

ЕВРАЗИЙСКИЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(EASC)

EURO-ASIAN COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(EASC)



МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

ГОСТ EN
71-7
*(проект, ВУ,
окончательная
редакция)*

Игрушки
Требования безопасности
Часть 7
КРАСКИ ДЛЯ РИСОВАНИЯ ПАЛЬЦАМИ
Технические требования и методы испытаний

(EN 71-7:2014+A2:2018, IDT)

Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его принятия

Минск
Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации
20__

Предисловие

Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации (ЕАСС) представляет собой региональное объединение национальных органов по стандартизации государств, входящих в Содружество Независимых Государств. В дальнейшем возможно вступление в ЕАСС национальных органов по стандартизации других государств.

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены».

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН научно-производственным республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС) на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанной в пункте 4

2 ВНЕСЕН Государственным комитетом по стандартизации Республики Беларусь

3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № ____ от _____ 20__ г.)

За принятие стандарта проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт
Грузия	GE	Грузстандарт
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Российская Федерация	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Туркменистан	TM	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Узбекистан	UZ	Узстандарт
Украина	UA	Минэкономразвития Украины

4 Настоящий стандарт идентичен европейскому стандарту EN 71-7:2014+A2:2018 Безопасность игрушек. Часть 7. Краски для рисования пальцами. Требования и методы испытаний (Safety of toys - Part 7: Finger paints - Requirements and test methods, IDT).

Европейский стандарт разработан техническим комитетом по стандартизации CEN/TC 52 «Безопасность игрушек» Европейского комитета по стандартизации (CEN).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных европейских стандартов соответствующие им межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

Справочное приложение G исключено, т.к. содержит перечень технических изменения, внесенных в редакцию европейского стандарта EN 71-7:2014+A2:2018 по отношению к предыдущей редакции EN 71-7:2014, которая не была учтена в ГОСТ 71-7-2014.

5 ВЗАМЕН ГОСТ EN 71-7-2014

Исключительное право официального опубликования настоящего стандарта на территории указанных выше государств принадлежит национальным (государственным) органам по стандартизации этих государств

ГОСТ EN 71-7

(проект, ВУ, окончательная редакция)

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных (государственных) стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных (государственных) органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована в сети Интернет на сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты».

Введение

В отличие от других игрушек краски для рисования пальцами обладают определенными остаточными рисками, обусловленными предполагаемым нанесением краски непосредственно пальцами или руками ребенка. Поэтому необходимо учесть возможность длительного контакта с кожей или возможного проглатывания материала краски. Поэтому требования безопасности, изложенные в других частях стандартов серии ГОСТ EN 71, необходимо расширить с учетом специфики красок для рисования пальцами.

Для того чтобы выявить опасности и минимизировать риски, связанные с возможным контактом краски со ртом, настоящий стандарт устанавливает требования к веществам, которые допускаются к использованию при производстве красок для рисования пальцами. Кроме того, в настоящем стандарте устанавливаются предельные значения примесей, стабилизаторов, миграции определенных элементов, а также другие характеристики.

Требования настоящего стандарта направлены на снижение рисков, которые могут представлять для детей краски для рисования пальцами при их применении по назначению.

Номера CAS (Рабочего химического реестра), EINECS (Европейского кадастра существующих химических веществ) и CI (Индекс цвета), указанные в таблицах, приведены для информации.

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

Игрушки

Требования безопасности

Часть 7

КРАСКИ ДЛЯ РИСОВАНИЯ ПАЛЬЦАМИ

Технические требования и методы испытаний

Toys. Safety requirements. Part 7.
Finger paints. Requirements and test methods

Дата введения

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает требования к краскам для рисования пальцами (далее – *краски*), а также к веществам и материалам, применяемым для их изготовления.

Настоящий стандарт также устанавливает дополнительные требования к маркировке и упаковке.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные стандарты. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного документа. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного стандарта (включая все его изменения).

EN 71-3 Safety of toys - Part 3: Migration of certain elements (Безопасность игрушек. Часть 3. Миграция элементов)

EN 71-12 Safety of toys - Part 12: N-Nitrosamines and N-nitrosatable substances (Безопасность игрушек. Часть 12. N-нитрозамины и вещества, преобразуемые в N-нитроамины)

EN ISO 787-9 General methods of test for pigments and extenders – Part 9: Determination of pH value of aqueous suspension (ISO 787-9) (Общие методы испытаний пигментов и наполнителей. Часть 9. Определение pH водной суспензии)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **краски для рисования пальцами** (finger paint): Цветные пастообразные или жидкие массы, изготовленные специально для детей и предназначенные для нанесения на подходящую поверхность непосредственно пальцами и руками.

3.2 **краситель** (colourant): Красящие вещества или пигменты.

Примечание - Для определения пигмента или красящего вещества см. EN ISO 4618.

3.3 **наполнитель** (extender): Нерастворимый материал в виде гранул или порошка, используемый для изменения или придания определенных физических свойств.

[см. EN ISO 4618:2006, пункт 2.98]

3.4 **стабилизатор влажности** (humectant): Вещество, замедляющее процесс высыхания красок.

3.5 **связующее вещество** (binding agent): Растворимый(ые) в воде или смешиваемый(ые) с водой, нелетучий(ие) компонент(ы), предназначенный(ые) для закрепления краски на поверхности.

3.6 **консервант** (preservative): Вещество, предохраняющее краски от разложения микроорганизмами.

3.7 **поверхностно-активное вещество** (surfactant): Вещество, которое по назначению выполняет в краске поверхностно-активные функции.

3.8 горькое вещество (embittering agent): Вещество, придающее *краскам* горький вкус.

4 Технические требования

Примечание - Требования данного стандарта распространяются на готовые *краски* для детей. Для порошкообразных *красок* (например, к которым требуется добавить воду перед использованием) данные требования применяются по отношению к *краске*, которая приготовлена в соответствии с инструкциями изготовителя.

4.1 Общие положения

Краски не должны содержать вредные вещества или материалы в количествах, опасных для здоровья детей.

Примечание 1 — Требования регламентированы в Регламенте № (ЕС) 1272/2008 [1] и Директиве 1999/45/ЕС [2].

Краски не должны содержать вещества следующих классов опасности:

- «Острая токсичность» (класс опасности 3.1),
- «Повреждение / раздражение кожи» (класс опасности 3.2),
- «Серьезное повреждение / раздражение глаз» (класс опасности 3.3),
- «Респираторная или кожная сенсibilизация» (класс опасности 3.4),
- «Мутагенность зародышевых клеток» (класс опасности 3.5),
- «Канцерогенность» (класс опасности 3.6),
- «Репродуктивная токсичность» (класс опасности 3.7),
- «Удельная токсичность для органа-мишени - однократное воздействие» (класс опасности 3.8),
- «Удельная токсичность для органа-мишени - многократное воздействие» (класс опасности 3.9),
- «Опасность аспирации» (класс опасности 3.10).

Примечание 2 — Классификация приведена в Регламенте (ЕС) № 1272/2008 [1] (Приложение I, Часть 3: Опасности для здоровья).

4.2 Красители

4.2.1 В *красках* должны использоваться только *красители* и красящие вещества, которые соответствуют критериям 4.1.

Примечание — В приложении А приведен рекомендуемый перечень обычно используемых красителей при условии соблюдения требований к чистоте, которые подпадают под одну или несколько из следующих категорий: *красители*, разрешенные для использования в пищевых продуктах и/или косметике, и другие пигменты, которые соответствуют общим требованиям 4.1.

4.2.2 При испытаниях в соответствии с приложением D *краски* не должны содержать азокрасителей, которые при расщеплении отдельных или большинства азогрупп могут образовывать первичные ароматические амины, указанные в таблицах 1 и 2.

4.3 Консерванты

Краски должны храниться с использованием консервантов, перечисленных в приложении В. Определение консервантов должно осуществляться в соответствии с методами, утвержденными в соответствии с Законодательством ЕС о косметике (см. Директиву 82/434 / ЕЕС [6], Директива 83/514 / ЕЕС [7], Директива 85/490 / ЕЕС [8], Директива 93/73 / ЕЕС [9], Директива 95/32 / ЕС [10], Директива 96/45 / ЕС [11])* . При испытаниях в соответствии с указанными методами должны соблюдаться показатели, указанные в графе «максимально допустимая концентрация» таблицы В.1, а также ограничения и требования, указанные в графе «ограничения и требования» таблицы В.1.

4.4 Предельные значения миграции определенных элементов

При испытаниях в соответствии с EN 71-3 концентрация элементов не должна превышать предельных значений, указанных в EN 71-3.

* На территории Республики Беларусь требования установлены в ТР ТС 009/2011.

4.5 Предельные значения для примесей

4.5.1 Предельные значения для первичных ароматических аминов

4.5.1.1 При испытаниях в соответствии с приложением D не должны определяться первичные ароматические амины, приведенные в таблице 1.

Т а б л и ц а 1 — Первичные ароматические амины

Первичные ароматические амины	Номер CAS
Бензидин	92-87-5
2- нафтиламин	91-59-8
4-хлор-2- метиланилин (4-хлор-о-толуидин)	95-69-2
4-аминобифенил	92-67-1

4.5.1.2 При испытаниях в соответствии с приложением D масса определенных канцерогенных первичных ароматических аминов (за исключением аминов, приведенных в таблице 2) в общей массе не должна превышать 20 мг/кг, и при этом масса отдельных первичных аминов не должна превышать 10 мг/кг. Это ограничение не распространяется на ароматические аминокарбоновые кислоты или аминосульфоновые кислоты.

Т а б л и ц а 2 — Примеры первичных ароматических аминов, которые следует учитывать

Первичные ароматические амины	Номер CAS
о-аминоазотолуол (4-о-толуазо-о- толуидин)	97-56-3
2-амино-4-нитротолуол (5-нитро-о-толуидин)	99-55-8
4-хлоранилин	106-47-8
2,4-диаминоанизол	615-05-4
4,4'-диаминодифенилметан (4,4'-метиленди-о-толуидин)	101-77-9
3,3'-дихлорбензидин ^a	91-94-1
3,3'-диметоксибензидин	119-90-4
3,3'-диметилбензидин	119-93-7
3,3'-диметил-4,4'-диаминодифенилметан	838-88-0
п-крезидин (6-метокси-м-толуидин)	120-71-8
2,2'-дихлор-4,4'-метилендианилин (4,4'-метилен-бис-2-хлоранилин)	101-14-4
4,4'-оксидианилин	101-80-4
4,4'-тиодианилин	139-65-1
о-толуидин	95-53-4
2,4-ксилидин	95-68-1
2,6-ксилидин	87-62-7
4-амино-3-фторфенол	399-95-1
6-амино-2-этоксинафталин	Не представлен
2-метоксианилин (о-анизидин)	90-04-0
4-аминоазобензол	60-09-3
4-метил-м-фенилендиамин (толуол-2,4-диамин)	95-80-7
2,4,5-триметиланилин	137-17-7

^a Для некоторых пигментов предельные значения 3,3'-дихлорбензидина приведены в приложении А.

4.5.2 Предельные значения для других примесей

При испытаниях в соответствии с приложением E краски не должны содержать примесей, указанных в первой графе таблицы 3 выше пределов, указанных во второй графе, при использовании красителей, указанных в третьей графе таблицы 3.

Т а б л и ц а 3 — Примеси в красках

Примеси	Предельные значения, мг/кг	Краски, содержащие
полихлорированные бифенилы	2	красители с хлором или изготовленные в хлорированных растворителях.
гексахлорбензин	5	красители, с хлором или изготовленные в хлорированных растворителях
бензо(а)пирен	0,05	технический углерод

4.6 Вкус и запах

Краски не должны иметь сладковатого вкуса или запаха.

С целью минимизации риска попадания в рот в краски должно быть добавлено *горькое вещество* в соответствии с представленным списком (см. Таблицу 4). Привкус горечи должен оставаться в продукте в течение срока службы.

Горечь должна быть обнаружена сенсором при разведении водой 1: 100.

Т а б л и ц а 4 — Горькое вещество

Горькое вещество	Номер CAS
нарингин	CAS 10236–47–2
бензоат денатония	CAS 3734–33–6

Примечание — Относительная горечь этих веществ составляет приблизительно 1: 3000 (нарингин: бензоат денатония). Приемлемым считается уровень: нарингин - 1 %; бензоат денатония - 0,0004 % (4 мг/кг).

4.7 Значение pH

Значение pH в красках должно находиться в пределах между 4,0 и 10,0 при испытаниях в соответствии с EN ISO 787-9.

4.8 Связующие вещества, наполнители, стабилизаторы влажности и поверхностно-активные вещества

В красках должны использоваться связующие вещества, *наполнители, стабилизатор влажности и поверхностно-активные вещества*, которые соответствуют требованиям, установленным в 4.1.

Примечание 1 — Перечень ингредиентов, используемых при изготовлении *красок*, приведен в приложении С.

Примечание 2 — Классификация приведена в Регламенте (ЕС) № 1272/2008 [1] (приложение I, часть 3: Опасности для здоровья).

4.9 N-нитрозамины

При испытаниях в соответствии с EN 71-12 концентрация N-нитроаминов не должна превышать предельных значений, указанных в EN 71-12.

4.10 Контейнеры

Контейнеры для красок, используемые для рисования пальцами, не должны иметь такой формы, запаха, цвета, внешнего вида, упаковки, маркировки, объема или размера, чтобы потребители, особенно дети, могли спутать их с пищевыми продуктами и, следовательно, размещать пальцы или краски для рисования пальцами в рот, а также сосать или глотать их.

5 Информация для потребителя

5.1 Общие положения

Маркировка должна быть четко видимой, легко читаемой, нестираемой, понятной и точной. Вся маркировка должна быть выполнена на национальном языке (ах) страны (стран) реализации.

Примечание — EN 71–1 содержит дополнительные требования к маркировке.

Если контейнер является потребительской упаковкой, вся информация, указанная в 5.2.1, должна быть приведена на контейнере. Вся информация должна привлекать внимание пользователей (включая лиц, присматривающих за ними) к возможным опасностям и рискам, связанными с использованием краски, а также к способу предотвращения возникновения таких опасностей и рисков.

5.2 Маркировка

5.2.1 Потребительская упаковка

5.2.1.1 Информация, предоставляемая изготовителем

На потребительской упаковке должны быть указаны наименование и место нахождения изготовителя, его уполномоченного представителя или импортера, и/или торговая марка (товарный знак) при его наличии.

5.2.1.2 Предупреждающие надписи

На потребительской упаковке должна быть следующая предупреждающая надпись:

«Внимание! Дети до трех лет должны находиться под наблюдением взрослых».

За словом «Внимание» может следовать, например, восклицательный знак или другие знаки препинания. Слово «Внимание» может быть написано заглавными буквами.

Примечание — Информация о H- и P-фразе, приведенная в Регламенте (ЕС) № 1272/2008 [1], может потребоваться для некоторых опасных веществ и смесей, содержащихся в краске (например, EuH 208 при сенсибилизации).

Краски, поставляемые в виде порошка, должны дополнительно иметь следующее предупреждение:

«Внимание! Прежде чем давать ребенку, смешать с водой в соответствии с инструкциями изготовителя. Избегайте вдыхания порошка».

Краски, поставляемые в виде порошка, должны иметь инструкции, которые указывают, как смешивать с водой и правильное соотношение, например, воды и порошка. Эта информация также может быть размещена в сопроводительном документе, прилагаемом к игрушке.

Краски, поставляемые в виде порошка, дополнительно должны сопровождаться предупреждением о том, чтобы пользователи избегали вдыхания порошка.

5.2.1.3 Обозначение консерванта(ов) и горького вещества(в)

В маркировке на потребительской упаковке должно быть указание используемого консерванта(ов) и горького вещества(а).

Консерванты должны быть идентифицированы по их химическому названию или INCI (название) или E-номеру, при наличии.

5.2.2 Контейнер

На контейнере должны быть указаны наименование и место нахождения изготовителя, его уполномоченного представителя или импортера, и/или торговая марка (товарный знак) при его наличии.

Изготовители должны обеспечить, чтобы на игрушках был указан тип, серия, серийный номер или номер модели или другой элемент, позволяющий их идентифицировать, или, если размер или форма игрушки не позволяют нанесение данной информации непосредственно на игрушку или контейнер, то в сопроводительном документе.

Приложение А
(справочное)

Открытый перечень красителей, которые обычно используются в красках и должны соответствовать как общим, так и указанным требованиям к чистоте

Основное требование

Красители, используемые при изготовлении *красок для пальцев*, должны иметь качество и чистоту, подходящую для предполагаемого использования.

Дополнительное требование

При использовании в *красках* красителей, приведенных в таблице А.1, важно придерживаться ограничений и показателей, изложенных в шестой графе. Определенные ограничения, например те, которые установлены в соответствии с Регламентом (ЕС) № 1223/2009, могут нести запрет на применение конкретного красителя в краске.

