31983L0514

1983 10 24 *EUROPOS BENDRIJŲ OFICIALUSIS LEIDINYS* L 291/9

TREČIOJI KOMISIJOS DIREKTYVA

1983 m. rugsėjo 27 d.

dėl valstybių narių įstatymų, susijusių su analizės metodais, kurie yra būtini kosmetikos gaminių sudėčiai tikrinti, suderinimo

(83/514/EEB)

EUROPOS BENDRIJŲ KOMISIJA,

atsižvelgdama į Europos ekonominės bendrijos steigimo sutartį,

atsižvelgdama į 1976 m. liepos 27 d. Tarybos direktyvą 76/768/EEB dėl valstybių narių teisės aktų, susijusių su kosmetikos gaminiais, suderinimo [1], su paskutiniais pakeitimais, padarytais Direktyva 83/341/EEB [2], ypač į jos 8 straipsnio 1 dalį,

kadangi Direktyvoje 76/768/EEB numatyta oficialiai tirti kosmetikos gaminius, užtikrinant, kad bus laikomasi sąlygų, kurios nustatytos Bendrijos nuostatose dėl kosmetikos gaminių sudėties;

kadangi visi reikalingi analizės metodai turėtų būti kuo greičiau parengti; kadangi du žingsniai šiam tikslui pasiekti jau buvo žengti Komisijos direktyvose 80/1335/EEB [3] ir 82/434/EEB [4] apibrėžus tam tikrus metodus, trečiuoju žingsniu reikėtų apibrėžti kai kuriuos dichlormetano ir 1,1,1-trichloretano kiekio nustatymo metodus, chinolin-8-olio ir bi(8-hidroksichinolino) sulfato atpažinimo ir nustatymo, amoniako kiekio nustatymo, nitrometano atpažinimo ir kiekio nustatymo, merkaptoacto rūgšties atpažinimo ir kiekio nustatymo metodus plaukų garbanojimo, plaukų ištiesinimo ir depiliavimo gaminiuose, heksachlorofeno (INN) kiekio nustatymo, natrio N-chlor-4-metilbenzensulfonamido (INN) (chloramino T) kiekio nustatymo, bendro fluoro kiekio nustatymo dantų pastoje, organinių gyvsidabrio junginių kiekio nustatymo, šarmų ir šarminių žemės metalų sulfidų kiekio nustatymo metodus;

kadangi šioje direktyvoje nustatytos priemonės atitinka Direktyvos 76/768/EEB derinimo su technikos pažanga komiteto nuomonę,

PRIĖMĖ ŠIĄ DIREKTYVĄ:

1 straipsnis

Valstybės narės imasi būtinų priemonių užtikrinti, kad oficialiai tiriant kosmetikos gaminius:

— dichlormetano ir 1,1,1-trichloretano kiekio nustatymas,

— 8-chinolinolio ir bi(8-hidroksichinolino) sulfato atpažinimas ir jų kiekio nustatymas,

— amoniako kiekio nustatymas,

— nitrometano atpažinimas ir kiekio nustatymas,

— merkaptoactorūgšties atpažinimas ir jos kiekio nustatymas plaukų garbanojimo, plaukų ištiesinimo ir depiliavimo gaminiuose,

— heksachlorofeno (INN) atpažinimas ir kiekio nustatymas,

— natrio N-chlor-4-metilbenzensulfonamido (INN) (chloramino T) kiekio nustatymas,

— bendrojo fluoro kiekio dantų pastoje nustatymas,

— organinių gyvsidabrio junginių atpažinimas ir jų kiekio nustatymas,

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

— šarmo ir šarminių žemių metalų sulfidų kiekio nustatymas vyktų taikant priede apibūdintus metodus.

2 straipsnis

Valstybės narės priima įstatymus ir kitus teisės aktus, kurie, įsigalioję ne vėliau kaip iki 1984 m. gruodžio 31 d., įgyvendina šią direktyvą.

Apie tai jos nedelsdamos praneša Komisijai.

3 straipsnis

Ši direktyva skirta valstybėms narėms.

Priimta Briuselyje, 1983 m. rugsėjo 27 d.

Komisijos vardu

Frans ANDRIESSEN

Komisijos narys

PRIEDAS

DICHLORMETANO IR 1,1,1-TRICHLORETANO KIEKIO NUSTATYMAS

1. APIMTIS IR TAIKYMO SRITIS

Šiuo metodu nustatomas dichlormetano (metilenchlorido) ir 1,1,1-trichloretano (metilchloroformo) kiekis visuose kosmetikos gaminiuose, galinčiuose turėti šių tirpiklių.

2. APIBRĖŽIMAS

Dichlormetano ir 1,1,1-trichloretano kiekis bandinyje, nustatomas šiuo metodu, yra išreiškiamas masės procentais.

3. METODO ESMĖ

Tiriama dujų chromatografijos metodu, vidiniu standartu naudojant chloroformą.

4. REAGENTAI

Turi būti naudojami analiziškai gryni reagentai.

4.1. Chloroformas ($CHCl_3$).

4.2. Anglies tetrachloridas (CCl_4).

4.3. Dichlormetanas (CH_2Cl_2).

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

4.5. Acetonas.

4.6. Azotas.

5. PRIEMONĖS

5.1. Įprastos laboratorinė priemonės.

5.2. Dujų chromatografas su šilumos laidumo detektoriumi.

5.3. Perpylimui skirtas butelis, 50–100 ml (žr. 5.3 bandinių ėmimo metodą) [1].

5.4. Švirkštas suslėgtiems dujiniams mėginiams, 25 arba 50 µl (žr. 5.4.2.2 bandinių ėmimo metodą) [1].

6. DARBO EIGA

6.1. Neslėginis mėginys yra tiksliai pasveriamas kūginėje kolboje. Įpilamas tiksliai pasvertas chloroformo (4.1), vidinės etaloninės medžiagos, kiekis, ekvivalentiškas tikėtinam dichlormetano ir 1,1,1-trichloretano kiekiui, esančiam bandinyje. Gerai išmaišoma.

[1] OL L 383, 1980 12 31, p. 27.

6.2. Slėginis bandinys: naudojamas bandinių ėmimo metodas, aprašytas bandinių ėmimo skyriuje, tačiau laikantis šių patobulinimų.

6.2.1. Perpylus bandinį į perpylimui skirtą butelį (5.3), į jį įpilamas tam tikras vidinės etaloninės medžiagos, chloroformo, tūris (4.1), ekvivalentiškas tikėtinam dichlormetano ir (arba) 1,1,1-trichloretano, esančio bandinyje, kiekiui. Gerai išmaišoma. Skysčio likutis nuo vožtuvo nuskalaujamas 0,5 ml anglies tetrachlorido (4.2). Išdžiovinus pridėtoji vidinės etaloninės medžiagos masė tiksliai nustatoma pagal skirtumą.

6.2.2. Užpildžius švirkštą mėginiu, švirkšto antgalis turi būti nuvalomas azotu (4.6) taip, kad ant jo neliktų medžiagos likučių prieš švirkščiant į chromatografą.

6.2.3. Paėmus kiekvieną mėginį, vožtuvo ir perpylimui skirto butelio paviršius turi būti kelis kartus skalaujamas acetonu (4.5) (naudojant hipoderminį švirkštą) ir po to gerai išdžiovinamas azotu (4.6).

6.2.4. Atliekant kiekvieną analizėę, naudojami du skirtingi perpylimui skirti buteliai; kiekvienam buteliui atliekami penki tyrimai.

7. CHROMATOGRAFIJOS SĄLYGOS

7.1. ***Prieškolonėlė***:

Vamzdelis: nerūdijančio plieno.

Ilgis: 300 mm.

Skersmuo: 3 arba 6 mm.

Įkrova: tokia pat medžiaga, kokia naudojama analizinės kolonėlės įkrovai.

7.2. ***Kolonėlė***

Nuostovioji fazė pagaminta iš *Hallcomid* M18 ant *Chromosorb*. Kolonėlėje gaunama sklaida R turi būti lygi arba didesnė negu 1,5, jeigu:

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

čia:

r_1 ir r_2 = sulaikymo trukmė minutėmis,

W_1 ir W_2 = smailių pločiai ties puse aukščio milimetrais,

d' = savirašio greitis milimetrais per minutę.

7.3. Toliau pateikti kolonėlių, kurias naudojant gaunami reikiami rezultatai, pavyzdžiui:

Kolonėlė	*I*	*II*
Medžiaga:	nerūdijančio plieno vamzdelis	nerūdijančio plieno vamzdelis
Ilgis:	350 cm	400 cm
Skersmuo:	3 mm	6 mm
Įkrova:		
Chromosorb:	WAW	WAW-DMCS-HP
sietų analizė:	100–120 mešų	60–80 mešų
Nuostovioji fazė:	*Hallcomid* M 18, 10 %	*Hallcomid* M 18, 20 %

Temperatūros sąlygos gali būti keičiamos priklausomai nuo naudojamo aparato. Pavyzdžiuose jos buvo nustatytos tokios:

Kolonėlė	*I*	*II*
Temperatūra:		
kolonėles:	65 °C	75 °C
inžektoriaus:	150 °C	125 °C
detektoriaus:	150 °C	200 °C
Stumiančiosios dujos:		
helio srauto greitis:	45 ml/min.	60 ml/min.
tiekimo slėgis:	2,5 bar	2 bar
įšvirkščiamas kiekis:	15 µl	15 µl

8. MIŠINYS REAKTINGUMO KOEFICIENTAMS NUSTATYTI

Užkemšamoje kūginėje kolboje paruošiama tiksliai pasverto mišinio:

dichlormetanas (4.3), 30 % (m/m),
1,1,1-trichloretanas (4.4), 35 % (m/m),
chloroformas (4.1), 35 % (m/m).

9. APSKAIČIAVIMAI

9.1. ***Medžiagos „p“ reaktingumo koeficiento atžvilgiu medžiagos „a“, naudojamos vidiniu standartu, apskaičiavimas***

Jei pirmoji medžiaga yra „p“, kai:

k_p = jos reaktingumo koeficientas,

m_p = jos masė mišinyje,

A_p = jos smailės plotas.

Jei antroji medžiaga yra „a“, kai:

k_a = jos reaktingumo koeficientas (prilyginamas vienetui),

m_a = jos masė mišinyje,

A_a = jos smailės plotas,

tada:

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

Pavyzdžiui, buvo gauti tokie reaktingumo koeficientai (chloroformo k = 1):

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

1,1,1-trichloretanas: $k_2 = 1{,}00 \pm 0{,}03$.

9.2. ***Dichlormetano ir 1,1,1-trichloretano kiekio % (m/m) analizuojamame bandinyje apskaičiavimas***

Jei:

m_a = panaudoto chloroformo masė (gramais),

M_s = analizuojamojo mėginio masė (gramais),

A_a = chloroformo smailės plotas,

A_1 = dichlormetano smailės plotas,

A_2 = 1,1,1-trichloretano smailės plotas,

tada:

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

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

.

10. PASIKARTOJAMUMAS ([1])

Kai dichlormetano ir (arba) 1,1,1-trichloretano kiekis lygus 25 % (m/m), to paties mėginio dviejų lygiagrečių nustatymų rezultatų skirtumas turėtų neviršyti absoliučios 2,5 % (m/m) vertės.

([1]) ISO 5725 norma.

8-CHINOLINOLIO IR BI(8-HIDROKSICHINOLINOLINO) SULFATO ATPAŽINIMAS IR JŲ kiekio NUSTATYMAS

1. APIMTIS IR TAIKYMO SRITIS

Šis metodas taikomas 8-chinolinolio ir bi(8-hidroksichinolino) sulfatui atpažinti ir jų kiekiui nustatyti.

2. APIBRĖŽIMAS

8-chinolinolio ir bi(8-hidroksichinolino) sulfato kiekis bandinyje, nustatomas šiuo metodu, yra išreiškiamas 8-chinolinolio masės procentais.

3. METODO ESMĖ

3.1. ***Atpažinimas***

Atpažįstama plonasluoksnės chromatografijos būdu.

3.2. ***Nustatymas***

Kompleksinis junginys, susidaręs reaguojant su Felingo tirpalu, nustatomas spektrofotometriniu metodu esant 410 nm bangos ilgiui.

4. REAGENTAI

Turi būti naudojami analiziškai gryni reagentai.

4.1. 8-chinolinolis.

4.2. Benzenas. Dėl benzeno toksiškumo su juo reikia dirbti atsargiai.

4.3. Chloroformas.

4.4. Vandeninis natrio hidroksido tirpalas, 50 % (m/m).

4.5. Vario sulfato pentahidratas.

4.6. Kalio natrio tartratas.

4.7. M vandenilio chloridas.

4.8. 0,5 M sieros rūgštis.

