

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

089
Vải

TCVN 7619 – 2 : 2007

EN 14362 – 2: 2003

Xuất bản lần 1

**VẬT LIỆU DỆT – PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH AMIN
THƠM DẪN XUẤT TỪ THUỐC NHUỘM AZO –
PHẦN 2: PHÁT HIỆN VIỆC SỬ DỤNG THUỐC
NHUỘM AZO BẰNG CÁCH CHIẾT XƠ**

*Textiles – Methods for the determination of certain aromatic
amines derived from azo colorants –
Part 2 : Detection of the use of certain azo colorants
accessible by extracting the fibres*

HÀ NỘI – 2007

Lời nói đầu

TCVN 7619 – 2: 2007 hoàn toàn tương đương EN 14362–2: 2003.

TCVN 7619 – 2 : 2007 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn TCVN/TC 38 Hàng dệt biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

TCVN 7619 – 2 : 2007 là một phần của TCVN 7619 : 2007.
Tiêu chuẩn này gồm 2 phần:

– TCVN 7619 –1 : 2007, Vật liệu dệt – Phương pháp xác định amin thơm dẫn xuất từ thuốc nhuộm azo – Phần 1 : Phát hiện việc sử dụng thuốc nhuộm azo không cần chiết.

– TCVN 7619 –2 : 2007, Vật liệu dệt – Phương pháp xác định amin thơm dẫn xuất từ thuốc nhuộm azo – Phần 2: Phát hiện việc sử dụng thuốc nhuộm azo bằng cách chiết xơ.

Vật liệu dệt – Phương pháp xác định amin thơm dẫn xuất từ thuốc nhuộm azo – Phần 2: Phát hiện việc sử dụng thuốc nhuộm azo bằng cách chiết xơ

*Textiles – Methods for the determination of certain aromatic amines derived from azo colorants
Part 2 : Detection of the use of certain azo colorants accessible by extracting the fibres*

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này mô tả quy trình phát hiện việc sử dụng thuốc nhuộm azo mà có thể không được sử dụng trong sản xuất hoặc xử lý các sản phẩm làm từ xơ sợi tổng hợp được nhuộm bằng thuốc nhuộm có thể chiết được.

Đối với phương pháp thử trực tiếp, xem TCVN 7619 – 1 : 2007 (EN 14362 – 1 : 2003).

Đối với hỗn hợp xơ có thể áp dụng cả hai phần của tiêu chuẩn này.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm ban hành thì áp dụng bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm ban hành thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi.

TCVN 4851 : 1989 (ISO 3696 : 1987), Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.

ISO 4787, *Laboratory glassware – Volumetric glassware – Methods for use and testing of capacity* (Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh – Bình định mức thủy tinh – Phương pháp sử dụng và thử dung tích).

3 Qui định chung

Các thuốc nhuộm azo có thể khử cắt các nhóm azo để giải phóng một hoặc nhiều các amin thơm đã bị cấm theo chỉ thị 2002/61/EC sau đây:

Bảng 1 – Các amin thơm bị cấm theo Chỉ thị 2002/61/EC

TT	Số CAS	Chỉ số	Số EC	Hợp chất
1	92-67-1	612-072-00-6	202-177-1	Biphenyl-4-ylamin 4-aminobiphenyl xenylamin
2	92-87-5	612-042-00-2	202-199-1	Benzidin
3	95-69-2		202-441-6	4-clo-o-toluidin
4	91-59-8	612-022-00-3	202-080-4	2-naphtylamin
5*	97-56-3	611-006-00-3	202-591-2	o-aminoazotoluen 4-amino-2',3-dimetylazobenzen 4-o-tolylazo-o-toluidin
6*	99-55-8		202-765-8	5-nitro-o-toluidin
7	106-47-8	612-137-00-9	203-401-0	4-cloanilin
8	615-05-4		210-406-1	4-metoxy-m-phenylendiamin
9	101-77-9	612-051-00-1	202-974-4	4,4'-metylendiamin 4,4'-diaminodiphenylmetan
10	91-94-1	612-068-00-4	202-109-0	3,3'-diclobenzidin 3,3'-diclobiphenyl-4,4'-ylendiamin
11	119-90-4	612-036-00-X	204-355-4	3,3'-dimetoxybenzidin o-dianisidin
12	119-93-7	612-041-00-7	204-358-0	3,3'-dimetylbenzidin 4,4'-bi-o-toluidin
13	838-88-0	612-085-00-7	212-658-8	4,4'-metylendi-o-toluidin
14	120-71-8		204-419-1	6-metoxy-m-toluidin p-cresidin
15	101-14-4	612-078-00-9	202-918-9	4,4'-metylen-bis-(2-clo-anilin) 2,2'-diclo-4,4'-metylen-dianilin
16	101-80-4		202-977-0	4,4'-oxydianilin
17	139-65-1		205-370-9	4,4'-thiodianilin
18	95-53-4	612-091-00-X	202-429-0	o-toluidin 2-aminotoluen
19	95-80-7	612-099-00-3	202-453-1	4-metyl-m-phenylendiamin
20	137-17-7		205-282-0	2,4,5-trimetylanilin
21	90-04-0	612-035-00-4	201-963-1	o-anisidin 2-metoxyanilin
22**	60-09-3	611-008-00-4	200-453-6	4-aminoazobenzen