Т а б л и ц а А . 1 — Органические красители, которые обычно используются в красках

№	Цвет	С.И. наименование ^a	CI номер	CAS номер	Ограничения, характеристики и информация
1.	Желтый	Желтый пигмент 1	11680	2512–29–0	См сноска ^b Предельные значения аминов. Избыточный соединительный компонент ^e менее 1 000 ppm
2.		Желтый пигмент 3	11710	6486–23–3	См. сноска ^b Предельные значения аминов. Избыточный соединительный компонент ^e менее 1 000 ppm
3.		Желтый пигмент 12	21090	6358–85–6	3,3'- дихлорбензидин ≤ 5 мг/кг
4.		Желтый пигмент 13	21100	5102–83–0	Смотри сноску ^d 3,3'- дихлорбензидин ≤ 5 мг/кг
5.		Желтый пигмент 14	21095	5468–75–7	3,3'- дихлорбензидин ≤ 5 мг/кг
6.		Желтый пигмент 17	21105	4531–49–1	3,3'- дихлорбензидин ≤ 5 мг/кг
7.		Желтый пигмент 74	11741	6358–31–2	Предельные значения аминов. Избыточный соединительный компонент ^e менее 1 000 ppm
8.		Желтый пигмент 138	56300	30125–47–4	

Продолжение таблицы А.1

№	Цвет	С.І. наименование ^а	CI номер	CAS номер	Ограничения, характеристики и информация
9.	Желтый	Желтый пигмент 139	56298	36888-99-0	
10.		Желтый пигмент 151	13980		
11.		Желтый пигмент 154	11781	68134-22-5	Предельные значения аминов. Избыточный соединительный компонент ^е менее 1 000 ppm
12.		Желтый пигмент 155	200310	68516-73-4	
13.		Желтый пигмент 185	56290	76199-85-4	
14.		Желтый природный 3	75300	458-37-7	E 100 Пищевой, см. действующее Европейское законодательство (Директива 2008/128 / ЕС [15])
15.		Желтый природный 6	75100	27876-94-4	
16.		Желтый природный 26 "Оранжевый пищевой 5"	75130		E 160 а Пищевой, см. действующее Европейское законодательство (Директива 2008/128 / ЕС [15])
17.		Желтый природный 27	75135	502-65-8	E 160 ^д Пищевой, см. действующее Европейское законодательство (Директива 2008/128 / ЕС [15])
18.		Оранжевый	Оранжевый пигмент 13	21110	3520-72-7

Продолжение таблицы А.1

№	Цвет	С.І. наименование ^а	CI номер	CAS номер	Ограничения, характеристики и информация
19.	Оранжевый	Оранжевый пигмент 34	21115	15793-73-4	Пределы амина и пределы компонента связи е Комбинации с Черным пигментом 7 должны быть проверены на высвобождение 3,3'-дихлорбензола 3,3'-дихлорбензидин ≤ 5 мг/кг
20.		Оранжевый пигмент 43	71105	4424-06-0	См сноски ^б
21.		Оранжевый пигмент 71	561200	86432-50-8	
22.		Оранжевый пигмент 73	56117	84632-59-7	
23.		Оранжевый природный 4	75120	1393-63-1	Е 160 ^б Пищевой, см. действующее Европейское законодательство (Директива 2008/128 / ЕС [15])
24.	Красный	Красный пигмент 48:2	15865:2 с	7023-61-2	
25.		Красный пигмент 57:1	15850:1 с	5281-04-9	
26.		Красный пигмент 63:1	15880:1	6417-83-0	
27.		Красный пигмент 68	15525	5850-80-6	
28.		Красный пигмент 83	58000:1	104074-25-1	
29.		Красный пигмент 122	73915	980-26-7	См. сноску ^д
30.		Красный пигмент 181	73360	2379-74-0	
31.		Красный пигмент 214	200660	82643-43-4	
32.		Красный пигмент 242	20067	52238-92-3	
33.		Красный пигмент 254	56110	84632-65-5	
34.		Красный пигмент 255	561050	54660-00-3	
35.		Красный пигмент 264	561300		
36.	Красный пигмент 272	561150			

Оокнчание таблицы А.1

№	Цвет	С.І. наименование ^а	СІ номер	CAS номер	Ограничения, характеристики и информация
37.		Красный природный 4	75470	1390–65–4, 1260–17–9	Е 120 Пищевой, см. действующее Европейское законодательство (Директива 2008/128 / ЕС [15])
38.	Фиолетовый	Фиолетовый пигмент 19	73900	1047–16–1	См. сноска ^d
39.		Фиолетовый пигмент 23	51319	215247–95–3, 6358–30–1	См. сноска ^d
40.	Синий	Синий пигмент 15	74160	147–14–8, 12239–87–1, 27614–71–7, 68987–63–3, 16040–69–0	Пределы, указанные в существующих химических регламентах в ЕС (см. Рег. (ЕС) № 1709/2006 «REACH, Приложение XVII) соответственно для стран-членов ЕС Пигмент синий 15: 2 и 15: 4 обработан поверхностью. Перед использованием поверхностно обработанных веществ производителям рекомендуется связаться со своими поставщиками относительно состава и опасностей.
41.		Синий пигмент 16	74100	574–93–6	См. сноска ^d
42.		Синий пигмент 60	69800	81–77–6	
43.	Зеленый	Зеленый пигмент 7	74260	1328–53–6	См. сноска ^b
44.		Зеленый пигмент 36	74265	14302–13–7	
45.		Зеленый природный 3	75810	8049–84–1, 11006–34–1	Е 140 и Е 141 Пищевой, см. действующее Европейское законодательство (Директива 2008/128 / ЕС [15])

^a Индекс цвета соответствует индексу цвета Общества красильщиков и колористов, PO Box 244, Perkin House 82 Grattan Road, Брэдфорд, Западный Йоркшир, BD1 2JB, Великобритания, www.colour-index.org. Красители классифицируются как по общему наименованию С.І., так и по номеру состава. Данные относятся только к «необходимому красителю», как определено индексом цвета. Указанные номера CAS также взяты из этой базы данных и относятся только к «необходимому красителю».

^b Вещество ограничено в Регламенте (ЕС) № 1223/2009 [5] следующим образом: «Не предназначено для использования в продуктах для глаз» или «Не предназначены для контакта со слизистой оболочкой», в зависимости от условий применения.

^c Разрешены нерастворимые бариевые, стронциевые и циркониевые лаки, соли и пигменты красителей. Необходимо учесть требования к этим веществам, установленные Директивой 2009/48/ЕС.

^d Это вещество ограничено в Регламенте (ЕС) № 1223/2009 [5] следующим образом: «Смывать после нанесения».

^e Азокрасители обычно образуются в результате последовательности реакций диазотирования первичного ароматического амина, называемого диазокомпонентом, с последующей реакцией (так называемое связывание) с соединением, имеющим активные метиленовые группы, называемые связующим компонентом.

Таблица А.2 — Органические красители, которые обычно используются в красках

№	Цвет	С.И. наименование	CI номер	CAS номер	Ограничения, характеристики и информация
1.	Желтый	Желтый пигмент 42	77492	51274-00-1	Оксид железа желтый Е 172 Пищевой, см. действующее Европейское законодательство (Директива 2008/128 / ЕС [15])
2.	Красный	Красный пигмент 101	77491	1309-37-1	Е 172 Пищевой, см. действующее Европейское законодательство (Директива 2008/128 / ЕС [15])
3.	Синий	Синий пигмент 29	77007	1317-97-1, 57455-37-5	Ультрамарин
4.	Белый	Белый пигмент 4	77947	1314-13-2	Оксид цинка
5.	Белый	Белый пигмент 6	77891	13463-67-7	Е 171 Пищевой, см. действующее Европейское законодательство (Директива 2008/128 / ЕС [15])
6.	Белый	Белый пигмент 18	77220	207-439-9, 208-915-9	Е 170 Chalk Пищевой, см. действующее Европейское законодательство (Директива 2008/128 / ЕС [15]) Смесь карбонат кальция, карбонат магния
7.	Белый	Белый пигмент 19	77004, 77005	8047-76-5	Силикат алюминия, гидратированный
8.		Серебряный	77820		Е 174 Пищевой, см. действующее Европейское законодательство (Директива 2008/128 / ЕС [15])

Продолжение таблицы А.2.

№	Цвет	С.І. наименова- ние	CI номер	CAS номер	Ограничения, харак- теристики и инфор- мация
9.		Белый пигмент 21	77120	7727-43-7	бланфикс
10.		Белый пигмент 25	77231	91315-45-6	гипсовый
11.		Стеарат алюминия, цинка, магния и кальция	-		
12.	Черный	Черный пигмент 6	77266	1333-86-4	Черный карбон качество пищевых продуктов
13.		Черный пигмент 7	77266	1333-86-4	Черный карбон качество пищевых продуктов
14.		Черный пигмент 11	77499	12227-89-3	Е 172 Пищевой, см. дей- ствующее Европейское законо- дательство (Директи- ва 2008/128 / ЕС [15])
15.	Коричневый	Серебристый пигмент 3	77480	7440-57-5	Е 175 Золото Пищевой, см. дей- ствующее Европейское законо- дательство (Директи- ва 2008/128 / ЕС [15])
16.	Оранжевый	Закись железа	77489 Нет в CI online	Закись железа	Е 172 (микс) Пищевой, см. дей- ствующее Европейское законо- дательство (Директи- ва 2008/128 / ЕС [15])
<p>^a Индекс цвета соответствует индексу цвета Обществом красильщиков и колористов, PO Box 244, Perkin House 82 Grattan Road, Брэдфорд, Западный Йоркшир, BD1 2JB, Великобритания, www.colour-index.org. Красители классифицируются как по общему наименованию. CI, так и по номеру состава. Данные относятся только к «необходимому красителю», как определено индексом цвета. Указанные номера CAS также взяты из этой базы данных и относятся только к «необходимому красителю».</p>					

**Приложение В
(обязательное)**

Перечень консервантов, применяемых в красках

Таблица В.1 — Консерванты

Базовый номер	Вещество	ЕС номер	CAS номер	Максимально допустимая концентрация	Ограничения и требования
1	бензойная кислота бензоат натрия	200–618–2, 208–534–8	65–85–0, 532–32–1	0,5 % (кислота)	
2	бензоат аммония, бензоат кальция, бензоат калия, бензоат магния, МЕА-бензоат, метилбензоат, этилбензоат, пропилбензоат бутилбензоат, изобутилбензоат, изопропилбензоат, фенилбензоат	217–468–9, 218–235–4, 209–481–3, 209–045–2, 224–387–2, 202–259–7, 202–284–3, 219–020–8, 205–252–7, 204–401–3, 213–361–6, 202–293–2	1863–63–4, 2090–05–3, 582–25–2, 553–70–8, 4337–66–0, 93–58–3, 93–89–0, 2315–68–6, 136–60–7, 120–50–3, 939–48–0, 93–99–2	0,5 % (кислота)	
3	пропионовая кислота, пропионат аммония, пропионат кальция, пропионат магния, пропионат калия, пропионат натрия	201–176–3, 241–503–7, 223–795–8, 209–166–0, 206–323–5, 205–290–4	79–09–4, 17496–08–1, 4075–81–4, 557–27–7, 327–62–8, 137–40–6	2 % (кислота)	
4	гекса-2,4-диеновая кислота и ее соли: сорбиновая кислота, сорбат кальция, сорбат натрия, сорбат калия	203–768–7, 231–321–6, 231–819–3, 246–376–1	110–44–1, 7492–55–9, 7757–81–5, 24634–61–5	0,6 % (кислота)	
5*	бифенил-2-ол (о-фенилфенол) о-фенилфенат натрия, о-фенилфенат калия, МЕА о-фенилфенат	201–993–5, 205–055–6, 237–243–9, 282–227–7	90–43–7, 132–27–4, 13707–65–8, 84145–04–0	0,2 % фенола	
6	сульфиты и гидросульфиты: сульфит натрия, гидросульфит аммония, сульфит аммония, сульфит калия, гидросульфит калия, гидро- сульфит натрия, метабисульфит натрия, метабисульфит калия	231–821–4, 233–469–7, 233–484–9, 233–321–1, 231–870–1, 231–548–0, 231–673–0, 240–795–3	7757–83–7, 10192–30–0, 10196–04–0, 10117–38–1, 7773–03–7, 7631–90–5, 7681–57–4, 16731–55–8	0,2 % (как свободный SO ₂)	
7	хлорбутанол	200–317–6	57–15–8	0,5 %	

* Данное требование не применяется при поставках продукции на рынки государств-членов Евразийского экономического союза.

Продолжение таблицы В.1

Базовый номер	Вещество	ЕС номер	CAS номер	Максимально допустимая концентрация	Ограничения и требования
8	4-гидроксibenзойная кислота, метилпарабен, этилпарабен калия, парабен калия, метилпарабен натрия, этилпарабен натрия, этилпарабен, парабен натрия, метилпарабен калия, парабен кальция, бутилпарабен, пропилпарабен, пропилпарабен натрия, пропилпарабен калия, бутилпарабен натрия, бутилпарабен калия	202–804–9, 202–785–7, 253–048–1, 240–830–2, 225–714–1, 252–487–6, 204–399–4, 204–051–1, 247–464–2, 274–235–4, 202–318–7, 202–307–7, 252–488–1, 284–597–5, 253–049–7, 254–009–1	99–96–7, 99–76–3, 36457–19–9, 16782–08–4, 5026–62–0, 35285–68–8, 120–47–8, 114–63–6, 2611–07–2, 69959–44–0, 94–26–8, 94–13–3, 35285–69–9, 84930–16–5, 36457–20–2, 38566–94–8	Для 4-гидроксibenзойной кислоты, метилпарабена и этилпарабена и их солей: 0,4% (в виде кислоты) для простого эфира. 0,8% (в виде кислоты) для смесей сложных эфиров. Для бутил- и пропилпарабенов и их солей: 0,14% (в виде кислоты) для суммы отдельных концентраций. 0,8% (в виде кислоты) для смесей веществ, упомянутых в этой записи (ссылка № 8), где сумма отдельных концентраций бутил- и пропилпарабена и их солей не превышает 0,14%.	
9	3-Ацетил-6-метилпиран 2,4 (3Н)-дион и его соли: дегидроуксусная кислота, дегидроацетат натрия	208–293–9, 224–580–1	520–45–6, 4418–26–2, 16807–48–0	0,6 % (в качестве кислоты)	
10	Муравьиная кислота, формиат натрия	200–579–1, 205–488–0	64–18–6, 141–53–7	0,5 % (в качестве кислоты)	
11	3,3'-дибром-4,4'-гексаметилендиоксидибензамидин и его соли (включая изетионат) (дибромогексамидин изетионат)	299–116–4	93856–83–8	0,1 %	
12	ундец-10-еновая кислота и ее соли: ундециленовая кислота, ундециленат калия, ундециленат натрия, ундециленат кальция, ТЕА-ундециленат, МЕА-ундециленат	203–965–8, 222–264–8, 215–331–8, 282–908–9, 260–247–7	112–38–9, 6159–41–7, 3398–33–2, 1322–14–1, 84471–25–0, 56532–40–2	0,2 % (в качестве кислоты)	

ГОСТ EN 71-7
(проект, ВУ, окончательная редакция)

Продолжение таблицы В.1

Базовый номер	Вещество	ЕС номер	CAS номер	Максимально допустимая концентрация	Ограничения и требования
13	5- пиримидинамин, 1,3-бис (2-этилгексил) гексагидро-5-метил- (гексетидин)	205-513-5	141-94-6	0,1 %	
14	2-Бром-2-ниропропан-1,3-диол (Бронопол)	200-143-0	52-51-7	0,1 %	Предотвращения образования нитрозаминов
15	2,4-дихлорбензиловый спирт	217-210-5	1777-82-8	0,15 %	
16	1- (4-хлорфенил) -3- (3,4-дихлорфенил) мочевины (Триклокарбан)	202-924-1	101-20-2	0,2 %	Критерии чистоты: 3,3',4,4' - Тетрахлороазобензол < 1 мг/ кг, 3,3',4,4'- Тетрахлороазоксибензол < 1 мг/кг
17	Хлороксиленол	201-793-8	88-04-0	0,5 %	
18	N, N " -метиленбис [N ' - [3-(гидрокси метил) -2,5-диоксиимидазолидин-4-ил] мочевины] (имидазолидинил мочевины)	254-372-6	39236-46-9	0,6 %	
19	2-феноксизтанол	204-589-7	122-99-6	1,0 %	
20	Метинамин (уротропин)	202-905-8	100-97-0	0,15 %	
21	Метинамин 3-хлораллилхлорид (кватерниум-15)	223-805-0	4080-31-3	0,2 %	
22	1- (4-хлорфенокси) -1- (имидазол-1-ил) -3,3-диметилбутан-2-он (климбазол)	253-775-4	38083-17-9	0,5 %	
23	1,3-бис (гидрокси метил) - 5,5-диметилимидазолидин -2,4-дион (DMDM гидантоин)	229-222-8	6440-58-0	0,6 %	
24	1-гидрокси-4-метил-6- (2,4,4-триметилпентил) 2-пиридон и его моноэтаноламинная соль (пироктон оламин) its monoethanolamine salt (Picroctone Olamine)	272-574-2	50650-76-5, 68890-66-4	0,5 %	
25	2,2'-метиленбис (6-бром-4-хлорфенол) (бромхлорфен)	239-446-8	15435-29-7	0,1 %	
26	4-изопропил-м-крезол (оцимен-5-ол)	221-761-7	3228-02-2	0,1 %	
27	2-бензил-4-хлорфенол (Хлоропрен)	204-385-8	120-32-1	0,2 %	
28	2-хлорацетамид	201-174-2	79-07-2	< 0,1 %	

Продолжение таблицы В.1

Базовый номер	Вещество	ЕС номер	CAS номер	Максимально допустимая концентрация	Ограничения и требования
29	N, N'-бис (4-хлорфенил) - 3,12-диимино-2,4,11,13-тетраазаттрадекандиамид ine и его диглюконаты, диацетат и дигидрохлорид: хлоргексидин, диацетат хлоргексидина, диглюконат хлоргексидина, дигидрохлорид хлоргексидина	200–238–7, 200–302–4, 242–354–0, 223–026–6	55–56–1, 56–95–1, 18472–51–0, 3697–42–5	0,3 % (as chlorhexidine)	
30	алкил (С 12–22) триметиламмоний бромид и хлорид: хлорид бехентримония, цетримоний бромид, хлорид цетримония, лауртримоний бромид, лауртримоний хлорид, стеатримоний бромид, стеатримоний хлорид	241–327–0, 200–311–3, 203–928–6, 214–290–3, 203–927–0, 214–294–5, 203–929–1	17301–53–0, 57–09–0, 112–02–7, 1119–94–4, 112–00–5, 1120–02–1, 112–03–8	0,1 %	
31	4,4-диметил-1,3-оксазолидин	257–048–2	51200–87–4	0,1 %	pH готового продукта не должна быть менее 6.
32	N- (гидроксиметил) -N- (дигидроксиметил-1,3-диоксо-2,5-имидазолидинил-4) –N'- (гидроксиметил) мочевины (диазолидинилмочевина)	278–928–2	78491–02–8	0,5 %	
33	бензолкарбоксамид, 4,4'- (1,6-гександиилбис (окси)) бис- и его соли (включая изетионат и п-гидроксibenзоат): гексамидин, Гексамидин диизетионат, Гексамидин парабен	211–533–5, 299–055–3	3811–75–4, 659–40–5, 93841–83–9	0,1 %	
34	пентан-1,5- диал (Глутаральдегид, глутарал)	203–856–5	111–30–8	0,1 %	
35	3- (p-хлорфенокси) пропан-1,2-диол (хлорфенезин)	203–192–6	104–29–0	0,3 %	
36	N-гидроксиметилглицинат натрия	274–357–8	70161–44–3	0,5 %	
37	бензолметанаминый, N, N-диметил-N- [2- [2- [4- (1,1,3,3, -тетраметилбутил) фенокси] этокси] этил] -, хлорид (хлорид бензетония)	204–479–9	121–54–0	0,1 %	
38	p-хлор-т-крезол (4-хлор-3-метилфенол)	200–431–6	59–50–7	0,2 %	

Приложение С
(справочное)

Ингредиенты, используемые при изготовлении красок

При изготовлении красок используются следующие ингредиенты:

а) связующие вещества:

- карбоксиметилцеллюлоза и ее соли;
- декстрины;
- поливиниловый спирт;
- целлюлоза;
- крахмал;
- трагант;
- ксантен;
- поливинилпиролон;
- казеин;
- альгинат;
- полиакрилат.

