ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 17234-2— 2015

КОЖА

Химические испытания для определения содержания некоторых азокрасителей в окрашенной коже

Часть 2

Метод определения содержания 4-аминоазобензола

ISO 17234-2:2011
Leather — Chemical tests for the determination of certain azo colorants in dyed leathers — Part 2: Determination of 4-aminoazobenzene
(IDT)

Москва
Стандартинформ
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 412 «Текстиль», Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт сертификации» (ОАО «ВНИИС») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык международного стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Управлением технического регулирования и стандартизации Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 19 июня 2015 г. № 751-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 17234-2:2011 «Кожа. Химические испытания для определения содержания некоторых азокрасителей в окрашенной коже. Часть 2. Определение содержания 4-аминоазобензола» (ISO 17234-2:2011 «Leather — Chemical tests for the determination of certain azo colorants in dyed leathers — Part 2: Determination of 4-aminoazobenzene»).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5 (пункт 3.5).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты Российской Федерации, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2016

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Общие положения . . . 1
4 Принцип . . . 2
5 Меры предосторожности . . . 2
6 Аппаратура . . . 2
7 Реактивы . . . 2
8 Отбор проб . . . 3
9 Проведение анализа . . . 3
10 Оценка . . . 4
11 Протокол испытания . . . 5
Приложение А (справочное) Методы хроматографического анализа . . . 6
Приложение В (справочное) Надежность метода . . . 11
Приложение С (справочное) Руководство по оценке. Интерпретация результатов анализа . . . 12
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам Российской Федерации . . . 13
Библиография . . . 14

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КОЖА

Химические испытания для определения содержания некоторых азокрасителей в окрашенной коже

Часть 2

Метод определения содержания 4-аминоазобензола

Leather. Chemical tests for the determination of certain azo colorants in dyed leathers.
Part 2. Method for determination of 4-aminoazobenzene

Дата введения — 2016—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт дополняет ИСО 17234-1 и устанавливает специальный метод для определения наличия в продукции некоторых азокрасителей, способных выделять 4-аминоазобензол. Данный метод также позволяет обнаружить 4-аминоазобензол (краситель анилиновый желтый 1), уже присутствующий в качестве свободного амина в продукции, не прошедшей восстановительное расщепление.

Азокрасители, способные образовывать 4-аминоазобензол, генерируют в условиях, установленных ИСО 17234-1, для определения аминов, анилина и 1,4-фенилендиамина. Наличие красителей на основе 4-аминоазобензола невозможно надежно установить без дополнительной информации (например, химического состава использованного красителя) или без специальной методики.

Данным методом невозможно определить количественное содержание использованных азокрасителей, способных выделять в процессе восстановительного расщепления азогруппы (азогрупп) один или несколько других ароматических аминов, приведенных в приложении XVII к Регламенту ЕС 1907/2006 Европейского парламента и Совета о регистрации, оценке, разрешении и ограничении (запрещении) применения химических веществ [Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (Регламент REACH)], за исключением 4-аминоазобензола.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие международные стандарты:

ИСО 2418:2002 Кожа. Химические, физические и механические испытания и испытания на прочность. Определение местоположения образца (ISO 2418:2002 Leather — Chemical, physical and mechanical and fastness tests — Sampling location)

ИСО 4044:2008 Кожа. Химические испытания. Подготовка образцов для химических испытаний (ISO 4044:2008 Leather — Chemical tests — Preparation of chemical test samples)

3 Общие положения

Некоторые азокрасители способны выделять при восстановительном расщеплении азогрупп(ы) вещество 4-аминоазобензол, которое запрещено согласно приложению XVII к Регламенту REACH.

Таблица 1 — 4-аминоазобензол, запрещенный Регламентом REACH 1907/2006 (приложение XVII)

№	Номер по CAS	Номер по указателю	Номер в ЕС	Вещество
22	60-09-3	611-008-00-4	200-453-6	4-аминоазобензол

Издание официальное

4 Принцип

После обезжиривания образец кожи обрабатывают дитионитом натрия в щелочном растворе при температуре 40 °С в закрытом сосуде. 4-аминоазобензол, выделяющийся в процессе восстановления, переводят в фазу *трет*-бутилметилового эфира с помощью экстракции в системе «жидкость — жидкость». Аликвотное количество фазы *трет*-бутилметилового эфира используют для анализа.

Обнаружение и определение 4-аминоазобензола выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [ВЭЖХ (HPLC)] с использованием фотометрического детектора на диодной матрице [ФДМД (DAD)] или масс-селективного детектора [ВЭЖХ/МСД (HPLC/MSD)], методом капиллярной газовой хроматографии с помощью масс-селективного детектора [КГХ/МСД (GC/MSD)], или методом капиллярного электрофореза с помощью фотометрического детектора на диодной матрице [КЭ/ФДМД (CE/DAD)], или количественно методом тонкослойной хроматографии или высокоэффективной тонкослойной хроматографии [ТСХ, ВЭТСХ (TLC, HPTLC)].