4.9. M natrio hidroksido tirpalas.

4.10. Etanolis.

4.11. Butan-1-olis.

4.12. Ledinė acto rūgštis.

4.13. 0,1 M vandenilio chloridas.

4.14. *Celite* 545 arba jo atitikmuo.

4.15. ***Etaloniniai tirpalai***

4.15.1. 100 ml matavimo kolboje pasveriama 100 mg 8-chinolinolio (4.1). Ištirpinama nedideliame kiekyje sieros rūgšties (4.8) ir ja skiedžiama iki žymės.

4.15.2. 100 ml matavimo kolboje pasveriama 100 mg 8-chinolinolio (4.1). Ištirpinama etanolyje (4.10), juo skiedžiama iki žymės ir išmaišoma.

4.16. ***Felingo tirpalas***

A tirpalas

100 ml matavimo kolboje pasveriama 7 g vario sulfato pentahidrato (4.5). Ištirpinama nedideliame vandens kiekyje. Praskiedžiama iki žymės vandeniu ir išmaišoma.

B tirpalas

100 ml matavimo kolboje pasveriama 35 g kalio natrio tartrato (4.6). Ištirpinama 50 ml vandens. Įpilama 20 ml natrio hidroksido (4.4). Iki žymės pripilama vandens ir išmaišoma. Prieš pat vartojimą į 100 ml matavimo kolbą pipete įpilama 10 ml A tirpalo ir 10 ml B tirpalo. Pripilama iki žymės ir išmaišoma.

4.17. ***Eliuentai plonasluoksnei chromatografijai atlikti***

I: butan-1-olis (4.11), acto rūgštis (4.12), vanduo (80: 20: 20; t/t/t).

II: chloroformas (4.13), acto rūgštis (4.12) (95: 5; t/t).

4.18. 2,6-dichlor-4-(chlorimino)cikloheksa-2,5-dienonas, 1 % (m/t) tirpalas etanolyje (4.10).

4.19. Natrio karbonatas, 1 % (m/t) vandeninis tirpalas.

4.20. Etanolis (4.10), 30 % (t/t) vandeninis tirpalas.

4.21. Dinatriodihidroetilendiamintetraacetatas, 5 % (m/t) vandeninis tirpalas.

4.22. ***Buferinis tirpalas, pH 7***

Vieno litro matavimo kolboje pasveriama 27 g bevandenio kalio dihidrofosfato ir 70 g dikalio hidrofosfato trihidrato. Pripilama iki žymės vandens.

4.23. ***Visiškai paruoštos naudoti plonasluoksnės plokštelės***

Visiškai paruoštos naudoti plonasluoksnės plokštelės, 0,25 mm storio (pvz., *Merck Kieselgel* 60 arba ekvivalentiškos). Prieš naudojant apipurškiamos 10 ml reagento (4.21) ir džiovinamos 80 °C temperatūroje.

5. PRIEMONĖS

5.1. 100 ml apvaliadugnė kolba šlifo kakleliu.

5.2. Matavimo kolbos.

5.3. Graduotos pipetės, 10 ir 5 ml.

5.4. Moro pipetės, 20, 15, 10 ir 5 ml.

5.5. Dalijamieji piltuvai, 100, 50 ir 25 ml.

5.6. Lankstytasis filtro popierius, 90 mm skersmens.

5.7. Sukamasis garintuvas.

5.8. Grįžtamasis kondensatorius su šlifo kakleliu.

5.9. Spektrofotometras.

5.10. Optinės kiuvetės, kurių optinio kelio ilgis 10 mm.

5.11. Maišyklės kaitinamoji plokštė.

5.12. Chromatografo stiklo kolonėlės matmenys: 160 mm ilgio, 8 mm skersmens, apatinis galas susiaurėjęs, užkemšamas stiklo vatos kamščiu, viršutiniame gale yra antvožas slėgiui palaikyti.

6. DARBO EIGA

6.1. ***Atpažinimas***

6.1.1. *Skystieji bandiniai*

6.1.1.1. Mėginio pH yra nustatomas ties 7,5 ir ant iš anksto paruoštos silikagelio plonasluoksnės plokštelės (4.23) pradinės linijos užlašinama 10 µl.

6.1.1.2. 10 µl ir 30 µl etaloninio tirpalo (4.15.2) užlašinama ant dar dviejų pradinės linijos taškų, po to plokštelė veikiama vienu iš dviejų eliuentų (4.17).

6.1.1.3. Kai tirpiklio frontas pasislenka 150 mm, plokštelė džiovinama 110 ^{0}C temperatūroje (15 minučių). UV lempos šviesoje (366 nm) 8-chinolinolio dėmės fluorescuoja geltonai.

6.1.1.4. Plokštelė apipurškiama natrio karbonato tirpalu (4.19). Išdžiovinama ir apipurškiama 2,6-dichloro-4-(chloroimino)cikloheksa-2,5-dienono tirpalu (4.18). 8-chinolinolis matomas kaip mėlynas taškas.

6.1.2. *Kietieji bandiniai arba kremai*

6.1.2.1. 1 g bandinio ištirpinama 5-iuose ml buferinio tirpalo (4.22). Po to 10 ml chloroformo (4.3) nuplaunama į dalijamąjį piltuvą ir suplakama. Atsiskyrus chloroformo sluoksniui, vandeninis sluoksnis dar du kartus ekstrahuojamas 10 ml chloroformo (4.3). Sumaišytas ir filtruotas chloroformo ekstraktas garinamas beveik iki sausumo 100 ml apvaliadugnėje kolboje (5.1) sukamuoju garintuvu (5.7). Likutis ištirpinamas 2 ml chloroformo (4.3), 10 µl ir 30 µl gauto tirpalo užlašinama ant plonasluoksnės plokštelės (4.23) silikagelio 6.1.1.1 punkte aprašytu būdu.

6.1.2.2. Ant plokštelės užlašinama 10 µl ir 30 µl etaloninio tirpalo (4.15.2) ir toliau tiriama 6.1.1.2–6.1.1.4 punktuose aprašytu būdu.

6.2. ***Kiekio nustatymas***

6.2.1. *Skystieji bandiniai*

6.2.1.1. 100 ml apvaliadugnėje kolboje pasveriama 5 g mėginio. Įpilama 1 ml sieros rūgšties (4.8) ir mišinys garinamas beveik iki sausumo esant sumažintam slėgiui ir 50 °C temperatūrai.

6.2.1.2. Likutis ištirpinamas 20 ml šilto vandens. Perpilama į 100 ml matavimo kolbą. Tris kartus skalaujama 20 ml vandens. Pripilama vandens iki 100 ml ir išmaišoma.

6.2.1.3. Į 50 ml dalijamąjį piltuvą (5.5) pipete įpilama 5 ml šio tirpalo. Įpilama 10 ml Felingo tirpalo (4.16). Susidaręs 8-chinolinolio vario junginys [vario oksinas (ISO)] ekstrahuojamas tris kartus, įpilant po 8 ml chloroformo (4.3).

6.2.1.4. Filtruojama ir chloroformo sluoksniai surenkami į 25 ml matavimo kolbą (5.2). Iki žymės pripilama chloroformo (4.3) ir išmaišoma. Geltono tirpalo optinis tankis matuojamas chloroformo atžvilgiu esant 410 nm bangos ilgiui.

6.2.2. *Kietieji bandiniai arba kremai*

6.2.2.1. 100 ml apvaliadugnėje kolboje (4.1) pasveriama 0,500 g mėginio. Įpilama 30 ml benzeno (4.2) ir 20 ml vandenilio chlorido (4.7). Kolbos turinys maišant 30 minučių virinamas su grįžtamuoju kondensatoriumi.

6.2.2.2. Kolbos turinys perpilamas į 100 ml dalijamąjį piltuvą (5.5). Nuskalaujama 5 ml 1 *N* HCl (4.7). Vandens fazė perpilama į apvaliadugnę kolbą (5.1), benzeno fazė plaunama 5 ml vandenilio chlorido (4.7).

6.2.2.3. Jeigu atsiranda emulsijos, trukdančios tolesniam tyrimui, 0,500 g mėginio sumaišoma su 2 g *Celite* 545 (4.14), kad susidarytų lengvai slenkantys milteliai. Mišinys nedideliais kiekiais perpilamas į chromatografo stiklo kolonėlę (5.12).

Po kiekvieno papildymo kolonėlės įkrova suslegiama. Visą mišinį supylus į kolonėlę, tuoj pat eliuojama vandenilio chloridu (4.13) taip, kad 10 ml eliuato būtų gaunama per apytikriai 10 minučių (jeigu reikia, šis eliuavimas gali būti atliekamas, esant nedideliam azoto slėgiui). Eliuavimo metu virš kolonėlės įkrovos visą laiką turi būti šiek tiek vandenilio chlorido. Pirmieji 10 ml eliuato toliau apdorojami pagal 6.2.2.4 punkto aprašymą.

6.2.2.4. Surinktos vandeninės fazės (6.2.2.2) arba eliuatas (6.2.2.3) yra garinami beveik iki sausumo sukamajame garintuve esant sumažintam slėgiui.

6.2.2.5. Likutis ištirpinamas 6 ml natrio hidroksido tirpalo (4.9). Įpilama 20 ml Felingo tirpalo (4.16) ir kolbos turinys perpilamas į 50 ml dalijamąjį piltuvą (5.5). Kolba skalaujama 8 ml chloroformo (4.3). Sumaišius chloroformo fazė filtruojama į 50 ml matavimo kolbą (5.2).

6.2.2.6. Ekstrahavimas kartojamas tris kartus su 8 ml chloroformo (4.3). Chloroformo fazės filtruojamos ir supilamos į 50 ml matavimo kolbą. Iki žymės pripilama chloroformo (4.3) ir išmaišoma. Geltono skysčio optinis tankis matuojamas chloroformo (4.3) atžvilgiu, esant 410 nm bangos ilgiui.

7. STANDARTINĖ KREIVĖ

Į keturias 100 ml apvaliadugnes kolbas (5.1), kuriose yra po 3 ml 30 % vandeninio etanolio tirpalo (4.20), pipete įpilamos 5, 10, 15 ir 20 ml porcijos etaloninio tirpalo (4.15.1), atitinkančios 5, 10, 15 ir 20 mg 8-chinolinolio. Toliau laikomasi 6.2.1 punkte aprašytos darbo eigis.

8. APSKAIČIAVIMAS

8.1. ***Skystieji bandiniai***

8-chinolinolio kiekis (% (m/m) lygus $\frac{a}{m} \times 100$,

čia:

a = 8-chinolinolio masė iš standartinės kreivės (7) miligramais,

m = mėginio (6.2.1.1) masė miligramais.

8.2. ***Kietieji bandiniai arba kremai***

8-chinolinolio kiekis (% (m/m) lygus $\frac{2\ a}{m} \times 100$,

čia:

a = 8-chinolinolis iš standartinės kreivės (7) miligramais,

m = mėginio (6.2.1.1) masė miligramais.

9. PASIKARTOJAMUMAS ([1])

Jeigu 8-chinolinolio kiekis sudaro apie 0,3 %, dviejų lygiagrečių to paties mėginio nustatymų rezultatų skirtumas turėtų neviršyti absoliučios 0,02 % vertės.

AMONIAKO KIEKIO NUSTATYMAS

1. APIMTIS IR TAIKYMO SRITIS

Šiuo metodu nustatomas laisvojo amoniako kiekis kosmetikos gaminiuose.

2. APIBRĖŽIMAS

Amoniako kiekis bandinyje, nustatytas šiuo metodu, yra išreiškiamas amoniako masės procentais.

3. METODO ESMĖ

Į kosmetikos gaminio mėginį, ištirpintą vandeninėje metanolio terpėje, įpilama bario chlorido tirpalo. Susidariusios nuosėdos filtruojamos arba centrifuguojamos. Ši procedūra mažina amoniako nuostolius, distiliuojant vandens garais iš kai kurių amonio druskų – karbonatų ar hidrokarbonatų, riebalų rūgščių druskų, išskyrus amonio acetatą.

Amoniakas yra distiliuojamas garais iš filtrato arba paviršinio sluoksnio ir nustatomas potenciometrinio arba kitokio titravimo būdu.

4. REAGENTAI

Turi būti naudojami analiziškai gryni reagentai.

