ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

(ISO 24362-1:2014,
Textiles — Methods for determination of certain aromatic amines from azo colorants — Part 1: Detection of the use of certain azo colorants accessible with and without extracting the fibres,
IDT)

Издание официальное

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 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 6 июня 2016 г. № 526-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 24362-1:2014 «Текстиль. Методы определения некоторых ароматических аминов, выделяемых из азокрасителей. Часть 1. Обнаружение использования некоторых азокрасителей, выделяемых из волокон при экстракции или без экстракции» (ISO 24362-1:2014 «Textiles — Methods for determination of certain aromatic amines from azo colorants — Part 1: Detection of the use of certain azo colorants accessible with and without extracting the fibres», 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 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 Сущность метода 2
5 Меры предосторожности 3
6 Реактивы 3
7 Аппаратура 4
8 Отбор проб и подготовка образцов для испытаний 5
9 Порядок проведения испытаний 7
10 Оценка 9
11 Протокол испытаний 9
Приложение А (справочное) Хроматографические исследования 10
Приложение В (справочное) Достоверность метода 13
Приложение С (справочное) Руководство по оценке. Интерпретация результатов анализа 14
Приложение D (справочное) Пояснительная таблица по красителям, используемым в различных текстильных материалах 15
Приложение Е (справочное) Процедура экстракции жидкость—жидкость без кизельгура 17
Приложение F (обязательное) Красители. Методы определения некоторых ароматических аминов 19
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам Российской Федерации 20

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МАТЕРИАЛЫ ТЕКСТИЛЬНЫЕ

Методы определения некоторых ароматических аминов, выделяемых из азокрасителей

Часть 1

Обнаружение использования некоторых азокрасителей, выделяемых из волокон при экстракции или без экстракции

Textiles. Methods for determination of certain aromatic amines from azo colorants.
Part 1. Detection of the use of certain azo colorants accessible with and without extracting the fibres

Дата введения — 2017—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт описывает процедуру обнаружения использования некоторых азокрасителей, запрещенных к применению при изготовлении или обработке определенных текстильных материалов и доступных восстановлению в процессе экстракции или без нее.

Азокрасители, доступные восстановлению без экстракции, используют для окрашивания:

- целлюлозных волокон (например, хлопок, вискоза);
- белковых волокон (например, шерсть, шелк);
- синтетических волокон (например, полиамидных, акриловых).

Азокрасители, доступные восстановлению в процессе экстракции, используют для окрашивания химических волокон дисперсными красителями. Дисперсными красителями могут быть окрашены следующие химические волокна: полиэфир, полиамид, ацетат, триацетат, акрил, модакрил, арамид и поливинилхлорид.

Для некоторых материалов, изготовленных из целлюлозных и/или белковых волокон, смешанных с химическими, необходимо сначала экстрагировать краситель.

Данный метод применим для всех цветных текстильных материалов, например окрашенных, набивных и с покрытием.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использована нормативная ссылка на следующий стандарт. Для недатированных ссылок применяют самые последние издания, включая любые изменения и поправки.

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

3 Общие положения

Некоторые азокрасители могут выделять при восстановительном расщеплении азогрупп(ы) один и более следующие ароматические амины (см. таблицу 1).

Таблица 1 — Ароматические амины

№	CAS номер	ЕС индексный номер	ЕС номер	Вещества
1	92–67–1	612–072–00–6	202–177–1	бифенил-4-иламин 4-аминобифенил ксениламин

Издание официальное

Окончание таблицы 1

№	CAS номер	ЕС индексный номер	ЕС номер	Вещества
2	92–87–5	612–042–00–2	202–199–1	бензидин
3	95–69–2	612–196–00–0	202–441–6	4-хлоро-о-толуидин
4	91–59–8	612–022–00–3	202–080–4	2-нафтиламин
5[a]	97–56–3	611–006–00–3	202–591–2	о-аминоазотолуол 4-амино-2',3-диметилазобензол 4-о-толил-о-толуидин
6[a]	99–55–8	612–210–00–5	202–765–8	5-нитро-о-толуидин 2-амино-4-нитротолуол
7	106–47–8	612–137–00–9	203–401–0	4-хлороанилин
8	615–05–4	612–200–00–0	210 – 406–1	4-метокси-м-фенилендиамин 2,4-диаминоанизол
9	101–77–9	612–051–00–1	202–974 – 4	4,4'-метилендианилин 4,4'-диаминодифенилиетан
10	91–94 –1	612–068–00–4	202–109 – 0	3,3'-дихлоробензидин 3,3'-дихлоробифенил-4,4'-илендиамин
11	119–90–4	612–036–00-X	204–355–4	3,3'-диметоксибензидин о-дианизидин
12	119–93–7	612–041–00–7	204–358–0	3,3'-диметилбензидин 4,4'-би-о-толуидин
13	838–88–0	612–085–00–7	212–658–8	4,4'-метиленди-о-толуидин
14	120–71–8	612–209–00-X	204 – 419 –1	6-метокси-м-толуидин р-крезидин
15	101–14 – 4	612–078–00–9	202–918–9	4,4'-метилен-бис-(2-хлоро-анилин) 2,2'-дихлоро-4,4'-метилен-дианилин
16	101–80–4	612–199–00–7	202–977–0	4,4'-оксидианилин
17	139–65 –1	612–198– 00–1	205–370–9	4,4'-тиодианилин
18	95–53–4	612–091–00-X	202–429–0	о-толуидин 2-аминотолуол
19	95–80–7	612–099–00–3	202–453–1	4-метил-м-фенилендиамин 2,4-толуилендиамин 2,4-диаминотолуол
20	137–17–7	612–197–00–6	205–282–0	2,4,5-триметиланилин
21	90–04–0	612–035–00–4	201–963–1	о-анизидин 2-метоксианилин
22[b]	60–09–3	611–008–00–4	200–453–6	4-аминоазобензол

[a] Номера CAS 97–56–3 (№ 5) и 99–55–8 (№ 6) в дальнейшем переведены в номера CAS 95–53–4 (№ 18) и 95–80–7 (№ 19).

