380L1335

31.12.80 *EUROOPAN YHTEISÖJEN VIRALLINEN LEHTI* N:o L 383/27

ENSIMMÄINEN KOMISSION DIREKTIIVI,

annettu 22 päivänä joulukuuta 1980,

kosmeettisten valmisteiden koostumuksen tarkastamisessa tarvittavia analyysimenetelmiä koskevan jäsenvaltioiden lainsäädännön lähentämisestä

(80/1335/ETY)

EUROOPAN YHTEISÖJEN KOMISSIO, joka

ottaa huomioon Euroopan talousyhteisön perustamissopimuksen,

ottaa huomioon kosmeettisia valmisteita koskevan jäsenvaltioiden lainsäädännön lähentämisestä 27 päivänä heinäkuuta 1976 annetun neuvoston direktiivin 76/768/ETY(1), sellaisena kuin se on viimeksi muutettuna direktiivillä 79/661/ETY(2), ja erityisesti sen 8 artiklan 1 kohdan,

sekä katsoo, että

direktiivissä 76/768/ETY säädetään kosmeettisten valmisteiden virallisesta tarkastamisesta kosmeettisten valmisteiden koostumusta koskevien yhteisön säännösten mukaisesti asetettujen vaatimuksien noudattamisen varmistamiseksi,

kaikki tarvittavat analyysimenetelmät olisi vahvistettava niin pian kuin mahdollista; ensimmäisen vaiheen muodostaa menetelmien vahvistaminen näytteenottoa, näytteiden käsittelyä laboratoriossa, vapaan natrium- ja kaliumhydroksidin tunnistamista ja määrittämistä, oksaalihapon ja sen alkalisuolojen tunnistamista ja määrittämistä hiustenhoitovalmisteissa, kloroformin määrittämistä hammastahnoissa, sinkin määrittämistä sekä fenolisulfonihapon tunnistamista ja määrittämistä varten, ja

tässä direktiivissä säädetyt toimenpiteet ovat direktiivin 76/768/ETY mukauttamista tekniikan kehitykseen käsittelevän komitean lausunnon mukaiset,

ON ANTANUT TÄMÄN DIREKTIIVIN:

1 artikla

Jäsenvaltioiden on toteutettava kaikki tarvittavat toimenpiteet sen varmistamiseksi, että kosmeettisten valmisteiden virallisessa tarkastuksessa:

— näytteenotto,

— näytteiden esikäsittely laboratoriossa,

— vapaan natrium- ja kaliumhydroksidin tunnistaminen ja määrittäminen,

— oksaalihapon ja alkalisuolojen tunnistaminen ja määrittäminen hiustenhoitovalmisteissa,

— kloroformin määrittäminen hammastahnoissa,

— sinkin määrittäminen,

— fenolisulfonihapon tunnistaminen ja määrittäminen

suoritetaan liitteessä selostettujen menetelmien mukaisesti.

2 artikla

Jäsenvaltioiden on saatettava tämän direktiivin noudattamisen edellyttämät lait, asetukset ja hallinnolliset määräykset voimaan viimeistään 31 päivänä joulukuuta 1982.

Niiden on ilmoitettava tästä komissiolle viipymättä.

3 artikla

Tämä direktiivi on osoitettu kaikille jäsenvaltioille.

Tehty Brysselissä 22 päivänä joulukuuta 1980.

Komission puolesta
Richard BURKE
Komission jäsen

(1) EYVL N:o L 262, 27.9.1976, s. 169
(2) EYVL N:o L 192, 31.7.1979, s. 35

LIITE

I. KOSMEETTISTEN VALMISTEIDEN NÄYTTEENOTTO

1. TARKOITUS JA SOVELTAMISALA

Kosmeettisten valmisteiden näytteenottomenetelmissä huomioidaan analysointi erilaisissa laboratorioissa.

2. MÄÄRITELMÄT

2.1 *Perusnäyte:*

myyntierästä otettu pakkaus.

2.2 *Kokonaisnäyte:*

samaa eränumeroa olevien perusnäytteiden yhteismäärä.

2.3 *Laboratorionäyte:*

kokonaisnäytteen edustava osa, joka analysoidaan yksittäisissä laboratorioissa.

2.4 *Analyysinäyte:*

edustava osa yhteen analyysiin tarvittavasta laboratorionäytteestä.

2.5 *Pakkaus:*

valmistetta sisältävä esine, joka on koko ajan siihen suoraan kosketuksissa.

3. NÄYTTEENOTTOMENETELMÄ

3.1 Kosmeettisista valmisteista on näytteet otettava alkuperäisistä pakkauksista ja lähetettävä avaamattomina analyysilaboratorioon.

3.2 Irtotavarana markkinoille toimitettavista tai alkuperäisestä valmistepakkauksesta poikkeavassa pakkauksessa myytävistä kosmeettisista valmisteista on annettava käyttö- tai myyntipisteessä tapahtuvaa näytteenottoa varten ohjeet.

3.3 Laboratorionäytteen valmistelua varten tarvittavien perusnäytteiden lukumäärä määräytyy kunkin laboratorion suorittaman analyysimenetelmän ja analyysien lukumäärän perusteella.

4. NÄYTTEEN TUNNISTAMINEN

4.1 Näytteet on sekä sinetöitävä että merkittävä näytteenottopaikalla sen jäsenvaltion voimassa olevien säännösten mukaan, jossa näyte on otettu.

4.2 Jokaiseen perusnäytteeseen on merkittävä seuraavat tiedot:

— kosmeettisen valmisteen nimi;
— näytteenottopäivä, -aika ja paikka;
— näytteenotosta vastaavan henkilön nimi;
— tarkastuksen suorittavan viranomaisen nimi.

4.3 Näytteenottotodistus on laadittava kyseisen jäsenvaltion voimassa olevien säännösten mukaisesti.

5. NÄYTTEIDEN SÄILYTYS

5.1 Perusnäytteet on säilytettävä merkinnöistä mahdollisesti ilmenevien valmistajan ohjeiden mukaisesti.

5.2 Jollei muita säilytysehtoja mainita, on laboratorionäytteet säilytettävä pimeässä paikassa 10–25 °C:ssa.

5.3 Perusnäytteet saa avata vasta juuri ennen analyysin aloitusta.

II. ANALYYSINÄYTTEIDEN ESIKÄSITTELY LABORATORIOSSA

1. YLEISTÄ

1.1 Analyysi on mahdollisuuksien mukaan suoritettava jokaisesta perusnäytteestä. Jos perusnäyte on liian pieni, on perusnäytteitä käytettävä minimimäärä. Ennen analyysinäytteen ottoa ne on ensin sekoitettava perusteellisesti keskenään.

1.2 Avataan pakkaus, inerttikaasutilassa analyysimenetelmän niin vaatiessa, ja otetaan tarvittava määrä analyysinäytteitä mahdollisimman nopeasti. Analyysi on sen jälkeen aloitettava mahdollisimman pian. Jos näytettä on vielä säilytettävä, pakkaus on suljettava uudelleen inerttikaasutilassa.

1.3 Kosmeettisia valmisteita voidaan tehdä nestemäisinä tai kiinteinä taikka puolikiinteässä muodossa. Jos alunperin homogeenisessa valmisteessa tapahtuu erottumista, se on ennen analyysinäytteen ottamista homogenisoitava uudelleen.

1.4 Jos kosmeettinen valmiste myydään poikkeavalla tavalla, jonka vuoksi sitä ei voida käsitellä näiden ohjeiden mukaan, eikä muita vastaavia tutkimusmenetelmiä ole määrätty, voidaan käyttää omintakeista menetelmää, edellyttäen että se esitetään kirjallisesti analyysiselostuksen yhteydessä.

2. NESTEET

2.1 Nesteitä esiintyy etenkin liuoksina öljyssä, alkoholissa ja vedessä, toalettivesinä, kasvovesinä tai maitoina, ja niitä voidaan pakata lasiastioihin, pulloihin, ampulleihin tai putkiloihin.

