

T.C.
EKONOMİ BAKANLIĞI
İhracat Genel Müdürlüğü

Sayı : 91329774/310.02

. 0120001429

TELEFAKS

21 Şubat 2013

Konu : Standart/kriter tasarısı

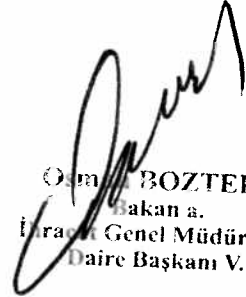
- AKDENİZ İHRACATÇI BİRLİKLERİ GENEL SEKRETERLİĞİ - MERSİN
- DENİZLİ İHRACATÇILAR BİRLİĞİ GENEL SEKRETERLİĞİ - DENİZLİ
- EGE İHRACATÇI BİRLİKLERİ GENEL SEKRETERLİĞİ - İZMİR
- GÜNEYDOĞU ANADOLU İHRACATÇI BİRLİKLERİ GENEL SEKRETERLİĞİ - GAZİANTEP
- İSTANBUL TEKSTİL VE KONFEKSİYON İHRACATÇI BİRLİKLERİ GENEL SEKRETERLİĞİ - İSTANBUL
- ULUDAĞ İHRACATÇI BİRLİKLERİ GENEL SEKRETERLİĞİ - BURSA

Türk Standartları Enstitüsü'nün bir yazısı ekinde alınan, "tst EN 14362-3 Tekstil-Azo boyar maddelerden oluşan aromatik aminler için tayin metotları-Bölüm 3: Aminoazobenzene-4 açığa çıkarılan azo boyar maddelerin kullanımın tespiti" standart/kriter tasarısının bir örneği ilişikte yer almaktadır.

Bilgilerini ve bahse konu standart tasarısına ilişkin Birliğiniz görüşlerinin en geç 07 Mart 2013 tarihi mesai bitimine kadar Bakanlığımıza iletilmesi hususunda gereğini rica ederim.

EKLER:

- 1- Standart/Kriter Tasarısı (17 Sayfa)
(E-posta ile gönderilmektedir.)


Osman BOZTEPE
Bakan a.
İhracat Genel Müdürlüğü
Daire Başkanı V.



TÜRK STANDARDI TASARISI
DRAFT TURKISH STANDARD

tst EN 14362-3

ICS 59.080.01

**TEKSTİL - AZO BOYAR MADDELERDEN TÜRETİLEN
BELİRLİ AROMATİK AMİNLERİN TAYİNİ İÇİN YÖNTEMLER -
BÖLÜM 3: 4-AMİNOAZOBENZEN AÇIĞA ÇIKARABİLEN
BELİRLİ AZO BOYAR MADDELERİN KULLANIMININ TESPİTİ**

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

I. MÜTALAA
2012/91052

TS EN 14362-3 (yayın yılı) standardı, EN 14362-3 (2012) standardı ile birebir aynı olup, Avrupa Standardizasyon Komitesi'nin (CEN, Avenue Marnix 17 B-1000 Brussels) izniyle basılmıştır.

Avrupa Standardlarının herhangi bir şekilde ve herhangi bir yolla tüm kullanım hakları Avrupa Standardizasyon Komitesi (CEN) ve üye ülkelere aittir. TSE kanalıyla CEN'den yazılı izin alınmaksızın çoğaltılamaz.

Bu tasarıya görüş verilirken, tasarı metni içerisinde kullanılan kelime ve/veya ifadelerle ilgili olarak bilinen patent hakları hususunda tarafımıza bilgi ve gerekli dokümanın sağlanması da göz önünde bulundurulmalıdır.

TÜRK STANDARDLARI ENSTİTÜSÜ
Necatibey Caddesi No.112 Bakanlıklar/ANKARA

Ön Söz

Bu tasarı CEN tarafından kabul edilen EN 14362-3 (2012) standardı esas alınarak, TSE Tekstil İhtisas Grubu'na bağlı TK 34 Tekstil Teknik Komitesi'nce hazırlanmıştır.

İçindekiler

1	Kapsam	1
2	Atıf yapılan standartlar	1
3	Genel	1
4	Prensip	2
5	Güvenlik Önlemleri	2
6	Reaktifler	3
7	Cihazlar	4
8	İşlem	6
9	Değerlendirme	7
10	Deney Raporu ⁴⁾	12
EK A - (Bilgi için) - Kromotografik analiz		13
EK B - Hesaplamalar		14
EK C - (Bilgi için) - Yöntemin güvenilirliği		
EK D - (Bilgi için) - Değerlendirme kılavuzu - Analitik sonuçların yorumlanması		

Tekstil - Azo boyar maddelerden türetilen belirli aromatik aminlerin tayini için yöntemler - Bölüm 3: 4-aminoazobenzen açığa çıkarabilen belirli azo boyar maddelerin kullanımının tespiti

1 Kapsam

4-aminoazobenzen oluşturabilen azo boyar maddeler, EN 14362-1 belirtilen şartlar altında amin anilin ve 1,4-fenilendiamin meydana getirir. Bu 4-aminoazobenzen boyar maddelerin varlığından, ek bir bilgi (örneğin, kullanılan boyar maddenin kimyasal yapısı) veya özel bir işlem olmadan güvenilir şekilde emin olunamaz.

Bu standard TS EN 14362-1'in tamamlayıcısı olup nihai ürünlerde 4 aminoazobenzen açığa çıkarabilen aşağıda verilen belirli azo boyar maddelerin kullanımının tespiti için özel bir işlemi belirtir.

- Ekstraksiyon yapılmadan indirgen maddeye kolayca ulaşılabilen, özellikle selüloz ve protein liflerinden (örneğin, pamuk, viskoz, yün, ipek) yapılmış tekstil maddeleri söz konusu olduğunda.
- Lifler (örneğin, polyester ve sahte deri) ekstraksiyona tabi tutularak ulaşılabilen.

Belirli lif karışımları için TS EN 14362'nin her iki bölümünün de (ekstraksiyon olmadan ya da ekstraksiyon ile) uygulanması gerekebilir.