б) наполнители:

- карбонат кальция (для отбеливания);
- сульфат кальция;
- кремния диоксид;
- оксид магния;
- оксид алюминия;
- силикат магния;
- силикат кальция;
- каолин (белая фарфоровая глина);
- бентонит;

- сульфат бария, карбонат магния, тригидрат алюминия (в соответствии с пределом миграции алюминия в игрушки), тальк.

с) стабилизаторы влажности:

- полифосфат натрия;
- этоксилат спирта;
- полиалкиленгликоль эфир;
- таврид жирной кислоты — соль натрия;
- глицерин;
- полигликоль;
- пропиленгликоль;
- карамельная патока (стандартная смесь растворимых сахаридов) — предполагается, что

сладость не снижается

д) поверхностно-активные вещества:

- натриевые соли жирных пищевых кислот;
- эфиры полиалкиленгликоля;
- полипарафины.

Приложение D
(обязательное)

Методы определения азокрасителей и первичных ароматических аминов

D.1 Общие положения

Для обнаружения *азокрасителей* образец подвергают обработке в плотно закрытом сосуде при температуре 70 °С с дитионитом натрия в цитрат-буферном растворе (рН=6). После восстановительного расщепления образовавшиеся амины экстрагируют трет-бутилметилловым эфиром при помощи SPE-колонки, например Chromabont® XTR или другой равноценной колонки*. Эфирный экстракт концентрируют с помощью ротационного испарителя или другого аналогичного прибора. Осадок в зависимости от применяемого метода обнаружения растворяют в ацетонитриле или в другом растворителе.

Обнаружение/определение аминов, полученных методом восстановительного расщепления или уже присутствующих в образце в виде свободных первичных ароматических аминов, выполняется с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектором (HPLC/DAD) или с помощью хромато-масс-спектрометрии масс-спектрометрическим детектором (GS/MS).

Амины должны быть идентифицируемы при использовании как минимум одного из описанных в настоящем приложении хроматографических методов. Если идентификация не достигается (например, в результате применения GS/MS и сравнения со стандартами), то подтверждение результатов должно производиться путем использования альтернативного метода разделения (для того, чтобы избежать возможной ошибочной оценки, например посредством изомеров аминов, подлежащих определению).

Примечание 1 — Некоторые амины могут быть термически нестабильными и не могут быть определены газовой хроматографией.

Количественное определение содержания аминов производят при использовании HPLC/DAD или GS/MS.

Примечание 2 — Некоторые амины расщепляются в условиях приведенных в D.6.2 в соответствии с таблицей D.1:

Таблица D.1 — Амины и продукты их расщепления при восстановлении

Амин	Продукты расщепления
о-аминоазотолуол	о-толуидин, 2-метил-р-фенилендиамин
2-амино-4-нитротолуол	4-метил-м-фенилендиамин
4-аминоазобензол	р-фенилендиамин, анилин

4-аминоазобензол расщепляется на п-фенилендиамин и анилин; о-аминоазотолуол расщепляется на 2-метил-п-фенилендиамин и о-толуидин, 5-нитро-о-толуидин восстанавливается до 4-метил-м-фенилендиамина.

Если после восстановительного расщепления появляются один или несколько первичных аминов, приведенных в таблицах 1 и 2, в количестве, превышающем 30 мг/кг, то это подтверждает наличие в красках запрещенного к применению *азокрасителя*.

Первичные ароматические амины, приведенные в таблице 1, считаются выявленными в красках, если их концентрация превышает 5 мг/кг.

D.2 Реактивы

Если не указано иное, то при испытаниях должны использоваться следующие химически чистые вещества.

D.2.1 Метилловый спирт

D.2.2 Ацетонитрил

D.2.3 Трет-бутилметилловый эфир

D.2.4 Цитрат-натрий гидроксид в буферном растворе, С(тринатрийцитрат) = 0,06 моль/л, рН=6, нагретый до температуры 70 °С или 37 °С. 12,6 г моногидрата лимонной кислоты и 6,4 г гидроксида натрия растворяют в 900 мл воды, затем объем доводят до 1 л.

Примечание — Раствор Merck-Nr. 1.09437 является допустимым*.

* Эта информация предоставлена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является одобрением СЕН данного вида продукта. Эквивалентные продукты могут использоваться, если подтверждено, что они приводят к тем же результатам.

D.2.5 Растворенный в воде дитионит натрия, $\rho = 200$ мг/мл

D.2.6 Пористая, гранулированная SPE–кизельгур–колонка.

Примечание — Chromabond® XTR является приемлемым.

D.2.7 Безводный сульфат натрия

D.2.8 Амины, приведенные в таблицах 1 и 2, имеют наивысшую степень чистоты.

Примечание — Амины, приведенные в таблицах 3 и 4, являются канцерогенами или ракообразующими веществами (Перечень МАК III A1 или III A2: ЕС C1/C2). Они имеют ограниченную область применения, и обращение с ними требует предельного внимания и надлежащих мер безопасности.

D.2.9 Стандартные вещества для газовой хроматографии

D.2.9.1 IS 2: 2,4,5 – трихлоранилин, номер CAS — 636-30-6.

D.2.9.2 IS 3: 4 – амино-2-метилхинолин, номер CAS – 6628-04-2.

D.2.9.3 IS 4: антрацен- d_{10} , номер CAS — 1719-06-8.

D.2.10 Стандартные растворы

D.2.10.1 Восстановительный раствор ароматических аминов

Подготовьте восстановительный раствор, содержащий 10 мг/л (мг/дм³) каждого ароматического амина (D.2.8) в метаноле (D.2.1). Раствор должен храниться в недоступном для света месте при температуре минус (18 ± 2) °С.

D.2.10.2 Подготовьте шесть калибровочных растворов в диапазоне от 0,1 мг/л (мг/дм³) до 5,0 мг/л (мг/дм³) путем разбавления исходных растворов ароматических аминов (D.2.10.1) в мерных колбах $(100 \pm 0,1)$ мл с использованием MBTE (D.2.3). Перед заполнением до конечного объема добавьте 0,1 мл стандартного раствора (D.2.10.3) в каждый калибровочный раствор, чтобы получить конечную концентрацию стандартного раствора 1 мг/л (мг/дм³). Калибровочные растворы готовы для GC-MS анализа.

D.2.10.3 Внутренний стандартный раствор

Подготовьте исходные стандартные растворы (D.2.9.1 - D.2.9.3) в концентрации 10,0 мг/л (мг/дм³) в метаноле (D.2.1).

D.2.10.4 Восстановительный раствор ароматических аминов

Подготовьте восстановительный раствор, содержащий 10 мг/л (мг/дм³) каждого ароматического амина (D.2.10.1) в метаноле (D.2.1). Этот раствор должен храниться в недоступном для света месте при температуре минус (18 ± 2) °С.

Стабильность всех калибровочных растворов следует регулярно проверять. Они должны быть стабильными в течение 6 месяцев при хранении в темноте при температуре минус (18 ± 2) °С.

Примечание — Используемый растворитель зависит от выбранного метода хроматографического анализа.

D.3 Оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование.

D.3.1 Коническая колба вместимостью 50 мл из термостойкого стекла с плотно закрывающейся резьбовой пробкой.

D.3.2 Водяная баня, термошкаф или тепловой блок; применяемое оборудование должно обеспечивать температуру (37 ± 2) °С и (70 ± 2) °С.

D.3.3 Колонка, изготовленная из стекла или полипропилена, имеющая внутренний диаметр от 25 до 30 мм, длину от 140 до 150 мм, 20 г наполнителя из пористого гранулированного SPE-кизельгур материала и оснащенная около выпускного отверстия стекловолокнистым фильтром (или стандартная SPE-колонка).

Примечание — Chromabond® XTR (Macherey-Nagel-Katalog-номер 730 507) является приемлемым*.

D.3.4 Ротационный вакуумный испаритель или аналогичный низкотемпературный концентратор испытываемой пробы.

D.3.5 Пипетки с номинальным объемом 10, 5 и 1 мл.

D.4 Оборудование и измерительная аппаратура

Испытания проводят с использованием следующего оборудования:

D.4.1 HPTLC с градиентным элюированием и DAD.

D.4.2 GC или MS.

* Эта информация предоставлена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является одобрением CEN данного вида продукта. Эквивалентные продукты могут использоваться, если подтверждено, что они приводят к тем же результатам.

D.5 Подготовка пробы

Пробу гомогенизируют путем энергичного встряхивания.

D.6 Проведение анализа

D.6.1 Подготовка пробы

Для обнаружения определенных *азокрасителей*, а также для установления "свободных" первичных ароматических аминов образец массой 1,0 г взвешивают в коническом сосуде (D.3.1).

D.6.2 Окисление-восстановление *азокрасителя*

К пробе добавляют приблизительно 15 мл раствора (D.2.4), предварительно нагретого до температуры (70 ± 2) °С. Конический сосуд плотно закрывают; встряхивают для гомогенизации и выдерживают в течение 30 мин при температуре (70 ± 2) °С.

Для отделения *азокрасителя* к содержимому конического сосуда добавляют 3,0 мл раствора дитионита натрия (D.2.5). Конический сосуд плотно закрывают, встряхивают и выдерживают (30 ± 2) мин при температуре (70 ± 2) °С; затем сосуд в течение 2 мин охлаждают до комнатной температуры.

D.6.3 Экстрагирование растворимых аминов

Определения свободных ароматических аминов (4.5.1.1 и 4.5.1.2) проводят без окислительно-восстановительной реакции (D.6.2). Экстрагирование проводят следующим образом: к приблизительно 20 мл испытуемой пробы добавляют буферный раствор (D.2.4), предварительно нагретый до температуры (37 ± 2) °С, сосуд плотно закрывают, затем встряхивают для гомогенизации и выдерживают около 30 мин при температуре (37 ± 2) °С.

D.6.4 Раствор по D.6.2 или D.6.3 помещают в SPE-колонку, конический сосуд при этом не промывают водой или раствором. Данный раствор выдерживают 30 мин для абсорбирования в колонке. Затем амины экстрагируют, как описано ниже, два раза раствором приблизительно по 40 мл МТВЕ, как оговорено выше.

Из SPE-колонки извлекают первые 40 мл МТВЕ, предназначенного для промывания реакционных сосудов, и делят его на три части: 2×10 мл и 1×20 мл. 10 мл добавляют в конический сосуд, который затем плотно закрывают и встряхивают. МТВЕ после водной фазы декантируется 30 мин для абсорбирования в колонке, затем сливают из реакционного сосуда на колонку (Примечание: добавление 0,2 г безводного сульфата натрия для сушки МТВЕ). Элюент собирают в подходящую стеклянную емкость для выпаривания. Эту операцию повторяют с оставшимися 10-мл и 20-мл порциями МТВЕ. Наконец, вторые 40 мл наливают прямо на колонку.

МТВЕ медленно выпаривают до 1 мл (но не досуха!) при температуре не более 25 °С, используя ротационный вакуумный испаритель или аналогичный концентратор проб. Если МТВЕ не предназначен для хроматографии, то его удаляют растворителем при минимальном расходе инертного газа и остаток доводят до 2,0 мл ацетонитрилом в градуированной пробирке. Если применяемый МТВЕ предназначен для хроматографии, то его осадок переносят в маленькую градуированную пробирку и заполняют промывочной жидкостью из колбы до объема $(2,0 \pm 1)$ мл с использованием промывок из контейнера, используемого в колбе роторного испарителя или концентраторе образцов.

После того как осадок полностью высохнет, его растворяют добавлением $(2,0 \pm 1)$ мл растворителя, например, метанола, затем испытывают. Если испытания не могут быть проведены немедленно, то образец подвергают заморозке при температуре минус 20 °С и в таком виде хранят.

Количественное определение аминов проводят при использовании HPLC/DAD или GC/MS. При использовании GC/MS должны применяться стандартные вещества.

Примечание — Определенные амины, например, 2,4-толуолдиамин, обладают очень низкой устойчивостью. Если экстрагирование и концентрирование не выполняется надлежащим образом, то это может привести к частичной или полной потере аминов.

D.6.5 Хроматографический метод

D.6.5.1 Общие положения

Для определения первичных ароматических аминов были признаны пригодными следующие условия. Анализ красок должен проводиться в соответствии с методами анализа, описанными в настоящем стандарте. Могут быть приемлемыми и другие альтернативные методы анализа или модификации описанных процедур, только если они способны обеспечить заданную точность и чувствительность, соответствующие методу представленному в настоящем стандарте; а также подтверждено, что полученные результаты эквивалентны результатам, полученным по настоящему стандарту.

П р и м е ч а н и е — Обращаем внимание, что некоторые амины чувствительны к нагреванию и могут разрушаться при нагревании при введении в Колонку GC, требующую использования альтернативного метода обнаружения.

D.6.5.2 Высокоэффективная жидкостная хроматография (HPLC)

Растворитель 1:	Ацетон
Растворитель 2:	0,575 г дигидрогенфосфата аммония + 0,7 г динатрия гидрофосфата в 1000 мл воды, pH=6,9
Колонка:	HuPurity Advace 250×3 мм, 5 мкм Каталог ThermoQuest номер 21 005-0 035
Расход:	0,5 мл/мин
Градиент:	Точка отсчета 0, начиная с 15 % растворителя 1, доля растворителя 1 в течение 45 мин повышается на 75 %
Температура колонки:	40 °C
Объем впрыскивания:	5,0 мкл
Детектирование:	Детектором, полный спектр сканирования
Количественно:	при 240 нм, 280 нм и 305 нм

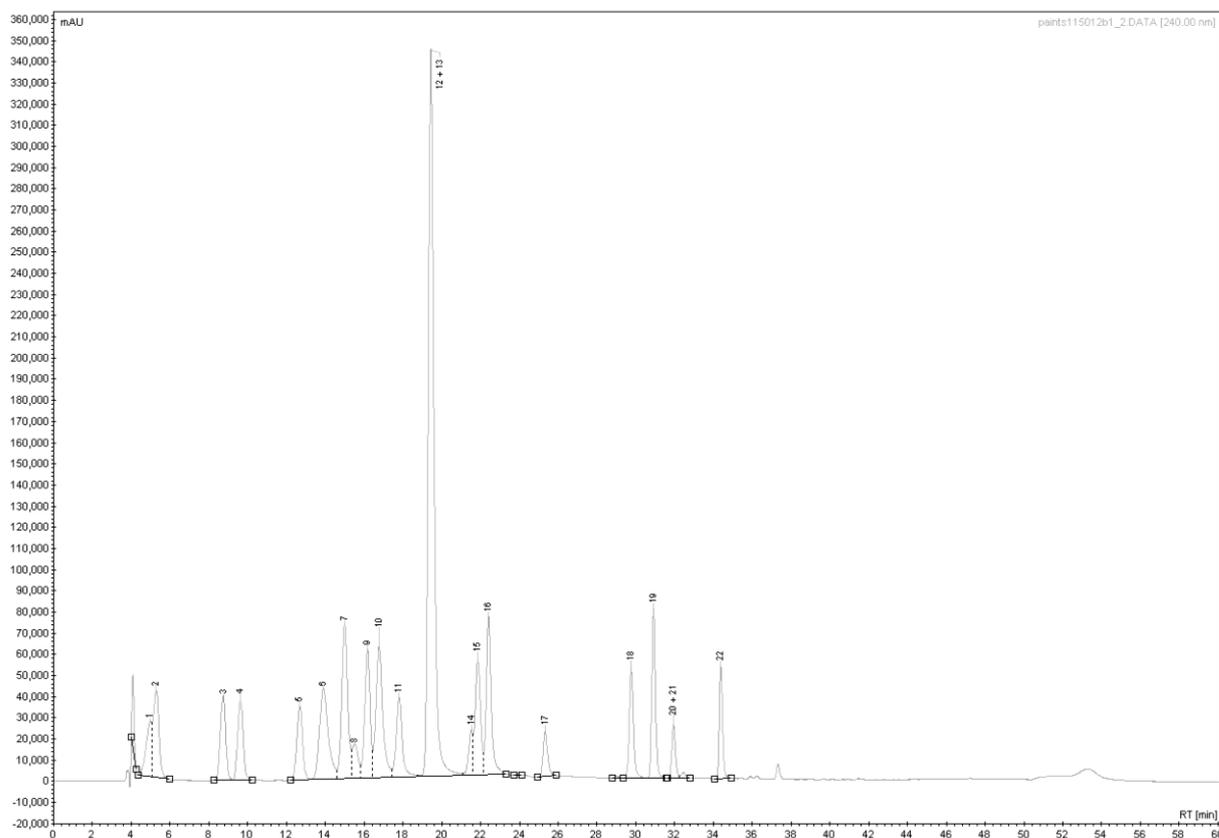


Рисунок D.1 - Пример HPLC/DAD хроматограммы 22 стандарта смешанного ароматического амина при 240 нм, используя условия в D.6.5.2