2.2 **Näytteen ottaminen:**

— ravistellaan pakkausta voimakkaasti ennen avaamista;

— avataan pakkaus;

— kaadetaan muutama millilitra nestettä koeputkeen ja tarkastellaan minkälaisen analyysinäytteen siitä voi ottaa;

— suljetaan pakkaus uudelleen; tai

— otetaan tarvittavat analyysinäytteet;

— suljetaan pakkaus huolellisesti.

3. PUOLIKIINTEÄT AINEET

3.1 Näitä saattaa esiintyä valmisteina kuten tahnoina, voiteina, jähmeinä emulsioina ja geeleinä, ja niitä voidaan pakata putkiloihin, muovipulloihin tai tölkkeihin.

3.2 **Näytteen ottaminen:**

3.2.1 Kapeakaulaisista pakkauksista: Heitetään pois alusta ainakin senttimetrin pituinen osa. Puristetaan analyysinäyte ja suljetaan pakkaus heti uudelleen.

3.2.2 Leveäkaulaisesta pakkauksesta: Kaavitaan pinnalta tasaisesti pois ohut kerros. Otetaan sen jälkeen analyysinäyte ja suljetaan pakkaus viipymättä.

4. KIINTEÄT AINEET

4.1 Näitä saattaa esiintyä valmisteina kuten irtojauheena, tabletteina, puikkoina, ja niitä voidaan pakata monentyyppisiin pakkauksiin.

4.2 **Analyysinäytteen ottaminen:**

4.2.1 Irtojauhe: Ravistellaan voimakkaasti ennen avaamista. Avataan ja otetaan analyysinäyte.

4.2.2 Tabletti tai puikko: Poistetaan pintakerros tasaisesti kaapien. Otetaan analyysinäyte sen alta.

5. PAINEPAKKAUKSISSA OLEVAT VALMISTEET ("aerosolit")

5.1 Nämä valmisteet on määritelty 20 päivänä toukokuuta 1975 annetun neuvoston direktiivin 75/324/ETY 2 artiklassa[1].

5.2 **Näytteen ottaminen:**

Voimakkaan ravistelun jälkeen siirretään edustava määrä aerosolisumuttimen sisällöstä sopivan liitoskappaleen avulla (katso esimerkkiä kuvassa 1: erikoistapauksissa saattaa analyysimenetelmä vaatia toisentyyppisen liitoskappaleen) muovipinnoitettuun lasipulloon (kuva 4), johon on kiinnitetty aerosoliventtiili, mutta ei nousuputkea. Siirron aikana pulloa pidetään venttiili alaspäin. Tämä siirtotapa paljastaa sisällön selvästi näkyväksi ja vastaa jotakin seuraavista neljästä tapauksesta:

(1) EYVL N:o L 147, 9.6.1975, s. 40

5.2.1 Aerosolivalmiste homogeenisena liuoksena valmiina analysoitavaksi.

5.2.2 Kahdessa nestefaasissa oleva aerosolivalmiste. Kumpikin faasi voidaan analysoida sen jälkeen kun alempi faasi on erotettu toiseen pulloon. Tässä tapauksessa pidetään ensimmäistä pulloa venttiili alaspäin. Tällöin alempi faasi on usein vesipitoinen ja ilman ponneainetta (esim. butaani/vesi -seos).

5.2.3 Jauhesuspensiota sisältävä aerosolivalmiste. Nestefaasi voidaan analysoida jauheen poiston jälkeen.

5.2.4 Vaahtomainen tai voidemainen tuote. Punnitaan ensin siirtopulloon tarkasti 5–10 g 2-metoksietanolia. Tämä aine estää vaahtoamisen kaasunpoiston aikana, ja näin voidaan ponnekaasu ajaa ulos ilman nestehukkaa.

5.3 **Laitteet**

Liitoskappale (kuva 1) on tehty duralumiinista tai messingistä. Se on tarkoitettu sopimaan erilaisiin venttiilijärjestelmiin polyetyleenivälikappaleen avulla. Se on esitetty esimerkkinä, mutta muitakin liitoskappaleita voidaan käyttää. (Ks. kuvat 2 ja 3).
Siirtopullo (kuva 4) on tehty kirkkaasta lasista, jonka ulkopinta on päällystetty suojaavalla kerroksella läpinäkyvää muovimateriaalia. Sen tilavuus on 50–100 ml. Aerosoliventtiili kiinnitetään siihen ilman nousuputkea.

5.4 **Menettely**

Riittävän näytemäärän siirtäminen edellyttää, että siirtopullosta on ilma poistettu. Johdetaan sitä varten pulloon liitoskappaleen kautta noin 10 ml diklorodifluorometaania tai butaania (tutkittavasta aerosolivalmisteesta riippuen) ja päästetään sen jälkeen kaikki kaasu ulos siksi kunnes nestefaasi häviää, pitäen siirtopullon venttiiliä ylöspäin. Poistetaan liitoskappale. Punnitaan siirtopullo ("a" grammaa). Ravistellaan voimakkaasti aerosolisumutinta, josta näyte otetaan. Kiinnitetään liitoskappale näytteaerosolipakkauksen venttiiliin (venttiili ylöspäin), kiinnitetään siirtopullo (kaula alaspäin) liitoskappaleeseen ja avataan venttiili. Täytetään siirtopullo noin kahteen kolmasosatilavuuteen. Jos täyttö keskeytyy ennen aikojaan paineen tasautumisen vuoksi, voidaan sitä jatkaa siirtopulloa jäähdyttämällä. Poistetaan liitoskappale, punnitaan täytetty pullo ("b" grammaa) ja määritetään siirretyn aerosolinäytteen paino, m_1 ($m_1 = b - a$).

Näin saatua näytettä voidaan käyttää:

1. normaaliin kemialliseen analyysiin;
2. haihtuvien komponenttien kaasukromatografiseen analyysiin.

5.4.1 *Kemiallinen analyysi*

Pidetään siirtopulloa venttiili ylöspäin ja toimitaan seuraavasti:

— Kaasunpoisto. Jos kaasunpoiston aikana ilmenee vaahtoamista, käytetään siirtopulloa, johon on etukäteen ruiskutettu liitoskappaleen läpi tarkkaan punnittu määrä (5–10 g) 2-metoksietanolia.

— Poistetaan kaikki haihtuvat komponentit ilman nestehukkaa ravistelemalla pulloa 40 °C vesihauteessa. Irrotetaan liitoskappale.

— Punnitaan siirtopullo uudelleen ("c" grammaa) jäännöksen painon määrittämistä varten, m_2 ($m_2 = c - a$). (HUOMAA: Jäännöksen lasketusta painosta on vähennettävä käytetyn 2-metoksietanolin paino.).

— Avataan siirtopullo poistamalla venttiili.

— Liuotetaan koko jäännös tunnettuun määrään sopivaa liuotinta.

— Suoritetaan haluttu määritys laimennoksesta.

Laskentakaavat ovat:

$$R = \frac{r \times m_2}{m_1} \text{ ja } Q = \frac{R \times P}{100},$$

jossa:

m_1 = siirtopulloon otetun aerosolin paino,

m_2 = jäännöksen paino 40 °C:ssa suoritetun lämmityksen jälkeen,

r = tietyn aineen prosenttiosuus m_2:ssa (määritetty asianmukaisen menetelmän mukaan),

R = tietyn aineen prosenttiosuus vastaanotetussa aerosolissa,

Q = tietyn aineen kokonaispaino aerosolissa,

P = alkuperäisen aerosolin nettopaino (perusnäyte).

