380L1335

31.12.80 *EUROPEISKA GEMENSKAPERNAS OFFICIELLA TIDNING* Nr L 383/27

KOMMISSIONENS FÖRSTA DIREKTIV

av den 22 december 1980

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

(80/1335/EEG)

EUROPEISKA GEMENSKAPERNAS KOMMISSION HAR ANTAGIT DETTA DIREKTIV

med beaktande av Fördraget om upprättandet av Europeiska ekonomiska gemenskapen,

med beaktande av rådets direktiv 76/768/EEG av den 27 juli 1976 om tillnärmning av medlemsstaternas lagstiftning om kosmetiska produkter(1), senast ändrat genom direktiv 79/661/EEG(2), särskilt artikel 8.1 i detta, och

med beaktande av följande:

Enligt direktiv 76/768/EEG skall kosmetiska produkter kontrolleras av en offentlig myndighet i syfte att säkerställa att de villkor uppfylls som fastställts med stöd av gemenskapens bestämmelser.

Alla nödvändiga analysmetoder måste fastställas snarast möjligt. Ett första steg i denna riktning är att fastställa metoder för provtagning, laboratoriepreparering, identifiering och bestämning av fria natrium- och kaliumhydroxider, identifiering och bestämning av oxalsyra och dess alkaliska salter i hårvårdsprodukter, bestämning av kloroform i tandkräm och av zink och identifiering och bestämning av fenolsulfonsyra.

De åtgärder som fastställs i detta direktiv överensstämmer med yttrandet från Kommittén för anpassning av direktiv 76/768/EEG med hänsyn till teknisk utveckling.

HÄRIGENOM FÖRESKRIVS FÖLJANDE.

Artikel 1

Medlemsstaterna skall vidta alla nödvändiga åtgärder för att säkerställa att vid offentlig kontroll av kosmetiska produkter följande åtgärder utförs i enlighet med de metoder som anges i bilagan:

— provtagning,

— preparering av laboratorieprov,

— identifiering och bestämning av fria natrium- och kaliumhydroxider,

— identifiering och bestämning av oxalsyra och dess alkaliska salter i hårvårdsprodukter,

— bestämning av kloroform i tandkräm,

— bestämning av zink,

— identifiering och bestämning av fenolsulfonsyra.

Artikel 2

Medlemsstaterna skall sätta i kraft de lagar och andra författningar som är nödvändiga för att följa detta direktiv senast den 31 december 1982.

De skall genast underrätta kommissionen om detta.

Artikel 3

Detta direktiv riktar sig till medlemsstaterna.

Utfärdat i Bryssel den 22 december 1980.

På kommissionens vägnar
Richard BURKE
Ledamot av kommissionen

(1) EGT nr L 262, 27.9.1976, s. 169.
(2) EGT nr L 192, 31.7.1979, s. 35.

BILAGA

I. PROVTAGNING AV KOSMETISKA PRODUKTER

1. OMFATTNING OCH ANVÄNDNINGSOMRÅDE

Utförandet av provtagningen på kosmetiska produkter beskrivs med tanke på analys av dem i de olika laboratorierna.

2. DEFINITIONER

2.1 *Grundprov:*

en enhet tagen från en sats som saluförs

2.2 *Totalprov:*

summan av alla grundprov som har samma satsnummer

2.3 *Laboratorieprov:*

en representativ del av av det totala provet som skall provas i de olika laboratorierna.

2.4 *Provdel:*

en representativ del av laboratorieprovet som behövs för att utföra en analys.

2.5 *Behållare:*

Föremålet som innehåller produkten och är i kontinuerlig direktkontakt med det.

3. PROVTAGNINGSFÖRFARANDE

3.1 Provtagning av kosmetikprodukter skall ske i deras originalbehållare och överlämnas till analyslaboratoriet i oöppnat skick.

3.2 För kosmetikprodukter som marknadsförs i parti eller säljs i detaljhandeln i annan behållare än tillverkarens originalförpackning skall lämpliga anvisningar för provtagning vid användning eller försäljning utges.

3.3 Antalet grundprov som erfordras för preparering av laboratorieprovet skall bestämmas av den analytiska metoden och antalet analyser som skall utföras av varje laboratorium.

4. IDENTIFIERING AV PROV

4.1 Prover skall vara förslutna där de är tagna och identifierade enligt gällande regler i det aktuella medlemslandet.

4.2 Varje grundprov som tagits skall förses med följande information:

— Den kosmetiska produktens namn.
— Datum, tid och plats för provtagning.
— Namnet på personen som är ansvarig för provtagningen.
— Namnet på inspektionsmyndigheten.

4.3 En provtagningsrapport skall utarbetas enligt gällande regler i det aktuella medlemslandet.

5. LAGRING AV PROVER

5.1 Grundprover skall lagras enligt de anvisningar av tillverkaren som eventuellt finns på etiketten.

5.2 Om inte annat specifieras skall laboratorieprover lagras i mörker vid temperatur mellan 10 och 25 °C.

5.3 Grundprover får inte öppnas förrän analysen skall börja.

II. PREPARERING AV LABORATORIEPROV

1. ALLMÄNT

1.1 Om det är möjligt skall anlysen utföras på varje grundprov. Om grundprovet är för litet skall minsta möjliga antal grundprover användas. De skall först blandas tillsammans grundligt innan provdelen tas.

1.2 Öppna behållaren under en inert gas om så erfordras i analysmetoden och tag ut det antal provdelar som erfordras så snabbt som möjligt. Analysen skall sedan utföras med minsta möjliga dröjsmål. Om provet skall bevaras skall behållaren återförslutas under en inert gas.

1.3 Kosmetiska produkter kan beredas i flytande eller fast eller halvfast form. Om separering av en ursprungligen homogen produkt uppkommer skall den åter homogeniseras innan provtagning sker.

1.4 Om den kosmetiska produkten utbjuds till försäljning på ett speciellt sätt, som leder till att den inte kan behandlas enligt dessa intruktioner och om inga föreskrifter anges beträffande relevanta undersökningsmetoder kan ett eget förfarande användas, förutsatt att det skrivs in som del av anlysrapporten.

2. VÄTSKOR

2.1 Dessa kan förekomma i form av sådana produkter som lösningar i olja, i alkohol, och i vatten, toalettvatten, lotioner eller mjölk och kan vara förpackade i buteljer, flaskor, ampuller eller tuber.

2.2 **Uttagning av provdelen:**

— skaka behållaren kraftigt före öppnandet,
— öppna behållaren,
— häll några milliliter av vätskan i ett provrör för oklulärbesiktning om dess egenskaper lämpar sig för att ta provdelen,
— återförslut behållaren, eller
— tag ut den erforderliga provdelen,
— återförslut behållaren omsorgsfullt.

3. HALVFASTA PRODUKTER

3.1 Dessa kan förekomma i form av produkter som pastor, krämer, stela emulsioner och gelé och kan vara förpackade i tuber, plastflaskor eller burkar.

