ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 24362-3— 2016

МАТЕРИАЛЫ ТЕКСТИЛЬНЫЕ

Методы определения некоторых ароматических аминов, выделяемых из азокрасителей

Часть 3

Обнаружение использования некоторых азокрасителей, способных выделять 4-аминоазобензол

**(ISO 24362-3:2014,
Textiles — Methods for determination of certain aromatic amines
from azo colorants — Part 3: Detection of the use of certain azo colorants,
which may release 4-aminoazobenzene,
IDT)**

Издание официальное

**Москва
Стандартинформ
2016**

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 412 «Текстильная и легкая промышленность», открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт сертификации» (ОАО «ВНИИС») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии 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 15 июня 2016 № 637-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 24362-3:2014 «Текстиль. Методы определения некоторых ароматических аминов, выделяемых из азокрасителей. Часть 3. Обнаружение использования некоторых азокрасителей, способных выделять 4-аминоазобензол» (ISO 24362-3:2014 «Textiles — Methods for determination of certain aromatic amines from azo colorants — Part 3: Detection of the use of certain azo colorants, which may release 4-aminoazobenzene», IDT).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для увязки с наименованиями, принятыми в существующем комплексе национальных стандартов Российской Федерации.

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 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 2
4 Сущность метода 2
5 Меры предосторожности 2
6 Реактивы 2
7 Аппаратура 3
8 Порядок проведения испытаний 4
9 Оценка 6
10 Протокол испытаний 6
Приложение А (справочное) Хроматографические анализы 7
Приложение В (справочное) Расчет 11
Приложение С (справочное) Достоверность метода 12
Приложение D (справочное) Руководство по оценке. Интерпретация результатов анализа 13
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам Российской Федерации 14

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МАТЕРИАЛЫ ТЕКСТИЛЬНЫЕ

Методы определения некоторых ароматических аминов, выделяемых из азокрасителей

Часть 3

Обнаружение использования некоторых азокрасителей, способных выделять 4-аминоазобензол

Textiles. Methods for determination of certain aromatic amines from azo colorants. Part 3. Detection of the use of certain azo colorants, which may release 4-aminoazobenzene

Дата введения — 2017—07—01

1 Область применения

Азокрасители, способные образовывать 4-аминоазобензол, в условиях по ИСО 24362-1 генерируют амины анилин и 1,4 фенилендиамин. Наличие этих 4-аминоазобензольных красителей не может быть достоверно установлено без получения дополнительной информации (например, химической структуры использованного красителя) или без проведения специальной процедуры.

Настоящий стандарт является дополнением к ИСО 24362-1 и описывает специальную процедуру обнаружения использования в текстильных материалах некоторых азокрасителей, способных выделять 4-аминоазобензол, которые

- доступны для восстанавливающего агента без экстракции, что особенно касается текстильных изделий, изготовленных из целлюлозных и белковых волокон (например, хлопка, вискозы, шерсти, шелка);
- доступны при помощи экстрагирования волокон (например, полиэфир или искусственная кожа).

Для некоторых смесей волокон может возникнуть необходимость использования обеих частей ИСО 24362 (с экстракцией или без).

Данная процедура позволяет обнаружить 4-аминоазобензол (краситель анилиновый желтый 1), уже присутствующий в качестве свободного амина в продукции, не прошедшей восстановительное расщепление.

Данным способом невозможно определить количественное содержание использованных азокрасителей, способных выделять в процессе восстановительного расщепления азогруппы (азогрупп) один или несколько других ароматических аминов, кроме 4-аминоазобензола, приведенных в приложении XVII к Регламенту ЕС 1907/2006 Европейского парламента и Совета о регистрации, оценке, разрешении и ограничении (запрещении) применения химических веществ (REACH) (далее — Регламент ЕС).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты. Для датированных ссылок применяют только указанное издание. Для недатированных ссылок применяют самые последние издания, включая любые изменения и поправки.

ИСО 24362-1:2014 Текстиль. Методы определения некоторых ароматических аминов, выделяемых из азокрасителей. Часть 1. Обнаружение использования некоторых азокрасителей, выделяемых из волокон с применением экстракции или без (ISO 24362-1:2014, 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)

ИСО 3696 Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний (ISO 3696, Water for analytical laboratory use — Specification and test methods)

Издание официальное

3 Общие положения

Некоторые азокрасители способны выделять при восстановительном расщеплении азогрупп(ы) 4-аминоазобензол, который запрещен согласно приложению XVII Регламента ЕС (таблица 1).

Таблица 1 — 4-аминоазобензол, запрещенный согласно приложению XVII Регламента ЕС

№	CAS номер	Индексный номер	ЕС номер	Вещество
22	60–09–3	611–008–00–4	200–453–6	4-аминоазобензол

4 Сущность метода

После отбора окрашенного образца для испытаний из текстильного материала испытывают его с использованием экстракции красящего вещества для дисперсных красителей и/или методом непосредственного восстановления для других видов красителей (см. ИСО 24362-1).