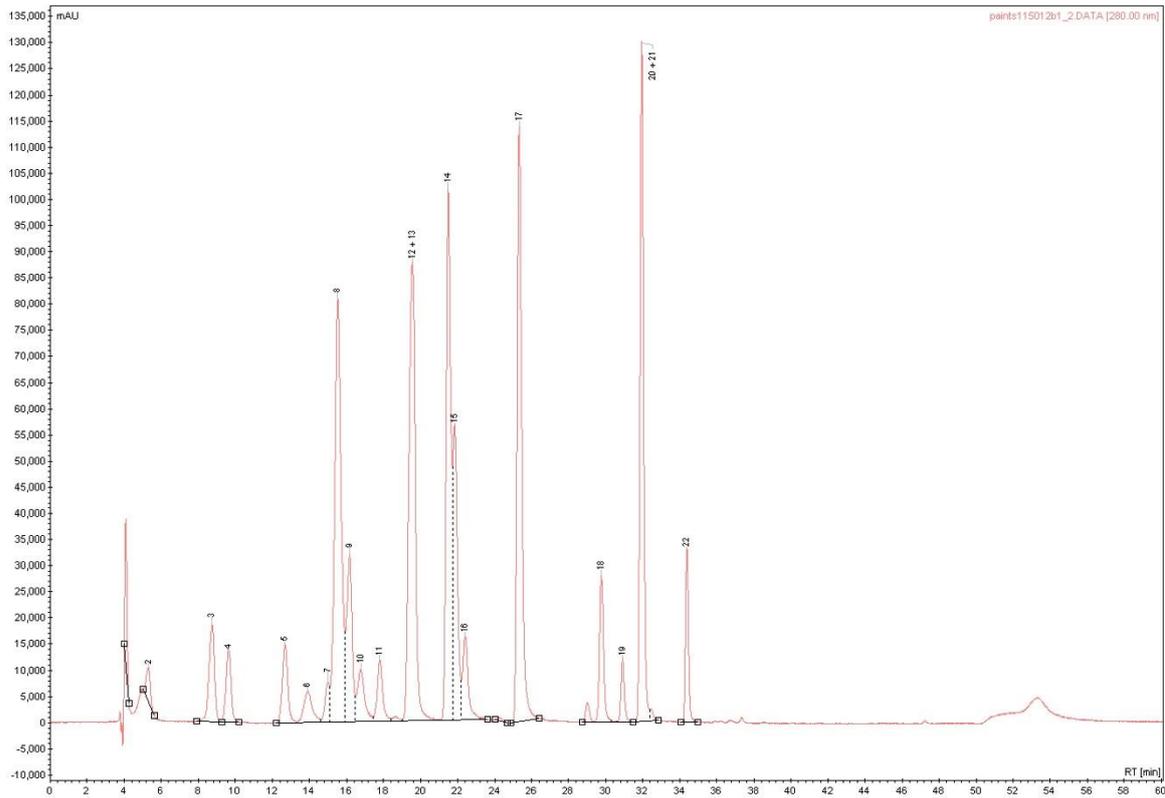


Рисунок D.2 – Пример HPLC/DAD хроматограммы 22 стандарта смешанного ароматического амина при 280 нм с использованием условий в D.6.5.2

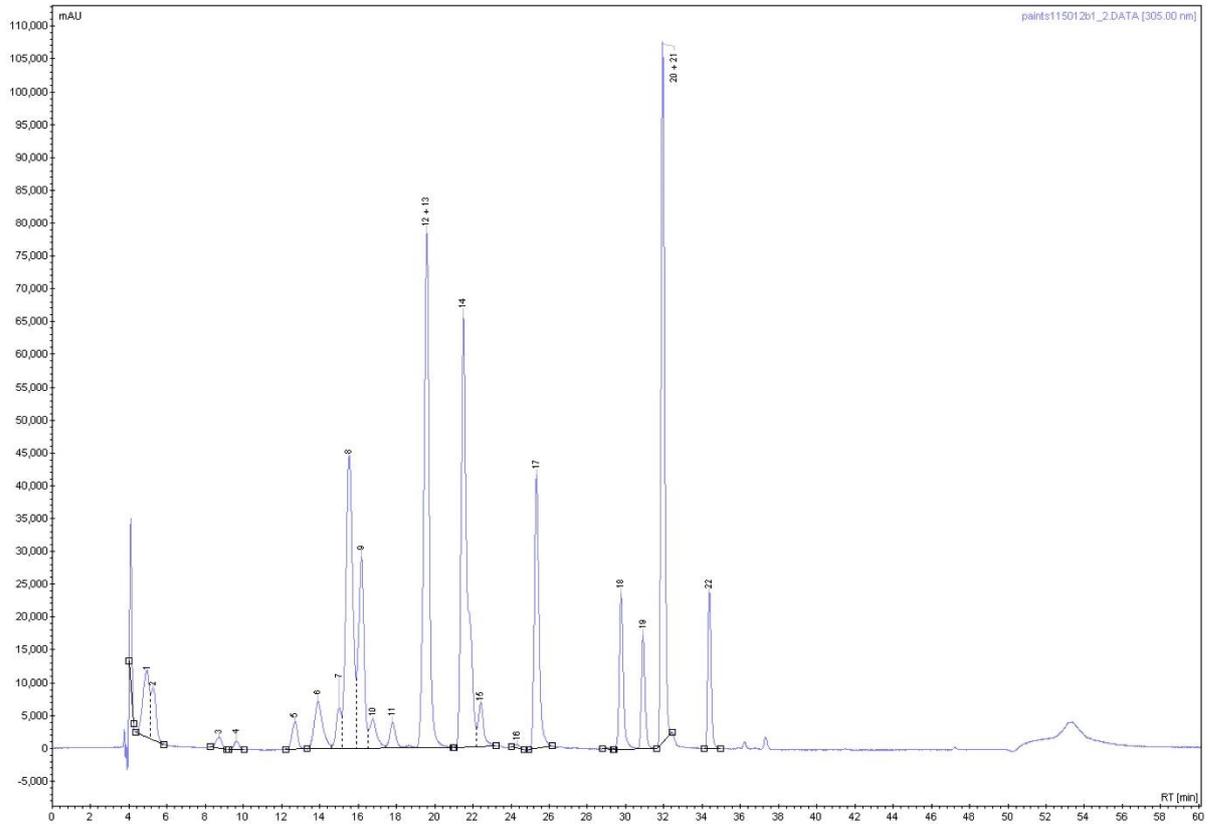


Рисунок D.3 - Пример HPLC/DAD хроматограммы 22 стандарта смешанного ароматического амина при 305 нм, используя условия в D.6.5.2

Таблица D.2 - Время выдержки для LC-DAD на 280 нм

№	Время выдержки, мин	Первичные ароматические амины	№	Время выдержки, мин	Первичные ароматические амины
1	4,97	4- Метокси-м-фенилендиамин	12	19,4	4- Хлор-о-толуидин
2	5,29	4- Метил-м-фенилендиамин	13	19,4	2- нафтиламин
3	8,75	4- Метокси-анилин	14	21,52	3,3'-Диметоксибензидин
4	9,64	о- толуидин	15	21,85	3,3'-Диметилбензидин
5	12,69	6- Метокси-м-толуидин	16	22,43	4,4'-Тиоданилин
6	13,89	4,4'- Оксиданилин	17	25,33	4,4- Метилнди-о-толуидин
7	14,99	бензидин	18	29,01	4- аминобифенил
8	15,50	4- хлоранилин	19	30,80	p- Аминоазобензол
9	16,10	5- Нитро-о-толуидин	20	32,45	2,2'- Дихлор-4,4-метилндианилин
10	16,7	4,4'- Метилндианлин	21	32,45	3,3'- Дихлорбензидин
11	17,8	2,4,5- Триметиланилин	22	34,37	о- Аминоазотолуол

D.6.5.3 Метод газовой хроматографии (GC) с масспектрометром

Капиллярная колонка:	RTX5 или аналогичная колонка, габариты: длина 30 м; внутренний диаметр 0,25 мкм, толщина пленки 0,25 мкм. Предназначена для деактивирования аминов
Инжектор	Раздельный/нераздельный
Температура впрыскивания:	220 °C
Газ-носитель:	Гелий
Программирование температур:	60 °C (3 мин), от 60 °C до 280 °C (7 °C/мин), 280 °C (4 мин)
Объем впрыскивания:	1,0 мкл, отношение деления 1:15

Рекомендуется использовать один квадрупольный прибор MS с ионизацией электронным ударом при 70 eV.

Температура интерфейса GC:	250 °C
Температура источника:	200 °C

В режиме SIM производится количественное определение фрагментов ионов, используя один из трех ионов в качестве целевого иона количественного определения и оставшиеся два иона для классификации, указанных в таблице D.3.

П р и м е ч а н и е — T1 рассматривается как целевой ион для количественного определения.

Время, затрачиваемое на каждый ион (время задержки), должно быть одинаковым для всех ионов в данном окне. Значения m/z округлены. Точные значения должны использоваться в качестве параметров SIM.

Таблица D.3 - Список ионов для количественного определения

Первичный ароматический амин	Целевой ион m/z	Спецификатор 1 m/z	Спецификатор 2 m/z
о-толуидин	106	107	77
4-хлоранилина	127	129	92
4-метокси анилина	108	123	80
6-метокси-м-толуидин	122	137	94
2,4,5-триметиламин	135	120	134
4-хлор-о-толуидин	106	141	140
4-метил- м-фенилендиамин	121	122	94
4-метокси-м-фенилендиамин	123	138	95
2-нафтиламин	143	115	116
5-нитро-о-толуидин	152	106	78
4-аминобифенил	169	168	170
р-аминоазобензол	92	197	120
4,4'- оксидианилин	200	108	171
бензидин	184	183	185
4,4- метилendiанилин	198	197	106
о- аминоазотолуол	106	225	134
4,4- метилendi-о-толуидин	226	211	225
3,3- диметилбензидин	212	213	106
4,4'-тиодианилин	216	184	215
3,3'- дихлорбензидин	252	254	126
2,2-дихлор-4,4- метилendiанилин	231	266	195
3,3- диметоксибензидин	244	201	229
2,4,5-трихлоранилин	195		
4-амино-2- метилхинолин	158		
трибутилфосфат	99		

D.6.5.4 Максимально допустимые значения отклонений

Относительная интенсивность иона для количественного определения по отношению к двум классификаторам соответственно, выраженные в процентах от интенсивности наиболее интенсивного иона, должны соответствовать интенсивностям ионов стандартных калибровочных растворов при сопоставимых концентрациях, измеренных в тех же условиях, в пределах отклонений, установленных в таблице D.4.

Калибровочный раствор, используемый в качестве эталона, должен находиться в середине калибровочной кривой.

Таблица D.4 - Максимально допустимые значения отклонений для относительной интенсивности ионов

Относительная интенсивность, % от интенсивности основного иона	Относительный диапазон чувствительности
> 50 %	± 10 %
> 20 % - 50 %	± 15 %
> 10 % - 20 %	± 20 %
≤ 10 %	± 50 %

C:\Xcalibur...\10 ug_ml

08/05/2012 18:53:06

RT: 0.00 - 32.99

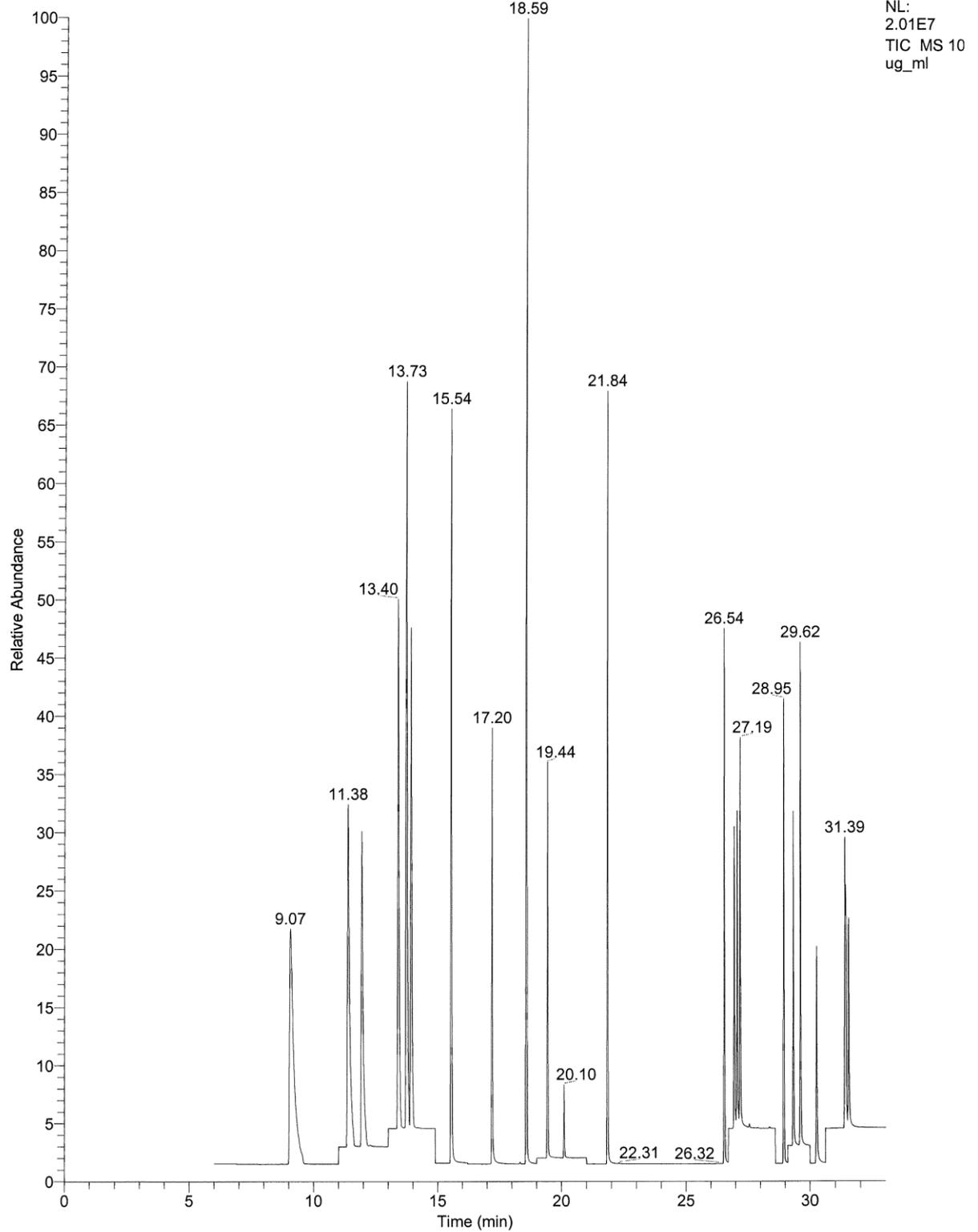


Рисунок D.4 - Пример хроматограммы GC-MS для 22 смешанных ароматических аминов

Таблица D.5 – Время выдержки для GC-MS

№	Время выдержки, мин	Первичные ароматические амины	№	Время выдержки, мин	Первичные ароматические амины
1	9,07	о-толуидин	12	26,54	р-аминоазобензол
2	11,38	4-метоксианилин	13	26,94	4,4'- оксидианилин
3	11,93	4-хлоранилин	14	27,07	бензидин
4	13,40	6-метокси-м-толуидин	15	27,19	4,4'-метилендианилин
5	13,73	2,4,5-триметиланилин	16	28,95	о- аминоазотолуол
6	13,92	4-хлор-о-толуидин	17	29,33	4,4-метиленди-о- толуидин
7	15,53	4-метил-м-фенилендиамин	18	29,62	3,3'-диметилбензидин
8	17,20	4-метокси-м- фенилендиамин	19	30,26	4,4'-тиодианилин
9	18,58	2- нафтиламин	20	31,39	3,3'- дихлорбензидин
10	19,43	5-нитро-о-толуидин	21	31,42	2,2'-дихлор-4,4'-метилендианилин
11	21,84	4-аминобифенил	22	31,53	3,3'- диметоксибензидин

D.6.6 Верификация аналитической системы

Для проверки аналитической процедуры, необходимо добавить (0,2 ± 0,01) мл восстановительного раствора (D.2.10.4) и 1,0 мл метанола в коническую колбу (D.3.1), содержащую приблизительно 15 мл предварительно нагретого до (70 ± 2) °С буфера и выполнить процедуру D.6.2 (второе предложение). Ожидается, что степень извлечения аминов, как правило, составляет ≥ 70 %, за исключением 4-метил-м-фенилендиамина, 4-метокси-м-фенилендиамина, 2-нафтиламина, п-аминоазобензола и о-аминоазотолуола, тогда степень извлечения составляет 10% - 50 %.

D.7 Расчет

Концентрацию аминов рассчитывают по площади каждого амина и указывают как массовую долю отдельных имеющихся в материале аминокомпонентов w , мг/кг, по следующей формуле D.1

$$w = \frac{A_s \times C_c \times V_s}{A_c \times E_s}, \quad (D.1)$$

где A_s — содержание амина в испытуемом растворе, единица площади;
 A_c — содержание амина в калибровочном растворе, единица площади;
 C_c — концентрация амина в калибровочном растворе, мг/мл;
 E_s — начальная масса испытуемого образца в конечном объеме, кг;
 V_s — объем полученного раствора для испытаний согласно D.6.4, который используется для хроматографического анализа, мл.

Если используется стандартное вещество, то массовая доля аминкомпонента w определяется по формуле D.2:

$$w = A_{IS(s)} / A_{IS(c)} \quad (D.2)$$

где w — массовая доля аминокомпонента в материале аминокомпонентов, мг/кг;
 $A_{IS(s)}$ — содержание амина в стандартном веществе в испытываемом растворе, единица площади;

$A_{IS(c)}$ — содержание амина в стандартном веществе в калибровочном растворе, единица площади.

D.8 Точность

D.8.1 Линейность

Коэффициент корреляции должен быть более 0,990.

D.8.2 Пределы обнаружения(LOD) и количественного определения (LOQ)

LOD и LOQ для метода с использованием инструментов GC-MS и LC-DAD приведены в таблицах D.6 и D.7.