İşlem, indirgeme ön işlemi olmadan nihai ürünlerde serbest amin olarak bulunan 4-aminoazobenzen'ide (Solvent Yellow 1) tespit eder.

Bu yöntemle, azo gruplarının indirgenerek parçalanmasıyla açığa çıkan ve Avrupa Parlamentosu ve Konseyi'nin (EC) 1907/2006 sayılı, Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, Yetkilendirilmesi ve Sınırlanması (REACH) ile ilgili düzenlemesi Ek XVII'de listelenen 4-aminoazobenzen dışındaki belirli azo boyar maddelerin kullanımı kantitatif olarak tespit edilemez.

2 Atıf yapılan standartlar

Bu standardda, tarih belirtilerek veya belirtilmeksizin diğer standard ve/veya dokümanlara atıf yapılmaktadır. Bu atıflar metin içerisinde uygun yerlerde belirtilmiş ve aşağıda liste halinde verilmiştir. Tarih belirtilen atıflarda daha sonra yapılan tadil veya revizyonlar, atıf yapan bu standardda da tadil veya revizyon yapılması şartı ile uygulanır. Atıf yapılan standard ve/veya dokümanın tarihinin belirtilmemesi halinde ilgili standardın en son baskısı kullanılır.

EN, ISO, IEC vb. No	Adı (İngilizce)	TS No ¹⁾	Adı (Türkçe)
EN 14362-1:2012	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	TS EN 14362-1	Tekstil – Azo boyar maddelerden türetilen belirli aromatik aminlerin tayini için yöntemler – Bölüm 1: Liflerde ekstraksiyon yapılarak ve yapılmadan elde edilebilen belirli azo boyar maddelerin kullanımının tespiti
EN ISO 3696	EN ISO 3696, Water for analytical laboratory use — Specification and test methods (ISO 3696)	TS EN ISO 3696 (Eski no: TS ISO 3696)	Su-Analitik Laboratuvarında Kullanılan-Özellikler ve Deney Metotları

3 Genel

Belirli azo boyar maddeler, azo grubun/grupların indirgenerek parçalanmasıyla, Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, Yetkilendirilmesi ve Sınırlanması (REACH) ile ilgili Avrupa Parlamentosu ve Konseyinin (EC) No 1907/2006 sayılı düzenlemesi Ek XVII'de yasaklanan 4-aminoazobenzen'i açığa çıkarabilir.

¹⁾ TSE Notu: Atıf yapılan standartların TS numarası ve Türkçe adı 3. ve 4. kolonda verilmiştir. * işareti olanlar bu standardın basıldığı tarihte İngilizce metin olarak yayımlanmış olan Türk Standardlarıdır.

Çizelge 1 - REACH 1907/2006/ Ek XVII'de yasaklanan 4-aminoazobenzen

No.	CAS sayısı	İndeks Sayısı	EC Sayısı	Madde
22	60-09-3	611-008-00-4	200-453-6	4-aminoazobenzen

4 Prensip

Renklendirilmiş tekstil nihai ürünlerinden deney numunesi parçasının seçiminden sonra, deney numunesi parçası dispers boyalar için renklendirici ekstraksiyonu yöntemi ve/veya diğer sınıf boyalar için doğrudan indirgeme yöntemine (bk. EN-14362-1) göre tayine tabi tutulur.

Tekstil numunesi veya numune ekstraksiyonu kalıntısı kapalı kapta, 40°C'de alkalın çözeltisinde sodyum ditiyonatla muamele edilir. İşlemden açığa çıkan 4-aminoazobenzen, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile t-bütül metil eter fazına aktarılır. T-bütül metil eter fazının temsili bir miktarı analiz için kullanılır. 4-aminoazobenzenlerin tespiti ve tayini kromatografi kullanılarak yapılabilir (bk. Ek A).

Kromatografik yöntemle 4-aminoazobenzen tespit edilirse, bir veya daha fazla alternatif yöntem kullanarak teyit edilir.

5 Güvenlik Önlemleri

5.1 UYARI: 4-aminoazobenzen kanserojen olduğu bilinen ya da şüpheli olan madde sınıfına girer.

Bu maddelerle çalışma ve bu maddelerin bertaraf edilmesi, ilgili milli sağlık ve güvenlik düzenlemeleri ile tam uyum içinde olmalıdır.

5.2 Bu deney yönteminde malzemeler ile çalışılırken güvenli ve uygun teknikleri kullanmak, kullanıcının sorumluluğundadır. Malzeme güvenlik veri sayfaları ve diğer tavsiyeler gibi belirli detaylar için üreticiye danışılmalıdır.

5.3 İyi laboratuvar uygulaması takip edilmelidir. Bütün Laboratuvar alanlarında güvenlik gözlüğü kullanılmalı ve toz boyar maddelerle çalışırken tek kullanımlık solunum maskesi takılmalıdır.

5.4 Kullanıcılar milli ve yerel güvenlik düzenlemelerine uymalıdır.

6 Reaktifler

Aksi belirtilmediği sürece, analitik saflıkta kimyasallar kullanılmalıdır.

6.1 Sulu sodyum ditiyonat çözeltisi, $\rho=200 \text{ mg/mL}^2$, taze hazırlanmış, kapalı kapta bir saat dinlendikten sonra hemen kullanmak için.

6.2 Sodyum hidroksit sulu çözeltisi, $\omega=\%2^3$

6.3 n-pentan

6.4 Metanol

6.5 Klorobenzen

6.6 t-bütül metil eter

6.7 Sodyum klorür

²⁾ ρ = kütle derişimi

³⁾ ω = kütle oranı (kütlece %)

6.8 4-aminoazobenzen, tanımlanan mevcut en yüksek standart saflıkta

6.9 Gaz kromatografi için iç standartlar (IS) örneğin:

IS1: benzidin-d8, CAS No.:92890-63-6

IS2: naftalin-d8, CAS No.:1146-65-2

IS3:2,4,5-trikloroanilin, CAS No.: 636-30-6

IS4: antrasen-d10, CAS No.: 1719-06-8

6.10 Standart çözeltiler

6.10.1 İç standart çözeltisi, t-bütül metil eter içinde IS, $\rho = 10 \mu\text{g/mL}$

6.10.2 4-aminoazobenzen kalibrasyon çözeltisi, deneysel işlemi kontrol etmek ve kalibrasyon çözeltisini hazırlamak için.

