383L0514

24.10.83 EUROPEISKA GEMENSKAPERNAS OFFICIELLA TIDNING Nr L 291/9

KOMMISSIONENS TREDJE DIREKTIV

av den 27 september 1983

om tillnärmning av medlemsstaternas lagstiftning om analysmetoder för kontroll av kosmetiska produkters sammansättning

(83/514/EEG)

EUROPEISKA GEMENSKAPERNAS KOMMISSION HAR ANTAGIT DETTA DIREKTIV

med beaktande av Fördraget om upprättandet av Europeiska ekonomiska gemenskapen,

med beaktande av rådets direktiv 76/768/EEG av den 27 juli 1976 om tillnärmning av medlemsstaternas lagstiftning om kosmetiska produkter([1]) senast ändrat genom direktiv 83/341/EEG([2]), särskilt artikel 8.1 i detta, och

med beaktande av följande:

Enligt direktiv 76/768/EEG skall kosmetiska produkter kontrolleras officiellt i syfte att säkerställa att de villkor uppfylls som fastställts i gemenskapens bestämmelser om kosmetiska produkters sammansättning.

Alla nödvändiga analysmetoder bör fastställas snarast möjligt. De första två stegen för att uppnå detta mål har tagits i och med kommissionens direktiv 80/1335/EEG([3]) och 82/434/EEG([4]) som definierar vissa metoder; det tredje steget består i att definiera metoder för bestämning av diklormetan och 1,1,1-trikloretan, identifiering och bestämning av kinolin-8-ol och bis(8-hydroxykinolin)sulfat, bestämning av ammoniak, identifiering och bestämning av nitrometan, identifiering och bestämning av merkaptoättiksyra i permanent-, håruträtnings- och hårborttagningsprodukter, identifiering och bestämning av hexaklorofen (INN), bestämning av kloramin T (INN), bestämning av totala innehållet fluor i tandkräm, identifiering och bestämning av organiska kvicksilverföreningar, bestämning av alkali och alkalimetallsulfider.

De åtgärder som föreskrivs i detta direktiv har tillstyrkts av Kommittén för anpassning av direktiv 76/768/EEG med hänsyn till teknisk utveckling.

HÄRIGENOM FÖRESKRIVS FÖLJANDE.

Artikel 1

Medlemsstaterna skall vidta alla nödvändiga åtgärder för att se till att, vid officiell kontroll av kosmetiska produkter

— bestämning av diklormetan och 1,1,1-trikloretan,

— identifiering och bestämning av kinolin-8-ol och bis(8-hydroxykinolin)sulfat,

— bestämning av ammoniak,

— identifiering och bestämning av nitrometan,

— identifiering och bestämning av merkaptoättiksyra i permanent-, håruträtnings- och hårborttagningsprodukter,

— identifiering och bestämning av hexaklorofen (INN),

— bestämning av kloramin-T (INN),

— bestämning av totala innehållet fluor i tandkräm,

— identifiering och bestämning av organiska kvicksilverföreningar,

([1]) EGT nr L 262, 27.9.1976, s. 169.
([2]) EGT nr L 188, 13.7.1983, s. 15.
([3]) EGT nr L 383, 31.12.1980, s. 27.
([4]) EGT nr L 185, 30.6.1982, s. 1.

— bestämning av alkali och alkalimetallsulfider

utförs i enlighet med de metoder som beskrivs i bilagan till detta direktiv.

Artikel 2

Medlemsstaterna skall sätta i kraft de lagar och andra författningar som är nödvändiga för att följa detta direktiv senast den 31 december 1984.

De skall genast underrätta kommissionen om detta.

Artikel 3

Detta direktiv riktar sig till medlemsstaterna.

Utfärdat i Bryssel den 27 september 1983.

På kommissionens vägnar
Frans ANDRIESSEN
Ledamot av kommissionen

BILAGA

BESTÄMNING AV DIKLORMETAN OCH 1,1,1-TRIKLORETAN

1. OMFATTNING OCH ANVÄNDNING

Denna metod beskriver bestämning av diklormetan (metylenklorid) och 1,1,1-trikloretan (metylkloroform) i alla kosmetiska produkter som kan innehålla dessa lösningsmedel.

2. DEFINITION

Diklormetan- och 1,1,1-trikloretaninnehållet i provet som bestäms enligt denna metod uttrycks i viktprocent.

3. PRINCIP

Metoden bygger på kromatografi med kloroform som intern standard.

4. REAGENS

Alla reagens måste vara av analytisk renhetsgrad.

4.1 Kloroform ($CHCl_3$).

4.2 Koltetraklorid (CCl_4).

4.3 Diklormetan (CH_2Cl_2).

4.4 1,1,1-Trikloretan (CH_3CCl_3).

4.5 Aceton.

4.6 Kväve.

5. APPARATUR

5.1 Vanlig laboratorieutrustning.

5.2 Gaskromatograf utrustad med en värmeledande detektor.

5.3 Överföringsflaska, 50 till 100 ml (se provtagningsmetod 5.3)([1]).

5.4 Tryckgasspruta, 25 eller 50 µl (se provtagningsmetod 5.4.2.2)([1]).

6. UTFÖRANDE

6.1 Prov ej under tryck: väg provet noggrant i en konisk kolv med propp. Tillsätt en noggrant vägd kvantitet kloroform (4.1) som intern standard motsvarande den förmodade mängden diklormetan och 1,1,1-trikloretan i provet. Blanda noggrant.

([1]) EGT nr L 383, 31.12.1980, s. 27.

6.2 Prov under tryck: använd provtagningsmetoden beskriven i provtagningskapitlet, men med följande förbättringar:

6.2.1 Efter överföring av provet till överföringsflaskan (5.3), för in i överföringsflaskan en viss volym kloroform (4.1) som intern standard motsvarande den förmodade mängden diklormetan och/eller 1,1,1-trikloretan i provet. Blanda noggrant. Skölj ventilens döda rum med 0,5 ml koltetraklorid (4.2). Efter torkning bestäms vikten av den tillsatta interna standarden noggrant genom beräkning av skillnader.

6.2.2 Efter att ha fyllt sprutan med provet, bör sprutans sugmunstycke rengöras med kväve (4.6) så att ingen återstod blir kvar före injektion i kromatografen.

6.2.3 Efter varje provtagning bör ventilens yta och överföringsdel sköljas flera gånger med aceton (4.5) (genom att använda en injektionsspruta) och torkas sedan noggrant med kväve (4.6).

6.2.4 För varje analys görs mätningar genom att använda två olika överföringsflaskor och fem mätningar per flaska.

7. KROMATOGRAFISKA FÖRHÅLLANDEN

7.1 *Förkolonn*

Rörsystem: rostfritt stål.

Längd: 300 mm.

Diameter: 3 eller 6 mm.

Packning: samma material som används för packning av den analytiska kolonnen.

7.2 *Kolonn*

Den stationära fasen utgörs av Hallcomid M 18 på chromosorb. Kolonnen måste ge en upplösning "R" motsvarande, eller bättre än 1,5 där:

$$R = 2\,\frac{d'\,(r_2 - r_1)}{W_1 + W_2}$$

låt:

r_1 och r_2 = retentionstider (i minuter),

W_1 och W_2 = toppens bredd vid halva höjden (i millimeter),

d' = skrivarhastighet (i millimeter per minut).

7.3 Som exempel ger följande kolonner de sökta resultaten:

Kolonn	I	II
Material:	Rörledning av rostfritt stål	Rörledning av rostfritt stål
Längd:	350 cm	400 cm
Diameter:	3 mm	6 mm
Understöd:		
chromosorb:	WAW	WAW-DMCS-HP
silanalys:	100 till 120 mesh	60 till 80 mesh
Stationär fas:	Hallcomid M18, 10 %	Hallcomid M18, 20 %

Temperaturförhållandena kan variera som funktion av apparaturen. I exemplen har de satts enligt följande:

Kolonn	I	II
Temperaturer:		
kolonn:	65 °C	75 °C
injektor:	150 °C	125 °C
detektor:	150 °C	200 °C
Bärargas:		
heliumflödeshastighet:	45 ml/min	60 ml/min
insläppstryck:	2,5 bar	2 bar
Injektion:	15 µl	15 µl

8. BLANDNING FÖR BESTÄMNING AV RESPONSFAKTORERNA

Gör följande noggrant vägda blandning i en konisk kolv med propp:

Diklormetan (4.3), 30 % (m/m).
1,1,1-trikloretan (4.4), 35 % (m/m).
Kloroform (4.1), 35 % (m/m).

9. BERÄKNINGAR

9.1 *Beräkning av en responsfaktor för ett ämne "p" i relation till ett ämne "a" valt som intern standard*

Låt det första ämnet vara "p", där:

k_p = dess responsfaktor,
m_p = dess vikt i blandningen,
A_p = dess toppyta.

Låt det andra ämnet vara "a", där

K_a = dess responsfaktor (som sätts lika med ett),
M_a = dess vikt i blandningen,
A_a = dess toppyta,

då blir:

$$k_p = \frac{m_p \times A_a}{M_a \times A_p}$$

Som exempel har följande responsfaktorer erhållits (för kloroform: k = 1):

Diklormetan: $k_1 = 0{,}78 \pm 0{,}03$
1,1,1-trikloretan: $k_2 = 1{,}00 \pm 0{,}03$

9.2 *Beräkna % (m/m) diklormetan och 1,1,1-trikloretan i provet som skall anlyseras*

Låt:

m_a = vikten (i gram) av kloroform som införs,
M_s = vikten (i gram) av provet som skall analyseras,
A_a = kloroformtoppens yta,
A_1 = diklormetantoppens yta,
A_2 = 1,1,1-trikloretantoppens yta,

då blir:

$$\%\ (m/m)\ CH_2Cl_2 = \frac{m_a \times A_1 \times k_1 \times 100}{A_a \times M_s}$$

$$\%\ (m/m)\ CH_3CCl_3 = \frac{m_a \times A_2 \times k_2 \times 100}{A_a \times M_s}$$

10. REPRODUCERBARHET(1)

Vid ett innehåll av diklormetan och/eller 1,1,1-trikloretan på 25 % (m/m) bör skillnaden mellan resultaten från två bestämningar som utförts parallellt på samma prov inte överstiga ett absolut värde på 2,5 % (m/m).

(1) Norm ISO 5725.

IDENTIFIERING OCH BESTÄMNING AV KINOLIN-8-OL OCH BIS(8-HYDROXIKINOLIN) SULFAT

1. OMFATTNING OCH ANVÄNDNING

Denna metod beskriver identifiering och kvantitativ bestämning av kinolin-8-ol och dess sulfat.

2. DEFINITION

Innehållet av kinolin-8-ol och bis(8-hydroxikinolin)sulfat i provet som bestäms med denna metod uttrycks i viktprocent kinolin-8-ol.

3. PRINCIP

3.1 *Identifiering*

Identifieringen görs med tunnskiktskromatografi.

3.2 *Bestämning*

Bestämningen utförs med spektrofotometri vid 410 nm av komplexet som erhålls vid reaktion med Fehlings lösning.

4. REAGENS

Alla reagens bör vara av analytisk renhetsgrad.

4.1 Kinolin-8-ol.

4.2 Bensen. På grund av dess höga toxicitet måste stor aktsamhet iakttas vid arbete med bensen.

4.3 Kloroform.

4.4 Vattenlösning av natriumhydroxid, 50 % (m/m).

4.5 Kopparsulfatpentahydrat.

4.6 Kaliumnatriumtartrat.

4.7 M saltsyra.

4.8 0,5 M svavelsyra.

4.9 M natriumhydroxidlösning.

4.10 Etanol.

4.11 Butan-1-ol.

4.12 Isättika.

4.13 0,1 saltsyra.

4.14 "Celite 545" eller motsvarande.

4.15 *Standardlösningar*

4.15.1 Väg upp 100 mg kinolin-8-ol (4.1) i en 100-ml standardkolv. Lös upp i en liten mängd svavelsyra (4.8). Fyll upp till märket med svavelsyra (4.8).

4.15.2 Väg upp 100 mg kinolin-8-ol i en 100-ml standardkolv. Lös upp i etanol (4.10). Fyll upp till märket med etanol (4.10) och blanda.

4.16 *Fehlings lösning*

Lösning A

Väg upp 7 g kopparsulfatpentahydrat (4.5) i en 100-ml standardkolv. Lös i liten mängd vatten. Fyll upp till märket med vatten och blanda.

Lösning B

Väg upp 35 g kaliumnatriumtartrat (4.6) i en 100-ml standardkolv. Lös upp i 50 ml vatten. Tillsätt 20 ml natriumhydroxid (4.4). Fyll upp till märket med vatten och blanda. Omedelbart före användning pipetteras 10 ml av lösning A och 10 ml av lösning B i en 100-ml standardkolv. Fyll på upp till märket och blanda.

4.17 *Elueringslösning för tunnskiktskromatografi*

I: Butan-1-ol (4.11)/ättiksyra (4.12)/vatten (80:20:20;v/v/v).

II: Kloroform (4.13)/ättiksyra (4.12) (95:5; v/v).

4.18 2,6-diklor-4-(klorimino)cyklohexa-2,5-dienon, 1 % (m/v) lösning i etanol (4.10).

4.19 Natriumkarbonat, 1 % (m/v) lösning i vatten.

4.20 Etanol (4.10), 30 % (v/v) lösning i vatten.

4.21 Dinatriumdiväteetylendiamintetraacetat, 5 % (m/v) lösning i vatten.

4.22 *Buffertlösning, pH 7*

Väg upp 27 g vattenfri kaliumdiväteortofosfat och 70 g dikaliumväteortofosfattrihydrat i en en-liters standardkolv. Fyll upp till märket med vatten.

4.23 *Preparerade tunnskiktsplattor*

Färdiga tunnskiktsplattor av en tjocklek på 0,25 mm (t.ex. Merck Kieselgel 60 eller motsvarande). Spraya före användning med 10 ml reagens (4.21) och torka vid 80 °C.

5. APPARATUR

5.1 100-ml rundbottnad kolv med slipad glashals.

5.2.1 Standardkolvar.

5.3 Graderade pipetter, 10 och 5 ml.

5.4 Volympipetter, 20 ml, 15 ml, 10 och 5 ml.

5.5 Separertrattar, 100 ml, 50 ml och 25 ml.

5.6 Veckfilter, diameter 90 mm.

5.7 Rotationsindunstare.

5.8 Återloppskylare med slipad glashals.

5.9 Spektrofotometer.

5.10 Optiska celler, strålgångens längd 10 mm.

5.11 Värmeplatta för blandning med magnetisk omrörare.

5.12 Dimensioner på glaskromatografkolonner: 160 mm lång med en diameter på 8 mm, en hopdragning vid nedre änden innehållande en propp av glasull och en adaptor vid övre änden för tryckapplicering.

6. UTFÖRANDE

6.1 *Identifiering*

6.1.1 *Flytande prover*

6.1.1.1 pH hos provet justeras till 7.5 och 10 µl sätts fläckvis på startlinjen på en förbehandlad kiselgel tunnskiktsplatta (4.23).

6.1.1.2 10 och 30 µl standardlösning (4.15.2) sätts fläckvis på ytterligare två ställen på startlinjen, varefter plattan framkallas i en av de två elueringslösningarna (4.17).

6.1.1.3 När lösningsmedelsfronten har avancerat 150 mm, torkas plattan vid 110 °C (under 15 minuter). Under en UV lampa (366 nm) fluorescerar kinolin-8-ol-fläckarna i gult.

6.1.1.4 Spraya plattan med natriumkarbonatlösning (4.19). Torka och spraya med 2,6-diklor-4-(klorimino)cyklohexa-2,5-dienonlösning (4.18). Kinolin-8-ol blir synligt som en blå fläck.

6.1.2 *Fasta prover eller krämer*

6.1.2.1 Dispergera 1 g av provet i 5 ml av buffertlösningen (4.22). Överför med 10 ml kloroform (4.3) till en separertratt och skaka. Efter separering av kloroformskiktet extraheras vattenskiktet ytterligare två gånger med 10 ml kloroform (4.3). Indunsta de kombinerade och filtrerade kloroformextrakten nästan till torrhet i en 100-ml rundbottnad kolv (5.1) på den roterade indunstaren (5.7). Lös upp återstoden i 2 ml kloroform (4.3) och fläcka 10 och 30 µl av den erhållna lösningen på en kiselgel tunnskiktsplatta (4.23) enligt metoden beskriven i 6.1.1.1 och vidare.

6.1.2.2 Sätt 10 och 30 µl standardlösning (4.15.2) på plattan och fortsätt som beskrivs i 6.1.1.2-6.1.1.4.

6.2 *Bestämning*

6.2.1 *Flytande prover*

6.2.1.1 Väg upp 5 g av provet i en 100-ml rundbottnad kolv. Tillsätt 1 ml svavelsyra (4.8) och indunsta blandningen till nästan torrhet under minskat tryck vid 50 °C.

6.2.1.2 Lös upp denna återstod i 20 ml varmt vatten. Överför till en 100-ml standardkolv. Skölj tre gånger med 20 ml vatten. Fyll på till 100 ml med vatten och blanda.

6.2.1.3 Pipettera 5 ml av denna lösning i en 50-ml separertratt (5.5). Tillsätt 10 ml Fehlings lösning (4.16). Extrahera erhållet kinolin-8-ol kopparkomplexet [oxin koppar (ISO)] med tre gånger 8 ml kloroform (4.3).

6.2.1.4 Filtrera och samla kloroformfaserna i en 25-ml standardkolv (5.2). Fyll upp till märket med kloroform (4.3) och skaka. Mät den optiska tätheten av den gula lösningen mot kloroform vid 410 nm.

6.2.2 *Fasta prover eller krämer*

6.2.2.1 Väg upp 0,500 g av provet i en 100-ml rundbottnad kolv (4.1). Tillsätt 30 ml bensen (4.2) och 20 ml saltsyra (4.7). Koka innehållet i kolven med återflöde och omrörning i 30 minuter.

6.2.2.2 Överför innehållet i kolven till en 100-ml separertratt (5.5). Skölj med 5 ml 1 *N* HCl (4.7). Överför vattenfasen i en rundbottnad kolv (5.1) och tvätta bensenfasen med 5 ml saltsyra (4.7).

6.2.2.3 Vad beträffar emulsioner som försvårar vidare behandling blandas 0,500 g av provet med 2 g Celite 545 (4.14) för att bilda ett löst pulver. Överför blandningen i små portioner till en glaskromatografikolonn (5.12). Efter varje tillsats stöt ner packningen i kolonnen. Så fort som hela blandningen har överförts till kolonnen elueras den med saltsyra (4.13) på så sätt att 10 ml eluat erhålls på omkring 10 minuter (vid behov kan denna eluering utföras under lätt förhöjt kvävetryck). Under elueringen måste man vara säker på att det alltid finns saltsyra ovanför kolonnpackningen. De första 10 ml av eluatet behandlas vidare som beskrives i 6.2.2.4.

6.2.2.4 Indunsta de uppsamlade vattenfaserna (6.2.2.2) eller eluatet (6.2.2.3) till nästan torrhet i rotationsindunstaren under reducerat tryck.

6.2.2.5 Lös upp återstoden i 6 ml natriumhydroxidlösning (4.9). Tillsätt 20 ml Fehlings lösning (4.16) och överför innehållet i kolven i en 50-ml separertratt (5.5). Skölj kolven med 8 ml kloroform (4.3). Skaka och filtrera över kloroformfasen till en 50-ml standardkolv (5.2).

6.2.2.6 Upprepa extraktionen tre gånger med 8 ml kloroform (4.3). Filtrera kloroformfaserna och samla upp i 50-ml kolv. Fyll upp till märket med kloroform (4.3) och skaka. Mät den optiska tätheten hos den gula lösningen mot kloroform (4.3) vid 410 nm.

7. STANDARDKURVA

I fyra rundbottnade kolvar (5.1), var och en innehållande 3 ml 30 % etanol i vattenlösning (4.20) pipetteras 5, 10, 15 och 20 ml portioner av standardlösningen (4.15.1) motsvarande 5, 10, 15 och 20 mg kinolin-8-ol. Fortsätt utförandet som beskrivs i 6.2.1.

8. BERÄKNING

8.1 *Flytande prover*

$$\text{Kinolin-8-ol innehåll (i \% (m/m))} = \frac{a}{m} \times 100$$

där:

a = milligram kinolin-8-ol på standardkurvan (7),

m = vikten (i milligram) av provdelen (6.2.1.1).

8.2. *Fasta prover eller krämer*

$$\text{Kinolin-8-ol innehåll (i \% (m/m))} = \frac{2a}{m} \times 100$$

där:

a = milligram kinolin-8-ol på standardkurvan (7),

m = vikten (i milligram) av provdelen (6.2.2.1).

9. REPRODUCERBARHET(1)

Vid ett kinolin-8-ol innehåll på omkring 0,3 %, bör skillnaden mellan två bestämningar som utförts parallellt på samma prov inte överstiga ett absolut värde på 0,02 %.

BESTÄMNING AV AMMONIAK

1. OMFATTNING OCH ANVÄNDNING

Denna metod beskriver bestämningen av fri ammoniak i kosmetiska produkter.

2. DEFINITION

Ammoniakinnehållet i provet bestämt enligt denna metod uttrycks i viktprocent ammoniak.

3. PRINCIP

Bariumkloridlösning tillsätts till en provdel av den kosmetiska produkten utspädd i ett vattenhaltigt medium. Eventuell fällning som bildas filtreras eller centrifugeras bort. Enligt detta förfarande undviks förlust av ammoniak, från vissa ammoniumsalter, vid ångdestillation, sådana som karbonater och vätekarbonater och salter av fettsyror med undantag av ammoniumacetat. Ammoniaken ångdestilleras från filtratet eller supernatanten och bestäms potentiometriskt eller med annan titrering.

4. REAGENS

Alla reagens bör vara av analytisk renhetsgrad.

4.1 Metanol.

4.2 Bariumkloriddihydrat, 25 % (m/v) lösning.

4.3 Ortoborsyra, 4 % (m/v) lösning.

4.4 Svavelsyra, 0,25 M standardlösning.

4.5 Anti-skum-vätska.

4.6 Natriumhydroxid, 0,5 M standardlösning.

4.7 Indikator vid behov: blanda 5 ml av en 0,1 % (m/v) metylröttlösning i etanol med 2 ml av en 0,1 % (m/v) metylenblåttlösning i vatten.

(1) Norm ISO 5725.

5. APPARATUR

5.1 Vanlig laboratorieutrustning.

5.2 Centrifug med proppförsedda 100-ml flaskor.

5.3 Ångdestillationsapparatur.

5.4 Potentiometer.

5.5 Indikerande glaselektrod och dikvicksilverdiklorid (kalomel) referenselektrod.

6. UTFÖRANDE

6.1 Väg upp i en 100-ml standardkolv en viss vikt (m) av provet motsvarande maximalt 150 mg ammoniak.

6.2 Tillsätt 10 ml vatten, 10 ml metanol (4.1) och 10 ml bariumkloridlösning (4.2). Fyll på till 100 ml med metanol (4.1).

6.3 Blanda och lämna över natten i kylskåp (5 °C).

6.4 Filtrera eller centrifugera sedan den fortfarande kalla lösningen i slutna rör i 10 minuter för att erhålla ett klart filtrat eller supernatant.

6.5 Pipettera 40 ml av denna klara lösning in i ångdestillationsapparaten (5.3), följt av anti-skum-vätska (4.5), vid behov.

6.6 Destillera och samla 200 ml av destillatet i en 250-ml bägare innehållande 10 ml standardsvavelsyra (4.4) och 0,1 ml indikator (4.7).

6.7 Sluttitrera överskottet syra med standardnatriumhydroxidlösning (4.6).

6.8 *OBS:* För potentiometrisk bestämning uppsamlas 200 ml destillat i en 250-ml bägare innehållande 25 ml ortoborsyrelösning (4.3) och titreras med standardsvavelsyra (4.4) medan neutraliseringskurvan ritas.

7. BERÄKNINGAR

7.1 *Beräkning i händelse av sluttitrering*

Sätt:

V_1 = volymen (i milliliter) av den använda natriumhydroxidlösningen (4.6),

M_1 = dess faktiska molaritet (4.6),

M_2 = den faktiska molaritetsfaktorn hos svavelsyrelösningen (4.4),

m = vikten (i milligram) av den tagna provdelen (6.1),

då blir:

$$NH_3\ \%\ (m/m) = \frac{(20M_1 - V_1M_1) \times 17 \times 100}{\varnothing\ 0{,}4\ m} = \frac{(20M_2 - V_1M_1) \times 4\,250}{m}$$

7.2 *Beräkning i händelse av direkt potentiometrisk titrering*

Sätt:

V_2 = volymen (i milliliter) av den använda svavelsyrelösningen (4.4),

M_2 = dess faktiska molaritet (4.4),

m = vikten (i milligram) av den tagna provdelen (6.1),

då blir:

$$\text{ammoniak \% (m/m)} = \frac{V_2 M_2 \times 17 \times 100}{\varnothing\, 0{,}4\ \text{m}} = \frac{V_2 \times T_2 \times 4\,250}{\text{m}}$$

8. REPRODUCERBARHET(1)

Vid ett ammoniakinnehåll på 6 % bör skillnaden mellan två bestämningar som utförts parallellt på samma prov inte överstiga ett absolut värde på 0,6 %.

IDENTIFIERING OCH BESTÄMNING AV NITROMETAN

1. OMFATTNING OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Denna metod lämpar sig för identifiering och bestämning av nitrometan upp till omkring 0,3 % i kosmetiska produkter förpackade i aerosolbehållare.

2. DEFINITION

Nitrometaninnehållet i provet bestämt enligt denna metod uttrycks i viktprocent nitrometan av det totala innehållet i aerosolbehållaren.

3. PRINCIP

Nitrometanet identifieras med färgreaktion. Nitrometan bestäms gaskromatografiskt efter tillsats av en internstandard.

4. IDENTIFIKATION

4.1 *Reagens*

Alla reagens bör vara av analytisk renhetsgrad.

4.1.1 Natriumhydroklorid, 0,5 M lösning.

4.1.2 *Folins reagens*

Lös upp 0,1 g natrium 3,4-dihydro-3,4-dioxonaftalen-1-sulfonat i vatten och späd till 100 ml.

4.2 *Utförande*

Till 1 ml av provet tillsätts 10 ml av 4.1.1 och 1 ml av 4.1.2. En violett färgning påvisar närvaro av nitrometan.

5. BESTÄMNING

5.1 *Reagens*

Alla reagens måste vara av analytisk renhetsgrad.

(1) Norm ISO 5725.

5.1.1 Kloroform (intern standard 1).

5.1.2 2,4-dimetylheptan (intern standard 2).

5.1.3 Etanol, 95 %.

5.1.4 Nitrometan.

5.1.5 *Kloroform referenslösning*

Inför i en tarerad 25-ml volumetrisk kolv omkring 650 mg kloroform (5.1.1). Väg åter kolv och innehåll noggrant. Fyll på till 25 ml med 95 % etanol (5.1.3). Väg och beräkna viktprocenten kloroform i denna lösning.

5.1.6 *2,4-dimetylheptan referenslösning*

Bered på samma sätt som kloroformreferenslösningen, men väg upp 270 mg 2,4-dimetylheptan (5.1.2) i den 25-ml volumetriska kolven.

5.2 *Apparatur*

5.2.1 Gaskromatograf med flamjoniseringsdetektor.

5.2.2 Apparatur för provtagning av aerosoler (överföringsflaska, mikrosprutekopplingar, etc.) som beskrivs i kapitel II i bilagan till kommissionens direktiv 80/1335/EEG av den 22 december 1980(1).

5.2.3 Vanlig laboratorieutrustning.

5.3 *Utförande*

5.3.1 *Preparering av provet*

Inför i en 100-ml tarerad överföringsflaska, som är rensad eller evakuerad enligt utförandet beskrivet i 5.4 i kapitel II i ovannämnda direktiv, omkring 5 ml av en av de interna standardlösningarna (5.1.5 eller 5.1.6).

Använd en 10- eller 20-ml glasspruta, utan nål, adaptera till överföringsdelen genom att följa den i stycke 5 i kapitel II av den i ovannämnda kommissionsdirektiv beskrivna tekniken.

Väg åter för att bestämma den införda mängden. Genom att använda samma teknik överförs i denna flaska omkring 50 g av innehållet i aerosolprovet. Väg åter för att bestämma mängden överfört prov. Blanda väl.

Injicera omkring 10 µl genom att använda specificerad mikrospruta (5.2.2). Utför fem injektioner.

5.3.2 *Preparering av standarden*

Väg upp noggrant i en 50-ml volumetrisk kolv omkring 500 mg nitrometan (5.1.4) och antingen 500 mg kloroform (5.1.1) eller 210 mg 2,4-dimetylheptan (5.1.2). Fyll upp med 95 % etanol (5.1.3). Blanda väl. Häll 5 ml av denna lösning i en 20-ml volumetrisk kolv. Fyll på med 95 % etanol (5.1.3). Injicera omkring 10 µl genom att använda specificerad mikrospruta (5.2.2). Utför fem injektioner.

5.3.3 *Gaskromatografiska förhållanden*

5.3.3.1 Kolonn

Denna är i två delar, den första innehållande didecylftalat på Gas Chrom Q som packning, den andra med Ucon 50 HB 280X på Gas Chrom Q som packning. Den beredda kombinerade kolonnen måste ge en upplösning "R" som motsvarar eller är bättre än 1,5, där:

(1) EGT nr L 383, 31.12.1980, s. 27.

$$R = 2\frac{d'(r_2 - r_1)}{W_1 + W_2}$$

sätt:

r_1 och r_2 = retentionstider (i minuter),

W_1 och W_2 = toppens bredd vid halva höjden (i millimeter),

d' = skrivarhastigheten (i millimeter per minut).

Som exempel ger de två följande enheterna den erforderliga upplösningen:

Kolonn A:

Material: rostfritt stål.
Längd: 1,5 m.
Diameter: 3 mm.
Packning: 20 % didecylftalat på Gas Chrom Q (100 till 120 mesh).

Kolonn B:

Material: rostfritt stål.
Längd: 1,5 m.
Diameter: 3 mm.
Packning: 20 % Ucon 50 HB 280X på Gas Chrom Q (100 till 120 mesh).

5.3.3.2 Detektor

En lämplig känslighetsinställning hos elektrometern på flamjoniseringsdetektorn är 8×10^{-10}A.

5.3.3.3 Temperaturförhållanden

Följande har befunnits lämpliga:
Injektionsporten: 150 °C,
Detektorn: 150 °C,
Kolonn: mellan 50 och 80 °C beroende på enskilda kolonner och apparatur.

5.3.3.4 Lämplig gastillgång

Bärargas: kväve.
Tryck: 2,1 bar.
Flöde: 40 ml/min.
Detektorförråd: som specificerats av detektorns tillverkare.

6. BERÄKNINGAR

6.1 *Responsfaktorn för nitrometan, beräknad med referens till den använda interna standarden*

Om "n" representerar nitrometan:

sätt:

k_n = dess responsfaktor,

m'_n = dess vikt (i gram) i blandningen,

S'_n = dess toppyta.

Om "c" representerar den interna standarden, kloroform eller 2,4-dimetylheptan:

sätt:

m'_c = dess vikt (i gram) i blandningen,

S'_c = dess toppyta.

då blir:

$$k_n = \frac{m'_n}{m'_c} \times \frac{S'_c}{S'_n}$$

(k_n är en apparatkonstant).

6.2 *Koncentrationen av nitrometan i provet*

Om "n" representerar nitrometan:

sätt:

k_n = dess responsfaktor,

S_n = dess toppyta.

Om "c" representerar den interna standarden, kloroform eller 2,4-dimetylheptan:

sätt:

m_c = dess vikt (i gram) i blandningen,

S_c = dess toppyta,

M = vikten (i gram) av den överförda aerosolen,

då är % (m/m) nitrometan i provet:

$$\frac{m_c}{M} \times \frac{k_n}{S_c} \times 100$$

7. REPRODUCERBARHET([1])

Vid nitrometaninnehåll på omkring 0,3 % (m/m), bör skillnaden mellan resultaten från två bestämningar som utförs parallellt på samma prov inte överstiga ett absolut värde på 0,03 % (m/m).

IDENTIFIERING OCH BESTÄMNING AV MERKAPTOÄTTIKSYRA I PERMANENT-, HÅRUTRÄTNINGS- OCH HÅRBORTTAGNINGSPRODUKTER

1. OMFATTNING OCH ANVÄNDNINGSOMRÅDE

Denna metod beskriver identifiering och bestämning av merkaptoättiksyra i permanent-, håruträtnings- och hårborttagningsprodukter i vilka andra reducerande medel kan förekomma.

2. DEFINITION

Merkaptoättiksyreinnehållet i provet bestämt med denna metod uttrycks i viktprocent merkaptoättiksyra.

3. PRINCIP

Merkaptoättiksyra identifieras med fläckprov och med tunnskiktskromatografi och bestäms med jodometri eller gaskromatografi.

4. IDENTIFIERING

4.1 *Identifiering med fläckprov*

4.1.1 *Reagens*

Alla reagens bör vara av analytisk renhetsgrad.

4.1.1.1 Blydi(acetat)papper.

4.1.1.2 Saltsyrelösning (en volym koncentrerad saltsyra plus en volym vatten).

4.1.2. *Utförande*

4.1.2.1 Identifiering av merkaptoättiksyra med färgreaktion med blydi(acetat)

Placera en droppe av provet som skall analyseras på blydi(acetat)papper (4.1.1.1). Om en intensiv gul färg uppkommer finns troligen merkaptoättiksyra närvarande.

Känslighet: 0,5 %

4.1.2.2 Påvisande av oorganiska sulfider genom bildning av vätesulfid vid surgörning

För in i ett provrör några milligram av provet som skall undersökas. Tillsätt 2 ml destillerat vatten och 1 ml saltsyra (4.1.1.2). Vätesulfid, som igenkänns på sin lukt, utvecklas och en svart blysulfidfällning bildas på blydi(acetat)pappret (4.1.1.1).

Känslighet: 50 ppm.

([1]) Norm ISO 5725.

4.1.2.3 Påvisande av sulfiter genom bildning av svaveldioxid vid surgörning

Utför som beskrivs i 4.1.2.2. Koka upp. Svaveldioxiden känns igen genom sin lukt och genom sina reducerande egenskaper på t.ex. permanganatjoner.

4.2 *Identifiering med tunnskiktskromatografi*

4.2.1 *Reagens*

Alla reagens utom där annat angivits bör vara av analytisk renhetsgrad.

4.2.1.1 Merkaptoättiksyra (tioglykolsyra), minimum 98 % renhetsgrad analyserad med jodometri.

4.2.1.2 2,2'-ditiodi(ättiksyra), minimum 99 % renhetsgrad analyserad med jodometri.

4.2.1.3 2-merkaptopropionsyra (tiomjölksyra), minimum 95 % renhetsgrad analyserad med jodometri.

4.2.1.4 3-merkaptopropionsyra, minimum 98 % renhetsgrad analyserad med jodometri.

4.2.1.5 3-merkaptopropan-1,2-diol (tioglycerol), minimum 98 % renhet anlyserad med jodometri.

4.2.1.6 Tunnskiktsplattor av kiselgel, färdiggjorda, 0,25-mm tjocklek.

4.2.1.7 Tunnskiktsplattor av aluminiumoxid, Merck F 254 E eller motsvarande.

4.2.1.8 Saltsyra, koncentrerad, $d\ \frac{20}{4} = 1{,}19$ g/ml.

4.2.1.9 Etylacetat.

4.2.1.10 Kloroform.

4.2.1.11 Diisopropyleter.

4.2.1.12 Koltetraklorid.

4.2.1.13 Isättiksyra.

4.2.1.14 Kaliumjodid, 1 % (m/v) lösning i vatten.

4.2.1.15 Platinatetraklorid, 0,1 % (m/v) lösning i vatten.

4.2.1.16 Elueringslösning

4.2.1.16.1 Etylacetat (4.2.1.9), kloroform (4.2.1.10), diisopropyleter (4.2.1.11), ättiksyra (4.2.1.13) (20:20:10:10, i volymförhållande).

4.2.1.16.2 Kloroform (4.2.1.10), ättiksyra (4.2.1.13) (90:20, i volymförhållande).

4.2.1.17 Detektionsreagens

4.2.1.17.1 Blanda omedelbart före användning lika volymer av lösning (4.2.1.14) och lösning (4.2.1.15).

4.2.1.17.2 Bromlösning, 5 % (m/v):

Lös upp 5 g brom i 100 ml koltetraklorid (4.2.1.12).

4.2.1.17.3 Fluoresceinlösning, 0,1 % (m/v):

Lös upp 100 mg fluorescein i 100 ml etanol.

4.2.1.17.4 Hexammoniumheptamolybdat, 10 % (m/v) lösning i vatten.

4.2.1.18 Referenslösningar

4.2.1.18.1 Merkaptoättiksyra (4.2.1.1), 0,4 % (m/v) lösning i vatten.

4.2.1.18.2 2,2'-ditiodi(ättik)syra (4.2.1.2), 0,4 % (m/v) lösning i vatten.

4.2.1.18.3 2-merkaptopropionsyra (4.2.1.3), 0,4 % (m/v) lösning i vatten.

4.2.1.18.4 3-merkaptopropionsyra (4.2.1.4), 0,4 % (m/v) lösning i vatten.

4.2.1.18.5 3-merkaptopropan-1,2-diol (4.2.1.5), 0,4 % (m/v) lösning i vatten.

4.2.2 *Apparatur*

Vanlig apparatur för tunnskiktskromatografi.

4.2.3 *Utförande*

4.2.3.1 Behandling av prover

Surgör till pH 1 med några droppar saltsyra (4.2.1.8) och filtrera vid behov. I vissa fall kan det vara tillrådligt att späda provet. Om så är fallet surgör med saltsyra före spädning.

4.2.3.2 Eluering

Placera på plattan 1 µl av provlösningen (4.2.3.1) och en liter av vardera av de fem referenslösningarna (4.2.1.18). Torka noggrant i en lätt ström av kväve och eluera plattan med lösningarna (4.2.1.16.1 eller 4.2.1.16.2). Torka plattan så snabbt som möjligt för att minimera oxidationen av tiolerna.

4.2.3.3 Detektion

Spraya plattan med en av de tre reagenserna (4.2.1.17.1, 4.2.1.17.3 eller 4.2.1.17.4). Om plattan är sprayad med reagens (4.2.1.17.3), behandla den vidare med bromånga (t.ex. i en vanna innehållande en liten bägare med reagens (4.2.1.17.2) till dess fläckarna blir synliga. Detektion med sprayreagens (4.2.1.17.4) blir tillfredsställande endast om torktiden för tunnskiktet inte har överskridit 30 minuter.

4.2.3.4 Tolkning

Jämför Rf-värdena och färgen på referenslösningarna med standardlösningarnas. Medeltalet på Rf-värdena angivna nedan som en grov vägledning har endast ett jämförande värde. De beror på:

— aktiveringsgraden av tunnskiktet vid tiden för kromatograferingen,

— temperaturen i kromatografivannan.

Exempel på Rf-värden erhållna på kiselgelskikt

	Elueringslösningar	
	4.2.1.16.1	4.2.1.16.2
Merkaptoättiksyra	0,25	0,80
2-merkaptopropionsyra	0,40	0,95
2,2'-ditiodi(ättik)syra	0,00	0,35
3-merkaptopropionsyra	0,45	0,95
3-merkaptopropan-1,2-diol	0,45	0,35

5. BESTÄMNING (se OBS)

Bestämningen bör alltid börja med det jodometriska utförandet.

5.1 **Jodometri**

5.1.1 *Princip*

Bestämningen utförs genom oxidation av "-SH" gruppen med jod i ett surt medium enligt ekvationen:

$$2\ HOOC\text{-}CH_2SH + I_2 \rightarrow (HOOC\text{-}CH_2\text{-}S)_2 + 2\ I^- + 2\ H^+$$

5.1.2 *Reagens*

Jod, 0,05 M standardlösning.

OBS Bestämningen av merkaptoättiksyra måste göras på en icke använd produkt från en nyöppnad behållare för att undvika oxidation.

5.1.3 *Apparatur*

Vanlig laboratorieutrustning.

5.1.4 *Utförande*

Väg upp noggrant en kvantitet mellan 0,5 g och 1 g av provet i en 150-ml konisk kolv med propp innehållande 50 ml destillerat vatten. Tillsätt 5 ml saltsyra (4.1.1.2) (lösningens pH omkring 0) och titrera med jodlösning (5.1.2) till dess en gul färg uppträder. Använd indikator (t.ex. stärkelselösning eller koltetraklorid) vid behov.

5.1.5 *Beräkning*

Innehållet av merkaptoättiksyra beräknas enligt formeln:

$$\% \text{ (m/m)} = \frac{92 \times n \times 100}{1\,000 \times 10 \times m} = \frac{0{,}92\ n}{m}$$

där:

m = vikten (i gram) av provdelen,

n = volymen av den använda jodlösningen (5.1.2).

5.1.6 *Anmärkningar*

Om resultatet beräknat som merkaptoättiksyra är 0,1 % eller mer under den maximalt tillåtna koncentrationen, finns det ingen anledning att utföra ytterligare bestämningar. Om resultatet är lika med eller över den maximalt tillåtna koncentrationen och identifieringen har avslöjat närvaro av flera reducerande medel är det nödvändigt att utföra en gaskromatografisk bestämning.

5.2 **Gaskromatografi**

5.2.1 Princip

Merkaptoättiksyra separeras från basen genom fällning med kadmiumdi(acetat)lösning. Efter metylering med diazometan, beredd antingen på plats eller i förväg i en dietyleterlösning, mäts metylderivatet av merkaptoättiksyran med gas/vätskekromatografi med metyloktanoat som intern standard.

5.2.2 *Reagens*

Alla reagens måste vara av analytisk kvalitet.

5.2.2.1 Merkaptoättiksyra, 98 %.

5.2.2.2 Saltsyra, $d_4^{20} = 1{,}19$ g/ml.

5.2.2.3 Metanol.

5.2.2.4 Kadmiumdi(acetat) dihydrat, 10 % (m/v) lösning i vatten.

5.2.2.5 Metyloktanoat, 2 % (m/v) lösning i metanol.

5.2.2.6 Acetatbuffertlösning (pH 5):

Natriumacetat trihydrat, 77 g.
Isättika, 27,5 g.
Demineraliserat vatten för att ge en slutlig volym på 1 liter.

5.2.2.7 Saltsyra, 3 M lösning i metanol (5.2.2.3), nygjord.

5.2.2.8 1-metyl-3-nitro-1-nitrosoguanidin.

5.2.2.9 Natriumhydroxid, 5 M lösning.

5.2.2.10 Jod, 0,1 M standardlösning.

5.2.2.11 Dietyleter.

5.2.2.12 Diazometanlösning beredd av metyl nitrosotoluen 4 sulfonamid (Fieser, Reagens för organisk syntes (Wiley), 1967)

Den erhållna lösningen innehåller omkring 1,5 g diazometan i 100 ml dietyleter. Eftersom diazometan är en toxisk och mycket instabil gas måste alla experiment utföras under en stabil huv och användning av apparatur av slipat glas måste undvikas (det finns speciell utrustning för detta ändamål).

5.2.3 *Apparatur*

5.2.3.1 Vanlig laboratorieutrustning.

5.2.3.2 Apparatur för preparering av diazometan för på plats-metylering (se Fales, H.M., Jaouni, T.M. och Babashak, J.F., Analyt. Chem. 1973, 45, 2302).

5.2.3.3 Apparatur för i förväg preparering av diazometan (Fieser).

5.2.4 *Preparering av provet*

Väg upp noggrant i ett 50-ml centrifugrör tillräckligt med prov för att ge en förmodad kvantitet på 50 till 70 mg merkaptoättiksyra. Surgör med några droppar saltsyra (5.2.2.2) för att erhålla ett pH på omkring 3.

Tillsätt 5 ml demineraliserat vatten och 10 ml acetatbuffertlösning (5.2.2.6).

Kontrollera med pH papper att pH-värdet är omkring 5. Tillsätt sedan 5 ml kadmiumdi(acetat)lösning (5.2.2.4).

Vänta 10 minuter och centrifugera sedan under åtminstone 15 minuter vid 4 000 g. Avlägsna supernatanten som kan innehålla ett olösligt fett (när det gäller krämprodukter). Detta fett får inte förväxlas med tiolerna som samlas som kompakt massa i botten av röret. Kontrollera att ingen fällning uppkommer när några droppar kadmiumdi(acetat)lösning (5.2.2.4) tillsätts supernatanten.

Där tidigare identifiering inte avslöjade några reducerande medel andra än tiolerna, kontrollera med jodometri att tiolen närvarande i supernatanten inte överstiger med 6 till 8 % den ursprungliga kvantiteten.

För in 10 ml metanol (5.2.2.3) i centrifugröret innehållande fällningen och dispersera fint fällningen med en omrörningstav. Centrifugera igen i åtminstone 15 minuter vid 4 000 g. Häll av vätskan och kontrollera att tioler inte finns.

Tvätta fällningen en andra gång enligt samma procedur.

Använd fortfarande samma centrifugrör och tillsätt:

— 2 ml metyloktanoatlösning (5.2.2.5),
— 5 ml saltsyrelösning i metanol (5.2.2.7).

Lös tiolerna fullständigt (en liten mängd olösligt material kan kvarstå från basen). Detta är lösning "S".

Med en del av denna lösning kontrolleras jodometriskt att tiolinnehållet är åtminstone 90 % av det i 5.1 erhållna.

5.2.5 *Metylering*

Metyleringen utförs antingen genom en beredning på plats (5.2.5.1) eller med tidigare beredd diazometanlösning (5.2.5.2).

5.2.5.1 Metylering på plats

I metyleringsapparaturen (5.2.3.2) innehållande 1 ml eter (5.2.2.11) införs 50 µl lösning "S" och metyleras enligt metoden (5.2.3.2) med omkring 300 mg 1-metyl-3-nitro-1-nitrosoguanidin (5.2.2.8). Efter 15 minuter

(eterlösningen bör vara gul för att indikera överskott av diazometan) överförs provlösningen till en 2-ml flaska med en lufttät propp. Placera i kylskåp över natten. Metylera två prover samtidigt.

5.2.5.2 Metylering med tidigare beredd diazometanlösning

För in i en 5-ml flaska med propp 1 ml diazometanlösning (5.2.2.12) sedan 50 µl av lösning "S". Lämna i kylskåp över natten.

5.2.6 *Preparering av standarden*

Bered en standardlösning av merkaptoättiksyra (5.2.2.1) av känd styrka innehållande omkring 60 mg ren merkaptoättiksyra (5.2.2.1) i 2 ml.

Detta är lösning "E".

Fäll, analysera och metylera så som beskrivs i 5.2.4 och 5.2.5.

5.2.7 *Gaskromatografiska förutsättningar*

5.2.7.1 Kolonn

Typ: rostfritt stål.
Längd: 2 m.
Diameter: 3 mm.

5.2.7.2 Packning

20 % didecylftalat/chromosorb, WAW 80 till 100 mesh.

5.2.7.3 Detektor

Flamjonisering. En lämplig inställning av känsligheten av elektrometern hos flamjoniseringsdetektorn är 8 x 10^{-10} A.

5.2.7.4 Gaser

Bärargas: kväve.
tryck: 2,2 bar,
flöde: 35 ml/min.

Hjälpgas: väte.
tryck: 1,8 bar,
flöde: 15 ml/min.

Detektortillgång: som specificerats av tillverkaren av apparaten.

5.2.7.5 Temperaturförhållanden

Injektor: 200 °C

Detektor: 200 °C

Kolonn: 90 °C

5.2.7.6 Skrivarens pappershastighet

5 mm/min.

5.2.7.7 Injicerad kvantitet

3 µl. Utför fem injektioner.

5.2.7.8 Kromatografiförhållandena är angivna som vägledning. De ger en upplösning av "R" motsvarande eller bättre än 1,5, där:

$$R = 2\frac{d'(r_2 - r_1)}{W_1 + W_2}$$

låt:

r_1 och r_2 = retentionstiderna (i minuter),
W_1 och W_2 = toppbredden vid halva höjden (i millimeter),
d' = skrivarhastighet (i millimeter per minut).

Det rekommenderas att kromatograferingen avslutas med att reglera temperaturen från 90 °C till 150 °C med en hastighet av 10 °C per minut för att eliminera ämnen som kan förorsaka störning vid följande mätningar.

5.2.8 *Beräkningar*

5.2.8.1 Proportionalitetskoefficienten för merkaptoättiksyra

Denna beräknas med avseende på metyloktanoat baserat på en standardlösning.

Om "t" representerar merkaptoättiksyra:

sätt:

k_t = dess responsfaktor,
m'_t = dess vikt (i milligram) i blandningen,
S'_t = dess toppyta.

Om "c" representerar metyloktanoat:

sätt:

m'_c = dess vikt (i milligram) i blandningen,
S'_c = dess toppyta,

då blir:

$$k_t = \frac{m'_t}{m'_c} \times \frac{S'_c}{S'_t}$$

Denna koefficient varierar beroende på vilken apparat som används.

5.2.8.2 Koncentrationen merkaptoättiksyra närvarande i provet

Om "t" representerar merkaptoättiksyra:

låt:

k_t = dess responsfaktor,
S_t = dess toppyta.

Om "c" representerar metyloktanoat:

låt:

m_c = dess vikt (i milligram) i blandningen,
S_c = dess toppyta,
M = vikten (i milligram) av den ursprungliga provdelen,

sedan är % (m/m) merkaptoättiksyra närvarande i provet:

$$\frac{m_c}{M} \times \frac{k_t \times S_t}{S_c} \times 100$$

6. REPRODUCERBARHET([1])

Vid ett innehåll på 8 % (m/m) merkaptoättiksyra, bör skillnaden mellan resultaten från två bestämningar som utförts parallellt på samma prov inte överskrida ett absolut värde på 0,8 % (m/m).

IDENTIFIERING OCH BESTÄMNING AV HEXAKLOROFEN

A. IDENTIFIERING

1. OMFATTNING OCH ANVÄNDNING

Denna metod lämpar sig för alla kosmetiska produkter.

2. PRINCIP

Hexaklorofen i provet extraheras med etylacetat och identifieras med tunnskiktskromatografi.

3. REAGENS

Alla reagens bör vara av analytisk renhetsgrad.

3.1 Svavelsyra, 8 M lösning.

3.2 Celite AW.

3.3 Etylacetat.

([1]) Norm ISO 5725.

3.4 Elueringslösning: Bensen innehållande 1 % (v/v) isättika.

3.5 Framkallningsmedel I:

Rhodamin B lösning: lös upp 100 mg rhodamin B i en blandning av 150 ml dietyleter, 70 ml absolut etanol och 16 ml vatten.

3.6 Framkallningsmedel II:

2,6-dibrom-4-(klorimino)cyklohexa-2,5-dienonlösning: lös upp 400 mg 2,6-dibrom-4-(klorimino)cyklohexa-2,5-dienon i 100 ml metanol (bered ny dagligen).

Natriumkarbonatlösning: lös upp 10 g natriumkarbonat i 100 ml demineraliserat vatten.

3.7 Referenslösning:

Hexaklorofen, 0,05 % (m/v) lösning i etylacetat.

4. APPARATUR

4.1 Tunnskiktskromatografiplattor av Kiselgel 254 , 200 x 200 mm (eller motsvarande).

4.2 Vanlig tunnskiktskromatografiutrustning.

4.3 Bad, termostaterat till 26 °C för att inrymma kromatografivannan.

5. PREPARERING AV PROVET

5.1 Blanda grundligt 1 g homogeniserat prov med 1 g Celite AW (3.2) och 1 ml svavelsyra (3.1).

5.2 Torka vid 100 °C i två timmar.

5.3 Kyl och finpulvrisera den torkade återstoden.

5.4 Extrahera två gånger varje gång med 10 ml etylacetat (3.3), centrifugera efter varje extraktion och för samman de två etylacetatskikten.

5.5 Indunsta vid 60 °C.

5.6 Lös upp återstoden i 2 ml etylacetat (3.3).

6. UTFÖRANDE

6.1 Placera 2 μl av provlösningen (5.6) och 2 μl av referenslösningen (3.7) på en tunnskiktskromatografiplatta (4.1).

6.2 Mätta vannan (4.3) med elueringslösning (3.4).

6.3 Placera plattan i vannan och låt vandra upp till 150 mm.

6.4 Avlägsna plattan och torka i ventilerad ugn vid omkring 105 °C.

6.5 *Framkallning*

Hexaklorofenfläckarna på tunnskiktsplattan framkallas som framgår av 6.5.1 eller 6.5.2.

6.5.1 Spraya framkallningsmedel I (3.5) jämnt över plattan. Efter 30 minuter undersöks plattan under UV ljus vid 254 nm.

6.5.2 Spraya 2,6-dibrom-4-(klorimino)cyklohexa-2,5-dienonlösningen av framkallningsmedel II (3.6) jämnt över plattan. Därefter sprayas med natriumkarbonatlösning (3.6). Undersök plattan i dagsljus efter att den torkat 10 minuter i rumstemperatur.

7. TOLKNING

7.1 Framkallningsmedel I (3.5):

Hexaklorofen syns som en blåaktig fläck mot en gul-orange fluorescerande bakgrund och har en Rf på omkring 0,5.

7.2 Framkallningsmedel II (3.6):

Hexaklorofen syns som en himmelsblå till turkos-färgad fläck mot en vit bakgrund och har ett Rf på omkring 0,5.

B. BESTÄMNING

1. OMFATTNING OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Denna metod är tillämpbar på alla kosmetiska produkter.

2. DEFINITION

Hexaklorofeninnehållet som bestäms enligt denna metod uttrycks i viktprocent hexaklorofen.

3. PRINCIP

Hexaklorofen bestäms efter omvandling till metylderivatet gaskromatografiskt med en electron capture-detektor.

4. REAGENS

Alla reagens bör vara av analytisk renhetsgrad.

4.1 Etylacetat.

4.2 *N*-metyl-*N*-nitroso-p-toluensulfonamid (diazald).

4.3 Dietyleter.

4.4 Metanol.

4.5 2-(2-etoxietoxi)etanol (carbitol).

4.6 Myrsyra.

4.7 Kaliumhydroxid, 50 % (m/m) vattenlösning (bered ny dagligen).

4.8 Hexan för spektroskopi.

4.9 Bromklorofen (standard nr 1).

4.10 4,4',6,6'-tetraklor-2,2'-tiodifenol (standard nr 2).

4.11 2,4,4'-triklor-2-hydroxi-difenyleter (standard nr 3).

4.12 Aceton.

4.13 8 M svavelsyra.

4.14 Celite AW.

4.15 Myrsyra/etylacetat, 10 % (v/v) lösning.

4.16 Hexaklorofen.

5. APPARATUR

5.1 Vanlig laboratorieutrustning i glas.

5.2 Miniapparatur för preparering av diazometan (Analyt. Chem., 1973, 45, 2302-2).

5.3 Gaskromatograf utrustad med en electron capture-detektor med 63 Ni källa.

6. UTFÖRANDE

6.1 *Preparering av standardlösningen*

Standarden väljs så att den inte interfererar med något ämne som ingår i den analyserade produktens bas. Vanligen är standard nr 1 mest lämpad (4.9).

6.1.1 Väg upp noggrant omkring 50 mg av standard nr. 1, 2 eller 3 (4.9, 4.10 eller 4.11) och 50 mg hexaklorofen (4.16) i en 100-ml volumetrisk kolv. Fyll upp med etylacetat (4.1) (lösning A). Späd 10 ml av lösning A till 100 ml med etylacetat (4.1) (lösning B).

6.1.2 Väg upp noggrant omkring 50 mg av standard nr 1, 2, eller 3 (4.9, 4.10 eller 4.11) i en 100-ml volumetrisk kolv. Fyll upp med etylacetat (4.1) (lösning C).

6.2 *Preparering av provet*[1]

Väg upp exakt 1 g av det homogeniserade provet och blanda noggrant med 1 ml svavelsyra (4.13), 15 ml aceton (4.12) och 8 g Celite AW (4.14). Lufttorka blandningen i 30 minuter på ett ångbad, torka sedan under en och en halv timme i en ventilerad ugn. Kyl, finpulvrisera återstoden och överför den i en glaskolonn.

---

[1] På grund av den stora mängd produkttyper där hexaklorofen kan förekomma är det viktigt att först kontrollera utbytet av hexaklorofen från provet enligt detta utförande innan resultaten anges. Om fynden är låga kan ändringar som byte av lösningsmedel (bensen i stället för etylacetat) etc. göras vid samtycke från de berörda.

Eluera med etylacetat (4.1) och samla 100 ml. Tillsätt 2 ml intern standardlösning (lösning C) (6.1.2).

6.3 *Metylering av provet*

Kyl alla reagens och apparatur till mellan 0 och 4 °C under två timmar. Placera 1,2 ml av lösningen erhållen i 6.2 och 0,1 ml metanol (4.4) i det yttre facket av diazometanapparaten. Placera ungefär 200 mg diazald (4.2) i den centrala reservoaren, tillsätt 1 ml carbitol (4.5) och 1 ml dietyleter (4.3) och lös upp. Samla ihop apparaten och sänk apparaten till hälften i ett 0-gradigt (C) bad och för in med spruta omkring 1 ml kyld kaliumhydrokloridlösning (4.7) i den centrala reservoaren. Kontrollera att den gula färgen som uppstår från bildandet av diazometan kvarstår. Om färgen inte kvarstår, gör om metyleringen med ytterligare 200 mg diazald (4.2)([1]).

Att denna gula färg kvarstår tyder på ett överskott av diazometan, vilket är nödvändigt för att säkerställa en fullständig metylering av provet.

Apparaten avlägsnas från badet efter 15 minuter och lämnas sedan stängd vid rumstemperatur i 12 timmar. Öppna apparaten, låt överskottet av diazometan reagera genom att tillsätta några droppar 10 % (v/v) lösning myrsyra i etylacetat (4.15) och överför den organiska lösningen till en 25-ml volumetrisk kolv. Fyll med hexan (4.8).

Injicera 1,5 µl av denna lösning i kromatografen.

6.4 *Metylering av standarden*

Kyl alla reagens och apparatur till mellan 0 och 4 °C under två timmar. För in i det yttre facket av diazometanapparaten:

0,2 ml lösning B (6.1.1),

1 ml etylacetat (4.1),

0,1 ml metanol (4.4)

Fortsätt metyleringen som beskrivs i 6.3. Injicera 1,5 µl av den erhållna lösningen i kromatografen.

7. GASKROMATOGRAFI

Kolonnen måste ge en upplösning "R" motsvarande eller bättre än 1,5, där:

$$R = 2\,\frac{d'\,(r_2 - r_1)}{W_1 + W_2}$$

sätt:

r_1 och r_2 = retentionstider (i minuter),

W_1 och W_2 = toppbredd vid halv höjd (i millimeter),

d' = skrivarhastighet (i millimeter per minut).

Följande gaskromatografiska förhållanden har befunnits lämpliga:

Kolonn: rostfritt stål.

Längd : 1,7 m.

Diameter: 3 mm.

Stöd:
chromosorb: WAW,
silanalys: 80 till 100 mesk.

Stationär fas: 10 % OV 17.

Temperaturer:
kolonn: 280 °C,
injektor: 280 °C,
detektor: 280 °C.

Bärargas: syrefritt kväve.

Tryck: 2,3 bar.

Flöde: 30 ml/min.

([1]) Att denna gula färg kvarstår tyder på ett överskott av diazometan, vilket är nödvändigt för att säkerställa en fullständig metylering av provet.

8. BERÄKNING

8.1 *Proportionalitetskoefficient för hexaklorofen*

Denna beräknas med hänsyn till vald standard i förhållande till standardlösningen.

Sätt:

h = hexaklorofenet,

k_h = dess proportionalitetskoefficient,

m'_h = dess vikt (i gram) i blandningen,

A'_h = dess toppyta,

s = den valda standarden,

m'_s = dess vikt (i gram) i blandningen,

A'_s = dess toppyta,

så blir:

$$k_h = \frac{m'_h \times A'_s}{m'_s \times A'_h}$$

8.2 *Mängden hexaklorofen i provet*

Låt:

h = hexaklorofenet,

k_h = dess proportionalitetskoefficient,

A_h = dess toppyta,

s = den valda standarden,

m_s = dess vikt (i gram) i blandningen,

A_s = dess toppyta,

M = vikten (i gram) av det tagna provet,

sedan är % (m/m) hexaklorofen i provet:

$$\frac{m_s \times k_h \times A_h \times 100}{M \times A_s}$$

9. REPRODUCERBARHET(1)

Vid ett hexaklorofeninnehåll på 0,1 % (m/m) bör skillnaden mellan resultaten från två bestämningar som utförs parallellt på samma prov inte överskrida ett absolut värde av 0,005 % (m/m).

BESTÄMNING AV TOSYLKLORAMIDNATRIUM (KLORAMIN-T)

1. OMFATTNING OCH TILLÄMPNING

Denna metod avser kvantitativ tunnskiktskromatografisk bestämning av tosylkloramidnatrium (kloramin-T) i kosmetiska produkter.

(1) Norm ISO 5725.

2. DEFINITION

Innehållet av kloramin-T i provet, bestämt enligt denna metod, uttrycks i viktprocent (m/m).

3. PRINCIP

Kloramin-T hydrolyseras fullständigt till 4-toluensulfonamid genom kokning med saltsyra.

Den bildade mängden 4-toluensulfonamid bestäms fotodensitometriskt med tunnskiktskromatografi.

4. REAGENS

Alla reagens bör vara av analytisk renhetsgrad.

4.1 Tosylkloramidnatrium (kloramin-T).

4.2 Standardlösning av 4-toluensulfonamid: 50 mg 4-toluensulfonamid i 100 ml etanol (4.5).

4.3. Saltsyra, 37 % (m/m), d_4^{20} = 1,18 g/ml.

4.4 Dietyleter.

4.5 Etanol, 96 % (v/v).

4.6 *Framkallningslösning*

4.6.1 1-butanol/etanol (4.5)/vatten (40:4:9; v/v/v), eller

4.6.2 Kloroform/aceton (6:4; v/v).

4.7 Färdiggjorda tunnskiktskromatografiplattor, kiselgel 60, utan fluorescensindikator.

4.8 Kaliumpermanganat.

4.9 Saltsyra, 15 % (m/m).

4.10 Sprayreagens: 2-toluidin, 1 % (m/v) lösning i etanol (4.5).

5. APPARATUR

5.1 Normal laboratorieapparatur.

5.2 Vanlig tunnskiktskromatografisk utrustning.

5.3 Fotodensitometer.

6. UTFÖRANDE

6.1 *Hydrolys*

Väg upp noggrant i en 50-ml rundbottnad kolv omkring 1 g av provet (m). Tillsätt 5 ml vatten och 5 ml saltsyra (4.3) och koka i en timme med användning av en återloppskylare. Överför omedelbart den heta suspensionen med vatten i en 50-ml graderad kolv. Låt svalna och fyll upp till märket med vatten. Centrifugera vid minst 3 000 varv per minut under fem minuter och passera supernatanten genom ett filter.

6.2 *Extraktion*

6.2.1 Tag 30 ml av filtratet och extrahera tre gånger med 15 ml dietyleter (4.4). Vid behov torkas eterfaserna och samlas i en 50-ml graderad kolv. Fyll upp med dietyleter (4.4).

6.2.2 Tag 25 ml av det torkade eterextraktet och indunsta till torrhet i strömmande kväve. Lös upp återstoden med 1 ml etanol (4.5).

6.3 *Tunnskiktskromatografi*

6.3.1 20 µl av den etanollösta återstoden (6.2) sätts som fläckar på en tunnskiktskromatografisk platta (4.7).

Samtidigt och på samma sätt appliceras 8, 12, 16 och 20 µl av standardlösningen av 4-toluensulfonamid (4.2).

6.3.2 Låt sedan framkallas omkring 150 mm i framkallningslösningen (4.6.1 eller 4.6.2).

6.3.3 Efter att framkallningslösningen fullständigt har avdunstats, placeras plattan i två till tre minuter i en atmosfär av klorånga, som framställs genom att hälla omkring 100 ml saltsyra (4.9) över omkring 2 g kaliumpermanganat (4.8) i ett slutet kärl. Avlägsna överskottet av klor genom att upphetta plattan till 100 °C under 5 minuter. Spraya sedan plattan med reagens (4.10).

6.4 *Mätning*

Efter omkring en timme mäts de violetta fläckarna med fotodensitometer vid 525 nm.

6.5 *Diagramritning av standardkurvorna*

Rita upp de maximala topphöjdvärdena som fastställts för de fyra 4-toluensulfonamidfläckarna mot mostvarande mängder av 4-toluensulfonamid (dvs. 4, 6, 8, 10 µg 4-toluensulfonamid per fläck).

7. OBSERVERA

Metoden kan kontrolleras genom att använda en lösning av 0,1 eller 0,2 % (m/v) kloramin-T (4.1), som behandlats på samma sätt som provet (6).

8. BERÄKNING

Kloramin-T innehållet i provet, uttryckt i viktprocent, beräknas enligt följande:

$$\% \text{ (m/m) Tosylkloramidlösning} = \frac{1{,}33 \times a}{60 \times m}$$

där:

1,33 = 4-toluensulfonamid-kloramid-T omvandlingsfaktor,

a = kvantiteten (μg) 4-toluensulfonamid i provet avläst från standardkurvorna,

m = vikten (i gram) av det tagna provet.

9. REPRODUCERBARHET([1])

Vid ett innehåll av kloramin-T på omkring 0,2 % (m/m) bör skillnaden mellan resultaten från två bestämningar, som utförts parallellt på samma prov, inte överskrida ett absolut värde på 0,03 % (m/m).

BESTÄMNING AV TOTALA INNEHÅLLET FLUOR I TANDKRÄMER

1. OMFATTNING OCH TILLÄMPNING

Denna metod är utformad för bestämning av fluor i tandkrämer. Den lämpar sig för halter ej överstigande 0,25 %.

2. DEFINITION

Fluorinnehållet i provet bestämt enligt denna metod uttrycks i viktprocent.

3. PRINCIP

Bestämningen utförs med gaskromatografi. Fluor från föreningar innehållande fluor omvandlas till trietylfluorsilan (TEFS) genom direkt reaktion med klortrietylsilan (TECS) i sur-lösning och samtidig extraktion med xylen innehållande cyklohexan som intern standard.

4. REAGENS

Alla reagens bör vara av analytisk renhetsgrad.

4.1 Natriumfluorid, torkad vid 120 °C till konstant vikt.

4.2 Vatten, dubbeldestillerat, eller motsvarande kvalitet.

4.3 Saltsyra, d_4^{20} = 1,19 g/ml.

4.4 Cyklohexan (CH).

4.5 Xylen utan toppar före lösningstoppen i kromatogrammet när det kromatograferas under samma förhållanden som provet (6.1). Vid behov rening genom destillation (5.8).

([13]) Norm ISO 5725.

4.6 Klortrietylsilan (TECS Merck eller motsvarande).

4.7 *Fluor standardlösning*

4.7.1 Stamlösning, 0,250 mg F-/ml. Väg upp 138,1 mg natriumfluorid exakt (4.1) och lös upp i vatten (4.2). Överför lösningen kvantitativt till en 250-ml volumetrisk kolv (5.5). Späd till märket med vatten (4.2) och blanda.

4.7.2 Utspädd stamlösning, 0,050 mg F-/ml. Överför med pipett 20 ml av stamlösningen (4.7.1) till en 100-ml volumetrisk kolv (5.5). Späd till märket med vatten och blanda.

4.8 *Intern standardlösning*

Blanda 1 ml cyklohexan (4.4) och 5 ml xylen (4.5).

4.9 *Klortrietylsilan/intern standardlösning*

Överför med pipett (5.7) 0,6 ml TECS (4.6) och 0,12 ml av den interna standardlösningen (4.8) till en 10-ml volumetrisk kolv. Späd med xylen (4.5) till märket och blanda. Bered ny dagligen.

4.10 Perklorsyra, 70 % (m/v).

4.11 Perklorsyra, 20 % (m/v) i vatten (4.2).

5. APPARATUR

5.1 Laboratorieutrustning av standardtyp.

5.2 Gaskromatograf försedd med flamjoniseringsdetektor.

5.3 Vortex virvelblandare eller motsvarande.

5.4 BÜhler, skakapparat, typ SMB_1 eller motsvarande.

5.5 Volumetriska kolvar, 100 och 250 ml, tillverkade av polypropylen.

5.6 Centrifugrör (glas); 20 ml med teflonfodrade skruvkorkar, Sovirel typ 611-56 eller motsvarande. Rengör rören och skruvkorkarna genom flera timmars urlakning i perklorsyra (4.11) följt av fem på varandra följande sköljningar med vatten (4.2) och torka slutligen vid 100 °C.

5.7 Pipetter, justerbara att ge volymer på 50 till 200 μl, med engångsplastspetsar.

5.8 Destillationsapparatur, försedd med en tre-kulig Schneider kolonn eller en motsvarande Vigreux kolonn.

6. UTFÖRANDE

6.1 *Analys av prov*

6.1.1 Välj ut en tandkrämstub som inte öppnats tidigare, klipp upp tuben och tag ut hela innehållet. Överför till en plastbehållare, blanda noggrant och förvara under sådana förhållanden att nedbrytning undviks.

6.1.2 Väg upp exakt 150 mg (m) i ett centrifugrör (5.6), tillsätt 5 ml vatten (4.2) och homogenisera (5.3).

6.1.3 Tillsätt 1 ml xylen (4.5).

6.1.4 Tillsätt 5 ml saltsyra (4.3) droppvis och homogenisera (5.3).

6.1.5 Tillsätt med pipett, 0,5 ml klortrietylsilan/intern standardlösning (4.9) i centrifugröret (5.6).

6.1.6 Slut röret med skruvkork (5.6) och blanda grundligt under 45 minuter i en skakapparat (5.4) inställd på 150 slag i minuten.

6.1.7 Centrifugera 10 minuter vid sådan hastighet så att en klar separering av faserna uppkommer, tag av korken, drag upp det organiska skiktet och injicera 3 μl av den organiska fasen på gaskromatografkolonnen (5.2).

Anmärkning:

Det tar omkring 20 minuter innan komponenterna är fullständigt eluerade.

6.1.8 Upprepa injektionen, beräkna genomsnittliga höjd x area x förhållandet (Atefs/Ach) och avläs motsvarande mängd fluor (i milligram (m_1)) från standarddiagrammet (6.3).

6.1.9 Beräkna det totala innehållet fluor i provet (i viktprocent fluor) som anvisats i punkt 7.

6.2 *Kromatografiska förhållanden*

6.2.1 Kolonn: rostfritt stål.

Längd: 1,8 m.

Diameter: 3 mm.

Stöd: Gaschrom Q 80 till 100 mesh.

Stationär fas: silikonolja DC 200 eller motsvarande, 20 %. Behandla kolonnen över natten vid 100 °C (bärargasflöde på 25 ml kväve per minut) och upprepa varje natt. Efter var fjärde eller femte injektion återbehandla kolonnen med upphettning till 100 °C under 30 minuter.

Temperaturer:

kolonn: 70 °C,

injektor: 150 °C,

detektor: 250 °C.

Bärargasflöde: 35 ml kväve per minut.

6.3 *Standardkurva*

6.3.1 Pipettera i en serie av sex centrifugrör (5.6), 0, 1, 2, 3, 4 och 5 ml av den utspädda fluorstandardlösningen (4.7.2). Fyll upp med vatten till 5 ml i alla rör (4.2).

6.3.2 Fortsätt som beskrivs i 6.1.3–6.1.6.

6.3.3 Injicera 3 µl av den organiska fasen på gaskromatografens kolonn (5.2).

6.3.4 Upprepa injektionen och beräkna genomsnittliga höjd-area-förhållandet (Atefs/Ach).

6.3.5 Rita en standardkurva av vikten fluor (i milligram) i standardlösningen (6.3.1) mot toppytstorleken (Atefs/A_{CH}) uppmätt under 6.3.4. Sammanbind punkterna i kurvan med den bäst anpassade raka linjen beräknad genom regressionanalys.

7. BERÄKNING

Den totala fluorkoncentrationen i provet (i viktprocent fluor) (% (m/m) F) fås genom:

$$\% F = \frac{m_1}{m} \times 100 \%$$

där:

m = provdelen (i milligram) (6.1.2),

m_1 = mängden F (i milligram) avläst från standardkurvan (6.1.8).

8. REPRODUCERBARHET([1])

För ett fluorinnehåll på omkring 0,15 % (m/m) bör skillnaden mellan resultaten från två bestämningar som utförts parallellt på samma prov inte överskrida ett absolut värde på 0,012 % (m/m).

IDENTIFIERING OCH BESTÄMNING AV ORGANISKA KVICKSILVERFÖRENINGAR

OMFATTNING OCH TILLÄMPNING

Metoden som beskrivs nedan kan användas för att identifiera och bestämma organiska kvicksilverderivat som används som konserveringsmedel i kosmetiska produkter för ögonen. Den är tillämpbar på tiomersal (natrium 2-(etylkvicksilver)bensoat) och fenylkvicksilver och dess salter.

A. IDENTIFIERING

1. PRINCIP

De organiska kvicksilverföreningarna konjugeras med 1,5-difenyl-3-tiokarbazon. Efter extrahering av ditizonatet med koltetraklorid, kiselgel, utförs tunnskiktskromatografi. Ditizonatfläckarna uppträder som en orange färgning.

2. REAGENS

Alla reagens bör vara av analytisk renhetsgrad.

2.1 Svavelsyra, 25 % (v/v).

([1]) Norm ISO 5725.

2.2 1,5-difenyl-3-tiokarbazon (ditizon): 0,8 mg i 100 ml koltetraklorid (2.4).

2.3 Kväve.

2.4 Koltetraklorid.

2.5 Framkallningslösning: hexan/aceton, 90:10 (v/v).

2.6 Standardlösning, 0,001 % i vatten av:

natrium 2-(etylkvicksilvertio)bensoat,

etylkvicksilverklorid eller metylkvicksilverklorid,

fenylkvicksilvernitrat eller fenylkvicksilveracetat,

kvicksilverdiklorid eller kvicksilverdi(acetat).

2.7 Färdigberedda kiselgelplattor (t.ex. Merck 5721 eller motsvarande).

2.8 Natriumklorid.

3. APPARATUR

3.1 Normal laboratorieutrustning.

3.2 Normal tunnskiktskromatografisk apparatur.

3.3 Fasseparationsfilter.

4. UTFÖRANDE

4.1 *Extrahering*

4.1.1 Späd 1 g av provet i ett centrifugrör genom titrering med 20 ml destillerat vatten. Uppnå den maximala sönderdelningsgraden och värm till 60 °C i ett vattenbad. Tillsätt 4 g natriumklorid (2.8). Skaka. Låt svalna.

4.1.2 Centrifugera under minst 20 minuter vid 4 500 varv/min för att separera huvudparten av det fasta från det flytande. Filtrera i en separertratt och tillsätt 0,25 ml svavelsyrelösning (2.1).

4.1.3 Extrahera flera gånger med 2 till 3 ml ditizonlösning (2.2) till dess den sista organiska fasen förblir grön.

4.1.4 Filtrera varje organisk fas i tur och ordning genom ett fasseparationsfilter (3.3).

4.1.5 Indunsta till torrhet i strömmande kväve (2.3).

4.1.6 Lös upp med 0,5 ml koltetraklorid (2.4). Använd denna lösning omedelbart så som anges i 4.2.1.

4.2 *Separering och identifiering*

4.2.1 Sätt omedelbart 50 µl av koltetrakloridlösningen erhållen i 4.1.6 på en kiselgelplatta (2.7). Behandla samtidigt 10 ml standardlösning (2.6) som i 4.1 och sätt 50 µl av lösningen erhållen i 4.1.6 på samma platta.

4.2.2 Placera plattan i lösningsmedel (2.5) och låt det stiga 150 mm. De organiska kvicksilverföreningarna syns som färgade fläckar vars färg är stabil, under förutsättning att plattan täcks med en glasplatta så fort lösningsmedlet avdunstat.

Som exempel kan följande Rf-värden erhållas:

	Rf	Färg
Tiomersal	0,33	Orange
Etylkvicksilverklorid	0,29	Orange
Metylkvicksilverklorid	0,29	Orange
Fenylkvicksilversalter	0,21	Orange
Kvicksilver (II) salter	0,10	Orange
Kvicksilver di(acetat)	0,10	Orange
1,5-difenyl-3-tiokarbazon 0,33	0,09	Rosa

B. BESTÄMNING

1. DEFINITION

Innehållet av organiska kvicksilverföreningar, som bestäms med denna metod, uttrycks som viktprocent (m/m) kvicksilver i provet.

2. PRINCIP

Metoden består av mätning av den totala kvantiteten kvicksilver närvarande. Det är därför nödvändigt att först avgöra att inget kvicksilver finns närvarande i oorganisk form och att identifiera de organiska derivat som finns i provet. Efter mineralisering, mät det frigjorda kvicksilvret med flamfri atomabsorption.

3. REAGENS

Alla reagens bör vara av analytisk renhetsgrad.

3.1 Koncentrerad salpetersyra, d_4^{20} = 1,41 g/ml.

3.2 Koncentrerad svavelsyra, d_4^{20} = 1,84 g/ml.

3.3 Redestillerat vatten.

3.4 Kaliumpermanganat, 7 % (m/v) lösning.

3.5 Hydroxylammoniumklorid, 1,5 % (m/v) lösning.

3.6 Dikaliumperoxodisulfat, 5 % (m/v) lösning.

3.7 Tenndiklorid, 10 % (m/v) lösning.

3.8 Koncentrerad saltsyra, d_4^{20} = 1,18 g/ml.

3.9 Palladiumdikloridimpregnerad glasull, 1 % (m/m).

4. APPARATUR

4.1 Normal laboratorieutrustning.

4.2 Apparatur för flamfri atomabsorptionsbestämning av kvicksilver (kallångsteknik), inkluderande nödvändig glasutrustning. Längden på cellens strålgång minst 100 mm.

5. UTFÖRANDE

Vidta alla försiktighetsåtgärder för analys av spår av kvicksilver.

5.1 *Nedbrytning*

5.1.1 Väg upp exakt 150 mg av provet (m). Tillsätt 10 ml salpetersyra (3.1) och lämna att digerera i tre timmar i en lufttät kolv i vattenbad vid 55 °C under skakning med jämna mellanrum. Samtidigt utföres ett blindtest på reagensen.

5.1.2 Efter kylning tillsätts 10 ml svavelsyra (3.2) och provet ställs tillbaka i det 55 °C vattenbadet under 30 minuter.

5.1.3 Placera kolven i ett isbad och tillsätt försiktigt 20 ml vatten (3.3).

5.1.4 Tillsätt 2-ml portioner av 7 % kaliumpermanganatlösning (3.4) till dess att lösningen förblir färgad. Ställ tillbaka i vattenbadet vid 55 °C i ytterligare 15 minuter.

5.1.5 Tillsätt 4 ml dikaliumperoxodisulfatlösning (3.6). Fortsätt att värma i vattenbad vid 55 °C under 30 minuter.

5.1.6 Låt svalna och överför innehållet i kolven till en 100-ml standardkolv. Skölj kolven med 5 ml hydroxiammoniumklorid (3.5) och skölj sedan fyra gånger med 10 ml vatten (3.3). Lösningen bör vara fullständigt färglös. Fyll upp till märket med vatten (3.3).

5.2 *Bestämning*

5.2.1 Placera 10 ml av provlösningen (5.1.6) i glaskärlet för bestämning av kvicksilver med kall ånga (4.2). Späd med 100 ml vatten (3.3) och sedan i tur och ordning med 5 ml svavelsyra (3.2) och 5 ml tenndikloridlösning (3.7). Blanda efter varje tillsats. Vänta 30 sekunder för att reducera allt joniskt kvicksilver till metallisk status och läs av (n).

5.2.2 Placera litet palladiumdikloridindränkt glasull (3.9) mellan kärlet för kvicksilverreduktion och instrumentets flödescell (4.2). Upprepa 5.2.1 och avläs. Om avläsningen inte är noll var mineraliseringen ofullständig och analysen måste upprepas.

6. BERÄKNING

Sätt:

m = vikten (i milligram) av provet.

n = mängden kvicksilver (i μg) avläst på instrumentet.

Mängden kvicksilver, uttryckt som kvicksilver i viktprocent, beräknas enligt formeln:

$$\% \text{ kvicksilver} = \frac{n}{m}$$

7. OBSERVANDA

7.1 För att förbättra mineraliseringen kan det vara nödvändigt att börja med att späda provet.

7.2 Om kvicksilverabsorption av substratet misstänks, bör en kvantitativ bestämning med standardadditionsmetoden utföras.

8. REPRODUCERBARHET(1)

Vid kvicksilverkoncentration på 0,007 % bör skillnaden mellan resultaten från två bestämningar som utförs parallellt på samma prov inte överskrida ett absolut värde på 0,00035 %.

BESTÄMNING AV ALKALI OCH ALKALIMETALLSULFIDER

1. OMFATTNING OCH TILLÄMPNING

Denna metod beskriver bestämning av sulfider i kosmetiska produkter. Närvaron av tioler eller andra reducerande medel (inklusive sulfiter) stör inte.

2. DEFINITION

Koncentrationen av sulfider, som bestäms enligt denna metod, uttrycks i viktprocent svavel.

3. PRINCIP

Efter surgörning av mediet dras vätesulfid in med en kväveström och fixeras i form av kadmiumsulfid. Den senare filtreras och sköljs och bestäms sedan med jodometri.

4. REAGENS

Alla reagens bör vara av analytisk renhetsgrad.

(1) ISO Norm 5725.

4.1 Koncentrerad saltsyra, d_4^{20} = 1,19 g/ml.

4.2 Natriumtiosulfat, 0,1 M standardlösning.

4.3 Jod, 0,05 M standardlösning.

4.4 Dinatriumsulfid.

4.5 Kadmiumdi(acetat).

4.6 Koncentrerad ammoniak, d_4^{20} = 0,90 g/ml.

4.7 Ammoniakalisk lösning av kadmiumdi(acetat): lös upp 10 g kadmiumdi(acetat) (4.5) i omkring 50 ml vatten. Tillsätt ammoniak (4.6) till dess fällningen återupplöses (dvs. omkring 20 ml). Fyll upp till 100-ml märket med vatten.

4.8 Kväve.

4.9 Ammoniaklösning M.

5. APPARATUR

5.1 Vanlig laboratorieutrustning.

5.2 100-ml rundbottnad kolv med tre standardhalsar av slipat glas.

5.3 Två 150-ml koniska kolvar med halsar av slipat glas försedda med en anordning omfattande ett stigrör och ett sidoutsläppsrör för att släppa ut den indragna gasen.

5.4 Långskaftad tratt.

6. UTFÖRANDE

6.1 *Uppfångande av sulfider*

6.1.1 Tag en förpackning som inte har varit öppnad. Väg upp en exakt mängd (m) (uttryckt i gram) av produkten motsvarande inte mer än 30 mg sulfidjoner i den rundbottnade kolven (5.2). Tillsätt 60 ml vatten och två droppar av en anti-skum-vätska.

6.1.2 Överför 50 ml av lösningen (4.7) till var och en av de två koniska kolvarna (5.3).

6.1.3 Anslut en dropptratt, stigröret och utsläppsröret till den rundbottnade kolven (5.2). Förbind utsläppsröret med de koniska kolvarna (5.3) i serie med PVC slangar.

OBS: Uppfångningsapparaturen måste klara följande läckagetäthetsprov: simulera provförhållandena, ersätt provet som skall bestämmas med 10 ml sulfidlösning (beredd av 4.4) innehållande "x mg" sulfid (jodometriskt bestämt). Låt "y" vara antal milligram sulfid som finns vid slutet av utförandet. Skillnaden mellan kvantitet "x" och kvantitet "y" får inte överskrida 3 %.

6.1.4 För igenom kväve (4.8) i 15 minuter med en hastighet på två bubblor i sekunden för att driva ut luften i den rundbottnade kolven (5.2).

6.1.5 Upphetta den rundbottnade kolven till 85 ±5 °C.

6.1.6 Stoppa kväveflödet (4.8) och tillsätt 40 ml saltsyra (4.1) en droppe i taget.

6.1.7 Sätt på kväveflödet (4.8) igen när nästan all syra har blivit överförd och lämna en minimal vätskeförsegling för att förhindra läckage av vätesulfid.

6.1.8 Sluta upphettningen efter 30 minuter. Låt kolven (5.2) svalna och fortsätt låta kväve (4.8) strömma genom i minst en och en halv timme.

6.2 *Titrering*

6.2.1 Filtrera kadmiumsulfiden genom en tratt med långt skaft (5.4).

6.2.2 Skölj den koniska kolven (5.3) först med ammoniaklösningen (4.9) och häll på filtret. Skölj sedan med destillerat vatten och använd vattnet för att tvätta fällningen som är kvar i filtret.

6.2.3 Slutför tvättningen av fällningen med 100 ml vatten.

6.2.4 Placera pappersfiltret i den första koniska kolven som innehöll fällningen. Tillsätt 25 ml (n_1) av jodlösningen (4.3), omkring 20 ml saltsyra (4.1) och 50 ml destillerat vatten.

6.2.5 Bestäm överskottet jod med natriumtiosulfatlösningen (n_2) (4.2).

7. BERÄKNING

Sulfidinnehållet i provet, uttryckt i viktprocent svavel, beräknas enligt följande formel:

$$\% \text{ svavel} = \frac{32\,(n_1x_1 - n_2x_2)}{20\ m}$$

där:

n_1 = antal (i milliliter) av den använda jodstandardlösningen (4.3),

x_1 = denna lösnings molaritet,

n_2 = antal (i milliliter) av natriumtiosulfatstandardlösningen (4.2),

x_2 = denna lösnings molaritet,

m = vikten (i gram) av provet.

8. REPRODUCERBARHET(1)

För ett sulfidinnehåll på omkring 2 % (m/m), bör skillnaden mellan resultaten från två bestämningar som utförs parallellt på samma prov inte överskrida ett absolut värde på 0,2 % (m/m).

(1) Norm ISO 5725.