# PREMIÈRE DIRECTIVE DE LA COMMISSION

**du 22 décembre 1980**

**concernant le rapprochement des législations des États membres relatives aux méthodes d'analyse nécessaires au contrôle de la composition des produits cosmétiques**

(80/1335/CEE)

LA COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES,

vu le traité instituant la Communauté économique européenne;

vu la directive 76/768/CEE du Conseil, du 27 juillet 1976, concernant le rapprochement des législations des États membres relatives aux produits cosmétiques(1), modifiée par la directive 79/661/CEE(2), et notamment son article 8 paragraphe 1,

considérant que la directive 76/768/CEE prévoit des contrôles officiels des produits cosmétiques visant à constater que les conditions prescrites en vertu des dispositions communautaires concernant la composition des produits cosmétiques sont respectées;

considérant qu'il convient d'établir le plus rapidement possible toutes les méthodes d'analyse nécessaires et que la fixation des méthodes d'échantillonnage, de traitement des échantillons de laboratoire, d'identification et de dosage des hydroxydes de sodium et de potassium libres, d'identification et de dosage de l'acide oxalique et ses sels alcalins dans les produits capillaires, de dosage du chloroforme dans les pâtes dentifrices, du zinc, d'identification et de dosage de l'acide phénolsulfonique constituent une première étape;

considérant que les mesures prévues à la présente directive sont conformes à l'avis du comité pour l'adaptation au progrès technique de la directive 76/768/CEE,

A ARRÊTÉ LA PRÉSENTE DIRECTIVE:

*Article premier*

Les États membres prennent toutes les mesures utiles pour que, lors des contrôles officiels des produits cosmétiques,

— l'échantillonnage,
— le traitement des échantillons de laboratoire,
— l'identification et le dosage des hydroxydes de sodium et de potassium libres,
— l'identification et le dosage de l'acide oxalique et de ses sels alcalins dans les produits capillaires,
— le dosage du chloroforme dans les pâtes dentifrices,
— le dosage du zinc,
— l'identification et le dosage de l'acide phénolsulfonique

soient effectués selon les méthodes décrites à l'annexe.

*Article 2*

Les États membres mettent en vigueur les dispositions législatives, réglementaires ou administratives nécessaires pour se conformer aux dispositions de la présente directive, au plus tard le 31 décembre 1982. Ils en informent immédiatement la Commission.

*Article 3*

Les États membres sont destinataires de la présente directive.

Fait à Bruxelles, le 22 décembre 1980.

*Par la Commission*

Richard BURKE

*Membre de la Commission*

(1) JO n° L 262 du 27. 9. 1976, p. 169.
(2) JO n° L 192 du 31. 7. 1979, p. 35.

*ANNEXE*

## I. L'ÉCHANTILLONNAGE DES PRODUITS COSMÉTIQUES

1. OBJET ET CHAMP D'APPLICATION

Le présent document décrit les modalités d'échantillonnage des produits cosmétiques en vue de leur analyse dans les différents laboratoires.

2. DÉFINITIONS

*Échantillon élémentaire:*

unité prélevée sur un lot destiné à la vente.

*Échantillon global:*

ensemble des échantillons élémentaires porteurs d'un même numéro de lot.

*Échantillon de laboratoire:*

partie représentative de l'échantillon global destiné à un laboratoire d'analyses.

*Prise d'essai:*

partie représentative de l'échantillon de laboratoire nécessaire pour une analyse.

*Récipient:*

objet pouvant contenir un produit et en contact direct permanent avec ce produit.

3. ÉCHANTILLONNAGE

3.1. Les produits cosmétiques sont prélevés dans leur conditionnement d'origine et transmis tels quels aux laboratoires.

3.2. Pour les produits cosmétiques en vrac et détaillés en emballage différent de celui de l'original, des prescriptions spéciales en vue de l'échantillonnage seront établies.

3.3 Les normes analytiques et le nombre d'analyses à effectuer par chaque laboratoire déterminent le nombre des échantillons élémentaires nécessaire pour préparer l'échantillon de laboratoire.

