

DIN EN ISO 14362-1

ICS 59.080.01

Einsprüche bis 2015-07-15
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 14362-1:2012-04

Entwurf**Textilien –****Verfahren für die Bestimmung bestimmter aromatischer Amine aus Azofarbstoffen –****Teil 1: Nachweis der Verwendung bestimmter Azofarbstoffe mit und ohne Extraktion der Faser (ISO/DIS 14362-1:2015);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 14362-1:2015****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 (ISO/DIS 14362-1:2015);
German and English version prEN ISO 14362-1:2015

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 (ISO/DIS 14362-1:2015);
Version allemande et anglaise prEN ISO 14362-1:2015

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2015-05-15 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nmp@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP), 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin).

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 74 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 14362-1:2015) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 248 „Textilien und textile Erzeugnisse“, dessen Sekretariat von BSI (Vereinigtes Königreich) gehalten wird, in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee ISO/TC 38 „Textiles“, erarbeitet.

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

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der prEN ISO 14362-1 beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Änderungen

Gegenüber DIN EN 14362-1:2012-04 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Umstellung der Extraktion von Chlorbenzol auf Xylol;
- b) Trennung der Verfahren mit und ohne Extraktion, da die kombinierte Methode nicht mehr existiert;
- c) Vorgehen bei Pigmentfärbungen wurde klarer beschrieben;
- d) redaktionelle Änderungen.

CEN/TC 248

Datum: 2015-05

prEN ISO 14362-1:2015

CEN/TC 248

Sekretariat: BSI

Textilien — Verfahren für die Bestimmung bestimmter aromatischer Amine aus Azofarbstoffen — Nachweis der Verwendung bestimmter Azofarbstoffe mit und ohne Extraktion der Faser (ISO 14362-1:2014)

Textiles — Méthodes de détermination de certaines amines aromatiques dérivées de colorants azoïques — Détection de l'utilisation de certains azo-colorants accessibles avec ou sans extraction (ISO 14362-1:2014)

Textiles — Methods for determination of certain aromatic amines derived from azo colorants — Detection of the use of certain azo colorants accessible with and without extracting the fibres (ISO 14362-1:2014)

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: CEN-Umfrage
Dokument-Sprache: D

STD Version 2.5a

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 Gefärbte Materialien mit Pigmenten	11
8.6 Farben	11
8.6.1 Allgemeines	11
8.6.2 Mischprobe aus verschiedenen Farben	12
8.6.3 Herstellung von Mischproben aus 3 Farben	12
9 Durchführung	12
9.1 Farbstoffextraktion von Dispersionsfarbstoffen mit Xylol	12
9.2 Textilien gefärbt mit Pigmenten und/oder gefärbt mit anderen Farbstoffen als Dispersionsfarbstoffe	12
9.3 Reduktive Spaltung	13
9.4 Trennung und Einengung der Amine	13
9.5 Nachweis und quantitative Bestimmung von Aminen	13
9.5.1 Nachweis von Anilin und 1,4-Phenylendiamin (Indikatorsubstanzen für 4-Aminoazobenzol)	13
9.5.2 In Abhängigkeit von der instrumentellen Ausstattung zur Quantifizierung	14
9.6 Überprüfung des Verfahrens	14
9.6.1 Allgemeines	14
9.6.2 Kalibrierung mithilfe eines internen Standards (quantitative Bestimmung durch Gaschromatographie)	14
9.6.3 Kalibrierung ohne internen Standard	15
9.6.4 Wiederfindung der Amine	15
10 Auswertung	16
10.1 Allgemeines	16
10.2 Berechnung des Amins in der Probe	16
10.3 Präzision des Verfahrens	16
11 Prüfbericht	16
Anhang A (informativ) Chromatographische Verfahren	17
A.1 Vorbemerkung	17
A.2 Dünnschichtchromatographie (DC)	17
A.3 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)	18
A.3.1 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie/Diodenarray-Detektor (HPLC/DAD)	18

A.3.2	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie/massenselektiver Detektor (HPLC/MSD)	19
A.4	Kapillargaschromatographie/massenselektiver Detektor (GC/MSD)	20
A.5	Kapillarelektrophorese (CE)	20
Anhang B (informativ) Präzision des Verfahrens		21
Anhang C (informativ) Bewertungsleitfaden - Interpretation der Untersuchungsergebnisse		23
C.1	Allgemeines	23
C.1.1	Bestimmung von 4-Aminoazobenzol	23
C.1.2	Falsch positive Ergebnisse	23
C.1.3	Bei Gehalten je Aminkomponente von ≤ 30 mg/kg	27
C.1.4	Bei Gehalten je Aminkomponente von > 30 mg/kg	27
C.2	Empfohlene Verfahren und empfohlene Kommentare, wenn falsch positive Ergebnisse möglich sind	28
C.2.1	Falsch positive Ergebnisse durch chromatographische Probleme	28
Anhang D (informativ) Erklärende Tabelle der bei verschiedenen textilen Materialien verwendeten Farbstoffe		30
Anhang E (informativ) Verfahren zur Flüssig-Flüssig-Extraktion ohne Kieselgursäulen		31
E.1	Vorbemerkung	31
E.2	Zusätzlich verwendete Chemikalien	31
E.3	Zusätzlich verwendete Geräte	32
E.4	Durchführung	32
E.4.1	Probenahme und Vorbereitung der Proben	32
E.4.2	Extraktion von Dispersionsfarbstoffen mit Xylol	32
E.4.3	Textilien gefärbt mit Pigmenten und /oder gefärbt mit anderen Farbstoffen als Dispersionsfarbstoffe	32
E.4.4	Reduktive Spaltung	32
E.4.5	Trennung und Einengung der Amine	32
E.4.6	Nachweis und quantitative Bestimmung von Aminen	33
E.4.7	Überprüfung des Verfahrens	33
Anhang F (normativ) Farbmittel — Verfahren zur Bestimmung von bestimmten aromatischen Aminen		34
F.1	Anwendungsbereich	34
F.2	Kurzbeschreibung	34
F.3	Probenvorbereitung	34
F.3.1	Allgemeines	34
F.3.2	Probenmenge	34
F.4	Durchführung	34
F.5	Auswertung	34
F.6	Prüfbericht	34
Anhang G (informativ) Pigmente		35
G.1	Pigmentfärbung	35
G.1.1	Massefärbung	35
G.1.2	Faserfärbung	35
G.1.3	Pigmentdruck	35
G.2	Kriterien für bedruckte Materialien	36
G.2.1	Kriterien für Pigmentaufdrucke	36
G.2.2	Kriterien für Aufdrucke mit Farbstoffen	36
G.3	Hinweise auf Pigmente	36
Literaturhinweise		37

