



**VORNORM
ÖNORM
CEN ISO/TS 17234**

Ausgabe: 2003-12-01

Normengruppe S

Ident (IDT) mit ISO/TS 17234:2003 (Übersetzung)

Ident (IDT) mit CEN ISO/TS 17234:2003

ICS 59.140.30

**Leder – Chemische Prüfungen – Bestimmung
bestimmter Azofarbstoffe in gefärbten Ledern**

(ISO/TS 17234:2003)

Leather – Chemical tests – Determination of certain azo colourants in dyed leathers
(ISO/TS 17234:2003)

Cuir – Essais chimiques – Dosage de certains colorants azoïques dans les cuirs teints
(ISO/TS 17234:2003)

Die Europäische Technische Spezifikation CEN ISO/TS 17234 hat den Status einer Österreichischen Vornorm.

Die VORNORM ÖNORM CEN ISO/TS 17234 besteht aus

- diesem nationalen Deckblatt sowie
- der offiziellen deutschsprachigen Fassung der CEN ISO/TS 17234:2003.

Fortsetzung
VORNORM ÖNORM CEN ISO/TS 17234 Seite 2 und
CEN ISO/TS 17234 Seiten 1 bis 11

Nationales Vorwort

Diese ÖNORM wurde als Vornorm herausgegeben, weil die europäische Entwicklung auf diesem Fachgebiet noch in Fluss ist und weitere praktische Erfahrungen abgewartet werden sollen. Es wird gebeten, Erfahrungen und Vorschläge schriftlich dem Österreichischen Normungsinstitut mitzuteilen.

TECHNISCHE SPEZIFIKATION
TECHNICAL SPECIFICATION
SPÉCIFICATION TECHNIQUE

CEN ISO/TS 17234

August 2003

ICS 59.140.30

Deutsche Fassung

Leder - Chemische Prüfungen – Bestimmung bestimmter
Azofarbstoffe in gefärbten Ledern (ISO/TS 17234:2003)

Leather - Chemical tests - Determination of certain azo
colourants in dyed leathers (ISO/TS 17234:2003)

Cuir - Essais chimiques - Dosage de certains colorants
azoïques dans les cuirs teints (ISO/TS 17234:2003)

Diese Technische Spezifikation (CEN/TS) wurde vom CEN am 14 May 2003 zur vorläufigen Anwendung angenommen.

Die Gültigkeitsdauer dieser CEN/TS ist zunächst auf drei Jahre begrenzt. Nach zwei Jahren werden die Mitglieder des CEN gebeten, ihre Stellungnahmen abzugeben, insbesondere über die Frage, ob die CEN/TS in eine Europäische Norm umgewandelt werden kann.

Die CEN Mitglieder sind verpflichtet, das Vorhandensein dieser CEN/TS in der gleichen Weise wie bei einer EN anzukündigen und die CEN/TS verfügbar zu machen. Es ist zulässig, entgegenstehende nationale Normen bis zur Entscheidung über eine mögliche Umwandlung der CEN/TS in eine EN (parallel zur CEN/TS) beizubehalten.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, der Slowakei, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn und dem Vereinigten Königreich.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

ISO/TS 17234 (D)**Vorwort**

Der Text der Technischen Spezifikation ISO/TS 17234:2003 der „International Union of Leather Technologists and Chemists Societies, IULTCS“, wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 289 „Leder“, dessen Sekretariat bei UNI gehalten liegt, als Technische Spezifikation übernommen.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Technische Spezifikation anzukündigen: Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Slowakei, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn und Vereinigtes Königreich.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/TS 17234:2003 wurde vom CEN als CEN ISO/TS 17234:2003 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

ANMERKUNG Die normativen Verweisungen auf Internationale Normen sind im Anhang ZA (normativ) aufgeführt.