Если 4-аминоазобензол обнаруживают одним хроматографическим методом, необходимо выполнить подтверждение, используя один или несколько альтернативных методов. Количественное определение аминов проводят методом ВЭЖХ/ ФДМД.

5 Меры предосторожности

5.1 Соединения 4-аминоазобензола относят к потенциальным канцерогенам для человека.

Работы с этими веществами и их утилизацию необходимо проводить в строгом соответствии с национальными регламентами по здравоохранению и безопасности.

5.2 Пользователь несет ответственность за соблюдение безопасной и надежной техники обращения с материалами данного метода испытаний. Относительно конкретных подробностей, таких, например, как таблицы по безопасности материалов и другие рекомендации, необходимо проконсультироваться с изготовителями.

5.3 Рекомендуется следовать правилам надлежащей лабораторной практики. В любом из помещений лаборатории при работе с порошкообразными красителями и 4-аминоазобензолом необходимо пользоваться защитными очками, противопылевыми респираторами и одноразовыми перчатками.

5.4 Пользователи должны соблюдать требования национальных и местных правил техники безопасности.

6 Аппаратура

Стандартное лабораторное оборудование и, в частности, следующее.

6.1 Подходящий для реакции сосуд из термостойкого стекла с газонепроницаемой пробкой.

6.2 Нагреватель, создающий температуру (40 ± 2) °С.

6.3 Сепаратор со скоростью вращения более 3000 об/мин.

6.4 Ротационный вакуумный испаритель.

6.5 Пипетки требуемого размера или разные.

6.6 Ультразвуковая ванна не менее 160 Вт, с регулируемым нагревом.

6.7 Горизонтальный встряхиватель с достаточной частотой 5 $с^{-1}$, длиной перемещения от 2 до 5 см.

6.8 Полипропиленовый или полиэтиленовый шприц объемом 2 мл.

6.9 Оборудование для следующих методов

6.9.1 Газовая хроматография (ГХ) с масс-селективным детектором (МСД).

6.9.2 Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) с градиентом элюирования и фотометрическим детектором на диодной матрице (ФДМД) или масс-селективным детектором (МСД).

6.9.3 Тонкослойная хроматография (ТСХ) или высокоэффективная тонкослойная хроматография (ВЭТСХ) с соответствующим детектированием.

6.9.4 Капиллярный электрофорез (КЭ) с детектором ФДМД.

Примечание — Описание оборудования приведено в приложении А.

7 Реактивы

Если нет иных указаний, применяют химические вещества аналитической чистоты.

7.1 Гидроксид натрия.

7.2 Водный раствор дитионита натрия, ρ = 200 мг/мл[1)], свежеприготовленный, для использования непосредственно после выдерживания в течение 1 ч в закрытом сосуде.

7.3 Раствор гидроксида натрия, w = 2 %[2)].

7.4 *н*-гексан.

7.5 *трет*-бутилметиловый эфир.

7.6 Хлорид натрия.

7.7 4-аминоазобензол, сверхчистый.

7.8 Внутренние стандарты для газовой хроматографии (ИС), например:

- ИС 1: нафталин-d8 (CAS No.: 1146-65-2);
- ИС 2: 2,4,5-трихлоранилин (CAS No.: 636-30-6);
- ИС 3: бензидин-d8 (CAS No.: 92890-63-6);
- ИС 4: антрацен-d10 (CAS No.: 1719-06-8).

7.9 Стандартные растворы

7.9.1 Раствор внутреннего стандарта (ИС) в *трет*-бутилметиловом эфире, ρ = 10,0 мкг/мл.

7.9.2 Градуировочный раствор 4-аминоазобензола для проверки методики эксперимента и приготовления градуировочных растворов 4-аминоазобензола в метаноле, ρ = 500 мкг/мл.

8 Отбор проб

Если возможно, проводят отбор проб в соответствии с ИСО 2418 и измельчают кожу в соответствии с ИСО 4044. Если отбор проб в соответствии с ИСО 2418 невозможен (например, в случае отбора кожи из готовых отделанных изделий, таких как обувь или одежда), в протоколе испытаний описывают процедуру отбора проб.

Все следы клея должны быть удалены механическим способом.

В случае кожаного лоскутного изделия с разноцветным рисунком различные цвета, по возможности, рассматривают отдельно. Для изделий, изготовленных из кожи различного качества, образцы кожи различного качества анализируют отдельно.