* Số CAS 97-56-3 (số 5) và 99-55-8 (số 6) được khử tiếp đến số CAS 95-53-4 (số 18) và 95-80-7 (số 19).

** Thuốc nhuộm azo có khả năng tạo thành 4-aminoazobenzen, thông thường dưới điều kiện của phương pháp này tạo ra anilin và 1,4-phenylendiamin. Sự tồn tại của các thuốc nhuộm này không thể xác định được chắc chắn nếu không có các thông tin bổ sung, ví dụ cấu trúc hoá học của thuốc nhuộm được dùng.

4 Nguyên tắc

Thuốc nhuộm được chiết ra khỏi xơ bằng dòng hồi lưu trong khoảng không bên trên của dung môi thích hợp (xem hình 1), ví dụ đối với xơ polyeste thì dùng dung môi clobenzen. Dịch chiết được cô đặc, pha với metanol, rồi chuyển sang dung dịch đệm xitrat và xử lý trong bể siêu âm để phân tán thuốc nhuộm.

Các amin được tạo thành bằng cách cho thêm natri đithionit, được chuyển sang pha ete t-butyl metyl bằng chiết lỏng-lỏng sử dụng cột diatomit. Dịch chiết được cô đặc, và phần cặn được pha với metanol hoặc dung môi khác thích hợp để phát hiện và xác định các amin bằng phương pháp sắc ký.

Nếu các amin được phát hiện bằng một phương pháp sắc ký thì sau đó phải được xác nhận lại bằng cách sử dụng một hoặc nhiều các phương pháp so sánh khác.

5 Cảnh báo về an toàn

5.1 Qui định chung

CẢNH BÁO Các amin liệt kê trong bảng 1 được xếp loại là các chất chắc chắn hoặc nghi ngờ có thể gây bệnh ung thư cho con người.

Bất cứ việc lưu giữ và thải bỏ các chất này phải tuân thủ chặt chẽ các qui định hiện hành về sức khoẻ và an toàn.

5.2 Người sử dụng có trách nhiệm sử dụng kỹ thuật an toàn và thích hợp trong việc lưu giữ các vật liệu cho phương pháp thử này. Tham khảo chi tiết hơn từ nhà sản xuất ví dụ các bảng thông số an toàn hoặc các khuyến cáo khác.

5.3 Phải tuân thủ theo các thao tác trong phòng thí nghiệm. Đeo kính an toàn và khẩu trang lọc bụi trong phòng thí nghiệm khi sử dụng bột thuốc nhuộm.

5.4 Người sử dụng phải tuân thủ các qui định hiện hành về an toàn.

6 Thuốc thử

6.1 Qui định chung

Trừ khi có qui định khác, phải sử dụng các hoá chất có cấp độ phân tích.

6.2 Clobenzen

6.3 Metanol

6.4 Etyl axetat

6.5 Ete t-butyl metyl

6.6 Dung dịch đệm xitrat/natri hydroxyt, pH = 6, c = 0,06 mol/l¹⁾

6.7 Dung dịch nước của natri dithionit, $\rho = 200$ mg/ml²⁾, chuẩn bị mới (hàng ngày).

6.8 Điatomit

6.9 Amin – các amin từ 1 đến 4, 7 đến 21 (như qui định trong bảng 1), và anilin và 1,4-phenylendiamin – tất cả đều là chất chuẩn tinh khiết cấp cao nhất.

6.10 Dung dịch chuẩn

6.10.1 Dung dịch hiệu chuẩn của các amin (xem 6.9) $\rho = 15,0$ μg cho mỗi amin trong 1 mililit dung môi thích hợp.

6.10.2 Hỗn hợp các chất chuẩn nội thích hợp trong dung dịch, $\rho = 10,0$ μg cho mỗi loại chất chuẩn nội/ml dung môi chuẩn nội thích hợp.

CHÚ THÍCH	Chuẩn nội 1:	naphtalen - d8, số CAS: 1146-65-2
	Chuẩn nội 2:	2,4,5 - tricloanilin, số CAS: 636-30-6
	Chuẩn nội 3:	4-aminoquinaldin, số CAS: 6628-04-2
	Chuẩn nội 4:	antraxen - d10, số CAS: 1719-06-8

6.10.3 Dung dịch amin (xem 6.9) để kiểm tra qui trình thực nghiệm, $\rho = 30,0$ μg cho mỗi amin trong 1 mililit metanol.

