

DIN EN ISO 16373-3

ICS 59.080.01; 87.060.10

**Textilien –
Farbstoffe –****Teil 3: Verfahren zur Bestimmung von bestimmten karzinogenen
Farbstoffen (Triethylamin/Methanol-Verfahren) (ISO 16373-3:2014);
Deutsche Fassung EN ISO 16373-3:2014**Textiles –
Dyestuffs –Part 3: Method for determination of certain carcinogenic dyestuffs (method using
triethylamine/methanol) (ISO 16373-3:2014);
German version EN ISO 16373-3:2014Textiles –
Colorants –Partie 3: Méthode de détermination de certains colorants cancérigènes (méthode à la
triéthylamine et au méthanol) (ISO 16373-3:2014);
Version allemande EN ISO 16373-3:2014

Gesamtumfang 35 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 16373-3:2014) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 38 „Textiles“ in Zusammenarbeit mit dem 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 DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

Unter dem allgemeinen Titel *Textilien — Farbstoffe* besteht EN ISO 16373 aus den folgenden Teilen:

- *Teil 1: Allgemeine Grundlagen der Prüfung farbiger Textilien zur Farbstoff-Identifikation*
- *Teil 2: Allgemeines Verfahren zur Bestimmung von extrahierbaren Farbstoffen einschließlich allergener und karzinogener Farbstoffe (Pyridin-Wasser-Verfahren)*
- *Teil 3: Verfahren zur Bestimmung von bestimmten karzinogenen Farbstoffen (Triethylamin/Methanol-Verfahren)*

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 3696	siehe	DIN ISO 3696
ISO 4787	siehe	DIN EN ISO 4787
ISO 5725-2	siehe	DIN ISO 5725-2

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 4787, *Laborgeräte aus Glas — Volumenmessgeräte — Prüfverfahren und Anwendung*

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

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

Deutsche Fassung

Textilien — Farbstoffe —
Teil 3: Verfahren zur Bestimmung von bestimmten karzinogenen
Farbstoffen (Triethylamin/Methanol-Verfahren)
(ISO 16373-3:2014)

Textiles — Dye stuffs —
Part 3: Method for determination of certain carcinogenic
dye stuffs (method using triethylamine/methanol)
(ISO 16373-3:2014)

Textiles — Colorants —
Partie 3: Méthode de détermination de certains colorants
cancérigènes (méthode à la triéthylamine et au méthanol)
(ISO 16373-3:2014)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 17. April 2014 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, der ehemaligen jugoslawischen Republik Mazedonien, 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

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

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Begriffe	5
3 Kurzbeschreibung	5
4 Sicherheitsvorkehrungen	6
4.1 Allgemeines	6
4.2 Handhabung	6
5 Geräte.....	6
6 Reagenzien	6
7 Probenahme und Aufbereitung der Messprobe	7
7.1 Allgemeines	7
8 Verfahren	7
8.1 Extraktion	7
8.1.1 Reinigung	7
8.1.2 Extraktion des Farbstoffs	7
8.1.3 Einengen des Extrakts und Herstellen der Analysenlösung	8
8.2 Nachweis, Identifizierung und Quantifizierung karzinogener Farbstoffe	8
9 Prüfbericht.....	8
Anhang A (informativ) Chromatographische Analyse.....	9
A.1 Chromatographische Analyse - Allgemeines	9
A.2 Hochleistungsflüssigchromatographie/Diodenarraydetektor (HPLC/DAD)	9
A.3 Hochleistungsflüssigchromatographie/mit massenselektivem Detektor (HPLC/MSD)	14
A.4 LC/MS/MS-SRM-Verfahren	20
Anhang B (informativ) Prüfergebnisse des Ringversuchs.....	26
B.1 Probenherstellung	26
B.2 Teilnehmer	26
B.3 Prüfergebnisse.....	26
Literaturhinweise	33

Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 16373-3:2014) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 38 „Textiles“ in Zusammenarbeit mit dem 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 Dezember 2014, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Dezember 2014 zurückgezogen werden.

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

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien, 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.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 16373-3:2014 wurde vom CEN als EN ISO 16373-3:2014 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Einleitung

Angesichts der Besorgnis der Verbraucher um Sicherheit und Hygiene haben viele Länder Verordnungen zu karzinogenen Farbstoffen in textilen Gegenständen eingeführt. Zur Unterstützung von internationalen und nationalen Verordnungen ist die Entwicklung eines Prüfverfahrens sehr wichtig und in diesem Teil der ISO 16373 wird genau das gemacht.

