

Prüfung von Pigmenten und lösemittellöslichen Farbstoffen
**Bestimmung unsulfonierter, primärer
 aromatischer Amine**

DIN
55 610

Testing of pigments and solvent soluble dyestuffs; Determination of unsulfonated primary aromatic amines

An der Aufstellung dieser Norm waren auch Fachleute aus der Schweiz beteiligt.

In dieser Norm bedeutet % bei Angabe von Gehalten Massenanteil in Prozent (früher Gewichtsprozent genannt). Falls nicht anders angegeben, gilt für Reagenzien der Reinheitsgrad „zur Analyse“ und als Bezugstemperatur für die Dichte von Flüssigkeiten 20 °C. Reagenzlösungen ohne Angabe des Lösemittels sind Lösungen in destilliertem Wasser oder Wasser entsprechender Reinheit. Bei analytischen Arbeitsgängen bedeutet Wasser destilliertes Wasser oder Wasser entsprechender Reinheit.

1 Zweck und Anwendungsbereich

Die Verfahren nach dieser Norm dienen zur Bestimmung von unsulfonierten, primären aromatischen Aminen in Pigmenten¹⁾ sowie in solchen Farbstoffen¹⁾, die in organischen Lösemitteln löslich sind. Die Verfahren sind bevorzugt zur Anwendung bei Farbmitteln für Bedarfsgegenstände, welche mit Lebensmitteln in Berührung kommen können, vorgesehen.

In Fällen, in denen bekannt ist, welche Amine vorliegen, können spezifische andere Verfahren, z.B. flüssigchromatographische und gaschromatographische Verfahren, angewendet werden. Siehe auch Erläuterungen.

2 Kurzbeschreibung der Verfahren

Aus dem zu prüfenden Pigment oder Farbstoff werden salzsaure Extrakte hergestellt, deren Amingehalt entweder nach einem dünnschichtchromatographischen oder einem spektralphotometrischen Verfahren bestimmt wird.

3 Probenahme

Aus dem zu prüfenden Farbstoff wird nach DIN 53 242 Teil 4 eine Durchschnittsprobe genommen.

4 Bestimmung von Aminen in Pigmenten

4.1 Herstellung des Extraktes

Anmerkung: Lösungen von Aminen in organischen Lösemitteln sind instabil, insbesondere bei starker Verdünnung und Lichteinwirkung. Alle Lösungen in Dichlormethan sollten deshalb vor Licht geschützt werden. Die Standardlösungen sollten im Dunkeln aufbewahrt und die am stärksten verdünnten Lösungen nach Gebrauch verworfen werden.

4.1.1 Geräte

Übliches Laborgerät und Glasgerät und insbesondere Geräte nach Abschnitt 4.1.1.1 bis 4.1.1.6.

4.1.1.1 Geeigneter mechanischer Rührer

4.1.1.2 Laborzentrifuge, Drehzahl 3000 min⁻¹

4.1.1.3 100-ml-Zentrifugeneinsätze aus Polypropylen

4.1.1.4 250-ml-Scheidetrichter

¹⁾ Begriffe Farbstoff und Pigment siehe DIN 55 943

4.1.1.5 25-ml-Meßkolben, z. B. nach DIN 12 664 Teil 1 und Teil 2

4.1.1.6 Membranfilter, 0,45 µm mittlere Porenweite

4.1.2 Reagenzien

4.1.2.1 Ethanol, 95% (V/V)

4.1.2.2 Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$

4.1.2.3 Natriumhydroxid-Lösung, $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/l}$

4.1.2.4 Dichlormethan

4.1.2.5 Natriumsulfat, wasserfrei

4.1.2.6 Anilin, mindestens 99% (m/m)

4.1.3 Durchführung

1 g des Pigments wird auf $\pm 0,01 \text{ g}$ in einen 250-ml-Becher eingewogen und mit 3 ml Ethanol (4.1.2.1) gut angefeuchtet. Nach Zugabe von 30 ml Salzsäure (4.1.2.2) wird 30 min gerührt. Die Suspension wird in einen Zentrifugeneinsatz (4.1.1.3) übergeführt und der Rückstand im Becher mit möglichst wenig Salzsäure (4.1.2.2) gewaschen.

Die Mischung wird 5 min mit mindestens 3000 min⁻¹ zentrifugiert und die überstehende klare Lösung in einen Scheidetrichter (4.1.1.4) dekantiert. Falls Pigmentteilchen auf der Lösung schwimmen, wird durch ein Membranfilter (4.1.1.6) filtriert, damit keine Pigmentteilchen in den Scheidetrichter gelangen.

Der Pigmentanteil wird mit 30 ml Salzsäure (4.1.2.2) wieder in den Becher zurückgespült. Die Mischung wird nochmals 30 min gerührt und, wie vorstehend beschrieben, zentrifugiert. Die überstehende klare Lösung wird in den Scheidetrichter dekantiert.

Nach der zweiten Extraktion wird das Membranfilter mit Salzsäure (4.1.2.2) gewaschen. Die Lösung wird mit Natriumhydroxid-Lösung (4.1.2.3) neutralisiert (etwa 12 ml), dann werden noch 10 ml Natriumhydroxid-Lösung (4.1.2.3) im Überschuß zugegeben. Nach dem Abkühlen wird die Lösung einmal mit 10 ml und danach zweimal mit je 5 ml Dichlormethan (4.1.2.4) extrahiert. Die Extrakte werden in einem Meßkolben (4.1.1.5) gesammelt, mit Dichlormethan bis zur Marke aufgefüllt und gut gemischt. Die wäßrigen Lösungen werden verworfen. Bei geringem Amingehalt können die gesammelten Extrakte auch nach Trocknung mit Natriumsulfat (4.1.2.5) vorsichtig auf ein kleines Volumen eingengt und anschließend mit Dichlormethan auf 5 ml aufgefüllt werden.