9 Проведение анализа

9.1 Обезжиривание

Обрабатывают кожу массой более 1,0 г, измельченную на кусочки (площадью 25 мм^2), или измельченный образец кожи, помещая в закрытый сосуд вместимостью 50 мл (см. 6.1), порцией 20 мл *н*-гексана (см. 7.4), в ультразвуковой ванне (см. 6.6) при температуре (40 ± 2) °С в течение 20 мин.

Декантируют слой *н*-гексана с образца кожи. Следует избегать потерь частиц кожи во время декантирования. Сразу после декантирования обрабатывают образец так же, как до этого, порцией 20 мл *н*-гексана. Выпаривают остаток *н*-гексана из открытого сосуда в течение ночи или более длительного срока.

9.2 Восстановительное расщепление

Добавляют 9 мл раствора гидроксида натрия (см. 7.3) к образцу. Плотно закупоривают реакционный сосуд и энергично встряхивают. Все волокна кожаного материала следует смочить.

Затем с помощью шприца (см. 6.8) добавляют 1,0 мл водного раствора дитионита натрия (см. 7.2). Образец с восстановительным раствором энергично встряхивают и выдерживают при температуре (40 ± 2) °С в течение точного интервала времени, 30 мин. Затем охлаждают до комнатной температуры (от 20 °С до 25 °С) в течение 1 мин водой или, если необходимо, охлаждающей смесью льда, воды и соли.

9.3 Отделение и концентрирование 4-аминоазобензола

Добавляют 5 мл *трет*-бутилметилового эфира (см. 7.5) или 5 мл раствора внутреннего стандарта (см. 7.9.1) в реакционный раствор. После этого добавляют 7 г хлорида натрия (см. 7.6) и встряхивают смесь непрерывно в течение 45 мин, с частотой встряхивания f = 5 с$^{-1}$ (см. 6.7). Для полного разделения фаз смесь после встряхивания центрифугируют.

Задержка между охлаждением и встряхиванием рекомендуется не более 5 мин.

[1)] ρ — концентрация по массе (масса вещества на единицу массы смеси).

[2)] w — процентная концентрация по массе (массовая доля).

Для последующего анализа переносят аликвотное количество фазы *трет*-бутилметилового эфира в подходящий сосуд, который немедленно закрывают. Выполняют обнаружение и определение 4-аминоазобензола хроматографическими методами, перечисленными в 6.9.

РЕКОМЕНДАЦИЯ — Для некоторых методов анализа может потребоваться концентрирование экстракта, полученного по 9.3, или перенос его в другой подходящий растворитель (например, метанол). Рекомендуется концентрировать экстрагированную фазу *трет*-бутилметилового эфира до примерно 1 мл (не досуха) в вакуумном ротационном испарителе при небольшом разрежении и температуре не более 50 °С. Затем удалить остаток растворителя очень осторожно, без вакуума, в слабом токе инертного газа.

Примечание 1 — Удаление растворителя (концентрирование в вакуумном ротационном испарителе, выпаривание досуха) может привести к значительным потерям 4-аминоазобензола, если выполнять процедуру без контроля.

Примечание 2 — Если возможно, стараются избежать замены растворителя, поскольку в процессе анализа значительные потери анализируемого вещества могут произойти за счет матричных эффектов.

9.4 Градуировочная смесь

Добавляют 5 мл *трет*-бутилметилового эфира (см. 7.5) или 5 мл раствора внутреннего стандарта (см. 7.9.1) к 100 мкл градуировочного раствора 4-аминоазобензола (см. 7.9.2). Эту смесь используют для калибровки, поскольку извлечение 4-аминоазобензола при разделении фаз с использованием данной методики составляет от 95 % до 100 %.

9.5 Проверка аналитической системы

Чтобы проверить методику, 100 мкл градуировочного раствора 4-аминоазобензола (см. 7.9.2) обрабатывают согласно 9.2 и 9.3. Степень извлечения 4-аминоазобензола должна быть не менее 60 %.

9.6 Хроматографический анализ

Обнаружение 4-аминоазобензола можно произвести с помощью хроматографических методов, перечисленных в 6.9. Можно использовать другие подтвержденные методы. Количественное определение 4-аминоазобензола выполняют с помощью метода ВЭЖХ/ ФДМД или КГХ/МСД; если используют газовую хроматографию, применяют соответствующие внутренние стандарты (см. 7.8).

10 Оценка

Количество 4-аминоазобензола обычно вычисляют с помощью компьютерной программы. Расчет можно осуществить вручную по площадям пиков.