4. IDENTIFICATION DES ÉCHANTILLONS

4.1. Les échantillons prélevés doivent être mis sous scellés sur le lieu du prélèvement et identifiés selon les prescriptions en vigueur dans l'État membre où le prélèvement est effectué.

4.2. Chaque échantillon élémentaire doit comporter les indications suivantes:

— nom du produit cosmétique,
— date, heure et lieu du prélevement,
— nom de la personne chargée du prélèvement,
— nom de l'autorité qui effecture le contrôle.

4.3. Un procès-verbal d'échantillonnage doit être dressé selon les prescriptions en vigueur dans l'État membre concerné.

5. ENTREPOSAGE DES ÉCHANTILLONS

5.1. Les échantillons élémentaires doivent être entreposés dans les conditions prescrites par le fabricant sur l'étiquette.

5.2. En l'absence de prescriptions particulières, tous les échantillons doivent être entreposés à une température comprise entre 10 ° et 25 ° C à l'abri de la lumière.

5.3. Les échantillons élémentaires ne doivent être ouverts qu'au début de l'analyse.

## II. TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS DE LABORATOIRE

1. GÉNÉRALITÉS

1.1 La détermination analytique est effectuée sur chacun des échantillons élémentaires ou, si la quantité est insuffisante, sur un nombre minimal d'échantillons élémentaires bien mélangés au préalable.

1.2. Ouvrir le récipient, sous gaz inerte si la méthode d'analyse le spécifie, et prélever le nombre requis de prises d'essai le plus rapidement possible. L'analyse devrait être effectuée dans les meilleurs délais. Si l'échantillon doit être conservé, reboucher soigneusement le récipient sous gaz inerte.

1.3. Les produits cosmétiques peuvent se présenter sous trois états.: liquide, pâteux, solide.
Il peut arriver que les produits cosmétiques, conditionnés au départ sous forme homogène, présentent par la suite plusieurs phases correspondant aux états précités. Dans ce cas, il convient de les homogénéiser.

1.4. Si un produit cosmétique est conditionné sous une forme qui rend impossible son traitement selon les présentes dispositions et qui n'est pas prévue dans les méthodes d'analyse, un mode opératoire particulier peut être suivi pour autant qu'il soit décrit en détail dans le rapport d'analyse.

2. ÉTAT LIQUIDE

2.1. Sous cet état, on rencontre notamment des produits tels que: eau de toilette, lotion, solution, huile, lait pouvant être conditionnés en flacon, bouteille, ampoule, tube.

2.2. **Prise d'essai:**

— agiter vigoureusement le récipient avant de le déboucher,
— déboucher,
— verser quelques millilitres du liquide dans un tube à essai pour examiner visuellement ses caractéristiques en vue du prélèvement,
— reboucher le récipient ou
— effectuer les prises d'essai nécessaires à l'analyse,
— reboucher le récipient.

3. ÉTAT PÂTEUX

3.1. Sous cet état on rencontre notamment des produits tels que crème, émulsion, gel, pouvant être conditionnés en tube, flacon à parois souples, pot.

3.2. **Prise d'essai**
Deux cas sont possibles:

3.2.1. Récipient à col étroit (tube, flacon souple). Éliminer au moins le premier centimètre du produit à analyser. Effectuer la prise d'essai, puis reboucher le récipient immédiatement.

3.2.2. Récipient à col large (pot). Gratter légèrement la surface pour éliminer la couche superficielle. Effectuer la prise d'essai, puis reboucher le récipient immédiatement.

4. ÉTAT SOLIDE

4.1. Sous cet état on rencontre notamment des produits tels que poudre, poudre compacte, bâton, pains, pouvant être conditionnés en boîte ou étui.

4.2. **Prise d'essai**
Deux cas sont possibles:

4.2.1. Poudre. Avant décapsulage ou débouchage, agiter la poudre, si possible vigoureusement. Déboucher et effectuer la prise d'essai.

4.2.2. Poudre compacte ou bâton. Éliminer par grattage léger la couche superficielle du solide et effectuer la prise d'essai.