Inhalt

	Seite
Vorwort	2
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Kurzbeschreibung des Verfahrens	5
5 Besondere Geräte und Hilfsmittel	5
6 Chemikalien	6
7 Probenahme und Probenvorbereitung	6
8 Durchführung	7
9 Kalibrierung	7
10 Chromatographische Untersuchung	8
11 Auswertung	9
12 Prüfbericht	10
13 Präzision des Verfahrens	10
Anhang ZA (normativ) Normative Verweisungen auf internationale Publikationen mit ihren entsprechenden europäischen Publikationen	11

ISO/TS 17234 (D)**1 Anwendungsbereich**

Diese Technische Spezifikation legt ein Verfahren zur Bestimmung des Einsatzes bestimmter Azofarbstoffe fest, die bestimmte aromatische Amine freisetzen können.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO 2418:2002, *Leather — Chemical, physical and mechanical and fastness tests — Sampling location*.

ISO 3696:1987, *Water for analytical laboratory use — Specification and test methods*.

ISO 4044:1977, *Leather — Preparation of chemical test samples*.

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokumentes gelten die folgenden Begriffe.

3.1**bestimmte Azofarbstoffe**

bestimmte Azofarbstoffe sind solche Farbstoffe, die durch Aufspaltung einer oder mehrerer ihrer Azogruppen eines der nachfolgenden Amine bilden können

Nach derzeitigem wissenschaftlichen Kenntnisstand gilt die Verwendung verbotener Azofarbstoffe bei der Herstellung oder Behandlung von Ledern als nachgewiesen, wenn das gefärbte Leder nach Abspaltung unter den Bedingungen dieses Verfahrens (siehe 8.2) eines der gelisteten Amine freisetzt und der nachgewiesene Anteil der einzelnen Amine über 30 mg/kg liegt.

- | | | |
|-----|--|--------------------|
| 1) | 4-Aminodiphenyl | (CAS-Nr: 92-67-1) |
| 2) | Benzidin | (CAS-Nr: 92-87-5) |
| 3) | 4-Chlor-o-toluidin | (CAS-Nr: 95-69-2) |
| 4) | 2-Naphthylamin | (CAS-Nr: 91-59-8) |
| 5) | 4-Chloranilin | (CAS-Nr: 106-47-8) |
| 6) | 2,4-Diaminoanisol | (CAS-Nr: 615-05-4) |
| 7) | 4,4'-Diaminodiphenylmethan | (CAS-Nr: 101-77-9) |
| 8) | 3,3'-Dichlorbenzidin | (CAS-Nr: 91-94-1) |
| 9) | 3,3'-Dimethoxybenzidin | (CAS-Nr: 119-90-4) |
| 10) | 3,3'-Dimethylbenzidin | (CAS-Nr: 119-93-7) |
| 11) | 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan | (CAS-Nr: 838-88-0) |
| 12) | 4-Kresidin | (CAS-Nr: 120-71-8) |
| 13) | 4,4'-Methylen-bis-(2-chloranilin) | (CAS-Nr: 101-14-4) |
| 14) | 4,4'-Oxydianilin | (CAS-Nr: 101-80-4) |
| 15) | 4,4' Thiodianilin | (CAS-Nr: 139-65-1) |
| 16) | 2-Toluidin | (CAS-Nr: 95-53-4) |
| 17) | 2,4-Toluylendiamin | (CAS-Nr: 95-80-7) |
| 18) | 2,4,5-Trimethylanilin | (CAS-Nr: 137-17-7) |

ANMERKUNG CAS = Chemical Abstract Service

Nach diesem Verfahren werden Azofarbstoffe, die durch Abspaltung ihrer Azogruppe die Amine 2-Aminoazotoluol (CAS-Nr.: 97-56-3) und 2-Amino-4-Nitrotoluol (CAS-Nr.: 99-55-8) freisetzen, über die Amine 2-Toluidin und/oder 2,4-Diamintoluol nachgewiesen.

4 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Nach dem Entfetten wird die Lederprobe bei 70 °C in einem geschlossenen System mit Natriumdithionit in einer wässrigen Pufferlösung (pH-Wert 6) behandelt. Die bei der reduktiven Spaltung freigesetzten Amine werden in eine tert-Butylmethylether-Phase mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion auf Kieselgursäulen überführt. Der tert-Butylmethylether-Extrakt wird anschließend unter milden Bedingungen im Vakuum am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand wird in einem geeigneten Lösemittel, in Abhängigkeit von dem angewendeten Verfahren zum Nachweis der Amine, gelöst.