[b] Азокрасители, способные образовывать 4-аминоазобензол, генерируют в условиях данного метода анилин (номер CAS 62–53–3) и 1,4-фенилендиамин (номер CAS 106–50–3). Из-за ограниченных пределов обнаружения может быть найден только анилин. Наличие этих красителей необходимо испытывать по ИСО 24362-3.

4 Сущность метода

После отбора окрашенного образца для испытаний из текстильного материала испытывают его с использованием метода экстракции красителя для дисперсных красителей и/или методом непосредственного восстановления для других видов красителей.

Применение одного из двух или комбинированных методов основано на природе волокна (волокон) испытуемого образца (состоящего из однородного волокна или смеси волокон) и цветового решения (окрашивания или процесса набивки). Если образец не обесцвечивается в процессе применения одного или двух методов, применяют третий метод.

При использовании метода экстракции для дисперсных красителей краситель сначала экстрагируют из волокна в паровой фазе (см. рисунок 1), используя хлорбензол в обратном холодильнике. Экстракт концентрируют и переносят в реакционный сосуд с метанолом для последующего восстановления с дитионитом натрия в цитратном буферном водном растворе (уровень pH = 6) при 70 °С. Если образец обесцветился не полностью после экстракции хлорбензолом, его помещают в реакционный сосуд с метанольным раствором дисперсного красителя для совместного восстановления.

При использовании данного метода для других видов красителей испытуемый образец обрабатывают дитионитом натрия в цитратном буферном водном растворе (уровень pH = 6) при 70 °С в закрытом сосуде.

После восстановления любой выделенный в этом процессе амин переводят в фазу трет-бутилметилового эфира путем экстракции жидкость — жидкость, используя кизельгуровые колонки. Трет-бутилметилэфирный экстракт затем концентрируют и остаток затем переводят в подходящий растворитель для обнаружения и определения аминов, используя хроматографию (см. приложение А).

Метод проверки, использующий экстракцию жидкость — жидкость без кизельгуровых колонок, представлен в приложении Е.

Если какой-либо из аминов обнаруживают одним хроматографическим методом, должно быть проведено подтверждение с использованием одного или более альтернативных методов.

5 Меры предосторожности

Предупреждение — Вещества [амины], перечисленные в разделе 3, классифицированы как известные или предполагаемые канцерогены, опасные для здоровья человека.

5.1 Работу с этими веществам 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 другие рекомендации, 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 необходимо применять химические вещества аналитической чистоты.

6.1 Хлорбензол.

Предупреждение — Это вещество является токсичным химикатом. При работе с хлорбензолом следует соблюдать особую осторожность для предотвращения контактов с кожей, попадания в пищеварительный тракт и проникновения в дыхательные пути.

6.2 Ацетонитрил.

6.3 Метанол.

6.4 Трет-бутилметиловый эфир.

6.5 *н*-Пентан.

6.6 Буферный раствор цитрат/гидроокись натрия, уровень pH = 6, с = 0,06 моль/л[1)].

6.7 Водный раствор дитионита натрия, ρ = 200 мг/см^3 [2)], свежеприготовленный (суточный).

6.8 Кизельгур.

6.9 Амины с 1 по 21 (как установлено в таблице 1), анилин и 1,4-фенилендиамин, все наивысшей доступной чистоты.

6.10 Стандартные растворы

6.10.1 Стоковый раствор аминов с концентрацией не менее 300 мкг каждого амина на 1 см^3 подходящего растворителя.

1) с — концентрация цитрата.

2) ρ — массовая концентрация.

Примечание — Подходящим растворителем для такого стокового раствора является ацетонитрил, обеспечивающий хорошую устойчивость аминов.

6.10.2 Калибровочный раствор аминов для суточного использования

Разбавляют стоковый раствор (6.10.1) до концентрации каждого амина ρ = 15,0 мкг на 1 $см^3$ подходящего растворителя.

6.10.3 Калибровочные растворы аминов для количественного определения, диапазон концентраций от 2 до 50 мкг каждого амина на 1 $см^3$ подходящего растворителя.

Примечание — Каждая лаборатория несет ответственность за выбор надлежащих концентраций для калибровки.

6.10.4 Внутренние стандарты в растворе (IS), ρ = 1,0 мг, IS/$см^3$ подходящего растворителя для данного IS.

При проведении анализа методом газовой хроматографии с масс-селективным детектором [ГХ/МС (GC/MS)] используют один из следующих внутренних стандартов:

- 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).

Примечание — Если подтверждающий анализ для бензидина проводят с помощью фотометрического детектора на диодной матрице [ДМД (DAD)] или тонкослойной хроматографии [ТСХ (TLC)], использование IS1: бензидин-d8 (CAS № 92890-63-6) нецелесообразно, поскольку пик не может быть отделен от недейтерированного бензидина.

6.11 Водный раствор гидроокиси натрия (NaOH), массовая доля 10 %.

6.12 Вода третьего класса чистоты по ИСО 3696.

7 Аппаратура

7.1 Аппаратура для экстракции в соответствии с рисунком 1, состоящая из:

- змеевикового охладителя NS 29/32;
- крюка, изготовленного из инертного материала, для установки образца в месте, где на него будет стекать сконденсированный растворитель;
- круглодонной колбы NS 29/32 объемом 100 $см^3$;
- источник нагрева.

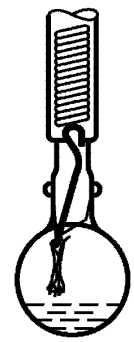


Рисунок 1 — Аппаратура

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

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

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

7.4 Нагреватель, поддерживающий температуру (70 ± 2) °С.