4-aminoazobenzen'in metanol çözeltisi, $\rho = 500 \mu\text{g/mL}$

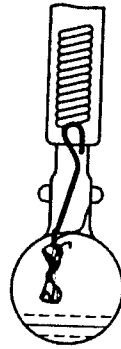
6.11 Sınıf 3 su, EN ISO 3696'a uygun

7 Cihazlar

7.1 Reaksiyon kabı (20mL ila 50 mL) sıcağa dayanıklı camdan, sıkı kapaklı

7.2 Ekstraksiyon cihazı, Şekil 1'e uygun, aşağıdakilerden oluşan:

- Sarmal yoğunlaştırıcı NS 29/32.
- Çengel, inert malzemeden yapılmış, yoğunlaşan çözücünün numune parçası üzerine damlamasını sağlayacak şekilde numuneyi yerinde tutmak için.
- Yuvarlak tabanlı balon, 100 mL, NS 29/32.
- Isıtma kaynağı.



Şekil 1- Cihaz

Not- Aynı sonuçlar elde edilirse, benzer bir cihaz kullanılabilir.

7.3 Isıtma kaynağı, $(40 \pm 2) ^\circ\text{C}$ sıcaklık sağlayan.

7.4 Santrifüj, 3000 r/min'den daha hızlı dönebilen.

7.5 Vakumlu döner buharlaştırıcı

7.6 Pipetler ihtiyaca göre boyutta veya çeşitli pipetler.

7.7 Ultrasonik banyo, ultrasonik gücü en az RMS 160 Watt olan, kontrollü ısıtmalı.

7.8 Yatay çalkalayıcı yeterli frekans 5 s^{-1} , yol boyu 2cm ila 5 cm.

7.9 Aletli analiz cihazları

7.9.1 Gaz kromatografi (GC), kütle seçici detektörlü (MS)

7.9.2 Yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC), dereceli elüsyon sistemli ve diyot sıralı detektörlü (DAD) veya kütle seçici detektörlü (MS).

7.9.3 İnce tabaka kromatografi (TLC) veya yüksek performanslı ince tabaka kromatografi (HPTLC) cihazı, ilgili tespitler ile birlikte.

7.9.4 Kapiler elektroforez (CE), DAD ile birlikte.

Not- Cihazın açıklaması Ek A'da verilmiştir.

8 İşlem

8.1 Genel

Bu standard, EN 14362-1 kullanıldığında anilin ve 1,4-fenilendiamin için veya sadece anilin için pozitif sonuç elde edilen deney numunesi parçalarına uygulanır. Numune bileşimine bağlı olarak Madde 8.3 veya Madde 8.4 seçilmelidir.

8.2 Deney numunesi parçalarının hazırlanması

Çok renkli desenli kumaşlarla çalışılması durumunda, mümkün olduğunca çeşitli renkler ayrı ayrı dikkate alınmalıdır. Çeşitli kalitede tekstillerden oluşan nihai ürünler için, farklı kalitedeki (lif ve/veya renk olarak), tekstillerin deney numunesi parçaları ayrı ayrı analiz edilmelidir.

Deney numunesi parçası toplam kütlesi 1g olacak şekilde kesilerek hazırlanır. Renklendirici ekstraksiyonuna (Madde 8.3) tabi tutulacak deney numunesi parçaları şerit halinde kesilir (Madde 7.2'de tanımlanan cihaz kullanılırsa) veya diğer cihazlar kullanılacaksa veya numuneler sadece indirgenme parçalanmasına (Madde 8.4) tabi tutulacaksa deney numunesi parçaları küçük parçacıklar halinde kesilmelidir.

8.3 Dispers boyalar için renklendirici ekstraksiyonu

8.3.1 Dispers boyaların klorobenzenle ekstrakte edilmesi

Dispers boya ile boyanmış tekstil deney numunesi parçası (bk. EN14362-1:2012 Ek D) 25 mL kaynayan klorobenzen üzerinde 30dk ekstratörde (Madde 7.2) tutulur. Klorobenzen ekstraktının ekstratörden ayırmadan önce oda sıcaklığına kadar soğumasına izin verilir.

Küçük bir miktar kalıntı kalana kadar $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ila $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de buharlaştırma cihazında (Madde7.5) klorobenzen ekstraktı deriştirilir. Bu kalıntı, renklendiriciyi dağıtmak için ultrasonik bir banyo kullanılarak, kantitatif olarak toplamda 7 mL metanol (Madde 6.4) ile reaksiyon kabına aktarılır.

Not 1 - Aktarma işleminin birkaç adımda gerçekleştirilmesi tavsiye edilir; örneğin 4mL metanol eklenir ve ultrasonik banyo kullanılarak buharlaştırma cihazında kalıntı çözülür, sonra süspansiyon reaksiyon kabına pipet kullanılarak kantitatif olarak aktarılır arka arkaya 3 kere 1 mL metanolla çalkalanır ve çözelti kantitatif olarak aktarılır.

Not 2 - 4-aminoazobenzen açığa çıkaran dispers boyar maddelerin (örneğin, Dispers Yellow 23) doğrudan tayini için bu metanol çözeltisinin temsili bir miktarı LC-DAD-MS ile tayin için hemen kullanılabilir.

8.3.2 Sadece dispers boya ile boyanmış tekstiller

Tekstil deney numunesi parçası ekstraktörden alınır, tamamen dispers boya ile boyanmış liflerden yapılmışsa ve/veya ekstraksiyondan sonra renksizleşmişse kullanılmaz.

8.3.3 Dispers ve/veya diğer boylarla boyanmış tekstiller

A ve/veya B durumlarına (bk. EN 14362-1:2012 Madde 8.4) ait lifler içeriyorsa, ekstrakte edilen deney numunesi parçası ekstraktörden çıkartılır. Deney numunesi parçası, n-pentan (Madde 6.3) veya t-bütül metil eter (Madde 6.6) gibi uygun çözücüler ile yıkanarak çözücü uzaklaştırılır ve kurummasına izin verilir. Gerekirse indirgenerek parçalanma için küçük parçalara kesilmelidir. Ekstrakte edilen tekstil deney numunesi parçası birleştirilmiş indirgeme için dispers boyanın metanol çözeltisi (toplam 7 mL) ile birlikte reaksiyon kabına konur.

