EMPFEHLUNG DER KOMMISSION

vom 6. Februar 1987

betreffend die Methoden der quantitativen Bestimmung zum Nachweis der Polyacrylfasern, Modacrylfasern sowie der Polychloridfasern und Trivinylfasern

(87/185/EWG)

DIE KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN —

gestützt auf den Vertrag zur Gründung der Europäischen Wirtschaftsgemeinschaft, insbesondere auf Artikel 155 zweiter Gedankenstrich,

in Erwägung nachstehender Gründe:

Anhang I der Richtlinie 71/307/EWG des Rates vom 26. Juli 1971 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten für die Bezeichnung von Textilerzeugnissen (1), zuletzt geändert durch die Richtlinie 83/623/EWG (2), in welcher die Kennzeichnungspflicht für Textilerzeugnisse vorgesehen ist, legt die Bezeichnung und Beschreibung der Textilfasern fest; die Fasern, aus denen sich diese Erzeugnisse zusammensetzen und deren Bezeichnung auf dem Etikett angegeben wird, müssen dieser Beschreibung ensprechen.

Der genannte Anhang sieht vor, daß die unter die Nummern 24, 25, 27 und 35 fallenden Fasern in der Kette festgelegte Hundertsätze eines gegebenen Aufbaumaterials aus Monomer enthalten müssen, die das einzige Kriterium sind, wonach sie sich nachweisen und in bestimmten Fällen voneinander unterscheiden lassen.

Bei den Kontrollen der Konformität der Textilerzeugnisse mit der auf dem Etikett angegebenen Zusammensetzung kann es sich zum Erkennen der genannten Fasern als notwendig erweisen, diese Hundertsätze nachzuprüfen; zu diesem Zweck benötigen die Analyselaboratorien geeignete und nach Möglichkeit einheitliche Methoden zur quantitativen Bestimmung von Stickstoff und Chlor, aus denen sich das Aufbaumaterial aus Monomer der genannten Fasern zusammensetzt.

Nach dem derzeitigen Stand der Technik ist es nicht immer möglich, den ausschließlich auf die genannten monomeren Aufbaumaterialien entfallenden Stickstoff- oder Chlorgehalt zu bestimmen, denn diese Substanzen lassen sich quantitativ nur global bestimmen; auch ist zu berücksichtigen, daß in der Faser stickstoff- oder chlorhaltige Farbstoffe und Zusatzstoffe enthalten sein können; unter diesen Umständen können Analysemethoden nicht zwingend vorgeschrieben werden.

Damit die unerläßliche Einheitlichkeit der Ergebnisse der Konformitätskontrollen für Textilerzeugnisse in der Gemeinschaft gewährleistet ist, müssen jedoch den Laboratorien unter Berücksichtigung des gegenwärtigen Standes der Technik Analysemethoden zur möglichst genauen quantitativen Bestimmung des Stickstoffs und des Chlorgehaltes angegeben werden, die sie anwenden können; in zahlreichen im Rahmen der Kommission durchgeführten Ringversuchen sind derartige Methoden erarbeitet worden; demnach ist ihre Verwendung in Übereinstimmung mit den im Ausschuß für den Bereich der Richtlinien über die Bezeichnung und Etikettierung von Textilerzeugnissen zum Ausdruck gekommenen Stellungnahmen zu empfehlen —

SPRICHT FOLGENDE EMPFEHLUNG AUS:

Artikel 1

Es wird empfohlen, daß die Laboratorien, die die Konformität der Zusammensetzung der Textilerzeugnisse prüfen, zur Bestimmung der Fasern im Sinne der Nummern 24, 25, 27 und 35 des Anhangs I der Richtlinie 71/307/EWG die im Anhang dieser Empfehlung aufgeführten Methoden der quantitativen Analyse anwenden.

Artikel 2

Die Mitgliedstaaten teilen der Kommission die Maßnahmen mit, die sie zur Anwendung dieser Empfehlung ergreifen.

Artikel 3

Diese Empfehlung ist an alle Mitgliedstaaten gerichtet.

Brüssel, den 6. Februar 1987

Für die Kommission

Grigoris VARFIS

Mitglied der Kommission

(1) ABl. Nr. L 185 vom 16. 8. 1971, S. 16.
(2) ABl. Nr. L 353 vom 15. 12. 1983, S. 8.