4.1. Metanolis.

4.2. Bario chlorido dihidratas, 25 % (m/t) tirpalas.

4.3. Ortoborato rūgštis, 4 % (m/t) tirpalas.

4.4. Sieros rūgštis, 0,25 M standartinis tirpalas.

4.5. Skystas priešputis.

4.6. Natrio hidroksidas, 0,5 M standartinis tirpalas.

4.7. Indikatorius, jeigu reikalingas: 5 ml 0,1 % (m/t) metilraudonojo tirpalo sumaišoma etanolyje su 2 ml 0,1 % (m/t) metileno mėlynojo vandeninio tirpalo.

([1]) ISO 5725 norma.

5. PRIEMONĖS

5.1. Įprastos laboratorinės priemonės.

5.2. Centrifuga su užkemšamais 100 ml mėgintuvėliais.

5.3. Distiliavimo vandens garais aparatas.

5.4. Potenciometras.

5.5. Indikacinis stiklo elektrodas ir gyvsidabrio chlorido (kalomelio) lyginamasis elektrodas.

6. DARBO EIGA

6.1. 100 ml matavimo kolboje pasveriama mėginio masė (m), atitinkanti 150 mg maksimalaus amoniako kiekio.

6.2. Įpilama 10 ml vandens, 10 ml metanolio (4.1) ir 10 ml bario chlorido tirpalo (4.2). Pripilama iki 100 ml metanolio (4.1).

6.3. Išmaišoma ir paliekama per naktį šaldytuve (5 °C temperatūroje).

6.4. Po to dar šaltas tirpalas filtruojamas arba 10 minučių centrifuguojamas uždarytuose mėgintuvėliuose, kad būtų gautas skaidrus filtratas arba virš nuosėdų esantis sluoksnis.

6.5. 40 ml šio skaidraus tirpalo pipete įpilama į distiliavimo vandens garais aparatą (5.3) ir, jeigu reikia, – 0,5 ml priešpučio (4.5).

6.6. Distiliuojama, kol 200 ml distiliato surenkama į 250 ml laboratorinę stiklinę, kurioje įpilta 10 ml standartinės sieros rūgšties (4.4) ir 0,1 ml indikatoriaus (4.7).

6.7. Rūgšties perteklius titruojamas atvirkštinio titravimo būdu etaloniniu natrio hidroksido tirpalu (4.6).

6.8. *NB:* atliekant potenciometrinį nustatymą, 200 ml distiliato surenkama į 250 ml laboratorinę stiklinę su 25 ml ortoborato rūgšties tirpalu (4.3) ir titruojama etalonine sieros rūgštimi (4.4), užrašant neutralizavimo kreivę.

7. APSKAIČIAVIMAI

7.1. ***Apskaičiavimas atlikus atvirkštinį titravimą***

Jeigu:

V_1 = sunaudoto natrio hidroksido tirpalo (4.6) tūris mililitrais,

M_1 = faktinė molinė koncentracija (4.6),

M_2 = faktinis sieros rūgšties tirpalo (4.4) molinės koncentracijos koeficientas,

m = paimto mėginio (6.1) masė miligramais,

tada:

$$\text{amoniako \% (m/m)} = \frac{(20\ M_2 - V_1\ M_1) \times 17 \times 100}{0{,}4\ m} = \frac{(20\ M_2 - V_1\ M_1) \times 4250}{m}$$

7.2. ***Apskaičiavimas atlikus tiesioginį potenciometrinį titravimą***

Jeigu:

V_2 = sunaudoto sieros rūgšties tirpalo (4.4) tūris mililitrais,

M_2 = faktinė molinė koncentracija (4.4),

m = paimto mėginio (6.1) masė miligramais,

tada:

$$\text{amoniako \% (m/m)} = \frac{V_2 \times M_2 \times 17 \times 100}{0{,}4\ m} = \frac{4250\ V_2 \times M_2}{m}$$

8. PASIKARTOJAMUMAS ([1])

Jeigu amoniako kiekis sudaro apie 6 %, dviejų lygiagrečių to paties mėginio nustatymų rezultatų skirtumas turėtų neviršyti absoliučios 0,6 % vertės.

NITROMETANO ATPAŽINIMAS IR KIEKIO NUSTATYMAS

1. APIMTIS IR TAIKYMO SRITIS

Metodas taikomas nitrometanui, kurio kiekis kosmetikos gaminiuose, esančiuose aerozoliniame dozatoriuje, yra lygus apie 0,3 %, atpažinti ir nustatyti.

2. APIBRĖŽIMAS

Nitrometano kiekis bandinyje, nustatytas šiuo metodu, išreiškiamas nitrometano masės procentais aerozoliniame dozatoriuje esančio bendrojo turinio atžvilgiu.

3. METODO ESMĖ

Nitrometanas atpažįstamas pagal spalvinę reakciją. Nitrometano kiekis nustatomas dujų chromatografijos būdu pridėjus vidinės etaloninės medžiagos.

4. ATPAŽINIMAS

4.1. ***Reagentai***

Turi būti naudojami analiziškai gryni reagentai.

4.1.1. Natrio hidroksidas, 0,5 M tirpalas.

4.1.2. *Folino reagentas*

Vandenyje ištirpinama 0,1 g natrio 3,4-dihidro-3,4-dioksonaftaleno-1-sulfonato ir skiedžiama iki 100 ml.

4.2. ***Darbo eiga***

Į 1 ml mėginio įpilama 10 ml natrio hidroksido (4.1.1) ir 1 ml Folino reagento (4.1.2). Violetinė spalva rodo, kad yra nitrometano.

5. KIEKIO NUSTATYMAS

5.1. ***Reagentai***

Turi būti naudojami analiziškai gryni reagentai.

([1]) ISO 5725 norma.

5.1.1. Chloroformas (vidinis standartas 1).

5.1.2. 2,4-dimetilheptanas (vidinis standartas 2).

5.1.3. Etanolis, 95 %.

5.1.4. Nitrometanas.

5.1.5. *Chloroformo etaloninis tirpalas*

Į 25 ml tuščią pasvertą matavimo kolbą įpilama apie 650 mg chloroformo (5.1.1). Kolba su turiniu vėl pasveriama. Pripilama iki 25 ml 95 % etanolio (5.1.3). Pasveriama ir apskaičiuojama chloroformo procentinė masės dalis šiame tirpale.

5.1.6. *2,4-dimetilheptano etaloninis tirpalas*

Paruošiamas panašiai kaip chloroformo etaloninis tirpalas, bet 25 ml matavimo kolboje pasveriama 270 mg 2,4-dimetilheptano (5.1.2).

5.2. ***Priemonės***

5.2.1. Dujų chromatografas su liepsnos jonizacijos detektoriumi.

5.2.2. Aerozolių bandinių ėmimo aparatas (perpylimui skirtas butelis, mikrošvirkšto jungtys ir pan.)6 kaip apibūdinta 1980 m. gruodžio 22 d. Komisijos direktyvos 80/1335/EEB ([1]) priedo II skyriuje.

5.2.3. Įprastos laboratorinės priemonės.

5.3. ***Darbo eiga***

5.3.1. *Bandinio paruošimas*

Į 100 ml tuščią pasvertą perpylimui skirtą butelį iš jo pašalinus orą, kaip apibūdinta ankščiau minėtos direktyvos II skyriaus 5.4 punkte, įpilama apie 5 ml vieno iš vidinių etaloninių tirpalų (5.1.5 arba 5.1.6). Mėginiui perpilti naudojamas 10 arba 20 ml stiklo švirkštas be adatos, prie perpylimui skirto indo prijungtas taip, kaip nurodyta anksčiau minėtos Komisijos direktyvos II skyriaus 5 dalyje. Pasveriama dar kartą, kad būtų nustatytas įpiltas kiekis. Tuo pačiu būdu į šį butelį įpilama apie 50 g aerozoliniame dozatoriuje esančios medžiagos. Dar kartą pasveriama, norint nustatyti perpilto mėginio kiekį. Gerai išmaišoma.

Mikrošvirkštu, apibrėžtu 5.2.2 punkte, įšvirkščiama apie 10 µl. Įšvirkščiama penkis kartus.

5.3.2. *Etaloninio tirpalo paruošimas*

50 ml matavimo kolboje tiksliai pasveriama apie 500 mg nitrometano (5.1.4) ir arba 500 mg chloroformo (5.1.1), arba 210 mg 2,4-dimetilheptano (5.1.2). Pripilama iki žymės 95 % etanolio (5.1.3). Gerai išmaišoma. 5 ml šio tirpalo įpilama į 20 ml matavimo kolbą. Pripilama iki žymės 95 % etanolio (5.1.3).

Mikrošvirkštu, apibrėžtu 5.2.2 skirsnyje, įšvirkščiama apie 10 µl. Įšvirkščiama penkis kartus.

5.3.3. *Dujų chromatografijos sąlygos*

5.3.3.1. Kolonėlė

Ji sudaryta iš dviejų dalių: pirmosios įkrova – didecilftalatas ant *Gas Chrom* Q, antrosios įkrova – *Ucon* 50 HB 280X ant *Gas Chrom* Q. Paruoštoje kombinuotoje kolonėlėje gaunama sklaida R turi būti lygi arba didesnė negu 1,5, kai:

([1]) OL L 383, 1980 12 31, p. 27.

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

čia:

r_1 ir r_2 = sulaikymo trukmė minutėmis,

W_1 ir W_2 = smailių plotis ties puse aukščio milimetrais,

d' = savirašio greitis milimetrais per minutę.

Pateikiamas kolonėlės, susidedančios iš dviejų dalių, kuriose gaunama reikiama sklaida, pavyzdys:

A kolonėlė

Medžiaga: nerūdijantis plienas.
Ilgis: 1,5 m.
Skersmuo: 3 mm.
Įkrova: 20 % didecilftalato ant *Gas Chrom* Q (100–120 mešų).

B kolonėlė

Medžiaga: nerūdijantis plienas.
Ilgis: 1,5 m.
Skersmuo: 3 mm.
Įkrova: 20 % *Ucon* 50 HB 280X ant *Gas Chrom* Q (100–120 mešų).

5.3.3.2. Detektorius

Liepsnos jonizacijos detektoriaus elektrometro tinkamas jautris nustatomas 8 x 10^{-}A.

5.3.3.3. Temperatūros sąlygos

Nustatytos tokios tinkamos sąlygos:

įšvirkštimo angos: 150 °C.
detektoriaus: 150 °C.
kolonėlės: tarp 50 ir 80 °C, priklausomai nuo kolonėlių ir aparatūros.

5.3.3.4. Tinkamas aprūpinimas dujomis

Stumiančiosios dujos: azotas.

Slėgis: 2,1 baro.
Srautas: 40 ml/min.
Detektoriaus aprūpinimas: kaip apibrėžia detektoriaus gamintojas.

6. APSKAIČIAVIMAI

6.1. ***Nitrometano reaktingumo koeficientas apskaičiuojamas atsižvelgiant į naudojamą vidię standartinę medžiagą***

Jeigu nitrometanas pažymimas „n“ ir jeigu:

čia:

k_n = jo reaktingumo koeficientas,

m'_n = jo masė mišinyje (gramais),

S'_n = smailės plotas.

Jeigu vidinė etaloninė medžiaga, chloroformas arba 2,4-dimetilheptanas, pažymima „c“ ir jeigu:

čia:

m'_c = jo masė mišinyje gramais,

S'_c = jo smailės plotas,

tada:

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

(k_n priklauso nuo naudojamo aparato).

6.2. ***Nitrometano koncentracija bandinyje***

Jeigu nitrometanas pažymimas „n“ ir jeigu:

čia:

k_n = jo reaktingumo koeficientas,

S'_n = jo smailės plotas.

Jeigu vidinė etaloninė medžiaga, chloroformas arba 2,4-dimetilheptanas, pažymima „c“ ir jeigu:

čia:

m_c = jo masė mišinyje gramais,

S_c = jo smailės plotas,

M = perpilto aerozolio masė gramais,

tuomet nitrometano kiekis bandinyje masės procentais % (m/m) yra lygus:

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

7. PASIKARTOJAMUMAS ([1])

Jeigu nitrometano kiekis sudaro apie 0,3 % (m/m), dviejų lygiagrečių to paties mėginio nustatymų rezultatų skirtumas turi neviršyti absoliučios 0,03 % (m/m) vertės.

MERKAPTOACTO RŪGŠTIES ATPAŽINIMAS IR JOS KIEKIO NUSTATYMAS PLAUKŲ GARBANOJIMO, PLAUKŲ IŠTIESINIMO IR DEPILIAVIMO GAMINIUOSE

1. TIKSLAS IR TAIKYMO SRITIS

Šiuo metodu atpažįstama merkaptoacto rūgštis plaukų garbanojimo, plaukų ištiesinimo ir depiliavimo gaminiuose, kuriuose gali būti ir kitų reduktorių, ir nustatomas jos kiekis.

