31983L0514

24.10.1983. *EIROPAS KOPIENU OFICIĀLAIS VĒSTNESIS* L 291/9

KOMISIJAS TREŠĀ DIREKTĪVA

(1983. gada 27. septembris)

par dalībvalstu tiesību aktu tuvināšanu attiecībā uz analīzes metodēm, kuras vajadzīgas, lai pārbaudītu kosmētikas līdzekļu sastāvu

(83/514/EEK)

EIROPAS KOPIENU KOMISIJA,

ņemot vērā Eiropas Ekonomikas kopienas dibināšanas līgumu,

ņemot vērā Padomes 1976. gada 27. jūlija Direktīvu 76/768/EEK par dalībvalstu tiesību aktu tuvināšanu attiecībā uz kosmētikas līdzekļiem [1], kurā jaunākie grozījumi izdarīti ar Direktīvu 83/341/EEK [2], un jo īpaši tās 8. panta 1. punktu,

tā kā Direktīvā 76/768/EEK ir paredzēta oficiāla kosmētikas līdzekļu testēšana, kuras mērķis ir nodrošināt to Kopienas noteikumos izklāstīto nosacījumu ievērošanu, kas attiecas uz kosmētikas līdzekļu sastāvu;

tā kā iespējami īsā laikā būtu jāparedz visas vajadzīgās analīžu metodes; tā kā divi pasākumi šā mērķa sasniegšanai ir veikti, Komisijas Direktīvās 80/1335/EEK [3] un 82/434/EEK [4] paredzot dažas metodes, ar trešo pasākumu jāparedz metodes dihlormetāna un 1,1,1-trihloretāna noteikšanai, hinolīn-8-ola un bis(8-hidroksihinolīn) sulfāta pierādīšanai un noteikšanai, amonjaka noteikšanai, nitrometāna pierādīšanai un noteikšanai, merkaptoetiķskābes pierādīšanai un noteikšanai ilgviļņu, matu iztaisnošanas un epilācijas līdzekļos, heksahlorofēna *(INN)* pierādīšanai un noteikšanai, nātrija tozilhloramīda *(INN)* noteikšanai, kopējā fluora noteikšanai zobu pastās, dzīvsudraborganisko savienojumu pierādīšanai un noteikšanai, sārmu un sārmzemju metālu sulfīdu noteikšanai;

tā kā šajā direktīvā paredzētie pasākumi ir saskaņā ar atzinumu, ko sniegusi komiteja, kura izveidota, lai Direktīvu 76/768/EEK pielāgotu tehnikas attīstībai,

IR PIEŅĒMUSI ŠO DIREKTĪVU.

1. pants

Dalībvalstis veic visus pasākumus, kas vajadzīgi, lai nodrošinātu to, ka oficiāli testējot kosmētikas līdzekļus:

— nosaka dihlormetānu un 1,1,1-trihloretānu,

— pierāda un nosaka hinolīn-8-olu un bis(8-hidroksihinolīn) sulfātu,

— nosaka amonjaku,

— pierāda un nosaka nitrometānu,

— pierāda un nosaka merkaptoetiķskābi ilgviļņu, matu iztaisnošanas un epilācijas līdzekļos,

— pierāda un nosaka heksahlorofēnu *(INN)*,

— nosaka nātrija tozihloramīdu *(INN)*,

— nosaka kopējo fluoru zobu pastās,

— pierāda un nosaka dzīvsudraborganiskos savienojumus,

[1] OV L 262, 27.9.1976., 169. lpp.
[2] OV L 188, 13.7.1983., 15. lpp.
[3] OV L 383, 31.12.1980., 27. lpp.
[4] OV L 185, 30.6.1982., 1. lpp.

— nosaka sārmu un sārmzemju sulfīdus,

saskaņā ar pielikumā aprakstītajām metodēm.

2. pants

Dalībvalstīs stājas spēkā normatīvie un administratīvie akti, kas vajadzīgi, lai izpildītu šīs direktīvas prasības ne vēlāk kā 1984. gada 31. decembrī.

Par to dalībvalstis tūlīt informē Komisiju.

3. pants

Šī direktīva ir adresēta dalībvalstīm.

Briselē, 1983. gada 27. septembrī

Komisijas vārdā —

Komisijas loceklis

Frans ANDRIESSEN

PIELIKUMS

DIHLORMETĀNA UN 1,1,1-TRIHLORETĀNA NOTEIKŠANA

1. PIEMĒROŠANAS JOMA UN NOZARE

Ar šo metodi nosaka dihlormetānu (metilēnhlorīdu) un 1,1,1-trihloretānu (metilhloroformu) visos kosmētikas līdzekļos, kuros tas varētu būt.

2. NOTEIKUMS

Dihlormetāna un 1,1,1-trihloretāna saturu, ko paraugā nosaka saskaņā ar šo metodi, izsaka masas procentos.

3. PRINCIPS

Pielietojot šo metodi, izmanto gāzu hromatogrāfiju ar hloroformu kā iekšējo standartu.

4. REAĢENTI

Visiem reaģentiem jābūt analītiskas kvalitātes.

4.1. Hloroforms ($CHCl_3$).

4.2. Tetrahlorogleklis (CCl_4).

4.3. Dihlormetāns (CH_2Cl_2).

4.4. 1,1,1-trihloretāns (CH_3CCl_3).

4.5. Acetons.

4.6. Slāpeklis.

5. APRĪKOJUMS

5.1. Standarta laboratorijas aprīkojums.

5.2. Gāzu hromatogrāfs, kas aprīkots ar katarometru.

5.3. Pudele šķīduma pārnešanai, 50 līdz 100 ml (skat. paraugu ņemšanas metodi 5.3.) ([1]).

5.4. Gāzes spiedšļirce, 25 vai 50 µl (skat. paraugu ņemšanas metodi 5.4.2.2.) ([1]).

6. PROCEDŪRA

6.1. Spiedienam nepakļauts paraugs: precīzi iesver paraugu koniskā kolbā ar aizbāzni. Ievada precīzi nosvērtu daudzumu, kas ir vienāds ar iepriekš pieņemto dihlormetāna un 1,1,1-trihloretāna daudzumu paraugā hloroforma (4.1.), kurš ir iekšējais standarts. Rūpīgi sajauc.

([1]) OV L 383, 31.12.1980., 27. lpp.

6.2. Paaugstinātam spiedienam pakļauts paraugs: izmanto metodi, kas aprakstīta nodaļā par paraugu ņemšanu, bet ar šādiem precizējumiem:

6.2.1. Kad paraugs ir pārnests uz pudeli šķīduma pārnešanai (5.3.), tajā ievada hloroforma (4.1.), kas ir iekšējais standarts, tilpumu, kas vienāds ar iepriekš pieņemto dihlormetāna un/vai 1,1,1-trihloretāna daudzumu paraugā. Rūpīgi sajauc. Tukšu ventili izskalo ar 0,5 ml tetrahloroglekļa (4.2.). Pēc žāvēšanas, pamatojoties uz starpību, precīzi nosaka iekšējā standarta pievienoto masu.

6.2.2. Kad šļirce ir piepildīta ar paraugu, tās uzgalis būtu jāiztīra ar slāpekli (4.6.), lai pirms ievadīšanas hromatogrāfā nepaliktu atlikumi.

6.2.3. Pēc katra parauga paņemšanas ventiļa virsma un pārnešanas ierīce vairākas reizes būtu jāizskalo ar acetonu (4.5.) (pēc vajadzības lietojot injekciju šļirci) un pēc tam rūpīgi jānožāvē ar slāpekli (4.6.).

6.2.4. Katrai analīzei veic mērījumus ar divām dažādām pudelēm šķīduma pārnešanai, piecus mērījumus ar katru pudeli.

7. HROMATOGRĀFIJAS APSTĀKĻI

7.1. ***Pirmskolonna***

Caurule: nerūsējošs tērauds.

Garums: 300 mm.

Diametrs: 3 vai 6 mm.

Pildījums: tā pati viela, ar ko pilda analītisko kolonnu.

7.2. ***Kolonna***

Nekustīgo fāzi veido *Hallcomid M 18* uz hromosorba. Kolonnai jānodrošina izšķirtspēja R, kas ir vienāda ar 1,5 vai labāka, ja:

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

kur:

r_1 un r_2 = izdalīšanas laiki (minūtēs),

W_1 un W_2 = pīķu platumi pusaugstumā (milimetros),

d' = pašrakstītāja ātrums (milimetros minūtē).

7.3. Piemēram, šādas kolonnas dod vēlamos rezultātus:

Kolonna	*I*	*II*
Materiāls:	nerūsējoša tērauda caurule	nerūsējoša tērauda caurule
Garums:	350 cm	400 cm
Diametrs:	3 mm	6 mm
Nesējs:		
hromosorbs:	WAW	WAW-DMCS-HP
sieta analīze:	ar daļiņu lielumu no 100 līdz 120	ar daļiņu lielumu no 60 līdz 80
Nekustīgā fāze:	*Hallcomid M 18*, 10 %	*Hallcomid M 18*, 20 %

Temperatūra var atšķirties atkarībā no iekārtas funkcijas. Šajos piemēros tā ir noteikta šāda:

Kolonna	*I*	*II*
Temperatūra:		
kolonna:	65°C	75°C
inžektors:	150°C	125°C
detektors:	150°C	200°C
Nesējgāze:		
hēlija plūsmas ātrums:	45 ml/min	60 ml/min
spiediens inžektorā:	2,5 bar	2 bar
Iesmidzināšana:	15 µl	15 µl

8. MAISĪJUMS, KO IZMANTO, LAI NOTEIKTU SIGNĀLA ATTIECĪBU PRET MASAS VIENĪBU

Koniskā kolbā ar aizbāzni sagatavo šādu precīzi nosvērtu maisījumu:

Dihlormetāns (4.3.), 30 % (m/m).
1,1,1-trihloretāns (4.4.), 35 % (m/m).
Hloroforms (4.1.), 35 % (m/m).

9. APRĒĶINI

9.1. ***Signāla attiecības pret masas vienību vielai p aprēķins attiecībā pret vielu a, ko izmanto kā iekšējo standartu***

Ja pirmā viela ir p, kur:

k_p = tās signāla attiecība pret masas vienību,

m_p = tās masa maisījumā,

A_p = tās pīķa laukums.

Otrā viela ir a, kur:

k_a = tās signāla attiecība pret masas vienību,

M_a = tās masa maisījumā,

A_a = tās pīķa laukums,

tad:

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

Piemēram ir iegūtas šādas signāla attiecības pret masas vienību (hloroformam: k = 1):
dihlormetānam: k1 = 0,78 ± 0,03

1,1,1-trihloretānam: k_1 = 0,78 ± 0,03.

9.2. ***Aprēķina % (m/m) dihlormetāna un 1,1,1-trihloretāna analizējamajā paraugā***

Ja:

m_a = ievadītā hloroforma masa (gramos),

M_s = analizējamā parauga masa (gramos),

A_a = hloroforma pīķa laukums,

A_1 = dihlormetāna pīķa laukums,

A_2 = 1,1,1-trihloretāna pīķa laukums,

tad:

$$\%(m/m)\ CH_2CL_2 = \frac{m_p \times A_1 \times k_1 \times 100}{A_a \times M_s}$$

$$\%(m/m)\ CH_3CCL_3 = \frac{m_p \times A_2 \times k_2\ X\ 100}{A_a \times M_s}$$

.

10. ATKĀRTOJAMĪBA ([1])

No viena parauga ar dihlormetāna un/vai 1,1,1-trihloretāna saturu 25 % (m/m) divās paralēlās noteikšanās iegūto rezultātu starpībai nevajadzētu pārsniegt 2,5 % (m/m).

([1]) Norm ISO 5725.

HINOLĪN-8-OLA UN BIS(8-HIDROKSIHINOLĪN) SULFĀTA PIERĀDĪŠANA UN NOTEIKŠANA

1. PIEMĒROŠANAS JOMA UN NOZARE

Ar šo metodi pierāda un nosaka hinolīn-8-olu un tā sulfātu.

2. NOTEIKUMS

Ar šo metodi noteiktā hinolīn-8-ola un bis(8-hidroksihinolīn) sulfāta saturu izsaka hinolīn-8-ola masas procentos.

