriterien für bedruckte Materialien	24
Anhang E (informativ) Verfahren zur Flüssig-Flüssig-Extraktion ohne Kieselgursäulen	25
E.1 Vorbemerkung	25
E.2 Zusätzlich verwendete Chemikalien	25
E.3 Zusätzlich verwendete Geräte	25
E.4 Durchführung	26
Anhang F (normativ) Farbmittel — Verfahren zur Bestimmung von bestimmten aromatischen Aminen	28
F.1 Anwendungsbereich	28
F.2 Kurzbeschreibung	28
F.3 Probenvorbereitung	28
F.4 Durchführung	28
F.5 Auswertung	28
F.6 Prüfbericht	28
Literaturhinweise	29

Vorwort

Dieses Dokument (EN 14362-1:2012) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 248 „Textilien und textile Erzeugnisse“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom BSI gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis August 2012, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis August 2012 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument ersetzt EN 14362-1:2003, EN 14362-2:2003.

EN 14362 besteht aus den folgenden Teilen:

- EN 14362-1, *Textilien — Verfahren für die Bestimmung bestimmter aromatischer Amine aus Azofarbstoffen — Teil 1: Nachweis der Verwendung bestimmter Azofarbstoffe mit und ohne Extraktion der Faser*;
- EN 14362-3, *Textilien — Verfahren für die Bestimmung bestimmter aromatischer Amine aus Azofarbstoffen — Teil 3: Nachweis der Verwendung bestimmter Azofarbstoffe, die 4-Aminoazobenzol freisetzen können*.

Folgende technische Änderungen wurden zur Vorgängerversion vorgenommen:

- Teil 2 von EN 14362 wurde in Teil 1 integriert. Dies spiegelt sich wie folgt wider:
 - Änderungen im Abschnitt 4 „Kurzbeschreibung“;
 - Einfügen eines neuen Abschnitt 8 „Probenahme und Vorbereitung der Proben“;
 - Einfügen eines neuen Unterabschnittes 9.1 „Farbstoffextraktion von Dispersionsfarbstoffen“;
 - Einfügen eines neuen Unterabschnittes 9.2 „Mit anderen Farbstoffen gefärbte Textilien“;
 - Ergänzung von Anhang D (informativ) „Erklärende Tabelle der bei verschiedenen textilen Materialien verwendeten Farbstoffe“.
- Ergänzung von Anhang F (normativ) „Farbmittel — Verfahren zur Bestimmung von bestimmten aromatischen Aminen“;
- Berechnung aus ehemaligen Anhang B verschoben in Unterabschnitt 9.6.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil der EN 14362 legt ein Verfahren zum Verwendungsnachweis bestimmter Azofarbstoffe fest, die bei der Herstellung oder Behandlung bestimmter Erzeugnisse aus Textilfasern nicht verwendet werden dürfen und die mit und ohne vorherige Extraktion reduziert werden können.

Azofarbstoffe, die ohne vorherige Extraktion reduziert werden können, werden verwendet zum Färben von:

- Zellulosefasern (z. B. Baumwolle, Viskose);
- Eiweißfaserstoffen (z. B. Wolle, Seide);
- Synthefasern (z. B. Polyamid, Acryl).

Azofarbstoffe, die durch vorherige Extraktion verfügbar sind, sind diejenigen, die zum Färben von Kunstfasern mit Dispersionsfarbstoffen verwendet werden. Die folgenden Kunstfasern können mit Dispersionsfarbstoffen gefärbt werden: Polyester, Polyamid, Acetat, Triacetat, Acryl und Chlorfaser.

Bei bestimmten Erzeugnissen, die aus Zellulose und/oder Eiweißfasern in Mischung mit Kunstfasern bestehen, ist es erforderlich, zuerst den Farbstoff zu extrahieren.

Das Verfahren gilt für alle farbigen Textilien, z. B. gefärbte, bedruckte und beschichtete Textilien.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen (ISO 3696:1987)*

3 Allgemeines

Bestimmte Azofarbstoffe können durch reduktive Spaltung von Azogruppen ein oder mehrere der folgenden aromatischen Amine freisetzen, die in der Verordnung (EG) Nr 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH) zur Schaffung einer Europäischen Agentur für chemische Stoffe als verboten aufgeführt sind.