Der Nachweis der Amine erfolgt durch Hochleistungsflüssigkeitssäulenchromatographie mit Diodenarray-Detektor (HPLC/DAD), Dünnschichtchromatographie (DC, HPTLC) und densitometrische Quantifizierung, Kapillargas-chromatographie mit einem Flammenionisations-Detektor und/oder massenselektivem Detektor (GC/FID und/oder MSD) oder durch Kapillarelektrophorese mit einem Diodenarray-Detektor (CE/DAD).

Die Identifikation der Amine muss durch mindestens zwei verschiedene chromatographische Trennverfahren erfolgen, um mögliche Fehlinterpretationen durch Störsubstanzen (wie Positionsisomere der zu identifizierenden Amine) und somit Falschaussagen zu vermeiden. Die quantitative Bestimmung der Amine erfolgt durch HPLC/DAD.

5 Besondere Geräte und Hilfsmittel

Übliche Laboratoriumsgeräte und insbesondere die Folgenden

- 5.1 Geeignetes Reaktionsgefäß aus temperaturbeständigem Glas mit dichtem Septumverschluss
- 5.2 Trockenschrank mit Sandbad (Seesand 0,1 mm bis 0,3 mm Korngröße) oder Wasserbad mit Thermostat
- 5.3 Thermometer mit einer Fehlergrenze von 0,5 °C bei 70 °C
- 5.4 Messkolben unterschiedlicher Volumina
- 5.5 Säule aus Polypropylen oder Glas mit 25 mm bis 30 mm Innendurchmesser und 140 mm bis 150 mm Länge, Glasfilter am Auslass, gefüllt mit porösem, körnigem Kieselgur [z. B. Extrelut NT20, vorgefüllte Säule (Merck Art.-Nr. 11737)]
- 5.6 Polyethylen- oder Polypropylen-Spritze, 2 ml
- 5.7 Vakuum-Rotationsverdampfer
- 5.8 Pipetten, 10 ml, 5 ml, 2 ml, 1 ml
- 5.9 Ultraschallbad mit Thermostat
- 5.10 100-ml-Rundkolben mit Hülsenschliff NS 29/32

ISO/TS 17234 (D)**5.11 Instrumentelle Analytik**

- automatischer Applikator für HPTLC oder DC
- Densitometer
- Kapillarelektrophorese mit DAD
- Kapillar-Gaschromatograph, split/splitless-Injektor, vorzugsweise mit MS/MSD
- HPLC mit Gradientensteuerung, vorzugsweise mit DAD oder HPLC-MS

6 Chemikalien

Wenn nicht anderes angegeben, sind analysenreine Chemikalien zu verwenden.

- 6.1** Methanol
- 6.2** tert-Butylmethylether
- 6.3** Natriumdithionit, Reinheit mindestens 87 %
- 6.4** wässrige Natriumdithionitlösung, $c = 200 \text{ mg/ml}$, täglich frisch angesetzt
- 6.5** Hexan
- 6.6** Amine 1 bis 18 nach Nr 2 der Durchführung (höchste erhältliche Reinheitsstufe)
- 6.7** Standardlösung der Amine 6.6: 400 mg/l in Ethylacetat für DC
- 6.8** Standardlösung der Amine 6.6: 200 mg/l in Methanol für GC, HPLC, CE
- 6.9** Citrat-Puffer-Lösung, $0,06 \text{ M}$, pH-Wert 6 (z. B. Merck Art. Nr 1.09437.1 000), vorgewärmt auf 70°C
- 6.10** Standardlösung der Amine zur Verfahrenskontrolle: $30 \text{ }\mu\text{g}$ Amin/ml Lösemittel
- 6.11** 20 %ige methanolische NaOH, 20 g NaOH gelöst in 100 ml Methanol
- 6.12** Wasser der Qualität 3 nach ISO 3696

7 Probenahme und Probenvorbereitung

So weit möglich, erfolgt die Probenahme entsprechend ISO 2418 und die Zerkleinerung der Lederprobe entsprechend ISO 4044:1977. So weit die Probenahme nach ISO 2418 nicht möglich ist (z. B. bei Ledern aus Fertigerzeugnissen, wie Schuhen, Bekleidung), sind Einzelheiten der Probenahme im Prüfbericht anzugeben.