2. APIBRĖŽIMAS

Šiuo metodu nustatytas merkaptoacto rūgšties kiekis bandinyje yra išreiškiamas merkaptoacto rūgšties masės procentais.

3. METODO ESMĖ

Merkaptoacto rūgštis yra atpažįstama lašų analizės ir plonasluoksnės chromatografijos būdais, jos kiekis yra nustatomas jodometrijos arba dujų chromatografijos būdu.

4. ATPAŽINIMAS

4.1. ***Atpažinimas atliekant lašų analizę***

4.1.1. *Reagentai*

Turi būti naudojami analiziškai gryni reagentai.

4.1.1.1. Švino diacetato popierius.

4.1.1.2. Vandenilio chlorido tirpalas (vienas tūris koncentruoto vandenilio chlorido + vienas tūris vandens).

4.1.2. *Darbo eiga*

4.1.2.1. Merkaptoacto rūgštis atpažįstama spalvinės reakcijos su švino diacetatu būdu

Tiriamojo bandinio lašas užlašinamas ant švino diacetato popieriaus (4.1.1.1). Ryški geltona spalva rodo merkaptoacto rūgšties buvimą.

Jautris: 0,5 %.

4.1.2.2. Neorganinių sulfidų atpažinimas pagal juos parūgštinus susidarantį vandenilio sulfidą

Į mėgintuvėlį įdedami keli miligramai tiriamojo bandinio. Įpilama 2 ml distiliuoto vandens ir 1 ml vandenilio chlorido (4.1.1.2). Išsiskyręs vandenilio sulfidas atpažįstamas iš kvapo ir ant švino diacetato popieriaus (4.1.1.1) susidariusių juodų švino sulfido nuosėdų.

([1]) ISO 5725 norma.

Jautris: 50 ppm.

4.1.2.3. Sulfitų atpažinimas pagal juos parūgštinus susidarantį sieros dioksidą

Darbo eiga tokia kaip 4.1.2.2 skirsnyje. Tirpalas užvirinamas. Sieros dioksidas yra atpažįstamas iš kvapo bei pagal redukcines savybes, pavyzdžiui, permanganato jonų atžvilgiu.

4.2. ***Atpažinimas plonasluoksnės chromatografijos būdu***

4.2.1. *Reagentai*

Turi būti naudojami, jeigu nenurodyta kitaip, analiziškai gryni reagentai.

4.2.1.1. Merkaptoacto rūgštis (tioglikolio rūgštis), ne mažiau kaip 98 % grynumo, nustatyto jodometriškai.

4.2.1.2. 2,2'-ditiodiacto rūgštis, ne mažiau kaip 99 % grynumo, nustatyto jodometriškai.

4.2.1.3. 2-merkaptopropiono rūgštis (tiopieno rūgštis), ne mažiau kaip 95 % grynumo, nustatyto jodometriškai.

4.2.1.4. 3-merkaptopropiono rūgštis, ne mažiau kaip 98 % grynumo, nustatyto jodometriškai.

4.2.1.5. 3-merkaptopropan-1,2-diolis (1-tioglicerolis), ne mažiau kaip 98 % grynumo, nustatyto jodometriškai.

4.2.1.6. Plonasluoksnės plokštelės, silikagelis, visiškai paruoštos naudoti, 0,25 mm storio.

4.2.1.7. Plonasluoksnės plokštelės, aliuminio oksidas, *Merck* F 254 E arba ekvivalentiškos.

4.2.1.8. Vandenilio chloridas, koncentruotas, d_4^{20} = 1,19 g/ml.

4.2.1.9. Etilacetatas.

4.2.1.10. Chloroformas.

4.2.1.11. Diizopropileteris.

4.2.1.12. Anglies tetrachloridas.

4.2.1.13. Acto rūgštis, ledinė.

4.2.1.14. Kalio jodidas, 1 % (m/t) tirpalas vandenyje.

4.2.1.15. Platinos tetrachloridas, 0,1 % (m/t) tirpalas vandenyje.

4.2.1.16. Eliuentai

4.2.1.16.1. Etilacetatas (4.2.1.9), chloroformas (4.2.1.10), diizopropileteris (4.2.1.11), acto rūgštis (4.2.1.13) (20: 20: 10: 10 tūrio dalys).

4.2.1.16.2. Chloroformas (4.2.1.10), acto rūgštis (4.2.1.13) (90: 20 tūrio dalys).

4.2.1.17. Aptikimo reagentai

4.2.1.17.1. Prieš pat vartojimą lygiomis tūrio dalimis sumaišomi tirpalai (4.2.1.14) ir (4.2.1.15).

4.2.1.17.2. Bromo tirpalas, 5 % (m/t): ištirpinama 5 g bromo 100-te ml anglies tetrachlorido (4.2.1.12).

4.2.1.17.3. Fluoresceino tirpalas, 0,1 % (m/t): ištirpinama 100 mg fluoresceino 100-te ml etanolio.

4.2.1.17.4. Heksaamonioheptamolibdatas, 10 % (m/v) tirpalas vandenyje.

4.2.1.18. Etaloniniai tirpalai

4.2.1.18.1. Merkaptoacto rūgštis (4.2.1.1.), 0,4 % (m/t) tirpalas vandenyje.

4.2.1.18.2. 2,2'-ditiodiacto rūgštis (4.2.1.2), 0,4 % (m/t) tirpalas vandenyje.

4.2.1.18.3. 2-merkaptopropiono rūgštis (4.2.1.3), 0,4 % m/t) tirpalas vandenyje.

4.2.1.18.4. 3-merkaptopropiono rūgštis (4.2.1.4), 0,4 % (m/t) tirpalas vandenyje.

4.2.1.18.5. 3-merkaptopropano-1,2-diolis (4.2.1.5), 0,4 % (m/t) tirpalas vandenyje.

4.2.2. *Priemonės*

Įprastos plonasluoksnės chromatografijos priemonės.

4.2.3. *Darbo eiga*

4.2.3.1. Mėginių paruošimas

Parūgštinama keliais lašais vandenilio chlorido (4.2.1.8), kad pH būtų lygus 1, ir, jeigu reikia, filtruojama.

Tam tikrais atvejais patartina mėginį praskiesti. Tuomet jis rūgštinamas vandenilio chloridu prieš praskiedimą.

4.2.3.2. Eliuavimas

Ant plokštelės užlašinama 1 µl mėginio tirpalo (4.2.3.1) ir įpilama po vieną litrą kiekvieno iš penkių etaloninių tirpalų (4.2.1.18). Silpnoje azoto srovėje gerai išdžiovinama. Tada plokštelė eliuuojama tirpikliais (4.2.1.16.1 arba 4.2.1.16.2). Plokštelė nedelsiant išdžiovinama, kad būtų kuo mažesnė tiolių oksidacija.

4.2.3.3. Aptikimas

Plokštelė apipurškiama vienu iš trijų reagentų (4.2.1.17.1, 4.2.1.17.3 arba 4.2.1.17.4). Jeigu plokštelė apipurškiama reagentu (4.2.1.17.3), toliau ji apdorojama bromo garais (pvz., mažoje kameroje įstatyta laboratorinė stiklinė reagento (4.2.1.17.2), kol dėmės pasidarys matomos. Aptikimas purškimo reagentu (4.2.1.17.4) yra pakankamas, jei plonojo sluoksnio džiovinimas truko ne ilgiau 30 minučių.

4.2.3.4. Rezultatų aiškinimas

Palyginamos etaloninių tirpalų Rf vertės ir spalva su etaloninių tirpalų vertėmis ir spalva. Toliau pateiktos vidutinės Rf vertės nėra tikslios nuorodos ir turi tik palyginamąją vertę. Jos priklauso nuo:

— plonojo sluoksnio aktyvacijos būklės atliekant chromatografiją,

— chromatografo kameros temperatūros.

Rf verčių, gautų ant silikagelio sluoksnio, pavyzdžiai

	Eliuentai	
	4.2.1.16.1	4.2.1.16.2
Merkaptoacto rūgštis	0,25	0,80
2-merkaptopropiono rūgštis	0,40	0,95
2,2'-ditiodiacto rūgštis	0,00	0,35
3-merkaptopropiono rūgštis	0,45	0,95
3-merkaptopropan-1,2-diolis	0,45	0,35

5. KIEKIO NUSTATYMAS (žr. NB)

Kiekio nustatymas visada turėtų būti pradedamas jodometrija.

5.1. ***Jodometrija***

5.1.1. *Metodo esmė*

Nustatymas atliekamas oksiduojant „-SH“ grupę jodu rūgštinėje terpėje pagal tokią lygtį:

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

5.1.2. *Reagentai*

0,05 M etaloninis jodo tirpalas.

NB: Merkaptoacto rūgščiai nustatyti turi būti imamas nenaudotas gaminys iš ką tik atidarytos taros, kad būtų išvengta oksidacijos.

5.1.3. *Priemonės*

Įprasta laboratorinė įranga.

5.1.4. *Darbo eiga*

150 ml užkemšamoje kūginėje kolboje, kurioje įpilta 50 ml distiliuoto vandens, tiksliai pasveriama 0,5–1 g mėginio. Įpilama 5 ml vandenilio chlorido (4.1.1.2) (tirpalo pH apie 0) ir titruojama jodo tirpalu (5.1.2), kol atsiras geltona spalva. Jei norima, gali būti naudojamas indikatorius (pvz., krakmolo tirpalas arba anglies tetrachloridas).

5.1.5. *Apskaičiavimas*

Merkaptoacto rūgšties kiekis yra apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\% \text{ (m/m)} = \frac{90 \times n \times 100}{1000 \times 10 \times m} = \frac{0{,}92\ n}{m},$$

čia:

m = mėginio masė gramais,

n = sunaudoto jodo tirpalo (5.1.2) tūris mililitrais.

5.1.6. *Pastabos*

Jeigu apskaičiuota merkaptoacto rūgšties koncentracija yra 0,1 % arba dar mažesnė už leistiną didžiausią koncentraciją, neverta toliau analizuoti. Jeigu tas skaičius lygus arba didesnis už leistiną didžiausią koncentraciją ir jeigu atpažinimo metu buvo rasta keletas reduktorių, būtina analizuoti dujų chromatografijos metodu.

5.2. ***Dujų chromatografija***

5.2.1. *Metodo esmė*

Merkaptoacto rūgštis iš terpės yra išskiriama nusodinant kadmio diacetato tirpalu. Po metilinimo diazometanu, paruoštu *in situ* arba iš anksto dietileterio tipale, merkaptoacto rūgšties metilo kiekis nustatomas dujų-skysčių chromatografijos būdu, metilo oktanoatą naudojant vidine etalonine medžiaga.

5.2.2 *Reagentai*

Turi būti naudojami analiziškai gryni reagentai.

5.2.2.1. Merkaptoacto rūgštis, 98 %.

5.2.2.2. Vandenilio chloridas, d_4^{20} = 1,19 g/ml.

5.2.2.3. Metanolis.

5.2.2.4. Kadmio diacetato dihidratas, 10 % (m/t) tirpalas vandenyje.

5.2.2.5. Metiloktanoatas, 2 % (m/t) tirpalas metanolyje.

5.2.2.6. Acetatinis buferinis tirpalas (pH 5):

Natrio acetato trihidratas, 77 g.

Acto rūgštis (ledinė), 27,5 g.

Demineralizuotas vanduo bendrajam tūriui papildyti iki vieno litro.

5.2.2.7. Vandenilio chloridas, 3 M tirpalas metanolyje (5.2.2.3), šviežiai paruoštas.

5.2.2.8. 1-metil-3-nitro-1-nitrozoguanidinas.

5.2.2.9. Natrio hidroksidas, 5 M tirpalas.

5.2.2.10. Jodas, 0,05 M etaloninis tirpalas.

5.2.2.11. Dietileteris.

5.2.2.12. Diazometano tirpalas, paruoštas iš *N*-metil-*N*-nitrozotoluen-4-sulfonamido (*Fieser, Reagents for Organic Synthesis (Wiley),* 1967).

Gautame tirpale yra apie 1,5 g diazometano ir 100 ml dietileterio. Kadangi diazometanas – toksiškos ir labai nepatvarios dujos, visi eksperimentai turi būti atliekami labai didelės traukos spintoje ir negalima naudoti matinio stiklo aparatūros (tam tikslui yra specialūs komplektai).

5.2.3. *Priemonės*

5.2.3.1. Įprasta laboratorinė įranga.

5.2.3.2. Priemonės diazometanui paruošti metilinimui *in situ* (žr. *Fales, H.M. Jaouni, T.M. and Babashak, J.F., Analyt. Chem.* 1973, 45, 2302).