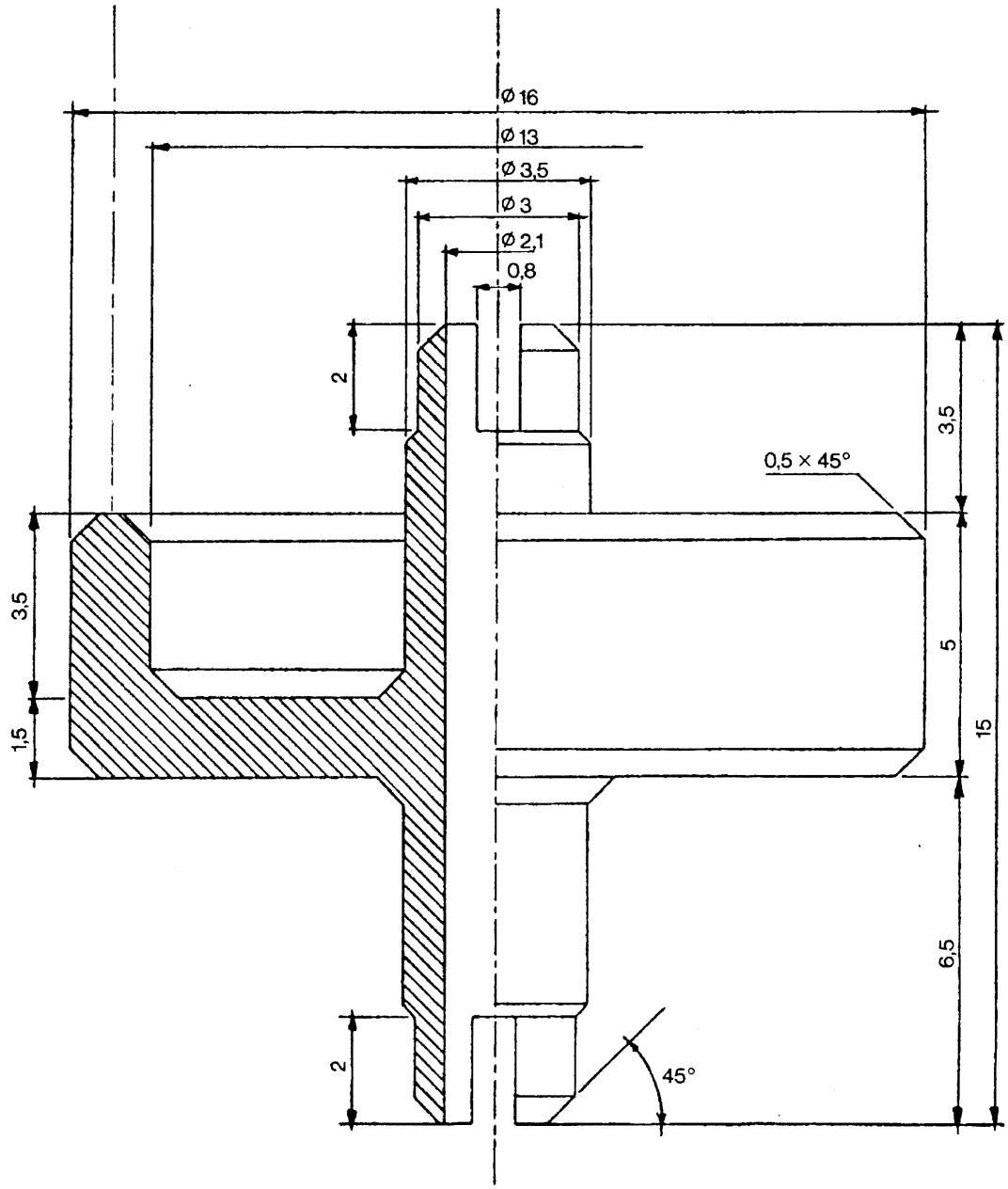
5.4.2 *Haihtuvien komponenttien analysointi kaasukromatografisesti*

5.4.2.1 Periaate
Otetaan siirtopullosta kaasukromatografiaruiskulla sopiva ainemäärä. Injektoidaan ruiskun sisältö kaasukromatografiin.

5.4.2.2 Laitteet
A2-sarjan "tarkkuus" kaasukromatografiaruisku 25 l tai 50 l (kuva 5) taikka vastaava. Injektioruiskun neulan puoleisessa päässä on luistiventtiili. Ruisku on yhdistetty siirtopulloon siinä olevalla liitoskappaleella ja ruiskussa olevalla polyeteeniletkulla (pituus 8 mm, sisähalkaisija 2,5 mm).

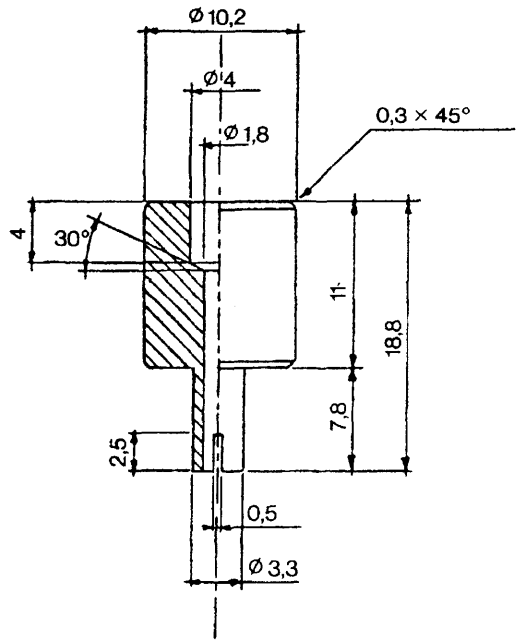
5.4.2.3 Menettely
Sen jälkeen kun sopiva määrä aerosolivalmistetta on otettu siirtopulloon, kiinnitetään ruiskun kartiomainen pää siirtopulloon 5.4.2.2 kohdassa esitetyllä tavalla. Avataan venttiili ja imetään sopiva määrä nestettä. Vältetään kaasukuplien muodostumista pumppaamalla mäntää useita kertoja (jäähdytetään ruiskua tarvittaessa). Suljetaan venttiili heti kun ruiskussa on sopiva määrä kuplimatonta nestettä ja irrotetaan ruisku siirtopullosta. Kiinnitetään neula, työnnetään ruisku kaasukromatografin injektoriin, avataan venttiili ja injektoidaan näyte.

5.4.2.4 Sisäinen standardi
Jos sisäistä standardia tarvitaan, se viedään siirtopulloon (tavallisen lasiruiskun ja liitoskappaleen avulla).



Kuva 1

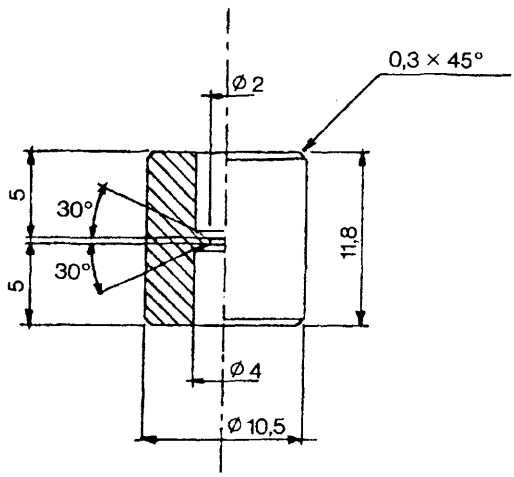
Liitoskappale P1



Kuva 2

Liitoskappale M_2

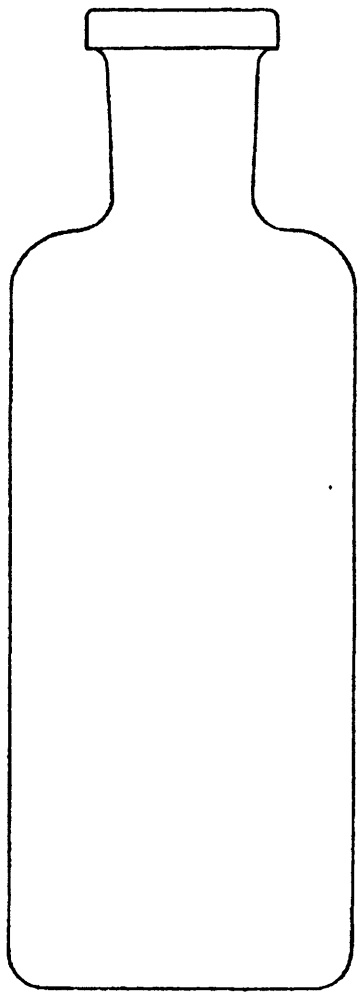
uros- ja naarasventtiilien väliseen siirtoon