8.4 Dispers boyalar dışında diğer boylarla boyanmış tekstiller

Tekstil numuneleri A ve/veya B (bk. EN 14362-1:2012 Madde 8.4) durumuna uygun lifler içeriyorsa deney numunesi parçası reaksiyon kabına doğrudan aktarılır ve 7 mL metanol (Madde 6.4) ilave edilir.

8.5 İndirgenme ile parçalanma

9 mL sodyum hidroksit çözeltisi (Madde 6.2) metanol çözeltisine (Madde 8.3.1, Madde 8.3.3 veya Madde 8.4) eklenir. Reaksiyon kabı sıkıca kapatılır ve şiddetle çalkalanır.

Daha sonra, indirgenerek parçalanma için 1mL sulu sodyum ditiyonat çözeltisi (Madde 6.1) ilave edilir. Karışım şiddetli olarak çalkalanır ve hemen çalkalanmadan $(40 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ 'de tam olarak 30 dk tutulur, bundan sonra 1 dakika içinde 20°C ila 25°C olan oda sıcaklığına soğutulur.

8.6 4-aminoazobenzen'in ayrılması ve deriştirilmesi

5mL t-bütül metil eter (Madde 6.6) veya 5mL iç standart çözeltisi (Madde 6.10.1) sırasıyla reaksiyon çözeltisine eklenir. Sonuç olarak 7 g sodyum klorür (Madde 6.7) eklenir ve karışım tam olarak 45 dakika yatay olarak çalkalanır; çalkalama frekansı $f = 5 \text{ s}^{-1}$

Not 1 - Soğutma ve çalkalama arasında geçen süre 5 dakikayı geçmemeli. Çalkalamadan sonraki faz ayrımının tam olması için karışımın santrifüjlenmesi tavsiye edilir.

Sonraki analizler için t-bütül metil eter fazının temsili bir kısmı uygun bir küçük şişeye aktarılır ve hemen kapatılır. 4-aminoazobenzen'in tespiti ve tayini Madde 7.9'da listelenen kromatografik teknikler kullanılarak gerçekleştirilebilir.

Not 2 - Daha sonraki analizler için çözücünün değiştirilmesi veya Madde 8.5'deki ekstraktin deriştirilmesi ve başka bir uygun çözücüye (metanol gibi) aktarmak gerekebilir. Çözücünün uzaklaştırılması (vakumlu döner buharlaştırıcıdaki içindeki derişim, kuruluğa kadar buharlaştırma) kontrollü şartlar altında gerçekleştirilmezse, 4-aminoazobenzen'in önemli bir kısmının kaybolmasına neden olabilir.

t-bütül metil eter ekstraktinin döner buharlaştırıcıda zayıf vakumda ve 50°C 'yi geçmeyen sıcaklıkta yaklaşık 1 mL'ye (kuruluğa kadar değil) deriştirilmesi tavsiye edilir. Kalan çözücü zayıf inert gaz akışıyla vakum olmadan çok dikkatli bir şekilde uzaklaştırılır.

Matriks etkilerden dolayı analitik işlem sırasında ciddi analit kaybı olabileceğinden, mümkünse çözücü değiştirmekten kaçınılmalıdır.

Not 3 - Matrikse sahip olmasından dolayı 4-aminoazobenzen zayıf bir kararlılık gösterebilir. Çalışma sırasında gecikme olduğunda ciddi analit kaybı olabilir.

Tüm analizler 24 saat içinde gerçekleştirilmezse, numuneler -18°C 'nin altında tutulmalıdır.

8.7 Kalibrasyon çözeltisi

8.7.1 Ekstraksiyon olmadan numune hazırlamak için kalibrasyon çözeltisi

Sırasıyla 5 mL t-bütül metil eter (Madde 6.6) veya 5 mL iç standart çözeltisi (Madde 6.10.1), 100µL 4-aminoazobenzen kalibrasyon çözeltisine (Madde 6.10.2) eklenir. Bu işleme göre faz ayrımı ile 4-aminoazobenzen'in geri kazanımı %95 ila %100 arasında olduğundan bu karışım kalibrasyon için kullanılır.

8.7.2 Ekstraksiyonla numune hazırlamak için kalibrasyon çözeltisi

100µL 4-aminoazobenzen kalibrasyon çözeltisine (Madde 6.10.2) sırasıyla 6,9 mL metanol (Madde 6.4), 9 mL sodyum hidroksit çözeltisi (Madde 6.2), 1mL su, 7 g sodyum klorür (Madde 6.7) ve 5 mL t-bütül metil eter (Madde 6.6) veya 5 mL iç standart çözeltisi (Madde 6.10.1) eklenir.

Bu karışım yatay olarak sıkıca 45 dakika çalkalanır; çalkalama frekansı $f = 5 \text{ s}^{-1}$. Sonraki analizler için temsili bir kısmı t-bütül metil eter fazına alınır. Analiz için küçük şişe hemen kapatılır.

8.8 Analitik sisteminin kontrol edilmesi

8.8.1 Ekstraksiyon olmadan numunenin hazırlanması

İşlemi kontrol etmek için, 100µL 4-aminoazobenzen'in kalibrasyon çözeltisi (Madde 6.10.2) Madde 8.5'e göre muamele edilir.

4-aminoazobenzen'in geri kazanım oranı en az %60 olmalıdır.

8.8.2 Ekstraksiyonla numunenin hazırlanması

İşlemi kontrol etmek için 100µL 4-aminoazobenzen kalibrasyon çözeltisine (Madde 6.10.2) 6,9 mL metanol ilave edilir. Karışım Madde 8.5'e göre muamele edilir.

4-aminoazobenzen'in geri kazanım oranı en az %60 olmalıdır.

