

DIN EN ISO 17234-1



ICS 59.140.30

Entwurf

Einsprüche bis 2019-05-22
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN ISO 17234-1:2015-07

**Leder –
Chemische Prüfungen zur Bestimmung bestimmter Azofarbstoffe in
gefärbten Ledern –
Teil 1: Bestimmung bestimmter aromatischer Amine aus Azofarbstoffen
(ISO/DIS 17234-1:2019);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 17234-1:2019**

Leather –
Chemical tests for the determination of certain azo colorants in dyed leathers –
Part 1: Determination of certain aromatic amines derived from azo colorants
(ISO/DIS 17234-1:2019);
German and English version prEN ISO 17234-1:2019

Cuir –
Essais chimiques pour le dosage de certains colorants azoïques dans les cuirs teints –
Partie 1: Dosage de certaines amines aromatiques dérivées des colorants azoïques
(ISO/DIS 17234-1:2019);
Version allemande et anglaise prEN ISO 17234-1:2019

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2019-03-22 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe 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/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe 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, Saatwinkler Damm 42/43, 13627 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 46 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 17234-1:2019) wurde vom Technischen Komitee „International Union of Leather Technologists and Chemists Societies (IULTCS)“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 289 „Leder“ erarbeitet, dessen Sekretariat von UNI (Italien) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-05-52 AA „Chemische Prüfverfahren für Leder“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

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

DIN EN ISO 17234 besteht unter dem allgemeinen Titel *Leder — Chemische Prüfungen zur Bestimmung bestimmter Azofarbstoffe in gefärbten Ledern* aus den folgenden Teilen:

- Teil 1: Bestimmung bestimmter aromatischer Amine aus Azofarbstoffen
- Teil 2: Bestimmung von 4-Aminoazobenzol

Für die in diesem Dokument zitierten internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 2418	siehe	DIN EN ISO 2418
ISO 3696:1987	siehe	DIN ISO 3696:1991-06
ISO 4044	siehe	DIN EN ISO 4044
ISO 17234-2	siehe	DIN EN ISO 17234-2

Änderungen

Gegenüber DIN EN ISO 17234-1:2015-07 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Abschnitt 6 (Geräte), Abschnitt 7 (Reagenzien), Abschnitt 8 (Probenahme und Probenvorbereitung) und Abschnitt 9 (Verfahren) technisch überarbeitet;
- b) neuer informativer Anhang D „Verfahren zur Flüssig/Flüssig-Extraktion ohne Kieselgur“ ergänzt;
- c) Norm redaktionell überarbeitet.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 2418, *Leder — Chemische, physikalische und mechanische Prüfungen und Echtheitsprüfungen — Probenahmestelle*

DIN EN ISO 4044, *Leder — Chemische Prüfungen — Vorbereitung von Proben für chemische Untersuchungen*

DIN EN ISO 17234-2, *Leder — Chemische Prüfungen zur Bestimmung bestimmter Azofarbstoffe in gefärbten Ledern — Teil 2: Bestimmung von 4-Aminoazobenzol*

DIN ISO 3696:1991-06, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen; Identisch mit ISO 3696:1987*

— Leerseite —

Leder — Chemische Prüfungen zur Bestimmung bestimmter Azofarbstoffe in gefärbten Ledern — Teil 1: Bestimmung bestimmter aromatischer Amine aus Azofarbstoffen (ISO/DIS 17234-1:2019)

Cuir — Essais chimiques pour le dosage de certains colorants azoïques dans les cuirs teints — Partie 1 : Dosage de certaines amines aromatiques dérivées des colorants azoïques (ISO/DIS 17234-1:2019)

Leather — Chemical tests for the determination of certain azo colorants in dyed leathers — Part 1: Determination of certain aromatic amines derived from azo colorants (ISO/DIS 17234-1:2019)

ICS:

Deskriptoren:

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokumentstufe: parallele Umfrage
Dokumentsprache: D