Таблица D.6 - Пределы обнаружения(LOD) и количественного определения (LOQ) с использованием GC-MS

Первичные ароматические амины	LOD мг/л (мг/дм ³)	LOQ мг/кг	Первичные ароматические амины	LOD мг/л	LOQ мг/кг
о- толуидин	0,02	0,5	р- аминоазобензол	0,02	0,5
4- метокси-анилин	0,02	0,5	4,4'- оксидианилин	0,05	1,0
4- хлоранилин	0,02	0,5	бензидин ^a	0,05	0,5
6- метокси-м-толуидин	0,02	0,5	4,4'- метилендианилин	0,05	1,0
2,4,5- триметиланилин	0,02	0,2	о- аминоазотолуол	0,02	0,5
4- хлор-о-толуидин ^a	0,02	0,5	4,4- метиленди-о-толуидин	0,05	1,0
4- метил-м-фенилендиамин	0,02	0,2	3,3'- диметилбензидин	0,04	1,0
4- метокси-м-фенилендиамин	0,05	0,5	4,4'-тиодианилин	0,04	1,0
2-нафтиламин ^a	0,01	0,2	3,3'- дихлорбензидин	0,05	1,0
5- нитро-о-толуидин	0,05	1,0	2,2'- дихлор-4,4-метилендианилин	0,05	1,0
4-нминобифенил ^a	0,01	0,2	3,3'- диметоксибензидин	0,05	1,0

^a Первичные ароматические амины, которые не могут быть определены при испытании в соответствии с методом испытания по приложению D.

Таблица D.7 - Пределы обнаружения(LOD) и количественного определения (LOQ) с использованием LC-DAD при 240 нм

Первичные ароматические амины	LOD мг/л (мг/дм ³)	LOQ мг/кг	Первичные ароматические амины	LOD мг/л	LOQ мг/кг
о- толуидин	1,0	2,0	р-аминоазобензол	1,0	2,0
4- метокси-анилин	1,0	2,0	4,4'- оксидианилин	1,0	2,0
4- хлоранилин	1,0	2,0	бензидин	-	-
6- метокси-м-толуидин	1,0	2,0	4,4'- метилendiанилин	1,0	2,0
2,4,5- триметиланилин	1,0	2,0	о- аминоазотолуол	1,0	2,0
4- хлор-о-толуидин	-	-	4,4- метилendi-о-толуидин	1,0	2,0
4- метил-м-фенилендиамин	1,0	2,0	3,3'-диметилбензидин	1,0	2,0
4- метокси-м-фенилендиамин	1,0	2,0	4,4'- тиодианилин	1,0	2,0
2- нафтиламин	-	-	3,3'- дихлорбензидин	1,0	2,0
5- нитро-о-толуидин	1,0	2,0	2,2'- дихлор-4,4-метилendiанилин	1,0	2,0
4- аминобифенил	-	-	3,3'- диметоксибензидин	1,0	2,0

D.8.3 Данные о повторяемости и воспроизводимости растворимых ароматических аминов

Все первичные ароматические амины были определены двумя независимыми лабораториями из одной партии краски, содержащей двадцать два ароматических амина, каждый из которых был добавлен в концентрации 1 мг/кг согласно D.6.3, на 6 образцах с использованием GC-MS, результаты приведены в таблице D 8.

Таблица D.8 - Данные по повторяемости и воспроизводимости растворимых ароматических аминов по данным GC-MS

Первичные ароматические амины	Концентрация мг/кг	Лаборатория 1 мг/кг	Лаборатория 2 мг/кг
о-толуидин	1,00	1,03 ± 0,17	0,81 ± 0,13
4-метокси-анилин	1,00	1,28 ± 0,16	0,68 ± 0,10
4-хлоранилин	1,00	1,04 ± 0,13	0,63 ± 0,09
6- метокси-м-толуидин	1,00	1,17 ± 0,09	0,35 ± 0,07
2,4,5- триметиланилин	1,00	0,89 ± 0,14	0,44 ± 0,05
4- хлор-о-толуидин	1,00	1,11 ± 0,18	0,87 ± 0,04
р-аминоазобензол	1,00	0,82 ± 0,10	0,16 ± 0,01
4,4'- оксидианилин	1,00	0,83 ± 0,10	0,95 ± 0,07
бензидин	1,00	0,72 ± 0,09	0,74 ± 0,06
4,4'- метилendiанилин	1,00	0,72 ± 0,09	0,60 ± 0,06
о- аминоазотолуол	1,00	0,99 ± 0,09	0,12 ± 0,01
4,4- метилendi-о-толуидин	1,00	1,02 ± 0,09	0,16 ± 0,01
4- метил-м-фенилендиамин	1,00	н.о. ^a	0,15 ± 0,05
4- метокси-м-фенилендиамин	1,00	н.о. ^a	0,11 ± 0,03
2- нафтиламин	1,00	0,69 ± 0,03	0,18 ± 0,01
5- нитро-о-толуидин	1,00	1,62 ± 0,03	0,69 ± 0,03
4- аминобифенил	1,00	0,80 ± 0,14	0,47 ± 0,02
3,3'- диметилбензидин	1,00	0,91 ± 0,17	0,24 ± 0,01
4,4'-тиодианилин	1,00	0,94 ± 0,07	0,22 ± 0,03
3,3'- дихлорбензидин	1,00	1,28 ± 0,15	0,83 ± 0,06
2,2'- дихлор-4,4- метилendiанилин	1,00	1,33 ± 0,12	0,77 ± 0,06
3,3'- диметоксибензидин	1,00	1,36 ± 0,21	0,24 ± 0,01
^a н.о. = не определяется.			

D.8.4 Данные о повторяемости и воспроизводимости для окислено-восстановленных ароматических аминов

Все первичные ароматические амины были определены двумя независимыми лабораториями из одной партии краски, содержащей двадцать два ароматических амина, каждый из которых был добавлен в концентрации 0,5 мг/кг согласно D.6.2, на 6 образцах с использованием GC-MS, результаты приведены в таблице D.9.

Таблица D.9. Повторяемость и воспроизводимость окисленно-восстановленных ароматических аминов методом GC-MS.

Окислено-восстановленные ароматические амины	Концентрация мг/кг	Лаборатория 1 мг/кг	Лаборатория 2 мг/кг
о-толуидин	0,5	0,73 ± 0,09	0,33 ± 0,03
4-метокси-анилин	0,5	0,48 ± 0,02	0,32 ± 0,03
4-хлоранилин	0,5	0,42 ± 0,03	0,30 ± 0,05
6- метокси-м-толуидин	0,5	0,51 ± 0,02	0,19 ± 0,02
2,4,5- триметиланилин	0,5	0,32 ± 0,04	0,24 ± 0,02
4- хлор-о-толуидин	0,5	0,40 ± 0,03	0,41 ± 0,04
р-аминоазобензол	0,5	н.о.	0,15 ± 0,02
4,4'- оксидианилин	0,5	н.о.	0,19 ± 0,02
бензидин	0,5	0,28 ± 0,03	0,17 ± 0,01
4,4'- метилендианилин	0,5	н.о.	0,28 ± 0,02
о- аминоазотолуол	0,5	0,36 ± 0,03	0,22 ± 0,01
4,4- метиленди-о-толуидин	0,5	н.о.	0,17 ± 0,01
4- метил-м-фенилендиамин	0,5	0,72 ± 0,05	0,78 ± 0,10
4- метокси-м-фенилендиамин	0,5	0,55 ± 0,03	0,53 ± 0,07
2- нафтиламин	0,5	н.о.	0,34 ± 0,06
5- нитро-о-толуидин	0,5	н.о.	0,14 ± 0,01
4- аминобифенил	0,5	0,74 ± 0,04	0,20 ± 0,01
3,3'- диметилбензидин	0,5	0,55 ± 0,04	0,24 ± 0,02
4,4'-тиодианилин	0,5	0,77 ± 0,05	0,23 ± 0,01
3,3'- дихлорбензидин	0,5	0,71 ± 0,07	0,41 ± 0,04
2,2'- дихлор-4,4-метилендианилин	0,5	0,78 ± 0,06	0,39 ± 0,04
3,3'- диметоксибензидин	0,5	0,83 ± 0,06	0,22 ± 0,02
н.о. = не определяется.			

D.8.5 Восстановление

D.8.5.1 Восстановление 22 растворимых ароматических аминов

Все первичные ароматические амины были определены двумя независимыми лабораториями из одной партии краски, содержащей двадцать два ароматических амина, каждый из которых был добавлен в концентрации 1,0 мг/кг согласно D.6.2, с использованием GC-MS, результаты приведены в таблице D.10.

Таблица D.10 - Восстановление 22 первичных ароматических аминов

Первичные ароматические амины	% восстановления (средний по 1 и 2 лаборатории)	Первичные ароматические аминь	% восстановления (средний по 1 и 2 лаборатории)
о-толуидин	92	р-аминоазобензен	49
4-метоксианилин	98	4,4'-оксианилин	89
4-хлоранилин	84	бензидин	73
6-метокси-м-толуидин	76	4,4'-метилendiанилин	66
2,4,5-триметиланилин	67	о-аминоазотолуол	56
4-хлор-о-толуидин	99	4,4- метилendi -о- толуидин	59
4-метил-м-фенилендиамин	< 10	3,3'-диметилбензидин	58
4-метокси-м- фенилендиамин	< 10	4,4'-тиоанилин	58
2- нафтиламин	44	3,3'-дихлорбензидин	106
5-нитро-о-толуидин	116	2,2'-дихлор-4,4'-метилendiанилин	105
4-аминобифенил	64	3,3'-диметоксибензидин	80

D.8.5.2 Данные проверки

Данные проверки были определены с использованием D.6.6 (верификация аналитической системы) для двадцати двух первичных ароматических аминов, как показано в таблице D.11.

Таблица D.11 - Данные проверки

Первичные ароматические амины	% восстановления	Первичные ароматические амины	% восстановления
о-толуидин	125	р-аминоазобензен	24
4-метоксианилин	116	4,4'-оксианилин	112
4-хлоранилин	112	бензидин	97
6-метокси-м-толуидин	113	4,4'-метилendiанилин	102
2,4,5-триметиланилин	102	о-аминоазотолуол	42
4-хлор-о-толуидин	107	4,4- метилendi -о-	109
4-метил-м-фенилендиамин	58	3,3'-диметилбензидин	96
4-метокси-м- фенилендиамин	14	4,4'-тиоанилин	109
2- нафтиламин	68	3,3'-дихлорбензидин	104
5-нитро-о-толуидин	117	2,2'-дихлор-4,4'-метилendiанилин	100
4-аминобифенил	86	3,3'-диметоксибензидин	122

D.9 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать следующую информацию.

D.9.1 Обозначение/описание/артикул испытываемой пробы.

- D.9.2 Тип и обозначение испытываемой пробы.
- D.9.3 Дату поступления в лабораторию и дата проведения испытания.
- D.9.4 Данные проведения испытания (отделение и доказательства).
- D.9.5 Данные по количественному методу.
- D.9.6 Результаты, полученные в ходе расчетов.
- D.9.7 Вывод о том, был ли выявлен запрещенный азокраситель или нет (см. 4.2.3).
- D.9.8 Вывод о том, выполнены ли требования к первичным ароматическим аминам (см. 4.5).
- D.9.9 Погрешность измерения (при необходимости).

D.10 Дополнительная информация

Влияние испарения на извлечение амина изучали путем высушивания экстрагирующего растворителя, МТВЕ, при 50 °С. Полученные значения извлечения составляли менее 40% для целевых аминов, это указывает какое влияние оказывает высушивание на извлечение амина. Способ требует испарения растворителя до приблизительно 5 мл с помощью роторного испарителя, эквивалентного низкотемпературной системе концентрации образца. Полученный объем переносят в 10-мл пробирку и уменьшают до конечного объема экстракта ($1 \pm 0,01$) мл с азотом при комнатной температуре.

Из-за полярной природы некоторых аминов при проведении этого анализа необходимы условия чистой хроматографии.

**Приложение Е
(обязательное)**

**Метод определения гексахлорбензола, полихлорированных бифенилов
и бензо [α] пирена**

Е.1 Основные положения

Извлекаемые растворителем конгенеры бензо [α] пирена (В [α] Р), гексахлорбензола (НСВ) и полихлорированного бифенила (РСВ) определяются в красках путем смешивания с безводным сульфатом натрия и экстрагирования либо смесью с соотношением 1:1 циклогексана и ацетона для НСВ и РСВ, либо смесью с соотношением 2:1 толуола и ацетона для В [α] Р с использованием экстрактора Сокслета. Экстракт очищают и концентрируют перед анализом с использованием газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (GC-MS) с использованием метода калибровки по внутреннему стандартному раствору.

Е.2 Стандартные растворы, реактивы и растворители

Если не указано иное, то при испытаниях должны использоваться указанные химически вещества.

Стабильность всех калибровочных растворов следует регулярно проверять. При хранении в темноте при (5 ± 2) °С растворы должны сохранять стабильность до 6 месяцев.

Е.2.1 Гексан, химически чистый реактив.

Е.2.2 Циклогексан, химически чистый реактив.

Е.2.3 Ацетон, химически чистый реактив.

Е.2.4 2,2,4-триметилпентан, химически чистый реактив.

Е.2.5 Толуол, химически чистый реактив.

Е.2.6 Циклогексан (Е.2.2): смесь ацетона (Е.2.3) 1: 1 по объему.

Е.2.7 Толуол (Е.2.5): ацетон (Е.2.3) соотношение по объему 2: 1 смеси.

Е.2.8 Безводный сульфат натрия.

Е.2.9 Стандартные растворы.

Е.2.9.1 Гексахлорбензол (НСВ), CAS № 118-74-1, более 99%.

Е.2.9.2 Сертифицированный стандартный раствор РСВ или отдельные конгенеры РСВ.

Конгенер РСВ 11 (3,3'-дихлорбифенил), CAS №: 2050-67-1.

Конгенер РСВ 28 (2,4,4'-трихлорбифенил), CAS No: 7012-37-5.

Конгенер РСВ 52 (2,2', 5,5'-тетрахлорбифенил), номер CAS: 35693-99-3.

Конгенер РСВ 101 (2,2', 4,5,5'-пентахлорбифенил), номер CAS: 37680-73-2.

Конгенер РСВ 118 (2,3', 4,4', 5-пентахлорбифенил), номер CAS: 31508-00-6.

Конгенер РСВ 138 (2,2', 3,4,4', 5'-гексахлорбифенил), № CAS: 35065-28-2.

Конгенер РСВ 153 (2,2', 4,4', 5,5'-гексахлорбифенил), № CAS: 35065-27-1.

Конгенер РСВ 180 (2,2', 3,4,4', 5,5'-гептахлорбифенил), CAS No: 35065-29-3.

Конгенер РСВ 209 (декахлорбифенил), CAS No: 2051-24-3.

Е.2.9.3 Бензо [α] пирен (В [α] Р), CAS No: 50-32-8, > 99%.

Е.2.10 Внутренние стандартные растворы.

Е.2.10.1 НСВ ¹³C₆, № CAS: 118-74-1.

Е.2.10.2 Конгенер РСВ 101 ¹³C₁₂, CAS №: 37680-73-2.

Е.2.10.3 Конгенер РСВ 138 ¹³C₁₂, CAS №: 35065-28-2.

Е.2.10.4 В [α] Р d₁₂, CAS №: 63466-71-7.

Е.2.11 Основные стандартные растворы.

Е.2.11.1 Готовят первичный стандартный раствор НСВ 100 мг/л (мг/дм³) (Е.2.9.1) в 2,2,4-триметилпентане (Е.2.4).

Е.2.11.2 Первичный стандартный раствор (Е.2.9.2) готовят из девяти конгенов РСВ в концентрации 100 мг/л (мг/дм³) каждый в 2,2,4-триметилпентане (Е.2.4).

Е.2.11.3 Готовят первичный стандартный раствор В [α] Р 200 мг/л (мг/дм³) (Е.2.9.3) в 2,2,4-триметилпентане (Е.2.4).

Е.2.12 Внутренние стандартные растворы.

Е.2.12.1 НСВ ¹³C₆.

Готовят исходный внутренний стандартный раствор (Е.2.10.1) в концентрации 10 мг / л в 2,2,4-триметилпентане (Е.2.4).

Е.2.12.2 Конгенер РСВ 101 ¹³C₁₂ и конгенер РСВ 138 ¹³C₁₂.

Готовят исходный раствор каждого внутреннего раствора (Е.2.10.2) при 10 мг/л (мг/дм³) в 2,2,4-триметилпентане (Е.2.4).

Е.2.12.3 Конгенер РСВ 138 ¹³С₁₂.

Готовят исходный раствор каждого внутреннего раствора (Е.2.10.3) в концентрации 10 мг/л (мг/дм³) в 2,2,4-триметилпентане (Е.2.4).

Е.2.12.4 В [α] Р d₁₂.

Готовят исходный раствор каждого внутреннего раствора (Е.2.10.4) при 1 мг/л (мг/дм³) в 2,2,4-триметилпентане (Е.2.4).

Е.2.13 Калибровочные стандартные растворы.

Е.2.13.1 Калибровочные стандартные растворы конгенов НСВ и РСВ EN 71-7: 2014 + A2: 2018 (Е).

Готовят шесть калибровочных растворов в диапазоне концентраций от 0,02 мг/л (мг/дм³) до 1 мг/л (мг/дм³) путем разбавления стандартных растворов первичного стандартного раствора НСВ (Е.2.11.1) и смешанного конгенера РСВ (Е.2.11.2) в 2,2, 4-триметилпентане (Е.2.4). Каждый калибровочный раствор также должен содержать 0,5 мг/л (мг/дм³) НСВ ¹³С₆ (Е.2.12.1), 0,25 мг/л (мг/дм³) конгенера РСВ 101 ¹³С₁₂ (Е.2.12.2) и внутренних конгенов РСВ 138 ¹³С₁₂ (Е.2.12.3).

Е.2.13.2 В [α] Р калибровочный стандартный раствор

Готовят шесть калибровочных растворов в диапазоне концентраций от 0,005 мг/л (мг/дм³) до 0,02 мг/л (мг/дм³) путем разбавления первичного стандартного раствора В [α] Р (Е.2.11.3) в 2,2,4-триметилпентане. Каждый калибровочный раствор должен также содержать 0,02 мг/л (мг/дм³) внутреннего стандартного раствора В [α] Р d₁₂ (Е.2.12.4).

Е.2.14 Раствор для восстановления

Е.2.14.1 Раствор для восстановления НСВ

Готовят раствор для восстановления из 10 мг/л (мг/дм³) НСВ в 2,2,4-триметилпентане (Е.2.4).

Е.2.14.2 Раствор для восстановления смешивают с конгенером РСВ.

Готовят раствор для восстановления, содержащий 1 мг/л (мг/дм³) каждого полихлорированного бифенильного конгенера в 2,2,4-триметилпентане (Е.2.4).

Е.2.14.3 Раствор для восстановления В [α] Р.

Готовят раствор, содержащий 0,1 мг/л (мг/дм³) В [α] Р в 2,2,4-триметилпентане (Е.2.4).