ANHANG

EMPFOHLENE METHODEN DER QUANTITATIVEN ANALYSE ZUR BESTIMMUNG DER POLYACRYLFASERN UND MODACRYLFASERN SOWIE DER POLYCHLORID- UND TRIVINYLFASERN

Warnhinweis

Nach den Methoden im Sinne der nachstehenden Abschnitte A und B lassen sich die Hundertsätze des für die Polyacrylfasern und Modacrylfasern sowie für die Polychloridfasern und die Trivinylfasern unter den Nummern 24 und 27 bzw. 25 und 35 des Anhangs I der Richtlinie 71/307/EWG vorgeschriebenen Aufbaumaterialien aus Polymeren nachprüfen.

Diese Methoden dürfen jedoch nicht als einziges Mittel betrachtet werden, um nachzuprüfen, ob die obengenannten Fasern die einschlägigen Vorschriften erfüllen. In Zweifelsfällen dürfen die bei Anwendung dieser Methoden erzielten Ergebnisse mit Hilfe anderer geeigneter Techniken nachgeprüft werden, insbesondere wenn sie in der Nähe der Grenzwerte liegen, die für die Faserarten, um die es sich handelt, kennzeichnend sind.

A. METHODE ZUR QUANTITATIVEN BESTIMMUNG DES STICKSTOFFGEHALTS ZUM NACHWEIS DER POLYACRYLFASERN UND MODACRYLFASERN IM SINNE DER NUMMERN 24 UND 27 DES ANHANGS I DER RICHTLINIE 71/307/EWG

1. Anwendungsbereich

Diese Methode wird nach Entfernung der nichtfaserigen Bestandteile zum Nachweis der Polyacrylfasern und der Modacrylfasern angewandt, wenn diese in reinem Zustand oder aus einem Gemisch abgetrennt vorliegen.

Die Methode ist nur anwendbar, wenn die Zusatzstoffe — insbesondere die stickstoffhaltigen Zusatzstoffe — vorher vollständig beseitigt werden können. Farbstoffe gelten dabei, abweichend von der Richtlinie 72/276/EWG des Rates [1] über die Analyse von binären Textilfasergemischen, ebenfalls als Zusatzstoffe.

2. Grundlage des Verfahrens

Der Stickstoffgehalt wird bestimmt und daraus der Massenprozentsatz des in der Faser enthaltenen Acrylnitrils mit Hilfe eines Umrechnungsfaktors berechnet.

3. Geräte und Reagenzien

3.1. *Geräte*

i) Kjeldahl-Kolben (500 ml);

ii) Kjeldahl-Destilliergerät;

iii) Titriergerät mit einer Präzision von 0,05 ml.

3.2. *Reagenzien*

Alle Reagenzien müssen analysenrein sein; es ist nur destilliertes Wasser zu verwenden.

i) wasserfreies Kaliumsulfat;

ii) Kupfersulfat ($CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$);

iii) konzentrierte Schwefelsäure (Dichte = 1,84 bei 20 °C);

iv) Schwefelsäure 0,1 N (Titerlösung);

v) Natriumhydroxidlösung 400 g/l: 400 g Natriumhydroxid werden in 400 bis 500 ml Wasser aufgelöst und mit Wasser auf 1 l aufgefüllt;

vi) Natriumhydroxidlösung 0,1 N (Titerlösung);

vii) Phenolphtaleinlösung als Indikator.

4. Durchführung

Hinsichtlich der Probenahme, Vorbehandlung, Trocknung und Wägung befolge man die Anweisungen in Punkt I des Anhangs II.1 „Allgemeines über die quantitativ-chemischen Analysenmethoden für Fasergemische" der Richtlinie 72/276/EWG.

[1] ABl. Nr. L 173 vom 31. 7. 1972.

Zu der in den Kjeldahl-Kolben eingewogenen Probe von etwa 0,5 g werden 10 g Kaliumsulfat, 1 g Kupfersulfat und 25 ml konzentrierte Schwefelsäure (Dichte = 1,84) gegeben. Der Kolben muß danach leicht gedreht werden, damit alle Fasern vollständig von der Säure benetzt werden.

Der Kolben wird unter einer Abzugshaube in geneigter Stellung befestigt und mit einem Bunsenbrenner oder einer ähnlichen Einrichtung langsam und vorsichtig erwärmt, bis die Fasern aufgelöst sind. Anschließend wird die Erhitzung so fortgesetzt, daß die Lösung 30 Minuten lang leicht siedet (etwa 350 °C), d. h. bis die Lösung fast farblos (klar) wird.