7.5 Стеклянная или полипропиленовая колонка внутренним диаметром от 25 до 30 мм, длиной от 130 до 150 мм, наполненная 20 г кизельгура (6.8), снабженная на выходе стекловолокнистым фильтром.

Кизельгуровые колонки приобретаются заранее заполненными и в таком виде используются или 20 г кизельгура помещают в стеклянную или полипропиленовую колонку заданного размера.

7.6 Ротационный вакуумный испаритель с контролем вакуума и водяной баней.

Примечание — Могут быть использованы другие виды аппаратуры для испарения, например водяная баня с контролируемым потоком азота над жидкостью.

7.7 Пипетки необходимых размеров или регулируемые пипетки.

7.8 Хроматографическое оборудование, выбираемое из нижеперечисленного.

7.8.1 Оборудование для тонкослойной хроматографии [ТСХ (TLC)] или высокоэффективной тонкослойной хроматографии [ВЭТСХ (HPTLC)], включая соответствующее детектирование.

7.8.2 Оборудование для высокоэффективной жидкостной хроматографии [ВЭЖХ (HPLC)] с градиентным элюированием и ДМД или масс-селективным детектором [МС (MS)].

7.8.3 Оборудование для газовой хроматографии [ГХ (GC)] с пламенно-ионизационным детектором [ПИД (FID)] или МС.

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

Примечание — Описание хроматографического оборудования приведено в приложении А.

8 Отбор проб и подготовка образцов для испытаний

8.1Общие положения

Образец для испытаний выбирают на основе следующих критериев:

- часть текстильного изделия;
- характеристика волокон (сырьевой состав);
- набивка материала;
- расцветка.

Подготавливают образец массой не более 1,0 г, разрезая лабораторную пробу. В случае подготовки образцов для экстракции красящего вещества (9.1) нарезают полоски (если используют аппаратуру по 7.1), в случае использования другой аппаратуры или метода восстановительного расщепления (9.3) разрезают образец на мелкие кусочки.

8.2 Текстильное изделие

Если текстильное изделие является материалом для изготовления продукции, например пряжа, ткань и т.п., образец для испытаний отрезают непосредственно от него.

Если текстильное изделие является полуфабрикатом или готовой продукцией, например одеждой, отрезают образцы для испытаний от всех его частей, имеющих непосредственный и продолжительный контакт с кожей или ртом, в частности ими могут быть:

- основная ткань(и);
- подкладка (и);
- ткань(и) мешковины кармана;
- вышивка;
- маркировочная лента;
- завязки;
- застежки;
- искусственный мех;
- швейные нитки.

Если масса некоторых частей (например, маркировочной ленты, швейных ниток, небольших вышивок) менее необходимой массы (1 г) для проведения испытания, то идентичные части соединяют вместе, когда это возможно. Если полная масса материала менее 0,5 г, то данный материал определяют как незначительный компонент (см. примечание 2 приложения С).

Если масса материала менее 0,2 г, анализ не проводят.

Примечание — Если исключают части пробы из-за того, что они весят менее 0,2 г, это фиксируют в протоколе испытаний.

Вышивки взвешивают вместе с основной тканью.

8.3 Состав волокна

Поскольку применение настоящего стандарта частично основано на экстракции красителей, идентифицируют сырьевой состав текстильного материала для того, чтобы можно было определить возможное использование дисперсных красителей.

В таблице 2 приведены четыре возможных варианта относительно использования дисперсных красителей.

Таблица 2 — Применение экстракции для дисперсных красителей (9.1) в зависимости от характеристики волокна

Характеристика волокна	Использование дисперсных красителей	Образец	Целесообразность экстракции для дисперсных красителей (9.1)
Натуральное волокно	Нет	A	Нет
Химическое волокно	Нет	B	Нет
	Не обнаружено	C	Да
	Да	D	Да
Примечание — Неокрашенное волокно не испытывают.			

Категории красящих веществ, используемых для натуральных или химических волокон, приведены в приложении D.

8.4 Случай смеси волокон

В случае смеси волокон различных видов следует обратиться к таблице 3 для решения вопроса о возможности использования экстракции для дисперсных красителей (9.1).

Таблица 3 — Применение экстракции для дисперсных красителей (9.1) в зависимости от состава смеси волокон

Целесообразность экстракции для дисперсных красителей (9.1)		Другой компонент смеси			
		A	B	C	D
Компонент смеси	A	Нет	Нет	Да	Да
	B	Нет	Нет	Да	Да
	C	Да	Да	Да	Да
	D	Да	Да	Да	Да
Примечание — Значения компонентов A, B, C и D приведены в таблице 2.					

8.5 Набивка материала

Если набивка текстильного материала была осуществлена пигментами (см. приложение D) или красителями, отличными от дисперсных, используют метод, изложенный в 9.2.

8.6 Расцветка

8.6.1 Общие положения

Должны быть испытаны все цвета.

Примечание — «Белый» не рассматривают как «цвет», поэтому «белые» части не испытывают.

8.6.2 Случай объединения цветов

Можно испытывать вместе до трех цветов.

Для объединения трех цветов используют следующие правила, перечисленные ниже в приоритетном порядке:

- три цвета выбирают из одной и той же части текстильного изделия;
- если нельзя выбрать три цвета из одной части изделия, выбирают из частей, изготовленных из одного вида волокна;

- если нельзя выбрать три цвета из одной части изделия и из одного вида волокна, выбирают из частей изделия, для которых должна быть применена одна и та же процедура (9.1 или 9.2).

8.6.3 Подготовка трехцветного образца для испытаний

Образец каждого цвета в составном образце должен иметь одинаковый вес, а их общая масса должна составлять 1 г.

Если результат составного образца для испытаний находится в диапазоне от 5 до 30 мг/кг какого-либо из перечисленных аминов, проводят отдельное испытание по каждому цвету, поскольку результат испытания образца отдельного цвета для испытаний может превышать 30 мг/кг. Пределы количественного определения документируют для каждого амина путем внутренних процедур подтверждения.