Kuva 3

Liitoskappale M_1

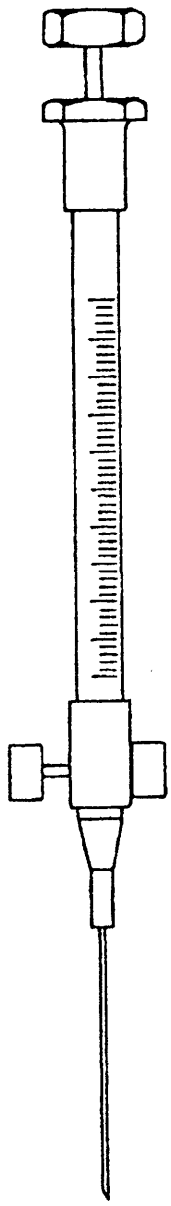
kahden urosventtiilin väliseen siirtoon



Kuva 4

Siirtopullo

Tilavuus 50–100 ml



Kuva 5

Painekaasuruisku

III. VAPAAN NATRIUM- JA KALIUMHYDROKSIDIN MÄÄRITTÄMINEN JA TUNNISTAMINEN

1. TARKOITUS JA SOVELTAMISALA

Menetelmä määrittelee suoritustavan, jolla merkittäviä määriä vapaata natrium- tai kaliumhydroksidia sisältävät kosmeettiset valmisteet tunnistetaan ja jolla nämä vapaat natrium- tai kaliumhydroksidit määritetään hiustensuoristajavalmisteissa ja kynsinauhojen liuotevalmisteissa.

2. MÄÄRITELMÄ

Vapaa natrium- ja kaliumhydroksidi määritellään siitä, kuinka paljon standardihappoa tarvitaan tuotteen neutraloimiseen määrätyissä olosuhteissa, ja tulos ilmoitetaan painoprosentteina (m/m) vapaata natriumhydroksidia.

3. PERIAATE

Näyte liuotetaan tai dispergoidaan veteen ja titrataan standardihapolla. Liuoksen pH-arvoa seurataan hapon lisäämisen kestäessä: pH-arvon selvästi suurin muutosnopeus piirturipaperilla osoittaa yksinkertaisen natrium- tai kaliumhydroksidiliuoksen loppupisteen.

Selväpiirteistä titrauskäyrän kulkua voivat häiritä:

a) Ammoniakki ja muut heikot orgaaniset emäkset, joilla itsellään on melko loiva titrauskäyrä. Ammoniakki poistetaan haihduttamalla alipaineessa, mutta huoneenlämmössä;

b) Heikkojen happojen suolat, jotka voivat vaikuttaa titrauskäyrään useilla käännepisteillä. Näissä tapauksissa vain ensimmäiseen käännepisteeseen saakka ulottuva käyrän osa vastaa vapaasta natrium- tai kaliumhydroksidista tulevan hydroksyyli-ionin neutralointia.

Vaihtoehtoinen alkoholissa suoritettava titraus esitetään niitä tapauksia varten, joissa heikkojen epäorgaanisten happojen suolat häiritsevät liikaa.

Vaikka teoreettisesti on mahdollista, että esiintyy muitakin liuenneita vahvoja emäksiä, kuten litiumhydroksidia ja kvaternääristä ammoniumhydroksidia, jotka nostavat pH:n korkealle, on niiden esiintyminen tämäntyyppisissä kosmeettisissa valmisteissa erittäin epätodennäköistä.

4. TUNNISTAMINEN

4.1 **Reagenssit**

4.1.1 Alkaalinen standardi puskuriliuos, jonka pH on 9,18 (25 °C): 0,05 M natriumtetraboraattidekahydraatti.

4.2 **Laitteet**

4.2.1 Normaalia laboratoriolasitavaraa

4.2.2 pH-mittari

4.2.3 Lasimembraanielektrodi

4.2.4 Standardi kalomelivertailuelektrodi

4.3 **Menettely**

Kalibroidaan pH-mittari elektrodeilla käyttäen standardoituja puskuriliuoksia. Valmistetaan 10 % liuos tai dispersio tutkittavasta valmisteesta veteen ja suodatetaan. Mitataan pH. Jos pH on 12 tai enemmän, kvantitatiivinen määritys on suoritettava.

5. MÄÄRITYS

5.1 **Titraus vesiliuoksessa**

5.1.1 *Reagenssi*

5.1.1.1 Standardi 0,1 N suolahappoliuos

5.1.2 *Laitteet*

5.1.2.1 Normaalia laboratoriolasitavaraa

5.1.2.2 pH-mittari, mieluummin piirtävä

5.1.2.3 Lasimembraanielektrodi

5.1.2.4 Standardi kalomelielektrodi

5.1.3 *Menettely*
Punnitaan 150 ml:n dekantterilasiin tarkasti 0,5–1,0 grammaa näytettä. Jos ammoniakkia on läsnä, lisätään muutama kiehumakivi, asetetaan dekantterilasi vakuumieksikkaattoriin, poistetaan kaasut vesipumpulla, kunnes ammoniakin hajua ei enää tunnu (noin kolme tuntia).

Lisätään 100 ml vettä, liuotetaan tai dispergoidaan jäännös ja titrataan 0,1 N suolahappoliuoksella (5.1.1.1) rekisteröiden pH:n muutokset (5.1.2.2).

5.1.4 *Tulosten laskeminen*

Todetaan titrauskäyrän käännepisteet. Jos ensimmäinen käännepiste on alempana kuin pH 7, ei näytteessä ole vapaata natrium- tai kaliumhydroksidia.

Jos käyrällä on kaksi tai useampia käännepisteitä, vain ensimmäinen on merkitsevä.

Merkitään muistiin mittaliuoksen määrä ensimmäisessä käännekohdassa.

Olkoon V mittaliuoksen määrä, ml,
M näytteen paino, g.
Näytteessä olevan natrium- tai kaliumhydroksidin määrä painoprosentteina natriumhydroksidia lasketaan kaavasta:

$$\% = 0{,}4\ \frac{V}{M}$$

Saattaa myös ilmetä tapauksia, joissa on viitteitä huomattavien natrium- tai kaliummäärien mukanaolosta, mutta titrauskäyrässä ei näy selvää käännepistettä. Siinä tapauksessa määritys on uusittava isopropanolissa.

5.2 **Titraus isopropanolissa.**

5.2.1 *Reagenssit*

5.2.1.1 Isopropanoli

5.2.1.2 Standardi 1,0 N suolahappo vedessä

5.2.1.3 0,1 N suolahappo isopropanolissa, joka on valmistettu juuri ennen käyttöä laimentamalla 1,0 N suolahappo vedessä isopropanolilla.

5.2.2 *Laitteet*

5.2.2.1 Normaalia laboratoriolasitavaraa

5.2.2.2 pH-mittari, mieluummin piirturilla

5.2.2.3 Lasimembraanielektrodi

5.2.2.4 Standardi kalomelivertailuelektrodi

5.2.3 *Menettely*
Punnitaan 150 ml:n dekantterilasiin tarkasti 0,5–1,0 grammaa näytettä. Jos ammoniakkia on läsnä, lisätään muutama kiehumakivi, asetetaan dekantterilasi vakuumieksikkaattoriin, poistetaan kaasut vesipumpulla, kunnes ammoniakin hajua ei enää tunnu (noin kolme tuntia).

Lisätään 100 ml isopropanolia, liuotetaan tai dispergoidaan jäännös ja titrataan 0,1 N suolahapolla isopropanolissa (5.2.1.3) rekisteröiden pH:n muutokset (5.2.2.2).

5.2.4 *Tulosten laskeminen*
Kuten kohdassa 5.1.4. Ensimmäisessä käännepisteessä on näkyvä pH noin 9.