3.2 **Uttagning av provdelen:**

3.2.1 trånghalsade behållare: Kasta bort åtminstone den första centimetern av produkten. Tag ut provdelen och återförslut behållaren omedelbart.

3.2.2 vidhalsade behållare: Skrapa ytan jämnt för att avlägsna det översta lagret. Tag ut provdelen och återförslut behållaren omedelbart.

4. FASTA PRODUKTER

4.1 Dessa kan förekomma i form av lösa pulver, pressade pulver, stift och kan vara förpackade i mycket skiftande typer av behållare.

4.2 **Uttagning av provdelen:**

4.2.1 löst puder: Skaka kraftigt före uttagandet av proppen eller öppnandet. Öppna och avlägsna provdelen.

4.2.2 pressat puder eller stift: Avlägsna ytlagret genom att skrapa jämnt. Tag provdelen från det underliggande lagret.

5. PRODUKTER I TRYCKFÖRPACKNINGAR ("AEROSOLBEHÅLLARE")

5.1 Dessa produkter definieras i Artikel 2 i rådsdirektiv 75/324/EEG av 20 maj 1975(1).

5.2 **Provdel:**

Efter kraftigt skakande överförs en representativ mängd av innehållet i aerosolbehållaren med hjälp av en lämplig koppling (Se t.ex. figur 1: i särskilda fall kan analysmetoden kräva användning av kopplingar) till en plastklädd glasflaska (figur 4) försedd med ett aerosolventil men inte försedd med dopprör. Under överföringen skall flaskan hållas med ventilen nedåt. Denna överföring gör innehållet klart synligt motsvarande ett av följande fall:

(1) EGT nr L 147, 9.6.1975, s. 40.

5.2.1 En aerosolprodukt i form av homogen lösning för direkt analys.

5.2.2 En aerosolprodukt bestående av två flytande faser. Varje fas kan analyseras efter det att den lägre fasen separerats in i en annan överföringsflaska. I detta fall hålls den första överföringsflaskan med ventilen nedåt. Vid ett sådant fall är den lägre fasen ofta flytande och fri från drivgas (t.ex. butan/vatten beredningar).

5.2.3 En aerosolprodukt innehållande pulver i suspension. Den flytande fasen kan anlyseras efter avlägsnande av pulvret.

5.2.4 En skum- eller krämprodukt. Väg först upp noggrant 5 till 10 g 2-metoxietanol in i överföringsflaskan. Detta ämne förhindrar att skum bildas under avlägsnandet av gasen och det är sedan möjligt att driva ut gasen utan förlust av vätska.

5.3 **Tillbehör**

Kopplingen (figur 1) är gjord av duraluminium eller mässing. "Den är utformad för att passa till olika ventiltyper medelst en polyetylenadapter." Den anges som exempel. Andra kopplingar kan användas. (Se figur 2 och 3).
Överföringsflaskan (figur 4) är gjord av klart glas klädd på utsidan med ett skyddande lager av genomskinligt plastmaterial. Den rymmer 50 till 100 ml. Den är försedd med en aerosolventil utan dopprör.

5.4 **Metod**

För att tillräcklig mängd av provet skall kunna överföras måste överföringsflaskan rensas på luft. För detta ändamål införs omkring 10 ml diklorfluormetan eller butan (beroende på vilken aerosolprodukt som skall undersökas) genom kopplingen och avluftas fullständigt tills den flytande fasen försvinner genom att hålla överföringsflaskan med ventilen högst. Avlägsna kopplingen. Väg överföringsflaskan ("a"gram). Skaka aerosolbehållaren, från vilken provet skall tas, kraftigt. Anslut kopplingen till provaerosolbehållarens ventil (ventilen uppåt), passa överföringsflaskan (halsen nedåt) till kopplingen och tryck. Fyll överföringsflaskan till omkring två tredjedelar. Om överföringen upphör för tidigt på grund av tryckutjämning, kan den återupptas genom att kyla överföringsflaskan. Avlägsna kopplingen, väg den fyllda flaskan ("b"gram) och fastställ det överförda aerosolprovets vikt, m_1 (m_1 = b − a).

Det sålunda erhållna provet kan användas

1. för vanlig kemisk analys,
2. för analys av de flyktiga beståndsdelarna genom kromatografi.

5.4.1 *Kemisk analys*

Håll överföringsflaskans ventil uppåt, gå tillväga på följande sätt:

— Avlägsna gasen. Om avlägsnandet av gas ger upphov till skum använd en överföringsflaska i vilken en noggrant vägd kvantitet (5 till 10 g) 2-metoxietanol har införts innan med en spruta genom kopplingen.

— Slutför avlägsnandet av de flyktiga beståndsdelarna utan förlust genom att skaka i ett vattenbad som hålls vid 40 °C. Lösgör kopplingen.

— Väg åter överföringsflaskan ("c"gram) för att fastställa vikten av återstoden, m_2 (m_2 = c − a). (*OBS:* När återstodens vikt beräknas, drag ifrån vikten av eventuell använd 2-metoxietanol.)

— Öppna överföringsflaskan genom att avlägsna ventilen.

— Lös upp återstoden fullständigt i en känd mängd lämpligt lösningsmedel.

— Utför den önskade bestämningen på en provdel.

Formlerna för beräkningen är:

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

där

m_1 = vikten av aerosolen införd i överföringsflaskan,

m_2 = vikten av återstoden efter upphettning vid 40 °C,

r = procent av ämnet i m_2 (bestämt enligt lämplig metod),

R = procent av ämnet i den erhållna aerosolen,

Q = totala vikten av ämnet i aerosolbehållaren,

p = nettovikten av den ursrungliga behållaren (grundprovet).