9 Порядок проведения испытаний

9.1 Экстракция красящего вещества в дисперсных красителях

9.1.1 Экстракция дисперсных красителей хлорбензолом

Образец текстильного материала, окрашенный дисперсными красителями, выдерживают в экстракторе по 7.1 в течение 30 мин над 25 $см^3$ кипящего хлорбензола. Дают охладиться хлорбензоловому экстракту до комнатной температуры перед его удалением из экстрактора.

Концентрируют хлорбензоловый экстракт в испарительной аппаратуре при температуре от 45 °С до 60 °С до получения небольшого остатка. Остаток в количественном соотношении переносят в реакционный сосуд с двумя порциями по 1 $см^3$ метанола, используя ультразвуковую баню для диспергирования красящего вещества.

9.1.2 Текстильные материалы, окрашенные только дисперсными красителями

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

9.1.3 Текстильные материалы, окрашенные дисперсными и/или другими красителями

Удаляют из экстрактора экстрагированный образец текстильного материала, если он содержит волокна, относящиеся к случаям А и/или В (8.4). Удаляют растворитель промыванием испытуемого образца подходящим растворителем, например н-пентаном (6.5) или трет-бутилметиловым эфиром (6.4), и дают ему просохнуть. При необходимости разрезают образец на мелкие кусочки для восстановительного расщепления. Добавляют экстрагированный образец текстильного материала в реакционный сосуд с метанольным раствором диспергированного красителя (в общем 2 $см^3$) для совместного восстановления.

9.2 Текстильные материалы, окрашенные красителями, отличными от дисперсных

Если образец текстильного материала содержит волокна, относящиеся только к случаям А и/или В (8.4), его помещают непосредственно в реакционный сосуд и добавляют 2 $см^3$ метанола (6.3).

9.3 Восстановительное расщепление

В реакционный сосуд добавляют 15 $см^3$ цитратного буферного раствора (6.6), предварительно нагретого до 70 °С. Плотно закупоривают реакционный сосуд и выдерживают его в течение (30 ± 1) мин при температуре (70 ± 2) °С.

Затем в реакционный сосуд добавляют 3,0 $см^3$ водного раствора дитионита натрия (6.7), предназначенного для восстановительного расщепления азогрупп. Реакционный сосуд энергично взбалтывают и оставляют при температуре (70 ± 2) °С еще на (30 ± 1) мин, после чего охлаждают до комнатной температуры (от 20 °С до 25 °С) в течение 2 мин.

9.4 Отделение и концентрирование аминов

К реакционному раствору добавляют 0,2 $см^3$ NaOH (6.11) и энергично встряхивают. Переносят реакционный раствор в колонку (7.5) и дают возможность абсорбироваться в течение 15 мин.

За это время в реакционный сосуд добавляют 10 $см^3$ трет-бутилметилового эфира, энергично встряхивают и через 15 мин декантируют трет-бутилметиловый эфир вместе с волокнами в верхнюю часть колонки и собирают элюат в 100 $см^3$ круглодонную колбу со стандартным притертым соединением или в стеклянный сосуд для испарителя (7.6).

Реакционный сосуд промывают 10 см^3 трет-бутилметилового эфира и растворитель переносят в колонку. Затем 60 см^3 трет-бутилметилового эфира наливают непосредственно в колонку.

Для обнаружения и количественного определения амина трет-бутилметилэфирный экстракт концентрируют до приблизительно 1 см^3 (не досуха!) при температуре не более 50 °С. Если необходимо произвести замену на другой растворитель, осторожно удаляют остаток растворителя, используя слабый поток инертного газа.

Примечание — Удаление растворителя (концентрация в ротационном вакуумном испарителе, испарение досуха) может привести к значительным потерям амина, если это проводят в неконтролируемых условиях.

К экстракту или остатку сразу же добавляют 2 см^3 подходящего растворителя, например ацетонитрила или трет-бутилметилового эфира, и сразу анализируют. Если полный анализ нельзя провести в течение 24 ч, экстракт следует хранить при температуре ниже –18 °С.

Примечание — В зависимости от матрицы индивидуальные амины, такие как 2,4-диаминотолуол и 2,4-диаминоанизол, могут проявлять очень плохую устойчивость. Когда возникают задержки в процессе работы, амины с большой долей вероятности становятся недетектируемыми к моменту проведения инструментального измерения.

9.5 Обнаружение и количественное измерение аминов

Обнаружение аминов может быть проведено с использованием одного из перечисленных хроматографических методов (7.8). Для подтверждения могут быть использованы другие методы. Если какой-либо амин обнаружен одним хроматографическим методом, то подтверждение этого факта должно быть сделано с использованием одного или более альтернативных методов. Результат считают положительным, если оба метода дают положительный результат.

Если идентифицируют какой-либо из аминов, перечисленных в таблице 1, следует построить калибровочную кривую минимум по трем точкам, чтобы количественно определить содержание амина.

Примечание — Если идентифицированные амины имеют изомеры, следует обратить внимание на корректную идентификацию.

9.6 Процедура проверки

9.6.1 Общие положения

Для проверки процедуры добавляют 100 мм^3 стокового раствора амина (6.10.1) (или объем, дающий 30 мкг каждого амина в реакционном сосуде) и 2,0 см^3 метанола в реакционный сосуд (7.3), содержащий 15 см^3 предварительно нагретого буферного раствора цитрат/гидроокись натрия (6.6). Данную процедуру проверки следует проводить для каждой партии проб.

Затем проводят процедуру, установленную в 9.3—9.5.

9.6.2 Калибровка с использованием внутреннего стандарта (количественное определение с помощью газовой хроматографии)

$$\rho_s = \rho_c \cdot \frac{A_s \cdot A_{isc}}{A_c \cdot A_{iss}} \cdot \frac{V_s}{V}, \quad (1)$$

где ρ_s — концентрация амина в растворе пробы, мкг/см^3;
A_s — площадь пика амина в растворе образца, в единицах площади;
A_c — площадь пика амина 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 9.4, см^3;
V_s — объем раствора амина, используемого для процедуры проверки, см^3;
ρ_c — концентрация амина в калибровочном растворе, мкг/см^3.