Е.3 Оборудование

При испытаниях используется стандартная лабораторная посуда и оборудование, а также указанное оборудование. Необходимо убедиться, что оборудование является чистым перед использованием. Перед использованием стеклянную посуду следует промыть ацетоном, а затем гексаном и дать стечь жидкости.

Е.3.1 Бутылка янтарного цвета объемом около 40 мл с плотно притертой винтовой крышкой

Е.3.2 Аналитические весы, способные взвешивать до 4 знаков после запятой.

Е.3.3 Пробирка из стекловолокна, (33 x 100) мм.

Е.3.4 Экстрактор Сокслета с сифонной чашкой для крепления наперстка (33 x 100) мм.

Е.3.5 Конденсатор с водяным охлаждением.

Е.3.6 Круглая нижняя колба на 250 мл.

Е.3.7 Искробезопасная нагревательная оболочка.

Е.3.8 Система концентрирования проб с потоком газообразного азота.

Е.3.9 Твердофазная экстракционная колонка, изготовленная из стекла или полипропилена, с внутренним диаметром от 25 мм до 30 мм, длиной от 140 мм до 150 мм, заполненная примерно 20 г пористого гранулированного материала «кизельгур» SPE (или коммерческая колонка SPE).

Е.4 Инструментальное оснащение

Е.4.1 Газовая хроматограф-масс-спектрометрическая система, оснащенная капиллярной колонкой и инжектором со стеклянной облицовкой, способная работать в режиме электронного удара с выбранным контролем ионов, который позволяет проводить мониторинг различных групп ионов в выбранные промежутки времени во время анализа.

Е.4.2 Аналитическая капиллярная колонка, например НТ-8, длина 50 м, внутренний диаметр 0,22 мм, толщина пленки 0,25 мкм, 8% фенилполисилоксанкарборана или эквивалент.

Е.5 Отбор проб

Краска тщательно перемешивается стеклянным стержнем, чтобы обеспечить возможность отбора проб из однородной исследуемой части.

Краски изготавливаются, в основном, на водной основе, поэтому пробы необходимо отобрать сразу после вскрытия контейнера. Также следует соблюдать осторожность при повторном отборе проб из вскрытого контейнера, так как состав испытуемой пробы может изменяться в результате испарения компонентов.

Е.6 Процедура

Е.6.1 Общие положения

Процедура подготовки образцов одинакова для всех испытаний, использующих стадии экстракции растворителем и твердой фазой. Однако для достижения нижних пределов, указанных для В [α] Р, стадия концентрирования должна быть отдельно описана для конгенов НСВ и РСВ.

Е.6.2 Подготовка образца

Бутылка янтарного цвета с завинчивающейся крышкой (Е.3.1) заполняется приблизительно 6 г безводного сульфата натрия (Е.2.8). Взвешивается ($1,0 \pm 0,1$) г испытуемой пробы на поверхности безводного сульфата натрия и фиксируется вес (М). Добавляют 6 г безводного сульфата натрия, чтобы покрыть испытуемую часть, и плотно закрывают винтовой крышкой.

Энергично встряхивают бутылку в течение (60 ± 5) с, чтобы смешать исследуемую пробу и сульфат натрия. Снимают крышку и оставляют смесь на (24 ± 1) ч в нормальных лабораторных условиях таким образом, чтобы смесь не вступала в контакт с любыми возможными загрязнителями.

Через 24 ч установите навинчивающийся колпачок на янтарную бутылку и снова энергично встряхните еще раз (60 ± 5) с.

Смесь должна состоять из частиц размером не более 1-5 мм, где более крупные частицы образовали стеклянный стержень и который можно использовать для дробления более крупных частиц.

Е.6.3 Извлечение растворителя

Е.6.3.1 Экстракция растворителя НСВ и РСВ

Смесь, подготовленную по Е.6.2 помещают, в пробирку (Е.3.3) и поверх пробирки размещают диск с фильтровальной бумагой. Вставляют ковш в экстрактор Сокслета (Е.3.4) и подключают к конденсатору с водяным охлаждением (Е.3.5). Добавляют приблизительно 175 мл циклогексана/аcetона (Е.2.6) в круглодонную колбу на 250 мл (Е.3.6) и подключают к экстрактору Сокслета, помещают в нагревательную оболочку (Е.3.7) и осторожно дефлегмируют в течение 6 часов и более.

Пред отсоединением экстрактора Сокслета циклогексан /аcetон оставляют остывать и осторожно испаряют экстракт циклогексана / аcetона примерно до объема (5-10) мл, используя роторный испаритель или эквивалентную систему концентрации образца (Е.3.8).

Экстракт циклогексана / аcetон переносят в градуированную стеклянную пробирку, промывают (2×3) мл циклогексана, и выпаривают экстракт примерно до 3 мл в слабом потоке азота (Е.3.8).

Е.6.3.2 Экстракция растворителем растворимого В [α] Р

Смесь, подготовленную по Е.6.2, помещают в пробирку (Е.3.3) и поверх пробирки размещают диск с фильтровальной бумагой. Вставляют ковш в экстрактор Сокслета (Е.3.4) и подключите к конденсатору с водяным охлаждением (Е.3.5). Добавляют приблизительно 200 мл толуола / аcetона (Е.2.7) в круглодонную колбу на 250 мл (Е.3.6) и подключают к экстрактору Сокслета, помещают в нагревательную оболочку (Е.3.7) и осторожно дефлегмируют в течение 6 часов и более.

Пред отсоединением экстрактора Сокслета циклогексан /аcetон оставляют остывать и осторожно выпаривают экстракт примерно до объема 3 мл, используя роторный испаритель или эквивалентную систему концентрации образца (Е.3.8).

Переносят экстракт толуол / аcetон в градуированную стеклянную пробирку, промывают 1 мл толуола, и выпаривают примерно до 3 мл в слабом потоке азота (Е.3.8).

Е.6.4 Твердофазная экстракция

Е.6.4.1 Твердофазная экстракция НСВ и РСВ

Экстракт, полученный по Е.6.3, переносят на колонку, содержащую кизельгур (Е.3.9), и оставляют примерно на 1 ч. Затем промывают колонку (3×5) мл порциями циклогексана (Е.2.2), собирают элюент в подходящий стеклянный сосуд. Затем в элюент добавляют приблизительно 6 мл 2,2,4-триметилпентана (Е.2.4).

Е.6.4.2 Твердофазная экстракция В [α] Р

Экстракт, полученный по Е.6.3.2, переносят в колонку, содержащую кизельгур (Е.3.9), и оставляют примерно на 1 ч. Затем промывают колонку (3 × 5) мл порциями толуола (Е.2.5), собирают элюент в подходящий стеклянный сосуд.

Е.6.5 Концентрация образца для определения конгенов НСВ и РСВ

Элюент, полученный в Е.6.4, выпаривают приблизительно до 3 мл, используя концентратор образцов (Е.3.8), и переносят в градуированную пробирку и доводят до 6 мл с помощью 2,2,4-триметилпентаном. Переносят 1 мл в пробирку с образцом и добавляют 0,025 мл раствора внутреннего стандартного раствора НСВ (Е.2.12.1) и 0,05 мл каждого раствора внутреннего стандартного раствора РСВ (Е.2.12.2 и Е.2.12.3) для количественного определения с помощью GC-MS.

Е.6.6 Концентрация образца для определения В [α] Р

Элюент, полученный в Е.6.4, выпаривают приблизительно до 3 мл, используя концентратор образцов (Е.3.8), и переносят в градуированную пробирку и доводят до 4 мл с помощью 2,2,4-триметилпентаном. Переносят 1 мл в пробирку с образцом и добавляют 0,05 мл раствора внутреннего стандартного раствора В [α] Р (Е.2.12.4) для количественного определения с помощью GC-MS.

Е.6.7 Условия газовой хроматографии

Система обнаружения хромато-масс-спектрометром устанавливается в соответствии с инструкциями изготовителя таким образом, чтобы контролировать выбранные ионы массовой фрагментации для НСВ, конгенов РСВ и В [α] Р.

Для конгенов НСВ и РСВ являются приемлемыми следующие условия.

Капиллярная колонка:	НТ-8 или аналогичный тип, длина: 50 м, внутренний диаметр: 0,25 мм, толщина пленки: 0,22 мкм,
Инжектор:	раздельный / нераздельный
Температура впрыска:	220 °
Носитель:	гелий
Объем впрыска:	1,0 мкл, сплит 1:15
Обнаружение:	Масс-спектрометрии
Температура программы для конгенера НСВ и РСВ:	60 °С (выдержка 2 мин), 60–170 °С (3,5 °С / мин), 300 °С (12 мин)
В [α] Р:	60 °С (выдержка 1 мин), 60–170 °С (30 °С / мин), (выдержка 1 мин), от 170 °С до 300 °С (20 (30 °С/мин), (выдержка 25 мин)

Е.6.8 Масс-спектрометрия

Рекомендуется использовать один квадрупольный прибор М с ионизацией электронным ударом при 70 эВ.

Е.6.9 Режим SIM

Е.6.9.1 Общие

В режиме SIM ионы фрагментов производится количественное определение, используя один из трех ионов в качестве целевого иона количественного определения, а оставшиеся два иона в качестве классификаторов, указанных в таблицах Е.1 и Е.2.

П р и м е ч а н и е - Целевой ион 1 рассматривается как целевой ион для количественного определения.

Время, затрачиваемое на каждый ион (время выдержки), должно быть одинаковым для всех ионов в данном окне. Значения m/z округлены. В качестве параметров SIM-карты должны использоваться точные значения.

Таблица Е.1 - Перечень ионов для количественного определения

Компонент	Целевой ион (m/z)	Квалификатор 1 (m/z)	Квалификатор 2 (m/z)
НСВ	284	249	286
РСВ 11	222	224	152
РСВ 28	256	258	186
РСВ 52	292	290	294
РСВ 101	326	328	324
РСВ 118	326	328	324
РСВ 153	360	362	290
РСВ 138	360	362	290
РСВ 180	396	394	324
РСВ 209	498	500	496
НСВ $^{13}\text{C}_6$	294		
РСВ 101 $^{13}\text{C}_{12}$	338		
РСВ 138 $^{13}\text{C}_{12}$	372		

Таблица Е.2 - Перечень компонентов для количественного определения ионов

Компонент	Целевой ион (m/z)	Квалификатор 1 (m/z)	Квалификатор 2 (m/z)
В[α]P	255	250	253
В[α]P d ₁₂	264		

Е.6.9.2 Максимально допустимые значения отклонений

Относительная интенсивность иона для количественного определения по отношению к двум классификаторам соответственно, выраженные в процентах от интенсивности наиболее интенсивного иона, должны соответствовать интенсивностям ионов стандартных калибровочных растворов при сопоставимых концентрациях, измеренных в тех же условиях, в пределах отклонений установленных в таблице Е.3.

Калибровочный стандартный раствор, используемый в качестве эталона, должен находиться в середине калибровочной кривой.

Таблица Е.3 - Максимально допустимые допуски для относительной интенсивности ионов

Относительная интенсивность, % от интенсивности основного иона	Относительный диапазон чувствительности
> 50 %	±10 %
> 20 % - 50 %	±15 %
> 10 % - 20 %	±20 %
≤ 10 %	±50 %

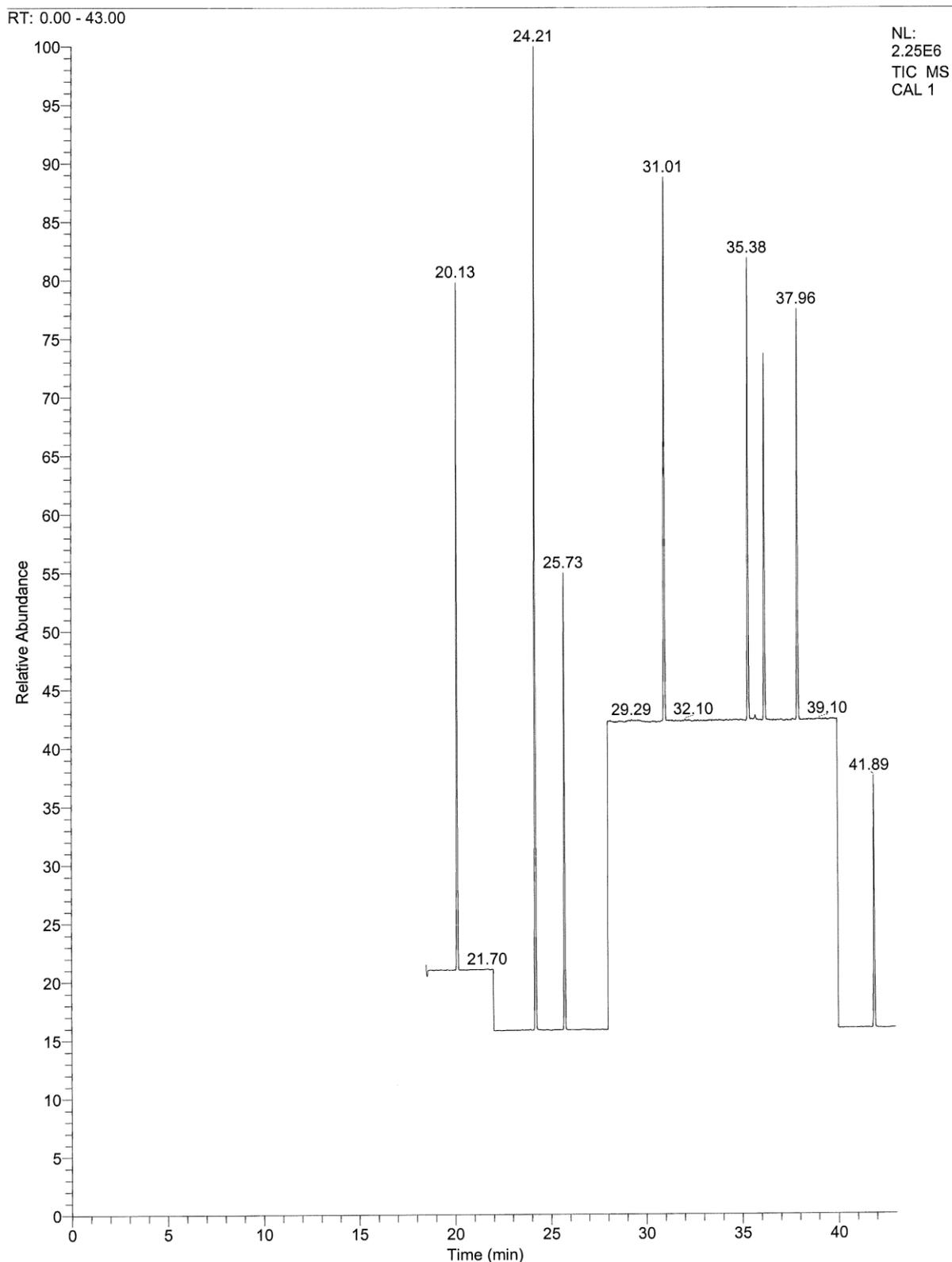


Рисунок Е.1 - Пример хроматографического разделения НСВ и 9 конгенов РСВ

Таблица Е.4 – Время выдержки для конгенов НСВ и 9 РСВ

Компонент	Время выдержки, мин
НСВ	19,65
РСВ 11	20,76
РСВ 28	23,57
РСВ 52	25,03
РСВ 101	30,14
РСВ 118	34,43
РСВ 153	35,28
РСВ 138	36,98
РСВ 180	40,87
РСВ 209	49,00

RT: 30.09 - 33.93

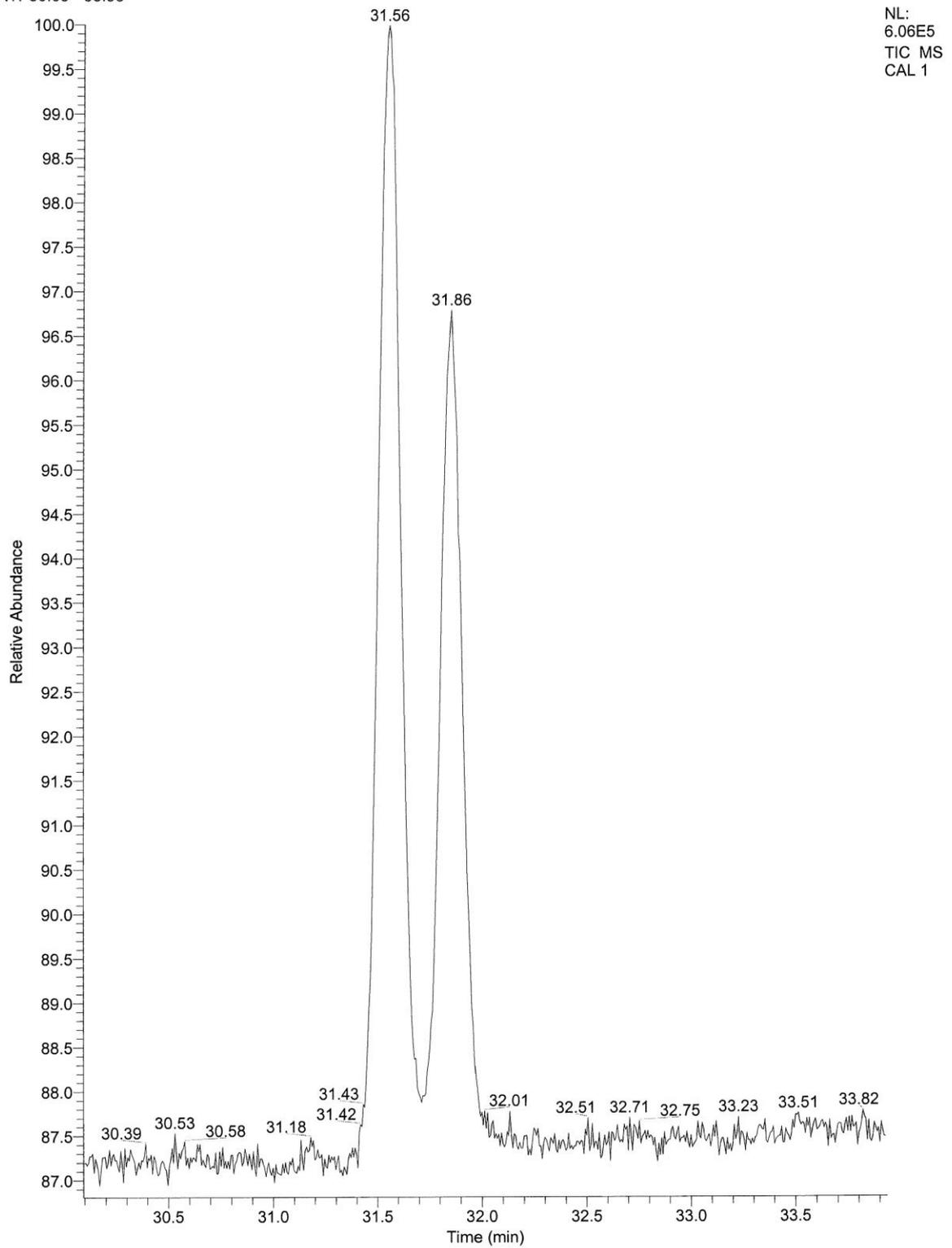


Рисунок Е.2 – Пример хроматографического разделения В [α] Р и В [α] Р d₁₂

Таблица Е.5. Время выдержки бензо [α] пирена и бензо [α] пирена d₁₂

Компонент	Время выдержки, мин
В[α]Р	31,86
В[α]Р d ₁₂	31,56

Е.6.9.3 Верификация аналитической системы

Чтобы проверить аналитическую процедуру для НСВ, необходимо добавить 0,5 мл восстановительного раствора (Е.2.14.1) на сульфат натрия, как описано в Е.6.2, и выполнить соответствующую процедуру по Е.6.3 - Е.6.6.