Die Normenreihe ISO 16373 behandelt die qualitative und quantitative Bestimmung der in Textilien verwendeten Farbstoffe.

- ISO 16373-1¹⁾ enthält die Definition der Farbstoffklassen und eine Beschreibung von einigen Verfahren zur qualitativen Identifizierung der im Textilmaterial verwendeten Farbstoffklasse. Die anderen Teile der ISO 16373 behandeln die Quantifizierung einiger Farbstoffe.
- In ISO 16373-2 beruht das Prüfverfahren auf der Extraktion mit einer Pyridin-Wasser-Lösung, die sich als die wirksamste Lösung erwiesen hat, um einen großen Bereich von Farbstoffen, einschließlich allergener und karzinogener Farbstoffe zu extrahieren.
- In diesem Teil der ISO 16373 beruht das Prüfverfahren auf der Extraktion mit einer Triethylamin-Methanollösung. Diese Lösung hat sich in bestimmten Fällen als wirksames Extraktionsmittel einiger Farbstoffe erwiesen.

In der ISO 16373-1, Anhang B, sind zusätzliche Angaben zur Wiederfindungsrate (zur Beschreibung der Extraktionseffizienz) zusammengefasst, die sich aus der Anwendung der ISO 16373-2 und von diesem Teil der ISO 16373 ergeben haben.

Es ist wichtig anzumerken, dass es im Zusammenhang mit Azofarbstoffen andere Prüfverfahren gibt, bei denen eine Reduktion der extrahierten Azofarbstoffe zur Freisetzung einiger aromatischer Amine führt, die chromatographisch nachzuweisen und zu bestimmen sind [6] [7].

1) Wird veröffentlicht.

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil der ISO 16373 legt ein Verfahren zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Vorhandenseins der in Tabelle 1 aufgeführten karzinogenen Farbstoffe in gefärbten, bedruckten oder beschichteten Textilerzeugnissen durch eine chromatographische Analyse der Extrakte fest.

2 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

2.1

textiles Flächengebilde

Web- und Wirkwaren usw., die durch das Ineinandergreifen von Fasern und Garnen mit einer bestimmten Bindekraft gebildet werden und die im Allgemeinen für Kleidung oder Heimtextilien vorgesehen sind

ANMERKUNG Textilien enthalten oftmals bestimmte Typen von Vliesstoffen.

2.2

karzinogener Farbstoff

Stoff, der einen Farbstoff ergibt, der dafür bekannt ist oder von dem vermutet wird, dass er humankarzinogen wirkt

3 Kurzbeschreibung

Der Farbstoff einer gefärbten Messprobe wird unter festgelegten Bedingungen mit einem Lösemittel in einem Ultraschallbad extrahiert. Der Extrakt wird entweder durch eine Hochleistungsflüssigchromatographie mit Diodenarraydetektor (HPLC-DAD) oder eine Hochleistungsflüssigchromatographie mit einem Massenspektrometer (HPLC-MSD) analysiert.

Tabelle 1 — Liste karzinogener Farbstoffe

C.I. Generic Name	CAS-Nummer	C.I. Constitution Number
C.I. Basic Red 9	569-61-9	42500
C.I. Disperse Orange 11	82-28-0	60700
C.I. Disperse Yellow 3	2832-40-8	11855
C.I. Acid Red 114	6459-94-5	23635
C.I. Acid Red 26	3761-53-3	16150
C.I. Direct Black 38	1937-37-7	30235
C.I. Direct Red 28	573-58-0	22120
C.I. Disperse Blue 1	2475-45-8	64500
C.I. Basic Violet 14	632-99-5	42510
C.I. Direct Blue 6	2602-46-2	22610
C.I. Direct Brown 95	16071-86-6	30145

4 Sicherheitsvorkehrungen

4.1 Allgemeines

WARNUNG — Die in diesem Teil der ISO 16373 genannten Farbstoffe sind als Stoffe klassifiziert, die dafür bekannt sind oder von denen vermutet wird, dass sie Humankarzinogene sind.

4.2 Handhabung

Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, dass die Handhabung und Entsorgung dieser Stoffe unter strikter Einhaltung der entsprechenden nationalen Gesundheits- und Sicherheitsbestimmungen erfolgt.

Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, sichere und geeignete Techniken bei der Handhabung der Materialien in diesem Prüfverfahren anzuwenden. Bezüglich bestimmter Einzelheiten, wie Sicherheitsdatenblättern und sonstigen Empfehlungen, sind die Hersteller zu konsultieren.