8.9 Kromotografik analiz

4-aminoazobenzenin tespiti Madde 7.9'da listelenen kromotografik teknikler kullanılarak yapılabilir. Diğer kabul edilen yöntemler kullanılabilir. Bu aminler kromotografik yöntemler ile tespit edilirse, teyit bir veya daha fazla alternatif yöntem kullanılarak yapılır. Her iki yöntemde olumlu sonuç veriyorsa sonuç olumludur.

9 Değerlendirme

9.1 Hesaplama

4-aminoazobenzen'in miktarı genellikle bilgisayar yazılımı ile hesaplanır. Hesaplamalar Ek B'de tanımlandığı gibi el ile de gerçekleştirilebilir.

9.2 Yöntemin güvenilirliği

Yöntemin güvenilirliği için bk. Ek C.

10 Deney Raporu⁴⁾

Deney raporunda en az aşağıdakiler belirtilmelidir:

- Bu standarda atıf,
- Deney numunesi parçasının (uygulanabilirse, kısmi deney numunesi parçası) çeşidi, kaynağı ve kısa gösterimi,
- Alınma tarihi ve analiz tarihi,
- Numune alma işlemi,
- Tespit yöntemi ve miktar belirleme yöntemi,
- Sonuçlar, 4-aminoazobenzen'in seviyesi ve tespit sınırı olarak mg/kg cinsinden rapor edilir.

Not -30 mg/kg'dan daha az derişimdeki 4-aminoazobenzen'in yorumlanmasında dikkat edilmelidir (bk. Ek D).

⁴⁾ TSE Notu: Deney raporu, burada istenilen bilgilere ilâveten, TS EN ISO/IEC 17025'te verilen bilgileri de ihtiva edecek şekilde düzenlenebilir.

EK A (Bilgi için)

Kromotografik analiz

A.1 Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)

Laboratuar aletli analiz cihazları çeşitli olabildiğinden (Madde 7.9), kromotografik analizler için genel olarak uygulanabilir talimatlar sağlanamaz. Aşağıda belirtilen parametreler başarılı bir şekilde denenmiş ve kullanılmıştır.

A.2 İnce tabaka kromatografisi (TLC)

A.2.1

- Plakalar (HPTLC): Silika jel 60 ve F254 flüoresans indikatör, (20 × 10) cm²;
- Uygulanan hacim: (2 ila 5) µl, nokta olarak uygulanan;
- Hareketli faz 1: Kloroform/asetik asit (90 + 10) hacimce kısım.
- Geliştirme haznesi: Çözücü buharı ile doygun hazne.
- Tespit: 1. TLC tablalar, flüoresans F254 indikatör ile
2. UV lamba ve/veya reaktif 1 ve reaktif 2 ile arka arkaya muameleden sonra,
Reaksiyon süresi yaklaşık 5 min.
- Reaktif 1: NO_x-oluşumu için, boş bir hazneye yaklaşık 1mL sülfürik asit içeren beher konur ve küçük bir spatülle az miktarda katı sodyum nitrit ilave edilir. Hazne kapağı ile kapatılır ve reaksiyonun olmasına müsaade edilir. Kuru plaka hazneye konur 5 dakika sonra alınır ve soğuk hava akımı altında kurutulur.
- Reaktif 2: Sonra tablaya metanolde hazırlanmış 1 M KOH içinde %0,2'lik α-naftol çözeltisi püskürtülür.

A.2.2

- Plakalar (TLC): Silika jel 60 ve F254 flüoresans indikatör, (20 × 10) cm²;
- Uygulanan hacim: 10,0 µl, çizgi olarak uygulanan;
- Hareketli faz 2: Kloroform/etil asetat/asetik asit (60 + 30 + 10) hacimce kısım;
- Hareketli faz 3: Kloroform/metanol (95 + 5) hacimce kısım;
- Hareketli faz 4: n-bütül asetat/toluen (30 + 70) hacimce kısım;
- Geliştirme haznesi: Çözücü buharı ile doygun hazne.
- Hareketli fazlar 2 ve 3: Plakalar kurumadan arka arkaya.
- Tespit: 1. TLC tablalar flüoresans F254 indikatör ile
2. UV lamba ve/veya reaktif 1 ve 2 ile arka arkaya muameleden sonra,
(Madde A.2.1), reaksiyon süresi yaklaşık olarak 5 min.

A.2.3

- Plakalar (TLC): Silika jel 60, (20 × 20) cm²;

Uygulama hacmi:	10,0 µl, çizgi olarak uygulanan;
Hareketli faz 2:	Kloroform/etil asetat/asetik asit (60 + 30+ 10) hacimce kısım;
Hareketli faz 3:	Kloroform/metanol (95 + 5) hacimce kısım;
Hareketli fazlar 2 ve 3:	Plakalar kurumadan arka arkaya;
Geliştirme haznesi:	Çözücü buharı ile doyun hazne.
Tespit:	Reaktif 1 ve 2 ile arka arkaya muameleden sonra, (Madde A.2.1), reaksiyon süresi yaklaşık olarak 5 min

A.3 yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)

A.3.1 Yüksek performanslı sıvı kromatografisi/ diyot sıralı dedektör (HPLC/DAD)

Elüsyon çözeltisi 1:	metanol;
Elüsyon çözeltisi 2:	0,68 g Potasyum dihidrojen fosfat 1000 ml suda çözüldükten sonra, 150 ml metanol eklenir
Sabit faz:	Zorbax Eclipse XDB C18 ® (3,5 µm); (150 × 4,6) mm
Debi:	(0,6 - 2,0) mL/min. (akış derecesi, aşağıya bakınız)
Kolon:	32 °C;
Enjeksiyon hacmi:	5 µL;
Tespit:	DAD, spektrografi;
Miktar:	240 nm ve 380 nm'de

Derece:	Süre [min.]:	Elüsyon çözeltisi 1 [%]:	Akış [mL]:
	0,00	10,0	0,6
	22,50	55,0	0,6
	27,50	100,0	
	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

A.3.2 Yüksek performanslı sıvı kromatografisi/kütle seçici dedektör (HPLC/MS)