Vorwort

Der Text von ISO 24362-1:2014 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 38 „Textiles“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als prEN ISO 14362-1:2015 durch das Technische Komitee CEN/TC 248 „Textilien und textile Erzeugnisse“ übernommen, dessen Sekretariat vom BSI gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 14362-1:2012 ersetzen.

Der Text von ISO 24362-1:2014 wurde vom CEN als prEN ISO 14362-1:2015 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

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 dem reduzierenden Agens zugänglich sind, sind solche die zum Färben mit Pigmenten oder zum Farbstofffärben benutzt werden 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: zum Beispiel Polyester, Polyamid, Acetat, Triacetat, Acryl und Chlorfaser.

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).

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'-Methyldianilin 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'-methyldianilin
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. Anilin mit mehr als 5 mg/kg nachgewiesen wird, sollte die Anwesenheit dieser Farbstoffe unter Verwendung nach EN 14362-3 geprüft werden.

4 Kurzbeschreibung

Nach der Auswahl des zu untersuchenden farbigen Teilstücks aus dem textilen Erzeugnis wird die Probe mit der Methode mit Farbstoffextraktion für Dispersionsfarbstoffe und/oder mit der Methode der direkten Reduktion für die anderen Farbstoffklassen (Pigmente und/oder Farbstoffe) geprüft.

Die Anwendung eines der beiden Verfahren beruht auf der Faserart der Messprobe (aus der reinen Faser oder aus Fasermischungen zusammengesetzt) und der Farbbehandlung (Färbe- oder Druckverfahren).

Bei der Anwendung des Verfahrens der Farbstoffextraktion für Dispersionsfarbstoffe wird der Farbstoff zuerst aus der Faser im Dampfraum (siehe Bild 1) mittels Xylol unter Rückfluss extrahiert. Der Extrakt wird eingeeengt und mit Methanol in das Reaktionsgefäß zur nachfolgenden Reduktion mit Natriumdithionit in einer Citrat-Pufferlösung (pH = 6) bei 70 °C überführt.

Falls die textile Probe nicht vollständig entfärbt wurde nach der Xylol Extraktion, muss eine neue Probe vorbereitet werden und mit dem Verfahren für nichtextrahierbare Farbstoffklassen neu bearbeitet werden. Hierbei 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 eingeeengt 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 Xylol (Isomerengemisch) CAS-Nr. 1330-20-7

6.2 Acetonitril

6.3 Methanol

6.4 *tert*-Butylmethylether

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

6.6 Wässrige Natriumdithionitlösung, $\rho = 200 \text{ mg/ml}^{(2)}$ frisch hergestellt (was bedeutet: zu verwenden innerhalb von 1 Stunde).

6.7 Kieselgursäulen

6.8 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.

6.9 Standardlösungen

6.9.1 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.

6.9.2 arbeitstägliche Kalibrierlösung der Amine. Die Stammlösung 6.9.1 wird auf eine Konzentration von $\rho = 15,0 \mu\text{g}$ Amin je Milliliter mit einem geeigneten Lösemittels verdünnt.

6.9.3 Kalibrierlösungen der Amine zur quantitativen Bestimmung. Konzentrationsbereich von $2 \mu\text{g}$ bis $50 \mu\text{g}$ Amin je Milliliter eines geeigneten Lösemittels. Falls Gaschromatographie verwendet wird, müssen $10 \mu\text{l}$ der Internen Standard Lösung (6.9.4) je ml vor der Injektion zugefügt werden.

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

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

6.9.5 Indikatorsubstanz für später eluierende Amine: Benzidin-d8, CAS-Nr.: 92890-63-6

$\rho = 0,5 \text{ mg}$ von Benzidin-d8/ml in Lösung (6.9.4)

Benzidin-d8 CAS-Nr.: 92890-63-6 ist eine geeignete Indikatorsubstanz für Störungen im späteren Teil des Gaschromatogrammes (9.5)

6.10 Wässrige Natriumhydroxidlösung, mit einem Massenanteil von 10 %.

6.11 Wasser der Qualität 3, entsprechend EN ISO 3696.

1) c ist die Citratkonzentration.

2) ρ ist die Massenkonzentration.

7 Geräte und Hilfsmittel

7.1 Extraktionsapparatur, entsprechend Bild 1, bestehend aus:

- einem Schlangenkühler mit Normschliff NS 29/32;
- einem Haken aus einem inerten Material, als Halterung für die Probe, so dass das kondensierte Lösemittel auf die Probe tropft;
- einem 100-ml-Rundkolben mit Normschliff NS 29/32;
- einer Wärmequelle.



Bild 1 — Apparatur

ANMERKUNG Ähnliche Apparaturen können verwendet werden, wenn vergleichbare Ergebnisse erzielt werden.