10.1 Вычисление с помощью внутреннего стандарта

Концентрацию 4-аминоазобензола, *w*, вычисляют как массовую долю, в миллиграммах на килограмм (мг/кг) образца, по следующей формуле:

$$w = \rho_c \frac{A_s \cdot A_{ISC} \cdot V}{A_c \cdot A_{ISS} \cdot m_E},$$

где ρ_c — концентрация 4-аминоазобензола в градуировочном растворе, мкг/мл;
A_s — площадь пика 4-аминоазобензола в растворе образца, в единицах площади;
A_c — площадь пика 4-аминоазобензола в градуировочном растворе, в единицах площади;
A_{ISS} — площадь пика внутреннего стандарта в растворе образца, в единицах площади[1)];
A_{ISC} — площадь пика внутреннего стандарта в градуировочном растворе, в единицах площади[1)];
V — объем образца согласно 9.3 (конечный объем образца), мл; здесь: 5 мл;
m_E — масса образца кожи, г.

10.2 Расчет без внутреннего стандарта

Концентрацию 4-аминоазобензола вычисляют как массовую долю *w*, мг/кг, по следующей формуле:

$$w = \rho_c \frac{A_s \ V}{A_c \cdot m_E},$$

[1)] Количественный анализ с помощью ГХ/МСД.

где ρ_c — концентрация 4-аминоазобензола в градуировочном растворе, в микрограммах на миллилитр (мкг/мл);

A_s — площадь пика 4-аминоазобензола в растворе образца, в единицах площади;

A_c — площадь пика 4-аминоазобензола в градуировочном растворе, в единицах площади;

V — объем образца согласно 9.3 (конечный объем образца), мл; здесь: 5 мл;

m_E — масса образца кожи, г.

10.3 Надежность метода

В отношении надежности метода см. приложение В.

11 Протокол испытания

Протокол испытания должен включать следующее:

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) вид, происхождение и обозначение образца (составной образец, если применим);

c) дату поступления образца и дату проведения анализа;

d) процедуру отбора проб;

e) примененные методы детектирования и количественного определения;

f) результаты, сообщаемые как концентрация и предел обнаружения 4-аминоазобензола, в мг/кг. Следует быть внимательным в интерпретации результатов при получении значения 4-аминоазобензола менее 30 мг/кг (см. приложение С).

Приложение А
(справочное)

Методы хроматографического анализа

А.1 Предварительное замечание

Поскольку оснащение (см. 6.9) лабораторий может быть различным, для хроматографических анализов невозможно представить общие инструкции. Успешно испытываются и используются следующие параметры.

А.2 Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) (количественный метод)

А.2.1 Высокоэффективная жидкостная хроматография /фотометрический детектор с диодной матрицей (ВЭЖХ /ФДМД)

Элюент 1 . . . . . метанол;
Элюент 2 . . . . . 0,575 г дигидрофосфата аммония + 0,7 г гидрофосфата натрия в 1 000 мл воды, уровень pH = 6,9;
Неподвижная фаза . . . . . Zorbax SB-Phenyl®[1] (5 мкм); (250 × 4,6) мм;
Скорость потока . . . . . от 0,7 до 1,0 мл/мин;
Градиент . . . . . см. таблицу А.1;

Таблица А.1 — Программа градиента

Время, мин	Элюент 1, %	Элюент 2, %
0	0	100
5	10	90
10	10	90
27	68	32
29	100	0

Температура колонки . . . . . 30 °С,
Вводимый объем пробы . . . . . 10,0 мкл;
Детектирование . . . . . ФДМД, спектрограф;
Количественный анализ . . . . . при 240, 280, 305 и 380 нм.

А.2.2 Высокоэффективная жидкостная хроматография/масс-селективный детектор (ВЭЖХ/ФДМД / МСД)

Элюент 1 . . . . . ацетонитрил;
Элюент 2 . . . . . ацетат аммония в 1000 мл воды, 5 ммоль, уровень pH = 3,0;
Неподвижная фаза . . . . . Zorbax Eclipse XDB C18[2] (3,5 мкм); (50 × 2,1) мм;
Скорость потока . . . . . 300 мкл/мин;
Градиент . . . . . см. таблицу А.2;

Таблица А.2 — Программа градиента

Время, мин	Элюент 1, %	Элюент 2, %
0	10	90
1,5	20	80
7,5	90	10

[1] Zorbax SB-Phenyl® является примером подходящей продукции, имеющейся в продаже. Эта информация приведена исключительно для удобства пользователей настоящего стандарта и не указывает на предпочтение данного продукта со стороны ИСО.

[2] Zorbax Eclipse XDB C 18 является примером подходящей продукции, имеющейся в продаже. Эта информация приведена исключительно для удобства пользователей настоящего стандарта и не указывает на предпочтение данного продукта со стороны ИСО.