Elüsyon çözeltisi 1:	asetonitril;
Elüsyonçözeltisi 2:	1000 ml suda 5 mmol amonyum asetat, pH 3,0;
Sabit faz:	Zorbax Eclipse XDB C18 ® (3,5 µm); (2,1 × □50) mm;
Debi:	300 µL/min;
Derece:	%10 elüsyon çözeltisi 1 ile başlanmalı, 1,5 dakika içinde elüsyon çözeltisi 1 %20'ye yükseltilmeli, 6 dakika içinde doğrusal olarak elüsyon çözeltisi 1 %90'a yükseltilmeli;
Kolon sıcaklığı:	40 °C;

Enjeksiyon hacmi:	2,0 µl;
Tespit:	dört uçlu- ve/veya iyon tutucu kütle dedektörü, taramalı mod ve/veya MS ürün iyon (daughter ion) MS tespiti;
Püskürtme gazı:	Azot (şişeli/üreteç);
İyonlaşma:	API electrosprey pozitif, fragmentör 120 V.

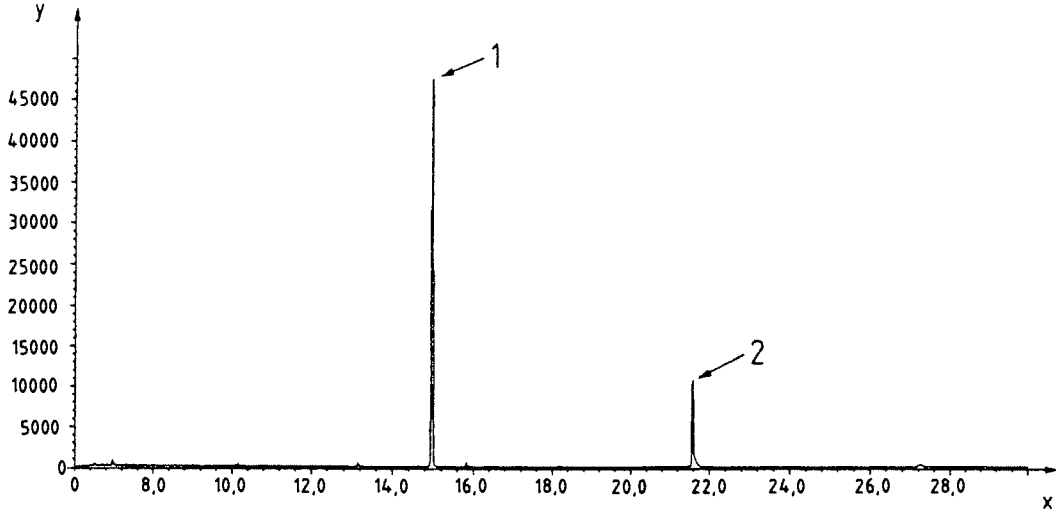
A.4 Kapiler gaz kromatografi/kütle seçici detektör (GC/MS)

Kapiler kolon:	DB-35MS (J & W) ®, uzunluk: 35 m, iç çap 0,25 mm, film kalınlığı 0,25 µm;
Enjeksiyon sistemi:	bölünmüş veya bölünmemiş;
Enjeksiyon sıcaklığı:	260 °C;
Taşıyıcı gaz:	Helyum;
Sıcaklık programı:	100 °C (2 min.), 100 °C ila 310 °C (15 °C /min.), 310 °C (2 min.);
Enjeksiyon hacmi:	1,0 µL, bölünme 1:15;
Tespit:	MS.

A.5 Kapiler elektroforez (CE)

200 µL numune çözeltisi (Madde 8.4) 50 µL HCl (c=0,01 mol/L) ile karıştırılır ve membran filtreden (0,2 µm) geçirilir. Çözelti kapiler zon elektroforez ile analiz edilir.

Kapiler 1:	56 cm, kaplanmamış, iç çapı 50 µm, uzatılmış ışık yollu (Agilent);
Kapiler 2:	56 cm, polivinil alkol (PVA) ile kaplanmış, iç çapı 50 µm, uzatılmış ışık yollu (Agilent);
Tampon çözelti:	Fosfat tampon çözeltisi (c = 50 mmol/L), pH = 2,5;
Kolon sıcaklığı:	25 °C;
Gerilim:	30 kV;
Enjeksiyon süresi:	4 s;
Temizlenme süresi:	5 s;
Tespit:	DAD 214 nm, 254 nm, spektrografi.
Miktar:	240 nm ve 380 nm'de

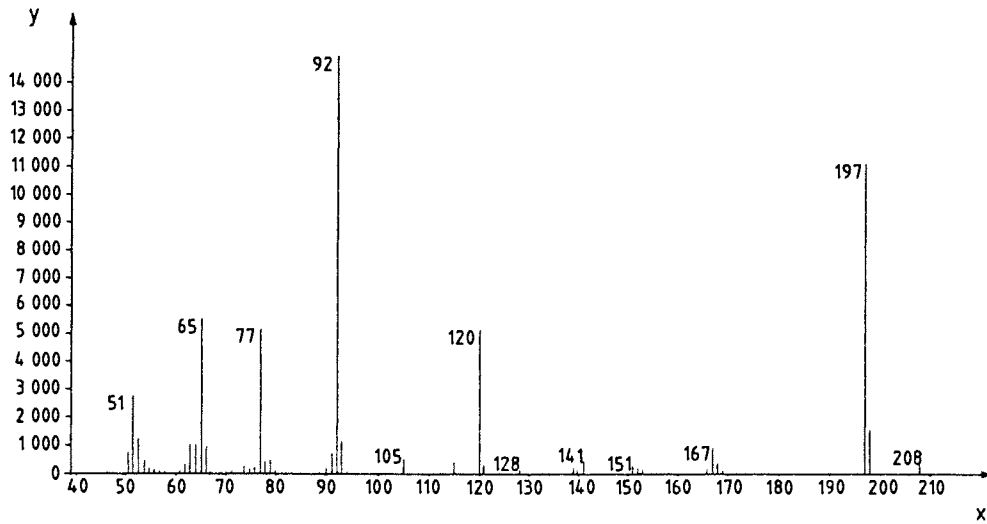
**Açıklama**

X = Süre, min.