9.6.3 Калибровка без использования внутреннего стандарта

$$\rho_s = \rho_c \cdot \frac{A_s}{A_c} \cdot \frac{V_s}{V} \quad (2)$$

Степень извлечения должна соответствовать следующим минимальным требованиям:

Амины № 1 до 4,7,9, до 17 и 20, до 21.....70 %;
Амин № 8.....20 %;

Амины № 18 и 19.....59 %;
Амины № 5,6 и 22.....см. сноски к таблице 1;
Анилин.....70 %.

Примечание — В настоящее время не имеется достаточно данных, чтобы определить минимальные требования к аминам, не указанным выше.

10 Оценка

10.1 Общие положения

Если какой-либо амин обнаруживают и/или определяют в количестве более 5 мг/кг, используя суточную калибровку (6.10.2), количественное определение следует проводить с использованием кривой с многоточечной калибровкой (6.10.3).

Строят калибровочный график отклика относительно известной стандартной концентрации (скорректированной по отклику внутреннего стандарта, если используется). По калибровочному графику интерполируют концентрацию амина ρ_c, мкг/см^3.

10.2 Расчет амина в пробе

Уровень амина рассчитывают как массовую долю образца w, мг/кг, в соответствии с формулой

$$w = \frac{\rho_s \cdot V}{m_E}, \quad (3)$$

где m_E – масса образца текстильного материала, г.

10.3 Достоверность метода

О достоверности метода см. приложение В.

11 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать следующую информацию:
a) ссылка на настоящий стандарт;
b) вид, характеристика и обозначение образца (составной образец, если применяют);
c) дата поступления материала и дата проведения анализа;
d) процедура отбора проб;
e) метод детектирования и метод количественного определения;
f) предел обнаружения амина, мг/кг;
g) результаты, представляемые как уровень ариламина (ароматических аминов), мг/кг.

Примечание — Следует соблюдать осторожность при интерпретации количества аминов менее 30 мг/кг, поскольку они могут быть обусловлены ошибочно положительными результатами. По вопросу интерпретации результатов см. приложение С.

Приложение А
(справочное)

Хроматографические исследования

А.1 Предварительное замечание

Поскольку оснащение (7.8) лабораторий может быть разным, для хроматографических исследований 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.
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).
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.2.2

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.
Проведение	Насыщенная камера.

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
	28,5	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.

Скоростьпотока..... 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, положительные, 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 (9.4) смешивают с 50 мм^3 HCl (с = 0,01 моль/л) и пропускают через мембранный фильтр (0,2 мкм). Этот раствор анализируют с помощью капиллярно-зонального электрофореза.

Капилляр1..... 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 (с = 50 ммоль/дм^3), уровень pH = 2,5.

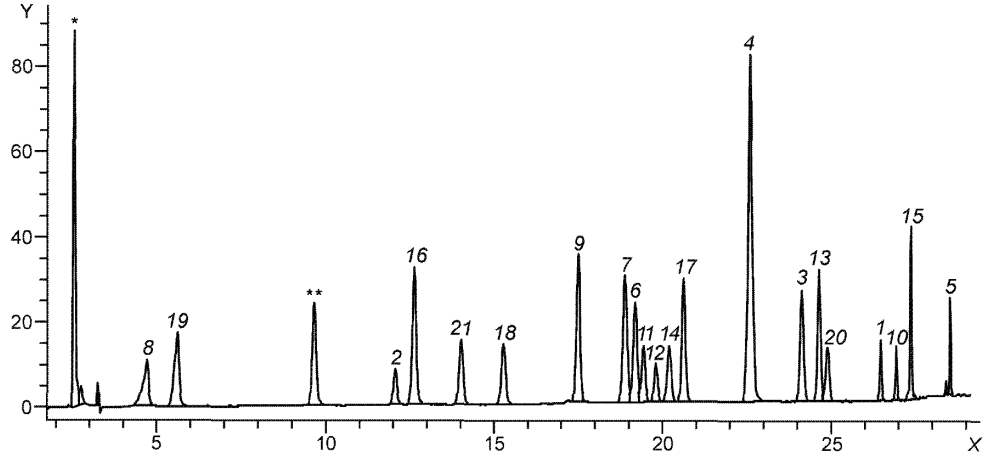
Температура колонки..... 25 °С.

Напряжение..... 30 кВ.

Время ввода..... 4 с.

Время продувки..... 5 с.

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



* 1,4-фенилендиамин

** анилин-ароматические амины с 1 по 21 (см. таблицу 1)

X — время, мин; Y — поглощение, а.е.м (mAU), при 240 нм

Рисунок А.1 — Хроматограмма ВЭЖХ/ДМД

Приложение В
(справочное)

Достоверность метода

Данные таблицы В.1 были получены при совместных испытаниях полиэфирной ткани.

Таблица В.1 — Результаты межлабораторного испытания А

Аналитическая процедура	Волокно	Амин	$X_{ср}$, мг/кг	*r*, мг/кг (%)	*s(r)*, мг/кг	*R*, мк/кг (%)	*s(R)*, мг/кг
Экстракция хлорбензолом, ВЭЖХ/ДМД	полиэфир	п-хлороанилин	31,6	6,5 (20,6)	2,2	12,7 (40,2)	4,5
Экстракция хлорбензолом, ГХ/МС	полиэфир	п-хлороанилин	31,8	6,8 (21,4)	2,4	10,9 (34,3)	3,8
где *r* – повторяемость; *R* – воспроизводимость; $X_{ср}$ – среднее значение; *s (r)* – стандартное отклонение повторяемости; *s(R)* – стандартное отклонение воспроизводимости.							