5. PRODUITS CONDITIONNÉS SOUS PRESSION DE GAZ

5.1. Ces produits sont définis dans l'article 2 de la directive 75/324/CEE du Conseil du 20 mai 1975 (1).

5.2. **Prise d'essai**
Après agitation vigoureuse, une partie représentative du contenu du récipient est transvasée au moyen d'une pièce de transfert dans un flacon en verre plastifié transparent pourvu d'une valve. Ce flacon ne comporte pas de tube plongeur. Dans les cas particuliers, la méthode d'analyse pourra prévoir d'autres pièces de transfert. Quatre cas peuvent alors se présenter:

(1) JO n° L 147 du 9. 6. 1975, p. 40.

5.2.1. Le contenu est une solution homogène: il est prêt pour l'analyse.

5.2.2. Le contenu se compose de deux phases liquides: l'analyse de chacune des phases peut être effectuée après transvasement de la phase inférieure dans un deuxième flacon. Cette phase est souvent aqueuse et ne contient plus de gaz propulseur (cas butane/eau). Dans ce cas, lors du transfert, le col du flacon (figure 4) doit être orienté vers le bas.

5.2.3. Le contenu est constitué par une poudre en suspension: après séparation de la poudre on peut analyser la phase liquide.

5.2.4. Mousse: introduire au préalable dans le flacon de transfert une quantité connue (par pesée) de méthoxy-2 éthanol (5 à 10 g environ). Lors du dégazage, le méthoxy-2 éthanol empêche la formation de mousse; il est alors possible de séparer les gaz propulseurs sans perdre de liquide.

5.3. **Appareillage**

La pièce de transfert P 1 (figure 1) est réalisée en duralumin ou en laiton. Elle est conçue pour s'adapter à différents types de valve par l'intermédiaire d'un raccord en polyéthylène. Elle est décrite à titre d'exemple; d'autres pièces de transfert peuvent être utilisées (figures 2 et 3).

Le flacon de transfert est en verre blanc (figure 4) revêtu extérieurement d'une protection plastifiée transparente. Sa contenance est de 50 à 100 ml. Il est équipé d'une valve mais ne comporte pas de tube plongeur.

5.4. **Mode opératoire**

Pour transvaser une quantité suffisante de produit, il est nécessaire de purger le flacon transfert de l'air qu'il contient. Pour cela introduire, au moyen de la pièce de transfert, 10 ml environ de dichlorodifluorométhane ou de butane (selon la nature du produit à examiner) puis dégazer totalement jusqu'à disparition de la phase liquide, le flacon étant maintenu valve vers le haut. Enlever la pièce de transfert et tarer le flacon de transfert (à grammes). Agiter vigoureusement le récipient dans lequel on doit prélever un échantillon. Adapter la pièce de transfert sur la valve du récipient (disposé valve vers le haut), adapter le flacon de transfert (col vers le bas) sur la pièce de transfert et appuyer. Remplir la flacon transfert aux deux-tiers environ.

Si le transfert s'arrête prématurément en raison de l'équilibre des pressions, il est possible de le poursuivre en refroidissant le flacon de transfert. Déconnecter la pièce de transfert et peser le flacon (b) pour déterminer la masse du produit transvasé ($m_1$) ($m_1 = b - a$).

L'échantillon ainsi obtenu peut être utilisé:

— pour l'analyse chimique habituelle,
— pour une analyse des substances volatiles par chromatographie en phase gazeuse.

5.4.1. *Analyse chimique*

Effectuer les manipulations suivantes en maintenant le flacon de transfert col vers le haut.

— Dégazer. Si le dégazage provoque la formation de mousse, utiliser un flacon de transfert contenant une quantité exactement pesée de méthoxy-2 éthanol (5 à 10 g) introduite à l'aide d'une seringue par l'intermédiaire de la pièce de transfert.
— Terminer l'élimination quantitative des substances volatiles en agitant dans un bain thermostaté 40 °C. Enlever la pièce de transfert.
— Peser (c grammes) pour déterminer la masse du résidu (m2) $m2 = c - a$. Pour le calcul du poids du résidu, tenir compte le cas échéant de la quantité de méthoxy-2 éthanol introduite.
— Ouvrir le flacon en enlevant la valve.
— Dissoudre quantitativement le résidu dans une quantité connue du solvant approprié.
— Effectuer le dosage envisagé sur une aliquote.