6.11 Nước loại 3, phù hợp với TCVN 4851 : 1989 (ISO 3696 : 1987).

7 Thiết bị, dụng cụ

7.1 Dụng cụ chiết, theo hình 1, bao gồm

thiết bị ngưng tụ kiểu ống xoắn NS 29/32

một móc làm bằng vật liệu trơ để treo mẫu thử ở vị trí sao cho dung môi ngưng tụ có thể nhỏ giọt vào mẫu thử

bình đáy tròn 100 ml NS 29/32

nguồn nhiệt

¹⁾ c là nồng độ của xitrat

²⁾ ρ là nồng độ khối lượng



Hình 1 – Dụng cụ chiết

CHÚ THÍCH Có thể sử dụng dụng cụ tương tự, nếu cùng cho kết quả như nhau (xem phụ lục E).

7.2 Bể siêu âm, có thể điều chỉnh nhiệt độ.

7.3 Bình phản ứng (20 ml đến 50 ml) bằng thủy tinh bền nhiệt, có nút đậy.

7.4 Nguồn nhiệt duy trì được ở $(70 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

7.5 Cột thủy tinh hoặc polypropylen, đường kính trong từ 25 mm đến 30 mm, chiều dài từ 140 mm đến 150 mm, được nhồi bằng 20 g diatomit (6.8), có đầu ra lắp với phễu lọc bằng xơ thủy tinh. Các cột diatomit này có thể mua hàng đóng gói sẵn hoặc nhồi 20 g diatomit vào cột thủy tinh hay polypropylen đến kích thước xác định.

7.6 Máy cô quay chân không có bếp cách thủy.

7.7 Pipet 10ml, 5 ml, 2 ml, 1 ml loại 1 phù hợp với ISO 4787.

7.8 Thiết bị sắc ký được chọn từ các loại sau:

7.8.1 Sắc ký lớp mỏng (TLC) hoặc sắc ký lớp mỏng hiệu năng cao (HPTLC), bao gồm cả phương pháp phát hiện tương ứng.

7.8.2 Sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) với bộ rửa giải gradient và detector điốt mảng (DAD) hoặc detector khối phổ chọn lọc.

7.8.3 Sắc ký khí (GC) với detector ion hoá ngọn lửa (FID) hoặc detector khối phổ chọn lọc (MSD).

7.8.4 Điện di mao quản (CE) với detector điốt mảng (DAD).

8 Cách tiến hành

8.1 Chuẩn bị mẫu thử

Cắt mẫu thử và dùng dây không màu treo 1,00 g mẫu thử vào khoảng không bên trên của bình chiết ở vị trí thẳng đứng sao cho dung môi ngưng tụ chảy qua mẫu thử (7.1).

Trong trường hợp vải có nhiều họa văn và màu sắc khác nhau thì các màu này càng được tách riêng càng tốt. Đối với sản phẩm bao gồm nhiều loại xơ dệt khác nhau thì các mẫu của các loại khác nhau (xơ dệt và/hoặc màu) cần được phân tích riêng rẽ.

8.2 Chiết

Mẫu thử được giữ trong bình chiết (7.1) trong 30 phút ở phía trên 25 ml clobenzen đang sôi. Quá trình chiết cũng có thể được tiến hành trong thiết bị mô tả ở phụ lục E, khi đó khoảng 80 ml đến 100 ml clobenzen được chưng cất trong suốt quá trình chiết. Để nguội dịch chiết hoà tan đến nhiệt độ phòng.

Dung môi được loại bỏ hoàn toàn trong máy cô quay chân không (nên dùng nhiệt độ từ 45 °C đến 60 °C), còn lại một lượng nhỏ phần cặn. Phần cặn này được chuyển hết vào bình phản ứng với một lượng càng nhỏ metanol càng tốt, sử dụng bể siêu âm để phân tán các chất màu có trong vật liệu.

8.3 Khử, cất

Dung môi phải được loại bỏ hoàn toàn bằng cách thổi nitơ ở nhiệt độ cao (nhưng không lớn hơn 70 °C) và phần cặn được hoà tan vào 2 ml metanol; sau đó cho thêm 15 ml dung dịch đệm xitrat (6.6) đã được đun nóng trước đến 70 °C. Đậy kín bình phản ứng và xử lý 30 phút ở 70 °C trong bể siêu âm.