5.3 **Toistettavuus**[1]
Natrium- tai kaliumhydroksidin pitoisuuden ollessa natriumhydroksidina noin 5 painoprosentin tasolla kahden samasta näytteestä suoritetun rinnakkaismäärityksen välinen ero ei saa olla suurempi kuin 0,25 prosenttiyksikköä.

(1) Standardin ISO/DIS 5725 mukaisesti.

IV. OKSAALIHAPON JA SEN ALKALISUOLOJEN MÄÄRITTÄMINEN JA TUNNISTAMINEN HIUSTENHOITOVALMISTEISSA

1. TARKOITUS JA SOVELTAMISALA

Tämä menetelmä soveltuu oksaalihapon ja sen alkalisuolojen määritykseen ja toteamiseen hiustenhoitovalmisteissa. Sitä voidaan käyttää värittömille vesi/alkoholipitoisille liuoksille ja vesille, jotka sisältävät noin 5 % oksaalihappoa tai vastaavan määrän alkalioksalaattia.

2. MÄÄRITELMÄ

Tällä menetelmällä määritetyn oksaalihapon tai sen alkalisuolojen pitoisuus ilmoitetaan vapaan oksaalihapon painoprosenttiosuutena (m/m) näytteessä.

3. PERIAATE

Ensin poistetaan kaikki valmisteessa olevat anioniset pinta-aktiiviset aineet p-toluidiinihydrokloridilla ja sen jälkeen oksaalihappo tai oksalaatit saostetaan kalsiumoksalaattina ja liuos suodatetaan. Saostuma liuotetaan rikkihappoon ja titrataan kaliumpermanganaatilla.

4. REAGENSSIT

Kaikkien reagenssien on oltava analyysilaatua.

4.1 5 % (m/m) ammoniumasetaattiliuos

4.2 10 % (m/m) kalsiumkloridiliuos

4.3 95 % (V/V) etanoli

4.4 Hiilitetrakloridi

4.5 Dietyylieetteri

4.6 6,8 % (m/m) p-toluidiinidihydrokloridi -liuos

4.7 0,1 N kaliumpermanganaattiliuos

4.8 20 % (m/m) rikkihappo

4.9 10 % (m/m) suolahappo

4.10 Natriumasetaattitrihydraatti

4.11 Jääetikka

4.12 Rikkihappo (1:1)

4.13 Kyllästetty bariumhydroksidiliuos

5. LAITTEET

5.1 Erotussuppiloita, 500 ml

5.2 Dekantterilaseja, 50 ml ja 600 ml

5.3 Lasisintteri, G-4

5.4 Mittalaseja, 25 ml ja 100 ml

5.5 Pipettejä, 10 ml

5.6 Imupulloja, 500 ml

5.7 Vesisuihkupumppu

5.8 Lämpömittari, asteikko 0–100 °C

5.9 Magneettisekoitin, varusteena lämmityselementti

5.10 Magneettisekoitinsauvoja, teflonpinnoitettuja

5.11 Byretti, 25 ml

5.12 Erlenmeyerpullo, 250 ml

6. MENETTELY

6.1 Punnitaan 6–7 g näytettä 50 ml:n dekantterilasiin, lasketaan pH arvoon 3 laimealla suolahapolla (4.9) ja huuhdellaan seos erotussuppiloon tislatulla vedellä (100 ml). Lisätään peräkkäin 25 ml etanolia (4.3), 25 ml p-toluidiinidihydrokloridiliuosta (4.6) ja 25–30 ml hiilitetrakloridia (4.4) ja ravistellaan seosta voimakkaasti.

6.2 Poistetaan faasien erottumisen jälkeen alimmainen (orgaaninen) faasi, toistetaan ekstrahointi käyttäen 6.1 kohdassa mainittuja reagensseja, ja poistetaan jälleen orgaaninen faasi.

6.3 Huuhdellaan vesiliuos 600 ml:n dekantterilasiin ja poistetaan mahdollisesti jäljellä oleva hiilitetrakloridi keittämällä liuosta.

6.4 Lisätään 50 ml ammoniumasetaattiliuosta (4.1), kuumennetaan liuos kiehuvaksi (5.9) ja lisätään sekoittaen 10 ml kuumaa kalsiumkloridiliuosta (4.2) kiehuvaan liuokseen; annetaan saostuman laskeutua.

6.5 Tarkistetaan täydellinen saostuminen lisäämällä muutamia tippoja kalsiumkloridiliuosta (4.2), annetaan jäähtyä huoneenlämpöiseksi ja sekoitetaan sitten siihen 200 ml etanolia (4.3);(5.10) sekä jätetään seisomaan 30 minuutiksi.

6.6 Suodatetaan neste lasisintterin (5.3) läpi, siirretään saostuma pienen kuumavesimäärän (50–60 °C) avulla sintteriin ja pestään saostuma kylmällä vedellä.

6.7 Pestään saostuma viisi kertaa pienellä etanolimäärällä (4.3) ja sitten viisi kertaa pienellä dietyylieetterimäärällä (4.5) sekä liuotetaan saostuma 50 ml:aan kuumaa rikkihappoa (4.8) imemällä happo sintterin läpi alipaineessa.

6.8 Siirretään liuos kokonaisuudessaan erlenmeyerpulloon (5.11) ja titrataan kaliumpermanganaattiliuoksella (4.7), kunnes vaaleanpunainen väri tulee näkyviin.

7. TULOSTEN LASKEMINEN

Näytteen pitoisuus ilmoitetaan oksaalihapon painoprosenttiosuutena, joka lasketaan seuraavasta kaavasta:

$$\text{oksaalihappo-\%} = \frac{A \times 4{,}50179 \times 100}{E \times 1\,000}$$

jossa:
A = 0,1 N kaliumpermanganaatin kulutus, joka on mitattu 6.8 kohdan mukaan;
E = näytteestä määritykseen otettu määrä grammoina (6.1);
4,50179 = oksaalihapon muuntokerroin.

8. TOISTETTAVUUS(1)

Oksaalihapon pitoisuuden ollessa noin 5 %, ei kahden samasta näytteestä suoritetun rinnakkaismäärityksen välinen ero saa olla suurempi kuin 0,15 prosenttiyksikköä.

9. TUNNISTAMINEN

9.1 **Periaate**
Oksaalihappo tai oksalaatit saostetaan kalsiumoksalaattina ja liuotetaan rikkihappoon. Liuokseen lisätään hieman kaliumpermanganaattiliuosta, joka muuttuu värittömäksi ja muodostaa hiilidioksidia. Kun tämä hiilidioksidi virtaa bariumhydroksidiliuoksen läpi, muodostuu liuokseen valkoinen (maitomainen) bariumkarbonaattisaostuma.

9.2 **Menettely**

9.2.1 Käsitellään näytteestä tutkittavaksi otettua osaa 6.1–6.3 kohdassa esitetyllä tavalla; tällöin poistuvat kaikki näytteen sisältämät pinta-aktiiviset aineet.

9.2.2 Lisätään spaattelin kärjellinen natriumasetaattia (4.10) noin 10 ml:an 9.2.1 kohdan mukaan saatua liuosta ja tehdään liuos happamaksi muutamalla tipalla jääetikkaa (4.11).

(1) Standardin ISO/DIS 5725 mukaisesti.

9.2.3 Lisätään 10 % kalsiumkloridiliuosta (4.2) ja suodatetaan. Liuotetaan kalsiumoksalaattisakka 2 ml:an rikkihappoa (1:1) (4.12).

9.2.4 Siirretään liuos koeputkeen ja lisätään tipottain noin 0,5 ml 0,1 N kaliumpermanganaattiliuosta (4.7). Jos oksalaattia on mukana, liuos menettää värinsä ensin vähitellen ja sitten nopeasti.

9.2.5 Asetetaan heti kaliumpermanganaattilisäyksen jälkeen sopivan kokoinen tulpalla varustettu lasiputki koeputken päälle, lämmitetään sisältöä vähän ja johdetaan muodostunut hiilidioksidi kyllästettyyn bariumhydroksidiliuokseen (4.13). Maitomaisen bariumkarbonaattipilven ilmaantuminen 3–5 minuutin kuluessa osoittaa näytteen sisältävän oksaalihappoa.