5.2.3.3. Priemonės išankstiniam diazometano paruošimui (*Fieser*).

5.2.4. *Mėginio paruošimas*

50 ml centrifugos mėgintuvėlyje kruopščiai pasveriama tiek bandinio, kad jame būtų 50–70 mg merkaptoacto rūgšties. Parūgštinama keliais lašais vandenilio chlorido (5.2.2.2), kad pH būtų apie 3.

Įpilama 5 ml demineralizuoto vandens ir 10 ml acetatinio buferinio tirpalo (5.2.2.6).

pH tikrinamas indikatoriniu popieriumi – reikia kad pH būtų apie 5. Tada įpilama 5 ml kadmio diacetato tirpalo (5.2.2.4).

Palaukus 10 minučių centrifuguojama ne trumpiau 15 minučių, esant 4 000 g. Virš nuosėdų esantis skystis, kuriame gali būti netirpių riebalų (kremų atveju) nupilamas. Šių riebalų nereikia painioti su tioliais, kurie susikaupia į kompaktišką masę vamzdelio dugne. Patikrinama, ar nesusidaro nuosėdos, kai į virš nuosėdų buvusį skystį įlašinami keli lašai kadmio diacetato tirpalo (5.2.2.4).

Jeigu ankstesnio atpažinimo metu nebuvo rasta kitų reduktorių, išskyrus tiolius, jodometriškai patikrinama, ar virš nuosėdų buvusiame skystyje esantis tiolio kiekis neviršija 6–8 % pradinio kiekio.

Į centrifugos mėgintuvėlį su nuosėdomis įpilama 10 ml metanolio (5.2.2.3), maišymo lazdele nuosėdos gerai disperguojamos. Vėl centrifuguojama ne trumpiau kaip 15 minučių esant 4 000 g. Virš nuosėdų esantis skystis nupilamas ir patikrinama, ar nėra tiolių.

Nuosėdos plaunamos antrą kartą tokia pačia tvarka.

Į tą patį centrifugos mėgintuvėlį įpilama:

— 2 ml metiloktanoato tirpalo (5.2.2.5),

— 5 ml vandenilio chlorido tirpalo metanolyje (5.2.2.7).

Tioliai visiškai ištirpinami (šiek tiek netirpios medžiagos gali likti iš pagalbinės medžiagos). Tai – tirpalas „S“.

Šio tirpalo alikvotine dalimi jodometriškai tikrinama, ar tiolių kiekis sudaro ne mažiau kaip 90 % kiekio, gauto pagal 5.1 punktą.

5.2.5. *Metilinimas*

Metilinimas atliekamas pagal procedūrą (5.2.5.1) *in situ* arba iš anksto paruoštu diazometano tirpalu (5.2.5.2).

5.2.5.1. Metilinimas *in situ*

Į metilinimo aparatą (5.2.3.2), kuriame yra 1 ml eterio (5.2.2.11), įpilama 50 µl tirpalo „S“ ir metilinama 5.2.3.2 punkte nurodytu būdu su apytikriai 300 mg 1-metil-3-nitro-1-nitrozoguanidino (5.2.2.8). Po 15 minučių (eterio tirpalas turėtų būti geltonas, parodantis diazometano perteklių) bandinio tirpalas perpilamas į 2 ml butelį su hermetišku kamščiu. Nakčiai paliekama šaldytuve. Vienu metu metilinami du mėginiai.

5.2.5.2. Metilinimas iš anksto paruoštu diazometano tirpalu

Į 5 ml užkemšamą kolbą įpilama 1 ml diazometano tirpalo (5.2.2.12), po to 50 µl tirpalo „S“. Nakčiai paliekama šaldytuve.

5.2.6. *Etaloninio tirpalo paruošimas*

Paruošiamas žinomos koncentracijos etaloninis tirpalas, kuriame yra apie 60 mg grynos merkaptoacto rūgšties (5.2.2.1) 2-uose ml tirpalo.

Tai – tirpalas „E“.

Nusodinamos nuosėdos, patikrinama ir metilinama, kaip aprašyta 5.2.4 ir 5.2.5 punktuose.

5.2.7. *Dujų chromatografijos sąlygos*

5.2.7.1. Kolonėlė

Tipas: nerūdijančio plieno.

Ilgis: 2 m.

Skersmuo: 3 mm.

5.2.7.2. Įkrova

20 % didecilftalatas, *Chromosorb*, WAW 80–100 mešų.

5.2.7.3. Detektorius

Liepsnos jonizacija. Tinkamas liepsnos jonizacijos detektoriaus elektrometro jautris nustatomas 8×10^{-10} A.

5.2.7.4. Aprūpinimas dujomis

Stumiančiosios dujos: azotas,

slėgis: 2,2 baro,

srautas: 35 ml/min.

Papildomos dujos: vandenilis,

slėgis: 1,8 baro,

srautas: 15 ml/min.

Detektoriaus aprūpinimas: kaip nurodo aparato gamintojai.

5.2.7.5. Temperatūros sąlygos

Inžektorius: 200 °C.

Detektorius: 200 °C.

Kolonėlė: 90 °C.

5.2.7.6. Savirašio greitis

5 mm/min.

5.2.7.7. Įšvirkščiamas kiekis

3 µl. Įšvirkščiama penkis kartus.

5.2.7.8. Chromatografijos sąlygos yra pateiktos kaip orientyras. Jos leidžia gauti sklaidą „R“, kuri būtų lygi arba didesnė negu 1,5, kai:

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

jeigu:

r_1 ir r_2 = sulaikymo trukmė minutėmis,

W_1 ir W_2 = smailių pločiai ties puse aukščio milimetrais,

d' = savirašio greitis milimetrais per minutę.

Rekomenduojama chromatografiją atlikti reguliuojant temperatūrą nuo 90 °C iki 150 °C, 10 °C per minutę greičiu, tokiu būdu pašalinant medžiagas, galinčias trukdyti tolesniems matavimams.

5.2.8. *Apskaičiavimai*

5.2.8.1. Merkaptoacto rūgšties proporcingumo koeficientas

Jis apskaičiuojamas atsižvelgiant į metiloktanoatą etaloniniame mišinyje.

Jeigu „t“ – merkaptoacto rūgštis:

čia:

k_t = jos reaktingumo koeficientas,

m'_t = jos masė mišinyje miligramais,

S'_t = jos smailės sritis.

Jeigu „c“ – metiloktanoatas:

čia:

m'_c = jo masė mišinyje miligramais,

S'_c = jos smailės plotas,

tada:

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

Šis koeficientas kinta priklausomai nuo naudojamo aparato.

5.2.8.2. Bandinyje esančios merkaptoacto rūgšties koncentracija

Jeigu „t“ – merkaptoacto rūgštis:

čia:

k_t = jos reaktingumo koeficientas,

S_t = jos smailės plotas.

Jeigu „c“ – metiloktanoatas:

čia:

m_c = jo masė mišinyje miligramais,

S_c = jo smailės plotas,

M = pradinė mėginio masė miligramais,

tada bandinyje esančios merkaptoacto rūgties % (m/m) yra:

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

6. PASIKARTOJAMUMAS ([1])

Jeigu merkaptoacto rūgšties kiekis sudaro 8 % (m/m), to paties mėginio dviejų lygiagrečių nustatymų rezultatų skirtumas turėtų neviršyti absoliučios 0,8 % (m/m) vertės.

HEKSACHLOROFENO ATPAŽINIMAS IR KIEKIO NUSTATYMAS

A. ATPAŽINIMAS

1. APIMTIS IR TAIKYMO SRITIS

Šis metodas taikomas visiems kosmetikos gaminiams.

2. METODO ESMĖ

Heksachlorofenas iš bandinio ekstrahuojamas etilacetatu ir atpažįstamas plonasluoksnės chromatografijos metodu.

3. REAGENTAI

Turi būti naudojami analiziškai gryni reagentai.

3.1. Sieros rūgštis, 4 M tirpalas.

3.2. Celitas AW.

3.3. Etilacetatas.

([1]) ISO 5725 norma.

3.4. Eliuentas: benzenas, turintis 1 % (t/t) ledinės acto rūgšties.

3.5. I ryškinimo reagentas:

rodamino B tirpalas: 100 mg rodamino B ištirpinama 150 ml dietileterio, 70 ml absoliutaus etanolio ir 16 ml vandens mišinyje.

3.6. II ryškinimo reagentas:

2,6-dibrom-4-(chloroimin)cikloheksa-2,5-dienono tirpalas: 400 mg 2,6-dibrom-4-(chloroimin)cikloheksa-2,5-dienono ištirpinama 100-te ml metanolio (kiekvieną dieną paruošiamas šviežias);

natrio karbonato tirpalas: 10 g natrio karbonato ištirpinama 100-te ml demineralizuoto vandens.

3.7. Etaloninis tirpalas:

heksacholorofenas, 0,05 % (m/t) tirpalas etilacetate.

4. PRIEMONĖS

4.1. Silikagelio 254 TLC plokštelės, 200 x 200 mm (arba jų atitikmuo).

4.2. Įprasta TLC įranga.

4.3. 26 °C temperatūros vonia chromatografinei kamerai laikyti.

5. MĖGINIO PARUOŠIMAS

5.1. 1 g homogenizuoto mėginio gerai sumaišoma su 1 g celito AW (3.2) ir 1 ml sieros rūgšties (3.1).

5.2. Dvi valandas džiovinama 100 °C temperatūroje.

5.3. Atvėsinama, išdžiovintas likutis sutrinamas į miltelius.

5.4. Du kartus ekstrahuojama, kiekvieną kartą 10 ml etilacetato (3.3), po kiekvieno ekstrahavimo centrifuguojama, etilacetato sluoksniai sumaišomi.

5.5. Garinama 60 °C temperatūroje.

5.6. Likutis ištirpinamas 2-uose ml etilacetato (3.3).

6. DARBO EIGA

6.1. 2 µl mėginio tirpalo (5.6) ir 2 µl etaloninio tirpalo (3.7) užlašinama ant TLC plokštelės (4.1).

6.2. Kamera (4.3) pripildoma eliuento (3.4).

6.3. TLC plokštelė dedama į kamerą ir eliuuojama iki 150 mm.

6.4. TLC plokštelė išimama ir džiovinama ventiliuojamoje apie 105 °C temperatūros džiovinimo spintoje.

6.5. ***Ryškinimas***

Heksachlorofeno dėmės ant plonasluoksnės plokštelės yra ryškinamos laikantis 6.5.1 arba 6.5.2 punktuose aprašytos procedūros.

6.5.1. Ant plokštelės lygiu sluoksniu užpurškiama I ryškinimo reagento (3.5). Po 30 minučių plokštelė apžiūrima UV šviesoje esant 254 nm bangos ilgiui.

6.5.2. Ant plokštelės lygiu sluoksniu užpurškiama II ryškinimo reagento 2,6-dibrom-4-(chloroimin)cikloheksa-2,5-dienono tirpalo (3.6). Po to plokštelė apipurškiama natrio karbonato tirpalu (3.6). Po 10 minučių džiovinimo kambario temperatūroje plokštelė apžiūrima dienos šviesoje.

7. REZULTATŲ AIŠKINIMAS

7.1. I ryškinimo reagentas (3.5):

heksachlorofenas išryškėja melsva dėme fluorescuojančiame geltono atspalvio oranžiniame fone, o jo Rf yra apytikriai lygus 0,5.

7.2. II ryškinimo reagentas (3.6):

heksachlorofenas išryškėja žydra (iki žalsvai melsvos spalvos) dėme baltame fone, o jo Rf yra apytikriai lygus 0,5.

B. KIEKIO NUSTATYMAS

1. APIMTIS IR TAIKYMO SRITIS

Šis metodas yra taikomas visiems kosmetikos gaminiams.

2. APIBRĖŽIMAS

Pagal šį metodą nustatytas heksachlorofeno kiekis bandinyje yra išreiškiamas haksachlorofeno masės procentais.

3. METODO ESMĖ

Heksahlorofeno kiekis nustatomas, heksahlorofeną pavertus metilo dariniu, dujų chromatografijos būdu elektronų pagavos detektoriumi.

4. REAGENTAI

Turi būti naudojami analiziškai gryni reagentai.

4.1. Etilacetatas.

4.2. *N*-metil-*N*-nitrozo-4-toluensulfonamidas.

4.3. Dietileteris.

4.4. Metanolis.

4.5. 2-(2-etoksietoksi)etanolis (karbitolis).