Fortsetzung Seite 2 bis 5

Normenausschuß Pigmente und Füllstoffe (NPF) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.
 Normenausschuß Anstrichstoffe und ähnliche Beschichtungsstoffe (FA) im DIN
 Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN

4.2 Bestimmung

4.2.1 Dünnschichtchromatographisches Verfahren

4.2.1.1 Geräte

Standardausrüstung für die Dünnschichtchromatographie (siehe auch DIN 53 622 Teil 1)

4.2.1.2 Prüfmittel und Reagenzien

4.2.1.2.1 Trennschichten und Fließmittel, vorzugsweise nach der Tabelle, die für die voraussichtlich anwesenden Amine geeignet sind.

Anmerkung: Die in der Tabelle angegebenen Systeme haben sich allgemein als geeignet erwiesen. Die Zusammenstellung deckt jedoch nicht alle Möglichkeiten ab.

4.2.1.2.2 Amin-Stammlösung in Dichlormethan, die 0,1 mg Anilin/ml enthält.

4.2.1.2.3 Amin-Standardlösung in Dichlormethan. 10 ml der Amin-Stammlösung (4.2.1.2.2) werden mit Dichlormethan auf 100 ml verdünnt. 1 ml dieser Lösung enthält 0,01 mg Anilin/ml.

4.2.1.2.4 Reagenzien für das Diazotierungs- und Kupplungsverfahren

- Natriumnitrit
- Salzsäure, 1 + 1
1 Vol.-Teil Salzsäure (ρ etwa 1,18 g/ml) wird mit 1 Vol.-Teil Wasser verdünnt.
- H-Säure, 8-Amino-1-naphthol-3,6-disulfonsäure, 1%ige Lösung in Ammoniaklösung, $c(\text{NH}_3) = 1 \text{ mol/l}$
- R-Säure, 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure, 0,2%ige Lösung in Natriumcarbonat-Lösung, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 \text{ mol/l}$
- N-[Naphthyl-(1)]-ethylendiammoniumdichlorid, 0,4%ig in Methanol

4.2.1.2.5 Reagenzien für direkte Farbwirkungsverfahren

- 1%ige Lösung einer Diazoverbindung, z. B. von 4-Nitroanilin, entweder in Wasser oder in 70%igem wäßrigen Aceton oder
- 1%ige Lösung von 4-Dimethylaminobenzaldehyd in 100%iger Essigsäure (Eisessig), der 10% konzentrierte Salzsäure zugesetzt wurde.

4.2.1.3 Durchführung

4.2.1.3.1 Auftragen der Lösungen

Zum Vergleich der Probelösung mit der Amin-Standardlösung werden folgende Volumen auf die gewählte dünnschichtchromatographische Platte aufgetragen:

Gesamtvolumen der Probelösung nach Abschnitt 4.1.3	25 ml	5 ml
--	-------	------

Volumen der Probelösung, das auf die Platte aufgetragen wird	20 μl	20 μl
--	------------------	------------------

Volumen der Standardlösungen, die auf die Platte aufgetragen werden	20 μl , 10 μl , 5 μl	20 μl , 10 μl , 5 μl
---	---	---

Entsprechende Mengen Amin in der Probe ($\mu\text{g/g}$)	250, 125, 62,5	50, 25, 12,5
--	----------------	--------------

Fließmittel, Laufstrecke und Laufzeit richten sich nach den Angaben in der Tabelle.

Tabelle. **Dünnschichtchromatographische Systeme**

Trennschicht ²⁾	Kieselgel ³⁾⁴⁾	Kieselgel ³⁾⁴⁾	Kieselgel ³⁾⁵⁾	Kieselgel ³⁾⁴⁾				
Fließmittel (Angaben in Volumenanteilen)	Spezialbenzin, 60/80 °C	40	Heptan	65	Benzol ⁶⁾	6	Chloroform ⁶⁾	90
	Diethylether	40	Butylacetat	30	Kohlenstoff-tetrachlorid	3	Essigsäure, 99 bis 100%ig	10
	Aceton	10	Essigsäure, 99 bis 100%ig	5	Essigsäure, 99 bis 100%ig	1		
	Kohlenstoff-tetrachlorid	10			Heptan	4		
			Ethylacetat	1				
Laufstrecke	15 cm	2 mal 18 cm	2 mal 18 cm	15 cm				
Laufzeit	etwa 1,5 Stunden	etwa 2 Stunden	etwa 2,5 Stunden	etwa 1,5 Stunden				

2) Die Verwendung von dünnschichtchromatographischen Platten mit Fluoreszenzindikator-Zusatz erlaubt es, auch Amine zu erkennen, die nicht durch andere Verfahren sichtbar gemacht werden können.

3) Über die Bezugsquellen gibt Auskunft: DIN-Bezugsquellen für normgerechte Erzeugnisse im DIN, Burggrafenstraße 6, 1000 Berlin 30.

4) Mit einem mittleren Porendurchmesser von 6 nm und mit einem Fluoreszenzindikator-Zusatz mit der Anregungswellenlänge 254 nm, mit Gipszusatz, mittlere Korngröße 15 μm .

5) Mit Gipszusatz, mit besonderer Aufreinigung, mit einem mittleren Porendurchmesser von 6 nm und mit einem Fluoreszenzindikator-Zusatz mit der Anregungswellenlänge 254 nm.

6) Bei der Verwendung von Benzol und von anderen gefährlichen Arbeitsstoffen ist die Verordnung über gefährliche Arbeitsstoffe zu beachten.