Для проведения аналитической процедуры для конгенов РСВ, необходимо добавить 0,3 мл восстановительного раствора (Е.2.14.2) на сульфат натрия, как описано в Е.6.2, и выполнить соответствующую процедуру по Е.6.3 - Е.6.6.

Степень извлечения гексахлорбензола и конгенов РСВ должна составлять не менее 70 %.

Для проверки аналитической процедуры для В [α] Р, необходимо добавить 0,2 мл восстановительного раствора (Е.2.14.3) на сульфат натрия, как описано в Е.6.2, и выполнить соответствующую процедуру по Е.6.3 - Е.6.6.

Степень извлечения В [α] Р должна составлять не менее 70%.

Е.7 Расчет

Е.7.1 Общие положения

Для определения содержания НСВ, РСВ и определения В [α] Р используется метод калибровки внутреннего стандартного раствора. Определяется значение R, которое представляет собой отношение интенсивности потока иона, используемого для количественного определения, и иона внутреннего стандарта. Необходимо нанести калибровочную кривую, построив график зависимости концентрации калибровочных растворов НСВ, РСВ и В [α] Р от соответствующего значения R. Определить концентрацию С каждого анализируемого вещества в мг / л в растворе пробы можно непосредственно по калибровочной кривой.

Е.7.2 Концентрация РСВ в исходном образце на каждом уровне хлорирования определяется как:

$$C_{LC} = \frac{C}{M} \cdot V \text{mgkg}^{-1} \quad (\text{Е.1})$$

где C_{LC} - концентрация конгенов РСВ (где n равно 1-7) на каждом уровне хлорирования в образце, в мг/кг;
 M - масса образца, г;
 V - объем раствора образца, мл;
 C - концентрация конгенера РСВ в растворе пробы, в мг/л.

$$C_{Total} = \sum_{1}^{7} C_{Lc} \quad (\text{Е.2})$$

где C_{Total} - концентрация всех конгенов РСВ, определенная в исходном образце, в мг/кг;
 C_{Lc} - концентрация конгенов РСВ на каждом уровне хлорирования (где n от 1 до 7) в образце, в мг / кг.

Е.7.3 Концентрация НСВ в исходном образце определяется как:

$$C_{НСВ} = \frac{C}{M} \cdot V \text{mgkg}^{-1} \quad (\text{Е.3})$$

где $C_{НСВ}$ - концентрация НСВ в исходном образце, в мг/кг;

M - масса извлеченного образца, в г;
 V - объем раствора образца, в мл;
 C - концентрация НСВ в растворе пробы, в мг/л.

Е.7.4 Концентрация В [α] Р в исходном образце определяется как:

$$C_{B[\alpha]P} = \frac{C}{M} \cdot V \text{ mgkg}^{-1} \quad (\text{E.4})$$

где $C_{B[\alpha]P}$ - концентрация В [α] Р в исходном образце, в мг/кг;
 M - масса извлеченного образца, в г;
 V - объем раствора образца, в мл;
 C - концентрация В [α] Р в растворе образца, в мкг/мл.
 Концентрация В [α] Р рассчитывается по площади пика В [α] Р и дается как массовая доля w , в мг / кг В [α] Р в исследуемом материале в соответствии с формулой (Е.5):

$$w = \frac{A_S \cdot C_C \cdot V_S}{A_C \cdot E_S} \quad (\text{E.5})$$

где w - массовая доля В [α] Р в исследуемом материале, в мг/кг;
 A_S - концентрация стандартного раствора В [α] Р в растворе образца, в единицах площади;
 A_C - концентрация стандартного раствора В [α] Р в калибровочном растворе, в единицах площади;
 C_C - концентрация В [α] Р в калибровочном растворе (мкг/мл);
 V_S - объем испытываемого раствора, полученного в соответствии с D.6.4, применяемого для хроматографического анализа, в мл;
 E_S - начальная масса образца в конечном объеме, в г;
 Если был использован внутренний стандартный раствор, массовая доля аминного компонента (w) определяется как

$$w = \frac{A_{IS(S)}}{A_{IS(C)}} \quad (\text{E.6})$$

где w - массовая доля В [α] Р;
 $A_{IS(S)}$ - стандартная концентрация внутреннего стандарта в растворе образца в единицах площади;
 $A_{IS(C)}$ - стандартная концентрация внутреннего стандарта в калибровочном растворе в единицах площади.

Е.8 Точность

Е.8.1 Линейность

Коэффициент корреляции должен более 0,990.

Е.8.2 Пределы обнаружения (LOD) и количественного определения (LOQ)

LOD и LOQ для метода, использующего GC-MS, приведены в таблице Е.6.

Таблица Е.6 - Пределы обнаружения (LOD) и количественного определения (LOQ) с использованием GC-MS

Компонент	LOD мг/л (мг/дм ³)	LOQ мг/кг
НСВ	0,003	0,04
PCB-28	0,005	0,07
PCB-52	0,005	0,07
PCB-101	0,005	0,07
PCB-118	0,005	0,07
PCB-138	0,005	0,07
PCB-153	0,005	0,07
PCB-180	0,005	0,07
B[α]P	0,002	0,05

Е.8.3 Данные о повторяемости и воспроизводимости для НСВ, конгенов РСВ и В [α] Р

НСВ, конгены РСВ и В [α] Р были определены в двух независимых лабораториях с использованием GC-MS из одной партии краски с добавкой в пределах концентрации 5 мг/кг для НСВ, 2 мг/кг для смеси семи конгенов РСВ (~ 0,29 мг/кг отдельного конгенера РСВ) и 0,05 мг/кг для В [α] Р с использованием 6 образцов, результаты приведены в таблице Е.7.

Таблица Е.7 - Данные по повторяемости и воспроизводимости для НСВ, РСВ и В [α] Р

Компонент	Концентрация мг/кг	Лаборатория 1 мг/кг	Лаборатория 2 мг/кг
НСВ	5,00	3,40 ± 0,25	4,09 ± 0,13
(1) PCB-28	0,29	0,27 ± 0,01	0,22 ± 0,01
(2) PCB-52	0,29	0,25 ± 0,01	0,24 ± 0,01
(3) PCB-101	0,29	0,26 ± 0,01	0,26 ± 0,01
(4) PCB-118	0,29	0,28 ± 0,01	0,29 ± 0,01
(5) PCB-138	0,29	0,27 ± 0,01	0,26 ± 0,01
(6) PCB-153	0,29	0,26 ± 0,01	0,28 ± 0,01
(7) PCB 180	0,29	0,27 ± 0,01	0,36 ± 0,01
Sum of PCBs (1–7)	2,00	1,85 ± 0,07	1,91 ± 0,07
B[α]P	0,050	0,037 ± 0,002	0,039 ± 0,001

П р и м е ч а н и е - Данные о повторяемости являются хорошим показателем эффективности метода в лаборатории. Сопоставимые значения были получены в двух лабораториях, для значений воспроизводимости потребуются дополнительные проверки.

Е.8.4 Восстановление

Восстановление определяли в двух независимых лабораториях с использованием GC-MS из одной партии краски с добавкой в пределах концентрации 5 мг/кг для НСВ, 2 мг/кг для смеси семи конгенов РСВ (0,28 мг/кг отдельного конгенера РСВ) и 0,05 мг/кг для В [α] Р с использованием 6 образцов, результаты приведены в таблице Е.8.

Таблица Е.8 - Восстановление НСВ, РСВ и В [α] Р

Компонент	% восстановления (средний по 1 и 2 лаборатории)
НСВ	75
(1) РСВ-28	86
(2) РСВ-52	84
(3) РСВ-101	89
(4) РСВ-118	97
(5) РСВ-138	91
(6) РСВ-153	94
(7) РСВ 180	108
(1–7) Sum of PCB Congeners	94
В[α]Р	77

Е.9 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен ссылаться на этот метод и содержать следующую информацию.

Е.9.1 Точное описание образца / идентификация / номер изделия.

Е.9.2 Тип и дата отбора проб.

Е.9.3 Дата представления и дата анализа.

Е.9.4 Данные о процедуре (разделение и обнаружение).

Е.9.5 Данные о процедуре количественной оценки.

Е.9.6 Расчетные результаты.

Е.9.7 Неопределенность измерения (где применимо).

Е.10 Дополнительная информация.

Всего возможно 209 конгенов полихлорированных дифенилов (РСВ), но в литературе нет информации об уровнях и конгенерах, которые могут присутствовать в *красках*, а также мало опубликованных данных о материалах, использованных в их составах; то, что доступно для органических пигментов, предполагает, что производственные условия оказывают сильное влияние на РСВ, которые могут непреднамеренно присутствовать. Этот метод позволяет количественно определить любой из потенциальных конгенов, включая, насколько это возможно, один член каждого семейства конгенов в качестве калибровочных стандартов. (см. Е.2.9.2). Таблица Е.9 показывает все другие гомологи РСВ.

Таблица Е.9. Номенклатура гомологов РСВ по IUPAC [14]

PCB №	Состав	PCB №	Состав
Монохлорбифенил		47	2,2',4,4'
1	2	48	2,2',4,
2	3	49	2,2',4,5'
3	4	50	2,2',4,
Дихлорбифенил		51	2,2',4,6'
4	2,2'	52	2,2',5,5'
5	2,3	53	2,2',5,6'
6	2,3'	54	2,2',6,6'
7	2,4	55	2,3,3',
8	2,4'	56	2,3,3',4'
9	2,5	57	2,3,3',
10	2,6	58	2,3,3',5'
11	3,3'	59	2,3,3',
12	3,4	60	2,3,4,4
13	3,4'	61	2,3,4,
14	3,5	62	2,3,4,
15	4,4'	63	2,3,4',
Трихлорбифенил		64	2,3,4',
16	2,2',3	65	2,3,5,
17	2,2',4	66	2,3',4,4'
18	2,2',5	67	2,3',4,
19	2,2',6	68	2,3',4,5'
20	2,3,3'	69	2,3',4,
21	2,3,4	70	2,3',4',5
22	2,3,4'	71	2,3,4',
23	2,3,5	72	2,3',5,5'
24	2,3,6	73	2,3',5',6
25	2,3',4	74	2,4,4',
26	2,3',5	75	2,4,4',
27	2,3',6	76	2',3,4,
28	2,4,4'	77	3,3',4,4'
29	2,4,5	78	3,3',4,
30	2,4,6	79	3,3',4,5'
31	2,4',5	80	3,3',5,5'
32	2,4',6	81	3,4,4',

ГОСТ EN 71-7
(проект, ВУ, окончательная редакция)

Продолжение таблицы Е.9

PCB №	Состав	PCB №	Состав
33	2',3,4	Пентахлорбифенил	
34	2',3,5	82	2,2',3,3',
35	3,3',4	83	2,2',3,3',
36	3,3',5	84	2,2',3,3',
37	3,4,4'	85	2,2',3,4,
38	3,4,5	86	2,2',3,4,
39	3,4',5	87	2,2',3,4,
Тетрахлорбифенил		88	2,2',3,4,
40	2,2',3,3'	89	2,2',3,4,
41	2,2',3,4	90	2,2',3,4',
42	2,2',3,4'	91	2,2',3,4',
43	2,2',3,5	92	2,2',3,5,
44	2,2',3,5'	93	2,2',3,5,
45	2,2',3,6	94	2,2',3,5,
46	2,2',3,6'	95	2,2',3,5',
Пентахлорбифенил		154	2,2',4,4,5,6'
96	2,2',3,6,6'	155	2,2',4,4',6,6'
97	2,2',3',4,5	156	2,3,3',4,4',5
98	2,2',3,4,6	157	2,3,3',4,4',5'
99	2,2',4,4',5	158	2,3,3',4,4',6
100	2,2',4,4',6	159	2,3,3',4,5,5'
101	2,2',4,5,5'	160	2,3,4',4,5,6
102	2,2',4,5,6'	161	2,3,3',4,5,6
103	2,2',4,5',6	162	2,3,3',4',5,5'
104	2,2',4,6,6'	163	2,3,3',4',5,6
105	2,3,3',4,4'	164	2,3,3',4',5',6
106	2,3,3',4,5	165	2,3,3',5,5',6
107	2,3,3',4',5	166	2,3,4,4',5,6
108	2,3,3',4,5'	167	2,3',4,4',5,5'
109	2,3,3',4,6	168	2,3',4,4',5',6
110	2,3,3',4',6	169	3,3',4,4',5,5'
111	2,3,3',5,5'	Гептахлорбифенил	
112	2,3,3',5,6	170	2,2',3,3',4,4',5
113	2,3,3',5',6	171	2,2',3,3',4,4',6
114	2,3,4,4',5	172	2,2',3,3',4,5,5'
115	2,3,4,4',6	173	2,2',3,3',4,5,6
116	2,3,4,5,6	174	2,2',3,3',4,5,6'

Продолжение таблицы Е.9

PCB №	Состав	PCB №	Состав
117	2,3,4',5,6	175	2,2',3,3',4,5',6
118	2,3',4,4',5	176	2,2',3,3',4,6,6'
119	2,3,4,4',6	177	2,2',3,3',4',5,6
120	2,3',4,5,5'	178	2,2',3,3',5,5',6
121	2,3',4,5',6	179	2,2',3,3',5,6,6'
122	2',3,3',4,5	180	2,2',3,4,4',5,5'
123	2',3,4,4',5	181	2,2',3,4,4',5,6
124	2',3,4,5,5'	182	2,2',3,4,4',5,6'
125	2',3,4,5,6'	183	2,2',3,4,4',5',6
126	3,3',4,4',5	184	2,2',3,4,4',6,6'
127	3,3',4,5,5'	185	2,2',3,4,5,5',6
Гексахлорбифенил		186	2,2',3,4,5,6,6'
128	2,2',3,3',4,4'	187	2,2',3,4',5,5',6
129	2,2',3,3',4,5	188	2,2',3,4',5,6,6'
130	2,2',3,3',4,5'	189	2,3,3',4,4',5,5'
131	2,2',3,3',4,6	190	2,3,3',4,4',5,6
132	2,2',3,3',4,6'	191	2,3,3',4,4',5',6
PCB	Structure	PCB	Structure
133	2,2',3,3',5,5'	192	2,3,3',4,5,5',6
134	2,2',3,3',5,6	193	2,3,3',4',5,5',6
135	2,2',3,3',5,6'	Октохлорбифенил	
136	2,2',3,3',6,6'	194	2,2',3,3',4,4',5,5'
137	2,2',3,4,4',5	195	2,2',3,3',4,4',5,6
138	2,2',3,4,4',5'	196	2,2',3,3',4,4',5',6
139	2,2',3,4,4',6	197	2,2',3,3',4,4',6,6'
140	2,2',3,4,4',6'	198	2,2',3,3',4,5,5',6
141	2,2',3,4,5,5'	199	2,2,3,3',4',5,5',6
142	2,2',3,4,5,6	200	2,2',3,3',4,5,6,6'
143	2,2',3,4,5,6'	201	2,2',3,3',4,5',6,6'
144	2,2',3,4,5',6	202	2,2',3,3',5,5',6,6'
145	2,2',3,4,6,6'	203	2,2',3,4,4',5,5',6
146	2,2',3,4',5,5'	204	2,2',3,4,4',5,6,6'
147	2,2',3,4',5,6	205	2,3,3',4,4',5,5',6'
148	2,2',3,4,5,6'	Нонахлорбифенил	
149	2,2',3,4',5,6	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6
150	2,2',3,4',6,6'	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
151	2,2',3,5,5',6	208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'

ГОСТ EN 71-7
(проект, ВУ, окончательная редакция)

Продолжение таблицы Е.9

PCB №	Состав	PCB №	Состав
152	2,2',3,5,6,6	Декалорбифенил	
153	2,2',4,4',5,5'	209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'

Приложение F (справочное)

Пояснение требований

F.1 Краски (см. 3.1 и 3.2)

Кроме воды краски в основном состоят из красителей, связующих веществ, консервантов и загустителя и могут дополнительно содержать наполнители, увлажнители и поверхностно-активные вещества. Краски могут быть окрашены с использованием красящих веществ или смесей, содержащих красящие вещества и другие ингредиенты, которые включены в краску для придания цвета.

F.2 Красители (см. 4.2.1)

Приложение А содержит список красителей, которые подходят для красок, при условии, что они соответствуют определенным требованиям по чистоте. Он включает красители, специфичные для красок, красители, разрешенные к употреблению в пищу, и красители, разрешенные к применению в косметике. Имеющаяся информация о безопасности показывает, что пигменты не классифицированы в соответствии с правилами CLP.

Более подробные требования к ароматическим аминам включены для того, чтобы исключить риски, которые могут быть связаны с примесями в красителях.