Температура колонки . . . . . 40 °С;
Вводимый объем . . . . . 2,0 мкл;
Обнаружение . . . . . квадрупольная и/или масс-спектрометрическая ионная ловушка, режим сканирования и/или МС детектирование МС-дочернего иона; ФДМД: в отношении длины волны см. А.2.1;
Газ-спрей . . . . . азот (в сосудах/генераторный);
Ионизация . . . . . электрораспыление, положительное, по API, фрагментор 120 В.

А.3 Капиллярная газовая хроматография (КГХ/МСД) (количественный метод)

Капиллярная колонка . . . . . ZB-5-(Zebron)[1], длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм;
Система ввода . . . . . без деления;
Температура инжектора . . . . . 250 °С;
Газ-носитель . . . . . гелий,
Температурная программа . . . . . 50 °С (3 мин), от 50 °С до 280 °С (15 °С/мин), 280 °С (6 мин);
Вводимый объем . . . . . 1,0 мкл, деление 1:15;
Детектирование . . . . . МС.

А.4 Капиллярный электрофорез (КЭ/ФДМД) (количественный метод)

200 мкл раствора образца (см. 9.3) смешивают с 50 мкл HCl (c = 0,01 моль/л) и пропускают через мембранный фильтр (0,2 мкм). Этот раствор анализируют с помощью капиллярного зонального электрофореза.

Капилляр 1 . . . . . 56 см, без покрытия, внутренний диаметр 50 мкм, с увеличенной толщиной светопоглощающего слоя;
Капилляр 2 . . . . . 56 см, покрытый поливиниловым спиртом (ПВС), внутренний диаметр 50 мкм, с увеличенной толщиной светопоглощающего слоя;
Буферный раствор . . . . . фосфатный буферный раствор (c = 50 ммоль/л), уровень pH = 2,5;
Температура колонки . . . . . 25 °С;
Напряжение . . . . . 30 кВ;
Время ввода . . . . . 4 с;
Время продувки . . . . . 5 с;
Детектирование . . . . . ФДМД 214 , 254 нм, спектрограф.

А.5 Тонкослойная хроматография (ТСХ) (количественный метод); ВЭТСХ или ТСХ только для полуколичественного подтверждения

А.5.1

Пластины (ВЭТСХ): силикагель 60 с флуоресцентным индикатором F254, (20 × 10) см.

Применяемый объем: (2—5) мкл, наносится в виде капли.

Подвижный растворитель 1: хлороформ/уксусная кислота (90 + 10) частей на объем.

А.5.2

Пластины (ТСХ): силикагель 60 с флуоресцентным индикатором F254, (20 × 20) см.

Применяемый объем: 10,0 мкл, наносится в виде линии.

Подвижный растворитель 2: хлороформ/этилацетат/уксусная кислота (60 + 30 + 10) частей на объем.

Подвижный растворитель 3: хлороформ /метанол (95 + 5) частей на объем.

Подвижные растворители 2 и 3: один за другим без просушивания пластин.

А.5.3

Детектирование: 1) ультрафиолетовая (УФ) лампа;
2) после последовательной обработки реактивами 1 и 2, время реакции приблизительно 5 мин.