Sau đó cho thêm 3,0 ml dung dịch natri đithionit (6.7) vào dung dịch phản ứng để khử cất các nhóm azo, lắc mạnh hỗn hợp và ngay lập tức lại giữ ở nhiệt độ (70 ± 2) °C thêm (30 ± 1) phút nhưng không dùng tác động siêu âm, sau đó làm nguội hỗn hợp đến nhiệt độ phòng (từ 20 °C đến 25 °C) trong vòng 2 phút.

8.4 Tách và cô đặc các amin

Dung dịch phản ứng được gạn vào trong cột diatomit (6.8) và để hấp thụ trong cột trong khoảng 15 phút. Sau đó các amin được bằng hai phần 40 ml ete t – butyl metyl như mô tả dưới đây. Dung dịch rửa giải được thu hồi vào trong bình thuỷ tinh đáy tròn có dung tích 100 ml có nổi mài chuẩn.

Sau khi để dung dịch phản ứng ở trong cột diatomit một khoảng thời gian xác định, phần cặn của dung dịch phản ứng này được chuyển định lượng từ bình phản ứng vào cột diatomit với 40 ml ete t-butyl metyl đầu tiên chia thành hai phần 10ml và một phần 20 ml. Sau khoảng 15 phút, cho trực tiếp phần 40 ml

ete thứ hai vào cột. Dung dịch rửa giải thu được phải trong nếu không thì lặp lại các bước từ 8.1 đến 8.4 với mẫu thử mới.

Để phát hiện và định lượng amin, dung dịch chiết ete t-butyl metyl phải được cô đặc trong máy cô quay chân không ở áp suất yếu và ở nhiệt độ không cao hơn 50 °C đến thể tích 1 ml (không để khô hoàn toàn). Loại bỏ phần dung môi còn lại thật cẩn thận bằng dòng khí trơ nhẹ, không dùng bơm hút chân không.

CHÚ THÍCH 1 Việc loại bỏ dung môi (cô đặc trong thiết bị cô quay chân không, cô đặc đến khô) có thể dẫn đến mất mát các amin nếu thực hiện trong điều kiện không được kiểm soát.

Phần cặn cho ngay vào 2,0 ml dung môi thích hợp, ví dụ metanol, etyl axetat hoặc ete t-butyl metyl và tiến hành phân tích ngay. Nếu quá trình phân tích không hoàn thành được trong vòng 24 giờ, mẫu thử phải được giữ ở nhiệt độ dưới – 18 °C.

CHÚ THÍCH 2 Do các amin đặc biệt là các amin như 2,4-diaminotoluen và 2,4-diaminoanison thường rất kém bền vững. Nếu việc phân tích bị trì hoãn, có thể không phát hiện được các amin này bằng thiết bị đo sau khoảng thời gian dài hơn.

8.5 Phát hiện và định lượng amin

Việc phát hiện amin có thể được tiến hành bằng cách sử dụng kỹ thuật sắc ký như liệt kê trong điều 7.8. Có thể sử dụng phương pháp khác đã được công nhận. Định lượng amin được tiến hành theo HPLC/DAD hoặc GC/MSD; khi dùng sắc ký khí phải sử dụng các chất chuẩn nội tương ứng.

9 Đánh giá kết quả

9.1 Tính toán

Lượng amin thường được tính toán bằng chương trình phần mềm của máy tính. Việc tính toán có thể được tiến hành theo như mô tả trong phụ lục B.

9.2 Độ tin cậy của phương pháp

Xem phương pháp xác định độ tin cậy trong phụ lục C.

10 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải gồm các thông tin sau:

- a) viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) loại, nguồn gốc và sự chọn mẫu thử (hoặc một phần mẫu thử, nếu có thể);

TCVN 7619 – 2 : 2007

- c) ngày nhận mẫu và ngày phân tích;
- d) qui trình lấy mẫu;
- e) phương pháp phát hiện và phương pháp định lượng;
- f) báo cáo kết quả theo mức phát hiện và giới hạn phát hiện với từng amin theo mg/kg;

CHÚ THÍCH Thận trọng khi biểu thị kết quả đối với các amin thu được nhỏ hơn 30 ppm do kết quả sai lệch (xem phụ lục D).

Phụ lục A

(tham khảo)

Phân tích sắc ký

A.1 Nhận xét ban đầu

Vì các thiết bị dụng cụ của các phòng thí nghiệm có thể khác nhau (7.8) nên không thể đưa ra hướng dẫn chung cho các phân tích sắc ký. Các thông số sau đã được thử nghiệm và sử dụng thành công.

A.2 Sắc ký lớp mỏng (TLC)

A.2.1

tấm mỏng (HPTLC): silica gel 60 với chất chỉ thị fluorescence F254, kích thước (20×10) cm;
 thể tích sử dụng: (2 - 5) μ l, với mỗi vết chấm;
 dung môi động 1: clorofom/axit axetic (90 + 10) phần thể tích.