3. PRINCIPS

3.1. ***Pierādīšana***

Pierāda, veicot plānslāņa hromatogrāfiju.

3.2. ***Noteikšana***

Nosaka, veicot tāda kompleksa spektrofotometriju 410 nm, kas iegūts reakcijā ar Fēlinga šķīdumu.

4. REAĢENTI

Visiem reaģentiem jābūt analītiski tīriem.

4.1. Hinolīn-8-ols.

4.2. Benzols. Tā kā benzols ir toksisks, ar to jāstrādā īpaši piesardzīgi.

4.3. Hloroforms.

4.4. Nātrija hidroksīda ūdens šķīdums, 50 % (m/m).

4.5. Vara sulfāta pentahidrāts.

4.6. Kālija nātrija tartrāts.

4.7. 1 M sālsskābe.

4.8. 0,5 M sērskābe.

4.9. Nātrija hidroksīds, 1 M šķīdums.

4.10. Etanols.

4.11. Butān-1-ols.

4.12. Ledus etiķskābe.

4.13. 0,1 n sālsskābe.

4.14. Celīts 545 vai līdzvērtīgs.

4.15. ***Standartšķīdumi***

4.15.1. Iesver 100 mg hinolīn-8-ola (4.1.) 100 ml mērkolbā. Izšķīdina nedaudz sērskābes (4.8.). Uzpilda līdz zīmei ar sērskābi (4.8.).

4.15.2. Iesver 100 mg hinolīn-8-ola 100 ml mērkolbā. Izšķīdina etanolā (4.10.). Uzpilda līdz zīmei ar etanolu (4.10.) un sajauc.

4.16. ***Fēlinga šķīdums***

Šķīdums A

Iesver 7 g vara sulfāta pentahidrāta (4.5.) 100 ml mērkolbā. Izšķīdina nelielā daudzumā ūdens. Uzpilda līdz zīmei ar ūdeni un sajauc.

Šķīdums B

Iesver 35 g kālija nātrija tartrāta (4.6.) 100 ml mērkolbā. Izšķīdina 50 ml ūdens. Pievieno 20 ml nātrija hidroksīda (4.4.). Uzpilda līdz zīmei ar ūdeni un sajauc. Tieši pirms lietošanas ar pipeti iepilina 10 ml šķīduma A un 10 ml šķīduma B 100 ml mērkolbā. Uzpilda līdz zīmei un sajauc.

4.17. ***Eluenti plānslāņa hromatogrāfijai***

I: Butān-1-ols (4.11.)/etiķskābe (4.12.)/ūdens (80: 20: 20 v/v/v).

II: Hloroforms (4.13.)/etiķskābe (4.12.) (95: 5 v/v).

4.18. 2,6-dihlor-4-(hlorimino)cikloheksa-2,5-dienons, 1 % (m/v) šķīdums etanolā (4.10.).

4.19. Nātrija karbonāts, 1 % (m/v) šķīdums ūdenī.

4.20. Etanols (4.10.), 30 % (v/v) šķīdums ūdenī.

4.21. Dinātrija dihidrogēnetilēndiamīntetraacetāts, 5 % (m/v) šķīdums ūdenī.

4.22. ***Buferšķīdums, pH 7***

Iesver 27 g bezūdens kālija dihidrogēnortofosfāta un 70 g dikālija hidrogēnortofosfāta trihidrāta viena litra mērkolbā. Uzpilda līdz zīmei ar ūdeni.

4.23. ***Gatavas plānslāņa plates***

Lietošanai gatavas plānslāņa plates, kuru biezums ir 0,25 mm *(e.g. Merck Kieselgel 60* vai līdzvērtīgas). Pirms lietošanas apsmidzina ar 10 ml reaģenta (4.21.) un nožāvē 80°C.

5. APRĪKOJUMS

5.1. Apaļkolba ar pieslīpētu kaklu, 100 ml.

5.2. Mērkolbas.

5.3. Mērpipetes, 10 un 5 ml.

5.4. Pipetes, 20, 15, 10 un 5 ml.

5.5. Dalāmās piltuves, 100, 50 un 25 ml.

5.6. Kroku filtrpapīrs ar 90 mm diametru.

5.7. Rotācijas ietvaicētājs.

5.8. Atteces dzesinātājs ar pieslīpētu kaklu.

5.9. Spektrofotometrs.

5.10. Kivetes ar 10 mm optiskā ceļa garumu.

5.11. Maisītājs ar elektrisko apsildi.

5.12. Stikla hromatogrāfijas kolonnas izmēri: 160 mm gara ar 8 mm diametru, sašaurināta apakšgalā, kur ir stiklšķiedras aizbāznis un adapters augšgalā spiediena radīšanai.

6. PROCEDŪRA

6.1. ***Pierādīšana***

6.1.1. *Šķidrie paraugi*

6.1.1.1. Analizējamā parauga daļas pH noregulē uz 7,5 un 10 µl uznes uz iepriekš apstrādātas silikagēla plānslāņa plates (4.23.) starta līnijas.

6.1.1.2. Standartšķīduma (4.15.2.) 10 un 30 µl uznes vēl divos starta līnijas punktos, pēc tam plati attīsta vienā no diviem eluentiem (4.17.).

6.1.1.3. Kad šķīdinātāja fronte ir pavirzījusies par 150 mm, plati žāvē 110°C (15 minūtes). Ultravioletā gaismā (366 nm) hinolīn-8-ola plankumi fluorescē dzelteni.

6.1.1.4. Apsmidzina plati ar nātrija karbonāta šķīdumu (4.19.). Nožāvē un apsmidzina ar 2,6-dihlor-4-(hlorimino)-cikloheksa-2,5-dienona šķīdumu (4.18.). Hinolīn-8-ols kļūst redzams kā zils plankums.

6.1.2. *Cietie/sausie paraugi vai krēmi*

6.1.2.1. Disperģē 1 g parauga 5 ml buferšķīduma (4.22.). Pēc tam pārnes 10 ml hloroforma (4.3.) uz dalāmo piltuvi un sakrata. Pēc hloroforma slāņa atdalīšanas ūdens slāni ekstrahē vēl divas reizes ar 10 ml hloroforma (4.3.). Apvienotos un izfiltrētos hloroforma ekstraktus gandrīz pilnīgi ietvaicē 10 ml apaļkolbā (5.1.) ar rotācijas ietvaicētāju (5.7.). Izšķīdina atlikumu 2 ml hloroforma (4.3.) un 10 un 30 µl iegutā šķīduma uznes uz silikagēla plānslāņa plates (4.23.) saskaņā ar metodi, kas aprakstīta 6.1.1.1. un turpmākajos apakšpunktos.

6.1.2.2. Uz plates uznes 10 un 30 µl standartskīduma (4.15.2.) un turpina, kā aprakstīts no 6.1.1.2. līdz 6.1.1.4.

6.2. ***Noteikšana***

6.2.1. *Šķidrie paraugi*

6.2.1.1. Iesver 5 g parauga 100 ml apaļkolbā. Pievieno 1 ml sērskābes šķīduma (4.8.) un maisījumu ietvaicē līdz gandrīz sausam stāvoklim 50°C pazeminātā spiedienā.

6.2.1.2. Izšķīdina atlikumu 20 ml silta ūdens. Pārnes uz 100 ml mērkolbu. Skalo trīs reizes ar 20 ml ūdens. Uzpilda līdz 100 ml ar ūdeni un sajauc.

6.2.1.3. Iepilina 5 ml šā šķīduma 50 ml dalāmajā piltuvē (5.5.). Pievieno 10 ml Fēlinga šķīduma (4.16.). Ekstrahē hinolīn-8-ola vara kompleksu [vara oksīnu *(ISO)*], ko iegūst ar trīsreiz 8 ml hloroforma (4.3.).

6.2.1.4. Izfiltrē un savāc hloroforma slāņus 25 ml mērkolbā (5.2.) Uzpilda līdz zīmei ar hloroformu (4.3.) un sakrata. Nosaka dzeltenā šķīduma optisko blīvumu attiecībā pret hloroformu 410 nm.

6.2.2. *Cietie/sausie paraugi vai krēmi*

6.2.2.1. Iesver 0,500 g parauga 100 ml apaļkolbā (4.1.). Pievieno 30 ml benzola (4.2.) un 20 ml sālsskābes (4.7.). Izmantojot atteces dzesinātāju, maisot vāra kolbas saturu 30 minūtes.

6.2.2.2. Kolbas saturu pārnes uz 100 ml dalāmo piltuvi (5.5.). Skalo ar 5 ml 1 n HCl (4.7.). Pārnes ūdens fāzi uz apaļkolbu (5.1.) un mazgā benzola fāzi ar 5 ml sālsskābes (4.7.).

6.2.2.3. Ja turpmāko apstrādi traucē emulsijas, tad 0,500 g parauga sajauc ar 2 g celīta 545 (4.14.), lai veidojas brīvi plūstošs pulveris. Maisījumu mazās devās pārnes uz stikla hromatogrāfijas kolonnu (5.12.).

Pēc katras pievienošanas sablīvē kolonnas pildījumu. Tiklīdz viss maisījums ir pārnests uz kolonnu, eluē ar sālsskābi (4.13.) tā, lai apmēram 10 minūtēs iegūst 10 ml eluāta (vajadzības gadījumā var eluēt nelielā slāpekļa spiedienā). Eluējot jānodrošina, lai virs kolonnas pildījuma nepārtraukti ir nedaudz sālsskābes. Pirmos 10 ml eluāta turpina apstrādāt, kā aprakstīts 6.2.2.4.

6.2.2.4. Savāktās ūdens fāzes (6.2.2.2.) vai eluātu (6.2.2.3.) ar rotācijas ietvaicētāju pazeminātā spiedienā ietvaicē līdz gandrīz sausam stāvoklim.

6.2.2.5. Atlikumu izšķīdina 6 ml nātrija hidroksīda šķīduma (4.9.). Pievieno 20 ml Fēlinga šķīduma (4.16.) un kolbas saturu pārnes uz 50 ml dalāmo piltuvi (5.5.). Kolbu izskalo ar 8 ml hloroforma (4.3.). Sakrata un izfiltrē hloroforma fāzi 50 ml mērkolbā (5.2.).

6.2.2.6. Atkārto ekstrakciju trīs reizes ar 8 ml hloroforma (4.3.). Izfiltrē hloroforma fāzes un savāc 50 ml kolbā. Uzpilda līdz zīmei ar hloroformu (4.3.) un sakrata. Izmēra dzeltenā šķīduma optisko blīvumu attiecībā pret hloroformu (4.3.) 410 nm.

7. KALIBRĒŠANAS LĪKNE

Četrās 100 ml apaļkolbās (5.1.), no kurām katrā ir 3 ml 30 % etanola ūdens šķīduma (4.20.), ar pipeti iepilina 5, 10, 15 un 20 ml devu standartšķīduma (4.15.1.), kas atbilst 5, 10, 15 un 20 mg hinolīn-8-ola. Pēc tam rīkojas, kā aprakstīts 6.2.1.

8. APRĒĶINS

8.1. ***Šķidrie paraugi***

$$\text{Hinolīn-8-ola saturs (\% m/m)} = \frac{a}{m} \times 100,$$

kur

a = miligrami hinolīn-8-ola uz kalibrēšanas līknes (7.),

m = noteikšanai ņemtā parauga (6.2.1.1.) masa miligramos.

8.2. ***Cietie/sausie paraugi vai krēmi***

$$\text{Hinolīn-8-ola saturs (\% (m/m))} = \frac{2\ a}{m} \times 100,$$

kur

a = miligrami hinolīn-8-ola uz kalibrēšanas līknes (7.),

m = noteikšanai ņemtā parauga (6.2.2.1.) masa miligramos.

9. ATKĀRTOJAMĪBA [1]

Ja hinolīn-8-ola saturs ir aptuveni 0,3 %, tad no tā paša parauga divās paralēlās noteikšanās iegūto rezultātu starpībai nevajadzētu pārsniegt absolūtu 0,02 % vērtību.

AMONJAKA NOTEIKŠANA

1. PIEMĒROŠANAS JOMA UN NOZARE

Ar šo metodi nosaka brīvo amonjaku kosmētikas līdzekļos.

2. NOTEIKUMS

Saskaņā ar šo metodi noteikto amonjaka saturu paraugā izsaka amonjaka masas procentos.