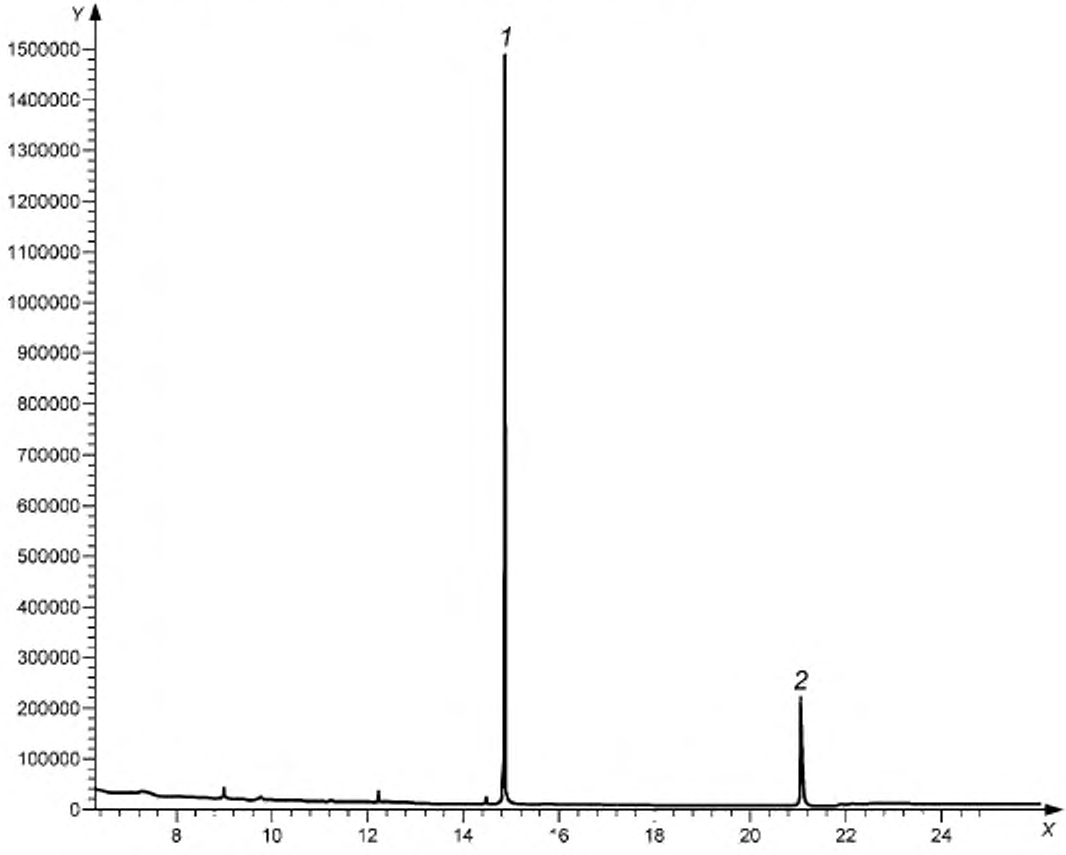
[1] ZB-5-(Zebron) является примером подходящей продукции, имеющейся в продаже. Эта информация приведена исключительно для удобства пользователей данного документа и не указывает на предпочтение данного продукта со стороны ИСО.

Реактив 1: 0,1 % $NaNO_2$ в HCl (*c* = 1 моль/л).

Реактив 2: 0,2 % α-нафтол в KOH (*c* = 1 моль/л).

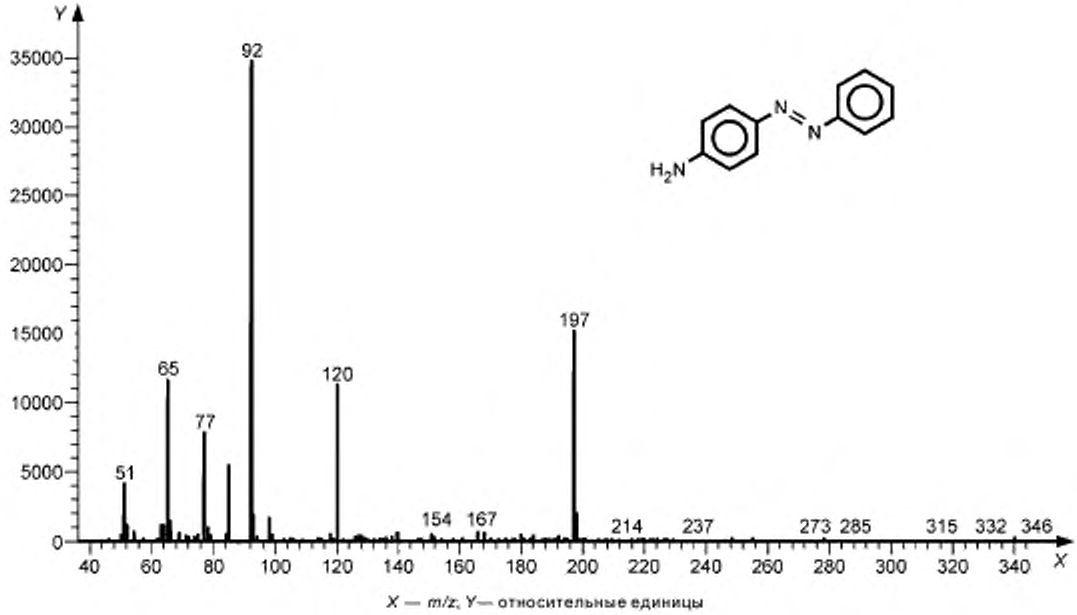
А.6 Примеры хроматограмм и спектров

Примеры хроматограмм и спектров показаны на рисунках А.1—А.4.