A.2.2

tấm mỏng (TLC): silica gel 60, (20 × 10) cm;
 thể tích sử dụng: 10,0 μ l, với mỗi đường;
 dung môi động 2: clorofom/etyl axetat/axit axetic (60 + 30 + 10) phần theo thể tích.
 dung môi động 3: clorofom/metanol (95 + 5) phần theo thể tích.
 dung môi động 4: n-butyl axetat/toluen (30 + 70) phần theo thể tích.
 phát triển: buồng bão hoà.

A.2.3

tấm mỏng (TLC): silica gel 60, (20 × 20) cm,
 dung môi động 2 và 3: lần lượt không cần làm khô tấm mỏng;
 thuốc thử 1: 0,1 % NaNO_2 trong KOH ($c = 1 \text{ mol/l}$);
 thuốc thử 2: 0,2 % α -naphthol trong KOH ($c = 1 \text{ mol/l}$);

A.2.4

- phát hiện :
1. đèn UV;
 2. sau khi xử lý lần lượt với thuốc thử 1 và 2 (A.2.3), thời gian phản ứng khoảng 5 phút.

A.3 Sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC)

A.3.1 Sắc ký lỏng hiệu năng cao/detector diot mảng (HPLC/DAD)

dung môi rửa giải 1:	metanol;
dung môi rửa giải 2:	0,575 g amoni đihydrophosphat + 0,7 g đinatri hydrophosphat + 100 ml metanol trong 1000 ml nước, pH = 6,9;
Pha tĩnh:	Zorbex SB – Phenyl ® (5 µm); (250 × 4,6) mm;
tốc độ dòng:	(0,6 – 1,0) ml/phút;
gradien:	bắt đầu với 10 % dung môi rửa giải 1, tăng lên đến 50 % dung môi rửa giải 1 trong 50 phút ; tăng lên 100 % dung môi rửa giải 1 trong 20 phút;
hiệt độ cột:	30 °C;
thể tích tiêm:	15,0 µl;
phát hiện:	DAD, biểu đồ phổ;
định lượng:	ở bước sóng 240 nm, 280 nm và 305 nm.

A.3.2

dung môi rửa giải 1:	axetonitril;
dung môi rửa giải 2:	5 mmol amino axetat trong 1000 ml nước, pH = 3,0;
pha tĩnh:	Zorbax Eclipse XDB C18 (3,5 µm); (2,1 × 50) mm;
tốc độ dòng:	300 ml/phút;
gradien:	bắt đầu với 10 % dung môi rửa giải 1, tăng lên đến 20 % dung môi rửa giải 1 trong 1,5 phút ; tăng lên 90 % dung môi rửa giải 1 trong 6 phút;
hiệt độ cột:	40 °C;
thể tích tiêm:	2,0 µl;
phát hiện:	detector khối phổ tứ cực – và/hoặc bẫy ion, phát hiện bằng mô hình quét và/hoặc hai lần khối phổ;

khí phun: nitơ (từ chai khí/máy sinh khí);
 ion hoá: nguồn cung cấp bắn điện tử ở áp suất thường (API), bắn phá ở 120 V.

A.4 Sắc ký khí mao quản (GC)

cột mao quản: DB – 35 MS (J & W), dài: 35 m, đường kính trong 0,25 mm, độ dày màng: 0,25 μm ;
 hệ thống tiêm: chia hoặc không chia;
 nhiệt độ tiêm: 260 $^{\circ}\text{C}$;
 khí mang: heli;
 chương trình nhiệt độ: 100 $^{\circ}\text{C}$ (giữ trong 2 phút), tăng từ 100 $^{\circ}\text{C}$ đến 310 $^{\circ}\text{C}$ (tốc độ 15 $^{\circ}\text{C}/\text{phút}$), 310 $^{\circ}\text{C}$ (giữ trong 2 phút);
 thể tích tiêm: 1,0 μl , chia 1:15;
 phát hiện: MSD.

A.5 Điện di mao quản (CE)

Trộn 200 μl dung dịch mẫu thử (8.4) với 50 μl HCl ($c = 0,01 \text{ mol/l}$) và lọc qua phễu lọc màng (0,2 μl).
 Dung dịch này được phân tích bằng thiết bị điện di mao quản.

mao quản 1: 56 cm, không phủ, đường kính trong 50 μl , với đường ánh sáng kéo dài (HP);
 mao quản 2: 56 cm, phủ bằng polyvinyl alcohol (PVA), đường kính trong 50 μl , với đường ánh sáng kéo dài (HP);
 dung dịch đệm: dung dịch đệm phosphat ($c = 50 \text{ mmol/l}$), pH = 2,5;
 nhiệt độ cột: 25 $^{\circ}\text{C}$;
 cường độ dòng điện: 30 kV;
 thời gian tiêm: 4 giây;
 thời gian rửa: 5 giây;
 phát hiện: DAD ở bước sóng 214 nm, 254 nm, biểu đồ phổ.