Die gute Laborpraxis sollte eingehalten werden. In allen Laborbereichen sind Schutzbrillen und beim Umgang mit pulverartigen Farbstoffen Einmal-Staubschutzmasken zu tragen.

5 Geräte

5.1 Ultraschallbad, das auf (50 ± 5) °C erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten werden kann, und mit einer Ausgangsleistung von 40 W, Schwingungsfrequenz 42 kHz oder gleichwertig.

5.2 Schlangenkühler, zur Verwendung bei chemischen Prüfungen.

5.3 Vakuumrotationsverdampfer, der bei einer Wasserverdampfungsleistung von maximal 25 ml/min betrieben werden kann oder gleichwertiges Gerät.

5.4 Rundkolben, mit einem Fassungsvermögen von 200 ml.

5.5 Pipetten, mit einem Fassungsvermögen von 1 ml und 10 ml.

5.6 Messkolben, mit einem Fassungsvermögen von 10 ml, 100 ml und 1 l.

5.7 Hochleistungsflüssigchromatographiesystem (HPLC) und Diodenarraydetektor (DAD) oder Massenspektrometer (MSD).

5.8 Prüfröhrchen, mit einem Fassungsvermögen von 100 ml mit einem Silikonstopfen.

ANMERKUNG Zu Einzelheiten der Hochleistungsflüssigchromatographie-Ausrüstung siehe Anhang A.

5.9 Analysenwaage, mit einer Fehlergrenze von $\pm 0,001$ g.

6 Reagenzien

Sofern nicht anders festgelegt, sind ausschließlich anerkannt analysenreine Chemikalien zu verwenden.

6.1 Acetonitril.

6.2 Methanol.

6.3 Hexan.

6.4 0,25%ige Triethylamin-Methanollösung, 2,5 ml Triethylamin sind in Methanol zu lösen und auf 1 l aufzufüllen.

6.5 10 mmol/l wässrige Ammoniumacetatlösung, 0,77 g Ammoniumacetat sind in Wasser zu lösen und auf 1 l aufzufüllen.

6.6 Karzinogene Farbstoffe. Es sind nur die auf dem Markt erhältlichen karzinogenen Farbstoffe höchster Reinheit zur Analyse oder Farbstoffe zu verwenden, deren Farbstoffmengen in Europa unter kontrollierten Bedingungen und unter der Kontrolle der EU-Hersteller von Standardfarbstoffen hergestellt werden.

6.7 Standardlösung karzinogener Farbstoffe.

Eine Menge von jedem karzinogenen Farbstoff ist im Bereich von 1 mg bis 10 mg genau einzuwägen und in einen 10-ml-Messkolben quantitativ zu überführen; dann ist bis zur Marke mit Methanol (6.2) aufzufüllen, um eine Standardlösung im Bereich von 100 µg/ml bis 1 000 µg/ml herzustellen.

Die Standardlösung darf entsprechend verdünnt und zum Aufzeichnen der Kalibrierkurve in vier Lösungen mit bekannten Konzentrationen aufgeteilt werden. Beispielsweise darf der Konzentrationsbereich der Standardlösungen für die Kalibrierkurve von 1 µg/ml bis 100 µg/ml empfohlen werden.

7 Probenahme und Aufbereitung der Messprobe

7.1 Allgemeines

Die Messprobe ist auf der Grundlage der folgenden Kriterien auszuwählen:

- Teile des textilen Gegenstandes;
- Art des Faserbestandteils (Faserzusammensetzung);
- Farben.

Durch das Schneiden der Laborprobe in kleine Stücke mit nicht mehr als 1 cm² ist eine Messprobe von maximal 1,0 g ($\leq 1,0$ g) herzustellen. Die Masse der Messprobe ist auf 0,01 g zu bestimmen und als m_E (siehe 8.2) aufzuzeichnen.

8 Verfahren

8.1 Extraktion

8.1.1 Reinigung

Bei Bedarf ist Öl, Schmierfett oder sonstiges Fett von der Oberfläche der Messprobe durch Eintauchen für 5 min in ein Ultraschallbad (5.1) mit 100 ml Hexan (6.3) bei Umgebungstemperatur zu entfernen.

Die Messprobe ist zu entnehmen und trocken zu legen.

8.1.2 Extraktion des Farbstoffs

1,0 g der Messprobe sind in ein 100-ml-Prüfröhrchen zu geben. 100 ml 0,25%ige Triethylamin-Methanollösung (6.4) sind hinzuzufügen, und das Prüfröhrchen ist mit einem Silikonstopfen dicht zu verschließen. Das Röhrchen ist in einem Ultraschallbad bis auf eine Temperatur von $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$ zu erhitzen, und diese Temperatur ist für 3 h zu halten.