3. PRINCIPS

Analizējamam kosmētikas līdzekļa parauga daudzumam, kas izšķīdināts metanola - ūdens šķīdumā, pievieno bārija hlorīda šķīdumu. Filtrējot vai centrifugējot atdala visas nogulsnes. Šajā procedūrā, destilējot ar ūdens tvaiku, bez zudumiem saglabā amonjaku dažos amonija sāļos, piemēram, hidrogēnkarbonātā un taukskābēs, izņemot amonija acetātu.

Amonjaku ar ūdens tvaiku destilē no filtrāta vai centrifugāta un nosaka, potenciometriski vai citādi titrējot.

4. REAĢENTI

Visiem reaģentiem jābūt analītiski tīriem.

4.1. Metanols.

4.2. Bārija hlorīda dihidrāts, 25 % (m/v) šķīdums.

4.3. Ortoborskābe, 4 % (m/v) šķīdums.

4.4. Sērskābe, 0,25 M standartšķīdums.

4.5. Pretputu līdzeklis.

4.6. Nātrija hidroksīds, 0,5 M standartšķīdums.

4.7. Indikators, ja vajadzīgs: sajauc 5 ml 0,1 % (m/v) metilsarkanā šķīduma etanolā ar 2 ml 0,1 % (m/v) metilēnzilā šķīduma ūdenī.

[1] Norm ISO 5725.

5. APRĪKOJUMS

5.1. Standarta laboratorijas aprīkojums.

5.2. Centrifūga ar 100 ml pudelēm, kam ir aizbāžņi.

5.3. Iekārta destilēšanai ar ūdens tvaiku.

5.4. Potenciometrs.

5.5. Indikācijas stikla elektrods un dzīvsudraba (I) hlorīda (kalomela) standartelektrods.

6. PROCEDŪRA

6.1. Iesver 100 ml mērkolbā paraugu ar masu (m), kas atbilst 150 mg amonjaka maksimumam.

6.2. Pievieno 10 ml ūdens, 10 ml metanola (4.1.) un 10 ml bārija hlorīda šķīduma (4.2.). Uzpilda ar metanolu (4.1.) līdz 100 ml.

6.3. Sajauc un uz nakti atstāj ledusskapī (5°C).

6.4. Pēc tam filtrē vai 10 minūtes slēgtās mēģenēs centrifugē vēl aukstu šķīdumu, lai iegūtu dzidru filtrātu vai centrifugātu.

6.5. Ar pipeti iepilina 40 ml dzidrā šķīduma iekārtā destilēšanai ar ūdens tvaiku (5.3.), pēc tam, ja vajdzīgs, 0,5 ml pretputu līdzekļa (4.5.).

6.6. Destilē un savāc 200 ml destilāta 250 ml vārglāzē, kurā ir 10 ml sērskābes standartšķīduma (4.4.) un 0,1 ml indikatora (4.7.).

6.7. Attitrē skābes pārākumu ar nātrija hidroksīda standartšķīdumu (4.6.).

6.8. *N.B.* Potenciometriskajai noteikšanai savāc 200 ml destilāta 250 ml vārglāzē, kurā ir 25 ml ortoborskābes šķīduma (4.3.), un titrē ar sērskābes standartšķīdumu (4.4.), reģistrējot neitralizācijas līkni.

7. APRĒĶINI

7.1. ***Aprēķins attitrējot***

Ja:

V_1 = izlietotā nātrija hidroksīda šķīduma (4.6.) tilpums (mililitros),

M_1 = tā faktiskā molaritāte (4.6.),

M_2 = sērskābes šķīduma (4.4.) faktiskais titrs,

m = noteikšanai ņemtā parauga (6.1.) masa (miligramos),

tad:

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

7.2. ***Aprēķins, ja veic tiešu potenciometrisku titrēšanu***

Ja:

V_2 = izlietotā sērskābes šķīduma (4.4.) tilpums (mililitros),

M_2 = tā faktiskā molaritāte (4.4.),

m = noteikšanai ņemtā parauga (6.1.) masa (miligramos),

tad:

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

8. ATKĀRTOJAMĪBA ([1])

Ja amonjaka saturs ir aptuveni 6 %, tad viena parauga divās paralēlās noteikšanās iegūto rezultātu starpībai nevajadzētu pārsniegt absolūtu 0,6 % vērtību.

NITROMETĀNA PIERĀDĪŠANA UN NOTEIKŠANA

1. PIEMĒROŠANAS JOMA UN NOZARE

Šī metode ir piemērota nitrometāna pierādīšanai un noteikšanai, ja tā saturs ir līdz 0,3 %, aerosolveida kosmētikas līdzekļos.

2. NOTEIKUMS

Saskaņā ar šo metodi noteikto nitrometāna saturu paraugā izsaka amonjaka masas procentos visā aerosola balonā.

3. PRINCIPS

Nitrometānu pierāda ar krāsu reakciju. Nitrometānu nosaka gāzu hromatogrāfijā pēc iekšējā standarta pievienošanas.

4. PIERĀDĪŠANA

4.1. ***Reaģenti***

Visiem reaģentiem jābūt analītiski tīriem.

4.1.1. Nātrija hidroksīds, 0,5 M šķīdums.

4.1.2. *Folina reaģents:*

Izšķīdina 0,1 g nātrija 3,4-dihidro-3,4-dioksonaftalīn-1-sulfonātu ūdenī un atšķaida līdz 100 ml.

4.2. ***Procedūra***

Pievieno 1 ml parauga 10 ml 4.1.1. un 1 ml 4.1.2. Violets krāsojums liecina par nitrometāna klātbūtni.

5. NOTEIKŠANA

5.1. ***Reaģenti***

Visiem reaģentiem jābūt analītiski tīriem.

([1]) Norm ISO 5725.

5.1.1. Hloroforms (iekšējais standarts 1).

5.1.2. 2,4-dimetilheptāns (iekšējais standarts 2).

5.1.3. Etanols, 95 %.

5.1.4. Nitrometāns.

5.1.5. *Hloroforma standartšķīdums*

Nosvērtā 25 ml mērkolbā ievada apmēram 650 mg hloroforma (5.1.1.). Vēlreiz precīzi nosver kolbu un tās saturu. Uzpilda līdz 25 ml ar 95 % etanolu (5.1.3.). Nosver un aprēķina hloroforma masas procentus šajā šķīdumā.

5.1.6. *2,4-dimetilheptāna standartšķīdums*

Hloroforma standartšķīdumu uzpilda līdzīgi, bet 25 ml mērkolbā iesver 270 mg 2,4-dimetilheptāna (5.1.2.).

5.2. ***Aprīkojums***

5.2.1. Gāzu hromatogrāfs ar liesmas jonizācijas detektoru.

5.2.2. Iekārta paraugu ņemšanai no aerosoliem (pudele šķīduma pārnešanai, mikrošļirces savienotāji utt.), kā aprakstīts Komisijas 1980. gada 22. decembra Direktīvas 80/1335/EEK [1] II nodaļā.

5.2.3. Laboratorijas standartaprīkojums.

5.3. ***Procedūra***

5.3.1. *Parauga sagatavošana*

Nosvērtā 100 ml šķīduma pārnešanas pudelē, kas izskalota vai iztukšota saskaņā ar minētās direktīvas II nodaļas 5.4. punktā aprakstīto procedūru, ievada apmēram 5 ml iekšējā standarta šķīduma (5.1.5. vai 5.1.6.). Lieto 10 vai 20 ml stikla šļirci bez adatas, kas pielāgota pārnešanas ierīcei saskaņā ar minētās direktīvas II nodaļas 5. punktā aprakstīto paņēmienu. Vēlreiz nosver, lai noteiktu ievadīto daudzumu. Ar tādu pašu paņēmienu uz šo pudeli pārnes apmēram 50 g parauga, kas ņemts no aerosola balona. Vēlreiz nosver, lai noteiktu pārnestā parauga daudzumu. Labi sajauc.

Ar minēto mikrošļirci (5.2.2.) ievada apmēram 10 µl. Ievada piecas reizes.

5.3.2. *Standarta gatavošana*

Precīzi iesver 50 ml mērkolbā apmēram 500 mg nitrometāna (5.1.4.) un 500 mg hloroforma (5.1.1.), vai 210 mg 2,4-dimetilheptāna (5.1.2.). Uzpilda līdz zīmei ar 95 % etanolu (5.1.3.). Rūpīgi sajauc. Pārnes 5 ml šā šķīduma uz 20 ml mērkolbu. Uzpilda līdz zīmei ar 95 % etanolu (5.1.3.).

Ar minēto mikrošļirci (5.2.2.) ievada apmēram 10 µl. Ievada piecas reizes.

5.3.3. *Gāzu hromatogrāfijas nosacījumi*

5.3.3.1. Kolonna

Tai ir divas daļas: pirmā ar didecilftalātu ar *Gas Chrom Q* pildījumu, otrā ar *Ucon 50 HB 280X* ar *Gas Chrom Q* pildījumu. Sagatavotajai kombinētajai kolonnai jānodrošina izšķirtspēja R, kas ir vienāda ar 1,5 vai labāka:

[1] OV L 383, 31.12.1980., 27. lpp.

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

kur:

r_1 un r_2 = izdalīšanas laiki (minūtēs),

W_1 un W_2 = pīķu platumi pusaugstumā (milimetros),

d" = pašrakstītāja ātrums (milimetros minūtē).

Piemēram, šīs divas daļas nodrošina vajadzīgo izšķirtspēju:

Kolonna A:

Materiāls: nerūsējošs tērauds.
Garums: 1,5 m.
Diametrs: 3 mm.
Pildījums: 20 % didecilftalāts uz *Gas Chrom Q* (daļiņu lielums no 100 līdz 120).

Kolonna B

Materiāls: nerūsējošs tērauds.
Garums: 1,5 m.
Diametrs: 3 mm.
Pildījums: 20 % *Ucon 50 HB 280X* uz *Gas Chrom Q* (daļiņu lielums no 100 līdz 120).

5.3.3.2. Detektors

Piemērots liesmas jonizācijas detektora elektrometra jutības uzstādījums ir 8×10^{-10} A.

5.3.3.3. Temperatūra

Par piemērotiem uzskata šādu temperatūru:

Inžektorā: 150°C,
Detektorā: 150°C,
Kolonnā: no 50 līdz 80°C atkarībā no attiecīgās kolonnas un iekārtas.

5.3.3.4. Piemērotā gāze

Nesējgāze: slāpeklis.

Spiediens: 2,1 bar.
Plūsma: 40 ml/min.
Pievade detektoram: pēc detektora izgatavotāju norādījumiem.

6. APRĒĶINI

6.1. ***Nitrometāna signāla attiecība pret masas vienību, ko aprēķina attiecībā pret izmantoto iekšējo standartu***

Ja nitrometānu apzīmē ar n:

tad:

k_n = tā signāla attiecība pret masas vienību,

m'_n = tā masa (gramos) maisījumā,

S'_n = tā pīķa laukums.

Ja iekšējo standartu, hloroformu vai 2,4-dimetilheptānu, apzīmē ar c,

tad:

m'_c = tā masa (gramos) maisījumā,

S'_c = tā pīķa laukums

un:

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

(k_n ir iekārtas funkcija).

6.2. ***Nitrometāna koncentrācija paraugā***

ja nitrometānu apzīmē ar n,

tad:

k_n = tā signāla attiecība pret masas vienību,

S_n = tā pīķa laukums.

Ja iekšējo standartu, hloroformu vai 2,4-dimetilheptānu, apzīmē ar c,

tad:

m_c = tā masa (gramos) maisījumā,

S_c = tā pīķa laukums,

M = pārnestā aerosola masa (gramos),

tad nitrometāna % (m/m) paraugā ir:

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

7. ATKĀRTOJAMĪBA [1]

Ja nitrometāna saturs ir aptuveni 0,3 % (m/m), tad no viena parauga divās paralēlās noteikšanās iegūto rezultātu starpībai nevajadzētu pārsniegt absolūtu 0,03 % (m/m) vērtību.

MERKAPTOETIĶSKĀBES PIERĀDĪŠANA UN NOTEIKŠANA ILGVIĻŅU, MATU IZTAISNOŠANAS UN EPILĀCIJAS LĪDZEKĻOS

1. PIEMĒROŠANAS JOMA UN NOZARE

Ar šo metodi pierāda un nosaka merkaptoetiķskābi ilgviļņu, matu iztaisnošanas un epilācijas līdzekļos, kuros var būt citi reducējoši aģenti.