Образец текстильного материала или остаток экстракта образца обрабатывают дитионитом натрия в щелочном растворе при 40 °С в закрытом сосуде. 4-аминоазобензол, выделяемый в этом процессе, переносят в фазу трет-бутилметилового эфира путем экстракции жидкость-жидкость. Аликвоту трет-бутилметилового эфира используют для анализа. Обнаружение и определение 4-аминоазобензола может быть проведено с использованием хроматографии (см. приложение А).

Если 4-аминоазобензол обнаруживают одним хроматографическим методом, должно быть проведено подтверждение с использованием одного или нескольких альтернативных методов.

5 Меры предосторожности

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — 4-аминоазобензол классифицируют как известный или предполагаемый канцероген, опасный для здоровья человека.

5.1 Работу с этими веществами и их утилизацию необходимо производить в строгом соответствии с национальным регламентом по здравоохранению и безопасности.

5.2 Пользователь несет ответственность за применение безопасных и надежных способов обращения с материалами при данном методе испытаний. Относительно конкретных подробностей, таких как паспорт безопасности материалов и других рекомендаций, необходимо консультироваться с изготовителями.

5.3 Рекомендуется следовать правилам надлежащей лабораторной практики. Необходимо пользоваться защитными очками в любом помещении лаборатории и одноразовым противопыльным респиратором при работе с порошкообразными красителями.

5.4 Пользователи должны соблюдать требования национальных и местных регламентов по безопасности.

6 Реактивы

При отсутствии особых указаний применяют химические вещества аналитической чистоты.

6.1 Водный раствор дитионита натрия, ρ = 200 мг/см^3 [1)], свежеприготовленный для использования сразу после хранения в закрытом сосуде в течение 1 ч.

6.2 Водный раствор гидроокиси натрия, ω = 2 % [2)].

6.3 *н*-Пентан.

6.4 Метанол.

6.5 Хлорбензол.

6.6 Трет-бутилметиловый эфир.

6.7 Хлорид натрия.

6.8 4-аминоазобензол со стандартом наивысшей доступной степени чистоты.

[1)] ρ – массовая концентрация.

[2)] ω – массовая доля (% по массе).

6.9 Внутренние стандарты в растворе (IS) для газовой хроматографии, например:
IS1: бензидин-d8 (CAS № 92890-63-6);
IS2: нафталин-d8 (CAS № 1146-65-2);
IS3: 2,4,5-трихлоранилин (CAS № 636-30-6);
IS4: антрацен-d10 (CAS № 1719-06-8).

6.10 Стандартные растворы

6.10.1 Раствор внутреннего стандарта, приготовленный на основе IS (6.9) в трет-бутилметиловом эфире, ρ =10,0 мкг/см^3

6.10.2 Калибровочный раствор 4-аминоазобензола для проверки экспериментальной процедуры и подготовки калибровочных растворов 4-аминоазобензол в метаноле, ρ = 500 мкг/см^3.

6.11 Вода третьего класса чистоты по ИСО 3696.

7 Аппаратура

7.1 Реакционный сосуд (объемом от 20 до 50 см^3) из термостойкого стекла с притертой пробкой.

7.2 Аппаратура для экстракции в соответствии с рисунком 1, содержащая:

- змеевик охладителя NS 29/32;
- крюк, изготовленный из инертного материала, для установки образца в месте, где на него будет стекать сконденсированный растворитель;
- круглодонная колба NS 29/32 объемом 100 см^3;
- источник нагрева.

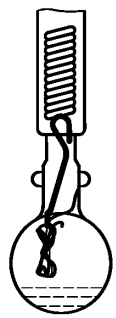


Рисунок 1 — Аппаратура

Примечание — Можно использовать аналогичную аппаратуру, если будут получены такие же результаты.

7.3 Нагреватель, поддерживающий температуру (40 $\pm$ 2) °С.

7.4 Центрифуга, обеспечивающая вращение со скоростью более 3000 мин$^{-1}$.

7.5 Ротационный вакуумный испаритель.

7.6 Пипетки необходимых размеров или регулируемые пипетки.

7.7 Ультразвуковая ванна, обеспечивающая ультразвуковую мощность 160 Вт, максимальную синусоидальную мощность (RMS), с регулируемым нагревом.

7.8 Горизонтальный встряхиватель, позволяющий встряхивать с частотой 5 с$^{-1}$ и амплитудой от 2 до 5 см.

7.9 Инструментальное оборудование

7.9.1 Оборудование для газовой хроматографии [ГХ (GC)] с масс-селективным детектором [МС (MS)].

7.9.2 Оборудование для высокоэффективной жидкостной хроматографии [ВЭЖХ (HPLC)] с градиентным элюированием и фотометрическим детектором с диодной матрицей [ДМД (DAD)] или МС.

7.9.3 Оборудование для тонкослойной хроматографии [ТСХ (TLC)] или высокоэффективной тонко-слойной хроматографии [ВЭТСХ (HPTLC)], включая соответствующее детектирование.

7.9.4 Оборудование для капиллярного электрофореза [КЭ (CE)] с ДМД.

Примечание — Описание оборудования приведено в приложении А.

8 Порядок проведения испытаний

8.1 Общие положения

Настоящий стандарт применяют к образцу для испытаний, который при использовании метода по ИСО 24362-1 дал положительный результат для анилина и 1.4-фенилендиамина или только для анилина. Выбирают 8.3 или 8.4 в зависимости от состава пробы.