7.2 Ultraschallbad

7.3 Reaktionsgefäß (20 ml bis 50 ml), aus temperaturbeständigem Glas, mit dichtem Verschluss.

7.4 Wärmequelle, die eine Temperatur von $(70 \pm 2) ^\circ\text{C}$ erzeugt.

7.5 Säule aus Glas oder Polypropylen, mit 25 mm bis 30 mm Innendurchmesser, 130 mm bis 150 mm Länge, gefüllt mit 20 g Kieselgur (6.7), Säulen mit Glasfaserfilter am Auslass.

Die Kieselgursäulen werden entweder vorgefüllt gekauft und in dieser Form verwendet oder 20 g Kieselgur können in eine Säule aus Glas oder Polypropylen in den vorgegebenen Maßen gefüllt werden.

7.6 Vakuum-Rotationsverdampfer, mit Vakuumregelung und Wasserbad.

ANMERKUNG Andere Apparaturen zum Einengen der Probe dürfen verwendet werden, z. B. ein Wasserbad mit geregelter Stickstofffluss über der Flüssigkeit.

7.7 Pipetten in erforderlichen Größen oder variable Pipetten.

7.8 Chromatographie-Ausrüstung, ausgewählt aus den Folgenden:

7.8.1 Ausrüstung zur Dünnschichtchromatographie (DC) oder zur Hochleistungs-Dünnschichtchromatographie (en: high performance thin layer chromatography (HPTLC)), einschließlich für den entsprechenden Nachweis.

7.8.2 Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (en: high performance liquid chromatography (HPLC)) mit Gradientenelution und Diodenarray-Detektor (DAD) oder massenselektivem Detektor (MSD).

7.8.3 Gaschromatographie (GC) mit Flammenionisations-Detektor (FID) oder massenselektivem Detektor (MSD).

7.8.4 Kapillarelektrophorese (en: capillary electrophoresis (CE)) mit Diodenarray-Detektor (DAD).

7.8.4.1 Membranfilter aus PTFE (Polytetrafluorethylen), Porengröße $0,2 \mu\text{m}$, geeignet für die Kapillarelektrophorese (7.8.4)

ANMERKUNG Anhang A enthält eine Beschreibung der Chromatographie-Bedingungen.

8 Probenahme und Vorbereitung der Proben

8.1 Allgemeines

Das zu untersuchende Teilstück ist auf der Grundlage der folgenden Kriterien auszuwählen:

- Teile des Textilartikels (8.2);
- Art der Faserbestandteile (Faserzusammensetzung) (8.3 und 8.4);
- Gefärbte Materialien (8.6), besonders, wenn Pigmente verwendet wurden (8.5)

Das textile Material wird zerschnitten, um eine Gesamtmasse von 1 g zu erhalten. Proben, die der Farbstoffextraktion (9.1) unterzogen werden, sind in Streifen zu schneiden (bei Verwendung der in 7.1 beschriebenen Apparatur) oder sie werden in kleine Stücke geschnitten, wenn eine andere Apparatur verwendet wird oder wenn die Proben nur der reduktiven Spaltung (9.2) unterzogen werden.

8.2 Textilartikel

Wenn es sich bei dem Textilartikel um ein Halbfertigerzeugnis handelt, wie z. B. Garne, Flächengebilde usw., sind daraus die zu untersuchenden Teilstücke zu schneiden.

Wenn der Textilartikel, wie z. B. ein Kleidungsstück, aus verschiedenen Teilen textiler Produkte zusammengesetzt ist, sind Proben aus allen Teilen des Textilartikels zu schneiden, bei denen es sich handeln kann um:

- Hauptflächengebilde;
- Futter;
- Taschenstoff(e);
- Stickereien;
- Etiketten für Textilartikel;
- Kordeln;
- Verschlüsse;
- Kunstpelz;
- Nähgarn.

Wenn die Menge einiger Teile (z. B. Etiketten, Nähgarn, kleine Stickereien) die zu prüfende Masse (1 g) nicht erreicht, sind, sofern möglich, identische Teile zu sammeln. Wenn die Gesamtmasse des Materials unter 0,5 g liegt, wird dieses Material als Minorkomponente festgelegt (siehe Anhang C, ANMERKUNG in C.1).

Materialanteile unter 0,2 g werden nicht untersucht.

Stickereien sind mit dem Grundgewebe einzuwiegen.

8.3 Faserzusammensetzung

Da die Anwendung der vorliegenden Norm teilweise auf der Extraktion von Farbstoffen beruht, wird die Art der textilen Bestandteile identifiziert, so dass die mögliche Verwendung von Dispersionsfarbstoffen bestimmt werden kann.

In Tabelle 2 werden die vier Fälle zusammengefasst:

Tabelle 2 — Anwendung der Farbstoffextraktion für Dispersionsfarbstoffe (9.1) in Abhängigkeit zur Faserart

Faserart	Verwendung von Dispersionsfarbstoffen	Fall	Ist die Farbstoffextraktion für Dispersionsfarbstoffe (9.1) erforderlich?
Naturfaser	Nein	A	Nein
Kunstfaser	Nein	B	Nein
	Nicht bestimmt	C	Ja
	Ja	D	Ja
ANMERKUNG Wenn eine Faser ungefärbt ist, wird keine Untersuchung durchgeführt.			

Die sowohl in Natur- als auch in Kunstfasern verwendeten Farbstoffkategorien werden in Anhang D erklärt.

8.4 Fasermischungen

In dem Fall der Mischung unterschiedlicher Fasertypen ist auf Tabelle 3 Bezug zu nehmen, um festzustellen, ob die Farbstoffextraktion für Dispersionsfarbstoffe (9.1) durchgeführt werden muss.