A.6 Kiểm tra hệ thống phân tích

Để kiểm tra qui trình, cho 1,0 ml dung dịch amin (xem 6.10.3) và 1,0 ml metanol vào bình phản ứng (7.1) có chứa 15 ml dung dịch đệm xitrat/natri hydroxit đã được làm nóng trước (6.6).

TCVN 7619 – 2 : 2007

Sau đó thực hiện qui trình như 8.4, tiến hành theo đoạn thứ hai. Tỷ lệ thu hồi amin theo yêu cầu tối thiểu sau:

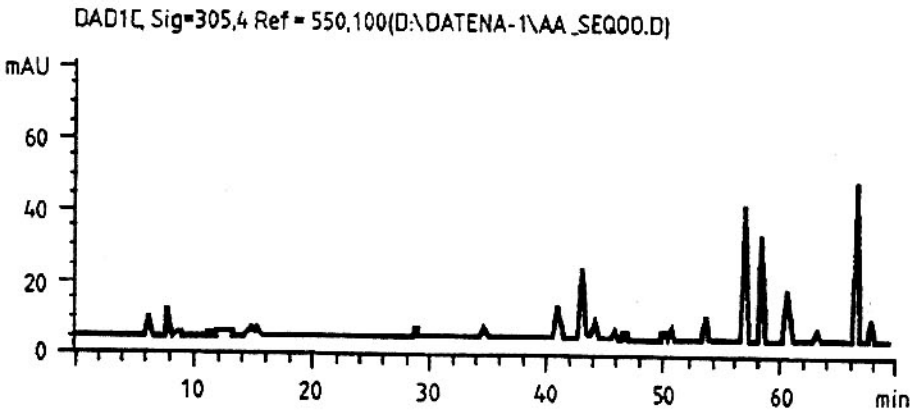
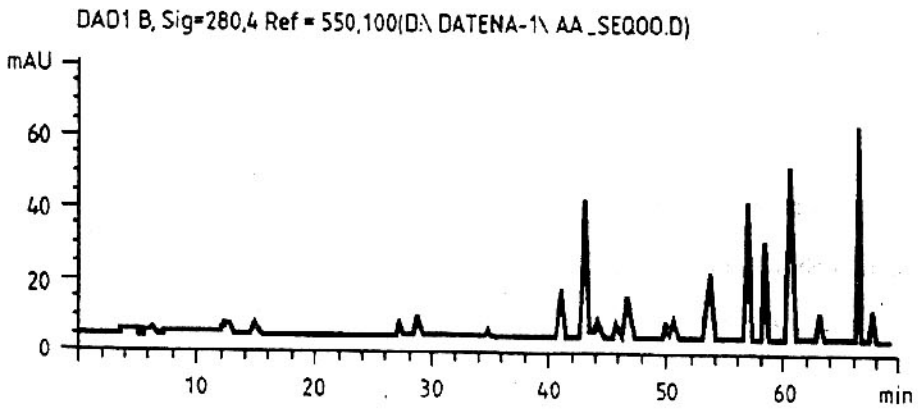
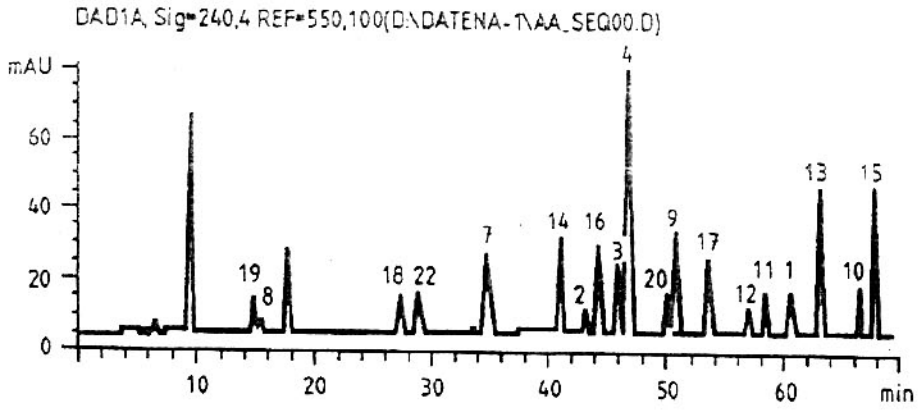
amin số 1 đến 4, 7, 9, đến 17 và 20 đến 21: 70 %;

amin số 8: 20%

amin số 18 và 19: 50 %

amin số 5, 6 và 22, xem ghi chú trong bảng 1

CHÚ THÍCH Hiện tại chưa có kinh nghiệm để đưa ra các yêu cầu tối thiểu đối với các amin khác các amin đã liệt kê ở trên.