F.3 Консерванты (см. 4.3)

В соответствии с Директивой по безопасности игрушек 2009/48/ЕС игрушки должны быть сконструированы и изготовлены таким образом, чтобы они отвечали требованиям гигиены и чистоты, чтобы избежать любого риска инфекции, болезни или загрязнения. Консервация защищает продукты в долгосрочной перспективе от роста бактерий, грибов и дрожжей в лакокрасочных системах на водной основе.

Краски представляют идеальные условия для роста микроорганизмов. Сохранение пальчиковых красок от микробиологической порчи необходимо для поддержания гигиенического статуса. Консерванты, подходящие для красок, перечислены в Приложении В. При составлении перечня были рассмотрены следующие требования: высокая эффективность в отношении микроорганизмов, сопровождаемая подходящими токсикологическими характеристиками (например, низкая токсичность для человека, низкая летучесть, слабый запах), подходящие технические характеристики (например, растворимость в воде системы на основе, устойчивость к другим ингредиентам, устойчивость к химическим или физическим воздействиям) и подходящие экологические характеристики (например, низкий АОХ, низкая стойкость). Перечень включает, например, консерванты для косметической или пищевой продукции.

F.4 Элементы (см. 4.4)

Предельные значения и методы испытаний для миграции определенных элементов в красках приведены в EN 71-3. Предельные значения в этом стандарте вытекают из Директивы 2009/48 / ЕС.

F.5 Первичные ароматические амины (см. 4.5.1.2, таблицы 1 и 2 и приложение D)

Ограничение для первичных ароматических аминов не распространяется на ароматические аминокислоты или аminosульфоновые кислоты, поскольку они считаются безвредными.

В таблице 1 перечислены четыре первичных ароматических амина, которые не должны быть обнаружены в красках в предельных значениях количественного определения (LOQ) с использованием метода, описанного в приложении D, с использованием GC-MS в качестве метода обнаружения. В таблице 2 перечислены 23 первичных ароматических амина, которые были взяты из таблицы 4 стандарта EN 71-7: 2002 «Другие первичные ароматические амины, представляющие интерес (примеры)». Поэтому список основных ароматических аминов в Таблице 2 были описаны как неисчерпывающий список и не препятствуют анализу других первичных ароматических аминов.

Информация, представленная в хроматографии (D.6.5) и точность (D.8), включает четыре первичных ароматических амина, перечисленных в таблице 1, и восемнадцать первичных ароматических аминов из таблицы 2. Включение восемнадцати, а не всех двадцати трех первичных ароматических аминов из таблицы 2 отражает либо сложность в получении подходящих коммерческих стандартных растворов, либо трудности в приготовлении образцов, содержащих все перечисленные первичные ароматические амины в доступное время. Информация в D.6.5 и D.8 должна предоста-

вить компетентному аналитику ориентировочную информацию при определении других первичных ароматических аминов, где имеются калибровочные стандартные растворы.

F.6 Предел для бензо [а] пирена (см. 4.5.2)

Бензо (а) пирен в красках ограничен технически достижимым в настоящее время аналитическим пределом количественного определения (LOQ) 0,02 мг / кг.

F.7 Горькие вещества (см. 4.6)

Требования к краскам обеспечивают достаточную минимизацию рисков. Из-за легкой и предсказуемой доступности во время игры возникает опасность проглатывания красок большинством детей, добавление горьких веществ снижает данный риск.

Следует отметить, что продукты с добавленными горькими веществами оставляют горький привкус еще некоторое время после попадания в рот.

В целом, горечь в краске должна сохраняться на протяжении всего срока службы, это обеспечивается, если в краске для пальцев обнаруживается горький вкус в разбавленном продукте, как указано в 4.6 (1: 100).

F.8 Значение pH (см. 4.7)

Использование карбоната кальция может повысить значение pH до 10 в результате большей диссоциации путем разбавления водой в соответствии с EN ISO 787-9.

Некоторые составы, содержащие карбонат кальция, показывают значения pH выше 10, поскольку разбавление краски производится дистиллированной водой. Такой результат также можно получить для небольших количеств карбоната кальция в краске. Однако такие результаты не получаются при использовании для разбавления краски водопроводной воды.

F.9 N-нитрозамины (см. 4.9)

Предельное значение и метод испытания для N-нитрозаминов в красках приведены в EN 71-12. Стандарт EN 71-12: 2013 устанавливает предел 0,02 мг / кг N-нитрозаминов в красках для пальцев.

Образование N-нитрозаминов возможно, когда вторичные амины и нитрозирующие агенты присутствуют в краске при определенных условиях. Из исследований косметических продуктов известно, что NDELA может образовываться в результате реакции диэтаноламина с источником нитритов.

Чтобы избежать возможного образования N-нитрозаминов, необходимо избегать использования составов, которые сочетают диэтанолламин и триэтанолламин (который, как известно, часто загрязнен диэтанолламином или который может разлагаться до диэтаноламина) с возможными источниками нитритов, которые могут присутствовать в определенных консервантах (например, бронопол) и другое сырье.

F.10 Контейнер (см. 4.10)

Контейнеры должны быть сконструированы таким образом, чтобы у детей не появилось желание глотать или попробовать краску из-за возможной путаницы с контейнерами, предназначенными для еды.

Это требование предназначено для того, чтобы свести к минимуму вероятность того, что ребенок перепутает краску для пальцев с пищей или напитком. Это требование является одной из серии мер предосторожности, направленных на предотвращение употребления красок для пальцев (например, добавление горьких веществ, без использования ароматических добавок, подсластителей, вкусовых ароматизаторов).

Поскольку пользователями красок для пальцев являются дети младшего возраста, требования, установленные в данном пункте, являются более строгими по отношению к Директиве Совета 87/357 / ЕС [22], «... в отношении продуктов, которые отличаются от них, что может поставить под угрозу здоровье или безопасность потребителей », в которой особое внимание уделяется фактической угрозе от путаницы.

F.11 Предупреждающие надписи (см. 5.2.1.2)

Маленькие дети имеют склонность к изучению предметов ртом. Предупреждающая фраза признает тот факт, что дети в возрасте до 3 лет могут попробовать или съесть краску и предназначена для того, чтобы лицо, присматривающее за ребенком, этого не допустило. Предупреждение призывает взрослых присматривать за детьми, чтобы минимизировать возможность проглатывания.

Даже несмотря на то, что краски для пальцев, которые соответствуют этому стандарту, могут рассматриваться как представляющие минимальный риск, употребление повторных количеств краски не рекомендуется.

F.12 Перечень полихлорированных бифенильных конгенов (см. Приложение E)

Существует потенциально двести девять (209) различных конгенов полихлорированного бифенила (PCB), которые могут присутствовать вследствие наличия загрязненных пигментов. В связи с отсутствием какой-либо конкретной информации, касающейся загрязнения красок, PCB, было решено использовать соединения; 28, 52, 101, 118, 138, 153 и 180 представляют диапазон конгенов PCB в качестве маркерных соединений. Во время обсуждения в целевой группе было предложено включить два дополнительных конгенера PCB для захвата хроматографического диапазона, а соединения 11 и 209 были добавлены в список калибровочных стандартов.

Информация, представленная в процедуре (E.6), включает девять конгенов PCB и в точности (E.8) семь конгенов PCB. Информация в E.6 и E.8 должна предоставлять компетентному аналитику ориентировочную информацию при определении любых других конгенов PCB, где они могут быть в наличии, и могут быть получены калибровочные стандарты.

F.13 Дополнительные материалы (см. приложение D и E)

Наличие подходящих сертифицированных стандартных образцов важно для правильного выполнения методов. К сожалению, доступность стандартных образцов, особенно для игрушечных материалов, в настоящее время ограничена, поскольку требуется охват широкого диапазона аналитов с различными уровнями концентрации в разных матрицах. Если возможно, следует использовать подходящие альтернативные эталонные материалы (предпочтительно сертифицированные), но если эти материалы недоступны, следует рассмотреть возможность контроля методом с применением добавочных растворов, при котором добавляется раствор с соединением с образцом известной концентрации (который по химическому составу похож на целевой раствор) и определением точности.

Было рассмотрена возможность включения добавочных растворов в приложения D и E, но опыт использования различных красок в диапазоне от жидкостей, гелей, полутвердых до твердых веществ, имеющихся на рынке, показал, что это может вызвать определенные трудности, особенно, если трудно определить однородность образца. Тем не менее, это не должно удерживать аналитика от использования этой методики там, где это необходимо.

F.14 Аналитический метод PCB (см. E.6)

Настоящий метод дает количественную оценку экстрагируемых растворителем конгенов PCB в красках с последующей стадией очистки и количественным анализом с помощью GC-MS.

Аналитическая процедура для конгенов PCB проверяется в отдельной серии экспериментов путем добавления восстановительного раствора (E.2.14.2) в сульфат натрия, как описано в E.6.2, и после проведения соответствующей процедуры E.6.3 - E.6.6. Степень восстановления конгенов PCB должна составлять не менее 70%.

Конгены PCB $^{13}\text{C}_{12}$ могут быть включены в тестируемую часть краски перед ее добавлением к сульфату натрия. Этот вариант подразумевает, что отдельные эксперименты по восстановлению не нужны; преимущественно значения извлечения отражают общий аналитический метод. Однако гомогенное включение добавок в вязкую, желеобразную краску может вызвать определенные трудности и необходимо проверить степень восстановления (т.к. могут быть получены более низкие значения, менее 70 %).

**Приложение ZA
(справочное)**

**Взаимосвязь между европейским стандартом и существенными
требованиями Директивы ЕС**

Европейский стандарт, на основе которого подготовлен настоящий межгосударственный стандарт, разработан Европейским комитетом по стандартизации (CEN) по поручению Комиссии Европейского сообщества и Европейской ассоциации свободной торговли (EFTA) и реализует существенные требования Директивы 2009/48/ЕЕС.

ВНИМАНИЕ! К продукции, на которую распространяется европейский стандарт, могут применяться требования других стандартов и Директив ЕС.

Соответствующие разделы настоящего стандарта, приведенные в таблице ZA.1, способствуют выполнению требований Директивы 2009/48/ЕЕС.

Соответствие требованиям настоящего стандарта обеспечивает выполнения основных требований Директивы ЕС и регламентирующих документов EFTA.

Т а б л и ц а Z A . 1 – Соответствие требований настоящего стандарта существенным требованиям Директивы 2009/48/ЕЕС

Раздел (ы)/подраздел(ы) настоящего стандарта	Дополнительные требования безопасности Директивы 2009/48/ЕС, Приложение II	Примечание
Раздел 4	III.1	
Раздел 4	III.3, 8, 11, 13	
Раздел (ы)/подраздел(ы) настоящего стандарта	Требования безопасности Директивы 2009/48/ЕС	Примечание
Раздел 5	Статья 11.2	

Библиография

- [1] Regulation (EC) No. 1272/2008 Regulation (EC) No. 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures (Регламент (ЕС) № 1272/2008 Европейского парламента и Совета от 16 декабря 2008 г. по классификации, маркировке и упаковке веществ и смесей, вносящий изменения и отменяющий Директивы 67/548/ЕЕС и 1999/45/ЕС и вносящий изменения в Регламент (ЕС) № 1907/2006)
- [2] Directive 1999/45/EC Directive 1999/45/EC of the European Parliament and of the Council of 31 May 1999 concerning the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to the classification, packaging and labelling of dangerous preparations (Директива 1999/45/ЕС Европейского парламента и Совета от 31 мая 1999 г. относительно сближения законодательств государств-членов, касающихся классификации, упаковки и маркировки опасных препаратов)
- [3] European Parliament and Council Directive 94/34/EC European Parliament and Council Directive 94/34/EC of 30 June 1994 amending Directive 89/107/EEC on the approximation of the laws of Member States concerning food additives authorized for use in foodstuffs intended for human consumption (Директива Европейского парламента и Совета 94/34/ЕС от 30 июня 1994 г., изменяющая Директиву 89/107/ЕЕС по приближению законодательств государств-членов относительно добавок, разрешенных к применению в пищевых продуктах, предназначенных для употребления в пищу)
- [4] European Parliament and Council Directive 95/2/EC European Parliament and Council Directive 95/2/EC of 20 February 1995 on food additives other than colours and sweeteners (Директива Европейского Парламента и Совета № 95/2/ЕС от 20 февраля 1995 г. по пищевым добавкам, отличным от красителей и заменителей сахара)
- [5] Regulation (EC) No 1223/2009 Regulation (EC) No 1223/2009 of the European Parliament and of the Council of 30 November 2009 on cosmetic products (Регламент (ЕС) № 1223/2009 Европейского парламента и Совета от 30 ноября 2009 г. по косметической продукции)
- [6] Second Commission Directive 82/434/EEC Second Commission Directive 82/434/EEC of 14 May 1982 on the approximation of the Laws of the Member States relating to methods of analysis necessary for checking the composition of cosmetic products (Вторая Директива Комиссии 82/434/ЕЕС от 14 мая 1982 г. по сближению законодательств государств-членов относительно методов анализа для контроля состава косметической продукции)
- [7] Third Commission Directive 83/514/EEC Third Commission Directive 83/514/EEC of 27 September 1983 on the approximation of the laws of the Member States relating to methods of analysis necessary for checking the composition of cosmetic products (Третья Директива Комиссии 83/514/ЕЕС от 27 сентября

- 1983 г. по сближению законодательств государств-членов относительно методов анализа для контроля состава косметической продукции)
- [8] Fourth Commission Directive 85/490/EEC
Fourth Commission Directive 85/490/EEC of 11 October 1985 on the approximation of the laws of the Member States relating to methods of analysis necessary for checking the composition of cosmetic products
(Четвертая Директива Комиссии 85/490/ЕЕС от 11 октября 1985 г. по сближению законодательств государств-членов относительно методов анализа для контроля состава косметической продукции)
- [9] Fifth Commission Directive 93/73/EEC
Fifth Commission Directive 93/73/EEC of 9 September 1993 on the methods of analysis necessary for checking the composition of cosmetic products
(Пятая Директива Комиссии 93/73/ЕЕС от 9 сентября 1993 г. по методам анализа для контроля состава косметической продукции)
- [10] Sixth Commission Directive 95/32/EC
Sixth Commission Directive 95/32/EC of 7 July 1995 on the methods of analysis necessary for checking the composition of cosmetic products
(Шестая Директива Комиссии 95/32/ЕС от 7 июля 1995 г., касающаяся методов анализа для контроля состава косметической продукции)
- [11] Seventh Commission Directive 96/45/EC
Seventh Commission Directive 96/45/EC of 2 July 1996 on the methods of analysis necessary for checking the composition of cosmetic products
(Седьмая Директива Комиссии 96/45/ЕС от 2 июля 1996 г., касающаяся методов анализа для контроля состава косметической продукции)
- [12] Directive 98/8/EC
Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council of 16 February 1998 concerning the placing of biocidal products on the market
(Директива 98/8/ЕС Европейского парламента и Совета от 16 февраля 1998 г., касающаяся размещения на рынке биоцидной продукции)
- [13] Commission Regulation (EC) No 1451/2007
Commission Regulation (EC) No 1451/2007 of 4 December 2007 on the second phase of the 10- year work programme referred to in Article 16(2) of Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market
(Регламент Комиссии (ЕС) № 1451/2007 от 4 декабря 2007 г. по второму этапу 10-ей программы согласно Статье 16(2) Директивы 98/8/ Европейского парламента и Совета относительно размещения на рынке биоцидной продукции)
- [14] Ballschmiter K., Zell M. Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1980, 302 pp. 20–31
(Баллшмитер К., Целль М. Анализ полихлорированных бифенилов (ПХБ) методом газовой хроматографии на стеклянных капиллярах. Фрезениус З. Анал. Химреагент 1980, 302 с. 20–31)

- [15] Commission Directive 2008/128/EC Commission Directive 2008/128/EC of 22 December 2008 laying down specific purity criteria concerning colours for use in foodstuffs
(Директива Комиссии 2008/128/ЕС от 22 декабря 2008 г., устанавливающая критерии чистоты в отношении красителей, применяемых в пищевых продуктах)
- [16] Analytical method No. 212: Determination of unsulphonated primary aromatic amines in pigments and in solvent soluble dyestuffs intended for use in food packaging; Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing Industry (ETAD)
(Аналитический метод № 212: определение несulфированных первичных ароматических аминов в пигментах и в растворимых в растворителе красителях, предназначенных для использования в пищевой упаковке; Эколого-токсикологическая ассоциация промышленности по производству красителей (ЭТАД))
- [17] HPLC Method for the determination of aromatic amines released from water-colours under physiological conditions. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* 1997, 88 pp. 305–320
(ВЭЖХ Метод определения ароматических аминов, высвобождаемых из акварелей в физиологических условиях. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* 1997, 88 с. 305–320)
- [18] Schneider G. *Dtsch. Lebensmitt. Rundsch.* 1997, 93 pp. 69–74
- [19] Forschungsgemeinschaft D. MAK- und BAT-Werte-Liste 1995; Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 31, Abschnitt IIIA, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim
(Исследовательский фонд D. Список значений MAK и BAT 1995; Комиссия Сената по экспертизе вредных рабочих материалов, Сообщение 31, Секция IIIA, Издательство VCH, Вайнхайм)
- [20] EN ISO 4618:2006 *Paints and varnishes - Terms and definitions (ISO 4618:2006)*
(Краски и лаки. Термины и определения)
- [21] EN 14362-1 *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*
(Текстиль. Методы обнаружения определенных ароматических аминов, выведенных из азокрасителей. Часть 1. Установление использования определенных азокрасителей, получаемых посредством экстракции волокон и без экстракции)
- [22] Council Directive 87/357/EEC Council Directive 87/357/EEC of 25 June 1987 on the approximation of the laws of the Member States concerning products which, appearing to be other than they are, endanger the health or safety of consumers
(Директива Совета 87/357/ЕЕС от 25 июня 1987 г. относительно сближения законодательств государств-членов, касающихся товаров, не соответствующих их внешнему виду и представляющих большую угрозу для здоровья и безопасности потребителей)

Приложение Д.А
(справочное)

**Сведения о соответствии ссылочных европейских стандартов
межгосударственным стандартам**

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочных европейских стандартов	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующих межгосударственных стандартов
EN 71-3	-	-
EN 71-12	-	-
EN ISO 787-9	-	Отсутствует ГОСТ 21119.3-91 (ИСО 787-9-81) Общие методы испытаний пигментов и наполнителей. Определение pH водной суспензии (ISO 787-9-81, MOD).