2. NOTEIKUMS

Saskaņā ar šo metodi noteikto merkaptoetiķskābes saturu paraugā izsaka merkaptoetiķskābes masas procentos.

3. PRINCIPS

Merkaptoetiķskābi pierāda ar krāsu reakciju, un veicot plānslāņa hromatogrāfiju, un nosaka jodometriski vai gāzu hromatogrāfijas palīdzību.

4. PIERĀDĪŠANA

4.1. ***Pierādīšana ar krāsu reakciju***

4.1.1. *Reaģenti*

Visiem reaģentiem jābūt analītiski tīriem.

4.1.1.1. Svina acetāta papīrs.

4.1.1.2. Sālsskābes šķīdums (viena tilpuma vienība koncentrētas sālsskābes un viena tilpuma vienība ūdens).

4.1.2. *Procedūra*

4.1.2.1. Merkaptoetiķskābes pierādīšana krāsu reakcijā ar svina acetātu

Vienu pilienu analizējamā parauga liek uz svina acetāta papīra (4.1.1.1.). Ja tas nokrāsojas spilgti dzeltens, tad, iespējams, tajā ir merkaptoetiķskābe.

Jutība: 0,5 %.

4.1.2.2. Neorganisko sulfīdu raksturojums pēc hidrogēnsulfīda veidošanās skābinot

Mēģenē ievada dažus miligramus analizējamā parauga. Pievieno 2 ml destilēta ūdens un 1 ml sālsskābes (4.1.1.2.). Rodas hidrogēnsulfīds, ko konstatē pēc smaržas, un uz svina acetāta papīra (4.1.1.1.) veidojas melnas svina sulfīda nogulsnes.

[1] Norm ISO 5725.

Jutība: 50 ppm.

4.1.2.3. Sulfītu raksturojums pēc sēra dioksīda veidošanās skābinot

Rīkojas, kā aprakstīts 4.1.2.2. Uzvāra. Sēra dioksīdu konstatē pēc smaržas un tā reducējošajām īpašībām, piemēram, attiecībā pret permanganāta joniem.

4.2. ***Pierādīšana plānslāņa hromatogrāfijā***

4.2.1. *Reaģenti*

Visiem reaģentiem jābūt analītiski tīriem, ja nav noteikts citādi.

4.2.1.1. Merkaptoetiķskābe (tioglikolskābe), tīrība vismaz 98 %, ko pārbauda jodometriski.

4.2.1.2. 2,2' ditiodi(etiķskābe), tīrība vismaz 99 %, ko pārbauda jodometriski.

4.2.1.3. 2-merkaptopropionskābe (tiopienskābe), vismaz 95 %, ko pārbauda jodometriski.

4.2.1.4. 3-merkaptopropionskābe, tīrība vismaz 98 %, ko pārbauda jodometriski.

4.2.1.5. 3-merkaptopropān-1,2-diols (1-tioglicerīns), tīrība vismaz 98 %, ko pārbauda jodometriski.

4.2.1.6. Lietošanai gatavas 0,25 mm biezas silikagēla plānslāņa plates.

4.2.1.7. Alumīnija oksīda, *Merck F 254 E* vai līdzvērtīgas plānslāņa plates.

4.2.1.8. Koncentrēta, d_4^{20} = 1,19 g/ml, sālsskābe.

4.2.1.9. Etilacetāts

4.2.1.10. Hloroforms.

4.2.1.11. Diizopropilēteris.

4.2.1.12. Tetrahlorogleklis.

4.2.1.13. Ledus etiķskābe.

4.2.1.14. Kālija jodīds, 1 % (m/v) šķīdums ūdenī.

4.2.1.15. Platīna tetrahlorīds, 0,1 % (m/v) šķīdums ūdenī.

4.2.1.16. Eluenti

4.2.1.16.1. Etilacetāts (4.2.1.9.), hloroforms (4.2.1.10.), diizopropilēteris (4.2.1.11.), etiķskābe (4.2.1.13) (20: 20: 10: 10 tilp.v.).

4.2.1.16.2. Hloroforms (4.2.1.10), etiķskābe (4.2.1.13) (90: 20 tilp.v.).

4.2.1.17. Attīstītāji

4.2.1.17.1. Tieši pirms lietošanas sajauc vienādus daudzumus šķīduma (4.2.1.14) un šķīduma (4.2.1.15).

4.2.1.17.2. Broma šķīdums, 5 % (m/v). Izšķīdina 5 g broma 100 ml tetrahloroglekļa (4.2.1.12).

4.2.1.17.3. Fluoresceīna šķīdums, 0,1 % (m/v). Izšķīdina 100 mg fluoresceīna 100 ml etanola.

4.2.1.17.4. Heksaamonija heptamolibdāts, 10 % (m/v) šķīdums ūdenī.

4.2.1.18. Standartšķīdumi

4.2.1.18.1. Merkaptoetiķskābe (4.2.1.1), 0,4 % (m/v) šķīdums ūdenī.

4.2.1.18.2. 2,2'-ditiodi(etiķ)skābe (4.2.1.2), 0,4 % (m/v) šķīdums ūdenī.

4.2.1.18.3. 2-merkaptopropionskābe (4.2.1.3.), 0,4 % (m/v) šķīdums ūdenī.

4.2.1.18.4. 3-merkaptopropionskābe (4.2.1.4.), 0,4 % (m/v) šķīdums ūdenī.

4.2.1.18.5. 3-merkaptopropān-1,2-diols (4.2.1.5.), 0,4 % (m/v) šķīdums ūdenī.

4.2.2. *Aprīkojums*

Plānslāņa hromatogrāfijas standartaprīkojums.

4.2.3. *Procedūra*

4.2.3.1. Paraugu apstrāde

Skābina līdz pH 1 ar dažiem pilieniem sālsskābes (4.2.1.8.) un pēc vajadzības filtrē.

Dažos gadījumos var būt ieteicams paraugu atšķaidīt. Tādā gadījumā to pirms atšķaidīšanas skābina ar sālsskābi.

4.2.3.2. Eluēšana

Uznes uz plates 1 µl parauga skīduma (4.2.3.1.) un vienu litru katra no pieciem standartšķīdumiem (4.2.1.18.). Rūpīgi nožāvē vieglā slāpekļa plūsmā un eluē plati ar šķīdinātājiem (4.2.1.16.1. vai 4.2.1.16.2.). Nožāvē plati pēc iespējas ātri, lai mazinātu tiolu oksidāciju.

4.2.3.3. Attīstīšana

Apsmidzina plati ar vienu no trijiem reaģentiem (4.2.1.17.1., 4.2.1.17.3. vai 4.2.1.17.4.). Ja plati apsmidzina ar reaģentu (4.2.1.17.3.), tad pēc tam to apstrādā ar broma tvaiku (*e.g.* kamerā, kur ir neliela vārglāze ar reaģentu (4.2.1.17.2.)), līdz plankumi kļūst redzami. Attīstīšana ar uzsmidzināmo reaģentu (4.2.1.17.4.) ir apmierinoša tikai tad, ja plānslāņa žāvēšanas laiks nepārsniedz 30 minūtes.

4.2.3.4. Interpretācija.

Salīdzina Rf vērtības un standartšķīdumu krāsu ar standartiem. Še turpmāk norādītās vidējās Rf vērtības izsaka tikai aptuvenu salīdzinājumu. Tās ir atkarīgas no:

— plānslāņa aktivācijas stāvokļa hromatogrāfijas laikā,

— hromatogrāfijas kameras temperatūras.

Uz silikagēla slāņa iegūto Rf vērtību piemēri

	Eluenti	
	4.2.1.16.1.	4.2.1.16.2.
Merkaptoetiķskābe	0,25	0,80
2-merkaptopropionskābe	0,40	0,95
2,2'-ditiodi(etiķ)skābe	0,00	0,35
3-merkaptopropionskābe	0,45	0,95
3-merkaptopropān-1,2-diols	0,45	0,35

5. NOTEIKŠANA (skat. *NB*)

Noteikšana vienmēr būtu jāsāk ar jodometriju.

5.1. ***Jodometrija***

5.1.1. *Princips*

Nosaka, oksidējot –SH grupu ar jodu skābā vidē atbilstīgi vienādojumam:

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

5.1.2. *Reaģenti*

Jods, 0,05 M standartšķīdums.

NB: Lai novērstu oksidēšanos, merkaptoetiķskābes noteikšanu jāveic nelietotam kosmētikas līdzeklim, kas ņemts no tikko atvērta trauka.

5.1.3. *Aprīkojums*

Laboratorijas standartaprīkojums.

5.1.4. *Procedūra*

Precīzi iesver 0,5 līdz 1 g parauga 150 ml koniskajā kolbā ar aizbāzni, kur ir 50 ml destilēta ūdens. Pievieno 5 ml sālsskābes (4.1.1.2.) (šķīduma pH ap 0) un titrē ar joda šķīdumu (5.1.2.), līdz parādās dzeltens krāsojums. Pēc izvēles lieto indikatoru *(e.g.* cietes šķīdumu vai tetrahloroglekli).

5.1.5. *Aprēķins*

Merkaptoetiķskābes saturu aprēķina pēc šādas formulas:

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

kur

m = analizējamā parauga masa (gramos),

n = izmantotā joda šķīduma tilpums (5.1.2.).

5.1.6. *Piezīmes*

Ja merkaptoetiķskābes aprēķina rezultāts ir 0,1 % vai vairāk zem atļautās maksimālās koncentrācijas, tad nav vajadzības turpināt noteikšanu. Ja rezultāts ir vienāds ar vai augstāks par atļauto maksimālo koncentrāciju un pierādīšanā ir konstatēti vairāki reducējošie aģenti, tad ir vajadzīga noteikšana, veicot gāzu hromatogrāfiju.

5.2. ***Gāzu hromatogrāfija***

5.2.1. *Princips*

Merkaptoetiķskābi atdala no palīgvielas, nogulsnējot ar kadmija diacetāta šķīdumu. Pēc metilēšanas ar diazometānu, ko gatavo *in situ* vai iepriekš dietilētera šķīdumā, merkaptoetiķskābes metilatvasinājumu mēra gāzu/šķidruma hromatogrāfijā, par iekšējo standartu izmantojot metiloktanoātu.

5.2.2. *Reaģenti*

Visiem reaģentiem jābūt analītiski tīriem.

5.2.2.1. Merkaptoetiķskābe, 98 %.

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

5.2.2.3. Metanols.

5.2.2.4. Kadmija diacetāta dihidrāts, 10 % (m/v) šķīdums ūdenī.

5.2.2.5. Metiloktanoāts, 2 % (m/v) šķīdums metanolā.

5.2.2.6. Acetāta buferšķīdums (pH 5):

Nātrija acetāta trihidrāts, 77 g.

Etiķskābe (ledus), 27,5 g.

Demineralizēts ūdens, ar ko uzpilda līdz vienam litram.

5.2.2.7. Sālsskābe, svaigi sagatavots 3 M šķīdums metanolā (5.2.2.3.).

5.2.2.8. 1-metil-3-nitro-1-nitrozoguanidīns.

5.2.2.9. Nātrija hidroksīds, 5 M šķīdums.

5.2.2.10. Jods, 0,05 M standartšķīdums.

5.2.2.11. Dietilēteris.

5.2.2.12. Diazometāna šķīdums, kas gatavots no N-metil-N-nitrozotoluol-4-sulfonamīda *(Fieser, Reagents for Organic Synthesis (Wiley), 1967)*

Iegūtais šķīdums satur apmēram 1,5 g diazometāna 100 mililitros dietilētera. Tā kā diazometāns ir toksiska un ļoti nestabila gāze, visi eksperimenti jāizdara stiprā velkmē un jāizvairās lietot slīpēta stikla aprīkojumu (šim nolūkam ir īpaši komplekti).

5.2.3. *Aprīkojums*

5.2.3.1. Laboratorijas standartaprīkojums.

5.2.3.2. Iekārta diazometāna gatavošanai *in situ* metilēšanai (skat. *Fales, H.M., Jaouni, T.M. and Babashak, J.F., Analyt. Chem. 1973, 45, 2302*).