Đối với anilin và 1,4-phenylendiamin, xem bảng 1.

Hình A.1 – Sắc ký đồ HPLC

Phụ lục E

(qui định)

Tính toán

Các mức amin được tính toán từ diện tích các pic của các amin riêng biệt. Mức amin được tính toán bằng phần khối lượng w , tính bằng mg/kg của mẫu thử theo công thức sau:

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

trong đó

A_s là diện tích pic của amin có trong dung dịch mẫu thử, tính bằng đơn vị diện tích;

A_c là diện tích pic của amin có trong dung dịch hiệu chuẩn, tính bằng đơn vị diện tích;

$A_{ISS}^{3)}$ là diện tích pic của chuẩn nội có trong dung dịch mẫu thử, tính bằng đơn vị diện tích;

$A_{ISC}^{4)}$ là diện tích pic của chuẩn nội có trong dung dịch hiệu chuẩn, tính bằng đơn vị diện tích;

ρ_c là nồng độ của amin trong dung dịch hiệu chuẩn, tính bằng $\mu\text{g/ml}$;

V là thể tích của dung dịch tạo thành từ mẫu thử theo điều 8.3 (thể tích mẫu thử cuối), tính bằng ml;

m_E là khối lượng của mẫu thử đệt, tính bằng g.

³⁾ Định lượng bằng phương pháp GC/MSD

⁴⁾ Định lượng bằng phương pháp GC/MSD

Phụ lục C

(tham khảo)

Độ tin cậy của phương pháp

Các số liệu sau thu được từ thí nghiệm liên phòng trên xơ polyeste⁵⁾:

Bảng C.1 – Kết quả từ liên phòng thí nghiệm

Quy trình phân tích	Xơ	Amin	\bar{x}	r	$s_{(r)}$	R	$s_{(R)}$
Quá trình chiết Cl – benzen HPLC/DAD	polyeste	p - cloanilin	31,6	6,5 (20,6)	2,2	12,7 (40,2)	4,5
Quá trình chiết Cl – benzen HPLC/DAD	polyeste	p - cloanilin	31,8	6,8 (21,4)	2,4	10,9 (34,3)	3,8

Tất cả kết quả được biểu thị theo mg/kg (%).

(r) = độ lặp lại

(R) = độ tái lập

\bar{x} = giá trị trung bình

$s_{(r)}$ = độ lệch chuẩn của độ lặp lại

$s_{(R)}$ = độ lệch chuẩn của độ tái lập

⁵⁾ Öffentliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach §35 LMBG, Gliederungsnummer: B 82.02-4, Januar 1998: Nachweis der Verwendung bestimmter Azofarbstoffe aus Polyesterfasern.

Phụ lục D

(tham khảo)

Hướng dẫn đánh giá - Biểu diễn kết quả phân tích

Vì chỉ với một lượng rất nhỏ các amin cũng có thể dẫn đến kết quả sai lệch dương, nên trong Chỉ thị 2002/61/EC định rõ giá trị giới hạn cho mẫu là 30 mg/kg. Giá trị này chỉ được áp dụng đối với mẫu thử ở dạng đồng nhất về vật liệu và màu chứ không áp dụng với mẫu hỗn hợp có thành phần không đồng nhất.

Nếu lượng amin phát hiện vượt quá giá trị 30 mg/kg thì phải khẳng định là có sử dụng thuốc nhuộm azo (xem bảng 1). Nếu dưới 30 mg/kg thì không thể khẳng định chắc chắn ngay được việc có sử dụng các thuốc nhuộm azo (xem bảng 1) hay không, nếu thiếu các thông tin bổ sung như loại và/hoặc sự tinh khiết của thuốc nhuộm hoặc các nguyên liệu khác đã được sử dụng.

Trong trường hợp này nên báo cáo kết quả phân tích như sau :

trong trường hợp mức của amin \leq 30 mg/kg

- khi tiến hành phân tích mẫu đã đưa ra, không phát hiện được các thuốc nhuộm azo có thể giải phóng một hoặc nhiều các amin đã liệt kê (xem bảng 1) bằng cách khử một hoặc nhiều nhóm azo của chúng.

trong trường hợp mức của amin $>$ 30 mg/kg

- Chỉ ra thành phần amin có mức $>$ 30 mg/kg.

- Kết quả phân tích cho thấy mẫu đã đưa ra đã được sản xuất hoặc xử lý trong đó có sử dụng thuốc nhuộm azo có thể giải phóng một hoặc nhiều amin đã được liệt kê (xem bảng 1) bằng cách khử một hoặc nhiều nhóm azo của chúng.