Tabelle 3 — Anwendung der Farbstoffextraktion für Dispersionsfarbstoffe (9.1) oder andere Farbstoffe (9.2) in Bezug auf Fasermischungen

Welcher Verfahren sind anzuwenden?		Weiterer Bestandteil der Mischung			
		A	B	C	D
Bestandteil der Mischung	A ^b	9.2	9.2	beide 9.1, 9.2	beide 9.1, 9.2
	B ^b	9.2	9.2	beide 9.1, 9.2	beide 9.1, 9.2
	C ^b	beide 9.1, 9.2	beide 9.1, 9.2	beide 9.1, 9.2	beide 9.1, 9.2
	D ^b	beide 9.1, 9.2	beide 9.1, 9.2	beide 9.1, 9.2	9.1 ^a
^a Wenn Pigmente verwendet wurden oder ihre Anwesenheit unbestimmt ist, wird ebenfalls 9.2 angewendet.					
^b Siehe Tabelle 2 für die Bedeutung von A, B, C und D					

8.5 Gefärbte Materialien mit Pigmenten

Wenn das Material mit Pigmenten (Anhang D) bedruckt oder gefärbt ist, auch jegliches Material bei dem die Verwendung von Pigment unsicher ist, muss das Verfahren in 9.2 angewendet werden.

8.6 Farben

8.6.1 Allgemeines

Es sind alle Farben zu untersuchen.

ANMERKUNG „Weiß“ und ungefärbte Fasern, Garne oder Gewebe werden nicht betrachtet dass sie Azo-Farbmittel enthalten, und folglich müssen diese Teile nicht untersucht werden. Andererseits, sollte auf „weiß“-bedruckte Materialien geachtet werden, weil sie Azo-Farbmittel enthalten können.

8.6.2 Mischprobe aus verschiedenen Farben

Bis zu drei Farben dürfen zusammen untersucht werden.

Um drei Farben auszuwählen, werden folgende Regeln angewandt. Die Regeln sind nach der Präferenz geordnet aufgeführt:

- es sind drei Farben aus demselben Teil des Textilartikels auszuwählen;
- wenn die drei Farben nicht aus demselben Teil des Textilartikels stammen, werden diese drei Farben aus textilen Teilen ausgewählt, die aus derselben Textilfaserart gefertigt wurden;
- wenn die drei Farben weder aus demselben Teil des Textilartikels stammen noch aus derselben Textilfaserart gefertigt wurden, werden diese drei Farben aus Textilteilen ausgewählt, an denen dasselbe Verfahren anzuwenden ist.

8.6.3 Herstellung von Mischproben aus 3 Farben

Jede Farbe muss etwa die gleiche Masse haben, sodass eine Gesamtmasse von 1 g erhalten wird.

Wenn das Ergebnis der Mischprobe im Bereich zwischen 5 mg/kg und 30 mg/kg für eines der genannten Amine liegt, ist eine getrennte Untersuchung nach Farben erforderlich, da das Ergebnis der Untersuchung einer Messprobe mit einer einzelnen Farbe mehr als 30 mg/kg betragen kann. Die Bestimmungsgrenzen für jedes Amin müssen durch interne Validierungsverfahren dokumentiert werden.

9 Durchführung

9.1 Farbstoffextraktion von Dispersionsfarbstoffen mit Xylol

Die mit Dispersionsfarbstoffen gefärbte textile Probe wird in der Extraktionsapparatur nach (7.1) für etwa 40 min oder bis die Lösungsmitteltropfen farblos sind über 25 ml siedendem Xylol gehalten. Der Xylolextrakt wird auf Raumtemperatur abgekühlt bevor er aus der Extraktionsapparatur entnommen wird. Falls der Extrakt farblos ist, bedeutet dies, dass die Probe tatsächlich nicht mit Dispersionsfarbstoffen gefärbt wurde, es ist nicht notwendig mit dem Verfahren fortzufahren.

Der Chlorbenzolextrakt wird am Rotationsverdampfer bei einer Temperatur von 45 °C bis 60 °C bis auf eine kleine Restmenge eingengt. Dieser Rückstand wird quantitativ in das Reaktionsgefäß mit kleinen Portionen an Methanol überführt, wobei zum Dispergieren des Farbstoffs ein Ultraschallbad verwendet wird (falls das Endvolumen größer als 2 ml ist, wird eingengt auf etwa 2 ml) und anschließend damit die Reduktion durchgeführt (9.3). Falls die Textilprobe nicht vollständig entfärbt wurde nach der Extraktion, muss zusätzlich ein zweites Prüfstück entsprechend 9.2 bearbeitet werden.

9.2 Textilien gefärbt mit Pigmenten und/oder gefärbt mit anderen Farbstoffen als Dispersionsfarbstoffe

Falls die Probe nur Fasern der Fälle A und/oder B (8.4) enthält oder mit Pigmenten gefärbt ist, wird die Probe direkt in das Reaktionsgefäß gegeben.

Falls die Probe nicht vollständig entfärbt wurde nach der Durchführung des Verfahrens 9.1, muss eine zweite Probe geschnitten und vorbereitet werden nach 8.1 und direkt in eine neues Reaktionsgefäß gegeben werden.

9.3 Reduktive Spaltung

Das Reaktionsgefäß wird mit 15 ml der auf 70 °C vorgewärmten Citrat-Pufferlösung (6.5) versetzt. Das Reaktionsgefäß wird dicht verschlossen und für (30 ± 1) min bei (70 ± 2) °C belassen.

Nachfolgend werden zur reduktiven Spaltung der Azogruppen 3,0 ml wässrige Natriumdithionitlösung (6.7) in das Reaktionsgefäß gegeben, anschließend kräftig geschüttelt und umgehend für weitere (30 ± 1) min bei (70 ± 2) °C gehalten; anschließend lässt man innerhalb von 2 min auf Raumtemperatur (20 °C bis 25 °C) abkühlen.