4.6. Skruzdžių rūgštis.

4.7. Kalio hidroksidas, 50 % (m/m) vandeninis tirpalas (kiekvieną dieną ruošiamas šviežias).

4.8. Heksanas spektroskopijai.

4.9. Bromchlorofenas (etaloninis tirpalas Nr. 1).

4.10. 4,4',6,6'-tetrachloro-2,2'-tiodifenolis (etaloninis tirpalas Nr. 2).

4.11. 2,4,4'-trichloro-2-hidroksidifenileteris (etaloninis tirpalas Nr. 3).

4.12. Acetonas.

4.13. 4 M sieros rūgštis.

4.14. Celitas AW.

4.15. Skruzdžių rūgštis, etilacetatas, 10 % (t/t) tirpalas.

4.16. Heksachlorofenas.

5. PRIEMONĖS

5.1. Įprasti laboratoriniai stiklo indai.

5.2. Mini aparatas diazometanui ruošti (*Analyt. Chem.*, 1973, 45, 2302-2).

5.3. Dujų chromatografas su 63 Ni šaltinio elektronų pagavos detektoriumi.

6. DARBO EIGA

6.1. ***Etaloninio tirpalo paruošimas***

Etaloninis tirpalas parenkamas taip, kad jis netrukdytų nė vienai medžiagai, esančiai analizuojamo gaminio terpėje. Labiausiai tinka etaloninis tirpalas Nr. 1 (4.9).

6.1.1. 100 ml matavimo kolboje tiksliai pasveriama apie 50 mg etaloninio tirpalo Nr. 1, Nr. 2 arba Nr. 3 (4.9, 4.10 arba 4.11) ir 50 mg heksachlorofeno (4.16). Pripilama iki žymės etilacetato (4.1) (tai – A tirpalas). 10 ml A tirpalo praskiedžiama iki 100 ml etilacetatu (4.1) (tai – B tirpalas).

6.1.2. 100 ml matavimo kolboje tiksliai pasveriama apie 50 mg etaloninio tirpalo Nr. 1, Nr. 2 arba Nr. 3 (4.9, 4.10 arba 4.11). Pripilama iki reikiamo tūrio etilacetato (4.1) (tai – C tirpalas).

6.2. ***Mėginio paruošimas*** [1]

Tiksliai pasveriama 1 g homogenizuoto bandinio ir sumaišoma su 1 ml sieros rūgšties (4.13), 15 ml acetono (4.12) ir 8 g celito AW (4.14). Mišinys 30 minučių džiovinamas ore virš garų vonios, po to pusantros valandos džiovinamas ventiliuojamoje džiovinimo spintoje. Atvėsinama, likutis sutrinamas į smulkius miltelius, kurie suberiami į stiklo kolonėlę. Eliuuojama etilacetatu (4.1) ir surenkama 100 ml. Įpilama 2 ml vidinio etaloninio tirpalo (C tirpalas) (6.1.2).

[1] Dėl didelės gaminių, kuriuose gali būti chlorofeno, įvairovės svarbu prieš užrašant duomenis patikrinti, kaip heksachlorofenas išgaunamas iš šio bandinio, naudojantis šia procedūra. Jeigu medžiagos išgaunama nedaug, suinteresuotoms šalims susitarus, gali būti modifikuojama, pvz., pakeičiamas tirpiklis (benzenas vietoje etilacetato) ir pan.

6.3. ***Mėginio metilinimas***

Visi reagentai ir priemonės vėsinami 2 valandas iki 0–4 °C temperatūros. Į išorinę diazometano aparato kamerą įpilama 1,2 ml tirpalo, gauto pagal 6.2, ir 0,1 ml metanolio (4.4). Į centrinę kamerą įdedama apie 200 mg diazaldo (4.2), įpilama 1 ml karbitolio (4.5), 1 ml dietileterio (4.3) ir ištirpinama. Aparatas surenkamas ir iki pusės panardinamas 0 °C temperatūros vonioje. Į centrinę kamerą švirkštu įšvirkščiama apie 1 ml atšaldyto kalio hidroksido tirpalo (4.7). Reikia, kad geltona spalva, atsiradusi dėl susidariusio diazometano, išliktų. Jeigu geltona spalva neišsilaiko, metilinimas kartojamas su papildomais 200 mg diazaldo (4.1) ([1]).

Po 15 minučių aparatas iškeliamas iš vonios, po to paliekamas uždarytas kambario temperatūroje 12 valandų. Aparatas atidaromas, diazometano perteklius panaikinamas keliais 10 % (t/t) skruzdžių rūgšties tirpalo etilacetate (4.15) lašais, ir šis organinis tirpalas perpilamas į 25 ml matavimo kolbą. Pripildoma iki reikiamo tūrio heksanu (4.8).

1,5 µl šio tirpalo įšvirkščiama į chromatografą.

6.4. ***Etaloninio tirpalo metilinimas***

Visi reagentai ir priemonės yra vėsinami 2 valandas, esant 0–4 °C temperatūrai. Į išorinę diazometano aparato kamerą įpilama:

0,2 ml B tirpalo (6.1.1),
1 ml etilacetato (4.1),
0,1 ml metanolio (4.4).

Metilinimas tęsiamas pagal 6.3 punkto aprašymą. 1,5 µl gautojo tirpalo įšvirkščiama į chromatografą.

7. DUJŲ CHROMATOGRAFIJA

Kolonėlėje gaunama sklaida R turi būti lygi arba didesnė negu 1,5, kai:

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

čia:

r_1 ir r_2 = sulaikymo trukmė minutėmis,

W_1 ir W_2 = smailių pločiai ties puse aukščio milimetrais,

d' = savirašio greitis milimetrais per minutę.

Toliau pateiktos dujų chromatografijos sąlygos yra laikomos tinkamomis:

Kolonėlė: nerūdijančio plieno,

ilgis: 1,7 m,

skersmuo: 3 mm.

Įkrova:
chromosorb: WAW,
sietų analizė: 80–100 mešų.

Nuostovioji fazė: 10 % OV 17.

Temperatūra:
kolonėlės: 280 °C,
inžektoriaus: 280 °C,
detektoriaus: 280 °C.

Stumiančiosios dujos: azotas be deguonies.

Slėgis: 2,3 baro.

Srautas: 30 ml/min.

([1]) Ši nepranykstanti geltona spalva rodo diazometano perteklių, kuris yra reikalingas mėginio metilinimui užbaigti.

8. APSKAIČIAVIMAS

8.1. ***Heksachlorofeno proporcingumo koeficientas***

Jis yra apskaičiuojamas atsižvelgiant į pasirinktą etaloninį tirpalą etaloninio mišinio atžvilgiu.

Jeigu:

h = heksachlorofenas,

k_h = jo proporcingumo koeficientas,

m'_h = jo masė mišinyje gramais,

A'_h = jo smailės plotas,

s = pasirinktas etaloninis tirpalas,

m'_s = jo masė mišinyje gramais,

A'_s = jo smailės plotas,

tada:

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

8.2. ***Heksachlorofeno kiekis bandinyje***

Jeigu:

h = heksachlorofenas,

k_h = jo proporcingumo koeficientas,

A_h = jo smailės plotas,

s = pasirinktas etaloninis tirpalas,

m_s = jo masė mišinyje gramais,

A_s = jo smailės plotas,

M = paimto bandinio masė gramais,

tada heksachlorofeno % (m/m) bandinyje yra:

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

9. PASIKARTOJAMUMAS ([1])

Jeigu heksachlorofeno kiekis sudaro 0,1 % (m/m), to paties mėginio dviejų lygiagrečių nustatymų rezultatų skirtumas turi neviršyti absoliučios 0,005 % (m/m) vertės.

NATRIO N-CHLOR-4-METILBENZENSULFONAMIDO (INN) (CHLORAMINO T) KIEKIO NUSTATYMAS

1. APIMTIS IR TAIKYMO SRITIS

Metodas taikomas natrio N-4-chlor-4-metilbenzensulfonamido (chloramino T) kiekiui nustatyti plonasluoksnės chromatografijos būdu kosmetikos gaminiuose.

([1]) ISO 5725 norma.

2. APIBRĖŽIMAS

Chloramino T kiekis bandinyje, nustatytas šiuo metodu, yra išreiškiamas masės procentais (m/m).

3. METODO ESMĖ

Chloraminas T visiškai hidrolizuojamas iki 4-toluensulfonamido susidarymo virinant su vandenilio chloridu.

Susidaręs 4-toluensulfonamido kiekis nustatomas fotodensitometriškai plonasluoksnės chromatografijos būdu.

4. REAGENTAI

Turi būti naudojami analiziškai gryni reagentai.

4.1. Natrio N-4-chlor-4-metilbenzensulfonamidas (chloraminas T).

4.2. 4-toluensulfonamido etaloninis tirpalas: 50 mg 4-toluensulfonamido 100-te ml etanolio (4.5).

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

4.4. Dietileteris.

4.5. Etanolis, 96 % (t/t).

4.6. ***Judančiosios fazės tirpiklis***

4.6.1. 1-butanolis, etanolis (4.5), vanduo (40: 4: 9; t/t/t) arba

4.6.2. chloroformas, acetonas (6: 4; t/t).

4.7. Visiškai paruoštos naudoti plonasluoksnės chromatografijos plokštelės, silikagelis 60, be fluorescencinio indikatoriaus.

4.8. Kalio permanganatas.

4.9. Vandenilio chloridas, 15 % (m/m).

4.10. Purškiamasis reagentas: 2-toluidinas, 1 % (m/t) tirpalas etanolyje (4.5).

5. PRIEMONĖS

5.1. Įprastos laboratorinės priemonės.

5.2. Įprastos plonasluoksnės chromatografijos įranga.

5.3. Fotodensitometras.

6. DARBO EIGA

6.1. ***Hidrolizė***

50 ml apvaliadugnėje kolboje tiksliai pasveriama apie 1 g mėginio (m). Įpilama 5 ml vandens, 5 ml vandenilio chlorido (4.3) ir vieną valandą virinama naudojant grįžtamąjį kondensatorių. Karšta suspensija tuoj pat vandeniu nuplaunama į 50 ml graduotą kolbą. Leidžiama atvėsti ir pripilama iki žymės vandens. Penkias minutes centrifuguojama ne mažiau kaip 3 000 apsukų per minutę greičiu, paviršinis skystis filtruojamas.

6.2. ***Ekstrahavimas***

6.2.1. Atmatuojama 30 ml filtrato ir tris kartus ekstrahuojama su 15 ml dietileterio (4.4). Jeigu reikia, eterinės fazės džiovinamos ir sumaišomos kartu 50 ml graduotoje kolboje. Iki žymės pripilama dietileterio (4.4).

6.2.2. Imama 25 ml išdžiovinto eterinio ekstrakto ir garinama iki sausumo azoto srovėje. Likutis dar kartą ištirpinamas 1 ml etanolio (4.5).

6.3. ***Plonasluoksnė chromatografija***

6.3.1. 20 µl etanolinės liekanos (6.2) užlašinama ant plonasluoksnės chromatografinės plokštelės (4.7).

Tuo pačiu metu ir tokiu pačiu būdu užlašinama 8, 12, 16 ir 20 µl etaloninio 4-toluensulfonamido tirpalo (4.2).

6.3.2. Po to ryškinama apytikriai 150 mm judančiosios fazės tirpikliu (4.6.1 arba 4.6.2).

6.3.3. Visiškai išgarinus tirpiklį, plokštelė dvi tris minutes laikoma chloro garuose, kurie susidaro uždarame inde, į jį įpylus apie 100 ml vandenilio chlorido (4.9) ant apytikriai 2 g kalio permanganato (4.8). Chloro perteklius pašalinamas kaitinant plokštelę iki 100 °C temperatūros penkias minutes. Tada plokštelė apipurškiama reagentu (4.10).

6.4. ***Matavimas***

Maždaug po valandos violetinės dėmės matuojamos fotodensitometru, bangos ilgis - 525 nm.

6.5. ***Kalibracinių kreivių brėžimas***

Brėžiamos kreivės: didžiausių smailių aukščio verčių, nustatytų keturioms 4-toluensulfonamido dėmėms, priklausomybė nuo atitinkamų 4-toluensulfonamido kiekių (t. y. 4, 6, 8, 10 µg 4-toluensulfonamido vienai dėmei).

7. PASTABA

Šį metodą galima kontroliuoti naudojant 0,1 % arba 0,2 % (m/t) chloramino T tirpalą (4.1), apdorotą tokiu pat būdu kaip bandinys (6 dalis).

8. APSKAIČIAVIMAS

Chloramino T kiekis bandinyje, išreikštas masės procentais, yra apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\%\ (m/m)\ \text{natrio N-4-chlor-4-metilbenzensulfonamido} = \frac{1{,}33 \times a}{60 \times m},$$

čia:

1,33 = 4-toluensulfonamido-chloramino-T konversijos koeficientas,

a = 4-toluensulfonamido kiekis mėginyje (μg), nustatytas iš kalibracinių kreivių,

m = paimto mėginio masė gramais.