Man läßt den Kolben abkühlen und verdünnt den Inhalt vorsichtig mit 150 ml Wasser.

Etwa 100 ml 0,1 N Schwefelsäure werden in einen 250-ml-Erlenmeyerkolben gegeben, der so unter dem Kühler des Kjeldahl-Destilliergerätes aufgestellt wird, daß das Ablaufrohr gerade unter den Flüssigkeitsspiegel der Schwefelsäure eintaucht.

Den Kjedahl-Kolben mit dem Destilliergerät verbinden und langsam und vorsichtig mit 120 ml Natriumhydroxid (400 g/l) neutralisieren.

Bis zu leichter Verdampfung erwärmen und mindestens 100 ml Destillat auffangen, um alles Ammoniak rückzugewinnen.

Am Ende der Distillation wird der Erlenmeyerkolben tiefer gestellt, so daß sich das Ende des Ablaufrohres etwa 20 mm über dem Flüssigkeitsspiegel befindet, und eine Minute weiter destilliert.

Das Rohrende wird mit destilliertem Wasser abgespült und das Waschwasser im Erlenmeyerkolben aufgefangen.

Das Destillat wird mit titrierter 0,1 N Natriumhydroxidlösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert.

5. Berechnung und Ergebnisdarstellung

Der prozentuale Stickstoffanteil der trockenen Probe ist nach folgender Formel zu berechnen:

$$A\,\% = \frac{14\,(V_1 n_1 - V_2 n_2)}{10 \cdot m}$$

dabei ist:

$A\,\%$ = prozentualer Stickstoffanteil der trockenen und reinen Probe;

V_1 = Volumen der 0,1 N Schwefelsäurelösung, in Millilitern;

n_1 = Normalität der Schwefelsäurelösung:

V_2 = Volumen der 0,1 N Natriumhydroxidlösung, in Millilitern;

n_2 = Normalität der Natriumhydroxidlösung:

m = Masse der gereinigten und getrockneten Probe, in Gramm.

Der Prozentanteil des Acrylnitrilmonomers wird, gerundet auf die erste Dezimalstelle, nach der folgenden Formel berechnet:

— Acrylnitril % = A % · 3,788.

6. Genauigkeit der Methode

Die Zuverlässigkeitsgrenzen der Ergebnisse dieses Verfahrens betragen bei einer statistischen Sicherheit von 95 % nicht mehr als ± 1 %.

B. METHODE ZUR QUANTITATIVEN BESTIMMUNG DES CHLORGEHALTS ZUM NACHWEIS DER POLYCHLORIDFASERN UND TRIVINYLFASERN IM SINNE DER NUMMERN 25 UND 35 DES ANHANGS I DER RICHTLINIE 71/307/EWG

1. Anwendungsbereich

Diese Methode wird nach Entfernung der nichtfaserigen Bestandteile zum Nachweis der Polychloridfasern und der Trivinylfasern angewandt, wenn diese in reinem Zustand oder aus einem Gemisch abgetrennt vorliegen.

Die Methode ist nur anwendbar, wenn die Zusatzstoffe — insbesondere die chlorierten Zusatzstoffe — vorher vollständig beseitigt werden können. Farbstoffe gelten dabei, abweichend von der Richtlinie über die Analyse von binären Textilfasergemischen, ebenfalls als Zusatzstoffe.

2. Grundlage der Methode

Nach Verbrennen der Probe in Sauerstoffatmosphäre wird der Chlorgehalt bestimmt und mit Umrechnungsfaktoren der Massenprozentsatz Vinyl- oder Vinylidenchlorid in der Faser berechnet.

3. **Geräte und Reagenzien**

3.1. *Geräte*

i) Verbrennungs-Erlenmeyerkolben aus Borosilikat- oder ähnlichem Glas, mit etwa 500 ml Fassungsvermögen, halsförmiger Öffnung und Schliffstopfen aus Borosilikatglas, auf den ein Platindraht von 0,5 bis 0,7 mm Durchmesser und etwa 100 mm Länge geschweißt ist (Abbildung 1).

Der Erlenmeyerkolben und der Stopfen müssen mit einer Vorrichtung versehen sein, die den sicheren Halt des Stopfens gewährleistet, so daß Gasverluste während der Verbrennung ausgeschlossen sind.

ii) Vorrichtung zur Verbrennung des Stoffes.

iii) Filterpapier mit niedrigem Chlor- und Aschegehalt.