5.2.3.3. Iekārta iepriekšējai diazometāna gatavošanai *(Fieser)*.

5.2.4. *Parauga gatavošana*

Precīzi iesver 50 ml centrifūgas mēģenē pietiekami daudz parauga, lai iegūtu iepriekš pieņemtu 50 līdz 70 mg daudzumu merkaptoetiķskābes. Paskābina ar dažiem pilieniem sālsskābes (5.2.2.2.), lai iegūtu aptuvenu pH 3.

Pievieno 5 ml demineralizēta ūdens un 10 ml acetāta buferšķīduma (5.2.2.6.).

Ar pH papīru pārbauda, vai pH vērtība ir aptuveni 5. Pēc tam pievieno 5 ml kadmija diacetāta šķīduma (5.2.2.4).

Pagaida 10 minūtes un pēc tam centrifugē vismaz 15 minūtes ar 4 000 apgr./min. Atdala centrifugātu, kurā var būt nešķīstoši tauki (ja paraugs ņemts no krēma). Šos taukus nevar sajaukt ar tioliem, kas sakrājas kompaktā masā mēģenes apakšā. Pārbauda, vai neveidojas nogulsnes, ja centrifugātam pievieno dažus pilienus kadmija diacetāta šķīduma (5.2.2.4.).

Ja iepriekšējās pierādīšanās nav konstatēti reducējoši aģenti, izņemot tiolus, jodometriski pārbauda, vai centrifugātā esošais tiols nepārsniedz 6 līdz 8 % sākotnējā daudzuma.

Ievada 10 ml metanola (5.2.2.3.) centrifūgas mēģenē, kur ir nogulsnes, un viegli disperģē nogulsnes ar stikla spieķīti. Centrifugē vēlreiz vismaz 15 minūtes ar 4 000 apgr./min.

Mazgā nogulsnes otrreiz, ievērojot to pašu procedūru.

Tajā pašā centrifūgas mēģenē pievieno:

— 2 ml metiloktanoāta šķīduma (5.2.2.5.),

— 5 ml sālsskābes šķīduma metanolā (5.2.2.7).

Pilnīgi izšķīdina tiolus (var palikt nedaudz nešķīstošas palīgvielas). Šis ir šķīdums S.

Ar šā šķīduma alikvoto daļu jodometriski pārbauda, vai tiolu saturs ir vismaz 90 % no tā, kas iegūts saskaņā ar 5.1.

5.2.5. *Metilēšana*

Metilē, gatavojot *in situ* (5.2.5.1.) vai ar iepriekš gatavotu diazometāna šķīdumu (5.2.5.2.).

5.2.5.1. Metilēšana in situ

Metilēšanas iekārtā (5.2.3.2.), kur ir 1 ml ētera (5.2.2.11.), ievada 50 µl S šķīduma un metilē pēc metodes (5.2.3.2.) ar 300 mg 1-metil-3-nitro-1-nitrozoguanidīna (5.2.2.8.). Pēc 15 minūtēm (ētera šķīdumam vajadzētu būt dzeltenam, kas liecina par diazometāna pārākumu) parauga šķīdumu pārnes uz 2 ml pudeli, kurai ir blīvs aizbāznis. Uz nakti liek ledusskapī. Metilē divus paraugus vienlaicīgi.

5.2.5.2. Metilēšana ar iepriekš gatavoto diazometāna šķīdumu.

Ievada 5 ml kolbā ar aizbāzni 1 ml diazometāna šķīduma (5.2.2.12.), pēc tam 50 µl S šķīduma. Uz nakti liek ledusskapī.

5.2.6. *Standarta gatavošana*

Gatavo merkaptoetiķskābes (5.2.2.1.) standartšķīdumu, kas satur apmēram 60 mg tīras merkaptoetiķskābes (5.2.2.1.) 2 mililitros.

Šis ir šķīdums E.

Nogulsnē, pārbauda un metilē, kā aprakstīts 5.2.4. un 5.2.5.

5.2.7. *Gāzu hromatogrāfijas apstākļi*

5.2.7.1. Kolonna

Tips: nerūsējošs tērauds.

Garums: 2 m.

Diametrs: 3 mm.

5.2.7.2. Pildījums

20 % didecilftalāts/hromosorbs, *WAW* ar daļiņu lielumu no 80 līdz 100.

5.2.7.3. Detektors

Liesmas jonizācijas detektors. Piemērots liesmas jonizācijas detektora elektrometra jutības uzstādījums ir 8×10^{-10} A.

5.2.7.4. Gāze:

Nesējgāze: slāpeklis.

Spiediens: 2,2 bar.

Plūsma: 35 ml/min.

Palīggāze: ūdeņradis.

Spiediens: 1,8 bar.

Plūsma: 15 ml/min.

Pievade detektoram: pēc iekārtas izgatavotāju norādījumiem.

5.2.7.5. Temperatūra

Inžektors: 200°C.

Detektors: 200°C.

Kolonna: 90°C.

5.2.7.6. Pašrakstītāja ātrums

5 mm/min.

5.2.7.7. Ievadītais daudzums

3 µl. Ievada piecas reizes.

5.2.7.8. Hromatogrāfijas apstākļi ir orientējoši. Tie dod iespēju nodrošināt izšķirtspēju R, kas ir vienāda ar 1,5 vai labāka:

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

kur:

r_1 un r_2 = izdalīšanas laiki (minūtēs),

W_1 un W_2 = pīķu platumi pusaugstumā (milimetros),

d" = pašrakstītāja ātrums (milimetros minūtē).

Ieteicams hromatogrāfiju pārtraukt, noregulējot temperatūru no 90 uz 150°C pa 10°C minūtē, lai likvidētu vielas, kas var traucēt turpmākos mērījumus.

5.2.8. *Aprēķini*

5.2.8.1. Merkaptoetiķskābes proporcionalitātes koeficients

To aprēķina attiecībā pret metiloktanoātu, pamatojoties uz standartmaisījumu.

Ja merkaptoetiķskābi apzīmē ar t,

tad:

k_t = tās signāla attiecība pret masas vienību,

m'_t = tās masa (miligramos) maisījumā,

S'_t = tās pīķa laukums.

Ja metiloktanoātu apzīmē ar c

un:

m'_c = tā masa (miligramos) maisījumā,

S'_c = tā pīķa laukums,

tad:

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

Šis koeficients atšķiras atkarībā no iekārtas.

5.2.8.2. Merkaptoetiķskābes koncentrācija paraugā

Ja merkaptoetiķskābi apzīmē ar t,

tad:

k_t = tās signāla attiecība pret masas vienību,

S_t = tās pīķa laukums.

Ja metiloktanoātu apzīmē ar c,

un:

m_c = tā masa (miligramos) maisījumā,

S_c = tā pīķa laukums,

M = sākotnējā analizējamā parauga masa (miligramos),

tad merkaptoetiķskābes % (m/m) paraugā ir:

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

6. ATKĀRTOJAMĪBA ([1])

Ja merkaptoetiķskābes saturs ir 8 % (m/m), tad viena parauga divās paralēlās noteikšanās iegūto rezultātu starpībai nevajadzētu pārsniegt absolūtu 0,8 % (m/m) vērtību.

HEKSAHLOROFĒNA PIERĀDĪŠANA UN NOTEIKŠANA

A. PIERĀDĪŠANA

1. PIEMĒROŠANAS JOMA UN NOZARE

Šī metode ir piemērota visiem kosmētikas līdzekļiem.

2. PRINCIPS

Heksahlorofēnu paraugā ekstrahē ar etilacetātu un pierāda plānslāņa hromatogrāfijā.

3. REAĢENTI

Visiem reaģentiem vajadzētu būt analītiski tīriem.

3.1. Sērskābe, 4 M šķīdums.

3.2. Celīts *AW*.

3.3. Etilacetāts.

([1]) Norm ISO 5725.

3.4. Eluents: benzols, kas satur 1 % (v/v) ledus etiķskābes.

3.5. Attīstītājs I:

Rodamīna B šķīdums: izšķīdina 100 mg rodamīna B maisījumā, kas satur 150 ml dietilētera, 70 ml absolūtā etanola un 16 ml ūdens.

3.6. Attīstītājs II:

2,6-dibrom-4-hloriminocikloheksa-2,5-dienona šķīdums: izšķīdina 400 mg 2,6-dibrom-4-hloriminocikloheksa-2,5-dienona 100 ml metanola (katru dienu gatavo svaigu).

Nātrija karbonāta šķīdums: izšķīdina 10 g nātrija karbonāta 100 ml demineralizēta ūdens.

3.7. Standartšķīdums

Heksahlorofēns, 0,05 % (m/v) šķīduma etilacetātā.

4. APRĪKOJUMS

4.1. Silikagēla 254 plānslāņa hromatogrāfijas plates, 200 x 200 mm (vai līdzvērtīgas).

4.2. Plānslāņa hromatogrāfijas standartaprīkojums.

4.3. Vanna, kurā ar termostatu uzstāda 26°C, hromatogrāfijas kamerai.

5. ANALIZĒJAMĀ PARAUGA SAGATAVOŠANA

5.1. Labi sajauc 1 g homogenizēta parauga ar 1 g celīta *AW* (3.2.) un 1 ml sērskābes (3.1.).

5.2. Žāvē 100°C divas stundas.

5.3. Atdzesē un izžuvušo atlikumu saberž pulverī.

5.4. Divas reizes ekstrahē, katru reizi lietojot 10 ml etilacetāta (3.3.), pēc katras ekstrakcijas centrifugē un apvieno etilacetāta slāņus.

5.5. Tvaicē 60°C.

5.6. Izšķīdina atlikumu 2 ml etilacetāta (3.3.).

6. PROCEDŪRA

6.1. Uznes 2 µl analizejama parauga šķīduma (5.6.) un 2 µl standartšķīduma (3.7.) uz plānslāņa hromatogrāfijas plates (4.1.).

6.2. Piesātina kameru (4.3.) ar eluentu (3.4.).

6.3. Liek plānslāņa hromatogrāfijas plati kamerā un eluē līdz 150 mm.

6.4. Izņem plānslāņa hromatogrāfijas plati un žāvē ventilācijas tipa žāvējamā skapī apmēram 105°C temperatūrā.

6.5. ***Attīstīšana***

Heksahlorofēna plankumus uz plānslāņa plates attīsta, kā norādīts 6.5.1. vai 6.5.2.

6.5.1. Plati vienmērīgi apsmidzina ar attīstītāju I (3.5.). Pēc 30 minūtēm plati apskata ultravioletā gaismā 254 nm.

6.5.2. Plati vienmērīgi apsmidzina ar attīstītāja II (3.6.) 2,6-dibrom-4-hloriminocikloheksa-2,5-dienona šķīdumu. Pēc tam plati apsmidzina ar nātrija karbonāta šķīdumu (3.6.). Plati žāvē 10 minūtes istabas temperatūrā un apskata dienasgaismā.

7. INTERPRETĀCIJA

7.1. Attīstītājs I (3.5.):

Heksahlorofēns parādās zilgana plankuma veidā uz dzelteni oranža fluorescējoša fona un tā Rf vērtība ir aptuveni 0,5.

7.2. Attīstītājs II (3.6.):

Heksahlorofēns parādās kā debeszilas līdz tirkīzzilas krāsas plankums uz balta fona, un tā Rf vērtība ir aptuveni 0,5.

B. NOTEIKŠANA

1. PIEMĒROŠANAS JOMA UN NOZARE

Šo metodi piemēro visiem kosmētikas līdzekļiem.

2. NOTEIKUMS

Ar šo metodi noteikto heksahlorofēna saturu paraugā izsaka heksahlorofēna masas procentos.

3. PRINCIPS

Heksahlorofēnu pēc konversijas metilatvasinājumā nosaka, veicot gāzu hromatogrāfiju ar elektronu satveres detektoru.

4. REAĢENTI

Visiem reaģentiem vajadzētu būt analītiski tīriem.

4.1. Etilacetāts.

4.2. N-metil-N-nitrozo-*p*-toluolsulfonamīds (diazalds).

4.3. Dietilēteris.

4.4. Metanols.

4.5. 2-(2-etoksietoksi)etanols (karbitols).