Данные таблицы В.2 были получены при круговых испытаниях шерстяной, хлопчато-бумажной и вискозной тканей, проведенных 11 лабораториями.

Таблица В.2 — Результаты межлабораторных испытаний А

Аналитическая процедура	Волокно	Амин	$X_{ср}$, мг/кг	*r*, мг/кг (%)	*s(r)*, мг/кг	*R*, мг/кг (%)	*s(R)*, мг/кг
ВЭЖХ	Шерсть	3,3'-диметилбензидин	25,9	4,9 (18,9)	1,7	12,7 (49,1)	4,5
ВЭЖХ	Хлопок	бензидин	29,7	5, 3 (17,8)	1,9	11,5 (38,7)	4,1
ВЭЖХ	Вискоза	3,3'-диметокси- бензидин	22,5	2,9 (12,9)	1,0	7,9 (35,1)	2,8
ВЭЖХ	Шерсть	4,4'-диаминодифенилметан	17,7	3,0 (16,9)	1,1	7,5 (42 ,4)	2,6
ВЭЖХ	Шерсть	о-толуидин	22,6	4,4 (19, 5)	1,6	13,8 (61,1)	4,9

Приложение С
(справочное)

Руководство по оценке. Интерпретация результатов анализа

С.1 Ситуация в ЕС

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 применяют только к пробе однородного по происхождению и окрашиванию материала, но не к пробе смешанного состава.

Если обнаруженное количество амина превышает 30 мг/кг, предполагают, что был использован некоторый азокраситель (см. таблицу 1). При концентрации менее 30 мг/кг в настоящее время невозможно сделать достоверное заявление об использовании определенных азокрасителей без получения дополнительной информации, например о видах и/или чистоте использованных красителей или другого использованного сырья.

В этом контексте рекомендуется сообщать результаты анализа следующим образом:

a) В случае концентрации образовавшегося амина не более 30 мг/кг

Согласно выполненному анализу азокрасители, которые путем расщепления азогрупп могут выделять один или более из некоторых перечисленных в таблице 1 аминов, в представленном изделии не обнаружены.

b) В случае концентрации образовавшегося амина более 30 мг/кг

1 Обнаружение компонента(ов) аминов на уровне более 30 мг/кг.

2 Результат анализа предполагает, что представленное изделие было изготовлено или обработано с применением азокрасителя (ей), которые путем расщепления своих азогрупп могут выделять один или более из конкретных перечисленных в таблице 1 аминов:

- 4-аминодифенил, 2-нафтиламин, 4-метокси-м-фенилендиамин: использование некоторых азокрасителей (см. таблицу 1) не может быть достоверно установлено без дополнительной информации, например химической структуры использованных красителей;
- 4-аминодифенил, 2-нафтиламин: материал, из которого взята проба, может быть окрашен красителями, структуры которых содержат амины, не связанные с азогруппами;
- 4-метокси-м-фенилендиамин: материал, из которого взята проба, может быть окрашен азокрасителем, структура которого содержит не сформированный заранее 4-метокси-м-фенилендиамин, а 2-амино-4-нитроанизол; в процессе аналитической процедуры этот азокраситель выделит 2-амино-4-нитроанизол, который в свою очередь образует 4-метокси-м-фенилендиамин.

Примечание 1 — Должны быть приняты меры предосторожности, чтобы детектируемые ароматические амины образовывались из азокрасителей, а не из других материалов, таких как полиуретан.

Примечание 2 — Обозначают образец с уменьшенной массой как незначительный компонент и предполагают большую неопределенность, обусловленную более низкой однородностью материала.

c) Определение 4-аминоазобензола

Азокрасители, которые могут образовывать 4-аминоазобензол в условиях данного метода, это анилин и 1,4-фенилендиамин (например, C.I. дисперсный желтый 23). Из-за пределов детектирования и восстановления 1,4-фенилендиамина может быть обнаружен только анилин. Наличие красителей, выделяющих 4-аминоазобензол, необходимо испытывать по ИСО 24362-3.

С.2 Ситуация в Корее

В соответствии с Законом о менеджменте качества и контроле безопасности промышленной продукции содержание 24 ароматических аминов в текстильной продукции для детей не должно превышать 30 мг/кг от материала пробы. Метод определения для этих 24 ароматических аминов изложен в стандартах КС К 0147:2008 «Метод испытаний для определения количества ариламинов в красителях и окрашенных продуктах» и КС К 0734:2012 «Метод испытаний для определения содержания ариламинов в текстильных материалах из полиэфира». В таблице 1 представлены 22 ароматических амина, однако еще два, а именно 2,4-Ксилидин и 2,6-Ксилидин, включены в оба метода испытаний КС К 0147:2008 и КС К 0734:2012.

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.

С.3 Ситуация в Японии

Япония разрабатывает закон по ограничению использования красителей и некоторых других материалов, которые выделяют ароматические амины, рассматриваемые в настоящем стандарте. Однако закон исключает амины № 5 и № 6 из таблицы 1, поскольку они образуются в переходном состоянии и включают дополнительно 2,4-Ксилидин и 2,6-Ксилидин.

Японские промышленные стандарты (JIS) на методы испытаний для определения приведенных в таблице 1 ароматических аминов, разработанные в соответствии с ИСО 24362-1 и ИСО 24362-3, являются не совсем такими, как в разрабатываемом законе.