Für die Analyse wird eine repräsentative Probe von $1,0 \text{ g}$ dieser Mischung in das Reaktionsgefäß (5.1) eingewogen.

Spuren von Klebstoff sind, falls erforderlich, mechanisch zu entfernen.

8 Durchführung

8.1 Entfettung

1 g der Lederprobe wird in einem geschlossenen 50-ml-Gefäß (5.1) mit 20 ml Hexan im Ultraschallbad (5.9) bei 40 °C für 20 min behandelt. Die Hexanphase wird von der Lederprobe dekantiert. Unmittelbar danach wird die Probe nochmals mit 20 ml n-Hexan in gleicher Weise wie oben beschrieben behandelt. Der Hexan-Rückstand wird über Nacht im offenen Gefäß abgelüftet.

8.2 Reduktive Spaltung

17,0 ml Pufferlösung (6.9), die auf (70 ± 5) °C vorgewärmt wurde, wird zur Probe gegeben. Das Reaktionsgefäß (5.1) wird fest verschlossen. Nach kurzem, kräftigem Durchschütteln wird das Reaktionsgemisch in einem Trockenschrank (5.2) in einem Sandbad oder in einem beheizbaren Wasserbad für (25 ± 5) min auf (70 ± 2) °C erwärmt. Die Reaktionstemperatur von 70 °C muss im Reaktionsgefäß erreicht werden. Dieses ist durch ein zusätzliches Gefäß mit Innenthermometer zu überprüfen.

Danach werden mit einer Spritze (5.6) 1,5 ml wässrige Natriumdithionitlösung (6.4) zugegeben, und das Gefäß wird 10 min auf 70 °C erwärmt. Danach werden nochmals 1,5 ml Natriumdithionitlösung zugegeben, durchmischt und das Gefäß wird weitere 10 min erwärmt. Das Reaktionsgefäß wird mit Wasser auf Raumtemperatur abgekühlt.

8.3 Flüssig-Flüssig-Extraktion

Die Reaktionslösung wird unter Ausdrücken mit einem Glasstößel auf die Kieselgur-Säule (5.5) dekantiert und während 15 min auf der Säule einwirken gelassen.

Zu dem im Gefäß verbliebenen Lederfaserrückstand werden 5 ml tert-Butylmethylether (6.2) und 1 ml 20 %iger methanolischer NaOH (6.11) gegeben. Das Gefäß wird verschlossen und heftig durchgeschüttelt und auf die Kieselgur-Säule (5.5) gegeben.

Das Reaktionsgefäß und die Faserrückstände sind mit einmal 15 ml und einmal 20 ml tert-Butylmethylether auszuwaschen und auf die Kieselgursäule zu überführen, um mit der Elution der Amine zu beginnen. Anschließend werden 40 ml tert-Butylmethylether direkt auf die Säule aufgegeben. Das Eluat wird in einem 100-ml-Rundkolben mit Hülsenschliff (5.10) aufgefangen.

Der tert-Butylmethylether-Extrakt wird bei höchstens 50 °C im leichten Vakuum am Rotationsverdampfer (5.7) bis auf etwa 1 ml (nicht bis zur Trockene) eingengt. Danach wird der Etherrückstand im schwachen Inertgasstrom bis zum Erreichen der Trockne entfernt.

Der Rückstand wird sofort in einen 2-ml-Messkolben (5.4) überführt und mit Lösemittel (6.10) auf ein Gesamtvolumen von 2 ml gebracht. Diese Lösung steht für die instrumentelle Analyse zur Verfügung.

8.4 Kontrolle des analytischen Systems

Zur Verfahrenskontrolle werden 1,0 ml der Kalibrierlösung (6.10) einem Reaktionsgefäß (5.1) mit 16 ml vorgewärmtem Puffer (6.9) zugegeben. Danach wird entsprechend 8.2 und folgend verfahren. Die Wiederfindungen müssen für die Amine 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 18 mindestens 70 % betragen, für die Amine 16, 17 mindestens 50 % und 20 % für Amin 6.

9 Kalibrierung

Die Standardlösungen mit 30 µg/ml werden zur Kalibrierung benutzt.