V. KLOROFORMIN MÄÄRITTÄMINEN HAMMASTAHNASSA

1. TARKOITUS JA SOVELTAMISALA

Tätä menetelmää käytetään kloroformin määritykseen hammastahnasta kaasukromatografisesti. Tämä menetelmä soveltuu kloroformin määritykseen 5 %:n pitoisuustasolla tai sen alle.

2. MÄÄRITELMÄ

Tällä menetelmällä määritetty kloroformipitoisuus ilmoitetaan prosentteina valmisteen painosta.

3. PERIAATE

Hammastahna lietetään dimetyyliformamidin/metanolin seokseen, johon on lisätty tunnettu määrä asetonitriiliä sisäiseksi standardiksi. Sentrifugoinnin jälkeen osa nestefaasista analysoidaan kaasukromatografisesti ja lasketaan kloroformipitoisuus.

4. REAGENSSIT

Kaikkien reagenssien tulee olla analyysilaatua.

4.1 Porapak Q, Chromosorb 101 tai vastaava, 80–100 mesh

4.2 Asetonitriili

4.3 Kloroformi

4.4 Dimetyyliformamidi

4.5 Metanoli

4.6 Sisäinen standardiliuos
Pipetoidaan 5 ml dimetyyliformamidia (4.4) 50 ml:n mittapulloon ja lisätään tarkasti punniten noin 300 mg (M mg) asetonitriiliä. Täytetään merkkiin dimetyyliformamidilla ja sekoitetaan.

4.7 Suhteellisen vastekertoimen määritysliuos.
Pipetoidaan tarkasti 5 ml sisäistä standardiliuosta (4.6) 10 ml:n mittapulloon ja lisätään tarkasti punniten noin 300 mg (M_1 mg) kloroformia. Täytetään merkkiin saakka dimetyyliformamidilla ja sekoitetaan.

5. LAITTEET

5.1 Analyysivaaka

5.2 Kaasukromatografi, jossa on liekki-ionisaatiodetektori

5.3 Mikroruisku, kapasiteetti 5–10 l ja asteikko 0,1 l

5.4 Pallopipettejä, tilavuudet 1, 4 ja 5 ml

5.5 Mittapulloja, 10 ja 50 ml

5.6 Koeputkia, noin 20 ml, kierretulpallisia, Sovirel France No 20 tai vastaava. Kierretulppien sisäpuolella on tiivistelevy, jonka toinen puoli on päällystetty teflonilla.

5.7 Sentrifugi

6. MENETTELY

6.1 **Kaasukromatografiaan sopivat olosuhteet**

6.1.1 *Kolonnimateriaali:* lasi
pituus: 150 cm
sisähalkaisija: 4 mm
ulkohalkaisija: 6 mm

6.1.2 Pakataan kolonniin Porapak Q:ia, Chromosorb 101:ia tai vastaavaa 80–100 mesh (4.1) vibraattorin avulla.

6.1.3 Detektori, liekki-ionisaatio: säädetään sen herkkyys siten, että kun injektoidaan 3 µl liuosta (4.7), asetonitriilipiikin korkeus on noin kolme neljäsosaa koko asteikosta.

6.1.4 *Kaasut*
Kantajakaasu, typpi, virtausnopeus 65 ml/min
Muut kaasut: säädetään kaasujen virtaus detektoriin siten, että ilman tai hapen virtaus on 5–10 kertaa suurempi kuin vedyn virtaus.

6.1.5 *Lämpötilat:*

injektori	210 °C
detektori	210 °C
kolonniuuni	175 °C.

6.1.6 *Piirturin nopeus:*
noin 100 cm tunnissa.

6.2 **Näytteen esikäsittely**

Otetaan tutkittava näyte avaamattomasta putkilosta. Poistetaan kolmasosa sisällöstä, suljetaan putkilo uudelleen tulpalla, sekoitetaan huolellisesti putkilossa ja otetaan sitten tutkittava näyte.

6.3 **Määrittäminen**

6.3.1 Punnitaan kierretulpalliseen putkeen (5.6) 10 mg:n tarkkuudella 6–7 g (M_O g) 6.2 kohdan mukaan esikäsiteltyä hammastahnaa ja lisätään kolme pientä lasihelmeä.

6.3.2 Pipetoidaan tarkasti 5 ml sisäistä standardiliuosta (4.6), 4 ml dimetyyliformamidia (4.4) ja 1 ml metanolia (4.5) putkeen, suljetaan putki ja sekoitetaan.

6.3.3 Ravistellaan puoli tuntia mekaanisella ravistimella ja sentrifugoidaan suljettua putkea 15 minuuttia nopeudella, joka saa faasit selvästi erilleen.

Huomaa: Joskus tapahtuu niin, että nestefaasi on sentrifugoinnin jälkeenkin samea. Asiaa voidaan parantaa lisäämällä nestefaasiin 1–2 g natriumkloridia, jonka jälkeen sen annetaan laskeutua ja sentrifugoidaan uudelleen.

6.3.4 Injektoidaan 3 µl tätä liuosta (6.3.3) 6.1 kohdassa selostetuissa olosuhteissa. Toistetaan tämä menettely. Edellä kuvatuissa olosuhteissa voidaan antaa seuraavat ohjeelliset retentioajat:

metanolinoin	1 minuutti
asetonitriilinoin	2,5 minuuttia
kloroforminoin	6 minuuttia
dimetyyliformamidi	> 15 minuuttia

6.3.5 *Suhteellisen vastekertoimen määritys*

Injektoidaan 3 µl 4.7 kohdassa valmistettua liuosta kertoimen määrittämistä varten. Toistetaan menettely. Määritetään suhteellinen vastekerroin päivittäin.

7. TULOSTEN LASKEMINEN

7.1 **Suhteellisen vasteen laskeminen**

7.1.1 Mitataan asetonitriilin ja kloroformin piikkien korkeus ja puolileveys ja lasketaan molempien piikkien ala kaavasta: korkeus x puolileveys.

7.1.2 Määritetään asetonitriilin ja kloroformin piikkien ala kromatogrammeista, jotka on saatu 6.3.5 kohdan mukaan, sekä lasketaan suhteellinen vaste f_s seuraavan kaavan avulla:

$$f_s = \frac{As \times Mi}{Ms \times Ai} = \frac{As \times 1/10\ M}{Ai \times M_1}$$

jossa:

f_s = kloroformin suhteellinen vastekerroin;

As = kloroformipiikin ala (6.3.5);

Ai = asetonitriilipiikin ala (6.3.5);

Ms = kloroformin määrä (mg/10 ml) 6.3.5 kohdassa tarkoitetussa liuoksessa (= M_1);

Mi = asetonitriilin määrä (mg/10 ml) 6.3.5 kohdassa tarkoitetussa liuoksessa (= 1/10 M).

Lasketaan saatujen lukemien keskiarvo.

7.2 **Kloroformipitoisuuden laskeminen**

7.2.1 Lasketaan 7.1.1 kohdan mukaisesti kloroformin ja asetonitriilin piikkien ala kromatogrammeista, jotka on saatu 6.3.4 kohdassa selostetun suoritusohjeen mukaan.

7.2.2 Lasketaan hammastahnan kloroformipitoisuus seuraavan kaavan avulla:

$$\%\ X = \frac{As \times Mi}{f_S \times M_{SX} \times Ai} \times 100\,\% = \frac{As \times M}{f_S \times Ai \times M_O \times 100}$$

jossa:

% X = hammastahnan kloroformipitoisuus painoprosentteina;

As = kloroformipiikin ala (6.3.4);

Ai = asetonitriilipiikin ala (6.3.4);

M_{sx} = 6.3.1 kohdassa tarkoitetun näytteen paino milligrammoina, (= 1 000 . M_0);

Mi = asetonitriilin määrä (mg/10 ml) liuoksessa, joka on saatu 6.3.2 kohdan mukaisesti (1/10 M).

Lasketaan saatujen pitoisuuksien keskiarvo ja ilmoitetaan tulos yhden desimaaliluvun tarkkuudella.