9.4 Trennung und Einengung der Amine

Zur Reaktionslösung werden 0,2 ml NaOH-Lösung (6.10) gegeben und kräftig geschüttelt. Die Reaktionslösung wird auf die Kieselgursäule (7.5) überführt und für 15 min von der Säule absorbieren gelassen.

In der Zwischenzeit werden 10 ml *tert*-Buthylmethylether in das Reaktionsgefäß gegeben, kräftig geschüttelt und nach dem Zeitraum von 15 min wird der *tert*-Buthylmethylether (im Falle von 9.2, mit den Fasern) auf die Säule dekantiert und das Eluat wird in einem 100-ml-Rundkolben mit Normschliff oder in einem Glasgefäß für eine Apparatur nach 7.6 aufgefangen.

Das Reaktionsgefäß wird mit 10 ml *tert*-Buthylmethylether gespült und das Lösemittel wird auf die Säule überführt. Anschließend werden 60 ml *tert*-Buthylmethylether direkt auf die Säule gegeben.

Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Aminen wird der *tert*-Butylmethylether-Extrakt bis auf etwa 1 ml (nicht bis zur Trockne!) bei nicht mehr als 50 °C eingengt. Wenn es erforderlich ist, zu einem anderen Lösemittel zu wechseln, wird der Rückstand des Lösemittels sehr vorsichtig mithilfe eines schwachen Inertgasstroms entfernt.

ANMERKUNG 1 Das Entfernen des Lösemittels (Einengen im Vakuum-Rotationsverdampfer, Verdampfen zur Trockne) kann zu einem wesentlichen Verlust an Aminen führen, wenn unter nicht kontrollierten Bedingungen gearbeitet wird.

Der Extrakt oder der Rückstand wird sofort in 2,0 ml eines geeigneten Lösemittels, z. B. Acetonitril oder *tert*-Butylmethylether, (oder Methanol nur bei der Verwendung der Kapillarelektrophorese), aufgenommen und ohne Verzögerung analysiert. Falls die vollständige Analyse nicht innerhalb von 24 h durchgeführt werden kann, ist der Extrakt bei Temperaturen unter –18 °C aufzubewahren.

ANMERKUNG 2 Aufgrund von Matrixeffekten zeigen einzelne Amine, wie zum Beispiel 2,4-Diaminotoluol und 2,4-Diaminoanisol, eine sehr geringe Stabilität, besonders in Methanol. Wenn es innerhalb des Arbeitsablaufs zu Verzögerungen kommt, können Amine zum Zeitpunkt der Messung nicht mehr nachweisbar sein.

9.5 Nachweis und quantitative Bestimmung von Aminen

Der Nachweis von Aminen kann mithilfe der aufgeführten chromatographischen Verfahren (7.8) durchgeführt werden. Andere validierte Verfahren dürfen angewendet werden.

Falls ein Amin über 5 mg/kg mit der täglichen Kalibrierung (6.9.2) nachgewiesen wird, wird die Quantifizierung über eine Kalibrierfunktion (6.9.3) mit mindestens drei Punkten durchgeführt.

9.5.1 Nachweis von Anilin und 1,4-Phenylendiamin (Indikatorsubstanzen für 4-Aminoazobenzol)

Azofarbstoffe die 4-Aminoazobenzol bilden können, generieren unter den Verfahrensbedingungen Anilin und 1,4-Phenylendiamin (z. B. C.I. Disperse Yellow 23). Abhängig von der Bestimmungsgrenze und Wiederfindung von 1,4-Phenylendiamin ist es möglich, dass nur Anilin nachgewiesen werden kann. Falls Anilin mit mehr als 5 mg/kg in einer Mischprobe (8.6.2) nachgewiesen wird, dann sollte auf die Anwesenheit von 4-Aminoazobenzol abspaltenden Farbstoffen nach EN 14362-3 geprüft werden.

9.5.2 In Abhängigkeit von der instrumentellen Ausstattung zur Quantifizierung

Bei Verwendung von Gaschromatographie werden 10 µl Interne Standard-Lösung (6.9.4 und 6.9.5) je ml des Extraktes 9.4 vor der Injektion zugegeben.

Falls die Bestätigungsanalyse für Benzidin mit DAD oder TLC durchgeführt wird, ist die Verwendung von Benzidin-d8 (6.9.5) nicht möglich, weil der Peak nicht getrennt werden kann von dem nicht deuterierten Benzidin. Der Extrakt muss aufgeteilt werden in zwei Teile vor der Zugabe der Internen Standard-Lösung (6.9.4) zu dem Teil, der für die GC-MS Analyse verwendet werden soll.

Falls in der GC-MS Analyse die Wiederfindung der Indikatorsubstanz Benzidin-d8 (6.9.5) niedriger als 30 % des erwarteten Wertes ist - bedingt durch Matrix Effekte oder unbekannte Gründe - könnten Amine nicht erfasst worden sein, so muss eine HPLC-Analytik durchgeführt werden für die folgenden, später eluierenden Amine: 2,9,10,11, 12, 13, 15, 16 and 17 (Tabelle 1).

Bei Verwendung der Kapillarelektrophorese (CE) werden 200 µl des Extraktes, umgelöst in Methanol (9.4), sofort mit 50 µl HCl (c = 0,01 mol/l) gemischt (wegen der Instabilität von einigen Aminen in Methanol).

Wenn eines der Amine durch ein chromatographisches Verfahren nachgewiesen wurde, muss dies durch die Verwendung eines oder mehrerer alternativen Verfahren bestätigt werden. Das Ergebnis ist nur positiv, wenn beide Verfahren ein positives Ergebnis zeigen. Vor Abschluss (der Analyse) muss die Möglichkeit von falschen Ergebnissen betrachtet werden.