8.2 Подготовка образцов для испытаний

В случае тканей с многоцветным рисунком различные цвета следует рассматривать по возможности отдельно. Для изделий, состоящих из разных текстильных материалов, образцы составляющих (по составу волокон и/или цвету) анализируют отдельно.

Образцы для испытаний приготавливают путем нарезания для получения общей массы 1 г. Образцы, предназначенные для экстрагирования красителя (8.3), нарезают полосками, если используют аппаратуру по 7.2, или разрезают на мелкие кусочки при использовании другой аппаратуры. Разрезают на мелкие кусочки также образцы, которые будут подвергнуты только восстановительному расщеплению (8.5).

8.3 Экстракция красящего вещества для дисперсных красителей

8.3.1 Экстракция дисперсных красителей хлорбензолом

Образец текстильного материала, окрашенный дисперсными красителями (см. приложение D ИСО 24362-1), выдерживают в экстракторе по 7.2 в течение 30 мин над 25 $см^3$ кипящего хлорбензола. Дают возможность охладиться хлорбензоловому экстракту до комнатной температуры перед его удалением из экстрактора.

Концентрируют хлорбензоловый экстракт в ротационном вакуумном испарителе при температуре от 45 °С до 60 °С до получения небольшого остатка. Этот остаток количественно переносят в реакционный сосуд с 7 $см^3$ метанола (6.4), используя ультразвуковую баню для диспергирования красящих веществ.

Примечание 1 — Рекомендуется осуществлять перенос несколькими этапами, например добавлять 4 $см^3$ метанола и разжижать остаток в стеклянной колбе, используя ультразвуковую ванну, затем количественно переносить суспензию в реакционный сосуд с помощью пипетки, а потом промыть три раза 1 $см^3$ метанола и перенести раствор количественно.

Примечание 2 — Для непосредственного определения 4-аминоазобензола при выделении дисперсных красителей (например, дисперсного желтого 23) аликвота этого метанольного раствора может быть сразу проанализирована с помощью ЖХ/ДМД/МС.

8.3.2 Текстильные материалы, окрашенные только дисперсными красителями

Удаляют образец текстильного материала из экстрактора (7.2) и отбрасывают, если он изготовлен полностью из волокон, окрашенных дисперсными красителями, и/или полностью обесцвечивается после экстракции.

8.3.3 Текстильные материалы, окрашенные дисперсными и/или другими красителями

Удаляют из экстрактора (7.2) экстрагированный образец текстильного материала, если он содержит волокна, относящиеся к случаям А и/или В (см. 8.4, ИСО 24362-1). Удаляют растворитель промыванием образца подходящим растворителем, например н-пентаном (6.3) или трет-бутилметиловым эфиром (6.6), и дают ему просохнуть. При необходимости разрезают образец на мелкие кусочки для восстановительного расщепления. Добавляют экстрагированный испытуемый образец в реакционный сосуд с метанольным раствором дисперсных красителей (в общем 7 $см^3$) для совместного восстановления.

8.4 Текстильные материалы, окрашенные красителями, отличными от дисперсных

Если испытуемый образец содержит волокна, относящиеся только к случаям А и/или В (см. ИСО 24362-1, п. 8.4,), образец для испытаний помещают непосредственно в реакционный сосуд.

8.5 Восстановительное расщепление

В реакционный сосуд добавляют 9 $см^3$ раствора (6.2) гидроокиси натрия (8.3.1, 8.3.3 или 8.4). Плотно закупоривают реакционный сосуд и энергично встряхивают.

Затем в реакционный сосуд добавляют 1,0 $см^3$ водного раствора дитионита натрия (6.1) для проведения восстановительного расщепления. Смесь энергично взбалтывают, затем выдерживают без встряхивания в течение 30 мин при температуре (40 ± 2) °С, после чего охлаждают до комнатной температуры (от 20 °С до 25 °С) в течение 1 мин.

8.6 Отделение и концентрирование 4-аминоазобензола

К реакционному раствору добавляют соответственно 5 $см^3$ трет-бутилметилового эфира (6.6) или 5 $см^3$ раствора внутреннего стандарта (6.10.1). Затем добавляют 7 г хлорида натрия (6.7) и эту смесь непрерывно встряхивают в горизонтальной плоскости в течение 45 мин с частотой встряхивания $f = 5\ с^{-1}$.

Примечание 1 — Время задержки между охлаждением и встряхиванием не должно превышать 5 мин. Для завершения фазы отделения после встряхивания рекомендуется центрифугировать смесь.

Для последующего анализа аликвоту фазы трет-бутилметилового эфира переносят в подходящую пробирку, которую сразу же закупоривают. Обнаружение и определение 4-аминоазобензола может быть проведено с помощью хроматографических методов по 7.9.

Примечание 2 — Для последующего анализа возможно потребуется заменить растворитель или концентрировать экстракт из 8.5 и перенести в другой подходящий растворитель (например, метанол). Удаление растворителя (концентрация в ротационном вакуумном испарителе, испарение досуха) может привести к значительным потерям 4-аминоазобензола, если это проводить в неконтролируемых условиях.