Formules pour le calcul:

$$R = \frac{r \cdot m2}{m1} \text{ et } Q = \frac{R \cdot P}{100}$$

m1 = masse du produit transvasé dans le flacon de transfert,

m2 = masse du résidu après chauffage à 40 °C,

r = pourcentage de la substance dosée dans m2 (déterminé par une méthode appropriée),

R = pourcentage de la substance dosée dans la totalité du produit,

Q = quantité totale absolue de la substance dosée dans la totalité du produit,

P = masse nette du produit conditionné total avant le début des manipulations.

5.4.2. *Analyse des substances volatiles par chromatographie en phase gazeuse*

5.4.2.1. Principe

Dans le flacon de transfert, prélever la quantité de liquide appropriée au moyen de la seringue à gaz. Injecter le contenu de la seringue dans le chromatographe.

5.4.2.2. Appareillage

Seringue à gaz (figure 5). Précision Sampling série A2 ou seringue équivalente. Cette seringue est munie d'une vanne coulissante à son extrémité aiguille. Le raccordement de la seringue au flacon de transfert est réalisé au moyen de la pièce de transfert côté flacon et d'un tube en polyéthylène (longueur 8 mm, diamètre 2,5 mm) côté seringue.

5.4.2.3. Mode opératoire

Après avoir transvasé une quantité appropriée du produit dans le flacon de transfert au moyen de la pièce de transfert, adapter la seringue sur le flacon transfert comme indiqué en 5.4.2.2. La vanne étant en position ouverte, aspirer une quantité appropriée de liquide. Éliminer les bulles gazeuses par va-et-vient successifs du piston (au besoin refroidir la seringue). Lorsque la seringue contient un liquide sans bulles, verrouiller la vanne et déconnecter la seringue du flacon de transfert. Y adapter une aiguille et, après introduction dans l'injecteur du chromatographe, déverrouiller la vanne et injecter.

5.4.2.4. Étalon interne

S'il est nécessaire d'utiliser un étalon interne, celui ci peut être introduit dans le flacon de transfert à l'aide d'une seringue par l'intermédiaire de la pièce de transfert.