Bei Unstimmigkeit zwischen den Ergebnissen von unterschiedlichen chromatographischen Techniken können diese Unterschiede im Ergebnis verschiedene Ursachen (siehe Annex C) haben, wie:

- falsch positive Ergebnisse (z. B. bedingt durch hohe Temperaturen im Einlasssystem, oder unvollständige Trennung von Isomeren wie in Tabelle C1 beschrieben;
- falsch negative Ergebnisse (z. B. durch Wechsel des Lösemittels-9.4 Anmerkung 1 siehe unten oder verwendetes Lösemittel-9.4 Anmerkung 2)

Falsch positive Ergebnisse können auch erzeugt werden von Aminen, die von anderen Quellen freigesetzt werden (z. B. Polyurethane oder Vernetzungsmittel (en: cross linker)

ANMERKUNG Wenn die identifizierten Amine Isomere besitzen, sollte auf eine korrekte Identifizierung geachtet werden.

9.6 Überprüfung des Verfahrens

9.6.1 Allgemeines

Zur Überprüfung des Verfahrens werden ein Volumen von 100 µl Amin-Stammlösung (6.9.1) (oder ein entsprechendes Volumen, mit dem sich 30 µg jedes Amins im Reaktionsgefäß ergeben) dem Reaktionsgefäß (7.3) zugesetzt, welches 15 ml der vorgewärmten Citrat-/Natriumhydroxid-Pufferlösung (6.5) enthält. Diese Methodenüberprüfung ist mit jeder Probenserie durchzuführen.

Anschließend wird nach 9.4 und 9.5 weiterverfahren. Dieser Kontrollstandard zur Überprüfung des Verfahrens wird mit der arbeitstäglichen Kalibrierung (6.9.2) quantifiziert.

9.6.2 Kalibrierung mithilfe eines internen Standards (quantitative Bestimmung durch Gaschromatographie)

$$\rho_S = \rho_C \times \frac{A_S \times A_{ISC}}{A_C \times A_{ISS}} \times \frac{V_S}{V}$$

Dabei ist

- ρ_s die Aminkonzentration in der Probenlösung, in $\mu\text{g/ml}$;
- A_s die Peakfläche des Amins in der Probenlösung, in Flächeneinheiten;
- A_c die Peakfläche des Amins in der Kalibrierlösung, in Flächeneinheiten;
- A_{iss} die Peakfläche des internen Standards in der Probenlösung, in Flächeneinheiten;
- A_{isc} die Peakfläche des internen Standards in der Kalibrierlösung, in Flächeneinheiten;
- V das aufgefüllte Endvolumen der Probe entsprechend 9.4, in ml;
- V_s das Volumen der für die Überprüfung des Verfahrens verwendeten Aminlösung, in ml;
- ρ_c die Aminkonzentration in der Kalibrierlösung, in $\mu\text{g/ml}$.

9.6.3 Kalibrierung ohne internen Standard

$$\rho_s = \rho_c \times \frac{A_s}{A_c} \times \frac{V_s}{V}$$

Dabei ist

- ρ_s die Aminkonzentration in der Probenlösung, in $\mu\text{g/ml}$;
- A_s die Peakfläche des Amins in der Probenlösung, in Flächeneinheiten;
- A_c die Peakfläche des Amins in der Kalibrierlösung, in Flächeneinheiten;
- V das aufgefüllte Endvolumen der Probe entsprechend 9.4, in ml;
- V_s das Volumen der für die Überprüfung des Verfahrens verwendeten Aminlösung, in ml;
- ρ_c die Aminkonzentration in der Kalibrierlösung, in $\mu\text{g/ml}$.

9.6.4 Wiederfindung der Amine

Die Wiederfindungsraten der Amine müssen den folgenden Mindestanforderungen entsprechen:

- Amine Nr. 1 bis 4, 7, 9 bis 17 und 20 bis 21: 70 %;
- Amin Nr. 8: 20 %;
- Amine Nr. 18 und 19: 50 %;
- Amine Nr. 5, 6 und 22, siehe Fußnoten zu Tabelle 1
- Anilin: 70 %

ANMERKUNG Zum gegenwärtigen Zeitpunkt liegen keine ausreichenden Erfahrungen vor, um Mindestanforderungen an die oben nicht gelisteten Amine aufzustellen (zum Beispiel 1,4-phenylenediamine).

Falls eine Amin Wiederfindung nicht den Mindestanforderungen entspricht, erfolgt eine Überprüfung des Prozesses und die Prüfung wird mit neuen Proben wiederholt.

10 Auswertung

10.1 Allgemeines

Wie unter 9.5 angegeben, wenn ein Amin mithilfe der arbeitstäglichen Kalibrierung (6.9.2) mit mehr als 5 mg/kg nachgewiesen wird, muss die quantitative Bestimmung unter Verwendung einer Mehrpunkt-Kalibrierung (6.9.3) mit mindestens drei Punkten erfolgen.

Falls beides 9.1 und 9.2 durchgeführt wurde und 2 unterschiedliche Ergebnisse erhalten wurden, wird der höchste Wert jedes Amins berichtet.

Die Kalibrierkurve wird erstellt, indem die Flächeneinheiten gegen die bekannten Standardkonzentrationen aufgetragen werden (sofern verwendet, um den internen Standard korrigiert). Aus der Kalibrierkurve wird die Konzentration des Amins, in µg/ml (ρ_s), interpoliert.

10.2 Berechnung des Amins in der Probe

Der Amingehalt wird als Massenanteil w , in mg/kg, der Probe nach folgender Gleichung berechnet:

$$w = \frac{\rho_s \times V}{m_E}$$

Dabei ist

ρ_s die interpolierte Aminkonzentration, in µg/ml;

V das Endvolumen des Extrakts entsprechend 9.4, in ml;

m_E die Einwaage der Probe, in g.