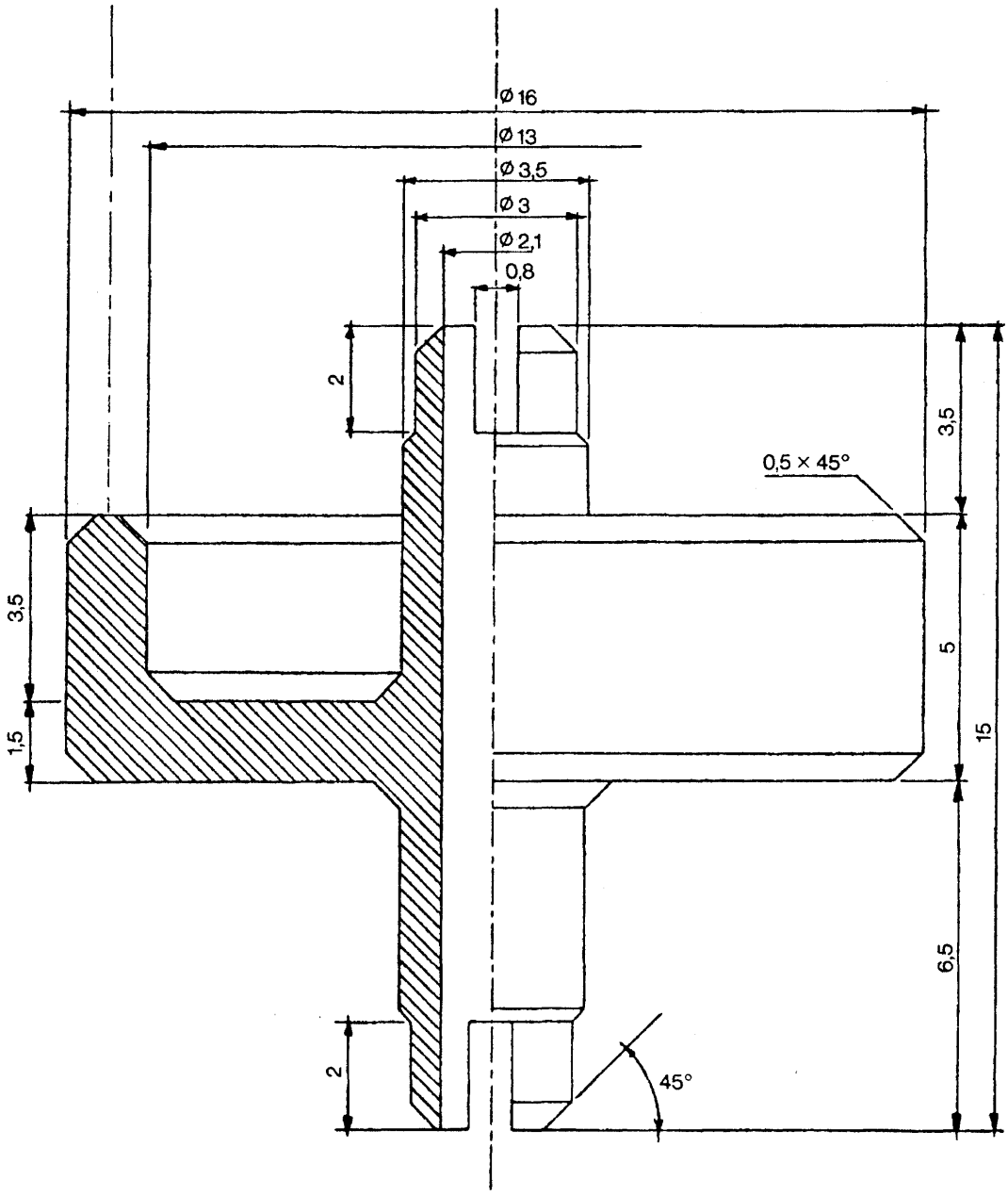
5.4.2 *Analys av de flyktiga beståndsdelarna genom gaskromatografi*

5.4.2.1 Princip
Tag en lämplig kvantitet från överföringsflaskan genom att använda en gaskromatografispruta. Injicera sedan innehållet i sprutan i gaskromatografen.

5.4.2.2 Tillbehör
Gaskromatografispruta för "precisionsprovtagning" (Serie A2) 25 mikroliter eller 50 mikroliter (bild 5) eller motsvarande. Denna spruta är försedd med en glidventil vid nålsändan. Sprutan förbindes med överföringsflaskan genom en koppling på flaskan och ett polyetylenrör (längd 8 mm, inre diameter 2,5 mm) vid sprutan.

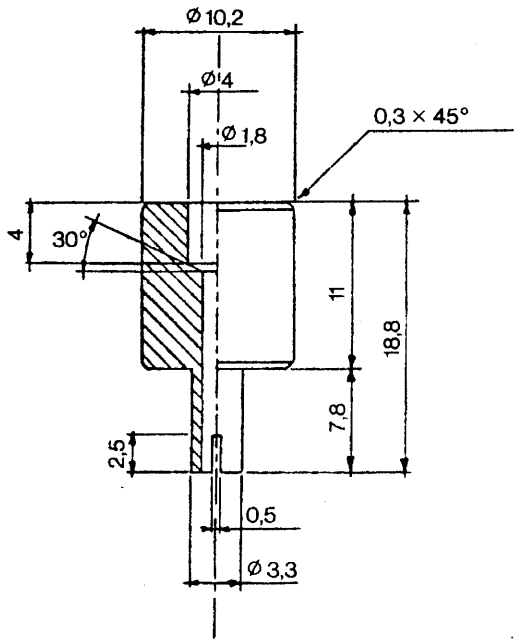
5.4.2.3 Metod
Efter att en lämplig mängd aerosolprodukt har förts till överföringsflaskan sättes den koniska ändan av sprutan till överföringsflaskan som beskrivs i 5.4.2.2. Öppna ventilen och drag ut en lämplig mängd vätska. Eliminera gasbubblorna genom att arbeta med kolven flera gånger (kyl sprutan vid behov). Slut ventilen när sprutan innehåller lämplig mängd bubbelfri vätska och lösgör sprutan från överföringsflaskan. Sätt på nålen och för in sprutan i gaskromatografens mottagare, öppna ventilen och injicera.

5.4.2.4 Intern standard
Om en intern standard krävs förs den in i överföringsflaskan (genom att använda en vanlig glasspruta och koppling).



Figur 1

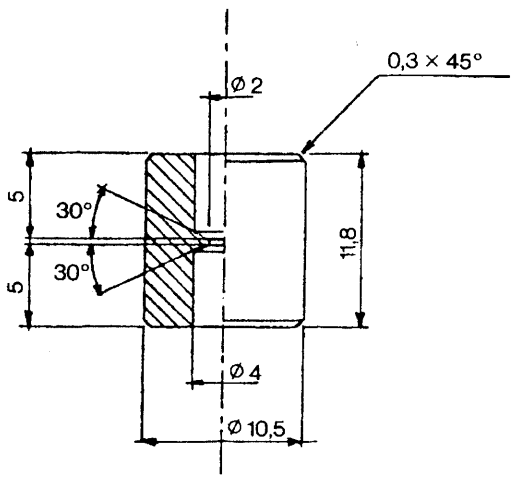
Koppling P1



Figur 2

Koppling M_2

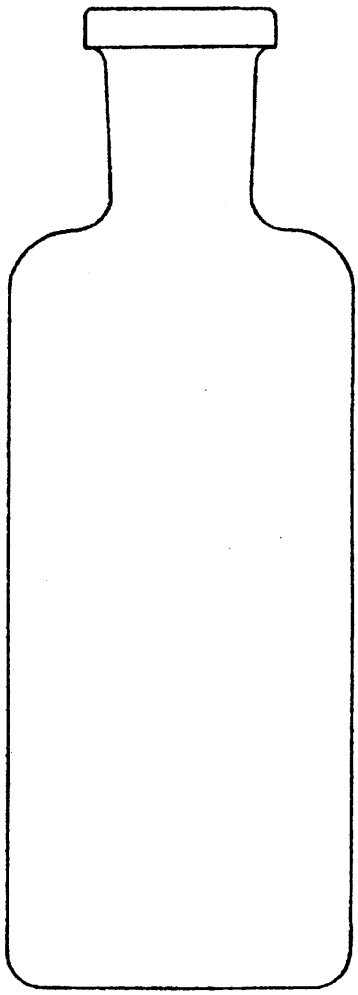
för överföring mellan han- och honventiler