4-aminodiphenyl, 2-naphtylamin, 4-metoxy-m-phenylendiamin: Việc sử dụng các thuốc nhuộm azo (xem bảng 1) không thể xác định chắc chắn nếu thiếu các thông tin bổ sung, ví dụ cấu trúc hoá học của thuốc nhuộm đã sử dụng.

4-amindiphenyl, 2-naphtylamin: Sản phẩm thu được từ mẫu thử này có thể được nhuộm màu bằng thuốc nhuộm mà cấu trúc có chứa amin nhưng không có liên kết azo.

4-metoxy-m-phenylendiamin: Sản phẩm thu được từ mẫu thử đã có thể được nhuộm màu bằng một thuốc nhuộm azo mà cấu trúc không chứa dạng 4-metoxy-m-phenylendiamin nhưng có 2-amino-4-

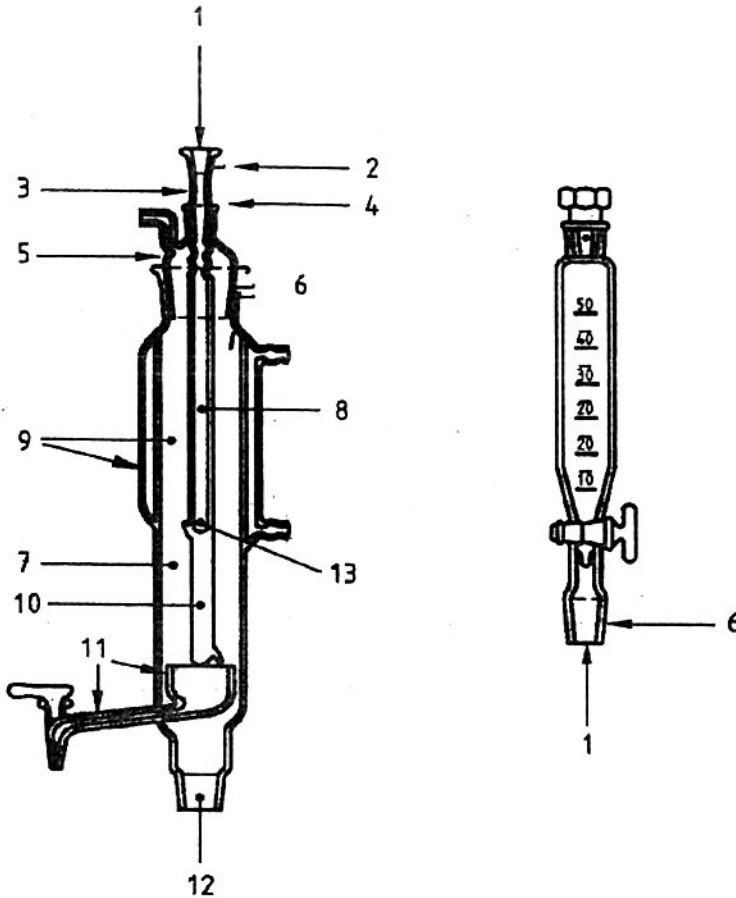
nitroanison. Trong quá trình phân tích thuốc nhuộm azo này sẽ giải phóng ra 2-amino-4-nitroanison, và chất này sẽ biến đổi thành dạng 4-metoxy-m-phenylendiamin.

CHÚ THÍCH Cần thận để đảm bảo các amin thơm phát hiện được có nguồn gốc từ thuốc nhuộm chứ không phải từ các chất khác, ví dụ như từ polyuretan.

Phụ lục E

(tham khảo)

Thiết bị - Dụng cụ chiết theo Baumgarte



- | | |
|----------------------------------|----------------------------------|
| 1: Bình chứa dung môi | 7: Vùng hơi nước |
| 2: Phần khớp nối âm, NS 19/26 | 8: Cho dung môi |
| 3: Lỗ, đường kính 2 mm | 9: Vỏ làm lạnh, khu vực làm lạnh |
| 4: Phần khớp nối dương, NS 19/26 | 10: Cái kẹp mẫu |
| 5: Ống nối có lỗ thông hơi | 11: Phần thu hơi có đường ra |
| 6: Khớp nối, dương, âm NS 45/40 | 12: Phần khớp nối dương NS 29/32 |
| | 13: Hai lỗ, đường kính 2 mm |

Hình E.1 – Dụng cụ Baumgarte ⁶⁾

⁶⁾ U. Baumgarte: Eine neue Methode zum Extrahieren von Farbstoffen aus Fasern und Folien (Phương pháp mới để chiết thuốc nhuộm từ xơ và màng mỏng). Melliand Textilberichte 53, 790-794 (1972).

Nguồn cung cấp thiết bị chiết: QVF Labortechnik, Auf dem Steine 4, 98693 Ilmenau, Germany.