3.2. *Reagenzien*

Alle Reagenzien müssen analysenrein sein; es ist nur destilliertes Wasser zu verwenden.

i) Kaliumhydroxidlösung 0,01 N (Titerlösung);

ii) Wasserstoffperoxid 30 % (m/m);

iii) Sauerstoff in der Flasche;

iv) Perchlorsäure (70 % m/m; d = 1,67);

v) alkoholische Lösung von Diphenylcarbagon 0,1 % (m/m);

vi) Quecksilber (II) Perchloratlösung 0,01 N mit Primärnatriumchloridstandard geeicht. Die Lösung wird zubereitet, indem 1,1 g (gelbes) Quecksilberoxid unter Schütteln in 800 ml Wasser dispergiert und 1,54 ml 70 %iger Perchlorsäure hinzugefügt wird; sodann wird das Volumen auf 1 000 ml aufgefüllt und mit Natriumchloridlösung mit bekanntem Titer geeicht.

4. **Durchführung**

Hinsichtlich der Probenahme, Vorbehandlung, Trocknung und Wägung befolge man die Anweisungen in Punkt I des Anhangs II. 1 „Allgemeines über die quantitativ-chemischen Analysenmethoden für Fasergemische" der Richtlinie 72/276/EWG.

Man wiege eine trockene Proble von etwa 30 mg genau ein und gebe sie auf ein (nach den Linien in Abbildung 2) gefaltetes und von unten nach oben aufgerolltes Filterpapier.

Das Papierpäckchen mit der Probe wird mit dem am Stopfen befestigten Platindraht eng umwickelt, so daß der Zünddocht frei heraushängt.

In den Verbrennungskolben werden 10 ml Wasser, 20 ml Kaliumhydroxidlösung 0,01 N und 3 bis 4 Tropfen Wasserstoffperoxyd gegeben.

Dann wird für einige Sekunden Sauerstoff in den Kolben geleitet, bis der Sättigungspunkt erreicht ist. Der Zünddocht wird angezündet und der Schliffstopfen sofort in den Kolben eingesetzt und befestigt.

Abkühlen lassen, Kolben während 25 bis 30 Minuten mehrmals kräftig schütteln, um die Absorbtion der Verbrennungsprodukte zu beschleunigen.

Danach werden einige Milliliter destilliertes Wasser auf den Hals des Kolbens gegeben, der Stopfen herausgezogen und Platindraht und Kolbenwandungen mit 50 bis 60 ml Wasser abgespült.

Die alkalische Lösung 3 bis 5 Minuten sieden lassen und anschließend mit 70 %iger Perchlorsäure bis zu pH von etwa 3,5 ansäuern.

2 ml Diphenylcarbazonindikator hinzufügen und mit Quecksilberperchloratlösung 0,01 N bis zum Umschlagen von farblos auf Lila titrieren.

Unter Verwendung der gleichen Reagenzmengen und des gleichen Filterpapiers wie bei dem oben beschriebenen Versuch eine Blindtitration vornehmen.

(Statt der Titration mit Quecksilberchlorat und Farbindikator kann auch die potentiometrische Titration mittels einer Silberelektrode und einer Silbernitratlösung mit bekanntem Titer ausgeführt werden.)

5. **Berechnung und Ergebnisdarstellung**

Der Prozentanteil con Chlor in der trockenen Faserprobe wird wie folgt berechnet:

$$Cl\ \% = \frac{(A-B) \cdot n \cdot 35{,}46 \cdot 100}{m}$$

dabei ist:

CL = Chlorgehalt in Prozent der trockenen, gereinigten Probe;

A = bei der Titration der Probe verbrauchte Quecksilberperchloratlösung 0,01 N, in Millilitern;

B = bei der Titration des Blindversuchs verbrauchte Quecksilberperchloratlösung 0,01 N, in Millilitern;

n = Normalität der Quecksilberperchloratlösung;

m = Masse der gereinigten und getrockneten Probe, in Milligramm.

Der Prozentanteil von Vinylchlorid- und Vinylidenchloridmonomer wird, gerundet auf die erste Dezimalstelle, nach einer der nachstehenden Formeln berechnet:

— Vinylchorid % = Cl × 1,762;

— Vinylidenchlorid % = Cl × 1,367.

6. **Genauigkeit der Methode**

Die Zuverlässigkeitsgrenzen der Bestimmung des Prozentanteils an Chlor erreichen mit dieser Methode bei einer statistischen Sicherheit von 95 % nicht mehr als ± 0,5.