4.6. Skudrskābe.

4.7. Kālija hidroksīds, 50 % (m/m) ūdens šķīdums (katru dienu gatavo svaigu).

4.8. Heksāns spektroskopijai.

4.9. Bromhlorofēns (standarts Nr. 1).

4.10. 4,4',6,6'-tetrahlor-2,2'-tiodifenols (standarts Nr. 2).

4.11. 2,4,4'-trihlor-2-hidroksidifenilēteris (standarts Nr. 3).

4.12. Acetons.

4.13. 4 M sērskābe.

4.14. Celīts *AW*.

4.15. Skudrskābe/etilacetāts, 10 % (v/v) šķīdums.

4.16. Heksahlorofēns.

5. APRĪKOJUMS

5.1. Laboratorijas standarta stikla trauki.

5.2. Mikroiekārta diazometāna gatavošanai *(Analyt. Chem., 1973, 45, 2302-2).*

5.3. Gāzes hromatogrāfs, kas aprīkots ar 63 Ni avota elektronu satveres detektoru.

6. PROCEDŪRA

6.1. ***Standartšķīduma gatavošana***

Standartu izvēlas tādu, kas neiedarbojas uz nevienu palīgvielu analizējamā kosmētikas līdzeklī. Parasti piemērotākais ir standarts Nr. 1 (4.9.).

6.1.1. Precīzi iesver aptuveni 50 mg standarta Nr. 1, 2 vai 3 (4.9., 4.10. vai 4.11.) un 50 mg heksahlorofēna (4.16.) 100 ml mērkolbā. Uzpilda līdz zīmei ar etilacetātu (4.1.) (šķīdums A). Atšķaida 10 ml šķīduma A līdz 100 ml ar etilacetātu (4.1.) (šķīdums B).

6.1.2. Precīzi iesver aptuveni 50 mg standarta Nr. 1, 2 vai 3 (4.9., 4.10. vai 4.11.) 100 ml mērkolbā. Uzpilda līdz zīmei ar etilacetātu (4.1.) (šķīdums C).

6.2. ***Parauga gatavošana*** [1]

Precīzi nosver 1 g homogenizēta parauga un rūpīgi sajauc ar 1 ml sērskābes (4.13.), 15 ml acetona (4.12.) un 8 g celīta *AW* (4.14.). Žāvē maisījumu gaisā 30 minūtes tvaika vannā, pēc tam pusotru stundu žāvē ventilācijas tipa žāvēšanas skapī. Atdzesē, atlikumu saberž pulverī un pārnes uz stikla kolonnu. Eluē ar etilacetātu (4.1.) un savāc 100 ml. Pievieno 2 ml iekšējā standarta šķīduma (šķīdums C) (6.1.2.).

[1] Tā kā heksahlorofēns varētu būt dažādu veidu kosmētikas līdzekļos, ir svarīgi pārbaudīt heksahlorofēna rekuperāciju no parauga šajā procedūrā pirms rezultātu reģistrēšanas. Ja rekuperācija ir zema, tad, ieinteresētajām pusēm vienojoties, būtu jāizmaina procedūra, piemēram, lietojot citu šķīdinātāju (benzolu etilacetāta vietā) u.tml.

6.3. ***Parauga metilēšana***

Dzesē visus reaģentus un iekārtu līdz 0 - 4°C divas stundas. Diazometāna iekārtas ārējā nodalījumā liek 1,2 ml šķīduma, ko gatavo saskaņā ar 6.2., un 0,1 ml metanola (4.4.). Liek aptuveni 200 mg diazalda (4.2.) centrālajā rezervuārā, pievieno 1 ml karbitola (4.5.), 1 ml dietilētera (4.3.) un izšķīdina. Samontē iekārtu, līdz pusei iegremdē to vannā 0°C un centrālajā rezervuārā ar šļirci ievada apmēram 1 ml atdzesēta kālija hidroksīda šķīduma (4.7.). Nodrošina to, ka dzeltenais krāsojums, kas rodas, veidojoties diazometānam, saglabājas. Ja dzeltenais krāsojums nesaglabājas, tad metilēšanu atkārto vēl ar 200 mg diazalda (4.2.) ([1]).

Iekārtu izņem no vannas pēc 15 minūtēm un atstāj noslēgtu apkārtējās vides temperatūrā uz 12 stundām. Atver iekārtu, pievieno dažus pilienus 10 % (v/v) skudrskābes šķīduma etilacetātā (4.15.), lai izreaģē diazometāna pārākums, un pārnes organisko šķīdumu uz 25 ml mērkolbu. Uzpilda līdz zīmei ar heksānu (4.8.).

Ievada 1,5 µl sa šķīduma hromatogrāfā.

6.4. ***Standarta metilēšana***

Dzesē visus reaģentus un iekārtu līdz 0 - 4°C divas stundas. Diazometāna iekārtas ārējā nodalījumā ievada:

0,2 ml šķīduma B (6.1.1.),
1 ml etilacetāta (4.1.),
0,1 ml metanola (4.4.).

Turpina metilēt, kā aprakstīts 6.3. Ievada 1,5 µl ieguta šķīduma hromatogrāfā.

7. GĀZU HROMATOGRĀFIJA

Kolonnai jānodrošina izšķirtspēja R, kas ir 1,5 vai labāka:

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

kur:

r_1 un r_2 = izdalīšanas laiki (minūtēs),

W_1 un W_2 = pīķu platumi pusaugstumā (milimetros),

d" = pašrakstītāja ātrums (milimetros minūtē).

Par piemērotiem uzskata šādus gāzu hromatogrāfijas apstākļus:

Kolonna: nerūsējošs tērauds.

Garums: 1,7 m.

Diametrs: 3 mm.

Nesējs:
hromosorbs: *WAW,*
sieta analīze: daļiņu lielums no 80 līdz 100.

Nekustīgā fāze: 10 % OV 17.

Temperatūra:
kolonna: 280°C,
inžektors: 280°C,
detektors: 280°C.

Nesējgāze: slāpeklis bez skābekļa.

Spiediens 2,3 bar.

Plūsma: 30 ml/min.

([1]) Ja dzeltenais krāsojums saglabājas, tas liecina par diazometāna pārākumu, kas ir vajadzīgs, lai nodrošinātu pilnīgu parauga metilēšanu.

8. APRĒĶINS

8.1. ***Heksahlorofēna proporcionalitātes koeficients***

To atkarībā no izvēlētā standarta aprēķina attiecībā pret standarta maisījumu.

Ja:

h = heksahlorofēns,

k_h = tā proporcionalitātes koeficients,

m'_h = tā masa (gramos) maisījumā,

A'_h = tā pīķa laukums,

s = izvēlētais standarts,

m'_s = tā masa (gramos) maisījumā,

A'_s = tā pīķa laukums,

tad:

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

8.2. ***Heksahlorofēna daudzums paraugā***

Ja:

h = heksahlorofēns,

k_h = tā proporcionalitātes koeficients,

A_h = tās pīķa laukums,

s = izvēlētais standarts,

m_s = tā masa (gramos) maisījumā,

A_s = tā pīķa laukums,

M = ņemtā parauga masa (gramos),

tad % (m/m) heksahlorofēna paraugā ir:

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

9. ATKĀRTOJAMĪBA [1]

No viena parauga ar 0,1 % (m/m) heksahlorofēna saturu divās paralēlās noteikšanās iegūto rezultātu starpībai nevajadzētu pārsniegt absolūtu 0,005 % (m/m) vērtību.

NĀTRIJA TOZILHLORAMĪDA (INN) (HLORAMĪNA-T) KVANTITATĪVĀ NOTEIKŠANA

1. PIEMĒROŠANAS JOMA UN NOZARE

Šī metode attiecas uz nātrija tozilhloramīda (hloramīna-T) kvantitatīvo noteikšanu kosmētikas līdzekļos, veicot plānslāņa hromatogrāfiju.

[1] Norm ISO 5725.

2. NOTEIKUMS

Ar šo metodi noteiktā hloramīna-T saturu paraugā izsaka masas procentos (m/m).

3. PRINCIPS

Hloramīnu-T pilnīgi hidrolizē līdz 4-toluolsulfonamīdam, vārot kopā ar sālsskābi.

Radušos 4-toluolsulfonamīda daudzumu fotodensitometriski nosaka plānslāņa hromatogrāfijā.

4. REAĢENTI

Visiem reaģentiem vajadzētu būt analītiski tīriem.

4.1. Nātrija tozilhloramīds (hloramīns-T).

4.2. 4-toluolsulfonamīda standartšķīdums: 50 mg 4- toluolsulfonamīda 100 ml etanola (4.5.).

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

4.4. Dietilēteris.

4.5. Etanols, 96 % (v/v).

4.6. ***Attīstīšanas šķīdinātājs***

4.6.1. 1-butanols/etanols (4.5.)/ūdens (40: 4: 9 v/v/v) vai

4.6.2. Hloroforms/acetons (6: 4: 4 v/v).

4.7. Lietošanai gatavas plānslāņa hromatogrāfijas plates, silikagēls 60, bez fluorescējoša indikatora.

4.8. Kālija permanganāts.

4.9. Sālsskābe, 15 % (m/m).

4.10. Izsmidzināmais reaģents: 2-toluidīns, 1 % (m/v) šķīdums etanolā (4.5.).

5. APRĪKOJUMS

5.1. Laboratorijas standartaprīkojums.

5.2. Standarta plānslāņa hromatogrāfijas iekārta.

5.3. Fotodensitometrs.

6. PROCEDŪRA

6.1. ***Hidrolīze***

Precīzi iesver 50 ml apaļkolbā aptuveni 1 g parauga (m). Pievieno 5 ml ūdens un 5 ml sālsskābes (4.3.) un vāra vienu stundu, izmantojot atteces dzesinātāju. Karsto suspensiju ar ūdeni tūlīt pārnes uz 50 ml mērkolbu. Ļauj atdzist un uzpilda līdz zīmei ar ūdeni. Centrifugē piecas minūtes vismaz ar 3 000 apgriezieniem minūtē un izfiltrē centrifugātu.

6.2. ***Ekstrakcija***

6.2.1. Ņem 30 ml filtrāta un ekstrahē trīs reizes ar 15 ml dietilētera (4.4.). Pēc vajadzības žāvē ētera fāzes un savāc tās 50 ml mērkolbā. Uzpilda ar dietilēteri (4.4.).

6.2.2. Ņem 25 ml žāvētā ētera ekstrakta un ietvaicē līdz sausam stāvoklim slāpekļa atmosfērā. Vēlreiz izšķīdina atlikumu 1 ml etanola (4.5.).

6.3. ***Plānslāņa hromatogrāfija***

6.3.1. Uznes 20 µl etanola atlikuma (6.2.) uz planslaņa hromatogrāfijas plates (4.7.).

Vienlaicīgi tāpat klāj 8, 12, 16 un 20 µl 4-toluolsulfonamīda standartšķīduma (4.2.).

6.3.2. Pēc tam ļauj attīstīties apmēram 150 mm attīstīšanas šķīdinātājā (4.6.1. vai 4.6.2.).

6.3.3. Kad attīstīšanas šķīdinātājs ir pilnīgi ietvaicēts, liek plati uz divām vai trijām minūtēm hlora tvaika atmosfērā, ko rada, slēgtā traukā uzlejot apmēram 100 ml sālsskābes (4.9.) uz apmēram 2 g kālija permanganāta (4.8.). Pārākuma hloru atdala, piecas minūtes karsējot plati līdz 100°C. Pēc tam plati apsmidzina ar reaģentu (4.10.).

6.4. ***Mērīšana***

Apmēram pēc vienas stundas ar fotodensitometru 525 nm izmēra violetos plankumus.

6.5. ***Kalibrēšanas līkņu konstruēšana***

Atzīmē pīķu maksimālo augstumu vērtības atbilstīgi četriem 4-toluolsulfonamīda plankumiem pret attiecīgajiem 4-toluolsulfonamīda daudzumiem (piemēram, 4, 6, 8, 10 µg 4-toluolsulfonamīda uz vienu plankumu).

7. PIEZĪME

Metodi var kontrolēt ar 0,1 vai 0,2 % (m/v) hloramīna-T šķīdumu (4.1.), ko apstrādā tāpat kā paraugu (6).