9. PASIKARTOJAMUMAS ([1])

Jeigu chloramino T kiekis apytikriai sudaro 0,2 % (m/m), to paties mėginio dviejų lygiagrečių nustatymų rezultatų skirtumas turi neviršyti absoliučios 0,03 % (m/m) vertės.

BENDROJO FLUORO KIEKIO DANTŲ PASTOJE NUSTATYMAS

1. APIMTIS IR TAIKYMO SRITIS

Šiuo metodu nustatomas bendrasis fluoro kiekis dantų pastoje, kai fluoro kiekis neviršija 0,25 %.

2. APIBRĖŽIMAS

Šiuo metodu nustatytas fluoro kiekis bandinyje yra išreiškiamas masės procentais.

3. METODO ESMĖ

Nustatymas atliekamas dujų chromatografijos būdu. Fluoras iš fluoro turinčių junginių yra paverčiamas trietilfluorosilanu (TEFS) tiesiogine reakcija su chlorotrietilsilanu (TECS) rūgščioje terpėje ir tuo pat metu ekstrahuojamas ksilenu, kuriame yra cikloheksano, kaip vidinės etaloninės medžiagos.

4. REAGENTAI

Turi būti naudojami analiziškai gryni reagentai.

4.1. Natrio fluoridas, išdžiovintas 120 °C temperatūroje iki pastovios masės.

4.2. Vanduo, du kartus distiliuotas arba lygiavertės kokybės.

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

4.4. Cikloheksanas (CH).

4.5. Ksilenas be smailių chromatogramoje, priešingai tirpiklio smailei, chromatografuojant tomis pačiomis sąlygomis kaip ir bandinio (6.1). Jeigu reikia, gryninama distiliuojant (5.8).

([1]) ISO 5725 norma.

4.6. Chlortrietilsilanas (TECS *Merck* arba lygiavertis).

4.7. ***Etaloniniai fluoro tirpalai***

4.7.1. Pradinis tirpalas, 0,250 mg F^-/ml. Tiksliai pasveriama 138,1 mg natrio fluorido (4.1) ir ištirpinama vandenyje (4.2). Visas tirpalo kiekis perpilamas į 250 ml matavimo kolbą (5.5). Skiedžiama iki žymės vandeniu (4.2) ir išmaišoma.

4.7.2. Praskiestas pradinis tirpalas, 0,050 mg F^-/ml. Pipete į 100 ml matavimo kolbą (5.5) įpilama 20 ml pradinio tirpalo (4.7.1). Praskiedžiama vandeniu iki žymės ir išmaišoma.

4.8. ***Vidinis etaloninis tirpalas***

Sumaišoma 1 ml cikloheksano (4.4) ir 5 ml ksileno (4.5).

4.9. ***Chlortrietilsilanas, vidinis etaloninis tirpalas***

Pipete (5.7) į 10 ml matavimo kolbą įpilama 0,6 ml TECS (4.6) ir 0,12 ml vidinio etaloninio tirpalo. Praskiedžiama ksilenu (4.5) iki žymės ir išmaišoma. Kiekvieną dieną ruošiamas šviežias tirpalas.

4.10. Perchlorato rūgštis, 70 % (m/t).

4.11. Perchlorato rūgštis, 20 % (m/t) tirpalas vandenyje (4.2).

5. PRIEMONĖS

5.1. Įprasta laboratorinė įranga.

5.2. Dujų chromatografas su liepsnos jonizacijos detektoriumi.

5.3. Sūkurinis maišytuvas arba jo atitikmuo.

5.4. *Bühler,* purtyklė, SMB_1 tipo ar lygiavertė.

5.5. Matavimo kolbos, 100 ir 250 ml, pagamintos iš polipropileno.

5.6. Centrifugos mėgintuvėliai (stikliniai): 20 ml, su teflonu dengtais užsukamais dangteliais, *Sovirel* 611-56 tipo arba lygiaverčiai. Mėgintuvėliai ir užsukami dangteliai kelias valandas mirkomi perchlorato rūgštyje (4.11), po to penkis kartus iš eilės plaunami vandeniu (4.2) ir paskiausiai džiovinami 100 °C temperatūroje.

5.7. Pipetės, pritaikytos 50–200 µl tūriui paimti su vienkartiniais plastikiniais antgaliais.

5.8. Distiliavimo aparatas su *Schneider* kolonėle arba lygiaverte *Vigreux* kolonėle.

6. DARBO EIGA

6.1. ***Mėginio analizė***

6.1.1. Parenkama anksčiau neatidaryta dantų pastos tūbelė, perpjaunama, išimamas visas jos turinys, kuris įdedamas į plastikinį indą, gerai išmaišomas ir laikomas tokiomis sąlygomis, kad nesugestų.

6.1.2. Centrifugos mėgintuvėlyje (5.6) pasveriama 150 mg (m) mėginio, įpilama 5 ml vandens (4.2) ir homogenizuojama (5.3).

6.1.3. Įpilama 1 ml ksileno (4.5).

6.1.4. Įlašinama 5 ml vandenilio chlorido (4.3) ir homogenizuojama (5.3).

6.1.5. Pipete į centrifugos mėgintuvėlį (5.6) įlašinama 0,5 ml chlortrietilsilano, vidinio etaloninio tirpalo (4.9).

6.1.6. Mėgintuvėlio dangtelis užsukamas (5.6) ir gerai maišoma 45 minutes purtykle (5.4), nustatyta 150 smūgių per minutę.

6.1.7. Centrifuguojama 10 minučių tokiu greičiu, kad aiškiai atsiskirtų fazės, mėgintuvėlis atidaromas, nupilamas organinis sluoksnis ir į dujų chromatografo (5.2) kolonėlę įšvirkščiama 3 µl organinės fazės.

Pastaba:
Visų sudedamųjų dalių eliuavimas trunka apie 20 minučių.

6.1.8. Įšvirkščiama dar kartą, apskaičiuojamas vidutinis smailės ploto koeficientas (A_{TEFS}/A_{ch}) ir iš kalibracinės kreivės (6.3) užrašomas atitinkamas fluoro kiekis (miligramais (m_1).

6.1.9. Apskaičiuojamas bendrasis fluoro kiekis bandinyje (fluoro masės procentais), kaip nurodyta 7 dalyje.

6.2. ***Chromatografijos sąlygos***

6.2.1. Kolonėlė: nerūdijantis plienas.

Ilgis: 1,8 m.

Skersmuo: 3 mm.

Įkrova: *Gaschrom* Q, 80–100 mešų.

Nuostovioji fazė: silikoninė alyva DC 200 arba jos atitikmuo, 20 %. Kolonėlė per naktį kondicionuojama 100 °C temperatūroje (stumiančiųjų dujų srautas – 25 ml azoto per minutę); taip kartojama kiekvieną naktį. Po kiekvienos ketvirtos arba penktos įšvirkštos porcijos kolonėlė pakartotinai kondicionuojama 30 minučių šildant 100 °C temperatūroje.

Temperatūra:
kolonėlės: 70 °C,
inžektoriaus: 150 °C,
detektoriaus: 250 °C.

Stumiančiųjų dujų srautas: 35 ml azoto per minutę.

6.3. ***Kalibracinė kreivė***

6.3.1. Į šešis centrifugos mėgintuvėlius (5.6) pipete įpilama 0, 1, 2, 3, 4 ir 5 ml atskiesto etaloninio fluoro tirpalo (4.7.2). Į kiekvieną mėgintuvėlį iki 5 ml įpilama vandens (4.2).

6.3.2. Darbo eiga tokia kaip aprašyta 6.1.3–6.1.6 punktuose imtinai.

6.3.3. Į dujų chromatografo kolonėlę įšvirkščiama 3 µl organinės fazės.

6.3.4. Įšvirkščiama dar kartą ir apskaičiuojamas vidutinis smailės koeficientas (A_{TEFS}/A_{CH}).

6.3.5. Brėžiamas fluoro masės (miligramais) etaloniniame tirpale (6.3.1) ir smailės ploto koeficiento (A_{TEFS}/A_{CH}), išmatuoto pagal 6.3.4, kalibracinė kreivė. Sujungiami kreivės taškai, labiausiai tinkantys, kad būtų gauta tiesė, nustatyta regresinės analizės būdu.

7. APSKAIČIAVIMAS

Bendras fluoro kiekis bandinyje (fluoro masės procentais) (% (m/m) F) apskaičiuojamas pagal formulę:

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

čia:

m = mėginio masė miligramais (6.1.2),

m_1 = F kiekis, gautas iš kalibracinės kreivės (6.1.8), miligramais.

8. PASIKARTOJAMUMAS ([1])

Jeigu fluoro kiekis sudaro apytikriai apie 0,15 % (m/m), to paties mėginio dviejų lygiagrečių nustatymų rezultatų skirtumas turi neviršyti absoliučios 0,012 % (m/m) vertės.

ORGANINIŲ GYVSIDABRIO JUNGINIŲ ATPAŽINIMAS IR JŲ KIEKIO NUSTATYMAS

APIMTIS IR TAIKYMO SRITIS

Aprašytas metodas gali būti naudojamas atpažinti organiniams gyvsidabrio junginiams, kurie akims skirtuose kosmetikos gaminiuose naudojami kaip konservantai, ir nustatyti jų kiekiui. Jis yra taikomas tiomersaliui (INN) (natrio 2-(etilgyvsidabriotiobenzoatui) ir fenilgyvsidabriui bei jo druskoms.

A. ATPAŽINIMAS

1. METODO ESMĖ

Organiniai gyvsidabrio junginiai sudaro kompleksinį junginį su 1,5-difenil-3-tiokarbazonu. Ditizonatą ekstrahavus anglies tetrachloridu, atliekama silikagelio plonasluoksnė chromatografija. Ditizonatų dėmės yra oranžinės spalvos.

2. REAGENTAI

Turi būti naudojami analiziškai gryni reagentai.

2.1. Sieros rūgštis, 25 % (t/t).

([1]) ISO 5725 norma.

2.2. 1,5-difenil-3-tiokarbazonas (ditizonas): 0,8 mg 100-te ml anglies tetrachlorido (2.4).

2.3. Azotas.

2.4. Anglies tetrachloridas.

2.5. Judančiosios fazės tirpiklis: heksanas-acetonas, 90: 10 (t/t).

2.6. Etaloninis 0,001 % tirpalas vandenyje:

natrio-2(etilgyvsidabriotio)benzoato,

etilgyvsidabrio chlorido arba metilgyvsidabrio chlorido,

fenilgyvsidabrio nitrato arba fenilgyvsidabrio acetato,

gyvsidabrio dichlorido arba gyvsidabrio diacetato.

2.7. Visiškai paruoštos naudoti silikagelio plokštelės (pvz., *Merck* 5721 arba jo atitikmuo).

2.8. Natrio chloridas.

3. PRIEMONĖS

3.1. Įprasta laboratorinė įranga.

3.2. Įprastas TLC (plonasluoksnės chromatografijos) aparatas.

3.3. Fazių atskyrimo filtras.

4. DARBO EIGA

4.1. ***Ekstrahavimas***

4.1.1. 1 g bandinio centrifugos mėgintuvėlyje praskiedžiamas, įpylus 20 ml distiliuoto vandens. Maksimaliai disperguojama ir šildoma vandens vonioje iki 60 °C. Pridedama 4 g natrio chlorido (2.8). Išmaišoma. Leidžiama atvėsti.

4.1.2. Centrifuguojama ne mažiau 20 minučių, esant 4 500 aps./min., kad iš tirpalo atsiskirtų didesnė dalis kietosios medžiagos. Filtruojama į dalijamąjį piltuvą ir įpilama 0,25 ml sieros rūgšties tirpalo (2.1).

4.1.3. Kelis kartus ekstrahuojama 2 ml arba 3 ml ditizono tirpalo (2.2), kol paskutinė organinė fazė lieka žalia.

4.1.4. Kiekviena organinė fazė paeiliui filtruojama per fazių atskyrimo filtrą (3.3).

4.1.5. Garinama iki sausumo azoto srovėje (2.3).

4.1.6. Ištirpinama 0,5 ml anglies tetrachlorido (2.4). Šis tirpalas naudojamas tuoj pat, kaip nurodyta 4.2.1 punkte.

4.2. ***Atskyrimas ir atpažinimas***

4.2.1. 50 µl anglies tetrachlorido tirpalo, gauto pagal 4.1.6, tuoj pat užlašinama ant silikagelio plokštelės (2.7). Tuo pačiu metu 10 ml etaloninio tirpalo (2.6) apdorojama, kaip nurodyta 4.1 punkte, ir ant tos pačios plokštelės užlašinama 50 µl tirpalo, gauto pagal 4.1.6.