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

Приложение D
(справочное)

Пояснительная таблица по красителям, используемым в различных текстильных материалах

D.1 Общие положения

Таблица D.1

Вид волокон		Категория красителей										Пигмент
		Основные	Кислотные	Хромовые	Металлокомплексные	Прямые	Дисперсные	Азоидные	Серные[a]	Кубовые[a]	Реакционные	
Натуральные волокна												
Животные волокна	Шерсть		xx	xx	xx	(x)					x	x
	Шелк	(x)	xx	x	x	(x)			(x)	(x)	x	x
На основе целлюлозы	Хлопок					xx		xx	xx	xx	xx	x
	Пенька											
	Лен											
	Капок											
	Сизаль											
	Рами											
	Джут											
Химические волокна												
Полиэфир							xx					x
Полиамид			xx	x	xx	(x)	x					x
Триацетат							xx					x
Ацетат (2,5) вторичный ацетат						xx	x	(x)	(x)	(x)		x
Акрил		xx					(x)					x
Вискоза						xx		xx	x	xx	xx	x
Поливинилхлорид							x					x

[a] не азокрасители.
x – данная категория красителя используется.
(x) – данная категория красителя используется в исключительных случаях.
xx – обычно используется данная категория красителя.

Метод экстракции (9.1.1) применим только для дисперсных красителей. Пробы могут быть подготовлены к определению, если красители выделены экстракцией волокон в кипящем хлорбензоле в течение 20 мин. Если растворитель окрасится, это будет означать возможное использование дисперсных красителей.

D.2 Критерии набивки материала

D.2.1 Критерии набивки с использованием пигментов

- набивка закрепляется связующим веществом, остающимся на волокне;
- мелкие частицы связаны с волокном;
- фактура материала жестче, чем неокрашенная область волокна;
- эластичные текстильные материалы при растяжении показывают белые или более светлые полосы;

- при наличии смеси различных волокон самой дешевой процедурой является набивка с использованием пигментов;

- устойчивость к истиранию хуже, чем при набивке с использованием красителей;

- белые и более яркие цвета, чем цвет основного материала, возможны только при набивке с использованием пигментов.

D.2.2 Критерии набивки с использованием красителей

- краситель не закреплен связующим веществом;

- краситель проникает в волокна;

- эластичные текстильные материалы при растяжении обычно не показывают белые или более светлые полосы;

- набивка материала из смеси различных волокон будет затруднительной, т. к. различные волокна показывают различную интенсивность окраски;

- устойчивость к истиранию значительно лучше, чем при набивке с пигментами.

Приложение Е
(справочное)

Процедура экстракции жидкость — жидкость без кизельгура

Е.1 Предварительное замечание

Настоящая процедура описывает метод проверки для перечисленных в таблице 1 аминов с использованием экстракции жидкость — жидкость без колонки с кизельгуром (7.5). Любое обнаружение из перечисленных аминов в количествах более 5 мг/кг и менее 100 мг/кг необходимо анализировать повторно методом, изложенным в настоящем стандарте, с использованием экстракции жидкость — жидкость с кизельгуровыми колонками. Процедура изложена полностью, включая части подготовки пробы.

Возможно использование аналогичного метода проверки, если он дает результаты, сравнимые с полученными по методу, изложенному в данном приложении.

См. раздел 8 по подготовке образцов для испытаний.

Е.2 Используемые дополнительные реактивы

Е.2.1 Калибровочный раствор аминов для суточного использования

Разбавляют стоковый раствор (6.10.1) до концентрации каждого амина ρ = 6,0 мкг на миллилитр подходящего растворителя. Для ГХ/МС анализа разбавляют раствором внутреннего стандарта (Е.2.3).

Е.2.2 Калибровочные растворы аминов для проведения количественного определения в диапазоне концентраций от 0,8 до 20 мкг каждого амина на миллилитр подходящего растворителя.

Для ГХ/МС анализа разбавляют раствором внутреннего стандарта (Е.2.3).

Примечание — Выбор подходящих концентраций для калибровки каждая лаборатория определяет самостоятельно.

Е.2.3 Растворы внутренних стандартов (IS), ρ = 15 мкг IS/см^3 трет-бутилметилового эфира (6.4).

В случае ГХ/МС анализа используют один из следующих внутренних стандартов:

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

Примечание — Если подтверждающий анализ проводят с использованием ДМД или ТСХ, использование IS 1: бензидин-d8, CAS № 92890-63-6 нецелесообразно, поскольку пик не может быть отделен от недейтерированного бензидина.

Е.2.4 Водный раствор гидроокиси натрия 40 % по массе.

Е.2.5 Хлорид натрия

Е.3 Используемая дополнительная аппаратура

Е.3.1 Горизонтальный встряхиватель, позволяющий встряхивать с частотой 5 с$^{-1}$ и амплитудой от 2 до 5 см.

Е.3.2 Центрифуга, более 3000 мин$^{-1}$.

Е.4 Процедура

Е.4.1 Экстракция красящего вещества в дисперсных красителях

Е.4.1.1 Экстракция дисперсных красителей хлорбензолом

Испытуемый образец текстильного материала, окрашенный дисперсными красителями, выдерживают в экстракторе по 7.1 в течение 30 мин над 25 см^3 кипящего хлорбензола. Хлорбензоловому экстракту дают возможность остыть до комнатной температуры.

Концентрируют хлорбензоловый экстракт в испарительной аппаратуре при температуре от 45 °С до 60 °С до небольшого остаточного количества. Этот остаток количественно переносят в реакционный сосуд с двумя порциями по 0,5 см^3 метанола, используя ультразвуковую ванну для диспергирования красителя.

Е.4.1.2 Текстильные материалы, окрашенные только дисперсными красителями

Удаляют из экстрактора экстрагированный испытуемый образец и отбрасывают его, если он полностью изготовлен из волокон, окрашенных дисперсными красителями, и/или обесцветился после экстракции.

Е.4.1.3 Текстильные материалы, окрашенные дисперсными и/или другими красителями

Удаляют из экстрактора экстрагированный испытуемый образец, если он содержит волокна, относящиеся к случаям А и/или В (8.4). Удаляют растворитель промыванием образца подходящим растворителем, например н-пентаном (6.5) или трет-бутилметиловым эфиром (6.4), и дают ему просохнуть. При необходимости разрезают его на мелкие кусочки для восстановительного расщепления. Добавляют экстрагированный испытуемый образец в реакционный сосуд с метанольным раствором диспергированного красителя (в целом 1 мл) для объединенного восстановления.