STD Version 2.9p

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort.....	3
Vorwort.....	4
1 Anwendungsbereich.....	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Allgemeines.....	5
4 Kurzbeschreibung.....	6
5 Sicherheitsvorkehrungen.....	7
6 Prüfeinrichtung	7
7 Reagenzien	8
8 Probenahme und Probenvorbereitung.....	8
9 Durchführung	9
9.1 Entfettung	9
9.2 Reduktive Spaltung.....	9
9.3 Flüssig-Flüssig-Extraktion.....	9
9.4 Kontrolle des analytischen Systems.....	10
10 Chromatographische Untersuchungen	10
11 Kalibrierung.....	10
12 Auswertung	10
12.1 Berechnung des Amingehaltes in der Probe	10
12.2 Zuverlässigkeit des Verfahrens	11
13 Prüfbericht	11
Anhang A (informativ) Chromatographische Untersuchungen	12
Anhang B (informativ) Zuverlässigkeit des Verfahrens.....	16
Anhang C (informativ) Bewertungsleitfaden — Interpretation der Untersuchungsergebnisse.....	17
Anhang D (informativ) Verfahren zur Flüssig-Flüssig-Extraktion ohne Kieselgur	19
Literaturhinweise	22

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 17234-1:2019) wurde vom Technischen Komitee „International Union of Leather Technologists and Chemists Societies (IULTCS)“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 289 „Leder“ erarbeitet, dessen Sekretariat von UNI gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN ISO 17234-1:2015 ersetzen.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 17234-1:2019 wurde von CEN als prEN ISO 17234-1:2019 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Themen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Eine Erläuterung der Bedeutung ISO-spezifischer Benennungen und Ausdrücke, die sich auf Konformitätsbewertung beziehen, sowie Informationen über die Beachtung der WTO-Grundsätze zu technischen Handelshemmnissen (TBT, en: Technical Barriers to Trade) durch ISO enthält der folgende Link: Foreword – Supplementary information.

ISO 17234-1 wurde von der Kommission für chemische Prüfungen der „International Union of Leather Technologists and Chemists Societies“ (IUC Commission, IULTCS) in Zusammenarbeit mit dem Europäischen Komitee für Normung (CEN), Technisches Komitee CEN/TC 289, *Leder*, dessen Sekretariat von UNI gehalten wird, gemäß der Vereinbarung über technische Kooperation zwischen ISO und CEN (Wiener Vereinbarung) erarbeitet. Dieses Verfahren ist der Methode IUC 20, die bei der IULTCS-Delegiertenversammlung am 31. Mai 2003 in Cancun, Mexico, zu einer amtlichen Methode erklärt wurde, technisch ähnlich.

IULTCS wurde 1897 gegründet und ist eine weltweite Organisation professioneller Ledergesellschaften zur Weiterentwicklung der Lederwissenschaft und -technologie. IULTCS besteht aus drei Kommissionen, die für die Festlegung internationaler Verfahren der Probenahme und Prüfung von Leder zuständig sind. ISO erkennt IULTCS als ein internationales Normungsinstitut für die Vorbereitung von Prüfverfahren von Leder an.

Diese dritte Ausgabe von ISO 17234-1 ersetzt die zweite Ausgabe (ISO 17234-1:2015), deren Abschnitte 6, 7, 8 und 9 technisch überarbeitet wurden. Es wurde ein neuer informativer Anhang D hinzugefügt.

Eine Auflistung aller Teile der Normenreihe ISO 17234 ist auf der ISO-Internetseite abrufbar.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Institute ist unter www.iso.org/members.html zu finden.