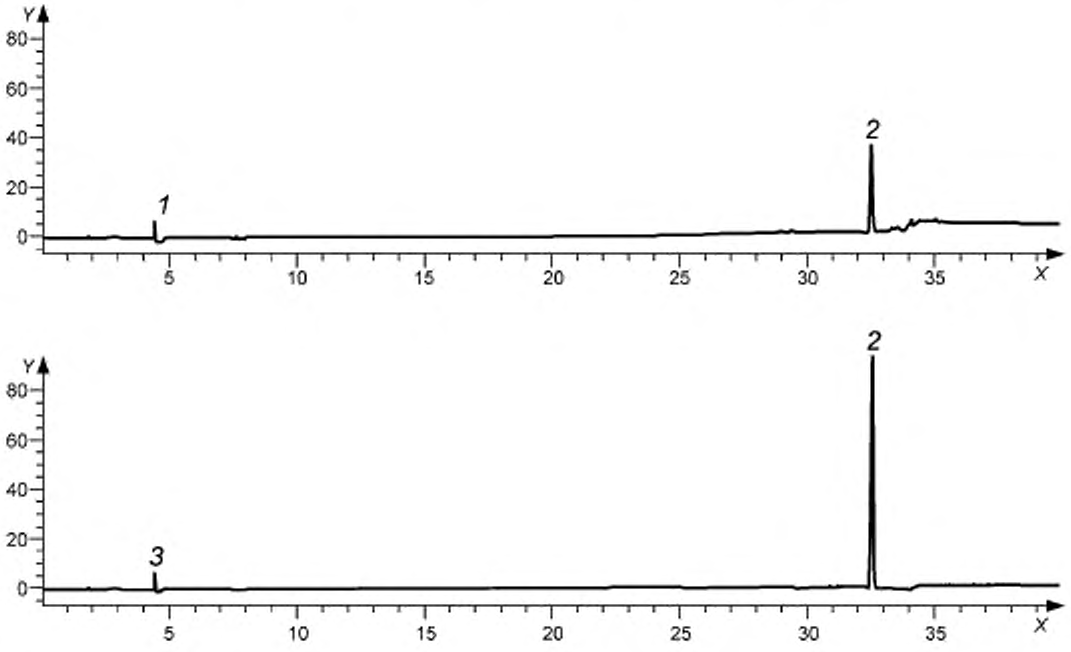
X — время; *Y*— относительные единицы; *1* — внутренний стандарт; *2* — 4-аминоазобензол

Рисунок А.1 — Хроматограмма общего ионного тока, 4-аминоазобензол, КГХ/МСД



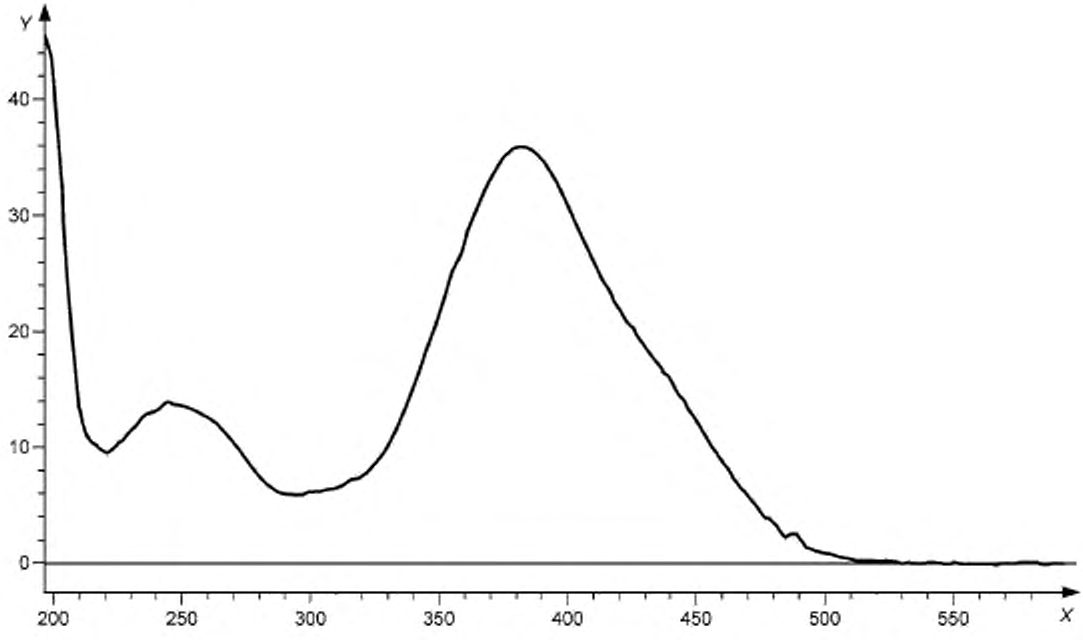
X — *m/z*; *Y*— относительные единицы

Рисунок А.2 — КГХ/МСД 70 эВ-спектр и структура 4-аминоазобензола



X — мин; *Y* — мЕОП (0,001 единицы оптической плотности); *1* — ФДМД А, сигнал = 240; *2* — 4-аминоазобензол; *3* — ФДМД В, сигнал = 380

Рисунок А.3 — Хроматограмма 4-аминоазобензола, ВЭЖХ/ФДМД; детектирование при 240 и 380 нм