Рекомендуется концентрировать трет-бутилметилэфирный экстракт до приблизительно 1 $см^3$ (не досуха!) в ротационном вакуумном испарителе при слабом разрежении и температуре не более 50 °С. Затем очень осторожно, без вакуума, удаляют остаток растворителя, используя слабый поток инертного газа.

При возможности избегают замены растворителя, поскольку в процессе этой аналитической процедуры могут произойти серьезные потери определяемого вещества из-за воздействия матрицы.

Примечание 3 — В зависимости от матрицы 4-аминоазобензол может проявлять очень плохую устойчивость. При возникновении задержки в процессе анализа могут происходить значительные потери определяемого вещества.

Если полный анализ невозможно провести в течение 24 ч, образец для испытаний следует хранить при температуре ниже –18 °С.

8.7 Калибровочный раствор

8.7.1 Калибровочный раствор при подготовке пробы без использования экстракции

К 100 $мм^3$ калибровочного раствора 4-аминоазобензола (6.10.2) добавляют 5 $см^3$ трет-бутилметилового эфира (6.6) или 5 $см^3$ раствора внутреннего стандарта (6.10.1) соответственно. Эту смесь используют для калибровки, поскольку извлечение 4-аминоазобензола через разделение фазы в соответствие с этой процедурой составляет от 95 % до 100 %.

8.7.2 Калибровочный раствор при подготовке пробы с использованием экстракции

К 100 $мм^3$ калибровочного раствора 4-аминоазобензола (6.10.2) добавляют 6,9 $см^3$ метанола (6.4), 9 $см^3$ раствора гидроокиси натрия (6.2), 1 $см^3$ воды, 7 г хлорида натрия (6.7) и 5 $см^3$ трет-бутилметилового эфира (6.6) или 5 $см^3$ раствора внутреннего стандарта (6.10.1) соответственно.

Эту смесь непрерывно встряхивают в горизонтальной плоскости в течение 45 мин с частотой встряхивания $f = 5\ с^{-1}$. Для последующего анализа берут аликвоту трет-бутилметилэфирной фазы. Пробирку для анализа необходимо сразу же закупорить.

8.8 Проверка аналитической системы

8.8.1 Подготовка пробы без использования экстракции

Для проверки процедуры 100 $мм^3$ калибровочного раствора 4-аминоазобензола (6.10.2) обрабатывают по 8.5.

Степень извлечения 4-аминоазобензола должна быть минимум 60 %.

8.8.2 Подготовка пробы с использованием экстракции

Для проверки процедуры к 100 $мм^3$ калибровочного раствора 4-аминоазобензола (6.10.2) добавляют 6,9 $см^3$ метанола. Эту смесь обрабатывают по 8.5.

Степень извлечения 4-аминоазобензола должна быть минимум 60 %.

8.9 Хроматографические анализы

Обнаружение 4-аминоазобензола может быть проведено с помощью хроматографических методов, перечисленных в 7.9. Для подтверждения могут быть использованы другие методы. Если этот амин обнаружен одним хроматографическим методом, то подтверждение этого факта должно быть сделано с использованием одного или нескольких альтернативных методов. Результат считают положительным, если оба метода дают положительный результат.

9 Оценка

9.1 Расчет

Количество 4-аминоазобензола обычно рассчитывают с помощью компьютерной программы. Этот расчет может быть проведен также вручную, как изложено в приложении В.

9.2 Достоверность метода

Вопрос достоверности метода рассмотрен в приложении С.

10 Протокол испытаний

Протокол испытания должен содержать следующую информацию:

a) ссылку на настоящий стандарт;
b) вид, характеристику и обозначение образца (составной образец, если применяют);
c) дату поступления материала и дату проведения анализа;
d) процедуру отбора проб;
e) метод детектирования и метод количественного определения;
f) результаты, представляемые как уровень и предел обнаружения 4-аминоазобензола, мг/кг.

Примечание — Следует соблюдать осторожность при интерпретации концентрации менее 30 мг/кг 4-аминоазобензола (см. приложение D).

Приложение А
(справочное)

Хроматографические анализы

А.1 Высокоэффективная жидкостная хроматография [ВЭЖХ (HPLC)]

Поскольку инструментальное оснащение (7.9) лабораторий может быть разным, для хроматографических анализов невозможно представить общие инструкции. Успешно испытаны и использованы следующие параметры.

А.2 Тонкослойная хроматография [ТСХ (TLC)]

А.2.1

Пластины (ВЭТСХ [HPTLC])	силикагель 60 с флуоресцентным индикатором F254, 20×10 см.
Применяемый объем	от 2 до 5 мм^3, наносится в виде капли.
Подвижный растворитель 1	хлороформ/уксусная кислота (90 + 10) частей на объем.
Проведение	насыщенная камера.
Детектирование	1. Пластины ТСХ (TLC) с флуоресцентным индикатором F254. 2. Ультрафиолетовая лампа и/или после последовательной обработки реактивом 1 и реактивом 2. Время реакции приблизительно 5 мин.
Реактив 1	для NOx-образования в пустую камеру помещают стакан с приблизительно 1 см^3 серной кислоты и добавляют небольшое количество твердого нитрита натрия. Закрывают камеру крышкой и проводят реакцию. В камеру помещают сухую пластину. Через 5 мин ее вынимают и сушат в потоке холодного воздуха.
Реактив 2	затем обрызгивают пластину 0,2 %-ным раствором α-нафтола, приготовленного в растворе KOH в метаноле (с =1 моль/дм^3).