ISO/TS 17234 (D)**10 Chromatographische Untersuchung**

Da unterschiedliche Gerätetypen verwendet werden dürfen, können allgemeine Aussagen nicht getroffen werden. Die folgenden Bedingungen wurden geprüft und in diesen Analysen erfolgreich angewendet.

10.1 Chromatographisches Verfahren zum qualitativen Nachweis und der quantitativen Bestimmung: Hochleistungssäulenflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Eluent 1:	Methanol;
Eluent 2:	0,575 g Ammoniumdihydrogenphosphat + 0,7 g Dinatriumhydrogenphosphat in 1 000 ml Wasser, pH-Wert 6,9;
Stationäre Phase:	LiChrospher 60 RP-select B (5 µm) 250 mm × 4,6 mm;
Säulentemperatur:	40 °C
Volumendurchfluss:	0,8 ml/min bis 1 ml/min;
Gradient:	Start 15 % Eluent 1, innerhalb 45 min linear auf 80 % Eluent 1;
Injektionsvolumen:	10 µl;
Detektion:	DAD bei 240 nm, 280 nm und 305 nm.

10.2 Chromatographische Verfahren zum qualitativen Nachweis**10.2.1 Kapillargaschromatographie (GC)**

Trennsäule:	mittlere Polarität, z. B. SE 54 oder DB 5, Länge: 50 m, Innendurchmesser: 0,32 mm, Filmdicke: 0,5 µm;
Injektionssystem:	Splitless/Split;
Injektortemperatur:	250 °C;
Temperaturprogramm:	70 °C während 2 min, mit 10 °C/min auf 280 °C, 280 °C während 5 min;
Detektor:	MSD, scan 45-300 amu;
Trägergas:	Helium;
Injektion:	1 µl, splitless 2 min.

10.2.2 Kapillarelektrophorese (HPCE)

250 µl der Probenlösung werden mit 50 µl HCl ($c = 0,01 \text{ mol/l}$) vermischt und durch ein Membranfilter (0,2 µm) gegeben. Diese Lösung wird mittels Kapillarzonenlektrophorese untersucht.

Kapillare 1:	56 cm unbelegt, Innendurchmesser: 50 µm, mit extended light path;
Kapillare 2:	56 cm Polyvinylalkohol-Belegung (PVA), Innendurchmesser: 50 µm, mit extended light path;
Pufferlösung:	Phosphat-Puffer-Lösung ($c = 50 \text{ mmol/l}$), pH-Wert 2,5;
Säulentemperatur:	25 °C;

Spannung:	30 kV;
Injektionszeit:	4 s;
Einspülzeit:	5 s;
Detektion:	DAD 214 nm, 240 nm, 280 nm, 305 nm.

10.2.3 Dünnschichtchromatographie (DC)

10.2.3.1	Platten (HPTLC):	Kieselgel mit Fluoreszenzindikator F 254, 20 × 10 cm;
	Auftragsmenge:	5 µl strichförmig mit automatischem Applikator;
	Fließmittel:	Chloroform: Essigsäure 90 : 10 Volumenteile.
10.2.3.2	Platten (DC):	Kieselgel 60, 20 × 10 cm, Kammersättigung;
	Auftragsvolumen:	10 µl punktförmig mit automatischem Applikator;
	Fließmittel 1:	Chloroform: Ethylacetat : Essigsäure = 60 : 30 : 10 Volumenteile;
	Fließmittel 2:	Chloroform: Methanol = 95 : 5 Volumenteile;
	Reagenz 1:	0,1 % NaNO ₂ in KOH (c = 1 mol/l);
	Reagenz 2:	0,2 % α-Naphthol, in KOH (c = 1 mol/l).

11 Auswertung

Die Berechnung des Amingehaltes erfolgt über die Peakflächen der Amineinzelkomponenten mit Bezug auf die 30 µg/ml Kalibrierlösung der Amine (6.10). Der Gehalt an Amin wird als Massenanteil w in mg Einzelbestandteil/kg Material nach folgender Gleichung berechnet:

$$w = \frac{A_p \cdot B_K \cdot V}{A_K \cdot E}$$

Dabei ist:

- A die Peakfläche des Amins, in Flächeneinheiten;
- B die Konzentration des Amins in der Kalibrierlösung, in µg/ml;
- V das Volumen, auf das die Probe nach 8.3 (Endvolumen der Probe) aufgefüllt wurde, in ml;
- E der Einwaageanteil der Lederprobe im Endvolumen der Probe, in g;
- w der Massenanteil.