8. APRĒĶINS

Hloramīna-T saturu, kas izteikts masas procentos, paraugā aprēķina šādi:

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

kur

1,33 = 4-toluolsulfonamīda-hloramīna-T konversijas koeficients,

a = 4-toluolsulfonamīda daudzums (μg) paraugā saskaņā ar kalibrēšanas līknēm,

m = ņemtā parauga masa (gramos).

9. ATKĀRTOJAMĪBA ([1])

No viena parauga ar 0,2 % (m/m) hloramīna-T saturu divās paralēlās noteikšanās iegūto rezultātu starpībai nevajadzētu pārsniegt absolūtu 0,03 % (m/m) vērtību.

KOPĒJĀ FLUORA NOTEIKŠANA ZOBU PASTĀS

1. PIEMĒROŠANAS JOMA UN NOZARE

Šī metode ir paredzēta kopējā fluora noteikšanai zobu pastās. Tā ir piemērota, ja fluora līmenis nepārsniedz 0,25 %.

2. NOTEIKUMS

Ar šo metodi noteiktā fluora saturu paraugā izsaka masas procentos.

3. PRINCIPS

Noteikšanu veic gāzes hromatogrāfijā. Fluoru, kas ir fluoru saturošajos savienojumos, pārvērš trietilfluorsilānā (*TEFS*) tiešā reakcijā ar hlortrietilsilānu (*TECS*) skābes šķīdumā un vienlaicīgi ekstrahē ar ksilolu saturošu cikloheksānu kā iekšējo standartu.

4. REAĢENTI

Visiem reaģentiem vajadzētu būt analītiski tīriem.

4.1. Nātrija fluorīds, kas 120°C izžāvēts līdz nemainīgai masai.

4.2. Ūdens, divreiz destilēts vai līdzvērtīgas kvalitātes.

4.3. Sālsskābe, d_4^{20} = 1,19 g/ml.

4.4. Cikloheksāns (CH).

4.5. Ksilols, kam hromatogrammā nav pīķu pirms šķīdinātāja pīķa, ja hromatografē tādos pašos apstākļos, kā paraugu (6.1.). Pēc vajadzības attīra destilējot (5.8.).

([1]) Norm ISO 5725.

4.6. Hlortrietilsilāns *(TECS Merck* vai līdzvērtīgs).

4.7. ***Fluora standartšķīdumi***

4.7.1. Standartšķīdums. 0,250 mg F^-/ml. Precīzi nosver 138,1 mg nātrija fluorīda (4.1.) un izšķīdina ūdenī (4.2.). Kvantitatīvi pārnes šķīdumu uz 250 ml mērkolbu (5.5.). Atšķaida ar ūdeni (4.2.) līdz zīmei un sajauc.

4.7.2. Atšķaidīts standartšķīdums, 0,050 mg F^-/ml. Ar pipeti pārnes 20 ml standartšķīduma (4.7.1.) uz 100 ml mērkolbu (5.5.). Atšķaida ar ūdeni līdz zīmei un sajauc.

4.8. ***Iekšējā standarta šķīdums***

Sajauc 1 ml cikloheksāna (4.4.) un 5 ml ksilola (4.5.).

4.9. ***Hlortrietilsilāns/iekšējā standarta šķīdums***

Ar pipeti (5.7.) pārnes 0,6 ml *TECS* (4.6.) un 0,12 ml iekšējā standarta šķīduma (4.8.) uz 10 ml mērkolbu. Atšķaida ar ksilolu (4.5.) līdz zīmei un sajauc. Katru dienu gatavo svaigu šķīdumu.

4.10. Perhlorskābe, 70 % (m/v).

4.11. Perhlorskābe, 20 % (m/v) ūdenī (4.2.).

5. APRĪKOJUMS

5.1. Laboratorijas standartaprīkojums.

5.2. Gāzu hromatogrāfs, kas aprīkots ar liesmas jonizācijas detektoru.

5.3. Virpuļmaisītājs vai līdzvērtīgs.

5.4. Kratītājs, SMB_1 tipa vai līdzvērtīgs.

5.5. Mērkolbas, 100 un 250 ml, kas izgatavotas no polipropilēna.

5.6. Centrifūgas mēģenes (stikla); 20 ml, kam ir ar teflonu pārklāti skrūvējami vāciņi, *Sovirel 611-56* vai līdzvērtīgas. Iztīra mēģenes un skrūvējamos vāciņus, vairākas stundas turot perhlorskābē (4.11.), pēc tam piecas reizes skalo ar ūdeni (4.2.) un beidzot žāvē 100°C.

5.7. Pipetes, ko var noregulēt 50 - 200 µl tilpuma pārnešanai, ar vienreizējas lietošanas plastmasas uzgaļiem.

5.8. Destilācijas iekārta, kam ir Šneidera kolonna ar trim lodītēm vai līdzvērtīga Vigrē kolonna.

6. PROCEDŪRA

6.1. ***Parauga analīze***

6.1.1. Ņem zobu pastas tūbiņu, kas iepriekš nav bijusi atvērta, atver un izņem visu saturu. Pārnes uz plastikas trauku, labi sajauc un glabā tādos apstākļos, kuros pasta neizmainās.

6.1.2. Precīzi iesver 150 mg (m) parauga centrifūgas mēģenē (5.6.), pievieno 5 ml ūdens (4.2.) un homogenizē (5.3.).

6.1.3. Pievieno 1 ml ksilola (4.5.).

6.1.4. Pa pilienam pievieno 5 ml sālsskābes (4.3.) un homogenizē (5.3.).

6.1.5. Ar pipeti centrifūgas mēģenē (5.6.) pievieno 0,5 ml hlortrietilsilāna/iekšējā standarta šķīduma (4.9.).

6.1.6. Noslēdz mēģeni ar skrūvējamo vāciņu (5.6.) un rūpīgi jauc 45 minūtes ar kratītāju (5.4.), kas noregulēts uz 150 gājieniem minūtē.

6.1.7. Centrifugē 10 minūtes tādā ātrumā, lai fāzes skaidri atdalās, atskrūvē mēģeni, izņem organisko slāni un ievada 3 µl organiskās fāzes gāzu hromatogrāfa (5.2.) kolonnā.

Piezīme.

Apmēram pēc 20 minūtēm visi komponenti ir eluēti.

6.1.8. Ievada vēlreiz, aprēķina vidējo pīķu laukumu attiecību (*ATEFS*/*ACH*) un no kalibrēšanas līknes (6.3.) nolasa attiecīgo fluora daudzumu (miligramos (m_1)).

6.1.9. Aprēķina kopējo fluora saturu paraugā (fluora masas procentos), kā norādīts 7. punktā.

6.2. ***Hromatogrāfijas apstākļi***

6.2.1. Kolonna: nerūsējošs tērauds.

Garums: 1,8 m.

Diametrs: 3 mm.

Nesējs: *Gaschrom Q* ar daļiņu lielumu no 80 līdz 100.

Nekustīgā fāze: silikoneļļa DC 200 vai līdzvērtīga, 20 %. Pa nakti kondicionē kolonnu 100°C (nesējgāzes plūsma - 25 ml slāpekļa minūtē), to atkārto katru nakti. Pēc katras ceturtās vai piektās ievadīšanas kolonnu kondicionē atkārtoti, karsējot 30 minūtes 100°C.

Temperatūra:

kolonna: 70°C,

inžektors: 150°C,

detektors: 250°C.

Nesējgāzes plūsma: 35 ml slāpekļa minūtē.

6.3. ***Kalibrēšanas līkne***

6.3.1. Ar pipeti sešās centrifūgas mēģenēs (5.6.) iepilina 0, 1, 2, 3, 4 un 5 ml atšķaidīta fluorīda standartšķīduma (4.7.2.). Visas mēģenes uzpilda līdz 5 ml ar ūdeni (4.2.).

6.3.2. Turpina, kā aprakstīts no 6.1.3. līdz 6.1.6. ieskaitot.

6.3.3. Ievada 3 µl organiskas fāzes gāzu hromatogrāfa kolonnā (5.2.).

6.3.4. Ievada atkārtoti un aprēķina vidējo pīķu attiecību (*Atefs*/*Ach*).

6.3.5. Konstruē kalibrēšanas līkni, salīdzinot fluora masu (miligramos) standartšķīdumos (6.3.1.) un pīķu laukumu attiecību (*Atefs*/*Ach*), ko mēra saskaņā ar 6.3.4. Līknes punktus savieno ar atbilstīgāko taisno līniju, ko aprēķina pēc regresijas analīzes.

7. APRĒĶINS

Kopējā fluora koncentrāciju paraugā (fluora masas procentos) (% (m/m) F) aprēķina pēc formulas:

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

kur

m = parauga daudzums (miligramos) (6.1.2.),

m_1 = F daudzums (miligramos), ko nolasa no kalibrēšanas līknes (6.1.8.).

8. ATKĀRTOJAMĪBA ([1])

No viena parauga ar 0,15 % (m/m) fluora saturu divās paralēlās kvantitatīvās noteikšanās iegūto rezultātu starpībai nevajadzētu pārsniegt absolūtu 0,012 % (m/m) vērtību.

DZĪVSUDRABORGANISKO SAVIENOJUMU PIERĀDĪŠANA UN NOTEIKŠANA

PIEMĒROŠANAS JOMA UN NOZARE

Še turpmāk aprakstīto metodi var lietot, lai pierādītu un noteiktu dzīvsudraborganiskos atvasinājumus, ko izmanto kā konservantus acu kosmētikas līdzekļos. Tā ir piemērojama tiomersālij *(INN)* (nātrija 2-(etildzīvsudraba) benzoātam un fenildzīvsudrabam un tā sāļiem.

A. PIERĀDĪŠANA

1. PRINCIPS

Dzīvsudraborganiskie savienojumi ir kompleksā ar 1,5-difenil-3-tiokarbazonu. Kad ditizonāts ir ekstrahēts ar tetrahloroglekli, veic silikagēla plānslāņa hromatogrāfiju. Ditizonātu plankumi parādās oranži.

2. REAĢENTI

Visiem reaģentiem vajadzētu būt analītiski tīriem.

2.1. Sērskābe, 25 % (v/v/).

([1]) Norm ISO 5725.

2.2. 1,5-difenil-3-tiokarbazons (ditizons): 0,8 mg 100 mililitros tetrahloroglekļa (2.4.).

2.3. Slāpeklis.

2.4. Tetrahlorogleklis.

2.5. Attīstīšanas šķīdinātājs: heksāns/acetons, 90: 10 (v/v).

2.6. Standartšķīdums, 0,001 % ūdenī:

nātrija 2-(etildzīvsudrabtio)benzoāta,

etildzīvsudraba hlorīda vai metildzīvsudraba hlorīda,

fenildzīvsudraba nitrāta vai fenildzīvsudraba acetāta,

dzīvsudraba dihlorīda vai dzīvsudraba diacetāta.

2.7. Lietošanai gatavas silikagēla plates *(e.g. Merck 5721* vai līdzvērtīgas).

2.8. Nātrija hlorīds.

3. APRĪKOJUMS

3.1. Laboratorijas standartaprīkojums.

3.2. Plānslāņa hromatogrāfijas standartaiekārta.

3.3. Fāžu atdalīšanas filtrs.

4. PROCEDŪRA

4.1. ***Ekstrakcija***

4.1.1. Centrifūgas mēģenē atšķaida 1 g parauga, titrējot ar 20 ml destilēta ūdens. Iegūst maksimālo dispersiju un sasilda līdz 60°C ūdens vannā. Pievieno 4 g nātrija hlorīda (2.8.). Sakrata. Ļauj atdzist.

4.1.2. Centrifugē vismaz 20 minūtes ar 4 500 apgriezieniem minūtē, lai no šķidruma atdalītu lielāko daļu cietvielas. Izfiltrē dalāmajā piltuvē un pievieno 0,25 ml sērskābes šķīduma (2.1.).

4.1.3. Ekstrahē vairākas reizes ar 2 vai 3 ml ditizona šķīduma (2.2.), līdz pēdējā organiskā fāze paliek zaļa.

4.1.4. Katru organisko fāzi pēc kārtas filtrē caur fāžu atdalīšanas filtru (3.3.).

4.1.5. Ietvaicē sasusu slāpekļa atmosfērā (2.3.).

4.1.6. Izšķīdina 0,5 ml tetrahloroglekļa (2.4.). Šo šķīdumu lieto tūlīt, kā aprakstīts 4.2.1.

4.2. ***Atdalīšana un pierādīšana***

4.2.1. Tūlīt klāj 50 µl tetrahloroglekļa šķīduma, kas iegūts saskaņā ar 4.1.6., uz silikagēla plates (2.7.). Vienlaicīgi saskaņā ar 4.1. apstrādā 10 ml standartšķīduma (2.6.) un klāj 50 µl saskaņā ar 4.1.6. iegūtā šķīduma uz tās pašas plates.