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil der ISO 17234 legt ein Verfahren zur Bestimmung der Verwendung bestimmter Azofarbstoffe fest, die bestimmte aromatische Amine freisetzen können.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, 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 2418, *Leather — Chemical, physical and mechanical and fastness tests — Sampling location*

ISO 3696:1987, *Water for analytical laboratory use — Specification and test methods*

ISO 4044, *Leather — Chemical tests — Preparation of chemical test samples*

ISO 17234-2, *Leather — Chemical tests for the determination of certain azo colorants in dyed leathers — Part 2: Determination of 4-aminoazobenzene*

3 Allgemeines

Bestimmte Azofarbstoffe können durch reduktive Spaltung von Azogruppen ein oder mehrere der folgenden aromatischen Amine freisetzen, die in Anlage 8 der EU-Verordnung 1907/2006, Anhang XVII, des Europäischen Parlaments und/oder der chinesischen Norm GB 20400-2006 aufgeführt sind.

Tabelle 1 — In Anlage 8 der EU-Verordnung 1907/2006, Anhang XVII und/oder GB 20400-2006 aufgeführte aromatische Amine

Nr.	CAS-Nummer	Index-Nummer	EG-Nummer	Stoffe
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		202-441-6	4-Chlor- <i>o</i> -toluidin
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	<i>o</i> -Aminoazotoluol 4-Amino-2',3-dimethylazobenzol 4- <i>o</i> -Tolylazo- <i>o</i> -toluidin
6 ^a	99-55-8		202-765-8	5-Nitro- <i>o</i> -toluidin
7	106-47-8	612-137-00-9	203-401-0	4-Chloranilin
8	615-05-4		210-406-1	4-Methoxy- <i>m</i> -phenylendiamin
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 <i>o</i> -Dianisidin

Nr.	CAS-Nummer	Index-Nummer	EG-Nummer	Stoffe
12	119-93-7	612-041-00-7	204-358-0	3,3'-Dimethylbenzidin 4,4'-Bi- <i>o</i> -toluidin
13	838-88-0	612-085-00-7	212-658-8	4,4'-Methylendi- <i>o</i> -toluidin
14	120-71-8		204-419-1	6-Methoxy- <i>m</i> -toluidin <i>p</i> -Cresidin
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		202-977-0	4,4'-Oxydianilin
17	139-65-1		205-370-9	4,4'-Thiodianilin
18	95-53-4	612-091-00-X	202-429-0	<i>o</i> -Toluidin 2-Aminotoluol
19	95-80-7	612-099-00-3	202-453-1	4-Methyl- <i>m</i> -phenylendiamin
20	137-17-7		205-282-0	2,4,5-Trimethylanilin
21	90-04-0	612-035-00-4	201-963-1	<i>o</i> -Anisidin 2-Methoxyanilin
22 ^b	60-09-3	611-008-00-4	200-453-6	4-Aminoazobenzol
23 ^c	95-68-1	612-027-00-0	202-440-0	2,4-Xylidin 2,4-Dimethylbenzol-1-amin
24 ^c	87-62-7	612-161-00-X	201-758-7	2,6-Xylidin 2,6-Dimethylbenzol-1-amin
^a Die CAS-Nummern 97-56-3 (Nr. 5) und 99-55-8 (Nr. 6) werden weiter reduziert auf die CAS-Nummern 95-53-4 (Nr. 18) und 95-80-7 (Nr. 19). ^b Azofarbstoffe, die in der Lage sind, 4-Aminoazobenzol zu bilden, erzeugen unter der Bedingung dieses Verfahrens Anilin und/oder 1,4-Phenylendiamin. Das Vorhandensein dieser Farbstoffe ist unter Verwendung von ISO 17234-2 zu prüfen. ^c Zusätzliche aromatische Amine aus der chinesischen Norm GB 20400-2006.				

4 Kurzbeschreibung

Die Lederprobe wird nach dem Entfetten bei 70 °C in einem geschlossenen System mit Natriumdithionit in einer wässrigen Pufferlösung (pH-Wert 6) behandelt. Die bei der reduktiven Spaltung freigesetzten Amine werden mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion unter Anwendung von Kieselgursäulen in eine *tert*-Butylmethylether-Phase überführt. Der *tert*-Butylmethylether-Extrakt wird anschließend unter milden Bedingungen im Vakuum am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand wird in Abhängigkeit von dem zum Nachweis der Amine angewendeten Verfahren in einem geeigneten Lösemittel gelöst.