8. TOISTETTAVUUS(1)

Kloroformipitoisuuden ollessa noin 3 % ei kahden samasta näytteestä suoritetun rinnakkaismäärityksen välinen ero saa olla suurempi kuin 0,3 prosenttiyksikköä.

VI. SINKIN MÄÄRITYS

1. TARKOITUS JA SOVELTAMISALA

Tällä menetelmällä voidaan määrittää sinkki, joka esiintyy kosmeettisissa valmisteissa kloridina, sulfaattina tai 4-hydroksibentseenisulfonaattina taikka useiden näiden sinkkisuolojen seoksissa.

2. MÄÄRITELMÄ

Näytteen sinkkipitoisuus määritetään gravimetrisesti bis(2-metyyli-8-kinolyylioksidina) ja ilmoitetaan sinkin painoprosenttiosuutena näytteessä.

3. PERIAATE

Liuoksessa oleva sinkki saostetaan happamasta liuoksesta sinkki-bis(2-metyyli-8-kinolyylioksidina). Suodatuksen jälkeen sakka kuivataan ja punnitaan.

4. REAGENSSIT

Kaikkien reagenssien tulee olla analyysilaatua.

4.1 25 % (m/m) väkevä ammoniakki; $d\ \frac{20}{4} = 0{,}91$

4.2 Jääetikka

(1) Standardin ISO/DIS 5725 mukaisesti.

4.3 Ammoniumasetaatti

4.4 2-metyyli-8-kinolinoli

4.5 6 % (m/v) ammoniakkiliuos

Siirretään 240 g väkevää ammoniakkia (4.1) 1 000 ml:n mittapulloon, täytetään merkkiin tislatulla vedellä ja sekoitetaan.

4.6 0,2 M ammoniumasetaattiliuos

Liuotetaan 15,4 g ammoniumasetaattia (4.3) tislattuun veteen, täytetään merkkiin saakka 1 000 ml:n mittapullossa ja sekoitetaan.

4.7 2-metyyli-8-kinolinoliliuos

Liuotetaan 5 g 2-metyyli-8-kinolinolia 12 ml:aan jääetikkaa ja siirretään tislatun veden avulla 100 ml:n mittapulloon. Täytetään tislatulla vedellä merkkiin saakka ja sekoitetaan.

5. LAITTEET

5.1 Standardoituja mittapulloja, 100 ja 1 000 ml

5.2 Dekantterilaseja, 400 ml

5.3 Mittalaseja, 50 ja 150 ml

5.4 Mittapipettejä, 10 ml

5.5 Lasisinttereitä G-4

5.6 Imupulloja, 500 ml

5.7 Vesisuihkupumppu

5.8 Lämpömittari, asteikko 0–100 °C

5.9 Eksikkaattori, jossa on sopiva kuivausaine ja kosteusindikaattori, kuten silikageeli tai vastaava

5.10 Kuivauskaappi, joka on säädetty 150 ± 2 °C:een

5.11 pH-mittari

5.12 Keittolevy.

6. MENETTELY

6.1 Punnitaan 400 ml:n dekantterilasiin 5–10 g (M grammaa) tutkittavaa näytettä, joka sisältää 50–100 mg sinkkiä, lisätään 50 ml tislattua vettä ja sekoitetaan.

6.2 Lisätään jokaista liuoksessa (6.1) olevaa 10 mg:n sinkkimäärää kohden 2 ml 2-metyyli-8-kinolinoliliuosta (4.7) ja sekoitetaan.

6.3 Laimennetaan seos 150 ml:lla tislattua vettä, kuumennetaan seos 60 °C:seen (5.12) ja lisätään 45 ml 0,2 M ammoniumasetaattiliuosta (4.6) koko ajan sekoittaen.

6.4 Säädetään liuoksen pH välille 5,7–5,9 6 % ammoniakkiliuoksella (4.5) koko ajan sekoittaen; käytetään pH-mittaria liuoksen pH:n mittaamiseen.

6.5 Annetaan liuoksen seistä 30 minuuttia. Suodatetaan vesisuihkupumpun avulla G-4 sintterillä, joka on etukäteen kuivattu (150 °C) ja punnittu jäähdytyksen jälkeen (M_0 grammaa), ja käytetään sakan pesuun 150 ml kuumaa (95 °C) tislattua vettä.

6.6 Laitetaan sintteri kuivauskaappiin (150 °C) ja kuivataan 1 tunnin ajan.

6.7 Otetaan sintteri kuivauskaapista, laitetaan se eksikkaattoriin (5.9) ja kun se on jäähtynyt huoneenlämpöön, määritetään sen paino (M_1 grammaa).

7. TULOSTEN LASKEMINEN

Lasketaan näytteen sinkkipitoisuus painoprosentteina (% m/m) seuraavasta kaavasta:

$$\% \text{ sinkki} = \frac{(M_1 - M_0) \times 17{,}12}{M}$$

jossa

M = näytteen paino grammoina 6.1 kohdan mukaisesti;

M_0 = tyhjän ja kuivan sintterin paino grammoina (6.5);

M_1 = sintterin ja sakan yhteispaino grammoina (6.7).

8. TOISTETTAVUUS(1)

Sinkkipitoisuuden ollessa noin 1 % (m/m) ei kahden samasta näytteestä suoritetun rinnakkaismäärityksen välinen ero saa olla suurempi kuin 0,1 prosenttiyksikköä.

VII. 4-HYDROKSIBENTSEENISULFONIHAPON MÄÄRITTÄMINEN JA TUNNISTAMINEN

1. TARKOITUS JA SOVELTAMISALA

Tämä menetelmä soveltuu 4-hydroksibentseenisulfonihapon tunnistamiseen ja määrittämiseen kosmeettisissa valmisteissa, kuten aerosoleissa ja kasvovesissä.

2. MÄÄRITELMÄ

Tämän menetelmän mukaan määritetty 4-hydroksibentseenisulfonihappopitoisuus ilmoitetaan vedettömän sinkki-4-hydroksibentseenisulfonaatin painoprosenttiosuutena valmisteessa.

3. PERIAATE

Analyysinäyte väkevöidään alipaineessa, liuotetaan veteen ja puhdistetaan kloroformiuutolla. 4-Hydroksibentseenisulfonihapon määritys suoritetaan jodometrisesti suodatetun vesiliuoksen laimennoksesta.

4. REAGENSSIT

Kaikkien reagenssien tulee olla analyysilaatua.

4.1 36 % (m/m) väkevä suolahappo ($d\ \frac{20}{4} = 1{,}18$)

4.2 Kloroformi

4.3 1-butanoli

4.4 Jääetikka

4.5 Kaliumjodidi

4.6 Kaliumbromidi

4.7 Natriumkarbonaatti

4.8 Sulfaniilihappo

4.9 Natriumnitriitti

4.10 0,1 N kaliumbromaatti

4.11 0,1 N natriumtiosulfaattiliuos

4.12 1 % (m/v) tärkkelyksen vesiliuos

4.13 2 % (m/v) natriumkarbonaatin vesiliuos

4.14 4,5 % (m/v) natriumnitriitin vesiliuos

4.15 0,05 % (m/v) dititsoniliuos kloroformissa

(1) Standardin ISO/DIS 5725 mukaisesti.

4.16 Ajoliuos: 1-butanoli/jääetikka/vesi (4 : 1 : 5 tilavuusosaa); sekoitetaan erotussuppilossa ja heitetään pois alempi faasi.

4.17 Paulyn reagenssi
Liuotetaan 4,5 g sulfaniilihappoa (4.8) 45 ml:aan väkevää suolahappoa (4.1) samalla lämmittäen ja laimennetaan liuos vedellä 500 ml:ksi. Jäähdytetään 10 ml liuosta jäävesihauteessa ja lisätään samalla sekoittaen 10 ml kylmää natriumnitriittiliuosta (4.14). Annetaan liuoksen seisoa 15 minuuttia 0 °C:ssa (tässä lämpötilassa liuos säilyy muuttumattomana 1–3 päivää) ja lisätään juuri ennen ruiskutusta (7.5) 20 ml natriumkarbonaattiliuosta (4.13).