Y = Bağıl bolluk

1 = İç standart

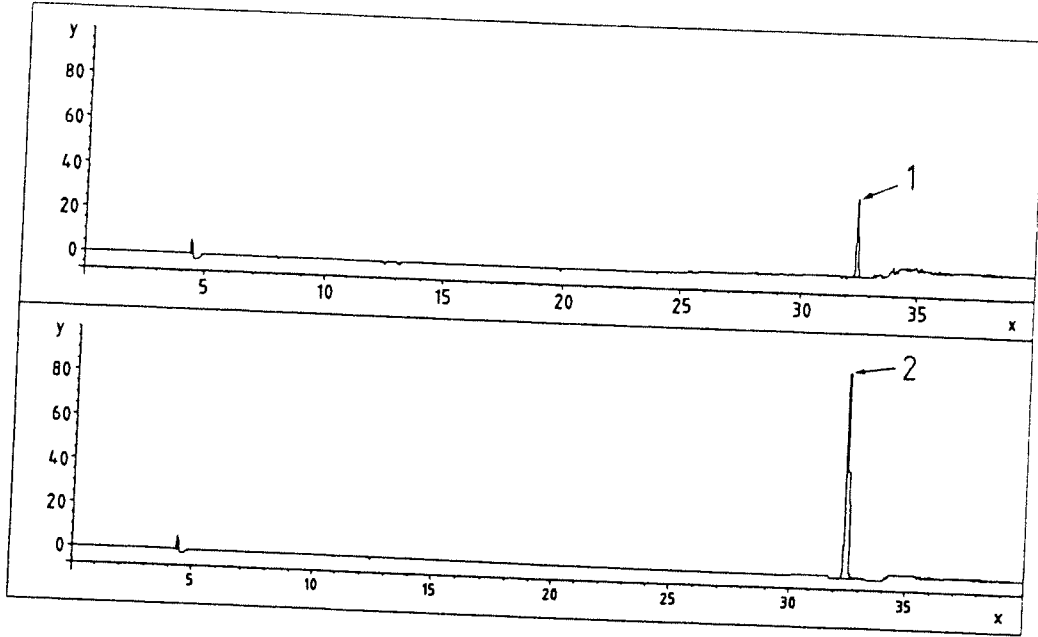
2 = 4-aminoazobenzen

Şekil A.1 - 4-aminoazobenzen'in GC/MS ile toplam iyon akış kromotogramı**Açıklama**

X = m/z

Y = Bağıl bolluk

Şekil A.2 - 4-aminoazobenzen'in GC/MS 70eV-spektrumu

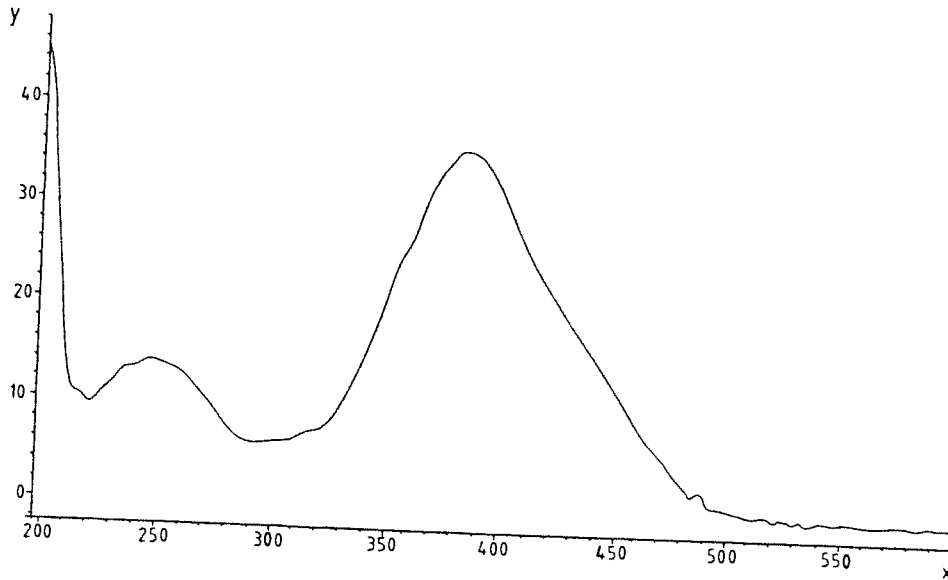
**Açıklama**

X = Süre, min.

Y = Absorbans, mAU

1 = 240 nm

2 = 380 nm

Şekil A.3 - 4-aminoazobenzen'in HPLC/DAD kromotogramı**Açıklama**

X = dalga boyu, nm

Y = Absorbans, mAU

Şekil A.4 - 4-aminoazobenzen'in HPLC/DAD spektrumu

EK B

Hesaplamalar

B.1 Genel

4-aminoazobenzen'in seviyesi pik alanlarından hesaplanır. 4-aminoazobenzen'in seviyesi w , aşağıdaki eşitliklerin birine göre mg/kg cinsinden deney numunesi parçasının kütle oranı olarak hesaplanır.

B.2 İç standart ile kalibrasyon

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

Burada;

- w : Deney numunesi parçasındaki 4-aminoazobenzen'in kütle oranı, mg/kg,
 ρ_c : Kalibrasyon çözeltisindeki 4-aminoazobenzen derişimi $\mu\text{g/mL}$,
 A_s : Deney numunesi parçası çözeltisindeki 4-aminoazobenzen'in pik alanı, alan birimi,
 A_c : Kalibrasyon çözeltisindeki 4-aminoazobenzen'in pik alanı, alan birimi,
 A_{ISS} : Deney numunesi parçası çözeltisindeki iç standardın pik alanı, alan birimi,
 A_{ISC} : Kalibrasyon çözeltisindeki iç standardın pik alanı, alan birimi,
 V : Deney numunesi parçasının Madde 8.3'e göre tamamlanan son hacmi, mL,
 m_E : Tekstil deney numunesi parçasının kütlesi g.