А.2.2

Пластины (ТСХ [TLC])	силикагель 60, 20×20 см^2 с флуоресцентным индикатором F254.
Применяемый объем	10,0 мм^3, 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.
Подвижный растворитель 4	н-бутилацетат/толуол (30 + 70) частей на объем.
Проведение	насыщенная камера.
Подвижные растворители 2 и 3	один за другим без просушивания пластин.
Детектирование	1. Пластины ТСХ (TLC) с флуоресцентным индикатором F254. 2. Ультрафиолетовая лампа и/или после последовательной обработки реактивом 1 и реактивом 2. Время реакции приблизительно 5 мин.

А.2.3

Пластины (ТСХ [TLC])	силикагель 60, 20×20 см^2.
Применяемый объем	10,0 мм^3, 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.
Проведение	насыщенная камера.
Детектирование	последовательная обработка реактивами 1 и 2 (А.2.1), время реакции приблизительно 5 мин.

А.3 Высокоэффективная жидкостная хроматография [ВЭЖХ (HPLC)]

А.3.1 Высокоэффективная жидкостная хроматография/фотометрический детектор с диодной матрицей [ВЭЖХ/ДМД (HPLC/DAD]

Элюент 1	метанол.
Элюент 2	растворяют 0,68 г дигидрофосфата калия в 1000 см^3 воды, затем добавляют 150 см^3 метанола.
Неподвижная фаза	Zorbax Eclipse XDB C18 ® (3,5 мкм); 150×4,6 мм.
Скорость потока	от 0,6 до 2,0 см^3/мин (градиент потока, см. ниже).
Температура колонки	32 °С.
Вводимый объем	5 мм^3.
Детектирование	фотометрический детектор с диодной матрицей [ДМД (DAD)].
Количественное определение	при 240, 280, 305 и 380 нм.

Градиент	Время, мин	Элюент 1,%	Поток, см^3
	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

А.3.2 Высокоэффективная жидкостная хроматография/масс-селективный детектор [ВЭЖХ/МС (HPLC/MS)]

Элюент 1 ..... ацетонитрил.

Элюент 2 ..... 5 ммоль ацетата аммония в 1 000 см^3 воды, уровень pH = 3,0.

Неподвижная фаза ..... Zorbax Eclipse XDB C18 ® (3,5 мкм), 2,1 ×50 мм.

Скорость потока ..... 300 мм^3/мин.

Градиент ..... начало 10 % элюента 1, увеличение до 20 % элюента 1 в течение 1,5 мин, линейное увеличение до 90 % элюента 1 в течение 6 мин.

Температура колонки ..... 40 °С.

Вводимый объем ..... 2,0 мм^3.

Детектирование ..... квадрупольный детектор и/или детектор с ионной ловушкой в режиме сканирования и/или масс-спектрометрическое детектирование дочерних ионов.

Газ-спрей ..... азот (в сосудах/генераторный).

Ионизация ..... электрораспыление, положительное, по API, фрагментор 120 В.

А.4 Капиллярная газовая хроматография/масс-селективный детектор [ГХ/МС (GC/MS)]

Капиллярная колонка ..... DB-35-MS (J и W) ®, длина 35 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм.

Система ввода ..... с делением или без.

Температура инжектора ..... 260 °С.

Газ-носитель ..... гелий.

Температурная программа ..... 100 °С (2 мин), от 100 °С до 310 °С (15 °С/мин), 310 °С (2 мин).

Вводимый объем ..... 1,0 мм^3, деление 1:15.

Детектирование ..... МС (MS).

А.5 Капиллярный электрофорез [КЭ(CE)]

200 мм^3 раствора образца (8.4) смешивают с 50 мм^3 HCl (c = 0,01 моль/дм^3) и пропускают через мембранный фильтр (0,2 мкм). Этот раствор анализируют с помощью капиллярно-зонального электрофореза.

Капилляр 1 ..... 56 см, без покрытия, внутренний диаметр 50 мкм, с увеличенной толщиной светопоглощающего слоя (agilent ®).

Капилляр 2 ..... 56 см, покрытый поливиниловым спиртом [ПВС (PVA)], внутренний диаметр 50 мкм, с увеличенной толщиной светопоглощающего слоя (agilent ®).

Буферный раствор ..... фосфатный буферный раствор (c = 50 ммоль/дм^3), уровень pH = 2,5.

Температура колонки ..... 25 °С.