Indizes:

P Probe

K Kalibrierlösung des Amins

ISO/TS 17234 (D)**12 Prüfbericht**

Der Prüfbericht muss sich auf dieses Untersuchungsverfahren beziehen und die folgenden Einzelheiten angeben:

- a) eine Verweisung auf diese Technische Spezifikation;
- b) Art, Herkunft und Bezeichnung des untersuchten Gegenstandes oder eines Teils davon;
- c) alle Abweichungen von der Analysedurchführung, insbesondere alle durchgeführten zusätzlichen Schritte;
- d) Angabe des durchgeführten Trennverfahrens und der angewendeten Nachweis- und Bestimmungsverfahren (ein zweites Verfahren muss zur Bestätigung eines positiven Ergebnisses durchgeführt werden).
- e) die analytischen Ergebnisse in mg/kg (siehe Abschnitt 11) für die Amine (3.1) sind einzeln aufzulisten und nach den Erkennungsschwellenwerten wie folgt wiederzugeben:

Bei Gehalten je Aminkomponente von < 30 mg/kg:

Nach den durchgeführten Untersuchungen wurden Azofarbstoffe, die die aufgelisteten aromatischen Amine freisetzen, nicht nachgewiesen.

Bei Gehalten je Aminkomponente von > 30 mg/kg:

Gemäß analytischem Befund wird davon ausgegangen, dass das vorgelegte Leder unter Verwendung von Azofarbstoffen hergestellt oder behandelt wurde, die eines oder mehrere der aufgelisteten Amine freisetzen.

Bei Gehalten je 4-Aminodiphenyl und/oder 2-Naphthylamin > 30 mg/kg:

Die Anwendung dieses analytischen Verfahrens hat den Gehalt an 4-Aminodiphenyl und/oder 2-Naphthylamin nachgewiesen. Nach dem heutigen Stand der Wissenschaft kann ohne weitere Angaben nicht eindeutig bestätigt werden, dass Azofarbstoffe, die Amine freisetzen, verwendet wurden.

13 Präzision des Verfahrens

Die nachstehenden Daten wurden in einem Ringversuch an unterschiedlichen Lederarten ermittelt. Die Daten wurden bei Anwendung der HPLC mit DAD erzielt. Die Proben waren gemahlen nach ISO 4044:1977. Für die Flüssig-Flüssig-Extraktion wurden MERCK Fertigsäulen, Typ EXTRELUT NT20, Art. Nr 11737, benutzt.

Lederprobe	Nachgewiesene Amine	Mittel mg/kg	Wiederholgrenze <i>r</i> mg/kg	Vergleichgrenze <i>R</i> mg/kg
A	Benzidin	13,5	5,4	8,4
	3,3'-Dimethoxybenzidin	15,4	4,4	6,4
	3,3'-Dimethylbenzidin	20,5	7,1	9,5
B	Benzidin	12,9	3,8	8,9
	2-Toluidin	37,5	15,4	38,5
C	3,3'-Dimethylbenzidin	25,6	8,0	17,0
	2-Toluidin	50,1	20,2	42,1
D	Benzidin	16,5	3,0	7,1

Anhang ZA (normativ)

Normative Verweisungen auf internationale Publikationen mit ihren entsprechenden europäischen Publikationen

Diese Technische Spezifikation enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Technischen Spezifikation, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation (einschließlich Änderungen).

ANMERKUNG Ist eine internationale Publikation durch gemeinsame Abweichungen modifiziert worden, gekennzeichnet durch (mod.), dann gilt die entsprechende EN/HD.

Publikation	Jahr	Titel	EN/HD	Jahr
ISO 2418	2002	Leather — Chemical, physical and mechanical and fastness tests — Sampling location	EN ISO 2418	2002
ISO 3696	1987	Water for analytical laboratory use — Specification and test methods	EN ISO 3696	1995
ISO 4044	1977	Leather — Preparation of chemical test samples	EN ISO 4044	1998