X — нм; *Y* — мЕОП (0,001 единицы оптической плотности)

Рисунок А.4 — ВЭЖХ/ФДМД-спектр 4-аминоазобензола

Приложение В
(справочное)

Надежность метода

Таблица В.1 касается межлабораторных испытаний, выполненных для определения содержания 4-аминоазобензола в коже

Таблица В.1 — Результаты межлабораторных испытаний. Определение концентрации образовавшегося 4-аминоазобензола в коже [1]

Параметр	Методика анализа	
	КГХ/МСД	ВЭЖХ
Число лабораторий-участниц	10	11
Число выбросов	2	2
Число лабораторий после исключения выбросов	8	9
Среднее значение x, мг/кг	81,9	91,2
Повторяемость r, мг/кг	21,4	27,1
Стандартное отклонение повторяемости s_r, мг/кг	7,6	9,7
Воспроизводимость R, мг/кг	32,5	35,9
Стандартное отклонение воспроизводимости s_R, мг/кг	11,6	12,5

Данный официальный метод был разработан рабочей группой «Анализ запрещенных азокрасителей» германской BVL и оценен в межлабораторном испытании, в котором приняли участие 11 лабораторий.

a) В отношении оценки повторяемости и воспроизводимости результатов межлабораторных испытаний (по круговой схеме) необходимо учесть следующее:

1) межлабораторные испытания продемонстрировали, что отношение красителя к восстановителю и «возраст» восстановителя могут оказывать решающее влияние на количественный результат. Следовательно, рекомендуется выполнять восстановительное расщепление в строгом соответствии с условиями, изложенными в 9.2 (время, температура и количество);

2) другим важным фактором является экстракция системы «жидкость — жидкость», например, разделение водной и органической фаз, чтобы предотвратить дальнейшую реакцию расщепления азогруппы 4-аминоазобензола. Следовательно, настоятельно рекомендуется точно соблюдать условия, изложенные в 9.3.

b) Пробу кожи для межлабораторных испытаний взяли от типового изделия, разрезали и смешали с неокрашенной кожей. Таким образом можно снизить гомогенность материала.

c) Применение других подходящих внутренних стандартов может привести к более высокой повторяемости метода КГХ/МСД. Это условие, однако, не рассматривалось в оценке межлабораторных испытаний.

Приложение С
(справочное)

Руководство по оценке. Интерпретация результатов анализа

Поскольку получение аминов в очень небольших количествах может привести к ложным положительным результатам, приложение XVII Регламента REACH 1907/2006 определяет предельное значение как 30 мг/кг материала пробы. Это значение применяется только в пробе материала, который является гомогенным по структуре и окрашиванию, а не к смешанной пробе гетерогенного состава.

Если обнаруженное количество 4-аминоазобензола превышает 30 мг/кг, можно предположить, что был использован определенный азокраситель. При концентрации ниже 30 мг/кг в настоящее время невозможно сделать авторитетное заявление об использовании определенных азокрасителей без получения дополнительной информации, такой, например, как тип и/или чистота использованных красителей или другого использованного сырья.

В этом контексте рекомендуется сообщать результаты анализа следующим образом:

В случае, когда концентрация образовавшегося 4-аминоазобензола не более 30 мг/кг:

«Согласно выполненному анализу азокрасителей, способных выделять 4-аминоазобензол в результате восстановительного расщепления их азогрупп(ы), в предложенном изделии обнаружено не было».

В случае, когда концентрация образовавшегося 4-аминоазобензола более 30 мг/кг:

«Согласно выполненному анализу предполагается, что предложенное изделие изготовлено или обработано с применением азокрасителей, запрещенных в соответствии с приложением XVII Регламента REACH 1907/2006».

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам Российской Федерации

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ИСО 2418:2002	—	*
ИСО 4044:2008	—	*
* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта. Перевод данного международного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.		

Библиография

[1] Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 64 LFGB B 82.02-9:2006-09/BVL B 82.02-9:2006-09 Berichtigung 2008-04 — Nachweis der Verwendung von Azofarbstoffen, die 4-Aminoazobenzol freisetzen können

[2] Регламент REACH: Regulation (EC) No. 1907/2006 of the European Parliament and of the Council concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), Annex XVII

УДК 675.046.12:006.354 ОКС 59.140.30

Ключевые слова: окрашенная кожа, азокраситель, 4-аминоазобензол, определение, принцип, процедура, оценка, протокол

Редактор *И.В. Гоголь*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Л.С. Лысенко*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 22.03.2016. Подписано в печать 25.03.2016. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 1,80. Тираж 34 экз. Зак. 867.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru

gost.e-ecolog.ru