7. **Vorsichtsmaßnahmen**

— Der Verbrennungskolben darf keine Rückstände oder Dämpfe von organischen Lösungsmitteln enthalten.

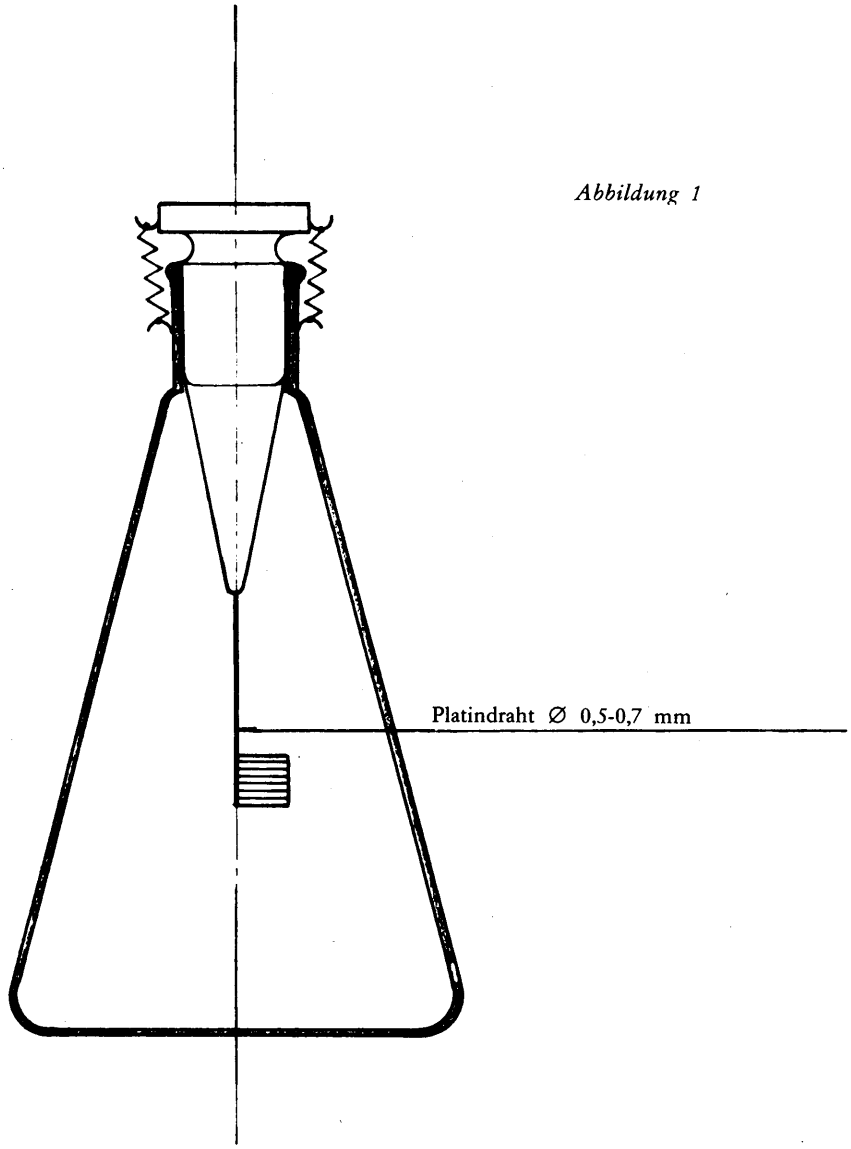
— Bei Verwendung einer manuellen Zündvorrichtung sind geeignete Vorkehrungen zu treffen, um Verletzungen des Analytikers im Falle einer Explosion des Kolbens zu vermeiden.

— Nach Einschließen der Probe im Kolben vergewissere man sich, daß dieser fest verschlossen ist, da im ersten Verbrennungsstadium ein starker Druck entsteht.

Abbildung 1

Schöninger-Kolben

500 ml



Filterpapier

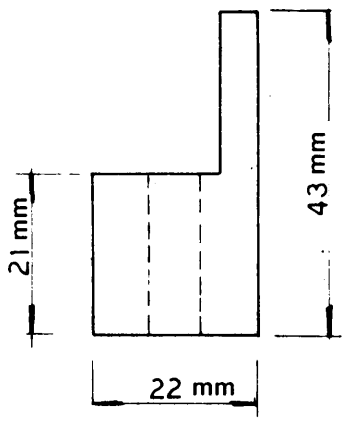


Abbildung 2