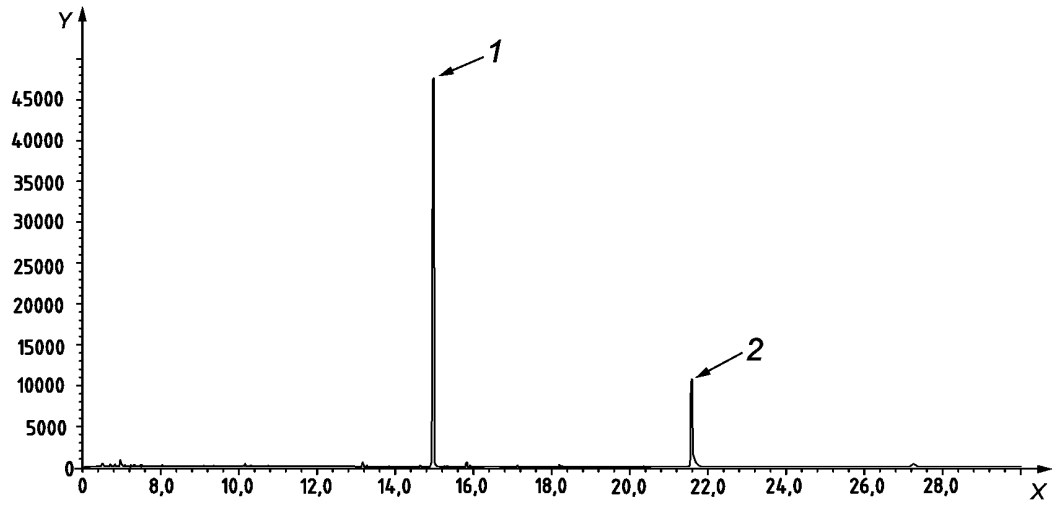
Напряжение ..... 30 кВ.

Время ввода ..... 4 с.

Время продувки ..... 5 с.

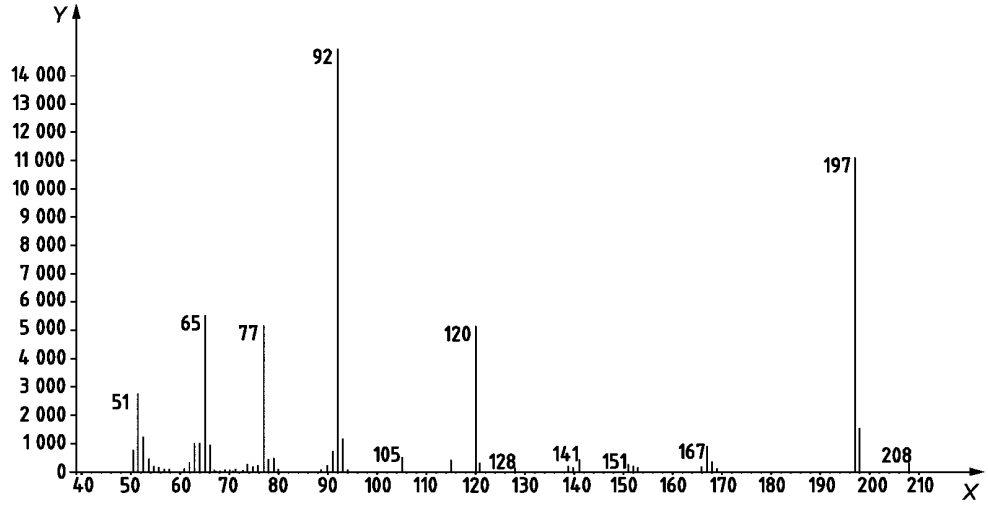
Детектирование ..... ДМД (DAD) 214, 254 нм, спектрограф.

Количественное определение ..... при 240 и 380 нм.



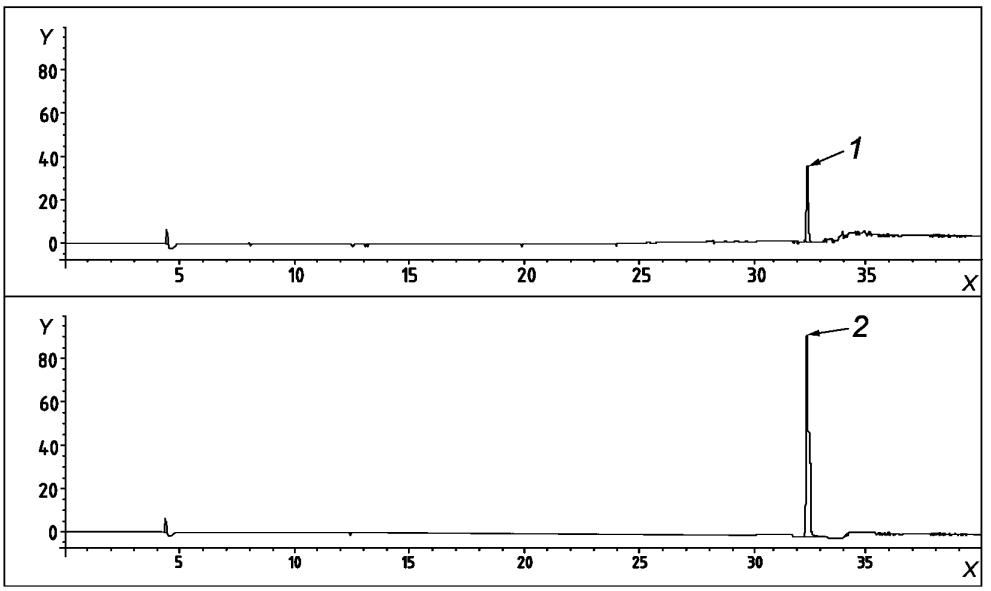
X — время, мин; *Y* — относительное содержание;
1 — внутренний стандарт; *2* — 4-аминоазобензол