4.18 Ohutkerroskromatografiaa varten valmistettuja selluloosalevyjä: koko 20 × 20 cm, adsorptiokerroksen paksuus 0,25 mm.

5. LAITTEET

5.1 Pyöreäpohjaisia pulloja, joissa on hioslasitulppa, 100 ml

5.2 Erotussuppilo, 100 ml

5.3 Erlenmeyerpullo, jossa on hioslasitulppa, 250 ml

5.4 Byretti, 25 ml

5.5 Pallopipettejä, 1, 2 ja 10 ml

5.6 Mittapipetti, 5 ml

5.7 Mikropipetti, 10 l, asteikko 0,1 l

5.8 Lämpömittari, asteikko 0–100 °C

5.9 Vesihaude, jossa on lämmityselementti

5.10 Kuivauskaappi, hyvin tuulettuva ja säädetty 80 °C:een

5.11 Normaalit ohutkerroskromatografian välineet.

6. NÄYTTEEN ESIKÄSITTELY

Seuraavassa menetelmässä käytetään aerosoleissa olevan hydroksibentseenisulfonihapon tunnistamiseen ja määrittämiseen jäännöstä, joka saadaan päästämällä aerosolitölkeistä ulos liuottimet ja ponneaineet, jotka höyrystyvät normaali-ilmanpaineessa.

7. TUNNISTAMINEN

7.1 Laitetaan mikropipetillä (5.7) 5 l jäännöstä (6) tai näytettä jokaiseen lähtöviivan kuuteen kohtaan 1 cm:n etäisyydelle ohutkerroslevyn alareunasta (4.18).

7.2 Asetetaan levy kromatografiasäiliöön, jossa on jo ajoliuos (4.16), ja ajetaan, kunnes liuoksen etureuna on edennyt 15 cm lähtöviivasta.

7.3 Otetaan levy pois ajoliuoksesta ja kuivataan 80 °C:ssa, kunnes etikkahappohöyryjä ei enää havaita. Ruiskutetaan levy natriumkarbonaattiliuoksella (4.13) ja kuivataan ilmassa.

7.4 Peitetään toinen levypuolisko lasilevyllä ja ruiskutetaan paljaalle osalle 0,05-prosenttista dititsoniliuosta (4.15). Purppuranpunaisten täplien ilmestyminen kromatogrammiin osoittaa sinkki-ionien läsnäolon.

7.5 Peitetään ruiskutettu levypuolisko lasilevyllä ja ruiskutetaan toiselle puoliskolle Paulyn reagenssia (4.17). Kellertävänruskea täplä, jonka Rf-arvo on 0,26, osoittaa 4-hydroksibentseenisulfonihapon läsnäolon, kun taas keltainen täplä, jonka Rf-arvo on noin 0,45, osoittaa 3-hydroksibentseenisulfonihapon läsnäolon.

8. MÄÄRITTÄMINEN

8.1 Punnitaan 10 g näytettä tai jäännöstä (6) 100 ml:n pyöreäpohjaiseen pulloon ja haihdutetaan lähes kuiviin pyöröhaihduttimella 40 °C vesihauteessa.

8.2 Pipetoidaan 10,0 ml (V_1 ml) vettä pulloon ja liuotetaan haihdutusjäännös (8.1) lämmittämällä.

8.3 Siirretään liuos kvantitatiivisesti erotussuppiloon (5.2) ja uutetaan vesiliuos kahdesti 20 ml:n kloroformimäärillä (4.2). Hylätään kloroformifaasi kummastakin uutoksesta.

8.4 Suodatetaan vesiliuos poimusuodattimen läpi. Pipetoidaan oletetusta hydroksibentseenisulfonihappopitoisuudesta riippuen 1,0 tai 2,0 ml (V_2) suodosta 250 ml:n erlenmeyerpulloon (5.3) ja laimennetaan vedellä 75 ml:ksi.

8.5 Lisätään 2,5 ml 36-prosenttista suolahappoa (4.1) ja 2,5 g kaliumbromidia (4.6), sekoitetaan ja lämmitetään liuos 50 °C:een vesihauteessa.

8.6 Lisätään byretistä 0,1 N kaliumbromaattia (4.10), kunnes vieläkin 50 °C liuos muuttuu keltaiseksi.

8.7 Lisätään vielä 3.0 ml kaliumbromaattiliuosta (4.10), suljetaan pullo tulpalla ja annetaan seistä 10 minuuttia 50 °C:lla vesihauteella.

Jos liuos 10 minuutin kuluttua muuttuu värittömäksi, lisätään vielä 2 ml kaliumbromaattiliuosta (4.10), suljetaan pullo tulpalla ja lämmitetään 10 minuuttia 50 °C vesihauteessa. Merkitään muistiin lisätyn kaliumbromaattiliuoksen kokonaismäärä (a).

8.8 Jäähdytetään liuos huoneen lämpötilaan, lisätään 2 g kaliumjodidia ja sekoitetaan.

8.9 Titrataan muodostunut jodi 0,1 N natriumtiosulfaattiliuoksella (4.11). Lisätään titrauksen loppuvaiheessa muutamia tippoja tärkkelysliuosta (4.12) indikaattoriksi. Merkitään muistiin kuluneen natriumtiosulfaatin määrä (b).

9. TULOSTEN LASKEMINEN

Lasketaan näytteen tai jäännöksen (6) sinkkihydroksibentseenisulfonaattipitoisuus painoprosentteina (% m/m) seuraavan kaavan avulla:

$$\%\ \text{m/m sinkkihydroksibentseenisulfonaati} = \frac{(a - b) \times V_1 \times 0{,}00514 \times 100}{m \times V_2}$$

jossa

a = lisätyn 0,1 N kaliumbromaattiliuoksen kokonaismäärä millilitroina (8.7),

b = takaisintitraukseen kuluneen 0,1 N natriumtiosulfaattiliuoksen määrä millilitroina (8.9),

m = tutkittavan valmisteen tai jäännöksen määrä milligrammoina (8.1),

V_1 = 8.2 kohdan mukaan saadun liuoksen tilavuus millilitroina,

V_2 = analyysiin käytetyn liuotetun haihdutusjäännöksen tilavuus millilitroina (8.4).

Huomaa: Aerosolien osalta pitää mittaustulos painoprosentteina jäännöksestä (6) ilmoittaa alkuperäisen valmisteen suhteen. Muunnosta varten viitataan aerosolien näytteenotto-ohjeisiin.

10. TOISTETTAVUUS(1)

Sinkkihydroksibentseenisulfonaattipitoisuuden ollessa noin 5 % ei kahden samasta näytteestä suoritetun rinnakkaismäärityksen välinen ero saa olla suurempi kuin 0,5 prosenttiyksikköä.

11. TULOSTEN TULKINTA

Kosmeettisia valmisteita koskevan jäsenvaltioiden lainsäädännön lähentämisestä annetun neuvoston direktiivin 76/768/ETY mukaan on suurin sallittu sinkki-4-hydroksibentseenisulfonaattipitoisuus kasvovesissä ja deodoranteissa 6 % (m/m). Tämä vaatimus merkitsee sitä, että hydroksibentseenisulfonihappopitoisuuden ohella on määritettävä myös sinkkipitoisuus. Lasketun sinkkihydroksibentseenisulfonaattipitoisuuden (9) kertominen luvulla 0,1588 antaa pienimmän sinkkipitoisuuden % (m/m), jonka valmiste teoreettisesti sisältää mitatun hydroksibentseenisulfonihappopitoisuuden perusteella. Todellisuudessa gravimetrisesti mitattu sinkkipitoisuus (ilmaistaan eri säännöksissä tai määräyksissä) saattaa kuitenkin olla suurempi, koska kosmeettisissa valmisteissa voidaan myös käyttää sinkkikloridia ja sinkkisulfaattia.

---

(1) Standardin ISO/DIS 5725 mukaisesti.