Tabelle 1 — In Anhang XVII der Verordnung 1907/2006 aufgeführte verbotene aromatische Amine

Nr.	CAS-Nummer	Index-Nummer	EG-Nummer	Substanz
1	92-67-1	612-072-00-6	202-177-1	Biphenyl-4-ylamin 4-Aminobiphenyl Xenylamin
2	92-87-5	612-042-00-2	202-199-1	Benzidin
3	95-69-2	612-196-00-0	202-441-6	4-Chlor-o-toluidin

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Nr.	CAS-Nummer	Index-Nummer	EG-Nummer	Substanz
4	91-59-8	612-022-00-3	202-080-4	2-Naphthylamin
5 ^a	97-56-3	611-006-00-3	202-591-2	o-Aminoazotoluol 4-Amino-2',3-dimethylazobenzol 4-o-Tolylazo-o-toluidin
6 ^a	99-55-8	612-210-00-5	202-765-8	5-Nitro-o-toluidin 2-Amino-4-nitrotoluol
7	106-47-8	612-137-00-9	203-401-0	4-Chloranilin
8	615-05-4	612-200-00-0	210-406-1	4-Methoxy-m-phenylendiamin 2,4-Diaminoanisol
9	101-77-9	612-051-00-1	202-974-4	4,4'-Methylendianilin 4,4'-Diaminodiphenylmethan
10	91-94-1	612-068-00-4	202-109-0	3,3'-Dichlorbenzidin 3,3'-Dichlorbiphenyl-4,4'-ylendiamin
11	119-90-4	612-036-00-X	204-355-4	3,3'-Dimethoxybenzidin o-Dianisidin
12	119-93-7	612-041-00-7	204-358-0	3,3'-Dimethylbenzidin 4,4'-Bi-o-toluidin
13	838-88-0	612-085-00-7	212-658-8	4,4'-Methylendi-o-toluidin
14	120-71-8	612-209-00-X	204-419-1	6-Methoxy-m-toluidin p-Kresidin
15	101-14-4	612-078-00-9	202-918-9	4,4'-Methylen-bis-(2-chloranilin) 2,2'-Dichlor-4,4'-methylendianilin
16	101-80-4	612-199-00-7	202-977-0	4,4'-Oxydianilin
17	139-65-1	612-198-00-1	205-370-9	4,4'-Thiodianilin
18	95-53-4	612-091-00-X	202-429-0	o-Toluidin 2-Aminotoluol
19	95-80-7	612-099-00-3	202-453-1	4-Methyl-m-phenylendiamin 2,4-Toluyldiamin 2,4-Diaminotoluol
20	137-17-7	612-197-00-6	205-282-0	2,4,5-Trimethylanilin
21	90-04-0	612-035-00-4	201-963-1	o-Anisidin 2-Methoxyanilin
22 ^b	60-09-3	611-008-00-4	200-453-6	4-Aminoazobenzol

^a Die CAS-Nummern 97-56-3 (Nr 5) und 99-55-8 (Nr 6) werden im Weiteren reduziert zu den CAS-Nummern 95-53-4 (Nr 18) und 95-80-7 (Nr 19).

^b Azofarbstoffe, die 4-Aminoazobenzol bilden können, erzeugen unter der Bedingung dieses Verfahrens Anilin (CAS-Nummer 62-53-3) und 1,4-Phenylendiamin (CAS-Nummer 106-50-3). Aufgrund der Nachweisgrenzen ist es möglich, dass nur Anilin nachgewiesen wird. Die Anwesenheit dieser Farbstoffe sollte unter Verwendung von EN 14362-3 geprüft werden.

4 Kurzbeschreibung

Nach der Auswahl des zu untersuchenden farbigen Teilstücks aus dem textilen Erzeugnis wird eine Farbstoffextraktion für Dispersionsfarbstoffe durchgeführt und/oder mittels direkter Reduktion auf die anderen Farbstoffklassen geprüft.

Die Anwendung der kombinierten Verfahren oder eines der beiden Verfahren beruht auf der Faserart der Messprobe (aus der reinen Faser oder aus Fasermischungen zusammengesetzt) und der Farbbehandlung (Färbe- oder Druckverfahren). Wenn die Probe durch die Anwendung eines der beiden Verfahren nicht entfärbt wird, ist das andere Verfahren auszuführen.

Bei der Anwendung des Verfahrens der Farbstoffextraktion für Dispersionsfarbstoffe wird der Farbstoff zuerst aus der Faser im Dampfraum (siehe Bild 1) mittels Chlorbenzol unter Rückfluss extrahiert. Der Extrakt wird eingengt und mit Methanol in das Reaktionsgefäß zur nachfolgenden Reduktion mit Natriumdithionit in einer Citrat-Pufferlösung (pH = 6) bei 70 °C überführt. Wenn die textile Probe nach der Extraktion mit Chlorbenzol nicht vollständig entfärbt ist, wird sie dem Reaktionsgefäß mit der Methanollösung des Dispersionsfarbstoffs für die kombinierte Reduktion zugefügt.

Bei der Durchführung des Verfahrens für die anderen Farbstoffklassen wird die Messprobe mit Natriumdithionit in einer wässrigen Citratpufferlösung (pH = 6) bei 70 °C in einem geschlossenen Gefäß behandelt.