Figur 3

Koppling M_1

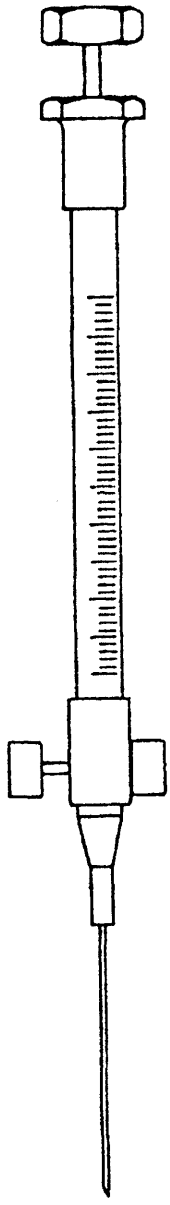
för överföring mellan två hanventiler



Figur 4

Överföringsflaska

Rymd 50 till 100 ml



Figur 5

Tryckgasspruta

III. BESTÄMNING OCH IDENTIFIERING AV FRIA NATRIUM- OCH KALIUMHYDROXIDER

1. OMFATTNING OCH ANVÄNDNINGSOMRÅDE

Metoden specifierar förfarandet vid identifiering av kosmetiska produkter som innehåller signifikanta mängder fria natrium- och/eller kaliumhydroxider och för bestämning av sådana fria natrium- och/eller kaliumhydroxider i beredningar för håruträtning och nagelbandsupplösning.

2. DEFINITION

Den fria natrium- och kaliumhydroxiden definieras som volym av standardsyra som behövs för att neutralisera produkten enligt specificerade villkor varvid den erhållna kvantiteten uttrycks som % m/m fri natriumhydroxid.

3. PRINCIP

Provet löses eller slammas upp i vatten och titreras med standardsyra. pH-värdet avläses samtidigt med tillsättning av syra: för en enkel lösning av natrium- eller kaliumhydroxider är slutpunkten en markerat ökad ändringshastighet i avläst pH-värde.

Den enkla titrerkurvan kan störas vid närvaro av följande:

(a) Ammoniak och andra svaga organiska baser, som själva har en ganska flat titrerkurva. Ammoniak avlägsnas i metoden genom avdunstning vid minskat tryck, men vid rumstemperatur.

(b) Salter av svaga syror, som kan ge upphov till en titrerkurva med flera brytningspunkter. I sådana fall motsvarar endast första delen av kurvan fram till den första av dessa brytningspunkter neutraliseringen av hydroxidjoner som härrör från fri natrium- eller kaliumhydroxid.

Ett alternativt titreringsförfarande i alkohol används där kraftig störning från salter av svaga oorganiska syror misstänks.

Den teoretiska möjligheten finns att andra lösliga starka baser, t.ex. litiumhydroxid, kvartär ammoniumhydroxid med sin närvaro kan ge upphov till höga pH-värden, men närvaron av dessa i denna typ av kosmetiska produkter är föga trolig.

4. IDENTIFIERING

4.1 **Reagenser**

4.1.1 Alkalisk standardbuffertlösning pH 9,18 vid 25 °C: 0,05 M natriumtetraboratdekahydrat

4.2 **Apparatur**

4.2.1 Vanlig laboratorieglasuppsättning

4.2.2 pH-mätare

4.2.3 Glasmembranelektrod

4.2.4 Standard kalomelreferenselektrod.

4.3 **Utförande**
Kalibrera pH-mätaren med elektroderna genom att använda standardbuffertlösningen. Bered en 10 %-ig lösning eller uppslamning av produkten som skall analyseras, i vatten, och filtrera. Mät pH. Om pH är 12 eller över måste en kvantitativ bestämning utföras.

5. BESTÄMNING

5.1 **Titrering i vattenmedium**

5.1.1 *Reagens*

5.1.1.1 Standard 0,1 N saltsyra

5.1.2 *Apparatur*

5.1.2.1 Vanlig laboratorieglasuppsättning

5.1.2.2 pH-mätare, helst registrerande

5.1.2.3 Glasmembranelektrod

5.1.2.4 Standard kalomelreferenselektrod.

5.1.3 *Utförande*

Väg noggrant upp en provdel på mellan 0,5 och 1,0 g i en 150-ml:s bägare. Om ammoniak finns tillgängligt tillsätt några korn antiklumpningsmedel, placera bägaren i en vakuumtorkare, evakuera genom att använda en vattenpump tills ammoniaklukten inte längre går att upptäcka (omkring tre timmar).

Tillsätt 100 ml vatten, lös upp eller blanda återstoden och titrera med 0,1 N saltsyrelösning (5.1.1.1) och registrera förändringar i pH (5.1.2.2).

5.1.4 *Beräkning*

Identifiera brytningspunkterna på titrerkurvorna. Om den första brytningspunkten uppkommer vid pH under 7 är provet fritt från natrium- eller kaliumhydroxid.

Där det finns två eller fler brytningspunkter i kurvan är endast den första relevant.

Anteckna volymen titrermedel fram till den första brytningspunkten.

Låt V representera denna volym titrermedel i ml,

M representera vikten provdel i gram.

Innehållet natrium- och/kaliumhydroxid i provet uttryckt i % m/m natriumhydroxid beräknas genom att använda formeln:

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

Den situationen kan uppkomma att kurvan trots misstanke om närvaro av en betydande kvantitet natrium- och/eller kaliumhydroxid inte visar någon tydlig brytningspunkt. I ett sådant fall bör bestämningen upprepas i isopropanol.

5.2 **Titrering i isopropanol**

5.2.1 *Reagens*

5.2.1.1 Isopropanol

5.2.1.2 Standard 1,0 N saltsyrelösning

5.2.1.3 0,1 N saltsyra i isopropanol beredd omedelbart före användning genom att späda 1,0 N saltsyrelösningen med isopropanol.

5.2.2 *Apparatur*

5.2.2.1 Vanlig laboratorieglasuppsättning

5.2.2.2 pH-mätare, helst registrerande

5.2.2.3 Glasmembranelektrod

5.2.2.4 Standard kalomelreferenselektrod.

5.2.3 *Utförande*

Väg noggrant upp en provdel mellan 0,5 och 1,0 g i en 150 ml:s bägare. Om ammoniak finns tillgängligt tillsätt några korn antiklumpningsmedel, placera bägaren i en vakuumtorkare, evakuera genom att använda en vattenpump tills lukten av ammoniak inte längre går att upptäcka (omkring tre timmar).