4.2.2. Liek plati šķīdinātājā (2.5.) un ļauj attīstīties 150 mm. Dzīvsudraborganiskie savienojumi parādās noturīgi iekrāsotu plankumu veidā, ja plati tūlīt pēc šķīdinātāja iztvaicēšanas pārsedz ar stiklu.

Piemēram, iegūst šādas Rf vērtības:

	Rf	Krāsa
Tiomersāls	0,33	Oranža
Etildzīvsudraba hlorīds	0,29	Oranža
Metildzīvsudraba hlorīds	0,29	Oranža
Fenildzīvsudraba sāļi	0,21	Oranža
Dzīvsudraba (II) sāļi	0,10	Oranža
Dzīvsudraba diacetāts	0,10	Oranža
1,5-difenil-3-tiokarbazons	0,09	Rozā

B. NOTEIKŠANA

1. NOTEIKUMS

Ar šo metodi noteikto dzīvsudraborganisko savienojumu saturu paraugā izsaka paraugā esošā dzīvsudraba masas procentos (m/m).

2. PRINCIPS

Metodes būtība ir kopējā dzīvsudraba mērīšana. Tāpēc vispirms jāpārliecinās, vai paraugā nav neorganiska dzīvsudraba, un jāpierāda dzīvsudraborganiskais atvasinājums paraugā. Pēc mineralizācijas atbrīvoto dzīvsudrabu mēra, veicot bezliesmas atomu absorbciju.

3. REAĢENTI

Visiem reaģentiem vajadzētu būt analītiski tīriem.

3.1. Koncentrēta slāpekļskābe, d_4^{20} = 1,41 g/ml.

3.2. Koncentrēta sērskābe, d_4^{20} = 1,84 g/ml.

3.3. Ūdens bidestilāts.

3.4. Kālija permanganāts, 7 % (m/v) šķīdums.

3.5. Hidroksilamonija hlorīds, 1,5 % (m/v) šķīdums.

3.6. Dikālija peroksodisulfāts, 5 % (m/v) šķīdums.

3.7. Alvas dihlorīds, 10 % (m/v) šķīdums.

3.8. Koncentrēta sālsskābe, d_4^{20} = 1,18 g/ml.

3.9. Ar palādija dihlorīdu piesūcināta stikla vate, 1 % (m/m).

4. APRĪKOJUMS

4.1. Laboratorijas standartaprīkojums.

4.2. Iekārta, tostarp vajadzīgie stikla trauki, dzīvsudraba noteikšanai, izmantojot bezliesmas atomu absorbciju (aukstā tvaika paņēmiens). Kivetes garums vismaz 100 mm.

5. PROCEDŪRA

Ievēro visus mikrodzīvsudraba analīzes standarta drošības pasākumus.

5.1. ***Apraksts***

5.1.1. Precīzi nosver 150 mg parauga (m). Pievieno 10 ml slāpekļskābes (3.1.) un ļauj reaģēt trīs stundas hermētiskā kolbā ūdens vannā 55°C, regulāri sakratot. Vienlaicīgi izdara reaģentu tukšo pārbaudi.

5.1.2. Pēc atdzesēšanas pievieno 10 ml sērskābes (3.2.) un vēlreiz liek ūdens vannā 55°C uz 30 minūtēm.

5.1.3. Ieliek kolbu ledus vannā un uzmanīgi pievieno 20 ml ūdens (3.3.).

5.1.4. Pievieno 2 ml 7 % kālija permanganāta šķīduma (3.4.) alikvotās daļas, līdz šķīdums iekrāsojas. Ieliek atpakaļ ūdens vannā 55°C vēl uz 15 minūtēm.

5.1.5. Pievieno 4 ml dikālija peroksodisulfāta šķīduma (3.6.). Turpina 30 minūtes sildīt ūdens vannā 55°C.

5.1.6. Ļauj atdzist un pārnes kolbas saturu uz 100 ml mērkolbu. Izskalo kolbu ar 5 ml hidroksilamonija hlorīda (3.5.) un pēc tam četras reizes izskalo ar 10 ml ūdens (3.3.). Šķīdumam būtu jābūt pilnīgi bezkrāsainam. Uzpilda līdz zīmei ar ūdeni (3.3.).

5.2. ***Noteikšana***

5.2.1. Liek 10 ml analizējamā šķīduma (5.1.6.) stikla traukā dzīvsudraba noteikšanai ar aukstā tvaika paņēmienu (4.2.). Atšķaida ar 100 ml ūdens (3.3.), pēc tam ar 5 ml sērskābes (3.2.) un 5 ml alvas dihlorīda šķīduma (3.7.). Pēc katras pievienošanas sajauc. Nogaida 30 sekundes, lai visi dzīvsudraba joni reducējas līdz metāliskam dzīvsudrabam, un veic mērījumu (n).

5.2.2. Ieliek ar palādija dihlorīdu piesūcinātu stikla vati (3.9.) starp dzīvsudraba reducēšanas trauku un kiveti (4.2.).Atkārto 5.2.1. un reģistrē mērījumu. Ja mērījuma rezultāts nav nulle, mineralizācija nav bijusi pabeigta, un analīze jāatkārto.

6. APRĒĶINS

Apzīmējumi:

m = parauga masa (miligramos).

n = izmērītais dzīvsudraba daudzums (μg).

Dzīvsudraba daudzumu, kas izteikts dzīvsudraba masas procentos, aprēķina pēc formulas:

$$\% \text{ dzīvsudraba} = \frac{n}{m}.$$

7. PIEZĪMES

7.1. Lai uzlabotu mineralizāciju, var būt nepieciešams sākt ar parauga atšķaidīšanu.

7.2. Ja ir aizdomas, ka substrāts absorbē dzīvsudrabu, tad noteikšana būtu jāveic ar standarta pievienošanas metodi.

8. ATKĀRTOJAMĪBA ([1])

No viena parauga ar aptuveni 0,007 % dzīvsudraba koncentrāciju divās paralēlās noteikšanās iegūto rezultātu starpībai nevajadzētu pārsniegt absolūtu 0,00035 % vērtību.

SĀRMU UN SĀRMZEMJU SULFĪDU NOTEIKŠANA

1. PIEMĒROŠANAS JOMA UN NOZARE

Ar šo metodi nosaka sulfīdus kosmētikas līdzekļos. Tioli vai citi reducējoši aģenti (to skaitā sulfīti) netraucē.

2. NOTEIKUMS

Ar šo metodi noteikto sulfīdu koncentrāciju izsaka sēra masas procentos.

3. PRINCIPS

Pēc vides paskābināšanas hidrogēnsulfīdu aizvada ar slāpekļa plūsmu, pēc tam nofiksē kadmija sulfīda veidā. Pēdējo izfiltrē un izskalo, un pēc tam nosaka jodometriski.

4. REAĢENTI

Visiem reaģentiem vajadzētu būt analītiski tīriem.

([1]) Norm ISO 5725.

4.1. Koncentrēta sālsskābe, d_4^{20} = 1,19 g/ml.

4.2. Nātrija tiosulfāts, 0,1 M standartšķīdums.

4.3. Jods, 0,05 M standartšķīdums.

4.4. Dinātrija sulfīds.

4.5. Kadmija diacetāts.

4.6. Koncentrēts amonjaks, d_4^{20} = 0,90 g/ml.

4.7. Amonjakāls kadmija diacetāta šķīdums: izšķīdina 10 g kadmija diacetāta (4.5.) aptuveni 50 ml ūdens. Pievieno amonjaku (4.6.), līdz nogulsnes izšķīst (*i.e.* aptuveni 20 ml). Uzpilda līdz 100 ml zīmei ar ūdeni.

4.8. Slāpeklis.

4.9. Amonjaka M šķīdums.

5. APRĪKOJUMS

5.1. Laboratorijas standartaprīkojums.

5.2. 100 ml trijkaklu apaļkolba ar pieslīpētiem kakliem.

5.3. Divas 150 ml koniskas kolbas ar pieslīpētiem kakliem, kas aprīkotas ar ierīci, kurai ir ievadcaurule un novadcaurule gāzes izlaišanai.

5.4. Viena piltuve ar garu kātu.

6. PROCEDŪRA

6.1. ***Sulfīdu atdalīšana***

6.1.1. Ņem iepakojumu, kas iepriekš nav bijis atvērts. Precīzi iesver apaļkolbā (5.2.) kosmētikas līdzekļa masu (m) (gramos), kas atbilst ne vairāk kā 30 mg sulfīda jonu. Pievieno 60 ml ūdens un divus pilienus pretputu šķidruma.

6.1.2. Pārnes 50 ml šķīduma (4.7.) uz abām koniskajām kolbām (5.3.).

6.1.3. Apaļkolbu (5.2.) aprīko ar piltuvi pilināšanai, ievadcauruli un novadcauruli. Novadcauruli pievieno pie koniskajām kolbām (5.3.), kas savienotas ar teflona caurulēm.

NB: Atdalīšanas iekārtas hermētiskums jāpārbauda šādi: imitējot testa apstākļus, aizstāj nosakāmo kosmētikas līdzekli ar 10 ml sulfīda šķīduma (gatavots no 4.4.), kas satur "X mg" sulfīda (nosaka jodometriski). "Y" pieņem par sulfīda miligramu skaitu šīs operācijas beigās. Starpība starp daudzumu "X" un daudzumu "Y" nedrīkst pārsniegt 3 %.

6.1.4. Laiž cauri slāpekli (4.8.) 15 minūtes ar ātrumu divi burbuļi sekundē, lai izspiestu gaisu, kas ir apaļkolbā (5.2.).

6.1.5. Karsē apaļkolbu līdz 85 ± 5°C.

6.1.6. Pārtrauc slāpekļa (4.8.) atmosfēru un pa pilienam pievieno 40 ml sālsskābes (4.1.).

6.1.7. Slāpekļa (4.8.) atmosfēru atjauno, kad gandrīz visa skābe ir pārnesta, atstājot nelielu šķidruma slāni, lai novērstu hidrogēnsulfīda noplūdi.

6.1.8. Karsēšanu pārtrauc pēc 30 minūtēm. Ļauj kolbai (5.2.) atdzist un turpina laist cauri slāpekļa (4.8.) atmosfēru vismaz pusotru stundu.

6.2. ***Titrēšana***

6.2.1. Izfiltrē kadmija sulfīdu caur piltuvi ar garu kātu (5.4.).

6.2.2. Izskalo koniskās kolbas (5.3.) vispirms ar amonjaka šķīdumu (4.9.) un izlej uz filtra. Pēc tam izskalo ar destilētu ūdeni un ar šo ūdeni mazgā filtrā aizturētās nogulsnes.

6.2.3. Nogulšņu mazgāšanu pabeidz ar 100 ml ūdens.

6.2.4. Papīra filtru liek pirmajā koniskajā kolbā, kurā bija nogulsnes. Pievieno 25 ml (n_1) joda šķīduma (4.3.), aptuveni 20 ml sālsskābes (4.1.) un 50 ml destilēta ūdens.

6.2.5. Nosaka joda pārākumu, izmantojot nātrija tiosulfāta šķīdumu (n_2) (4.2.).

7. APRĒĶINS

Sulfīda saturu paraugā izteiktu sēra masas procentos, aprēķina pēc šādas formulas:

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

kur

n_1 = izlietotā joda standartšķīduma (4.3.) (mililitru) skaits,

x_1 = šā šķīduma molaritāte,

n_2 = nātrija tiosulfāta standartšķīduma (4.2.) (mililitru) skaits,

x_2 = šā šķīduma molaritāte,

m = parauga masa (gramos).

8. ATKĀRTOJAMĪBA ([1])

No viena parauga ar aptuveni 2 % (m/m) sulfīda saturu divās paralēlās noteikšanās iegūto rezultātu starpībai nevajadzētu pārsniegt absolūtu 0,2 % (m/m) vērtību.

([1]) Norm ISO 5725.