8.1.3 Einengen des Extrakts und Herstellen der Analysenlösung

Der in 8.1.2 erhaltene Extrakt ist in einen 200-ml-Rundkolben (5.4) zu überführen und in einen Vakuumrotationsverdampfer (5.3) mit Wasserbad bei $(40 \pm 2) ^\circ\text{C}$ zu platzieren, bis die gesamte Flüssigkeit verdampft ist.

Der Rückstand ist in 1 ml Methanol zu lösen. Die Lösung ist durch ein PTFE-Filter mit $0,45 \mu\text{m}$ zu filtrieren. Wenn die resultierende Messung höher als der kalibrierte Bereich des Chromatographen ist, ist die Lösung weiter mit Methanol zu verdünnen.

8.2 Nachweis, Identifizierung und Quantifizierung karzinogener Farbstoffe

Der Nachweis von karzinogenen Farbstoffen ist durch chromatographische Analyse mit der in 5.7 beschriebenen Ausrüstung durchzuführen. Sofern die karzinogenen Farbstoffe durch Vergleich mit den Peaks karzinogener Bezugsfarbstoffe identifiziert werden, ist die Quantifizierung mit der Kalibrierkurve, die mit mindestens vier Punkten aus der HPLC-Analyse der Standardlösung (6.7) erstellt wird, durchzuführen; der Korrelationskoeffizient der linearen Kurve sollte im Konzentrationsbereich von $1 \mu\text{g/ml}$ bis $100 \mu\text{g/ml}$ 0,99 sein. Die quantitative Bestimmung erfolgt durch das HPLC/DAD-Verfahren. Wenn Fremdstoffe in großer Menge nachgewiesen sind, wird zum Identifizieren und Quantifizieren das HPLC/MSD-Verfahren empfohlen.

Der Gehalt an karzinogenem Farbstoff in der Probe ist als Massenanteil der Probe w , in $\mu\text{g/g}$, nach der folgenden Gleichung (1) zu berechnen:

$$w = \frac{\rho_s \times V}{m_E} \quad (1)$$

Dabei ist

ρ_s der interpolierte Gehalt an karzinogenem Farbstoff, in Mikrogramm je Milliliter ($\mu\text{g/ml}$);

V das nach 8.1.2 aufgefüllte Endvolumen der Lösung, in Milliliter (ml);

m_E die Masse der Messprobe, in Milliliter (ml).

9 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss die folgenden Einzelheiten enthalten:

- Verweisung auf diesen Teil der ISO 16373, d. h. ISO 16373-3;
- Art, Herkunft und Bezeichnung der Probe (Teilprobe, falls zutreffend);
- Nachweisverfahren und Quantifizierungsverfahren;
- Ergebnisse, angegeben als Gehalt und Nachweisgrenze für jeden karzinogenen Farbstoff ($\mu\text{g/g}$);
- alle Abweichungen vom Verfahren.

Anhang A (informativ)

Chromatographische Analyse

A.1 Chromatographische Analyse - Allgemeines

Da die instrumentelle Ausrüstung der Laboratorien unterschiedlich sein kann, können für die chromatographische Analyse keine allgemeingültigen Anweisungen gegeben werden. Deshalb wurden die nachfolgenden Parameter erfolgreich geprüft und angewendet. Siehe Bilder A.1 bis A.14 und Tabelle A.1.

A.2 Hochleistungsflüssigchromatographie/Diodenarraydetektor (HPLC/DAD)

Siehe Tabelle A.1.

Tabelle A.1 — Bedingungen für die HPLC/DAD

Elutionsmittel 1:	10 mmol/l Ammoniumacetat
Elutionsmittel 2:	Acetonitril
Säule:	Inertsil ODS-3, 150 mm × 3,0 mm, 5 µm
Flussrate:	0,8 ml/min
Gradient:	Zeit (min) Anteil Elutionsmittel 2
Temperaturprogramm:	Anfang 5 %
	30 60 %
	40 60 %
	40,1 5 %
	50 5 %
Säulentemperatur:	45 °C
Injektionsvolumen:	5,0 µl
Bestimmung:	DAD
Quantifizierung:	540 nm (für Basic Red 9) 480 nm (für Disperse Orange 11) 350 nm (für Disperse Yellow 3) 510 nm (für Acid Red 114) 510 nm (für Acid Red 26) 600 nm (für Direct Black 38) 500 nm (für Direct Red 28)
ANMERKUNG Säulen mit gleichwertiger Qualität dürfen verwendet werden.	