Tillsätt 100 ml isopropanol, lös eller slamma upp återstoden och titrera med den 0,1 N saltsyra i isopropanol (5.2.1.3) och registrera ändringen i pH (5.2.2.2).

5.2.4 *Beräkning*

Som i 5.1.4. Den första brytningspunten är vid ett synbart pH på omkring 9.

5.3 **Reproducerbarhet**[1]

För ett innehåll av natrium- eller kaliumhydroxid i området 5 % m/m som natriumhydroxid, skall skillnaden mellan resultaten av två bestämningar som utförts parallellt på samma prov inte överstiga ett absolut värde på 0,25 %.

(1) Se ISO/DIS 5725.

IV. BESTÄMNING AV OCH IDENTIFIERING AV OXALSYRA OCH DESS ALKALISKA SALTER I HÅRVÅRDSPRODUKTER

1. OMFATTNING OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Metoden som beskrivs nedan är lämplig för bestämning och identifiering av oxalsyra och dess alkaliska salter i hårvårdsprodukter. Den kan användas för färglösa vatten/alkohollösningar som innehåller omkring 5 % oxalsyra eller en jämförbar kvantitet alkaliskt oxalat.

2. DEFINITION

Mängden oxalsyra och/eller dess alkalisalter som bestäms med denna metod uttrycks som viktprocent (m/m) fri oxalsyra i provet.

3. PRINCIP

Efter avlägsnande av eventuella närvarande anjoniska ytaktiva medel med p-toluidinhydroxid, fälls oxalsyra och/eller oxalaterna som kalciumoxalat, varefter lösningen filtreras. Fällningen upplöses i svavelsyra och titreras mot kaliumpermanganat.

4. REAGENSER

Alla reagenser skall vara av analytisk renhetsgrad.

4.1 5 % (m/m) ammoniumacetatlösning

4.2 10 % (m/m) kalciumkloridlösning

4.3 95 % (V/V) etanol

4.4 Koltetraklorid

4.5 Dietyleter

4.6 6,8 % (m/m) p-toluidindihydrokloridlösning

4.7 0,1 N kaliumpermanganatlösning

4.8 20 % (m/m) svavelsyra

4.9 10 % (m/m) saltsyra

4.10 Natriumacetattrihydrat

4.11 Isättika

4.12 Svavelsyra (1:1)

4.13 Mättad bariumhydroxidlösning

5. APPARATUR

5.1 Separationstrattar, 500 ml

5.2 Bägare, 50 ml och 600 ml

5.3 Glasfilterdeglar, G-4

5.4 Mätcylindrar, 25 ml och 100 ml

5.5 Pipetter, 10 ml

5.6 Sugkolvar, 500 ml

5.7 Vattensugpump

5.8 Termometer graderad från 0 till 100 °C

5.9 Magnetisk omrörare med uppvärmningselement

5.10 Magnetisk omrörningsstång, teflonklädd

5.11 Byrett, 25 ml

5.12 Koniska glaskolvar, 250 ml

6 UTFÖRANDE

6.1 Väg upp 6 till 7 g av provet i en 50 ml:s bägare, sänk pH till 3 med utspädd saltsyra (4.9) och överför till en separationstratt med 100 ml destillerat vatten.

Tillsätt successivt 25 ml etanol (4.3), 25 ml p-toluidindihydrokloridlösning(4.6) och 25 till 30 ml koltetraklorid (4.4) och skaka blandningen kraftigt.

6.2 Efter separering av faserna avlägsna den lägre (organiska) fasen, upprepa extrationen genom användning av reagenserna nämnda i 6.1, och avlägsna åter den organiska fasen.

6.3 Överför vattenlösningen till en 600-ml:s bägare och avlägsna eventuell kvarvarande koltetraklorid genom att koka lösningen.

6.4 Tillsätt 50 ml ammoniumacetatlösning (4.1), koka lösningen (5.9) och rör ned 10 ml het kalciumkloridlösning (4.2) i den kokande lösningen; låt fällningen sätta sig.

6.5 Kontrollera att fällningen är fullständig genom att tillsätta några droppar kalciumkloridlösning (4.2), låt svalna till rumstemperatur och rör ned 200 ml etanol (4.3); (5.10) låt stå under 30 minuter.

6.6 Filtrera vätskan genom en glasfilterdegel (5.3), överför fällningen med en liten kvantitet hett vatten (50 till 60 grader C) till filtersmältdegeln och tvätta fällningen med kallt vatten.

6.7 Tvätta fällningen fem gånger med en mindre mängd etanol (4.3) och sedan fem gånger med en mindre mängd dietyleter (4.5) och lös fällningen i 50 ml het svavelsyra (4.8) genom att dra den senare genom filtersmältdegeln under sänkt tryck.

6.8 Överför lösningen utan förlust i en konisk glaskolv (5.11) och titrera mot kaliumpermanganatlösning (4.7) tills en ljusrosa färgning uppkommer.

7. BERÄKNING

Provets innehåll uttryckt som oxalsyra i viktprocent beräknas enligt formeln:

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

där
A är åtgången av 0,1 N kaliumpermanganat uppmätt enligt 6.8,
E är testkvantiteten av provet (6.1),
4,50179 är omvandlingsfaktorn för oxalsyra

8. REPRODUCERBARHET(1)

Vid innehåll av omkring 5 % oxalsyra bör skillnaden mellan resultaten av två parallellt utförda bestämningar inte överskrida ett absolut värde på 0,15 %.

9. IDENTIFIERING

9.1 **Princip**
Oxalsyran och/eller oxalaterna slammas upp som kalciumoxalat och löses upp i svavelsyra. Till lösningen tillsätts litet kaliumpermanganatlösning, som blir färglös och ger upphov till bildning av koldioxid. När den uppkomna koldioxiden passerar genom en bariumhydroxidlösning bildas en vit fällning (mjölkig) av bariumkarbonat.

9.2 **Utförande**

9.2.1 Behandla en del av provet som skall analyseras som beskrivs i sektion 6.1 till 6.3; detta kommer att avlägsna eventuella närvarande ytaktiva medel.

9.2.2 Tillsätt en spateludd med natriumacetat (4.10) till omkring 10 ml av lösningen erhållen enligt 9.2.1 och surgör lösningen med några droppar isättika (4.11).

(1) Se ISO/DIS 5725.

9.2.3 Tillsätt 10 % kalciumkloridlösning (4.2) och filtrera. Lös kalciumoxalatfällningen i 2 ml svavelsyra (1:1) (4.12).

9.2.4 Överför lösningen i ett provrör och tillsätt droppvis omkring 0,5 ml av 0,1 N kaliumpermanganatlösning (4.7). Om oxalat finns närvarande förlorar lösningen färg först gradvis och sedan snabbt.