Der Nachweis der Amine erfolgt durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit Diodenarray-detektor (DAD) oder massenselektivem Detektor (HPLC/MS), Kapillargaschromatographie mit einem massenselektiven Detektor (GC-MS) oder durch Kapillarelektrophorese mit einem Diodenarraydetektor (CE/DAD) oder qualitativ mit Dünnschichtchromatographie (TLC, HPTLC).

Die Identifikation der Amine muss durch mindestens zwei verschiedene chromatographische Trennverfahren erfolgen, um mögliche Fehlinterpretationen durch Störsubstanzen (wie Stellungsisomere der zu identifizierenden Amine) und somit Falschaussagen zu vermeiden. Die quantitative Bestimmung der Amine muss durch HPLC/DAD oder GC/MS erfolgen.

5 Sicherheitsvorkehrungen

5.1 WARNUNG — Die in Abschnitt 3 aufgeführten aromatischen Amine sind als Stoffe mit bekannter oder vermuteter karzinogener Wirkung auf den Menschen klassifiziert.

Die Handhabung und Entsorgung dieses Stoffes muss unter strikter Einhaltung der entsprechenden nationalen Gesundheits- und Sicherheitsvorschriften erfolgen.

5.2 Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, bei diesem Prüfverfahren sichere und geeignete Techniken der Handhabung von Materialien anzuwenden. Bezüglich spezifischer Einzelheiten wie Datenblätter zur Materialsicherheit und zu sonstigen Empfehlungen sind die Hersteller zu konsultieren.

5.3 Die gute Laborpraxis sollte eingehalten werden. In allen Laborbereichen sind während des Umgangs mit pulverförmigen Farbstoffen und aromatischen Aminen eine Schutzbrille, eine Staubschutzmaske und Einmalhandschuhe zu tragen.

5.4 Anwender sollten alle nationalen und örtlichen Sicherheitsvorschriften einhalten.

6 Prüfeinrichtung

Übliche Laborgeräte und insbesondere die Folgenden:

6.1 Geeignetes Reaktionsgefäß, aus temperaturbeständigem Glas mit gasdichtem Verschluss.

6.2 Geeignetes Heizsystem, bei $(70 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

6.3 Säule aus Polypropylen oder Glas, 25 mm bis 30 mm Innendurchmesser, 130 mm bis 150 mm Länge, gepackt mit 20 g Diatomeenerde (Kieselgur), versehen mit Glasfaserfilter am Auslass.

Die Kieselgursäulen werden entweder als vorgepackte Säulen gekauft und so verwendet, oder es können 20 g Kieselgur als Packung in eine Glas- oder Polypropylensäule der angegebenen Maße eingefüllt werden.

6.4 Vakuum-Rotationsverdampfer mit Vakuumregler und Wasserbad.

6.5 Pipetten in den erforderlichen Größen oder variable Pipetten.

6.6 Ultraschallbad mit Thermostat.

6.7 Chromatographische Ausrüstung, ausgewählt aus Folgendem:

6.7.1 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) und DAD- oder MS-Detektor.

6.7.2 Kapillargaschromatographie (GC) mit massenselektivem Detektor (MS).

6.7.3 Kapillarelektrophorese (CE) mit DAD.

6.7.4 Dünnschichtchromatographie (TLC) oder **Hochleistungsdünnschichtchromatographie (HPTLC)**.

ANMERKUNG Eine Beschreibung der chromatographischen Ausrüstung (6.7) ist in Anhang A angegeben.

7 Reagenzien

Wenn nicht anders festgelegt, sind analysenreine Chemikalien zu verwenden.

7.1 *n*-Hexan.