Рисунок А.1 — Хроматограмма полного ионного тока 4-аминоазобензола, полученная на хроматомасс-спектрометре [ГХ/МС (GC/MS)]



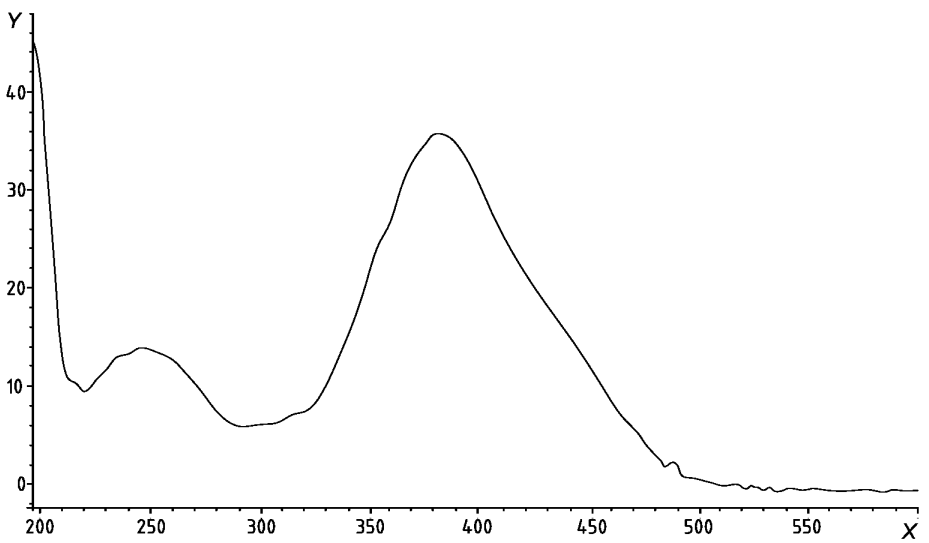
X — m/z (отношение массы к заряду иона); *Y* — относительное содержание

Рисунок А.2 — Спектр ГХ/МС (70 электрон-вольт) 4-аминоазобензола



X — время, мин; *Y* — поглощение в а.е.м. (mAU)
1 — 240 нм; *2* — 380 нм

Рисунок А.3 — Хроматограмма 4-аминоазобензола, полученная с помощью [ВЭЖХ/ДМД (HPLC/DAD)]



X — длина волны, нм; *Y* — поглощение, а.е.м. (mAU)

Рисунок А.4 — Спектр ВЭЖХ/ДМД (HPLC/DAD) 4-аминоазобензола

Приложение В
(справочное)

Расчет

В.1 Общие положения

Концентрации 4-аминоазобензола рассчитывают из площадей пиков. Концентрации 4-аминоазобензола рассчитывают как массовую долю в образце w, мг/кг, в соответствии с одной из следующих формул:

В.2 Калибровка с использованием внутреннего стандарта

$$w = \rho_c \cdot \frac{A_s \cdot A_{isc}}{A_c \cdot A_{iss}} \cdot \frac{V}{m_E}; \quad (1)$$

где w — массовая доля 4-аминоазобензола в образце, мг/кг;

ρ_c — концентрация 4-аминоазобензола в калибровочном растворе в мкг/см^3;

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

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

A_{iss} — площадь пика внутреннего стандарта в растворе образца, в единицах площади;

A_{isc} — площадь пика внутреннего стандарта в калибровочном растворе, в единицах площади;

V — окончательный объем образца, подготовленного по 8.3, см^3;

m_E — масса испытуемого образца, г.

В.3 Калибровка без использования внутреннего стандарта

$$w = \rho_c \cdot \frac{A_s}{A_c} \cdot \frac{V}{m_E}. \quad (2)$$

Приложение С
(справочное)

Достоверность метода

Следующие данные были получены при круговом испытании тканей из шелка и полиэфира (таблица С.1) соответственно[1)].

Таблица С.1 — Результаты кругового испытания. Определение заданных концентраций 4-аминоазобензола

Параметры	Шелк		Полиэфир	
	ГХ/МС	ВЭЖХ	ГХ/МС	ВЭЖХ
Число участвующих лабораторий	10	11	10	9
Число выбросов	0	3	0	1
Число лабораторий после исключения выбросов	10	8	10	8
Среднее значение *x*, мг/кг	77,3	80,7	71,1	52,7
Повторяемость *r,* мг/кг	22,6	11,2	32,6	10,0
Стандартное отклонение повторяемости s_r, мг/кг	8,1	4,0	11,6	3,6
Воспроизводимость *R,* мг/кг	54,7	52,3	54,3	48,2
Стандартное отклонение воспроизводимости s_R, мг/кг	19, 6	18,7	19,4	17,2

Данный метод был разработан рабочей группой §64 LFGB «Анализ запрещенных азокрасителей» Германского федерального офиса защиты потребителей и безопасности пищевых продуктов (BVL) и опробован в круговом испытании с 11 участниками.