10.3 Präzision des Verfahrens

Zur Präzision des Verfahrens siehe Anhang B.

11 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss sich auf dieses offizielle Verfahren beziehen und mindestens die folgenden Angaben enthalten:

- a) Verweisung auf diese Europäische Norm;
- b) Art, Herkunft und Bezeichnung der Probe (Teilprobe, falls zutreffend);
- c) Datum der Annahme und Datum der Analyse;
- d) durchgeführte Probenahme und Vorbereitungsverfahren entsprechend 9.1 und/oder 9.2;
- e) Nachweisverfahren und Verfahren der quantitativen Bestimmung;
- f) Nachweisgrenze je Amin, in mg/kg;
- g) Ergebnisse, angegeben als Gehalt je Arylamin, in mg/kg;
- h) Kommentare (zum Beispiel Anhang C).

ANMERKUNG Bei der Interpretation von Amingehalten unter 30 mg/kg ist Vorsicht geboten, da diese zu falschen positiven Ergebnissen führen können. Zur Interpretation der Ergebnisse siehe Anhang C.

Anhang A (informativ)

Chromatographische Verfahren

A.1 Vorbemerkung

Da die instrumentelle Ausstattung der Laboratorien verschieden sein kann (7.8), können keine allgemein gültigen Anweisungen für chromatographische Untersuchungen gegeben werden. Die folgenden Parameter wurden erfolgreich geprüft und angewendet.

A.2 Dünnschichtchromatographie (DC)

A.2.1

Platten (HPTLC):	Kieselgel 60, mit Fluoreszenzindikator F 254, (20 × 10) cm ² ;
Auftragsvolumen:	(2 bis 5) µl, punktförmig;
Fließmittel 1:	Chloroform/Essigsäure (90 + 10) Volumenteile.
Reagenz 1:	Zur NO _x -Bildung wird ein Becherglas mit ungefähr 1 ml Schwefelsäure in eine leere Kammer gestellt und festes Natriumnitrit mit einem kleinen Spatel zugefügt. Die Kammer mit dem Deckel verschließen und die Reaktion ablaufen lassen. Die getrocknete Platte in die Kammer stellen. Nach 5 min diese herausnehmen und in einem kalten Luftstrom trocknen.
Reagenz 2:	Danach wird die Platte mit einer 0,2 % -igen α-Naphthol Lösung in methanolischer KOH (<i>c</i> = 1 mol/l) besprüht.
Detektion:	1. DC-Platten mit Fluoreszenzindikator F254 2. UV-Lampe und/oder nach der aufeinander folgenden Behandlung mit Reagenz 1 und 2. Die Reaktionszeit beträgt ungefähr 5 min.

A.2.2

Platten (DC):	Kieselgel 60, (20 × 10) cm ² mit Fluoreszenzindikator F254;
Auftragsvolumen:	10,0 µl, strichförmig;
Fließmittel 2:	Chloroform/Ethylacetat/Essigsäure (60 + 30 + 10) Volumenteile;
Fließmittel 3:	Chloroform/Methanol (95 + 5) Volumenteile;
Fließmittel 4:	<i>n</i> -Butylacetat/Toluol (30 + 70) Volumenteile;
Entwicklung:	gesättigte Kammer;
Fließmittel 2 und 3:	Nacheinander ohne Trocknen der Platten;
Detektion:	1. DC-Platten mit Fluoreszenzindikator F254; 2. UV-Lampe und/oder nach der aufeinander folgenden Behandlung mit Reagenz 1 und 2. Die Reaktionszeit beträgt ungefähr 5 min.

A.2.3

Platten (DC):	Kieselgel 60, (20 × 20) cm ² ;
Auftragsvolumen:	10,0 µl, strichförmig;
Fließmittel 2:	Chloroform/Ethylacetat/Essigsäure (60 + 30 + 10) Volumenteile;
Fließmittel 3:	Chloroform/Methanol (95 + 5) Volumenteile;
Fließmittel 2 und 3:	Nacheinander ohne Trocknen der Platten;
Entwicklung:	gesättigte Kammer;

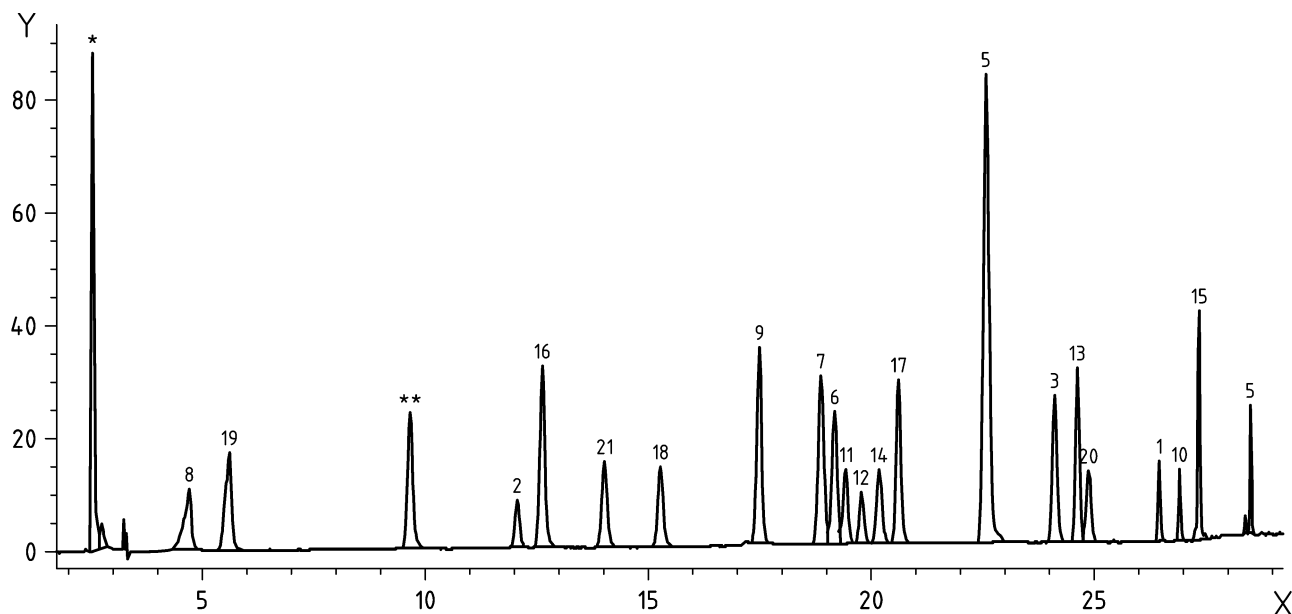
A.3 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