7.2 Citrat-Pufferlösung, 0,06 mol/l, pH = 6, auf (70 ± 5) °C vorgewärmt.

7.3 Wässrige Natriumdithionitlösung, $\rho = 200$ mg/ml¹, frisch angesetzt, nach einer Ruhezeit von 1 h in einem geschlossenen Gefäß umgehend zu verwenden.

7.4 Wässrige Natriumhydroxidlösung, 40 % (m/V).

7.5 *tert*-Butylmethylether.

7.6 Methanol.

7.7 Acetonitril.

7.8 Amine, in Tabelle 1 gelistet (höchste erhältliche Reinheitsstufe).

7.9 Standardlösungen.

7.9.1 Stammlösung der Amine (7.6): 400 mg/l in Ethylacetat für TLC.

7.9.2 Stammlösung der Amine (7.6): 200 mg/l in Methanol für GC, HPLC, CE.

7.9.3 Standardlösung der Amine zur Verfahrenskontrolle: 30 µg Amin je Milliliter Lösemittel, in Abhängigkeit vom Untersuchungsverfahren aus den Stammlösungen frisch angesetzt.

7.4 Wasser, Qualität 3 nach ISO 3696:1987.

8 Probenahme und Probenvorbereitung

Die Probenahme erfolgt nach ISO 2418, und das Leder wird nach ISO 4044 vorbereitet. Wenn die Probenahme nach ISO 2418 nicht möglich ist (z. B. bei Ledern aus Fertigerzeugnissen wie Schuhen, Bekleidung usw.), sind Einzelheiten der Probenahme im Prüfbericht anzugeben. Alle Spuren von Klebstoff sind mechanisch zu entfernen.

Bei Patchworkflächengebilden aus Leder mit bunten Mustern sind die verschiedenen Farben so weit wie möglich getrennt zu berücksichtigen. Bei Waren, die aus verschiedenen Lederqualitäten bestehen, sind Messproben der verschiedenen Qualitäten separat zu untersuchen.

Für das analytische Verfahren wird eine repräsentative Probe von 1,0 g dieser Lederprobe in das Reaktionsgefäß (6.1) eingewogen.

1 ρ = Massenkonzentration.

9 Durchführung

9.1 Entfettung

1,0 g des Leders wird in einem geschlossenen 50-ml-Gefäß (6.1) mit 40 ml *n*-Hexan (7.1) im Ultraschallbad (6.6) bei (40 ± 2) °C für 40 min behandelt.

Die *n*-Hexanphase wird von der Lederprobe dekantiert. Jeder Verlust von Lederpartikeln während des Dekantierens ist zu vermeiden. Der *n*-Hexan-Rückstand wird mindestens über Nacht im offenen Gefäß abgelüftet.

9.2 Reduktive Spaltung

Eine Menge von 15 ml der auf (70 ± 2) °C vorgewärmten Pufferlösung (7.9) wird zur Probe gegeben.

Das Reaktionsgefäß wird dicht verschlossen und für (30 ± 1) min bei (70 ± 2) °C behandelt.

Anschließend werden zur reduktiven Spaltung der Azogruppen 3 ml wässrige Natriumdithionitlösung (7.3) in das Reaktionsgefäß gegeben, worauf dieses kräftig geschüttelt und unmittelbar für weitere (30 ± 1) min bei (70 ± 2) °C gehalten wird. Anschließend wird es auf Raumtemperatur (20 °C bis 25 °C) abgekühlt.

9.3 Flüssig-Flüssig-Extraktion

Die Reaktionslösung wird 1,5 ml der NaOH-Lösung (7.4) versetzt und kräftig geschüttelt. Die Reaktionslösung wird in die Kieselsäuresäule (6.3) überführt und zum Absorbieren für 15 min in der Säule belassen.

Währenddessen werden 10 ml *tert*-Butylmethylether in das Reaktionsgefäß gegeben, worauf kräftig geschüttelt und der *tert*-Butylmethylether nach 15 min auf die Säule dekantiert und das Eluat in einem 250-ml-Rundkolben aufgefangen wird.