1. Относительно оценки повторяемости и воспроизводимости результатов кругового испытания следует отметить следующее:

a) круговое испытание показало, что отношение красителя к восстанавливающему агенту и срок хранения восстанавливающего агента могут оказывать решающее влияние на количественный результат. Поэтому чрезвычайно важно проводить восстановительное расщепление в строгом соответствии с условиями, изложенными в 8.5 (время, температура и другие данные);

b) еще одним важным фактором является экстракция жидкость-жидкость, например разделение водной и органической фаз для предотвращения дальнейшей реакции азосвязи 4-аминоазобензола. Поэтому очень важно строго выдерживать условия, установленные в 8.6;

c) применение других подходящих внутренних стандартов может привести к большей достоверности процедуры ГХ/МС. При оценке кругового испытания данный вопрос не рассматривался.

2. Использованные шелковый и полиэфирный образцы были специально изготовлены для кругового испытания. Для этой цели окрашивание проводилось только одним 4-аминоазобензоловым красителем без использования какого-либо другого (разрешенного) азокрасителя, т.е. без дополнительных веществ, взаимодействующих с восстанавливающим агентом. Данный способ окрашивания исключает возникновение дополнительных влияющих факторов. Отдельные испытания показывают, что добавление других (разрешенных) азокрасителей не приводят к потерям 4-аминоазобензола.

[1)] Официальный сборник методов испытаний в соответствии с §64 LFGB, BVL B 82.02-9, Сентябрь 2006: «Определение использования азокрасителей, которые могут выделять 4-аминоазобензол».

Приложение D
(справочное)

Руководство по оценке. Интерпретация результатов анализа

D.1 Ситуация в Европе

Поскольку выделение аминов в очень небольших количествах может привести к ложным положительным результатам, приложение XVII Регламента ЕС определяет предельное значение 30 мг/кг материала пробы. Это значение применяют только к пробе однородного по происхождению и окрашиванию материала, но не к пробе смешанного состава.

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

В этом контексте рекомендуется сообщать результаты анализа следующим образом:

a) в случае концентрации найденного 4-аминоазобензола не более 30 мг/кг

Согласно результатам выполненного анализа азокрасители, которые могут выделять 4-аминоазобензол при восстановительном расщеплении азогрупп, в представленном изделии не обнаружены.

b) в случае концентрации найденного 4-аминоазобензола более 30 мг/кг

Согласно результатам выполненного анализа представленное изделие было изготовлено или обработано с применением азокрасителя(ей), запрещенного согласно приложения XVII Регламента ЕС .

D.2 Ситуация в Корее

В соответствии с Законом о менеджменте качества и контроле безопасности промышленной продукции содержание 24 ароматических аминов в текстильной продукции, в том числе предназначенной для детей, не должно превышать 30 мг/кг от материала пробы. Метод определения этих 24 ароматических аминов изложен в стандартах КС К 0147:2008 «Метод испытаний для определения концентрации ариламинов в красителях и окрашенных продуктах» и КС К 0734:2012 «Метод испытаний для определения содержания ариламинов в текстильных материалах из полиэфира».

Анилин или 1,4-фенилендиамин могут быть обнаружены с помощью этого метода испытаний в условиях восстановительного расщепления. В этом случае наличие красителей, выделяющих 4-аминоазобензол, устанавливают в соответствии с КС К 0734:2012, эквивалентным ЕН 14362-3.

D.3 Ситуация в Японии

Япония разрабатывает закон по ограничению использования красителей или других материалов, которые выделяют 4-аминоазобензол.

Японский промышленный стандарт (JIS), относящийся к методам испытаний для определения этого ароматического амина, также разрабатывается в настоящее время в соответствии с ИСО 24362-3.

Предельное значение в законе и стандарте предполагается менее 30 мг/кг.

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 24362-1:2014	IDT	ГОСТ Р ИСО 24362-1—2016 «Материалы текстильные. Методы определения некоторых ароматических аминов, выделяемых из азокрасителей. Часть 1. Обнаружение использования некоторых азокрасителей, выделяемых из волокон при экстракции или без экстракции»
ИСО 3696	MOD	ГОСТ Р 52501—2005 «Вода для лабораторного анализа. Технические условия»

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:

- IDT — идентичный стандарт;
- MOD — модифицированный стандарт.

УДК 677.014.252:006.354 ОКС 59.080.01

Ключевые слова: текстильные материалы, азокраситель, ароматические амины, 4-аминоазобензол, экстракция, хроматография, определение, принцип, процедура, оценка, протокол

Редактор *И.В. Гоголь*
Технический редактор *В.Ю. Фотиева*
Корректор *Ю.М. Прокофьева*
Компьютерная верстка *Е.Е. Кругова*

Сдано в набор 07.07.2016. Подписано в печать 04.08.2016. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 1,86. Тираж 28 экз. Зак. 1858.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru