ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΤΡΙΤΗ ΟΔΗΓΙΑ ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

της 27ης Σεπτεμβρίου 1983

για την προσέγγιση των νομοθεσιών των κρατών μελών σχετικά με τις μεθόδους ανάλυσης που είναι απαραίτητες για τον έλεγχο της σύστασης των καλλυντικών προϊόντων

(83/514/ΕΟΚ)

Η ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΤΩΝ ΕΥΡΩΠΑΪΚΩΝ ΚΟΙΝΟΤΗΤΩΝ,

Έχοντας υπόψη:

τη συνθήκη για την ίδρυση της Ευρωπαϊκής Οικονομικής Κοινότητας,

την οδηγία 76/768/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 27ης Ιουλίου 1976 περί προσεγγίσεως των νομοθεσιών των κρατών μελών των αναφερομένων στα καλλυντικά προϊόντα [1], όπως τροποποιήθηκε τελευταία από την οδηγία 83/341/ΕΟΚ [2], και ιδίως το άρθρο 8 παράγραφος 1,

Εκτιμώντας:

ότι η οδηγία 76/768/ΕΟΚ προβλέπει επίσημους ελέγχους των καλλυντικών προϊόντων που αποβλέπουν στην εξακρίβωση της τήρησης των προϋποθέσεων που προβλέπονται από τις κοινοτικές διατάξεις τις σχετικές με τη σύσταση των καλλυντικών προϊόντων·

ότι πρέπει να καθιερωθούν το ταχύτερο δυνατό όλες οι απαραίτητες μέθοδοι ανάλυσης και, δεδομένου ότι δύο στάδια για την επίτευξη αυτού του σκοπού έχουν πραγματοποιηθεί με τη θέσπιση ορισμένων μεθόδων στις οδηγίες της Επιτροπής 80/1335/ΕΟΚ [3] και 82/434/ΕΟΚ [4], ο καθορισμός μεθόδων προσδιορισμού του διχλωρομεθάνιου και του 1,1,1-τριχλωροαιθάνιου, ανίχνευσης και προσδιορισμού της υδροξυ-8-κινολεΐνης και του θειικού της παράγωγου, προσδιορισμού της αμμωνίας, ανίχνευσης και προσδιορισμού του νιτρομεθάνιου, ανίχνευσης και προσδιορισμού του θειογλυκολικού οξέος στα προϊόντα για το κατσάρωμα ή το ίσιωμα των μαλλιών και στα αποτριχωτικά, ανίχνευσης και προσδιορισμού του εξαχλωροφαίνιου, προσδιορισμού του παραγώγου με νάτριο του παρα-τολουολοσουλφοχλωραμίδιου, προσδιορισμού των φθοριοπαραγώγων στις οδοντόκρεμες, ανίχνευσης και προσδιορισμού των οργανοϋδραργυρικών παραγώγων, προσδιορισμού των θειούχων των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, συνιστούν ένα τρίτο στάδιο·

ότι τα μέτρα που προβλέπονται στην παρούσα οδηγία είναι σύμφωνα με τη γνώμη της επιτροπής για την προσαρμογή στην τεχνική πρόοδο της οδηγίας 76/768/ΕΟΚ,

ΕΞΕΔΩΣΕ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΑ ΟΔΗΓΙΑ:

Άρθρο 1

Τα κράτη μέλη λαμβάνουν όλα τα αναγκαία μέτρα, ώστε, κατά τους επίσημους ελέγχους των καλλυντικών:

— ο προσδιορισμός του διχλωρομεθάνιου και του 1,1,1-τριχλωροαιθάνιου,

— η ανίχνευση και ο προσδιορισμός της υδροξυ-8-κινολεΐνης και του θειικού παραγώγου της,

— ο προσδιορισμός της αμμωνίας,

— η ανίχνευση και ο προσδιορισμός του νιτρομεθάνιου,

— η ανίχνευση και ο προσδιορισμός του θειογλυκολικού οξέος στα προϊόντα για το κατσάρωμα ή το ίσιωμα των μαλλιών και στα αποτριχωτικά,

— η ανίχνευση και ο προσδιορισμός του εξαχλωροφαίνιου,

— ο προσδιορισμός του παραγώγου με νάτριο του παρα-τολουολοσουλφοχλωραμίδιου (χλωραμίνη Τ),

— ο προσδιορισμός των φθοριοπαραγώγων στις οδοντόκρεμες,

— η ανίχνευση και ο προσδιορισμός των οργανοϋδραργυρικών παραγώγων,

---

(1) ΕΕ αριθ. L 262 της 27. 9. 1976, σ. 169.
(2) ΕΕ αριθ. L 188 της 13. 7. 1983, σ. 15.
(3) ΕΕ αριθ. L 383 της 31. 12. 1980, σ. 27.
(4) ΕΕ αριθ. L 185 της 30. 6. 1982, σ. 1.

— ο προσδιορισμός των θειούχων των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών

να πραγματοποιούνται σύμφωνα με τις μεθόδους που περιγράφονται στο παράρτημα.

Άρθρο 2

Τα κράτη μέλη θέτουν σε ισχύ τις νομοθετικές, κανονιστικές ή διοικητικές διατάξεις που είναι απαραίτητες για να συμμορφωθούν προς τις διατάξεις της παρούσας οδηγίας, το αργότερο μέχρι τις 31 Δεκεμβρίου 1984.

Ενημερώνουν αμέσως σχετικά την Επιτροπή.

Άρθρο 3

Η παρούσα οδηγία απευθύνεται στα κράτη μέλη.

Βρυξέλλες, 27 Σεπτεμβρίου 1983.

Για την Επιτροπή
Frans ANDRIESSEN
Μέλος της Επιτροπής

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΔΙΧΛΩΡΟΜΕΘΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ 1,1,1-ΤΡΙΧΛΩΡΟΑΙΘΑΝΙΟΥ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή περιγράφει τον προσδιορισμό του:

— διχλωρομεθάνιου (μεθυλενοχλωρίδιο)

— 1,1,1-τριχλωροαιθάνιου (μεθυλοχλωροφόρμιο)

και εφαρμόζεται στο σύνολο των καλλυντικών που ενδέχεται να περιέχουν αυτές τις ενώσεις.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε διχλωρομεθάνιο και σε 1,1,1-τριχλωροαιθάνιο, προσδιοριζόμενη κατά την παρούσα μέθοδο, εκφράζεται σε επί τοις εκατό ποσοστό μάζας.

3. ΑΡΧΗ

Ο προσδιορισμός στηρίζεται σε αεριοχρωματογραφία με χρησιμοποίηση του τριχλωρομεθάνιου (χλωροφόρμιου) ως εσωτερικού προτύπου.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. Τριχλωρομεθάνιο ($CHCl_3$).

4.2. Τετραχλωράνθρακας (CCl_4).

4.3. Διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2).

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

4.5. Ακετόνη.

4.6. Άζωτο.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου και χρωματογραφίας αέριας φάσης.

5.2. Χρωματογράφος εφοδιασμένος με ανιχνευτή αγωγιμομετρίας.

5.3. Φιάλη μεταφοράς των 50-100 ml (βλέπε δειγματοληψία 5.3) [1].

5.4. Σύριγγα αερίου υπό πίεση (βλέπε μέθοδο δειγματοληψίας 5.4.4.2) [1].

6. ΤΡΟΠΟΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

6.1. ***Δείγμα συσκευασμένο υπό κανονικές συνθήκες πίεσης***

Ζυγίζεται επακριβώς το δείγμα σε κλειόμενη κωνική φιάλη. Εισάγεται επακριβώς ζυγισθείσα ποσότητα $CHCl_3$ (4.1) ισοδύναμη προς την εκτιμούμενη ποσότητα των περιεχομένων εντός του δείγματος CH_2Cl_2 και $CHCCl_3$. Ομοιογενοποιούνται.

---

[1] ΕΕ αριθ. L 383 της 31. 12. 1980, σ. 27.

6.2. ***Δείγμα συσκευασμένο υπό εξισορροπούμενες συνθήκες πίεσης***

Χρησιμοποιείται η μέθοδος λήψεως που περιγράφεται στο κεφάλαιο «Δειγματοληψία». Τηρούνται οι παρακάτω λεπτομέρειες:

6.2.1. Στη φιάλη μεταφοράς εισάγεται ποσότητα εσωτερικού προτύπου (4.1) ισοδύναμη με την κατ' εκτίμηση ποσότητα των περιεχόμενων στο δειγμα CH_2Cl_2 ή/και CH_3CCl_3. Ομοιογενοποιούνται. Εκπλύνεται ο νεκρός όγκος της δικλείδας της φιάλης μεταφοράς με 0,5 ml CCl_4 (4.2) που αφήνονται να εξατμισθούν. Προσδιορίζεται η μάζα του εσωτερικού προτύπου με διαφορική ζύγιση της φιάλης μεταφοράς.

6.2.2. Στο από teflon βύσμα της σύριγγας, έπειτα από την πλήρωση με το δείγμα, πρέπει να διοχετεύεται άζωτο (4.6), έτσι ώστε πριν την εισαγωγή στο χρωματογράφο, να μην παραμένει σε αυτό κανένα υπόλειμμα δείγματος.

6.2.3. Έπειτα από κάθε λήψη, το βύσμα της βαλβίδας ή η διάταξη μεταφοράς που ενδεχόμενα χρησιμοποιήθηκε, πρέπει να εκπλύνονται πολλές φορές με ακετόνη (4.5) (με υποδόρεια σύριγγα) και κατόπιν να ξηραίνονται καλά με άζωτο (4.6).

6.2.4. Για κάθε ανάλυση οι μετρήσεις πραγματοποιούνται από διαφορετικές φιάλες μεταφοράς με πέντε μετρήσεις ανά φιάλη.

7. ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ

7.1. ***Προθάλαμος στήλης***

Υλικό: σωλήνας ανοξείδωτος.

Μήκος: 30 cm.

Εξωτερική διάμετρος: 3 mm ή 6 mm.

Πλήρωση: chromosorb χαρακτηριστικών ίδιων με εκείνα της στήλης.

7.2. ***Στήλη***

Η στάσιμη φάση συνίσταται από hallcomid M 18 επί chromosorb. Πρέπει να δίνει βαθμό διαχωρισμού (R) ίσο τουλάχιστον με 1,5:

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

όπου:

r_1 και r_2: χρόνοι κατακράτησης σε min·

W_1 και W_2: εύρος των κορυφών στο μέσο του ύψους·

d': ταχύτητα εκτύλιξης του χάρτου σε mm/min.

7.3. Σαν παράδειγμα, οι ακόλουθες συνθήκες εργασίας δίδουν τα επιζητούμενα αποτελέσματα:

Στήλη:	*I*	*II*
Υλικό:	ανοξείδωτος σωλήνας	ανοξείδωτος σωλήνας
Μήκος:	350 cm	400 cm
Εξωτερική διάμετρος:	3 mm	6 mm
Πλήρωση:		
chromosorb:	WAW	WAW-DMCS-HP
μέγεθος κόκκων:	100-120 mesh	60-80 mesh
Στάσιμη φάση:	hallcomid M 18	hallcomid M 18
	10 %	20 %
Θερμοκρασίες:		
στήλη:	65 °C	75 °C
διάταξη εισόδου:	150 °C	125 °C
ανιχνευτής:	150 °C	200 °C
Φέρον αέριο: Ήλιον		
παροχή:	45 ml/min	60 ml/min
πίεση εισόδου:	2,5 bar	2,0 bar
Εισαγόμενη ποσότητα	15 μl	15 μl

8. ΚΑΤΑΣΤΡΩΣΗ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΠΟΣΟΤΙΚΗΣ ΣΥΓΚΡΙΣΗΣ

Συνθέστε εντός κωνικής φιάλης το ακόλουθο μείγμα με επακριβή ζύγιση:

CH_2Cl_2 (4.3): 30 % m/m διχλωρομεθάνιου

CH_3CCl_3 (4.4): 35 % m/m τριχλωροαιθάνιου

$CHCl_3$ (4.1): 35 % m/m τριχλωρομεθάνιου

Χρησιμεύει στην κατάστρωση των συντελεστών ποσοτικής σύγκρισης.

9. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

9.1. ***Υπολογισμός ενός συντελεστή ποσοτικής σύγκρισης μιας ουσίας p σε σχέση με μια ουσία a επιλεγμένη ως εσωτερικό πρότυπο***

Έστω η ουσία p:

k_p: ο συντελεστής της σύγκρισης,

m_p: η μάζα της στο μείγμα,

A_p: η επιφάνεια της κορυφής της·

έστω η ουσία a:

k_a: ο συντελεστής της σύγκρισης επιλεγμένος, ίσος με 1,

m_a: η μάζα της στο μείγμα,

A_a: η επιφάνεια της κορυφής της:

$$k_p = \frac{m_p \cdot A_a}{m_a \cdot A_p}$$

Σαν παράδειγμα έχουν ληφθεί οι ακόλουθοι συντελεστές σύγκρισης (για $CHCl_3$: k = 1):

CH_2Cl_2: $k_1 = 0{,}78 \pm 0{,}03$

CH_3CCl_3: $k_2 = 1{,}00 \pm 0{,}03$

9.2. ***Υπολογισμός των επί τοις εκατό ποσοστών των παρευρισκομένων στο προς ανάλυση δείγμα CH_2Cl_2 και CH_3CCl_3***

Έστω:

k_1: ο συντελεστής σύγκρισης του CH_2Cl_2,

k_2: ο συντελεστής σύγκρισης του CH_3CCl_3,

m_a: η μάζα του $CHCl_3$,

m_c: η μάζα του προς ανάλυση δείγματος,

A_a: η επιφάνεια κορυφής του $CHCl_3$,

A_1: η επιφάνεια κορυφής του CH_2Cl_2,

A_2: η επιφάνεια κορυφής του CH_3CCl_3.

Θα έχουμε:

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

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

10. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ [1]

Για περιεκτικότητα σε χλωροπαράγωγα 25 % (m/m), η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών πραγματοποιουμένων επί του ιδίου δείγματος δεν πρέπει να υπερβαίνει το 2,5 %.

---

[1] Κατά το πρότυπο ISO 5725.

ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΥΔΡΟΞΥ-8-ΚΙΝΟΛΕΪΝΗΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΘΕΙΙΚΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΟΥ ΤΗΣ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος περιγράφει την ανίχνευση και τον προσδιορισμό της υδροξυ-8-κινολεΐνης και του θειικού παραγώγου της.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε υδροξυ-8-κινολεΐνη προσδιοριζόμενη με τη μέθοδο αυτή εκφράζεται σε επί τοις εκατό ποσοστό μάζας υδροξυ-8-κινολεΐνης.

3. ΑΡΧΗ

3.1. ***Ανίχνευση***

Πραγματοποιείται με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας.

3.2. ***Προσδιορισμός***

Διεξάγεται με φωτοχρωματομετρία στα 410 nm ενός σύμπλοκου χαλκού που λαμβάνεται από αντίδραση με υγρό Fehling.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. Υδροξυ-8-κινολεΐνη.

4.2. Βενζόλιο (λόγω της τοξικότητας του προϊόντος λαμβάνονται οι κατάλληλες προφυλάξεις).

4.3. Χλωροφόρμιο.

4.4. Διάλυμα υδροξείδιου του νατρίου 50 % m/m.

4.5. Θειικός χαλκός ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$).

4.6. Διπλό τρυγικό άλας καλίου και νατρίου.

4.7. Υδροχλωρικό οξύ 1 N.

4.8. Θειικό οξύ 1 N.

4.9. Διάλυμα υδροξείδιου του καλίου 1 N.

4.10. Αιθανόλη.

4.11. 1-βουτανόλη.

4.12. Οξεικό οξύ glacial.

4.13. Υδροχλωρικό οξύ 0,1 N.

4.14. Celite 545 ή ισοδύναμο.

4.15. ***Διαλύματα-μάρτυρες***

4.15.1. Φέρονται 100 mg υδροξυ-8-κινολεΐνης (4.1) σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml και διαλύονται σε μικρή ποσότητα θειικού οξέος 1 N (4.8). Συμπληρούνται μέχρι της χαραγής με θειικό οξύ 1 N (4.8).

4.15.2. Φέρονται 100 mg υδροξυ-8-κινολεΐνης (4.1) σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml. Διαλύονται σε αιθανόλη (4.10). Συμπληρούνται μέχρι της χαραγής με τον ίδιο διαλύτη και μείγνυνται.

4.16. ***Υγρό Fehling***

Διάλυμα A

Σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml ζυγίζονται 7 g θειικού χαλκού (4.5). Διαλύονται σε μικρή ποσότητα νερού, συμπληρούνται μέχρι της χαραγής με νερό και μείγνυνται.

Διάλυμα B

Σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml, ζυγίζονται 35 g διπλού τρυγικού άλατος καλίου και νατρίου (4.6) και διαλύονται σε 50 ml νερού. Προστίθενται 20 ml υδροξείδιου του νατρίου 50 % (4.4). Συμπληρούνται με νερό μέχρι της χαραγής και μείγνυνται.

Αμέσως πριν τη χρήση, σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml φέρονται με σιφώνι 10 ml διαλύματος A και 10 ml διαλύματος B. Συμπληρούνται με νερό μέχρι της χαραγής και μείγνυνται.

4.17. ***Διαλύτες ανάπτυξης***

Διαλύτης I: 1-6outανόλη/οξεικό οξύ/νερό (80 : 20 : 20, v/v/v).

Διαλύτης II: Χλωροφόρμιο/οξεικό οξύ (95 : 5, v/v).

4.18. Διάλυμα 1 % χλωριμίδιου διχλωροκινόνης σε αιθανόλη (4.10).

4.19. Διάλυμα ανθρακικού νάτριου 1 % (m/v).

4.20. Διάλυμα 30 % (v/v) αιθανόλης (4.10) σε νερό.

4.21. Διάλυμα δινάτριου άλατος του αιθυλενο-διαμινοτετρα-οξεικού οξέος 5 % (m/v).

4.22. ***Ρυθμιστικό διάλυμα pH 7***

Ζυγίζονται 27 g KH_2PO_4 και 70 g $K_2HPO_4 . 3H_2O$ σε ογκομετρική φιάλη του 1 l. Διαλύονται. Συμπληρούνται μέχρι της χαραγής και μείγνυνται.

4.23. ***Λεπτές στοιβάδες από silice, έτοιμες για χρήση***

Πάχους 0,25 mm (Kieselgel 60 Merck ή ισοδύναμες). Πριν τη χρήση, κάθε πλάκα ψεκάζεται με 10 ml αντιδραστήριο 4.21 και ξηραίνεται στους 80 °C.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Εσμυρισμένου λαιμού φιάλες με σφαιρικό πυθμένα των 100 ml.

5.2. Φιάλες ογκομετρικές.

5.3. Σιφώνια βαθμολογημένα των 10 και 5 ml.

5.4. Σιφώνια ογκομετρικά των 20, 15, 10 και 5 ml.

5.5. Χοάνες διαχωρισμού των 100, 50 και 25 ml.

5.6. Πτυχωτοί ηθμοί διάμετρου 9 cm.

5.7. Περιστροφικός συμπυκνωτής.

5.8. Ψυκτήρας επαναφοράς με σμύρισμα.

5.9. Φασματοφωτόμετρο.

5.10. Κυψελίδες οπτικής διαδρομής 1 cm.

5.11. Θερμαινόμενος αναδευτήρας.

5.12. Στήλη υάλινη για χρωματογραφία, 160 mm ύψους και 8 mm εσωτερικής διαμέτρου, της οποίας το κατώτερο μέρος είναι εφοδιασμένο με μια στένωση γεμισμένη με βύσμα από έριο υάλου και το ανώτερο άκρο είναι κατασκευασμένο έτσι ώστε να υπάρχει δυνατότητα έκλουσης υπό πίεση.

6. ΤΡΟΠΟΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

6.1. ***Ανίχνευση***

6.1.1. *Υγρά δείγματα*

6.1.1.1. Αφού φέρουμε στο 7,0 το pH ενός μέρους δείγματος προς ανάλυση, αποθέτουμε από αυτό 5 και 10 μl σε καθένα από τα σημεία της γραμμής εκκίνησης μιας πλάκας καλυμμένης από λεπτή στοιβάδα από gel silice, επεξεργασμένης προηγουμένως όπως υποδεικνύεται στο 4.23.

6.1.1.2. Σε δύο άλλα σημεία της γραμμής εκκίνησης αποθέτουμε 10 και 30 μl του διαλύματος-μάρτυρα (4.15.2), κατόπιν αναπτύσσουμε την πλάκα στον ένα από τους δύο διαλύτες (4.17).

6.1.1.3. Όταν το μέτωπο του διαλύτη φθάσει τα 15 cm, η πλάκα ξηραίνεται στους 110 °C επί 15 λεπτά. Κάτω από φως UV (366 nm), οι κηλίδες υδροξυ-8-κινολεΐνης χαρακτηρίζονται από έναν κίτρινο φθορισμό.

6.1.1.4. Η πλάκα ψεκάζεται κατόπιν με ένα υδατικό διάλυμα ανθρακικού νατρίου 1 % (4.19) και, έπειτα από ξήρανση, με ένα διάλυμα 1 % χλωριμίδιου διχλωροκινόνης (4.18). Η υδροξυ-8-κινολεΐνη εμφανίζεται με μορφή κυανών κηλίδων.

6.1.2. *Δείγματα στερεά και κρέμες*

6.1.2.1. Φέρουμε σε αιώρηση 1 g δείγματος σε 5 ml του ρυθμιστικού διαλύματος pH 7 (4.22). Μεταγγίζουμε με 10 ml χλωροφόρμιου σε διαχωριστική χοάνη και ανακινούμε. Αφού συλλέξουμε τη χλωροφορμική στοιβάδα, εκχυλίζουμε δύο φορές ακόμη το υδατικό αιώρημα με 10 ml χλωροφόρμιου (4.3). Συλλέγουμε και διηθούμε τα χλωροφορμικά διαλύματα σε φιάλη με σφαιρικό πυθμένα των 100 ml (5.1). Συμπυκνούμε μέχρι ξηρότητας σχεδόν πλήρους στον περιστροφικό συμπυκνωτή. Αναδιαλύουμε το υπόλειμμα σε 2 ml χλωροφόρμιου και αποθέτουμε 10 και 30 μl του διαλύματος που πάρθηκε σε πλάκα gel silice (4.23) ενεργώντας όπως υποδεικνύεται στο 6.1.1.1.

6.1.2.2. Αφού αποθέσουμε 10 και 30 μl του διαλύματος-μάρτυρα (4.15.2), ενεργούμε όπως υποδεικνύεται στα 6.1.1.2, 6.1.1.3 και 6.1.1.4.

6.2. ***Προσδιορισμός***

6.2.1. *Δείγματα υγρά*

6.2.1.1. Σε εσμυρισμένη φιάλη με σφαιρικό πυθμένα των 100 ml, ζυγίζονται 5 g του δείγματος. Προστίθεται 1 ml θειικού οξέος 1 N (4.8) και συμπυκνούται το μείγμα μέχρι ξηρότητας σχεδόν πλήρους υπό μειωμένη πίεση στους 50 °C.

6.2.1.2. Διαλύουμε αυτό το υπόλειμμα σε 20 ml ζεστού νερού. Μεταφέρουμε σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml και ξεπλένουμε τρεις φορές με 20 ml νερού. Συμπληρούμε στα 100 ml με νερό και αναμειγνύουμε.

6.2.1.3. Μεταφέρουμε με σιφώνι 5 ml από αυτό το διάλυμα σε διαχωριστική χοάνη των 50 ml (5.5). Έπειτα από προσθήκη 10 ml υγρού Fehling (4.16) εκχυλίζουμε το σύμπλοκο χαλκού που σχηματίστηκε με τρεις φορές 8 ml χλωροφόρμιου (4.3).

6.2.1.4. Συλλέγουμε τις χλωροφορμικές διηθημένες φάσεις σε ογκομετρική φιάλη των 25 ml (5.2). Συμπληρούμε μέχρι της χαραγής με χλωροφόρμιο (4.3) και ανακινούμε. Μετράμε την οπτική πυκνότητα του κίτρινου διαλύματος στα 410 nm σε σχέση με το χλωροφόρμιο.

6.2.2. *Δείγματα στερεά και κρέμες*

6.2.2.1. Σε φιάλη με σφαιρικό πυθμένα των 100 ml (5.1), ζυγίζονται 0,500 g δείγματος. Προστίθενται 30 ml βενζολίου (4.2) και 20 ml υδροχλωρικού οξέος 1 N (4.7). Ζέονται με ψυκτήρα επί 30 λεπτά υπό ανακίνηση.

6.2.2.2. Μεταφέρουμε το περιεχόμενο της φιάλης σε διαχωριστική χοάνη (5.5) των 100 ml και ξεπλένουμε με 5 ml υδροχλωρικού οξέος 1 N (4.7). Αποσύρουμε την υδάτινη φάση σε φιάλη με σφαιρικό πυθμένα (5.1). Πλύνεται η βενζολική φάση με 5 ml υδροχλωρικού οξέος 1 N (4.7) και συλλέγονται τα ύδατα έκπλυσης μέσα στη φιάλη. Εξακολουθούμε όπως υποδεικνύεται στο 6.2.2.4.

6.2.2.3. Περίπτωση γαλακτωμάτων που παρεμποδίζουν στη συνέχεια της ανάλυσης:

Αναμειγνύουμε 0,500 g δείγματος με 2 g celite 545 (4.14), έτσι που να ληφθεί μια ρευστή σκόνη. Τοποθετούμε το μείγμα σε μικρές δόσεις μέσα στην υάλινη στήλη για χρωματογραφία (5.12). Έπειτα από κάθε προσθήκη συσσωρεύουμε το περιεχόμενο της στήλης. Όταν το σύνολο του μείγματος δείγμα – celite έχει εισαχθεί μέσα στη στήλη, εκλούομε με υδροχλωρικό οξύ 0,1 N (4.13) έτσι που να ληφθούν 10 ml εκλούσματος σε 10 λεπτά περίπου. Αν χρειάζεται μπορούμε να προβούμε σε αυτή την έκλουση εφαρμόζοντας ελαφρά πίεση με άζωτο. Κατά τη διάρκεια της έκλουσης καλό είναι να βεβαιωνόμαστε ότι υπάρχει πάντα υδροχλωρικό οξύ υπεράνω του μείγματος δείγμα – celite. Τα 10 πρώτα ml εκλούσματος υφίστανται κατόπιν επεξεργασία, όπως υποδεικνύεται στο 6.2.2.4.

6.2.2.4. Οι υδάτινες φάσεις (6.2.2.2) ή τα εκλούσματα (6.2.2.3) συλλέγονται και συμπυκνούνται μέχρι ξηρότητας σχεδόν πλήρους υπό μειωμένη πίεση στον περιστροφικό συμπυκνωτή.

6.2.2.5. Διαλύουμε το υπόλειμμα σε 6 ml του διαλύματος υδροξείδιου του νατρίου 1 N (4.9). Προστίθενται 20 ml υγρού Fehling (4.16) και μεταγγίζουμε σε διαχωριστική χοάνη των 50 ml (5.5). Πλύνεται η φιάλη με 8 ml χλωροφόρμιου (4.3) και μεταγγίζουμε μέσα στη διαχωριστική χοάνη. Έπειτα από ανακίνηση, η χλωροφορμική φάση διηθείται και συλλέγεται σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml (5.2).

6.2.2.6. Η υδάτινη φάση εκχυλίζεται και πάλι με τρεις φορές 8 ml χλωροφόρμιο (4.3). Οι χλωροφορμικές φάσεις διηθούνται και συλλέγονται στην ογκομετρική φιάλη των 50 ml. Συμπληρούμε μέχρι τη χαραγή με χλωροφόρμιο και ανακινούμε. Μετράται η οπτική πυκνότητα του κίτρινου διαλύματος στα 410 nm σε σχέση με χλωροφόρμιο.

7. ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

Μέσα σε φιάλες με σφαιρικό πυθμένα των 100 ml (5.1), που περιέχουν καθεμία 3 ml από ένα υδατικό διάλυμα αιθανόλης 30 % (4.20), εισάγονται με σιφώνι 5, 10, 15 και 20 ml από το διάλυμα-μάρτυρα (4.15.1) και ενεργούμε όπως υποδεικνύεται στο 6.2.1.

8. ΕΚΦΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

8.1. ***Δείγματα υγρά***

$$\text{Υδροξυ-8-κινολεΐνη \% (m/m)} = \frac{a}{m} \times 100$$

όπου:

a: ο αριθμός των mg υδροξυ-8-κινολεΐνης υπολογισμένων από την καμπύλη αναφοράς (7),

m (mg): η μάζα του δείγματος (6.2.1.1).

8.2. ***Δείγματα στερεά και κρέμες***

$$\text{Υδροξυ-8-κινολεΐνη \% (m/m)} = \frac{2\,a}{m} \times 100$$

όπου:

a: ο αριθμός των mg υδροξυ-8-κινολεΐνης υπολογισμένων από την καμπύλη αναφοράς (7),

m (mg): η μάζα του δείγματος (6.2.2.1).

9. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (1)

Για μια περιεκτικότητα σε υδροξυ-8-κινολεΐνη της τάξης του 0,3 %, η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών πραγματοποιημένων πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να ξεπερνά το 0,02 %.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος περιγράφει τον προσδιορισμό της ελεύθερης αμμωνίας στο σύνολο των καλλυντικών.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε αμμωνία προσδιορισμένη σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή εκφράζεται σε επί τοις εκατό ποσοστό μάζας NH_3.

3. ΑΡΧΗ

Ένα διάλυμα χλωριούχου βαρίου προστίθεται στο καλλυντικό σε περιβάλλον μεθανόλης - νερού. Το ίζημα που ενδεχόμενα σχηματίζεται διηθείται ή φυγοκεντρείται. Με αυτό τον τρόπο ενέργειας αποφεύγεται, κατά τη διάρκεια της απόσταξης με υδρατμό, να συμπαρασυρθούν ορισμένα άλατα αμμωνίου όπως ανθρακικά, όξινα ανθρακικά, άλατα λιπαρών οξέων κλπ., με εξαίρεση το οξεικό αμμώνιο.

Η αμμωνία παρασύρεται με ατμό από το διήθημα ή το υγρό που επιπλέει και προσδιορίζεται με επανογκομέτρηση μέχρις αλλαγής δείκτου ή με άμεση ογκομετρική αγωγιμομετρία.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. Μεθανόλη.

4.2. Διάλυμα χλωριούχου βαρίου με δύο μόρια νερού 25 % (m/v).

4.3. Διάλυμα ορθο-βορικού οξέος 4 % (m/v).

4.4. Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειικού οξέος 0,5 N.

4.5. Υγρό αντιαφριστικό.

4.6. Τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξείδιου του νατρίου 0,5 N.

4.7. Δείκτης: Μείγνυνται 5 ml ενός διαλύματος ερυθρού μεθυλίου, 0,1 % σε αιθανόλη, και 2 ml ενός διαλύματος κυανού του μεθυλενίου, 0,1 % σε νερό.

---

(1) Κατά το πρότυπο ISO 5725.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

5.2. Φυγόκεντροι με κλειστούς σωλήνες.

5.3. Συσκευή απόσταξης με ατμό.

5.4. Ποτενσιογράφος.

5.5. Ηλεκτρόδιο υάλου και ηλεκτρόδιο αναφοράς καλομέλανα.

6. ΤΡΟΠΟΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

6.1. Σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml, ζυγίζουμε με ακρίβεια 1 mg μια μάζα δείγματος (m) που αντιστοιχεί το πολύ σε 150 mg NH_3.

6.2. Προστίθενται:

10 ml νερό,

10 ml μεθανόλη (4.1),

10 ml διάλυμα χλωριούχου βαρίου (4.2).

Συμπληρώνουμε μέχρι τη χαραγή με μεθανόλη (4.1).

6.3. Ομοιογενοποιούμε και αφήνουμε μία νύχτα στο ψυγείο (5 °C).

6.4. Το διάλυμα ακόμη κρύο διηθείται ή φυγοκεντρείται σε κλειστούς σωλήνες επί 10 λεπτά, έτσι που να ληφθεί ένα διαυγές υγρό επίπλευσης.

6.5. Εισάγονται με σιφώνι 40 ml του διαυγούς διαλύματος στη συσκευή απόσταξης (5.3) και κατόπιν, ενδεχόμενα, 0,5 ml αντιαφριστικού (4.5).

6.6. Αποστάζουμε και συλλέγουμε 200 ml απόσταγμα σε ποτήρι των 250 ml που περιέχει 10 ml θειικό οξύ 0,5 N (4.4) και 0,1 ml δείκτη (4.7).

6.7. Επανογκομετρείται το θειικό οξύ σε περίσσεια με το διάλυμα του υδροξείδιου του νατρίου (4.6).

6.8. *Σημείωση:*

Σε περίπτωση προσδιορισμού ποτενσιομετρικού συλλέγονται 200 ml αποστάγματος σε ποτήρι των 250 ml που περιέχει 25 ml διάλυμα ορθοβορικού οξέος (4.3) και ογκομετρείται με το θειικό οξύ 0,5 N (4.4).

7. ΕΚΦΡΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

7.1. ***Προσδιορισμός με επανογκομέτρηση με δείκτη***

Έστω:

V_1 (ml): ο όγκος του διαλύματος του υδροξείδιου του νατρίου 0,5 N (4.6) που χρησιμοποιήθηκε,

T_1: ο τίτλος του διαλύματος υδροξείδιου του νατρίου 0,5 N (4.6),

T_2: ο τίτλος του διαλύματος του θειικού οξέος 0,5 N (4.4),

m (mg): η μάζα του δείγματος (6.1).

$$NH_3\ \%\ (m/m) = \frac{(10\,T_2 - V_1\,T_1) \times 17 \times 100}{0{,}4\,m} = \frac{(10\,T_2 - V_1\,T_1) \times 4250}{m}$$

7.2. ***Άμεσος ποτενσιομετρικός προσδιορισμός***

Έστω:

V_2 (ml): ο όγκος του διαλύματος του θειικού οξέος 0,5 N (4.4) που χρησιμοποιήθηκε,

T_2: ο τίτλος του διαλύματος του θειικού οξέος 0,5 N (4.4),

m (mg): η μάζα του δείγματος (6.1).

$$NH_3\ \%\ (m/m) = \frac{V_2\,T_2 \times 17 \times 100}{0{,}4\,m} = \frac{V_2 T_2 \times 4250}{m}$$

8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ [1]

Για μια περιεκτικότητα σε NH_3 της τάξης του 6 %, η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών πραγματοποιημένων πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,6 %.

ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΝΙΤΡΟΜΕΘΑΝΙΟΥ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή είναι εφαρμόσιμη για την ανίχνευση και τον προσδιορισμό του νιτρομεθάνιου στα καλλυντικά τα συσκευασμένα με μορφή aérosol, για μια συγκέντρωση κατώτερη ή ίση με 0,3 %.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε νιτρομεθάνιο προσδιορισμένη με τη μέθοδο αυτή εκφράζεται σε επί τοις εκατό ποσοστό μάζας νιτρομεθάνιου στο σύνολο του περιεχόμενου του aérosol.

3. ΑΡΧΗ

Το νιτρομεθάνιο ανιχνεύεται με χρωστική αντίδραση. Ο προσδιορισμός του πραγματοποιείται με χρωματογραφία σε αέρια φάση έπειτα από προσθήκη εσωτερικού προτύπου.

4. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ

4.1. ***Αντιδραστήρια***

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1.1. Διάλυμα υδροξείδου του νατρίου 0,5 N.

4.1.2. *Αντιδραστήριο Folin:*

Διαλύονται στο νερό 0,1 g μετά νατρίου άλατος του 1,2-ναφθοκινονο-σουλφονικού-4-οξέος και φέρονται στα 100 ml.

4.2. ***Τρόπος ενέργειας***

Προσθέτουμε 10 ml 4.1.1 και 1 ml 4.1.2 σε 1 ml δείγματος. Μια ιώδης χρώση υποδεικνύει την παρουσία νιτρομεθάνιου.

5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

5.1. ***Αντιδραστήρια***

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

([1]) Κατά το πρότυπο ISO 5725.

5.1.1. Χλωροφόρμιο (εσωτερικό πρότυπο αριθ. 1).

5.1.2. 2,4-διμεθυλοεπτάνιο (εσωτερικό πρότυπο αριθ. 2).

5.1.3. Αιθανόλη 95 %.

5.1.4. Νιτρομεθάνιο.

5.1.5. *Διάλυμα αναφοράς σε χλωροφόρμιο*

Σε ογκομετρική φιάλη των 25 ml προεζυγισμένη εισάγουμε 650 mg περίπου χλωροφόρμιο (5.1.1). Ζυγίζουμε εκ νέου με προσοχή τη φιάλη και το περιεχόμενό της. Συμπληρούμε στα 25 ml με αιθανόλη 95 % (5.1.3). Ζυγίζουμε και υπολογίζουμε το επί τοις εκατό ποσοστό μάζας χλωροφόρμιου σε αυτό το διάλυμα.

5.1.6. *Διάλυμα αναφοράς σε διμεθυλοεπτάνιο*

Ενεργούμε όπως για το διάλυμα αναφοράς σε χλωροφόρμιο, αλλά εισάγουμε 270 mg 2,4-διμεθυλοεπτάνιο (5.1.2) σε φιάλη ογκομετρική των 25 ml.

5.2. ***Εξοπλισμός***

5.2.1. Χρωματογράφος αέριας φάσης με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας.

5.2.2. Διάταξη για δειγματοληψία σε aérosol (φιάλη μεταφοράς, μικροσύριγγα, προσαρμοστής κλπ.), όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο II του παραρτήματος της οδηγίας 80/1335/ΕΟΚ της Επιτροπής της 22ας Δεκεμβρίου 1980 ([1]).

5.2.3. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

5.3. ***Τρόπος ενέργειας***

5.3.1. *Προετοιμασία του δείγματος*

Σε φιάλη μεταφοράς των 100 ml προεζυγισμένη και καθαρισμένη με αέρα (κατά τον τρόπο ενέργειας που περιγράφεται στην παράγραφο 5.4 του κεφαλαίου II του παραρτήματος της οδηγίας 80/1335/ΕΟΚ) ή μέσα στην οποία έχουμε κάνει κενό, εισάγουμε 5 ml περίπου από το ένα ή το άλλο εσωτερικό πρότυπο (5.1.5 ή 5.1.6). Χρησιμοποιούμε σύριγγα υάλινη των 10 ή 20 ml χωρίς βελόνα, προσαρμοσμένη στο σκεύος μεταφοράς κατά την τεχνική που περιγράφεται στην παράγραφο 5, κεφάλαιο II της οδηγίας που αναφέραμε.

Με την ίδια τεχνική, εισάγουμε στη φιάλη 50 g περίπου από το περιεχόμενο του δείγματος aérosol. Ζυγίζουμε εκ νέου προκειμένου να προσδιορίσουμε την ποσότητα δείγματος που εισαγάγαμε. Αναμειγνύουμε προσεκτικά. Ενίουμε 10 μl περίπου χρησιμοποιώντας τη μικροσύριγγα (5.2.2). Προβαίνουμε σε 5 ενέσεις.

5.3.2. *Προετοιμασία της αναφοράς*

Σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml, ζυγίζουμε με ακρίβεια 500 mg περίπου νιτρομεθάνιο (5.1.4) με 500 mg χλωροφόρμιο (5.1.1) ή 210 mg 2,4-διμεθυεπτάνιο (5.1.2). Φέρουμε μέχρι τη χαραγή με αιθανόλη 95 % (5.1.3). Αναμειγνύουμε προσεκτικά. Εισάγουμε 5 ml από αυτό το διάλυμα σε ογκομετρική φιάλη των 20 ml. Φέρουμε μέχρι τη χαραγή με αιθανόλη 95 % (5.1.3). Ενίουμε 10 μl περίπου χρησιμοποιώντας τη μικροσύριγγα (5.2.2). Προβαίνουμε σε 5 ενέσεις.

5.3.3. *Συνθήκες αέριας χρωματογραφίας*

5.3.3.1. Στήλη

Πρόκειται για στήλη από δύο μέρη που το πρώτο περιέχει δι-δεκυλοφθαλικό πάνω σε Gas Chrom Q σαν στατική φάση, το δεύτερο Ucon 50 HB 280X πάνω σε Chrom Q σαν

([1]) ΕΕ αριθ. L 383 της 31. 12. 1980, σ. 27.

στατική φάση. Η διπλή στήλη που παρασκευάστηκε κατά τα παραπάνω πρέπει να δίνει ένα διαχωρισμό (R) ίσο ή μεγαλύτερο από 1,5, λαμβανομένου υπόψη ότι:

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

όπου:

r_1 και r_2: χρόνοι κατακράτησης σε min,

W_1 και W_2: ευρος κορυφών στο μέσο του ύψους σε mm,

d': ταχύτητα εκτύλιξης σε mm/min.

Σαν παράδειγμα, τα παρακάτω δύο τμήματα δίνουν τον επιζητούμενο διαχωρισμό:

Μέρος Α:

υλικό: ανοξείδωτος χάλυβας,
μήκος: 1,5 m,
διάμετρος: 3 mm,
φόρτιση: 20 % δι-δεκυλο-φθαλικό πάνω σε Chrom Q, 100-120 mesh.

Μέρος Β:

υλικό: ανοξείδωτος χάλυβας,
μήκος: 1,5 m,
διάμετρος: 3 mm,
φόρτιση: 20 % Ucon 50 HB 280X πάνω σε Gas Chrom Q, 100-120 mesh.

5.3.3.2. Ανιχνευτής — Ιονισμός φλόγας

Το ηλεκτρόμετρο του ανιχνευτή πρέπει να στηρίζεται σε μια ευαισθησία από 8×10^{-10} A.

5.3.3.3. Θερμοκρασίες

Διάταξη εισαγωγής: 150 °C.
Ανιχνευτής: 150 °C.
Στήλη: μεταξύ 50 °C και 80 °C ανάλογα με τον τύπο της στήλης και της συσκευής.

5.3.3.4. Αέρια

Φέρον αέριο: άζωτο.
Πίεση: 2,1 bar.
Παροχή: 40 ml/min.
Ανιχνευτής: αέριο που συνιστάται από τον κατασκευαστή.

6. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

6.1. *Συντελεστής απάντησης νιτρομεθάνιου, υπολογισμένος σε αναφορά προς το εσωτερικό πρότυπο που χρησιμοποιήθηκε*

Αν n παριστά το νιτρομεθάνιο:

k_n: το συντελεστή του απάντησης,
m'_n: τη μάζα του σε g μέσα στο μείγμα,
S'_n: την επιφάνεια της κορυφής του·

αν c παριστά το εσωτερικό πρότυπο (χλωροφόρμιο ή 2,4-διμεθυλοεπτάνιο):

m'_c: τη μάζα του σε g μέσα στο μείγμα,
S'_c: την επιφάνεια της κορυφής του,

ο τύπος θα είναι:

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

(Το k_n εξαρτάται από τη συσκευή.)

6.2. *Συγκέντρωση του νιτρομεθάνιου στο δείγμα*

Αν n παριστά το νιτρομεθάνιο:

k_n: ο συντελεστής του απάντησης,
S_n: η επιφάνεια της κορυφής του·

αν c παριστά το εσωτερικό πρότυπο (χλωροφόρμιο ή 2,4-διμεθυλοεπτάνιο):

m_c: η μάζα του σε g στο μείγμα,
S_c: η επιφάνεια της κορυφής του,
M: η μάζα του σε g δείγματος aérosol που έχει μεταφερθεί,

το εκατοστιαίο ποσοστό m/m νιτρομεθάνιου μέσα στο δείγμα θα είναι ίσο με:

$$\frac{m_c}{M} \cdot \frac{k_n \cdot S_n}{S_c} \cdot 100$$

7. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ ([1])

Για μια περιεκτικότητα σε νιτρομεθάνιο της τάξης του 0,3 % (m/m), η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών πραγματοποιημένων πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να ξεπερνά το 0,03 %.

ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΓΛΥΚΟΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΣΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΓΙΑ ΤΟ ΚΑΤΣΑΡΩΜΑ Ή ΤΟ ΙΣΙΩΜΑ ΤΩΝ ΜΑΛΛΙΩΝ ΚΑΙ ΣΤΑ ΑΠΟΤΡΙΧΩΤΙΚΑ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή περιγράφει την ανίχνευση και τον προσδιορισμό του θειογλυκολικού οξέος στα προϊόντα για το κατσάρωμα ή το ίσιωμα των μαλλιών και τα αποτριχωτικά, παρουσία, ενδεχόμενα, άλλων αναγωγικών.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε θειογλυκολικό οξύ, προσδιορισμένη σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, εκφράζεται σε εκατοστιαίο ποσοστό μάζας του θειογλυκολικού οξέος.

3. ΑΡΧΗ

Το θειογλυκολικό οξύ ανιχνεύεται είτε με χρωστική αντίδραση είτε με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας. Ο προσδιορισμός του πραγματοποιείται είτε με ιωδιομετρία είτε με χρωματογραφία σε αέρια φάση.

4. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ

4.1. ***Ανίχνευση με χημική οδό***

4.1.1. *Αντιδραστήρια*

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1.1.1. Χάρτης ποτισμένος με οξεικό μόλυβδο.

4.1.1.2. Διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 1:1.

4.1.2. *Τρόπος ενέργειας*

4.1.2.1. Ανίχνευση του θειογλυκολικού οξέος με χρωστική αντίδραση με τον οξεικό μόλυβδο

Αποθέτουμε μία σταγόνα δείγματος προς ανάλυση πάνω σε χάρτη οξεικού μολύβδου (4.1.1.1). Αν λάβουμε μια χρώση έντονη κίτρινη έχουμε πιθανή παρουσία θειογλυκολικού οξέος.

Ευαισθησία: 0,5 %.

4.1.2.2. Χαρακτηρισμός θειούχων με σχηματισμό H_2S έπειτα από οξίνιση

Σε δοκιμαστικό σωλήνα, εισάγονται μερικά mg του προς μελέτη δείγματος. Προστίθενται 2 ml αποσταγμένου νερού και 1 ml HCl 1:1 (4.1.1.2). Παρατηρείται έκλυση H_2S

([1]) Κατά το πρότυπο ISO 5725.

αναγνωριζόμενη από την οσμή και από το σχηματισμό μαύρου ιζήματος PbS πάνω σε χαρτί ποτισμένο με οξεικό μόλυβδο (4.1.1.1).

Ευαισθησία: 50 ppm.

4.1.2.3. Χαρακτηρισμός θειωδών με σχηματισμό SO_2 έπειτα από οξίνιση

Ενεργούμε όπως στο 4.1.2.2. Φέρουμε σε βρασμό. Το SO_2 αναγνωρίζεται από την οσμή και τις αναγωγικές του ιδιότητες έναντι MnO_4^- σαν παράδειγμα.

4.2. ***Ανίχνευση με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας***

4.2.1. *Αντιδραστήρια*

Όλα τα αντιδραστήρια, πλην αντίθετης μνείας, πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.2.1.1. Θειογλυκολικό οξύ ελεγμένο ιωδιομετρικά: καθαρότητα ≥ 98 % (ATG).

4.2.1.2. Διθειογλυκολικό οξύ: καθαρότητα ≥ 99 % (ADTG).

4.2.1.3. Θειογαλακτικό οξύ: καθαρότητα ≥95 % (ATL).

4.2.1.4. 3-μερκαπτοπροπιονικό οξύ: καθαρότητα ≥98 % (AMP).

4.2.1.5. 1-θειογλυκερίνη: καθαρότητα ≥ 98 % (TG).

4.2.1.6. Gel silice G-HR ή πλάκες έτοιμες για χρήση που αντιστοιχούν σε πάχος 0,25 mm ενεργοποιημένες στους 110 °C επί 30 λεπτά.

4.2.1.7. Οξείδιο αργιλίου F 254, τύπος E Merck (ή ισοδύναμο), ή πλάκες έτοιμες για χρήση πάχους 0,25 mm.

4.2.1.8. Υδροχλωρικό οξύ πυκνό ($d_4^{20} = 1,19$).

4.2.1.9. Οξεικό αιθύλιο.

4.2.1.10. Χλωροφόρμιο.

4.2.1.11. Διισοπροπυλαιθέρας.

4.2.1.12. Τετραχλωράνθρακας.

4.2.1.13. Οξεικό οξύ glacial.

4.2.1.14. Υδατικό διάλυμα ιωδιούχου καλίου 1 % (m/v).

4.2.1.15. Υδατικό διάλυμα χλωριούχου ψευδάργυρου 0,1 % (m/v).

4.2.1.16. Διαλύτες ανάπτυξης

4.2.1.16.1. Οξεικό αιθύλιο – χλωροφόρμιο – διισοπροπυλαιθέρας – οξεικό οξύ glacial (20:20:10:10) (κατ' όγκον).

4.2.1.16.2. Χλωροφόρμιο – οξεικό οξύ glacial (90:20) (κατ' όγκον).

4.2.1.17. Διαλύματα εμφάνισης

4.2.1.17.1. Αναμειγνύουμε αμέσως πριν τη χρήση ίσους όγκους από το διάλυμα 4.2.1.14 και το διάλυμα 4.2.1.15.

4.2.1.17.2. Διάλυμα βρωμίου 5 % (m/v):
Διαλύονται 5 g βρωμίου σε 100 ml CCl_4 (4.2.1.12).

4.2.1.17.3. Διάλυμα φλουορεσκεΐνης 0,1 % (m/v):
Διαλύονται 100 mg φλουορεσκεΐνης σε 100 ml αιθανόλης 95 %.

4.2.1.17.4. Υδατικό διάλυμα μολυβδαινικού αμμωνίου 10 % (m/v).

4.2.1.18. Διαλύματα αναφοράς

4.2.1.18.1. Υδατικό διάλυμα θειογλυκολικού οξέος 0,4 % (m/v).

4.2.1.18.2. Υδατικό διάλυμα διθειογλυκολικού οξέος 0,4 % (m/v).

4.2.1.18.3. Υδατικό διάλυμα θειογαλακτικού οξέος 0,4 % (m/v).

4.2.1.18.4. Υδατικό διάλυμα 3-μερκαπτοπροπιονικού οξέος 0,4 % (m/v).

4.2.1.18.5. Υδατικό διάλυμα 1-θειογλυκερίνης 0,4 % (m/v).

4.2.2. *Εξοπλισμός*

Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου για χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας.

4.2.3. *Τρόπος ενέργειας*

4.2.3.1. Επεξεργασία των δειγμάτων

Οξινίζουμε με μερικές σταγόνες υδροχλωρικού οξέος (4.2.1.8) μέχρι pH 1 και διηθούμε αν χρειάζεται. Σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να οδηγούμεθα σε αραίωση του δείγματος. Σε αυτές τις περιπτώσεις οξινίζουμε με υδροχλωρικό οξύ πριν πραγματοποιήσουμε την αραίωση.

4.2.3.2. Ανάπτυξη

Αποθέτουμε πάνω στην πλάκα 1 μl από το διάλυμα δείγματος 4.2.3.1 και 1 μl από καθένα από τα πέντε διαλύματα αναφοράς (4.2.1.18). Ξηραίνουμε προσεκτικά με ασθενές ρεύμα αζώτου και αναπτύσσουμε με τους διαλύτες ανάπτυξης 4.2.1.16.1 ή 4.2.1.16.2. Ξηραίνουμε το συντομότερο δυνατό κάτω από άζωτο, έτσι που να αποφευχθεί οξείδωση των θειολών.

4.2.3.3. Εμφάνιση

Ψεκάζουμε πάνω στην πλάκα το αντιδραστήριο 4.2.1.17.1 ή 4.2.1.17.3 ή 4.2.1.17.4. Όταν η πλάκα έχει ψεκαστεί με το αντιδραστήριο 4.2.1.17.3, τοποθετείται σε κορεσμένο με βρώμιο θάλαμο (4.2.1.17.2) μέχρις ότου οι κηλίδες καταστούν ορατές. Όταν η πλάκα έχει ψεκαστεί με το αντιδραστήριο 4.2.1.17.4, η εμφάνιση δεν θα είναι καλή παρά μόνο αν ο χρόνος ξήρανσης της στοιβάδας δεν έχει υπερβεί $^1/_2$ της ώρας.

4.2.3.4. Ανάγνωση

Συγκρίνουμε τις τιμές των Rf και τα χρώματα των διαλυμάτων αναφοράς με εκείνα του διαλύματος δείγματος. Τα μέσα Rf επί στοιβάδας silice δίδονται παρακάτω ενδεικτικά και δεν έχουν παρά μια συγκριτική αξία. Στην πράξη εξαρτώνται:

— από την κατάσταση ενεργοποίησης της στοιβάδας τη στιγμή της χρωματογραφίας,

— από τη θερμοκρασία του θαλάμου χρωματογραφίας.

Πίνακας Rf για στοιβάδα silice

	Διαλύτες ανάπτυξης	
	4.2.1.16.1	4.2.1.16.2
Θειογλυκολικό οξύ	0,25	0,80
Θειογαλακτικό οξύ	0,40	0,95
Διθειογλυκολικό οξύ	0,00	0,35
3-μερκαπτοπροπιονικό οξύ	0,45	0,95
1-θειογλυκερίνη	0,45	0,35

5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ (*)

Αρχίζουμε πάντα με μια ιωδιομετρία.

5.1. ***Ιωδιομετρία***

5.1.1. *Αρχή*

Ο προσδιορισμός πραγματοποιείται με οξείδωση της ομάδας SH με το I_2 σε όξινο περιβάλλον σύμφωνα με την αντίδραση:

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

5.1.2. *Αντιδραστήρια*

Τιτλοδοτημένο διάλυμα ιωδίου 0,1 N.

(*) *Σημείωση:* Ο προσδιορισμός του θειογλυκολικού οξέος πρέπει να γίνει σε προϊόντα που δεν έχουν ακόμη χρησιμοποιηθεί και είναι πρόσφατα αποσφραγισμένα, έτσι ώστε να αποφευχθεί κάθε οξείδωση.

5.1.3. *Εξοπλισμός*

Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

5.1.4. *Τρόπος ενέργειας*

Σε κωνική κλειόμενη φιάλη των 150 ml που περιέχει 50 ml απεσταγμένου νερού, ζυγίζονται με ακρίβεια 0,500 έως 1 g δείγματος.

Προστίθενται 5 ml HCl 1:1 (4.1.1.2) (pH του διαλύματος πλησίον στο 0) και ογκομετρούμε με το ιώδιο 0,1 N (5.1.2) μέχρις εμφανίσεως κίτρινης χροιάς. Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε δείκτη (άμυλο, χλωροφόρμιο).

5.1.5. *Υπολογισμός*

Η περιεκτικότητα σε θειογλυκολικό οξύ υπολογίζεται σύμφωνα με τον τύπο:

$$\% \ (m/m) = \frac{92 \cdot n \cdot 100}{1000 \cdot 10 \cdot m} = \frac{0{,}92\,n}{m}$$

όπου:

m: η μάζα σε g του υποδείγματος,

n: ο όγκος του ιωδίου 0,1 N που καταναλώθηκε.

5.1.6. *Παρατήρηση*

Αν το αποτέλεσμα, υπολογισμένο σε θειογλυκολικό οξύ είναι κατώτερο από 0,1 % στις μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις, δεν χρειάζεται να προχωρήσουμε σε άλλους υπολογισμούς. Αν το αποτέλεσμα είναι ίσο ή ανώτερο από τις μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις και αν η ανίχνευση έδειξε την παρουσία πολλών αναγωγικών, είναι πλέον απαραίτητο να προχωρήσουμε σε προσδιορισμό με χρωματογραφία σε αέρια φάση.

5.2. ***Χρωματογραφία σε αέρια φάση***

5.2.1. *Αρχή*

Το θειογλυκολικό οξύ διαχωρίζεται από το έκδοχο με καταβύθιση με μορφή μερκαπτίδιου του καδμίου.

Έπειτα από μεθυλίωση με διαζωμεθάνιο παρασκευασμένο είτε αμέσως πριν τη χρήση είτε από προηγουμένως σε αιθερικό διάλυμα, το μεθυλιωμένο παράγωγο του θειογλυκολικού οξέος προσδιορίζεται με χρωματογραφία αέρια/υγρή με καπρυλικό μεθύλιο σαν εσωτερικό πρότυπο.

5.2.2. *Αντιδραστήρια*

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

5.2.2.1. Θειογλυκολικό οξύ, καθαρό (γνωστού τίτλου).

5.2.2.2. Υδροχλωρικό οξύ πυκνό $d_4^{20} = 1{,}19$.

5.2.2.3. Μεθανόλη.

5.2.2.4. Υδατικό διάλυμα οξεικού καδμίου $2H_2O$, 10 % (m/v).

5.2.2.5. Διάλυμα καπρυλικού μεθυλίου 2 % (m/v) σε μεθανόλη.

5.2.2.6. Οξεικό ρυθμιστικό διάλυμα pH 5:

οξεικό νάτριο, $3H_2O$: 77 g,

οξεικό οξύ glacial: 27,5 ml,

απιονισμένο νερό q.s.q.: 1 l.

5.2.2.7. Πρόσφατο διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 3 N σε μεθανόλη.

5.2.2.8. N-μεθυλο-N-νιτρωδο-N′-νιτρογουανιδίνη.

5.2.2.9. Διάλυμα υδροξείδιου του νατρίου 5 N.

5.2.2.10. Τιτλοδοτημένο διάλυμα ιωδίου 0,1 N.

5.2.2.11. Διαιθυλοξείδιο.

5.2.2.12. Διάλυμα διαζωμεθάνιου παρασκευασμένο από N-μεθυλο-N-νιτρωδο-p. τολουολοσουλφοναμίδιο κατά Fieser (Reagents for organic synthesis, Ed. Wiley 1967)

Το διάλυμα που λαμβάνεται περιέχει περίπου 1,5 g διαζωμεθάνιο σε 100 ml διαιθυλοξείδιο (5.2.2.11). Επειδή το διαζωμεθάνιο είναι αέριο τοξικό και πολύ ασταθές, είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθούν όλα τα πειράματα κάτω από ισχυρό απαγωγό και επίσης να αποφευχθεί η χρησιμοποίηση σκευών με εσμυρισμένες συνδεσμολογίες.

5.2.3. *Εξοπλισμός*

5.2.3.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

5.2.3.2. Διάταξη για παρασκευή διαζωμεθάνιου αμέσως πριν τη χρήση (An. Chem. 45, 1973, 2302).

5.2.3.3. Διάταξη για από πριν παρασκευή διαζωμεθάνιου κατά Fieser.

5.2.4. *Προετοιμασία του δείγματος*

Σε σωλήνα φυγοκέντρησης των 50 ml ζυγίζουμε με ακρίβεια μάζα του δείγματος τέτοια που η υποτιθέμενη ποσότητα θειογλυκολικού οξέος να είναι της τάξης των 50 έως 70 mg. Οξινίζουμε με μερικές σταγόνες πυκνού HCl (5.2.2.2) μέχρι λήψεως pH γειτονικού στο 3.

Προσθέτουμε: 5 ml απιονισμένο νερό,

10 ml οξεικού ρυθμιστικού διαλύματος (5.2.2.6).

Εξακριβώνουμε με χάρτινο δείκτη ότι το pH είναι γειτονικό στο 5.

Κατόπιν προσθέτουμε 5 ml διαλύματος οξεικού καδμίου (5.2.2.4).

Περιμένουμε 10 λεπτά και φυγοκεντρούμε επί 15 τουλάχιστον λεπτά στα 4 000 g. Διαχωρίζουμε το υγρό που επιπλέει. Μπορεί να συμβεί το υγρό τούτο να περιέχει ένα αδιάλυτο λιπαρό (περίπτωση κρέμας), που δεν πρέπει να συγχυστεί με το μερκαπτίδιο του καδμίου που έχει συγκεντρωθεί με ενιαίο τρόπο στον πυθμένα του σωλήνα.

Εξακριβώνουμε την απουσία ιζήματος κατά τη διάρκεια της προσθήκης μέσα στο υγρό επίπλευσης μερικών σταγόνων διαλύματος οξεικού καδμίου (5.2.2.4). Στην περίπτωση όπου οι προηγούμενες διερευνήσεις δείξουν απουσία αναγωγικών παραγόντων άλλων από θειόλες, εξακριβώνουμε με ιωδιομετρία ότι η παρουσία θειολών στο υγρό επίπλευσης δεν υπερβαίνει το 6 έως 8 % της αρχικής ποσότητας.

Στο σωλήνα φυγοκέντρησης που περιέχει το ίζημα εισάγονται 10 ml μεθανόλης (5.2.2.3), κατανέμεται ομοιόμορφα το ίζημα με τη βοήθεια ράβδου, φυγοκεντρούμε εκ νέου επί 15 τουλάχιστον λεπτά στα 4 000 g. Μεταγγίζουμε το υγρό που επιπλέει και εξακριβώνουμε με ιωδιομετρία την απουσία θειολών.

Ένα δεύτερο πλύσιμο πραγματοποιείται με τις ίδιες συνθήκες.

Στο σωλήνα φυγοκέντρησης, πάντοτε, προστίθενται:

— 2 ml διαλύματος καπρυλικού μεθυλίου (5.2.2.5),

— 5 ml διαλύματος υδροχλωρικού οξέος σε μεθανόλη (5.2.2.7).

Διαλύουμε πλήρως το μερκαπτίδιο (δυνατόν να συμβεί να παραμείνει ένα μικρό ποσοστό αδιάλυτου που θα οφείλεται στο έκδοχο).

Λαμβάνεται το διάλυμα S.

Σε ένα μέρος του διαλύματος S εξακριβώνουμε ιωδιομετρικά την περιεκτικότητα σε θειόλες που πρέπει ναι είναι τουλάχιστον ίση με το 90 % εκείνης που λήφθηκε στο σημείο 5.1.

5.2.5. *Μεθυλίωση*

Η μεθυλίωση πραγματοποιείται είτε αμέσως πριν από τη χρήση, κατά τη μέθοδο που περιγράφεται στο σημείο 5.2.5.1, είτε με τη βοήθεια ενός διαλύματος διαζωμεθάνιου παρασκευασμένου από πριν κατά το σημείο 5.2.5.2.

5.2.5.1. Μεθυλίωση αμέσως πριν από τη χρήση

Μέσα στη διάταξη (5.2.3.2) που περιέχει 1 ml διαιθυλοξείδιου (5.2.2.11), εισάγουμε 50 μl από το διάλυμα S. Μεθυλιώνουμε κατά τη μέθοδο που αναφέρεται στο σημείο 5.2.3.2 με 300 mg N-μεθυλο-N-νιτρωδο-N'-νιτρογουανιδίνη (5.2.2.8).

Έπειτα από 15 λεπτά, εξακριβώνουμε ότι το διάλυμα περιέχει περίσσεια διαζωμεθάνιου (διάλυμα κίτρινο) και μεταγγίζουμε σε φιαλίδιο των 2 ml κλειόμενο ερμητικά. Το φιαλίδιο τοποθετείται σε ψυγείο επί μία νύκτα.

Πραγματοποιούμε ταυτόχρονα δύο μεθυλιώσεις.

5.2.5.2. Μεθυλίωση με το διάλυμα διαζωμεθάνιου παρασκευασμένο από πριν (5.2.2.12)

Σε κλειόμενη φιάλη των 5 ml εισάγεται 1 ml διαζωμεθάνιου (5.2.2.12), κατόπιν 50 μl διαλύματος S. Αφήνουμε σε ψυγείο επί μία νύκτα.

5.2.6. *Προετοιμασία του προτύπου*

Παρασκευάζουμε ένα πρότυπο διάλυμα θειογλυκολικού οξέος γνωστού τίτλου που περιέχει περίπου 60 mg θειογλυκολικού οξέος σε έναν όγκο 2 ml.

Λαμβάνουμε το διάλυμα Ε.

Προβαίνουμε στην καθίζηση, στους προσδιορισμούς και στη μεθυλίωση όπως υποδεικνύεται στα σημεία 5.2.4 και 5.2.5.

5.2.7. *Συνθήκες χρωματογραφίας σε αέρια φάση*

5.2.7.1. Στήλη: Υλικό: ανοξείδωτος χάλυβας.
Μήκος: 2 m.
Εσωτερική διάμετρος: 3 mm.

5.2.7.2. Πλήρωση: Φθαλικό διδεκύλιο 20 % πάνω σε Chrom WAN 80-100 mesh.

5.2.7.3. Ανιχνευτής:

Ιονισμός φλόγας.

Είναι καλύτερα το ηλεκτρόμετρο να βασίζεται σε μια ευαισθησία από 8×10^{-10}A.

5.2.7.4. Αέρια:

φέρον αέριο:	άζωτο:	πίεση 2,2 bar, παροχή 35 ml/min·
βοηθητικό αέριο:	υδρογόνο:	πίεση 1,8 bar, παροχή 15 ml/min·
ανιχνευτής:	αέριο που συνιστάται από τον παρασκευαστή.	

5.2.7.5. Θερμοκρασίες:

περιοχή εισαγωγής:	200 °C
ανιχνευτής:	200 °C
στήλη:	90 °C

5.2.7.6. Καταγραφέας:

εκτύλιξη: 5 mm/min

5.2.7.7. Ενιόμενη ποσότητα: 3 μl.

Γίνονται πέντε πειράματα σε κάθε μεθυλιωμένο δείγμα.

5.2.7.8. Οι συνθήκες χρωματογραφίας δίδονται ενδεικτικά και επιτρέπουν να ληφθεί ένας διαχωρισμός $R \geqslant 1{,}5$, δεδομένου ότι:

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

όπου:

r_1 και r_2 : χρόνοι κατακράτησης σε min,
W_1 και W_2: εύρος κορυφών στο μισό του ύψους σε mm,
d': ταχύτητα εκτύλιξης σε mm/min.

Συνιστάται να περατωθεί η χρωματογραφία με έναν προγραμματισμό από 90 στους 150 °C, με 10 °C/min, προκειμένου να αποφευχθούν οι ουσίες που δυνατόν να παρέμβουν κατά τις μετρήσεις που ακολουθούν.

5.2.8. *Υπολογισμοί*

5.2.8.1. Συντελεστής αναλογίας του θειογλυκολικού οξέος

Έχει υπολογιστεί σε σχέση με το καπρυλικό μεθύλιο ξεκινώντας από πρότυπο μείγμα.

Έστω:

t: το θειογλυκολικό οξύ,
k_t: ο συντελεστής του αναλογίας,
m'_t: η μάζα του (σε mg) στο μείγμα,
S'_t: η επιφάνεια της κορυφής του,
c: το καπρυλικό μεθύλιο,
m'_c: η μάζα του (σε mg) στο μείγμα,
S'_c: η επιφάνεια της κορυφής του.

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

Ο συντελεστής αυτός είναι συνάρτηση της συσκευής.

5.2.8.2. Συγκέντρωση του θειογλυκολικού οξέος στο δείγμα

Έστω:

t: το θειογλυκολικό οξύ,
k_t: ο συντελεστής του αναλογίας,
S_t: η επιφάνεια της κορυφής του,
c: το καπρυλικό μεθύλιο,
m_c: η μάζα του (σε mg) στο μείγμα,
S_c: η επιφάνεια της κορυφής του,
M: η μάζα (σε mg) του αρχικού υποδείγματος·

το εκατοστιαίο ποσοστό (m/m) του θειογλυκολικού οξέος στο μείγμα ισούται με:

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

6. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (1)

Για μια περιεκτικότητα σε θειογλυκολικό οξύ από 8 % (m/m), η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,8 %.

ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΕΞΑΧΛΩΡΟΦΑΙΝΙΟΥ

Α. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος εφαρμόζεται σε όλα τα καλλυντικά.

2. ΑΡΧΗ

Το εξαχλωροφαίνιο που περιέχεται στο δείγμα εκχυλίζεται με οξεικό αιθύλιο και ταυτοποιείται με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας.

3. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

3.1. Διάλυμα θειικού οξέος 8 N.

3.2. Celite AW.

3.3. Οξεικό αιθύλιο.

(1) Κατά το πρότυπο ISO 5725.

3.4. Διαλύτης ανάπτυξης:

Βενζόλιο που περιέχει 1 % (v/v) οξεικό οξύ glacial.

3.5. *Εμφανιστής I:*

Διάλυμα ροδαμίνης B: διαλύονται 100 mg ροδαμίνης B σε μείγμα από 150 ml διαιθυλοξειδιου, 70 ml απόλυτης αιθανόλης και 16 ml νερού.

3.6. Εμφανιστής II:

Διάλυμα 2,6-διβρωμοκινονοχλωριμίδιου: διαλύονται 400 mg 2,6-διβρωμοκινονοχλωριμίδιου σε 100 ml μεθανόλης (παρασκευάζεται καθημερινά).

Διάλυμα ανθρακικού νατρίου: διαλύονται 10 g ανθρακικού νατρίου σε 100 ml απιονισμένου νερού.

3.7. Πρότυπο διάλυμα:

Διάλυμα 0,05 % (m/v) εξαχλωροφαίνιου σε οξεικό αιθύλιο (3.3).

4. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

4.1. Πλάκες CCM από silice F 254 20 × 20 cm.

4.2. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου για χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας.

4.3. Λουτρό με θερμοστάτη για 26 °C.

5. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

5.1. Αναμειγνύουμε προσεκτικά 1 g δείγματος ομοιογενοποιημένου με 1 g celite AW (3.2) και 1 ml διάλυμα θειικού οξέος (3.1).

5.2. Ξηραίνουμε στους 100 °C επί 2 ώρες.

5.3. Ψύχουμε και μετατρέπουμε το ξηραμμένο υπόλειμμα σε λεπτή σκόνη.

5.4. Εκχυλίζουμε δύο φορές με κάθε φορά 10 ml οξεικού αιθυλίου (3.3). Φυγοκεντρούμε έπειτα από κάθε εκχύλιση και συλλέγουμε τις φάσεις οξεικού αιθυλίου.

5.5. Εξατμίζουμε στους 60 °C.

5.6. Διαλύουμε το ίζημα σε 2 ml οξεικού αιθυλίου (3.3).

6. ΤΡΟΠΟΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

6.1. Φέρουμε 2 μl από το διάλυμα δείγματος (5.6) και 2 μl διάλυμα αναφοράς (3.7) πάνω σε πλάκα CCM (4.1).

6.2. Κορέννυται θερμοστατικά ρυθμισμένος στους 26 °C θάλαμος με το διαλύτη ανάπτυξης (3.4).

6.3. Τοποθετείται η πλάκα CCM μέσα στο θάλαμο και αναπτύσσεται μέχρι τα 15 cm.

6.4. Αποσύρεται η πλάκα και ξηραίνεται στο πυριαντήριο στους 105 °C.

6.5. Εμφάνιση:

Εμφανίζουμε τις κηλίδες εξαχλωροφαίνιου όπως υποδεικνύεται στα σημεία 6.5.1 ή 6.5.2.

6.5.1. Ψεκάζουμε τον εμφανιστή I (3.5) κατά ομοιόμορφο τρόπο επί της πλάκας. Έπειτα από 30 λεπτά εξετάζεται η πλάκα κάτω από φως UV στα 254 nm.

6.5.2. Ψεκάζουμε τον εμφανιστή II (3.6) χρησιμοποιώντας διαδοχικά το διάλυμα διβρωμοκινονοχλωριμίδιου, κατόπιν το διάλυμα ανθρακικού νατρίου. Εξετάζεται η πλάκα στο διάχυτο φως (ημέρας) έπειτα από 10 λεπτά ξήρανσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

7. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

7.1 Εμφανιστής I (3.5):

Το εξαχλωροφαίνιο εμφανίζεται με μορφή κυανωπών κηλίδων σε φόντο κίτρινο-πορτοκαλί, φθορίζον, και παρουσιάζει ένα Rf περίπου 0,5.

7.2. Εμφανιστής II (3.6):

Το εξαχλωροφαίνιο εμφανίζεται με μορφή κηλίδων κυανών έως κυανοπρασίνων σε φόντο λευκό και παρουσιάζει ένα Rf περίπου 0,5.

Β. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος ισχύει για όλα τα καλλυντικά.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε εξαχλωροφαίνιο, προσδιορισμένη με αυτή τη μέθοδο, εκφράζεται σε επί τοις εκατό ποσοστό μάζας εξαχλωροφαίνιου.

3. ΑΡΧΗ

Έπειτα από μετατροπή σε μεθυλιωμένο παράγωγο, το εξαχλωροφαίνιο προσδιορίζεται με χρωματογραφία αέριας φάσης, με ανιχνευτή πρόσληψης ηλεκτρονίων. Η μέθοδος επιβάλλει τη χρησιμοποίηση εσωτερικού προτύπου.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. Οξεικό αιθύλιο.

4.2. N-μεθυλο-N-νιτρωδο-p-τολουολοσουλφοναμίδιο (diazald).

4.3. Διαιθυλοξείδιο.

4.4. Μεθανόλη.

4.5. Διαιθυλενο-γλυκολο-μονοαιθυλαιθέρας (carbitol).

4.6. Φορμικό οξύ.

4.7. Υδροξείδιο του καλίου, υδατικό διάλυμα 50 % (m/m), παρασκευασμένο αμέσως πριν τη χρήση.

4.8. Εξάνιο για φασματοφωτομετρία.

4.9. Βρωμοχλωροφαίνιο (πρότυπο αριθ. 1).

4.10. Thiobis (2-υδροξυ-3,5-διχλωρο-φαινύλιο) (πρότυπο αριθ. 2).

4.11. 2,4,4'-τριχλωρο-2-υδροξυ-διφαινυλαιθέρας (πρότυπο αριθ. 3).

4.12. Ακετόνη.

4.13. Θειικό οξύ 8 N.

4.14. Celite AW.

4.15. Διάλυμα φορμικού οξέος σε οξεικό αιθύλιο 10 % (v/v).

4.16. Εξαχλωροφαίνιο.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

5.2. Μικροσυσκευή για την παρασκευή του διαζωμεθάνιου (Anal. Chem. 45, 1973, 2302-3).

5.3. Χρωματογράφος αέριας φάσης, εφοδιασμένος με ανιχνευτή πρόσληψης ηλεκτρονίων — πηγή (63 Ni).

6. ΤΡΟΠΟΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

6.1. ***Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων***

Το πρότυπο εκλέγεται έτσι ώστε να μην παρεμβαίνει με καμιά ουσία που περιέχεται στο έκδοχο του προς ανάλυση προϊόντος. Γενικά το πρότυπο αριθ. 1 (4.9) ταιριάζει περισσότερο.

6.1.1. Ζυγίζουμε προσεκτικά περίπου 50 mg πρότυπο αριθ. 1 (4.9), αριθ. 2 (4.10) ή αριθ. 3 (4.11) και 50 mg εξαχλωροφαίνιου (4.16) σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml. Συμπληρώνουμε μέχρι τη χαραγή με οξεικό αιθύλιο (4.1) (διάλυμα Α). Διαλύουμε 10 ml από το διάλυμα Α στα 100 ml με οξεικό αιθύλιο (4.1) (διάλυμα Β).

6.1.2. Ζυγίζουμε προσεκτικά περίπου 50 mg πρότυπο αριθ. 1 (4.9), αριθ. 2 (4.10) ή αριθ. 3 (4.11) σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml. Συμπληρώνουμε μέχρι τη χαραγή με οξεικό αιθύλιο (4.1) (διάλυμα Γ).

6.2. ***Προετοιμασία του δείγματος*** [1]

Ζυγίζεται με ακρίβεια 1 g δείγματος, ομοιογενοποιείται και αναμειγνύεται προσεκτικά με 1 ml θειικού οξέος (4.13), 15 ml ακετόνης (4.12) και 8 g celite AW (4.1.) Ξηραίνουμε

(1) Λόγω της μεγάλης ποικιλίας των προϊόντων στα οποία το εξαχλωροφαίνιο μπορεί να υπάρχει, είναι σημαντικό να εξακριβωθεί πρώτα η ανάκτηση του εξαχλωροφαίνιου από το δείγμα με τη μέθοδο αυτή πριν καταχωρηθούν τα αποτελέσματα. Αν οι ανακτήσεις είναι μικρές, μπορούν να γίνουν τροποποιήσεις σε συμφωνία με τους ενδιαφερόμενους, όπως να αλλαχθεί ο διαλύτης (βενζόλιο στη θέση του οξεικού αιθύλιου κλπ.).

στον αέρα το μείγμα επί 30 λεπτά πάνω σε ατμόλουτρο, κατόπιν ξηραίνουμε επί 1 ώρα και 30 λεπτά σε αεριζόμενο φούρνο. Ψύχουμε, κονιοποιούμε το υπόλειμμα και μεταφέρουμε μέσα σε υάλινη στήλη. Εκλούομε με οξεικό αιθύλιο και συλλέγουμε 100 ml. Προσθέτουμε 2 ml εσωτερικού πρότυπου διαλύματος (διάλυμα Γ) (6.12).

6.3. ***Μεθυλίωση του δείγματος***

Ψύχουμε όλα τα αντιδραστήρια και τον εξοπλισμό μεταξύ 0 °C και 4 °C επί 2 ώρες. Φέρουμε 1,2 ml από το διάλυμα που πάρθηκε στο 6.2 και 0,1 ml μεθανόλης (4.4) στο εξωτερικό διαμέρισμα της διάταξης για διαζωμεθάνιο.

Τοποθετούμε περίπου 200 mg diazald (4.2) στον κεντρικό υποδοχέα, προσθέτουμε 1 ml carbitol (4.5) και 1 ml διαιθυλοξείδιο (4.3) και διαλύουμε. Συναρμολογούμε τις συσκευές, βυθίζουμε κατά το ήμισυ τη διάταξη μέσα σε λουτρό στους 0 °C και εισάγουμε στον κεντρικό υποδοχέα, με τη βοήθεια μιας σύριγγας, περίπου 1 ml διαλύματος υδροξειδιου του καλίου ψυγμένο (4.7). Παράγεται μια χρώση κίτρινη που πρέπει να είναι διαρκείας. Αν η κίτρινη χρώση εξαφανιστεί επαναλαμβάνουμε τη μεθυλίωση με ακόμη 200 mg diazald (4.2) ([1]).

Η διάταξη αποσύρεται από το λουτρό έπειτα από 15 λεπτά, κατόπιν αφήνεται κλειστή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος επί 12 ώρες. Ανοίγουμε τη συσκευή, απομακρύνουμε την περίσσεια διαζωμεθάνιου προσθέτοντας μερικές σταγόνες διαλύματος φορμικού οξέος σε οξεικό αιθύλιο (4.15) και μεταφέρουμε το οργανικό διάλυμα σε ογκομετρική φιάλη των 25 ml. Συμπληρώνουμε μέχρι τη χαραγή με εξάνιο (4.8).

Ενίουμε 1,5 μl από το διάλυμα αυτό στο χρωματογράφο.

6.4. ***Μεθυλίωση του πρότυπου διαλύματος***

Ψύχουμε όλα τα αντιδραστήρια και τη διάταξη σε θερμοκρασία που περιλαμβάνεται μεταξύ 0 °C και 4 °C επί 2 ώρες. Εισάγουμε στο εξωτερικό διαμέρισμα της συσκευής του διαζωμεθάνιου:

0,2 ml διαλύματος B (6.1.1),
1,0 ml οξεικού αιθυλίου (4.1),
0,1 ml μεθανόλης (4.4).

Συνεχίζουμε τη μεθυλίωση όπως περιγράφεται στο 6.3. Ενίουμε 1,5 μl από το διάλυμα που πάρθηκε μέσα στο χρωματογράφο.

7. ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ ΣΕ ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ

Η στατική φάση πρέπει να δώσει ένα βαθμό διαχωρισμού (R) τουλάχιστον ίσο με 1,5.

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

όπου:

r_1 και r_2: χρόνοι κατακράτησης εκφρασμένοι σε min,
W_1 και W_2: εύρος κορυφών στο μέσο του ύψους,
d': ταχύτητα εκτύλιξης χάρτου σε mm/min.

Οι παραπάνω συνθήκες τρόπου εργασίας επιτρέπουν να ληφθεί αυτό το αποτέλεσμα:

Υλικό της στήλης:	ανοξείδωτος χάλυβας
Μήκος:	170 cm
Διάμετρος:	3 mm
Πλήρωση:	
chromosorb:	WAW
μέγεθος κόκκων:	80-100 mesh
Στάσιμη φάση:	OV-17 10 %
Θερμοκρασίες:	
στήλη:	280 °C
διάταξη εισόδου:	280 °C
ανιχνευτής:	280 °C
Φέρον αέριο:	Άζωτο U απαλλαγμένο οξυγόνου
παροχή:	30 ml/min
πίεση:	2,3 bar

([1]) Η εμμονή αυτής της κίτρινης χρωστικής υποδεικνύει περίσσεια διαζωμεθάνιου που είναι απαραίτητη για να εξασφαλιστεί πλήρης μεθυλίωση του δείγματος.

8. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

8.1. ***Συντελεστής αναλογίας εξαχλωροφαίνιου***

Υπολογίζεται σύμφωνα με το πρότυπο που εκλέχτηκε σε σχέση με το πρότυπο μείγμα.

Έστω:

h: το εξαχλωροφαίνιο,
k_h: ο συντελεστής του αναλογίας,
m'_h: η μάζα του στο πρότυπο μείγμα σε g,
A'_h: η επιφάνεια της κορυφής του,
S: το πρότυπο που εκλέχτηκε,
m'_s: η μάζα του στο μείγμα σε g,
A'_s: η επιφάνεια της κορυφής του·

από όπου:

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

8.2. ***Ποσότητα εξαχλωροφαίνιου στο δείγμα***

Έστω:

h: το εξαχλωροφαίνιο,
k_h: ο συντελεστής του αναλογίας,
A_h: η επιφάνεια της κορυφής του,
S: το πρότυπο που εκλέχτηκε,
m_s: η μάζα του στο μείγμα σε g,
A_s: η επιφάνεια της κορυφής του,
M: η μάζα του δείγματος που πάρθηκε σε g?

από όπου το επί τοις εκατό ποσοστό μάζας εξαχλωροφαίνιου μέσα στο δείγμα δίνεται από τον τύπο:

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

9. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (1)

Για μια περιεκτικότητα σε εξαχλωροφαίνιο 0,1 % (m/m), η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών πραγματοποιούμενων πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να ξεπερνάει το 0,005 %.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΟΥ ΜΕ ΝΑΤΡΙΟ ΤΟΥ ΠΑΡΑ-ΤΟΛΟΥΟΛΟΣΟΥΛΦΟΧΛΩΡΑΜΙΔΙΟΥ (ΧΛΩΡΑΜΙΝΗ Τ)

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος περιγράφει τον προσδιορισμό του παράγωγου με νάτριο του παρα-τολουολοσουλφοχλωραμίδιου (χλωραμίνη Τ) στο σύνολό του μέσα στα καλλυντικά προϊόντα με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας.

(1) Κατά το πρότυπο ISO 5725.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε χλωραμίνη Τ, προσδιορισμένη με τη μέθοδο αυτή, εκφράζεται σε επί τοις εκατό ποσοστό μάζας.

3. ΑΡΧΗ

Σε υδροχλωρικό διάλυμα εν θερμώ, η χλωραμίνη Τ υδρολύεται πλήρως σε 4-τολουολοσουλφοναμίδιο. Η ποσότητα του 4-τολουολοσουλφοναμίδιου που σχηματίζεται προσδιορίζεται με φωτοπυκνομετρία μετά από χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. Παράγωγο νατρίου του παρα-τολουολοσουλφοχλωραμίδιου (χλωραμίνη Τ).

4.2. Πρότυπο διάλυμα 4-τολουολοσουλφοναμίδιου: 50 mg 4-τολουολοσουλφοναμίδιου διαλύονται σε 100 ml αιθανόλης (4.5).

4.3. Υδροχλωρικό οξύ 37 % (m/m) $d_4^{20} = 1,18$.

4.4. Διαιθυλαιθέρας.

4.5. Αιθανόλη 96 % (v/v).

4.6. Διαλύτης ανάπτυξης:

4.6.1. Βουτανόλη-1/αιθανόλη 96 % (4.5)/νερό (40:4:9, v/v/v) ή

4.6.2. Χλωροφόρμιο/ακετόνη (6:4, v/v).

4.7. Πλάκες CCM από silica gel 60 χωρίς φθορίζοντα δείκτη.

4.8. Υπερμαγγανικό κάλιο.

4.9. Υδροχλωρικό οξύ 15 % (m/m).

4.10. Αντιδραστήριο ψεκασμού: διάλυμα 1 % (m/v) ο-τολουιδίνης σε αιθανόλη (4.5).

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

5.2. Συνήθης εξοπλισμός για χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας.

5.3. Φωτοπυκνόμετρο.

6. ΤΡΟΠΟΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

6.1. ***Υδρόλυση***

Ζυγίζουμε επακριβώς σε σφαιρική φιάλη των 50 ml, περίπου 1 g (m) δείγματος, προσθέτουμε 5 ml νερό, 5 ml υδροχλωρικού οξέος (4.3) και ζέουμε επί 1 ώρα κάτω από ψυκτήρα. Μεταγγίζουμε αμέσως το αιώρημα ακόμη θερμό, με νερό, μέσα σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml, ψύχουμε και συμπληρούμε μέχρι της χαραγής με νερό. Φυγοκεντρούμε τουλάχιστον επί 5 λεπτά στις 3 000 στροφές στο λεπτό και διηθούμε το υγρό που επιπλέει.

6.2. ***Εκχύλιση***

6.2.1. Παραλαμβάνουμε 30 ml από το διήθημα και εκχυλίζουμε τρεις φορές με 15 ml διαιθυλαιθέρα (4.4). Ξηραίνουμε, αν χρειάζεται, τις αιθερικές φάσεις και τις συλλέγουμε σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml, συμπληρώνουμε μέχρι της χαραγής με διαιθυλαιθέρα (4.4).

6.2.2. Παραλαμβάνουμε 25 ml από το αιθερικό εκχύλισμα, εξατμίζουμε μέχρι ξηρού σε ρεύμα αζώτου. Επαναδιαλύουμε το εκχύλισμα σε 1 ml αιθανόλης (4.5).

6.3. ***Χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας***

6.3.1. Αποθέτουμε στάγδην πάνω σε πλάκα silica gel 60 (4.7) 20 µl από το διαλυμένο υπόλειμμα σε αιθανόλη (6.2). Αποθέτουμε κατά τον ίδιο τρόπο 8, 12, 16 και 20 µl από το πρότυπο διάλυμα 4-τολουολοσουλφοναμίδιου (4.2).

6.3.2. Αναπτύσσουμε στη συνέχεια μέχρις ύψους 15 cm περίπου μέσα στο διαλύτη (4.6.1 ή 4.6.2).

6.3.3. Έπειτα από πλήρη εξάτμιση του διαλύτη, τοποθετούμε την πλάκα επί δύο έως τρία λεπτά σε ατμόσφαιρα ατμών χλωρίου που λαμβάνουμε χύνοντας περίπου 100 ml υδροχλωρικού οξέος (4.9) επί 2 g περίπου υπερμαγγανικού καλίου (4.8) μέσα σε κλειστό δοχείο. Εκδιώκουμε την περίσσεια χλωρίου θερμαίνοντας την πλάκα στους 100 °C επί 5 λεπτά. Ψεκάζουμε πάνω στην πλάκα το αντιδραστήριο (4.10).

6.4. ***Μέτρηση***

Έπειτα από περίπου μία ώρα μετρούμε την ένταση των ιωδών κηλίδων με φωτοπυκνομετρία στα 525 nm (5.3).

6.5. ***Κατάστρωση της πρότυπης καμπύλης***

Με βάση τα ύψη των κορυφών που λήφθηκαν, χαράσσεται η ευθεία των προτύπων σε σχέση με τις ποσότητες (4, 6, 8, 10 µg) του 4-τολουολοσουλφοναμίδιου.

7. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ

Η μέθοδος μπορεί να ελέγχεται με βάση τα διαλύματα 0,1 ή 0,2 % χλωραμίνης T (4.1), κατεργασμένα κάτω από τις ίδιες με το δείγμα συνθήκες (6).

8. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος εκφρασμένη σε επί τοις εκατό ποσοστό μάζας υπολογίζεται με τη βοήθεια του παρακάτω τύπου:

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

όπου:

1,33: συντελεστής μετατροπής του 4-τολουολοσουλφοναμίδιου σε χλωραμίνη T,

a: ποσότητα 4-τολουολοσουλφοναμίδιου εκφρασμένη σε μg, που περιέχεται στο δείγμα και διαβάζεται πάνω στην ευθεία των προτύπων,

m: μάζα του υποδείγματος που πάρθηκε, εκφρασμένη σε g.

9. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (1)

Για μια περιεκτικότητα σε χλωραμίνη T της τάξης του 0,2 % (m/m), η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,03 %.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΦΘΟΡΙΟΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΣΤΙΣ ΟΔΟΝΤΟΚΡΕΜΕΣ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή περιγράφει τον προσδιορισμό ολικού φθορίου που περιέχεται στις οδοντόκρεμες. Είναι κατάλληλη για περιεκτικότητες που δεν υπερβαίνουν το 0,25 %.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε φθόριο προσδιορισμένη σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή εκφράζεται σε επί τοις εκατό ποσοστό μάζας.

3. ΑΡΧΗ

Το φθόριο του φθοριοπαράγωγου μετατρέπεται σε τριμεθυλοφθοριοσιλάνιο (TEFS) με απευθείας αντίδραση με τριαιθυλοχλωροσιλάνιο (TECS) σε όξινο περιβάλλον, και, ταυτόχρονα, εκχυλίζεται με ξυλόλιο που περιέχει κυκλοεξάνιο σαν εσωτερικό πρότυπο. Το διάλυμα που πάρθηκε εξετάζεται με χρωματογραφία σε αέρια φάση.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. Φθοριούχο νάτριο, ξηραμμένο στους 120 °C μέχρι σταθερής μάζας.

4.2. Νερό δισαποσταγμένο ή ποιότητας ισοδύναμης.

4.3. Πυκνό υδροχλωρικό οξύ $d_4^{20} = 1,19$.

4.4. Κυκλοεξάνιο (CH).

4.5. Ξυλόλιο που δεν αφήνει να φανούν κορυφές πάνω στο χρωματογράφημα πριν από την κορυφή του διαλύτη, όταν χρωματογραφείται κάτω από τις ίδιες συνθήκες με τα δείγματα (6.1). Αν χρειάζεται, καθαρίζεται με απόσταξη (5.8).

(1) Κατά το πρότυπο ISO 5725.

4.6. Τριαιθυλοχλωροσιλάνιο (TECS Merck ή ισοδύναμο).

4.7. ***Πρότυπα διαλύματα φθοριούχων***

4.7.1. Πρότυπο διάλυμα 0,250 mg φθοριούχου ανά ml. Ζυγίζουμε ακριβώς 138,1 mg φθοριούχου νατρίου (4.1) και τα διαλύουμε σε νερό (4.2). Μεταφέρουμε ποσοτικά το διάλυμα σε ογκομετρική φιάλη των 250 ml (5.5). Συμπληρώνουμε μέχρι της χαραγής με νερό (4.2) και αναμειγνύουμε.

4.7.2. Αραιωμένο πρότυπο διάλυμα (0,050 mg φθοριούχου ανά ml):

Μεταφέρουμε με τη βοήθεια σιφωνίου 20 ml από το διάλυμα (4.7.1) μέσα σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml (5.5). Συμπληρώνουμε μέχρι της χαραγής με νερό (4.2) και αναμειγνύουμε.

4.8. ***Διάλυμα εσωτερικού προτύπου***

Αναμειγνύουμε 1 ml κυκλοεξάνιου (4.4) και 5 ml ξυλόλιου (4.5).

4.9. ***Διάλυμα εσωτερικού προτύπου τριαιθυλοχλωροσιλάνιου***

Μεταφέρουμε με τη βοήθεια σιφωνίου (5.7) 0,6 ml TECS (4.6) και 0,12 ml από το διάλυμα εσωτερικού προτύπου (4.8) μέσα σε ογκομετρική φιάλη των 10 ml. Συμπληρώνουμε με ξυλόλιο (4.5) μέχρι της χαραγής και αναμειγνύουμε. Διάλυμα που παρασκευάζεται καθημερινά.

4.10. Υπερχλωρικό οξύ 70 % (m/v).

4.11. Υπερχλωρικό οξύ 20 % (m/v) σε νερό (4.2).

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

5.2. Χρωματογράφος αέριας φάσης εφοδιασμένος με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας.

5.3. Ομοιογενοποιητής **Vortex** ή ισοδύναμος.

5.4. Αναδευτήρας **Bühler** τύπου **SMB1** ή ισοδύναμου.

5.5. Ογκομετρικές φιάλες των 100 και 250 ml από πολυπροπυλένιο.

5.6. Σωλήνες φυγοκέντρησης των 20 ml από γυαλί με πώματα ελικωτά καλυμμένα από **teflon Sovirel**, τύπου 611-56 ή ισοδύναμου. Καθαρίζουμε τους σωλήνες και τα πώματα ως εξής: βυθίζουμε επί πολλές ώρες μέσα σε υπερχλωρικό οξύ (4.11), ξεπλένουμε πέντε φορές με νερό (4.2) και ξηραίνουμε στους 100 °C.

5.7. Σιφώνια ρυθμιζόμενα, κατάλληλα να παρέχουν όγκους 50 έως 200 ml με πλαστικό θύλακα μιας χρήσης.

5.8. Συσκευή απόσταξης εφοδιασμένη με στήλη **Schneider** με τρία σφαιρίδια ή με μια στήλη **Vigreux** ισοδύναμη.

6. ΤΡΟΠΟΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

6.1. ***Ανάλυση του δείγματος***

6.1.1. Εκλέγουμε σωλήνα οδοντόκρεμας που δεν έχει ακόμη ανοιχτεί και τον ανοίγουμε. Μεταφέρουμε το σύνολο του περιεχομένου σε υποδοχέα από πλαστικό, αναμειγνύουμε προσεκτικά και διατηρούμε κάτω από συνθήκες που εμποδίζουν την αλλοίωση.

6.1.2. Ζυγίζουμε προσεκτικά 150 mg (m) δείγματος μέσα σε σωλήνα φυγοκέντρησης (5.6), προσθέτουμε 5 ml νερό (4.2) και ομοιογενοποιούμε (5.3).

6.1.3. Προσθέτουμε 1 ml ξυλόλιου (4.5).

6.1.4. Προσθέτουμε στάγδην 5 ml υδροχλωρικού οξέος (4.3) και ομοιογενοποιούμε (5.3).

6.1.5. Προσθέτουμε με τη βοήθεια σιφωνίου 0,5 ml από το διάλυμα εσωτερικού προτύπου τριαιθυλοχλωροσιλάνιου (4.9) μέσα στο σωλήνα φυγοκέντρησης (5.6).

6.1.6. Κλείνουμε το σωλήνα φυγοκέντρησης με τη βοήθεια ελικωτού πώματος και αναμειγνύουμε προσεκτικά επί 45 λεπτά με τη βοήθεια αναδευτήρα (5.4) ρυθμισμένου στις 150 ωθήσεις στο λεπτό.

6.1.7. Φυγοκεντρούμε επί 10 λεπτά με μια ταχύτητα τέτοια ώστε να πάρουμε ένα σαφή διαχωρισμό των φάσεων, αποπωματίζουμε το σωλήνα, συλλέγουμε την οργανική φάση και ενίουμε από αυτή 3 ml μέσα στη στήλη του χρωματογράφου αέριας φάσης (5.2).

Σημείωση:

Χρειάζονται περίπου 20 λεπτά ώστε όλα τα συστατικά να έχουν εκλουστεί.

6.1.8. Επαναλαμβάνουμε την ένεση, υπολογίζουμε τη μέση σχέση της επιφάνειας των κορυφών (A_{TEFS}/A_{CH}) και διαβάζουμε πάνω στην πρότυπη καμπύλη (6.3) την ποσότητα φθορίου που αντιστοιχεί σε mg (m_1).

6.1.9. Υπολογίζουμε την περιεκτικότητα σε ολικό φθόριο του δείματος σε επί τοις εκατό ποσοστό μάζας φθορίου όπως υποδεικνύεται στο 7.

6.2. ***Συνθήκες χρωματογραφίας***

6.2.1. Στήλη

Υλικό: Ανοξείδωτος χάλυβας
Μήκος: 180 cm

Διάμετρος εξωτερική: 3 mm
Πλήρωση: Gaschrom Q 80-100 mesh
Στάσιμη φάση: Έλαιο σιλικόνης DC-200 ή ισοδύναμο 20 %

Θερμοκρασίες:
στήλη: 70 °C
περιοχή ένεσης: 150 °C
ανιχνευτής: 250 °C

Φέρον αέριο: Άζωτο
Παροχή φέροντος αερίου: 35 ml/min

Σταθεροποιούμε τη στήλη επί μία ολόκληρη νύκτα στους 100 °C, με παροχή φέροντος αερίου 25 ml/min αζώτου. Αυτή η εργασία επαναλαμβάνεται κάθε νύκτα.

Κάθε 4 ή 5 ενέσεις ξανασταθεροποιούμε τη στήλη με θέρμανση επί μισή ώρα στους 100 °C.

6.3. ***Πρότυπη καμπύλη***

6.3.1. Εισάγουμε με τη βοήθεια σιφωνιού σε μια σειρά από 6 σωλήνες φυγοκέντρησης (5.6) 0, 1, 2, 3, 4, και 5 ml από το αραιωμένο πρότυπο διάλυμα φθοριούχου (4.7.2). Συμπληρώνουμε τον όγκο κάθε σωλήνα μέχρι 5 ml με νερό (4.2).

6.3.2. Συνεχίζουμε όπως στο σημείο 6.1.3 μέχρι το σημείο 6.1.6 περιλαμβανόμενο.

6.3.3. Ενίουμε 3 μl από την οργανική φάση μέσα στη στήλη του χρωματογράφου αέριας φάσης (5.2).

6.3.4. Επαναλαμβάνουμε την ένεση και υπολογίζουμε τη μέση σχέση της επιφάνειας των κορυφών (A_{TEFS}/A_{CH}).

6.3.5. Καταστρώνουμε μια πρότυπη καμπύλη συσχετίζοντας τη μάζα φθοριούχου (mg) στα πρότυπα διαλύματα (6.3.1) και τη σχέση των επιφανειών των κορυφών A_{TEFS}/A_{CH} που μετρήθηκαν στο 6.3.4. Χαράσσεται η πρότυπη καμπύλη.

7. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

Η συγκέντρωση ολικού φθορίου στο δείγμα, σε εκατοστιαίο ποσοστό μάζας, λαμβάνεται από τον παρακάτω τύπο:

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

όπου:

m : κλάσμα του δείγματος σε mg (6.1.2),
m_1: ποσότητα φθοριούχου που έχει ληφθεί από την πρότυπη καμπύλη σε mg (6.1.8).

8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ [1]

Για μια περιεκτικότητα σε φθόριο της τάξης των 0,15 % (m/m), η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών πραγματοποιημένων πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,012 %.

ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΟΫΔΡΑΡΓΥΡΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή επιτρέπει την ανίχνευση στα καλλυντικά για τα μάτια των οργανοϋδραργυρικών παραγώγων που χρησιμοποιούνται σαν συντηρητικά.

Εφαρμόζεται στο αιθυλοϋδραργυρικό θειοσαλικυλικό νάτριο (thiomersal) καθώς και στον φαινυλικό υδράργυρο και τα άλατά του.

A. **ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ**

1. ΑΡΧΗ

Τα οργανοϋδραργυρικά παράγωγα σχηματίζουν σύμπλοκα με dithizone. Έπειτα από εκχύλιση των συμπλόκων με τετραχλωράνθρακα, προβαίνουμε σε χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας από silica gel. Οι κηλίδες των συμπλόκων dithizone εμφανίζονται χρωματισμένες πορτοκαλιές.

2. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

2.1. Θειικό οξύ 25 % (v/v).

([1]) Κατά το πρότυπο ISO 5725.

2.2. Διάλυμα dithizone: 0,8 mg dithizone σε 100 ml τετραχλωράνθρακα (2.4).

2.3. Άζωτο.

2.4. Τετραχλωράνθρακας.

2.5. Διαλύτης ανάπτυξης: εξάνιο/ακετόνη 90:10 (v/v).

2.6. Πρότυπα διαλύματα 0,001 % σε νερό:

— αιθυλοϋδραργυρικό θειοσαλικυλικό νάτριο,
— χλωριούχος αιθυλυδράργυρος ή χλωριούχος μεθυλυδράργυρος,
— νιτρικός ή οξεικός φαινυλικός υδράργυρος,
— χλωριούχος ή οξεικός υδράργυρος.

2.7. Πλάκες από silice gel έτοιμες για χρήση (Merck 5721 ή ισοδύναμες).

2.8. Χλωριούχο νάτριο.

3. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

3.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

3.2. Συνήθης εξοπλισμός για χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας.

3.3. Ηθμός διαχωριστικός των φάσεων.

4. ΤΡΟΠΟΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

4.1. ***Εκχύλιση***

4.1.1. Σε σωλήνα φυγοκέντρησης, διαλύουμε με λειοτρίβηση ένα γραμμάριο δείγματος σε 20 ml αποσταγμένου νερού. Κατανέμουμε κατά το ανώτερο δυνατό θερμαίνοντας στους 60 °C σε υδατόλουτρο. Προσθέτουμε 4 g χλωριούχο νάτριο (2.8), ανακινούμε και αφήνουμε να ψυχθεί.

4.1.2. Φυγοκεντρούμε επί τουλάχιστον 20 λεπτά στις 4 500 στροφές στο λεπτό έτσι ώστε να διαχωριστεί το μεγαλύτερο μέρος της στερεάς φάσης. Διηθούμε σε διαχωριστική χοάνη και προσθέτουμε 0,25 ml από το διάλυμα θειικού οξέος (2.1).

4.1.3. Εκχυλίζουμε πολλές φορές με 2 ή 3 ml διαλύματος dithizone (2.2) μέχρις ότου η τελευταία οργανική φάση παραμείνει πράσινη.

4.1.4. Διηθούμε επί ηθμού διαχωριστικού φάσεων (3.3) κάθε οργανική φάση.

4.1.5. Εξατμίζουμε μέχρι ξηρού κάτω από ρεύμα αζώτου (2.3).

4.1.6. Επαναδιαλύουμε με 0,5 ml τετραχλωράνθρακα (2.4). Αποθέτουμε αμέσως αυτό το διάλυμα όπως υποδεικνύεται στο 4.2.1.

4.2. ***Διαχωρισμός και ταυτοποίηση***

4.2.1. Αποθέτουμε αμέσως πάνω στην πλάκα από silice gel (2.7) 50 μl από το διάλυμα σε τετραχλωράνθρακα που πάρθηκε στο 4.1.6.

Επεξεργαζόμαστε ταυτόχρονα, όπως υποδεικνύεται στο 4.1, 10 μl πρότυπου διαλύματος (2.6) και αποθέτουμε πάνω στην ίδια πλάκα 50 μl από τα διαλύματα που πάρθηκαν (4.1.6).

4.2.2. Αναπτύσσεται η πλάκα μέσα στο διαλύτη (2.5) σε ένα ύψος 15 cm. Τα οργανοϋδραργυρικά παράγωγα εμφανίζονται με μορφή έγχρωμων κηλίδων των οποίων ο χρωματισμός είναι σταθερός, υπό την προϋπόθεση ότι θα καλυφθεί η πλάκα αμέσως μετά την εξάτμιση του διαλύτη.

Σε ενδεικτικές τιμές τα Rf που λαμβάνονται είναι:

	Rf	Χρώμα
Thiomersal	0,33	πορτοκαλί
Χλωριούχος αιθυλοϋδράργυρος	0,29	πορτοκαλί
Χλωριούχος μεθυλοϋδράργυρος	0,29	πορτοκαλί
Φαινυλικός υδράργυρος και άλατά του	0,21	πορτοκαλί
Χλωριούχος υδράργυρος	0,10	πορτοκαλί
Οξεικός υδράργυρος	0,10	πορτοκαλί
Dithizone	0,09	ροζ

Β. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

1. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε οργανοϋδραργυρικές ενώσεις, προσδιορισμένη με αυτή τη μέθοδο, εκφράζεται σε επί τοις εκατό ποσοστό μάζας.

2. ΑΡΧΗ

Η μέθοδος συνίσταται σε έναν προσδιορισμό του ολικού υδράργυρου. Είναι λοιπόν απαραίτητο να έχουμε από πριν διαπιστώσει την απουσία μεταλλικού υδράργυρου και ταυτοποιήσει την οργανοϋδραργυρική ουσία που περιέχεται μέσα στο δείγμα. Έπειτα από υγρή ανοργανοποίηση, ο υδράργυρος που ελευθερώθηκε προσδιορίζεται με ατομική απορρόφηση χωρίς φλόγα.

3. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

3.1. Πυκνό νιτρικό οξύ ($d_4^{20} = 1,41$).

3.2. Πυκνό θειικό οξύ ($d_4^{20} = 1,84$).

3.3. Νερό δισαποσταγμένο.

3.4. Υπερμαγγανικό κάλιο: διάλυμα 7 % (m/v).

3.5. Υδροχλωρική υδροξυλαμίνη: διάλυμα 1,5 % (m/v).

3.6. Υπερθειικό κάλιο: διάλυμα 5 % (m/v).

3.7. Χλωριούχος δισθενής κασσίτερος: διάλυμα 10 % (m/v).

3.8. Πυκνό υδροχλωρικό οξύ ($d_4^{20} = 1,18$).

3.9. Έριο υάλου ποτισμένο με χλωριούχο παλλάδιο (1 % m/m).

4. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

4.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

4.2. Συσκευή για προσδιορισμό του υδράργυρου με ατομική απορρόφηση χωρίς φλόγα (τεχνική ψυχρού ατμού) και υαλουργικά. Ελάχιστο μήκος της κυψελίδας μέτρησης: 10 cm.

5. ΤΡΟΠΟΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Λαμβάνονται όλες οι κατάλληλες προφυλάξεις για τον προσδιορισμό ιχνών υδραργύρου.

5.1. ***Ανοργανοποίηση***

5.1.1. Ζυγίζουμε ακριβώς 150 mg (m) περίπου δείγματος. Προστίθενται 10 ml νιτρικού οξέος (3.1) και αφήνουμε να χωνευτούν επί 3 ώρες στο υδατόλουτρο στους 55 °C σε ερμητικά κλεισμένη φιάλη αναδεύοντας τακτικά. Πραγματοποιούμε παράλληλα ένα λευκό προσδιορισμό.

5.1.2. Έπειτα από ψύξη, προσθέτουμε 10 ml θειικού οξέος (3.2) και επανατοποθετούμε 30 λεπτά σε υδατόλουτρο στους 55 °C.

5.1.3. Τοποθετούμε τη φιάλη σε παγόλουτρο και προσθέτουμε με προσοχή 20 ml νερού (3.3).

5.1.4. Προσθέτουμε ποσότητες των 2 ml από ένα διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου (3.4) μέχρις ότου το σύνολο παραμείνει χρωματισμένο. Επανατοποθετούμε για 15 λεπτά στο υδατόλουτρο στους 55 °C.

5.1.5. Προσθέτουμε 4 ml υπερθειικού καλίου (3.6) και συνεχίζουμε τη θέρμανση στο υδατόλουτρο στους 55 °C επί 30 λεπτά.

5.1.6. Ψύχουμε και μεταφέρουμε το περιεχόμενο της φιάλης σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml. Πλένουμε με 5 ml υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης (3.5), κατόπιν με 4 φορές 10 ml νερού (3.3). Το σύνολο πρέπει να είναι χρωματισμένο. Συμπληρούμε μέχρι της χαραγής με νερό (3.3).

5.2. ***Προσδιορισμός***

5.2.1. Παραλαμβάνουμε 10 ml από το διάλυμα ανοργανοποίησης (5.1.6) στον υάλινο υποδοχέα που χρησιμεύει για προσδιορισμό του υδράργυρου με τη μέθοδο του ψυχρού ατμού (4.2). Αραιούμε με 100 ml νερό (3.3), κατόπιν με 5 ml θειικού οξέος (3.2) και 5 ml χλωριούχου δισθενούς κασσίτερου (3.7). Αναμειγνύουμε μετά από κάθε προσθήκη. Περιμένουμε 30 δευτερόλεπτα. Τα ιόντα Hg^{++} ανάγονται σε μεταλλικό υδράργυρο. Πραγματοποιούμε τη μέτρηση. Έστω n ο αριθμός που σημειώθηκε.

5.2.2. Τοποθετούμε έριο υάλου ποτισμένο σε χλωριούχο παλλάδιο (3.9) μεταξύ του δοχείου αναγωγής και της κυψελίδας μέτρησης του οργάνου (4.2). Επαναλαμβάνεται η εργασία που αναφέρεται στο σημείο 5.2.1. Αν n δεν είναι ίσο με 0, η ανοργανοποίηση δεν είναι πλήρης και η ανάλυση πρέπει να ξαναρχίσει.

6. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος, εκφρασμένη σε υδράργυρο σε εκατοστιαίο ποσοστό μάζας, υπολογίζεται με τη βοήθεια του τύπου:

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

όπου:

n: η ποσότητα του υδράργυρου σε μg που διαβάστηκε πάνω στο όργανο,
m: η μάζα σε mg του υποδείγματος.

7. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

7.1. Για να βελτιωθεί η ανοργανοποίηση μπορεί να χρειάζεται να προβούμε προκαταβολικά σε μια διάλυση του υποδείγματος.

7.2. Σε περίπτωση που υποπτευόμαστε μια προσκόλληση του υδράργυρου στο υπόστρωμα με προσρόφηση, θα ήταν απαραίτητο να προβούμε σε έναν προσδιορισμό με προσθήκη προτύπου.

8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (1)

Για περιεκτικότητες σε υδράργυρο 0,007 %, η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών πραγματοποιημένων πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,00035 %.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΘΕΙΟΥΧΩΝ ΤΩΝ ΑΛΚΑΛΙΩΝ ΚΑΙ ΑΛΚΑΛΙΚΩΝ ΓΑΙΩΝ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος περιγράφει τον προσδιορισμό των θειούχων στα καλλυντικά.

Η παρουσία θειολών ή άλλων αναγωγικών ουσιών (περιλαμβανομένων των θειωδών) δεν δημιουργεί παρεμβολές στον προσδιορισμό.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε θειούχο, προσδιορισμένη σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, εκφράζεται σε επί τοις εκατό ποσοστό μάζας θείου.

3. ΑΡΧΗ

Έπειτα από οξίνιση του μέσου, το υδρόθειο που σχηματίζεται παρασύρεται από ένα ρεύμα αζώτου, κατόπιν δεσμεύεται με μορφή θειούχου καδμίου. Το τελευταίο, έπειτα από διήθηση και έκπλυση, προσδιορίζεται ιωδιομετρικά.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

(1) Κατά το πρότυπο ISO 5725.

4.1. Πυκνό υδροχλωρικό οξύ ($d_4^{20} = 1,19$).

4.2. Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειοθειικού νατρίου 0,1 N.

4.3. Διάλυμα ιωδίου 0,1 N.

4.4. Θειούχο νάτριο.

4.5. Οξεικό κάδμιο.

4.6. Πυκνή αμμωνία ($d_4^{20} = 0,90$).

4.7. Αμμωνιακό διάλυμα οξεικού καδμίου: διαλύονται 10 g οξεικού καδμίου (4.5) σε 50 ml περίπου νερού, προστίθεται η αμμωνία (4.6) μέχρις επαναδιαλύσεως του ιζήματος (περίπου 20 ml) και συμπληρούμε στα 100 ml με νερό.

4.8. Άζωτο.

4.9. Διάλυμα αμμωνίας Μ.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

5.2. Σφαιρική φιάλη των 100 ml με τρεις λαιμούς εσμυρισμένους, τυποποιημένους.

5.3. Δύο κωνικές φιάλες των 150 ml με εσμυρισμένους λαιμούς εφοδιασμένες με διάταξη που περιλαμβάνει ένα σωλήνα δύθισης και μια πλευρική συνδεσμολογία για την απόδοση του αερίου μεταφοράς.

5.4. Χωνί με μακρύ μίσχο.

6. ΤΡΟΠΟΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

6.1. ***Παράσυρση των θειούχων***

6.1.1. Εκλέγουμε μια συσκευασία που δεν έχει ανοιχτεί. Ζυγίζουμε επακριβώς μέσα στη φιάλη (5.2) μια ποσότητα προϊόντος που να αντιστοιχεί το πολύ σε 30 mg θειούχων ιόντων. Εισάγουμε 60 ml νερού και δύο σταγόνες υγρού αντιαφριστικού.

6.1.2. Σε καθεμιά από τις κωνικές φιάλες (5.3) εισάγουμε 50 ml από το διάλυμα (4.7).

6.1.3. Προσαρμόζουμε στη φιάλη (5.2) μία χοάνη, το σωλήνα δύθισης και το σωλήνα απόδοσης του αερίου μεταφοράς (5.3). Συνδέουμε με τη δοήθεια σωλήνα από PVC το σωλήνα απόδοσης με τις δύο κωνικές φιάλες τοποθετημένες εν σειρά (5.3).

Σημείωση:

Ελέγχουμε τη στεγανότητα της συνδεσμολογίας κατά τον ακόλουθο τρόπο: με τις συνθήκες του πειράματος, αντικαθιστούμε το προϊόν προσδιορισμού με 10 ml ενός διαλύματος θειούχων, παρασκευασμένο από 4.4 και που περιέχει X mg θειούχου (προσδιορισμένου ιωδιομετρικά). Έστω Y ο αριθμός των mg θειούχου που δρέθηκε στο τέλος της διαδικασίας. Η διαφορά μεταξύ αυτών των δύο ποσοτήτων X και Y δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 3 %.

6.1.4. Διαβιβάζουμε το άζωτο (4.8) με μια παροχή δύο φυσαλλίδων το δευτερόλεπτο επί 15 λεπτά για να εκδιώξουμε τον αέρα που περιέχεται στη φιάλη (5.2).

6.1.5. Θερμαίνουμε τη φιάλη στους 85 °C ± 5 °C.

6.1.6. Σταματάμε την παροχή αζώτου και χύνουμε στάγδην 40 ml υδροχλωρικού οξέος (4.1).

6.1.7. Αποκαθιστούμε το ρεύμα αζώτου (4.8) όταν ολόκληρη σχεδόν η ποσότητα του οξέος έχει ρεύσει, αφήνοντας μέσα στη χοάνη έναν ελάχιστο υγρό δακτύλιο για να αποφευχθούν απώλειες υδρόθειου.

6.1.8. Σταματάμε τη θέρμανση έπειτα από 30 λεπτά και αφήνουμε να ψυχθεί η φιάλη (5.2) συνεχίζοντας τη διέλευση του ρεύματος αζώτου (4.8) τουλάχιστον επί 1 ώρα και 30 λεπτά.

6.2. ***Τιτλοδότηση***

6.2.1. Διηθούμε το θειούχο κάδμιο πάνω στο χωνί με το μακρύ μίσχο (5.4).

6.2.2. Ξεπλένουμε τις κωνικές φιάλες (5.3) πρώτα με ένα διάλυμα αμμωνιακό M (4.9) και το φέρουμε επί του ηθμού, ξεπλένουμε κατόπιν με νερό και χρησιμοποιούμε αυτό το νερό για να πλύνουμε το ίζημα που κατακρατήθηκε πάνω στον ηθμό.

6.2.3. Τελειώνουμε το πλύσιμο του ιζήματος με 100 ml νερού.

6.2.4. Τοποθετούμε τον χάρτινο ηθμό μέσα στην πρώτη κωνική φιάλη που κατακράτησε το ίζημα. Προσθέτουμε 25 ml από το διάλυμα ιωδίου 0,1 N (4.3), περίπου 20 ml υδροχλωρικού οξέος (4.1) και 50 ml νερού.

6.2.5. Προσδιορίζουμε την περίσσεια ιωδίου με το τιτλοδοτημένο διάλυμα θειοθειικού νατρίου 0,1 N (4.2). Έστω n_2 ο αριθμός των ml που χρησιμοποιήθηκε.

7. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος, εκφρασμένη σε θείο σε εκατοστιαίο ποσοστό μάζας, υπολογίζεται με τη βοήθεια του τύπου που ακολουθεί:

$$\% \text{ S } (m/m) = \frac{(n_1 X_1 - n_2 X_2) \cdot 32}{20\ m}$$

όπου:

n_1: αριθμός ml του τιτλοδοτημένου διαλύματος ιωδίου που χρησιμοποιήθηκαν (4.3),
X_1: τίτλος αυτού του διαλύματος,
n_2: αριθμός ml του τιτλοδοτημένου διαλύματος θειοθειικού νατρίου (4.2),
X_2: τίτλος αυτού του διαλύματος,
m: μάζα του υποδείγματος (6.1.1) εκφρασμένη σε g.

8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ [1]

Για μια περιεκτικότητα σε θειούχα της τάξης του 2 % (m/m) η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών πραγματοποιημένων πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,2 %.

---

[1] Κατά το πρότυπο ISO 5725.