9.2.5 Omedelbart efter tillsättning av kaliumpermanganatet placera ett lämpligt glasrör med propp över provröret, upphetta innehållet lätt och samla den bildade koldioxiden i en mättad bariumhydroxidlösning (4.13). Uppkomsten av ett mjölkigt moln av bariumkarbonat efter tre till fem minuter påvisar förekomst av oxalsyra.

V. BESTÄMNING AV KLOROFORM I TANDKRÄM

1. OMFATTNING OCH ANVÄNDNINGSOMRÅDE

Denna metod används för bestämning av kloroform i tandkräm med gaskromatografi. Denna metod är lämplig för bestämning av kloroform i halter på 5 % eller mindre.

2. DEFINITION

Kloroforminnehållet som bestäms enligt denna metod uttrycks i viktprocent av produkten.

3. PRINCIP

Tandkrämen slammas upp i en dimetylformamid/metanolblandning till vilken tillsätts en känd kvantitet acetonitril som intern standard. Efter centrifugering utföres gaskromatografi på en del av den flytande fasen och kloroforminnehållet beräknas.

4. REAGENSER

Alla reagenser skall ha analytisk renhetsgrad.

4.1 Porapak Q, Chromosorb 101 eller motsvarande, 80 till 100 mesh.

4.2 Acetonitril.

4.3 Kloroform.

4.4 Dimetylformamid.

4.5 Metanol.

4.6 Intern standardlösning.
Pipettera 5 ml dimetylformamid (4.4) i en femtiomilliliters standardkolv och tillsätt omkring 300 mg (M mg) acetonitril noggrant vägd. Fyll upp till märket med dimetylformamid och blanda.

4.7 Lösningen för bestämningen av den relativa responsfaktorn. Pipettera noggrant 5 ml av den interna standardlösningen (4.6) i en tiomilliliters standardkolv och tillsätt omkring 300 mg (M_1 mg) kloroform noggrant vägd. Fyll upp till märket med dimetylformamid och blanda.

5. APPARATUR OCH UTRUSTNING

5.1 Analytiskt våg.

5.2 Gaskromatograf med flamjoniseringsdetektor.

5.3 Mikrospruta med en kapacitet på 5 till 10 mikroliter och gradering på 0,1 mikroliter.

5.4 Kulpipetter med kapacitet på 1, 4 och 5 ml.

5.5 Volumetriska kolvar, 10 och 50 ml.

5.6 Provrör på omkring 20 ml med skruvkork, Sovirel France nr.20 eller motsvarande. Skruvkorken har en inre förslutningsskiva klädd på ena sidan med teflon.

5.7 Centrifug.

6. UTFÖRANDE

6.1 **Lämpliga gaskromatografiska förhållanden**

6.1.1 Kolonnmaterial: glas
längd: 150 cm
inre diameter: 4 mm
yttre diameter: 6 mm.

6.1.2 Packa kolonnen med Porapak Q, Chromosorb 101 eller motsvarande med 80 till 100 mesh (4.1) med syran från en vibrator.

6.1.3 Flamjoniseringsdetektor. Justera känsligheten så att när 3 mikroliter av lösning (4.7) sprutas in är höjden på acetonitrilspetsen omkring tre fjärdedelar av fullt utslag.

6.1.4 *Gaser:*
Bärargas, kväve, flödeshastighet 65 ml/min.
Hjälpgaser: justera gasflödena till detektorn så att flödet av luft eller syre är 5 till 10 gånger vätets.

6.1.5 *Temperaturer:*

insprutningsblock	210 °C
detektorblock	210 °C
kolonnugn	175 °C

6.1.6 *Skrivarhastighet:*
omkring 100 cm i timmen.

6.2 **Provberedning**

Tag provet för analys från en oöppnad tub. Avlägsna en tredjedel av innehållet, sätt på förslutningen på tuben, blanda noggrant i tuben och tag sedan provdelen.

6.3 **Bestämning**

6.3.1 Väg upp i ett rör med skruvkork (5.6) upp till närmaste 10 mg, 6 till 7 g (M_0 g) tandkräm beredd enligt sektion 6.2 och tillsätt tre små glaskulor.

6.3.2 Pipettera noggrant 5 ml av den interna standardlösningen (4.6), 4 ml dimetylformamid (4.4) och 1 ml metanol (4.5) i ett rör, slut röret och blanda.

6.3.3 Skaka under en halvtimme i en mekanisk skakare och centrifugera det slutna röret under 15 minuter vid en hastighet som ger en klar separering av faserna.

Observera: Det händer emellanåt att vätskefasen fortfarande är grumlig efter centrifugering. Viss förbättring kan åstadkommas genom tillsättning av 1 till 2 g natriumklorid till vätskefasen för att få den att sätta sig och sedan åter centrifugera.

6.3.4 Spruta in 3 mikroliter av denna lösning (6.3.3) under de förhållanden som beskrivits i sektion 6.1. Upprepa detta förfarande. För de ovan beskrivna förhållandena kan följande hålltider anges som vägledande värden:

metanol	ungefär en minut
acetonitril	ungefär 2,5 minuter
kloroform	ungefär sex minuter
dimetylformamid	> 15 minuter

6.3.5 *Bestämning av den relativa responsfaktorn*

Spruta in 3 mikroliter av lösningen 4.7 för bestämningen av denna faktor. Upprepa förfarandet. Bestäm den relativa responfaktorn dagligen.

7. BERÄKNINGAR

7.1 **Beräkning av den relativa responsen**

7.1.1 Mät höjden och vidden vid halva höjden av acetonitril och kloroformtopparna och beräkna bägge topparnas area genom att använda formeln: höjden x vidden vid halva höjden.

7.1.2 Bestäm acetonitril- och kloroformtopparnas area erhållna enligt ekvation 6.3.5. och beräkna den relativa responsen fs med hjälp av följande formel:

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

där

f_s = den relativa responsfaktorn för kloroform,

As = kloroformtoppens area (6.3.5.),

Ai = acetonitriltoppens area (6.3.5),

Ms = kvantitet kloroform i mg per 10 ml lösning som anges i sektion 6.3.5. (= M_1),

Mi = kvantitet acetonitril i mg per 10 ml lösning som anges i sektion 6.3.5. (= 1/10 M).

Beräkna medeltalet av de gjorda avläsningarna.

7.2 **Beräkning av kloroforminnehåll**

7.2.1 Beräkna enligt punkt 7.1.1. arean för kloroform och acetonitriltopparna i kromatogrammet erhållet enligt förfarandet som beskrivits i sektion 6.3.4.

7.2.2 Beräkna kloroforminnehållet i tandkräm med hjälp av följande formel:

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

där

% X = kloroforminnehållet i tandkräm utryckt i viktprocent,

As = arean av kloroformtoppen (6.3.4.),

Ai = arean för acetonitriltoppen (6.3.4.),

M_{sx} = provets vikt i mg enligt sektion 6.3.1. (= 1 000 · M_o).