B.3 İç standart olmadan kalibrasyon

$$W = \rho_c \times \frac{A_s \times V}{A_c \times m_E}$$

Burada;

- w : Deney numunesi parçasındaki 4-aminoazobenzen'in kütle oranı, mg/kg ,
 ρ_c : Kalibrasyon çözeltisindeki 4-aminoazobenzen derişimi $\mu\text{g/mL}$,
 A_s : Deney numunesi parçası çözeltisindeki 4-aminoazobenzen'in pik alanı, alan birimi,
 A_c : Kalibrasyon çözeltisindeki 4-aminoazobenzen'in pik alanı, alan birimi,
 V : Deney numunesi parçasının Madde 8.3'e göre tamamlanan son hacmi, mL,
 m_E : Tekstil deney numunesi parçasının kütlesi g.

EK C (Bilgi için)

Yöntemin güvenilirliği

Aşağıdaki veriler ipek veya polyester kumaşlar üzerine yapılan laboratuvarlar arası deney programından elde edilmiştir ⁵⁾.

Çizelge C1 - Laboratuvarlar arası deney programından sonuçlar; oluşan 4-aminoazobenzen seviyesinin tespiti

Parametreler	İpek		Polyester	
	GC/MS	HPLC	GC/MS	HPLC
Katılan laboratuvarların sayısı	10	11	10	9
Sapan değerlerin sayısı	0	3	0	1
Sapan değerlerin atılmasından sonra laboratuvar sayısı	10	8	10	8
Ortalama değer \bar{x} , mg/kg	77,3	80,7	71,1	52,7
Tekrarlanabilirlik r , mg/kg	22,6	11,2	32,6	10,0
Tekrarlanabilirliğin standart sapması s_r , mg/kg	8,1	4,0	11,6	3,6
Uyarlık R , mg/kg	54,7	52,3	54,3	48,2
Uyarlığın standart sapması s_r , mg/kg	19,6	18,7	19,4	17,2

Bu yöntem, Alman Tüketicinin Korunması ve Gıda Güvenliği Federal Ofisi (German Federal Office of Consumer Protection and Food Safety) (BVL)'nin 64 LFGB 'yasaklanan azo boyar maddelerin analizi' çalışma grubu tarafından geliştirilmiş ve 11 katılımcının olduğu laboratuvarlar arası deney programında değerlendirilmiştir.

1. Laboratuvarlar arası deney programının sonuçlarının tekrarlanabilirliğinin ve uyarlığının değerlendirilmesi göz önünde tutulduğunda aşağıdaki hususlar dikkate alınmalıdır.
 - a) Laboratuvarlar arası deney programı boyar maddenin indirgeyici maddeye oranı ve indirgeyici maddenin hazırlanmasından sonra geçen sürenin kantitatif sonuçlar üzerine belirleyici bir etkisi olduğunu göstermiştir. Bu nedenle indirgenerek parçalanmanın Madde 8.5'de açıklanan şartlarla tam uyum içinde gerçekleştirilmesi gereklidir.
 - b) Diğer önemli faktör sıvı-sıvı ekstraksiyonudur, örneğin 4-aminoazobenzen'in azo bağlarının daha ileri reaksiyona girmesini önlemek için sulu ve organik fazın ayrılması. Bu nedenle kesin olarak Madde 8.6'da belirtilen şartların doğru olarak muhafaza edilmesi gereklidir.
 - c) Uygun olan diğer iç standartların kullanılması GC/MS işleminin daha yüksek güvenilirlikte olmasını sağlayabilir. Bu husus deney programının değerlendirilmesinde dikkate alınmamıştır.
2. Kullanılan İpek ve polyester deney numunesi parçaları laboratuvarlar arası deney programı için özel olarak imal edilmiştir. Bu amaçla, herhangi başka bir azo boyar madde (izin verilen) kullanılmadan (indirgen madde tüketen herhangi bir madde olmadan), boyama sadece 4-aminoazobenzen boyar madde ile gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde boyama, etkileyen ilave faktörleri engellemelidir. Birbirinden ayrı deneyler diğer azo boyar maddeler (izin verilen) eklendiğinde 4-aminoazobenzenin kaybına yol açmadığını göstermiştir.

⁵⁾ Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach §64 LFGB, BVL B 82.02-9, September 2006: Nachweis der Verwendung von Azofarbstoffen, die 4-Aminoazobenzol freisetzen können. Official collection of test methods in accordance with § 64 LFGB, BVL B 82.02-9, September 2006: Detection of the use of azo dyes that can release 4-aminoazobenzene

EK D (Bilgi için)

Değerlendirme kılavuzu - Analitik sonuçların yorumlanması

Çok küçük miktarlardaki amin türevleri hatalı pozitif sonuçlara yol açtığı için, Regulation REACH 1907/2006/Annex XVII'de numune malzemesinin sınır değeri 30 mg/kg olarak tanımlanmaktadır. Bu değer sadece matrisi ve renklendirmesi homojen olan numune malzemesine uygulanabilir ancak heterojen bileşimdeki karışık numuneye uygulanamaz.

Tespit edilen 4-aminoazobenzen miktarı 30mg/kg'dan fazla ise belirli azo boyar maddelerin kullanılmış olduğu kabul edilmelidir. 30mg/kg'ın altında, kullanılan boyar maddenin veya diğer ham maddelerin tipi ve/veya saflığı gibi ilave bir bilgi olmadan belirli azo boyar maddelerin kullanımı ile ilgili, güvenilir bir hüküm vermek halihazırda mümkün değildir.

Bu kapsamda analitik sonuçların aşağıdaki gibi rapor edilmesi tavsiye edilir.

Tespit edilen 4-aminoazobenzen'in seviyesinin ≤ 30 mg/kg olması durumunda

- Gerçekleştirilen analize göre, sunulan nihai üründe, indirgenerek parçalanması ile 4-aminoazobenzen açığa çıkaran azo boyar maddeler tespit edilmemiştir.

Tespit edilen 4-aminoazobenzen'in seviyesinin >30 mg/kg olması durumunda

- Gerçekleştirilen analize göre, sunulan nihai ürünün, Regulation REACH 1907/2006/Annex XVII'de yasaklanan azo boyar madde/maddeler kullanılarak imal edildiği belirtilir.