4.2.2. Plokštelė dedama į tirpiklį (2.5), kuriam leidžiama pakilti 150 mm. Organiniai gyvsidabrio junginiai išryškėja spalvotomis dėmėmis, kurių spalva yra pastovi, jeigu plokštelė uždengiama stikline plokštele tuoj pat, kai tik tirpiklis išgaruoja.

Pavyzdžiui, yra gaunamos tokios Rf vertės:

	Rf	Spalva
Tiomersalis	0,33	Oranžinė
Etilgyvsidabrio chloridas	0,29	Oranžinė
Metilgyvsidabrio chloridas	0,29	Oranžinė
Fenilgyvsidabrio druskos	0,21	Oranžinė
Gyvsidabrio (II) druskos	0,10	Oranžinė
Gyvsidabrio diacetatas	0,10	Oranžinė
1,5-difenil-3-tiokarbazonas	0,09	Rausva

B. KIEKIO NUSTATYMAS

1. APIBRĖŽIMAS

Organinių gyvsidabrio junginių kiekis, nustatytas šiuo metodu, yra išreiškiamas gyvsidabrio kiekio bandinyje masės procentais (m/m).

2. METODO ESMĖ

Šiuo metodu nustatomas visas esančio gyvsidabrio kiekis. Todėl yra svarbu pirmiausia įsitikinti, ar nėra gyvsidabrio neorganinių junginių pavidalu ir atpažinti bandinyje esančius organinius gyvsidabrio darinius. Po mineralizacijos išsiskyręs gyvsidabris yra matuojamas beliepsnės atominės absorbcijos būdu.

3. REAGENTAI

Turi būti naudojami analiziškai gryni reagentai.

3.1. Koncentruota azoto rūgštis, d_4^{20} = 1,41 g/ml.

3.2. Koncentruota sieros rūgštis, d_4^{20} = 1,84 g/ml.

3.3. Pakartotinai distiliuotas vanduo.

3.4. Kalio permanganatas, 7 % (m/t) tirpalas.

3.5. Hidroksilamonio chloridas, 1,5 % (m/t) tirpalas.

3.6. Dikalio peroksodisulfatas, 5 % (m/t) tirpalas.

3.7. Alavo dichloridas, 10 % (m/t) tirpalas.

3.8. Koncentruotas vandenilio chloridas, d_4^{20} = 1,18 g/ml.

3.9. Paladžio dichloridu impregnuota stiklo vata, 1 % (m/m).

4. PRIEMONĖS

4.1. Įprasta laboratorinė įranga.

4.2. Aparatas beliepsnei gyvsidabrio atominei absorbcijai nustatyti (šaltų garų metodas) kartu su reikalingais stiklo indais. Srauto kelio ilgis ne trumpesnis kaip 100 mm.

5. DARBO EIGA

Atliekant gyvsidabrio pėdsakų analizę reikia laikytis įprastų atsargumo taisyklių.

5.1. ***Analizė***

5.1.1. Tiksliai pasveriama 150 mg bandinio (m). Įpilama 10 ml azoto rūgšties (3.1) ir paliekama tris valandas hermetiškoje kolboje, įstatytoje į 55 °C temperatūros vandens vonią, pakratant vienodais laiko tarpais. Tuo pačiu metu atliekamas tuščiasis bandymas su reagentais.

5.1.2. Atvėsinus įpilama 10 ml sieros rūgšties (3.2) ir 3 minutėms vėl įstatoma į 55 °C temperatūros vandens vonią.

5.1.3. Kolba įstatoma į vonią su ledo gabalėliais ir atsargiai įpilama 20 ml vandens (3.3).

5.1.4. Pilama po 2 ml 7 % kalio permanganato tirpalo (3.4), kol tirpalas išlieka spalvotas. Kolba su tirpalu įstatoma į 55 °C vandens vonią dar 15 minučių.

5.1.5. Įpilama 4 ml dikalio peroksodisulfato tirpalo (3.6). Toliau šildoma 55 °C temperatūros vandens vonioje 30 minučių.

5.1.6. Atvėsus visas kolbos turinys perpilamas į 100 ml matavimo kolbą. Kolba praplaunama 5 ml hidroksilamonio chlorido (3.5) ir po to keturis kartus – 10 ml vandens (3.3). Tirpalas turėtų būti visai bespalvis. Pripilama iki žymės vandens (3.3).

5.2 ***Kiekio nustatymas***

5.2.1. Gyvsidabriui nustatyti šaltų garų metodu (4.2), 10 ml tiriamojo tirpalo (5.1.6) įpilama į stiklo indą. Praskiedžiama 100 ml vandens (3.3) ir paeiliui įpilama 5 ml sieros rūgšties (3.2) ir 5 ml alavo dichlorido tirpalo (3.7). Kaskart, įpylus tirpalo, išmaišoma. Palaukiama 30 sekundžių, kad visas jonų pavidalo gyvsidabris redukuotųsi, pereidamas į metalinį būvį, ir užrašomi rodmenys (n).

5.2.2. Nedidelis paladžio dichloridu impregnuotos stiklo vatos (3.9) kiekis dedamas tarp gyvsidabrio redukavimo indo ir prietaiso srauto elemento (4.2). Pakartojama 5.2.1 punkte nurodyta darbo eiga ir užrašomi rodmenys. Jeigu rodmenys nėra lygūs nuliui, demineralizacija buvo nepakankama, ir analizė turi būti kartojama.

6. APSKAIČIAVIMAS

Jeigu:

m = tiriamojo mėginio masė miligramais,

n = prietaiso parodytas gyvsidabrio kiekis µg,

tuomet: gyvsidabrio kiekis, išreikštas gyvsidabrio masės procentais, apskaičiuojamas pagal formulę:

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

7. PASTABOS

7.1. Kad mineralizacija vyktų geriau, prieš pradedant procedūras bandinį galima praskiesti.

7.2. Jeigu įtariama, kad substratas gali absorbuoti gyvsidabrį, gyvsidabrio kiekis turėtų būti nustatomas etaloninių priedų metodu.

8. PASIKARTOJAMUMAS ([1])

Jeigu gyvsidabrio koncentracija sudaro 0,007 %, to paties mėginio dviejų lygiagrečių nustatymų skirtumas turi neviršyti absoliučios 0,00035 % vertės.

ŠARMINIŲ IR ŠARMINIŲ ŽEMIŲ METALŲ SULFIDŲ KIEKIŲ NUSTATYMAS

1. APIMTIS IR TAIKYMO SRITIS

Šis metodas taikomas kosmetikos gaminiuose esantiems sulfidams nustatyti. Tiolių arba kitų reduktorių (taip pat ir sulfitų) buvimas netrukdo.

2. APIBRĖŽIMAS

Šiuo metodu nustatoma sulfidų koncentracija yra išreiškiama sieros masės procentais.

3. METODO ESMĖ

Parūgštinus terpę, vandenilio sulfidas yra pernešamas azoto srove ir fiksuojamas kadmio sulfido pavidalu. Šis yra filtruojamas, perplaunamas ir po to nustatomas jodometriniu būdu.

4. REAGENTAI

Turi būti naudojami analiziškai gryni reagentai.

([1]) ISO 5725 norma.

4.1. Koncentruotas vandenilio chloridas, d_4^{20} = 1,19 g/ml.

4.2. Natrio tiosulfatas, 0,1 M etaloninis tirpalas.

4.3. Jodas, 0,05 M etaloninis tirpalas.

4.4. Dinatrio sulfidas.

4.5. Kadmio diacetatas.

4.6. Koncentruotas amoniakas, d_4^{20} = 0,90 g/ml.

4.7. Amoniakinis kadmio diacetato tirpalas: 10 g kadmio diacetato (4.5) ištirpinama apytikriai 50-yje ml vandens. Pilama amoniako (4.6), kol nuosėdos vėl ištirpsta (t. y. apie 20 ml). Vandens įpilama iki 100 ml žymės.

4.8. Azotas.

4.9. Amoniako tirpalas M.

5. PRIEMONĖS

5.1. Įprasta laboratorinė įranga

5.2. 100 ml apvaliadugnė kolba su trimis standartiniais šlifo kakleliais.

5.3. Dvi 150 ml kūginės kolbos šlifo kakleliais su įtaisu, sudarytu iš panardinamo vamzdelio ir šoninio vamzdelio dujoms išleisti.

5.4. Vienas ilgakotis piltuvas

6. DARBO EIGA

6.1. ***Sulfidų pernešimas ir nustatymas***

6.1.1. Imama pakuotė, kuri prieš tai nebuvo atidaryta. Apvaliadugnėje kolboje (5.2) tiksliai pasveriama gaminio masė (m) (išreikšta gramais), atitinkanti ne daugiau kaip 30 mg sulfido jonų. Įpilama 60 ml vandens ir du lašai skysto priešpučio.

6.1.2. Į abi kūgines kolbas (5.3) įpilama po 50 ml tirpalo (4.7).

6.1.3. Prie apvaliadugnės kolbos (5.2) pritaisomas lašelinis piltuvas ir įtaisas su panardinimo vamzdeliu ir išleidimo vamzdeliu. Išleidimo vamzdelis sujungiamas su kūginėmis kolbomis (5.3), iš eilės sujungtomis PVC vamzdeliais.

NB: aparato sandarumas tikrinamas taip: imituojant bandymo sąlygas, mėginys, kurį reikia ištirti, yra pakeičiamas 10 ml sulfido tirpalo (paruošto pagal 4.4), kuriame yra „X mg“ (jodometriškai nustatyto) sulfido. Tarkim, „Y“ yra šio proceso pabaigoje nustatyto sulfido kiekis miligramais. „X“ ir „Y“ kiekių skirtumas turi neviršyti 3 %.

6.1.4. Azotas (4.8) leidžiamas 15 minučių dviejų burbulų per sekundę greičiu, kad būtų išstumtas apvaliadugnėje kolboje (5.2) esantis oras.

6.1.5. Apvaliadugnė kolba šildoma iki 85 ± 5 °C temperatūros.

6.1.6. Azoto (4.8) srovė sustabdoma ir lašinant po vieną lašą sulašinama 40 ml vandenilio chlorido (4.1).

6.1.7. Sulašinus beveik visą vandenilio chloridą, vėl paleidžiama azoto (4.8) srovė, paliekant labai mažą izoliuojantį skysčio sluoksnį, kad nenutekėtų vandenilio sulfidas.

6.1.8. Šildymas nutraukiamas po 30 minučių. Kolbai (5.2) leidžiama atvėsti ir toliau ne trumpiau kaip pusantros valandos leidžiama azoto (4.8) srovė.

6.2. ***Titravimas***

6.2.1. Kadmio sulfidas filtruojamas per ilgakotį piltuvą (5.4).

6.2.2. Kūginės kolbos (5.3) pirmiausia perplaunamos amoniako tirpalu (4.9), kuris supilamas ant filtro. Po to perplaunama distiliuotu vandeniu, ir šis vanduo yra panaudojamas plauti ant filtro likusioms nuosėdoms.

6.2.3. Nuosėdos baigiamos plauti 100 ml vandens.

6.2.4. Filtravimo popierius dedamas į pirmąją kūginę kolbą, kurioje yra nuosėdos. Įpilama 25 ml (n_1) jodo tirpalo (4.3), apie 20 ml vandenilio chlorido (4.1) ir 50 ml distiliuoto vandens.

6.2.5. Jodo pertekliaus kiekis yra nustatomas naudojant natrio tiosulfato tirpalą (n_2) (4.2).

7. APSKAIČIAVIMAS

Sulfido kiekis bandinyje, išreiškiamas sieros masės procentais, yra apskaičiuojamas pagal šią formulę:

$$\% \text{ sieros} = \frac{32\ (n_1\ x_1 - n_2\ x_2)}{20\ m},$$

čia:

n_1 = įpilto jodo etaloninio tirpalo (4.3) tūris mililitrais,

x_1 = šio tirpalo molinė koncentracija,

n_2 = sunaudoto natrio tiosulfato etaloninio tirpalo (4.2) tūris mililitrais,

x_2 = šio tirpalo molinė koncentracija,

m = mėginio masė gramais.

8. PASIKARTOJAMUMAS ([1])

Jeigu sulfido kiekis sudaro apie 2 % (m/m), to paties mėginio dviejų lygiagrečių nustatymų rezultatų skirtumas turi neviršyti absoliučios 0,2 % (m/m) vertės.

([1]) ISO 5725 norma.