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

Für die qualitative und quantitative Bestimmung wird der *tert*-Butylmethylether-Extrakt auf etwa 1 ml (nicht bis zur Trockne) eingeeengt. Falls der Wechsel zu einem anderen Lösemittel notwendig ist, wird das restliche Lösemittel vorsichtig mit Hilfe eines schwachen Inertgasstroms ausgetrieben.

ANMERKUNG 1 Das Entfernen des Lösemittels (Einengen im Vakuum-Rotationsverdampfer, Eindampfen bis zur Trockne) kann bei Durchführung unter unkontrollierten Bedingungen zu erheblichen Aminverlusten führen.

Der Extrakt oder Rückstand wird für den Nachweis der Amine mittels Chromatographie unmittelbar mit einem geeigneten Lösemittel (Acetonitril, *tert*-Butylmethylether oder Methanol) auf 2,0 ml aufgefüllt.

ANMERKUNG 2 Matrixbedingt können einige Amine wie 2,4-Diaminotoluen und 2,4-Diaminoanisol eine sehr geringe Stabilität zeigen, insbesondere in Methanol. Bei auftretenden Verzögerungen im Arbeitsablauf kann es vorkommen, dass einige Amine zum Zeitpunkt der instrumentellen Messung nicht mehr nachweisbar sind.

9.4 Kontrolle des analytischen Systems

Zur Überprüfung des Analysenverfahrens wird 1 g aminfreies Leder entfettet. Anschließend wird das in 9.2 und 9.3 beschriebene Verfahren durchgeführt. Bei der Zugabe der Natriumdithionitlösung wird eine bestimmte Menge Amine zugegeben, um x ppm als Endkonzentration zu erhalten. Die Wiederfindungsraten für die Amine müssen den folgenden Mindestanforderungen entsprechen:

- Amine Nr. 1 bis 4, 7, 9 bis 17 und 20 bis 21: Wiederfindungsrate 70 %;
- Amin Nr. 8: Wiederfindungsrate 20 %;
- Amine Nr. 18, 19, 23 und 24: Wiederfindungsrate 50 %;
- Amine Nr. 5, 6 und 22: siehe Fußnoten zu Tabelle 1.

10 Chromatographische Untersuchungen

Der Nachweis der aromatischen Amine kann mit den in 6.7 angeführten chromatographischen Verfahren durchgeführt werden. Andere validierte Verfahren können ebenfalls angewendet werden. Die quantitative Bestimmung der aromatischen Amine erfolgt mittels HPLC-DAD, HPLC-MS oder GC-MS; wenn die Gaschromatographie zum Einsatz kommt, sind die in ISO 17234-2 beschriebenen geeigneten internen Standards zu verwenden.

Wird ein Amin mit einem chromatographischen Verfahren nachgewiesen, muss eine Bestätigung mittels eines oder mehrerer alternativer Verfahren erfolgen. Das Ergebnis ist nur dann positiv, wenn beide Verfahren zu einem positiven Ergebnis kommen.

11 Kalibrierung

Die Standardlösung (7.13) mit 30 µg Amin/ml wird zur Kalibrierung verwendet. Dieses Verfahren ist bei jeder Probencharge durchzuführen.

12 Auswertung

12.1 Berechnung des Amingehaltes in der Probe

Die Berechnung des Amingehaltes erfolgt über die Peakflächen der Amin-Einzelkomponenten. Der Amingehalt wird als Massenanteil w in Milligramm der Einzelkomponente je Kilogramm (mg/kg) des Ledermaterials nach Gleichung (1) berechnet:

$$w = \rho_c \times \frac{A_s \times V}{A_c \times m_E} \quad (1)$$

Dabei ist

- ρ_c die Konzentration des Amins in der Kalibrierlösung, in Mikrogramm je Milliliter (µg/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 Volumen der Messprobe nach 9.3 (Endvolumen der Probe) in Milliliter (ml); hier 2 ml;
- m_E die Masse der Lederprobe, in Gramm (g).