Е.4.2 Восстановительное расщепление

В реакционный сосуд добавляют 8 $см^3$ цитратного буферного раствора (6.6), предварительно нагретого до 70 °С. Реакционный сосуд плотно закупоривают и выдерживают в течение (30 ± 1) мин при температуре (70 ± 2) °С.

Затем в реакционный сосуд добавляют 3,0 $см^3$ водного раствора дитионита натрия (6.7) для восстановительного расщепления азогрупп. Вслед за этим реакционный сосуд энергично встряхивают и сразу же оставляют в течение (30 ± 1) мин при температуре (70 ± 2) °С, после чего в течение 2 мин охлаждают до комнатной температуры (от 20 °С до 25 °С).

Е.4.3 Отделение и концентрирование аминов

К реакционному раствору добавляют 0,5 $см^3$ водного раствора гидроокиси натрия (Е.2.4), 7 г хлорида натрия (Е.2.5), 5 $см^3$ внутреннего стандарта в растворе (Е.2.3) и встряхивают в течение (15 ± 1) мин в горизонтальном встряхивателе (Е.3.1). Для полного отделения фазы после встряхивания рекомендуется центрифугировать смесь.

По возможности используют верхнюю фазу для определения аминов без этапа концентрирования.

Для обнаружения и количественного определения трет-бутилметилэфирный экстракт может быть сконцентрирован до приблизительно 1 $см^3$ (не досуха!) при температуре не более 50 °С. Если необходимо заменить растворитель, очень осторожно удаляют остаток растворителя, используя слабый поток инертного газа.

Примечание 1 — Удаление растворителя (концентрация в ротационном вакуумном испарителе, выпаривание досуха) может привести к существенным потерям амина, если его проводят в неконтролируемых условиях.

К экстракту или остатку сразу же добавляют подходящий растворитель, например ацетонитрил или трет-бутилметиловый эфир, и без промедления проводят анализ. Если полный анализ невозможно провести в течение 24 ч, образец следует хранить при температуре ниже минус 18 °С.

Примечание 2 — В зависимости от матрицы отдельные амины, такие как 2,4-диаминотолуол и 2,4-диаминоанизол, могут проявить очень плохую устойчивость. Если произойдет задержка при выполнении работы, амины могут оказаться недетектируемыми ко времени проведения инструментального измерения.

Е.4.4 Обнаружение и количественное определение амина

Обнаружение амина может быть проведено с использованием перечисленных хроматографических методов (7.8). Для подтверждения могут быть использованы другие методы. Если идентифицирован какой-либо из указанных в таблице 1 ариламин, должна быть построена калибровочная кривая по трем (не менее) точкам, чтобы количественно определить содержание амина. Количественное определение проводят с использованием методов ВЭЖХ/ДМД или ГХ/МС.

Е.4.5 Процедура проверки

Для проверки процедуры в реакционный сосуд (7.3), содержащий 8 $см^3$ буферного раствора цитрата/гидроокиси натрия (6.6), добавляют 100 $мм^3$ стокового раствора амина (6.10.1) (или объема, обеспечивающего 30 мкг каждого амина в реакционном сосуде), 1,0 $см^3$ метанола и 3,0 $см^3$ воды.

Затем осуществляют процедуру по Е.4.3 и Е.4.4.

Если раствор пробы не концентрируют, восстановление различных аминов является постоянным, повторяющимся процессом. В этом случае процедура проверки будет частью подтверждения метода, используемого каждой лабораторией.

Если амины необходимо концентрировать, процедуру проверки следует проводить для каждой партии образцов. Количественно это является проверочным стандартом, основанным на ежедневной калибровке (Е.2.1).

Степень извлечения должна соответствовать следующим минимальным требованиям:

Амины № 1 до 4,7,9, до 17 и 20, до 21.....70 %;

Амин № 8.....20 %;

Амины № 18 и 19.....59 %;

Амины № 5,6 и 22.....см. сноски к таблице 1;

Анилин.....70 %.

Приложение F
(обязательное)

Красители. Методы определения некоторых ароматических аминов

F.1 Область применения

Настоящее приложение описывает процедуру обнаружения некоторых ароматических аминов непосредственно из красителей.

F.2 Принцип

Принцип аналогичен изложенному в разделе 4, за исключением того, что пропущен этап экстракции (9.1 или 9.2), поскольку образцом для испытаний является краситель. Восстановительное расщепление (9.3), отделение и концентрация аминов (9.4), их обнаружение, количественное определение (9.5) и процедура проверки остаются такими же, расчет проводят аналогично (см. раздел 10).

F.3 Подготовка образца для испытаний

F.3.1 Общие положения

Образцом для испытаний является краситель в том виде, в каком поставляется изготовителем.

F.3.2 Масса образца для испытаний

Образец для испытаний, приготовленный из красителя, должен иметь массу 200 мг.

F.4 Процедура

Образец для испытаний помещают в реакционный сосуд, добавляют 2,0 $см^3$ метанола и проводят процедуру, изложенную в разделе 9, начиная с выполнения инструкций по 9.3.

F.5 Расчет

Концентрацию амина рассчитывают как массовую долю образца w, мг/кг, в соответствии с формулой 10.2 , где m_E является массой испытуемого образца красителя, г.

F.6 Протокол испытаний

Результаты испытаний приводят в соответствии с разделом 11.

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 3696	MOD	ГОСТ Р 52501—2005 «Вода для лабораторного анализа. Технические условия»

Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандарта:
- MOD — модифицированный стандарт.

УДК 677.014.252:006.354 ОКС 59.080.01

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

Редактор *И.В. Гоголь*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Л.С. Лысенко*
Компьютерная верстка *Е.О. Асташина*

Сдано в набор 21.06.2016. Подписано в печать 29.06.2016. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,52. Тираж 26 экз. Зак. 1557.
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