A.3.1 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie/Diodenarray-Detektor (HPLC/DAD)

Eluent 1:	Methanol;
Eluent 2:	0,68 g Kaliumdihydrogenphosphat in 1000 ml Wasser, anschließend 150 ml Methanol zugeben
Stationäre Phase:	Zorbax Eclipse XDB C18 ® (3,5 µm); (150 × 4,6) mm
Fluss:	(0,6 bis 2,0) ml/min (Flussgradient siehe unten);
Säulentemperatur:	32 °C;
Injektionsvolumen:	5 µl;
Detektion:	DAD, Spektrenaufnahme;
Quantifizierung:	bei 240 nm, 280 nm, 305 nm und 380 nm.

Gradient:	Zeit in min	Eluent 1 in %	Fluss in ml/min
	0,00	10,0	0,6
	22,50	55,0	0,6
	27,50	100,0	0,6
	28,50	100,0	0,95
	28,51	100,0	2,0
	29,00	100,0	2,0
	29,01	10,0	2,0
	31,0	10,0	0,6
	35,00	10,0	0,6

Siehe Beispiel in Bild A.1



Legende

- X Zeit in min
Y Absorption in mAU bei 240 nm
* 1,4-Phenylendiamin
** Anilin
aromatische Amine 1 bis 21 siehe Tabelle 1

Bild A.1 — HPLC/DAD Chromatogramm

A.3.2 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie/massenselektiver Detektor (HPLC/MSD)

- Eluent 1: Acetonitril;
Eluent 2: 5 mmol Ammoniumacetat in 1 000 ml Wasser, pH = 3,0;
Stationäre Phase: Zorbax Eclipse XDB C18® (3,5 µm); (2,1 × 50) mm;
Fluss: 300 µl/min;
Gradient: Start 10 % Eluent 1, innerhalb 1,5 min auf 20 % Eluent 1, innerhalb 6 min linear auf 90 % Eluent 1;
Säulentemperatur: 40 °C;
Injektionsvolumen: 2,0 µl;
Detektion: Quadrupol- und/oder Ionenfallen-Massendetektor, Scanmodus und/oder MS Tochterionen MS Detektion;
Spraygas: Stickstoff (in Flaschen/Generator);
Ionisation: API Elektrospray positiv, Fragmentor 120 V.

A.4 Kapillargaschromatographie/massenselektiver Detektor (GC/MSD)

Trennsäule:	DB-35MS (J & W)®, Länge: 35 m, Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke: 0,25 µm;
Injektorsystem:	Split oder Splitless;
Injektortemperatur:	260 °C;
Trärgas:	Helium;
Temperaturprogramm:	100 °C (2 min), 100 °C bis 310 °C (15 °C/min), 310 °C (2 min);
Injektionsvolumen:	1,0 µl, Split 1:15;
Detektion:	MSD.

A.5 Kapillarelektrophorese (CE)

Kapillare 1:	56 cm, unbelegt, Innendurchmesser 50 µm, mit extended light path (agilent®);
Kapillare 2:	56 cm, Polyvinylalkohol-Belegung (PVA), Innendurchmesser 50 µm, mit extended light path (agilent®);
Pufferlösung:	Phosphat-Pufferlösung ($c = 50$ mmol/l), pH = 2,5;
Säulentemperatur:	25 °C;
Spannung:	30 kV;
Injektionszeit:	4 s;
Einspülzeit:	5 s;
Detektion:	DAD 214 nm, 254 nm, Spektrenaufnahme.

Anhang B (informativ)

Präzision des Verfahrens

Die nachstehenden Angaben wurden in einem Ringversuch an einem Flächengebilde aus Polyester durchgeführt³⁾:

Tabelle B.1 — Ergebnisse aus einem Ringversuch A

Analytisches Verfahren	Faser	Amin	$\tilde{x}$ mg/kg	r mg/kg (%)	$s_{(r)}$ mg/kg	R mg/kg (%)	$s_{(R)}$ mg/kg
Xylol-Extraktion, HPLC/DAD	Polyester	<i>p</i> -Chloranilin	28,6	7,6 (26,6)	2,7	19,8 (69,2)	7,0
Xylol-Extraktion, GC/MS	Polyester	<i>p</i> -Chloranilin	30,1	8,7 (28,9)	3,1	16,8 (55,8)	5,9

Dabei ist

r Wiederholpräzision;

R Vergleichpräzision;

$\tilde{x}$ Mittelwert;

$s_{(r)}$ Wiederholstandardabweichung;

$s_{(R)}$ Vergleichstandardabweichung.

3) Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG B 82.02-4, Januar 1998 Nachweis der Verwendung bestimmter Azofarbstoffe aus Polyesterfasern.