Nach der Reduktion werden die in dem Prozess freigesetzten Amine unter Anwendung der Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Kieselgursäulen in eine *tert*-Butylmethylether-Phase überführt. Der *tert*-Butylmethylether-Extrakt wird anschließend eingengt und der Rückstand wird in einem für den Nachweis und die Bestimmung mittels chromatografischer Verfahren geeigneten Lösemittel aufgenommen (siehe Anhang A).

Ein Screeningverfahren mit Flüssig-Flüssig-Extraktion ohne Kieselgursäulen wird in Anhang E beschrieben.

Wird ein Amin durch ein chromatographisches Verfahren nachgewiesen, muss eine Bestätigung unter Anwendung eines alternativen oder mehrerer alternativer Verfahren(s) erfolgen.

5 Sicherheitsmaßnahmen

5.1 WARNUNG — Die in Abschnitt 3 aufgeführten Substanzen [Amine] sind als Substanzen eingestuft, die beim Menschen bekanntermaßen Krebs erzeugen bzw. die als krebserzeugend für den Menschen anzusehen sind.

Jeglicher Umgang mit und die Entsorgung von diesen Substanzen muss unter strikter Einhaltung der entsprechenden nationalen Sicherheits- und Gesundheitsbestimmungen erfolgen.

5.2 Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, bei der Durchführung dieses Prüfverfahrens sichere und geeignete Techniken im Umgang mit den Materialien anzuwenden. Hinsichtlich besonderer Einzelheiten, wie Sicherheitsdatenblättern und anderen Empfehlungen, sind die Hersteller zu konsultieren.

5.3 Die Vorgaben der guten Laborpraxis sind zu beachten. Während des Umgangs mit pulverförmigen Färbemitteln sollte in allen Laborbereichen eine Schutzbrille und eine Einmal-Staubschutzmaske getragen werden.

5.4 Anwender sollten die nationalen und örtlichen Sicherheitsvorschriften erfüllen.

6 Chemikalien

Wenn nicht anderes angegeben, sind analysenreine Chemikalien zu verwenden.

6.1 Chlorbenzol

6.2 Acetonitril

6.3 Methanol

6.4 *tert*-Butylmethylether

6.5 *n*-Pentan

6.6 Citrat-/Natriumhydroxid-Pufferlösung, pH = 6, $c = 0,06 \text{ mol/l}^{(1)}$.

6.7 Wässrige Natriumdithionitlösung, $\rho = 200 \text{ mg/ml}^{(2)}$ (täglich) frisch hergestellt.

6.8 Kieselgursäulen

6.9 Amin-Vergleichssubstanzen, Amine 1 bis 4, 7 bis 21 (entsprechend Tabelle 1) und Anilin sowie 1,4-Phenylendiamin, alle entsprechend der höchsten erhältlichen festgelegten Reinheitsstufe.

6.10 Standardlösungen

6.10.1 Stammlösungen der Amine, mit einer Konzentration $\geq 300 \mu\text{g}$ von jedem Amin je Milliliter eines geeigneten Lösemittels.

ANMERKUNG Acetonitril ist ein geeignetes Lösemittel für diese Stammlösung, da die Amine eine gute Stabilität darin zeigen.

6.10.2 arbeitstägliche Kalibrierlösung der Amine. Die Stammlösung 6.10.1 wird auf eine Konzentration von $\rho = 15,0 \mu\text{g}$ Amin je Milliliter mit einem geeigneten Lösemittels verdünnt.

6.10.3 Kalibrierlösungen der Amine zur quantitativen Bestimmung. Konzentrationsbereich von $2 \mu\text{g}$ bis $50 \mu\text{g}$ Amin je Milliliter eines geeigneten Lösemittels.

ANMERKUNG Es liegt in der Verantwortung jedes einzelnen Labors, die für die Kalibrierung geeigneten Konzentrationen auszuwählen.

6.10.4 Interne Standards in Lösung (IS), $\rho = 1,0 \text{ mg IS/ml}$ des geeigneten IS-Lösemittels. Zur GC/MS-Analyse wird einer der folgenden internen Standards verwendet:

- IS1: Benzidin-d8, CAS-Nr: 92890-63-6;
- IS2: Naphthalin-d8, CAS-Nr: 1146-65-2;
- IS3: 2,4,5-Trichloranilin, CAS-Nr: 636-30-6;
- IS4: Anthracen-d10, CAS-Nr: 1719-06-8.

ANMERKUNG Wenn die Bestätigungsanalyse für Benzidin mit DAD oder DC erfolgt, ist die Verwendung von IS1: Benzidin-d8, CAS-Nr: 92890-63-6 technisch nicht durchführbar, da der Peak von nicht-deuterierten Benzidin nicht getrennt werden kann.

6.11 Wässrige Natriumhydroxidlösung, mit einem Massenanteil von 10 %.

6.12 Wasser der Qualität 3, entsprechend EN ISO 3696.

1) c ist die Citratkonzentration.

2) ρ ist die Massenkonzentration.