Mi = kvantiteten acetonitril i mg per 10 ml lösning erhållen enligt sektion 6.3.2. (1/10 M).

Beräkna medeltalet av de funna halterna och ange resultatet med en noggrannhet av 0,1 %.

8. REPRODUCERBARHET(1)

För ett innehåll av omkring 3 % kloroform bör skillnaderna mellan resultaten av två bestämningar utförda parallellt på samma prov inte överstiga ett absolut värde på 0,3 %.

VI. BESTÄMNING AV ZINK

1. OMFATTNING OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Denna metod är lämpad för bestämning av zink närvarande som klorid, sulfat eller 4-hydroxibensensulfonat, eller som en förening av flera av dessa zinksalter i kosmetiska produkter.

2. DEFINITION

Provets zinkinnehåll bestäms gravimetriskt som bis(2-metyl-8-kinolyloxid) och utrycks som viktsprocent zink i provet.

3. PRINCIP

Zink i lösning fälls i ett surt medium som zink-bis(2-metyl-8-kinolyloxid). Efter filtrering torkas och vägs fällningen.

4. REAGENSER

Alla reagenser skall vara av analytiskt renhetsgrad.

4.1 25 viktprocent koncentrerad ammoniak; $d\ \frac{20}{4} = 0{,}91$

4.2 Isättika

(1) Se ISO/DIS 5725.

4.3 Ammoniumacetat

4.4 2-Metylkinolin-8-ol

4.5 6 % (m/v) ammoniaklösning

Överför 240 g koncentrerad ammoniak (4.1.) i en 1 000-ml:s standardkolv, fyll upp till märket med destillerat vatten och blanda.

4.6 0,2 M ammoniumacetatlösning

Lös 15,4 g ammoniumacetat (4.3.) i destillerat vatten, fyll upp till märket i en 1 000-ml:s standardkolv och blanda.

4.7 2-Metylkinolin-8-ol lösning

Lös 5 g 2-metylkinolin-8-ol i 12 ml isättika och överför med destillerat vatten i en 100-ml:s standardkolv. Fyll upp till märket med destillerat vatten och blanda.

5. APPARATUR OCH UTRUSTNING

5.1 Standardkolvar, 100 ml och 1 000 ml

5.2 Bägare, 400 ml

5.3 Mätcylindrar, 50 och 150 ml

5.4 Graderade pipetter, 10 ml

5.5 Glasfilterdeglar G-4

5.6 Vakuumkolvar, 500 ml

5.7 Vattensugpump

5.8 Termometer graderad från 0 till 100 °C

5.9 Torkapparat med lämpligt torkmedel och fuktighetsindikator, t.ex. silikagel eller motsvarande

5.10 Torkugn inställd till temperatur 150 ± 2 °C

5.11 pH mätare

5.12 Värmeplatta

6. UTFÖRANDE

6.1 Väg i en fyrahundra-milliliters bägare upp 5 till 10g (M gram), av provet som skall analyseras och som innehåller omkring 50 till 100 mg zink. Tillsätt 50 ml destillerat vatten och blanda.

6.2 För varje 10 mg zink i lösningen (6.1) tillsätt 2 ml av 2-metylkinolin-8-ol lösningen (4.7) och blanda.

6.3 Späd blandningen med 150 ml destillerat vatten, öka blandningens temperatur till 60 °C (5.12) och tillsätt 45 ml 0,2 M ammoniumacetatlösning (4.6), rör kontinuerligt.

6.4 Justera lösningens pH till mellan 5,7 och 5,9 med 6 % ammoniaklösning (4.5), rör kontinuerligt; använd en pH-mätare för att mäta lösningens pH.

6.5 Låt lösningen stå under 30 minuter. Filtrera med hjälp av vattensugpumpen genom en G-4 filterdegel som har torkats i förväg (150 °C) och vägts efter kylning (M0 gram) och tvätta fällningen med 150 ml destillerat vatten vid 95 °C.

6.6 Placera degeln i en torkugn inställd till 150 grader C och torka under en timme.

6.7 Avlägsna degeln från torkugnen, placera den i en torkapparat (5.9) och bestäm vikten (M_1 gram) när den har svalnat till rumstemperatur.

7. BERÄKNING

Beräkna zinkinnehållet i provet som viktsprocent (% m/m) med hjälp av följande formel.

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

där

M = vikten i gram av provet taget enligt (6.1),

M_0 = den tomma och torra filterdegelns vikten i gram (6.5),

M_1 = vikten i gram av filterdegeln med fällning (6.7).

8. REPRODUCERBARHET(1)

För zinkinnehåll av omkring 1 % (m/m) bör skillnaden mellan två parallella bestämningar på samma prov inte överstiga ett absolut värde på 0,1 %.

VII. BESTÄMNING OCH IDENTIFIERING AV 4-HYDROXIBENSENSULFONSYRA

1. OMFATTNING OCH TILLÄMPNINGSOMRÅDE

Denna metod lämpar sig för identifiering och bestämning av 4-hydroxibensensulfonsyra i kosmetiska produkter som aerosoler och ansiktsvatten.

2. DEFINITION

Det innehåll av 4-hydroxibensensulfonsyra som bestäms enligt denna metod uttrycks som viktsprocent vattenfri zink 4-hydroxibensensulfonat i produkten.

3. PRINCIP

Provdelen koncentreras under sänkt tryck, löses i vatten och renas genom kloroformextraktion. Bestämningen av 4-hydroxibensensulfonsyra utförs jodometriskt på en del av den filtrerade vattenlösningen.

4. REAGENSER

Alla reagenser skall vara av analytisk renhetsgrad.

4.1 36 % (m/m) koncentrerad saltsyra ($d\ ^{20}_{4} = 1{,}18$)

4.2 Kloroform

4.3 Butanol-1-ol

4.4 Isättika

4.5 Kaliumjodid

4.6 Kaliumbromid

4.7 Natriumkarbonat

4.8 Sufanilsyra

4.9 Natriumnitrit

4.10 0,1 N kaliumbromat

4.11 0,1 N natriumtiosulfatlösning

4.12 1 % (m/v) vattenlösning av stärkelse

4.13 2 % (m/v) vattenlösning av natriumkarbonat

4.14 4,5 % (m/v) vattenlösning av natriumnitrit

4.15 0,05 % (m/v) lösning av ditizon i kloroform

(1) Se ISO/DIS 5725.

4.16 Framkallningslösning: butan-1-ol/isättika/ vatten (4:1:5 volymdelar); efter blandning i separertratt, kassera den undre fasen.

4.17 Paulys reagens.
Lös upp 4,5 g sulfanilsyra (4.8) i 45 ml koncentrerad saltsyra (4.1) under upphettning och späd lösningen med vatten till 500 ml. Kyl 10 ml av lösningen i ett fat med isvatten och tillsätt under omrörning 10 ml natriumnitratlösning (4.14). Låt lösningen stå i 15 minuter vid 0 °C (vid den temperaturen förblir lösningen stabil i en till tre dagar) och tillsätt 20 ml natriumkarbonatlösning (4.13) omedelbart före sprayning (7.5).

4.18 Färdiga cellulosaplattor för tunnskiktskromatografi; format 20 × 20 cm, tjockleken på adsorberskiktet 0,25 mm.

5. APPARATUR OCH UTRUSTNING

5.1 Rundbottnad kolv med slipad glaspropp, 100 ml

5.2 Separertratt, 100 ml

5.3 Konisk kolv med slipad glaspropp, 250 ml

5.4 Byrett, 25 ml

5.5 Kulpipetter, 1, 2 och 10 ml

5.6 Graderad pipett, 5 ml

5.7 Mikrospruta, 10 mikroliter med gradering i 0,1 mikroliter

5.8 Termometer graderad från 0 till 100 °C

5.9 Vattenbad försett med uppvärmningselement

5.10 Torkugn, väl ventilerad och inställd på 80 °C

5.11 Sedvanlig apparatur för att uföra tunnskiktskromatografi.

6. PREPARERING AV PROV

I metoden beskriven nedan för identifiering och bestämning av hydroxibensensulfonsyra i aerosoler används återstoden som erhålles efter att lösningsmedlen och drivgaserna förflyktigats från tryckbehållaren vid normalt tryck.

7. IDENTIFIERING

7.1 Med hjälp av en mikrospruta (5.7) sätt 5 mikroliter av återstoden (6) eller provet vid var och en av sex punkter på startlinjen med ett mellanrum av 1 cm från den undre kanten av tunnskiktsplattan (4.18).

7.2 Placera plattan i framkallningskärlet som redan innehåller framkallningslösningen (4.16) och framkalla tills lösningens framkant har nått 15 cm från startlinjen.

7.3 Avlägsna plattan från badet och torka vid 80 °C tills ingen ättiksyreånga är förnimbar. Spraya plattan med natriumkarbonatlösning (4.13) och lufttorka.

7.4 Täck ena halvan av plattan med en glasplatta och spraya den obetäckta delen med 0,05 % ditizonlösning (4.15). Uppträdandet av purpurröda fläckar i kromatogrammet påvisar närvaro av zinkjoner.

7.5 Täck den sprutade halvan av plattan med en glasplatta och spruta den andra halvan med Paulys reagens (4.17). Närvaro av 4-hydroxibensensulfonsyra indikeras genom uppkomsten av gulbruna fäckar med ett Rf-värde på omkring 0,26, medan en gul fläck med ett Rf-värde på omkring 0,45 i kromatogrammet indikerar förekomst av 3-hydroxibensen-sulfonsyra.

8. BESTÄMNING

8.1 Väg upp 10 g av provet eller återstoden (6) i en hundra-milliliters rundbottnad kolv och indunsta till nästan torrhet under vakuum i en roterande torkare över vattenbad som hålls vid 40°C.

8.2 Pipettera 10,0 ml (V_1 ml) vatten i kolven och lös upp återstoden av det indunstade (8.1) genom upphettning.

8.3 Överför kvantitativt lösningen i en separertratt (5.2) och extrahera vattenlösningen två gånger med 20 ml-portioner kloroform (4.2). Kassera kloroformfasen efter varje extra- hering.

8.4 Filtrera vattenlösningen genom ett veckfilter. Beroende på det väntade innehållet hydroxibensensulfonsyra pipettera 1,0 eller 2,0 ml (V_2) av filtratet i tvåhundrafemtiomilliliters konisk kolv (5.3) och späd till 75 ml med vatten.

8.5 Tillsätt 2,5 ml 36 %-ig saltsyra (4.1) och 2,5 g kaliumbromid (4.6), blanda och öka temperaturen hos lösningen till 50 °C med hjälp av vattenbad.

8.6 Från en byrett tillsätt 0,1 N kaliumbromat (4.10) tills lösningen, som fortfarande är vid 50 °C, blir gul.

8.7 Tillsätt ytterligare 3,0 ml kaliumbromatlösning (4.10), sätt propp i kolven och låt stå i 10 minuter i ett vattenbad vid 50 °C.
Om lösningen efter 10 minuter förlorar sin färg tillsätt ytterligare 2,0 ml kaliumbromatlösning (4.10), sätt propp i kolven och upphetta under 10 minuter över ett vattenbad som hålls vid 50 °C. Registrera den totala kvantiteten kaliumbromatlösning som tillsatts (a).

8.8 Kyl ned lösningen till rumstemperatur, tillsätt 2 g kaliumjodid (4.5) och blanda.

8.9 Titrera den bildade joden mot 0,1 N natriumtiosulfatlösning (4.11). Mot slutet av titreringen tillsätt några droppar stärkelselösning (4.12) som indikator. Registrera den använda kvantiteten natriumtiosulfat (b).

9. BERÄKNINGAR

Beräkna zinkhydroxibensensulfonatinnehållet i provet eller i återstoden (6) som viktsprocent (% m/m) med hjälp av följande formel:

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

där

a = den totala kvantiteten tillsatt 0,1 N kaliumbromatlösning i milliliter (8.7),

b = kvantiteten 0,1 N natriumtiosulfatlösning i milliliter som använts för sluttitreringen (8.9),

m = kvantitet av produkten eller analyserade återstoden uttryckt i milligram (8.1),

V_1 = volymen av lösningen erhållen enligt 8.2, uttryckt i milliliter,

V_2 = volymen av den upplösta indunstade återstoden som använts för analysen (8.4), uttryckt i milliliter.

Observera: Vad beträffar aerosoler måste mätresultatet i % (m/m) av återstoden (6) uttryckas som urprungsprodukt. För denna omvandling hänvisas till reglerna för provtagning av aerosoler.

10. REPRODUCERBARHET(1)

Vid ett innehåll på omkring 5 % zink hydroxibensensulfonat bör skillnaden mellan resultaten av två parallellt utförda bestämningar på samma prov inte överskrida ett absolut värde på 0,5 %.

11. TOLKNING AV RESULTATEN

Enligt rådets direktiv 76/768/EEG om kosmetiska produkter är den maximala tillåtna koncentrationen zink 4-hydroxi-bensensulfonat i ansiktsvatten och deodoranter 6 % (m/m). Denna formulering innebär att förutom innehållet hydroxibensensolfonsyra måste zinkinnehållet bestämmas. Multiplicering av innehållet zinkhydroxibensensulfonat (9) med en faktor på 0,1588 ger minimala zinkinnehållet i % (m/m) som teoretiskt måste finnas i produkten med tanke på det uppmätta innehållet hydroxibensensulfonsyra. Zinkinnehållet som faktiskt gravimetriskt uppmätts (se gällande föreskrift) får emellertid vara högre eftersom även zinkklorid och zinksulfat får användas i kosmetiska produkter.

(1) Se ISO/DIS 5725.