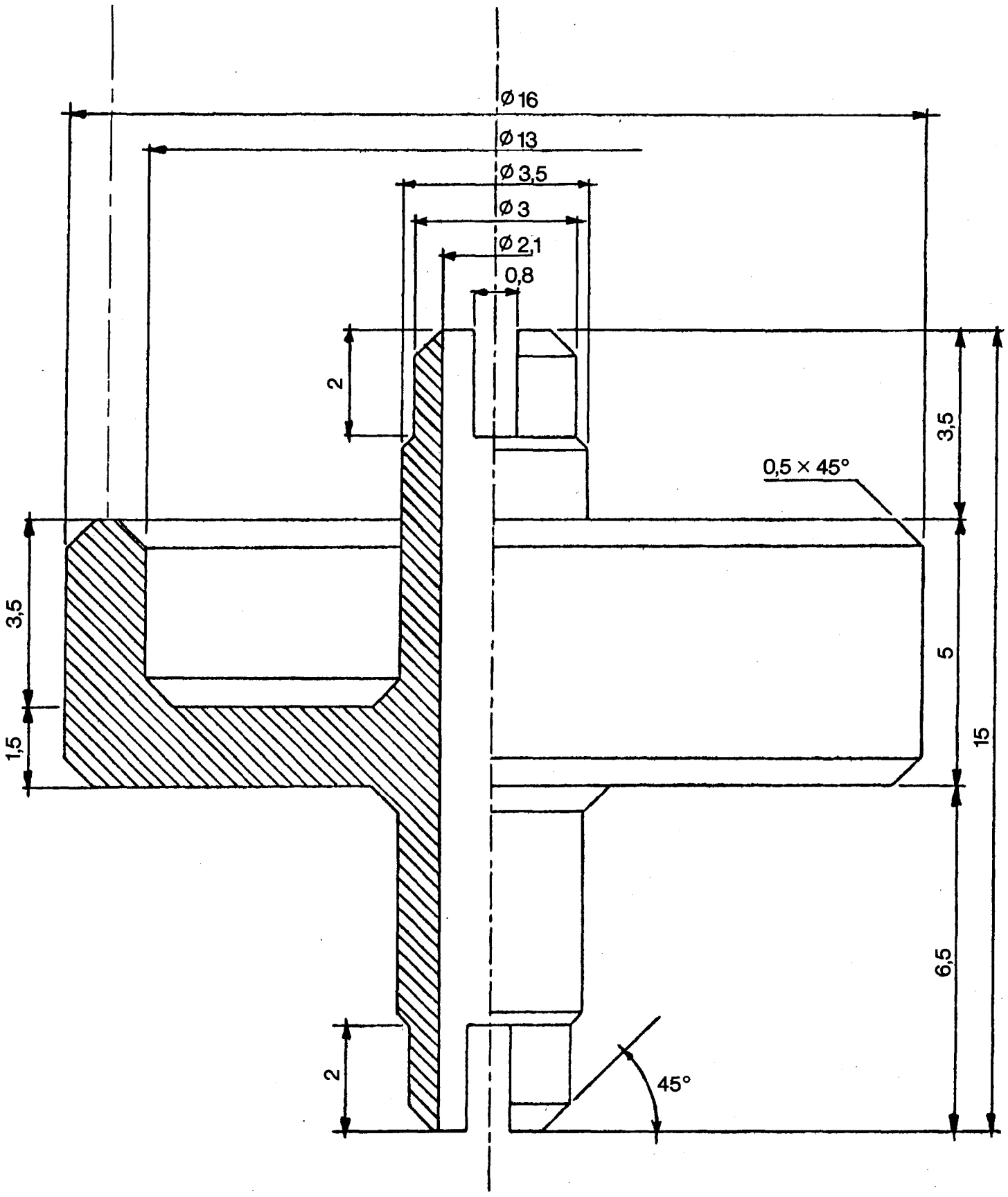
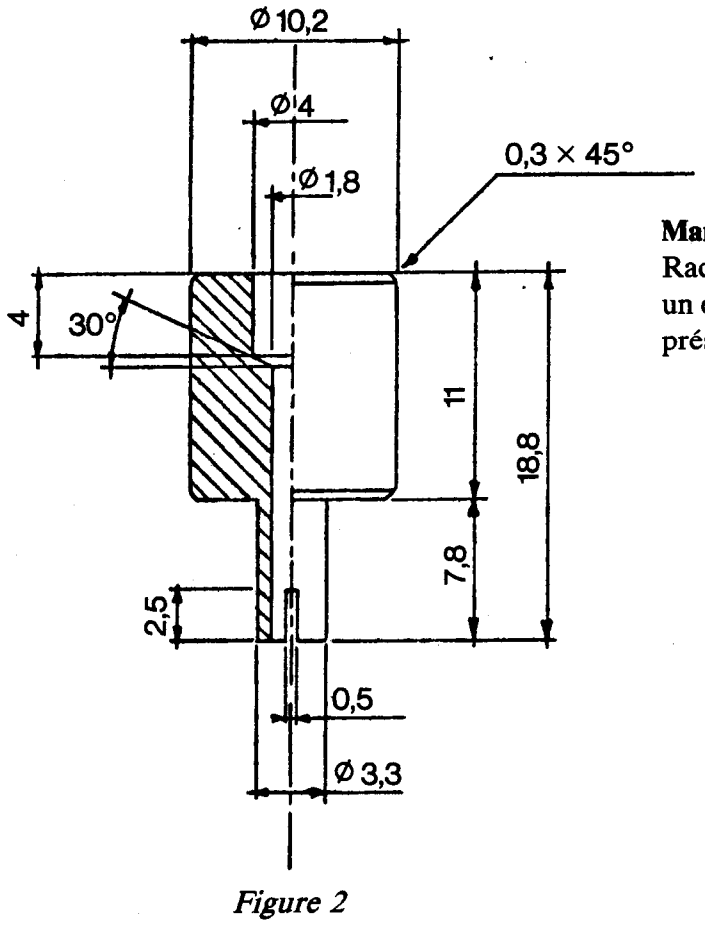


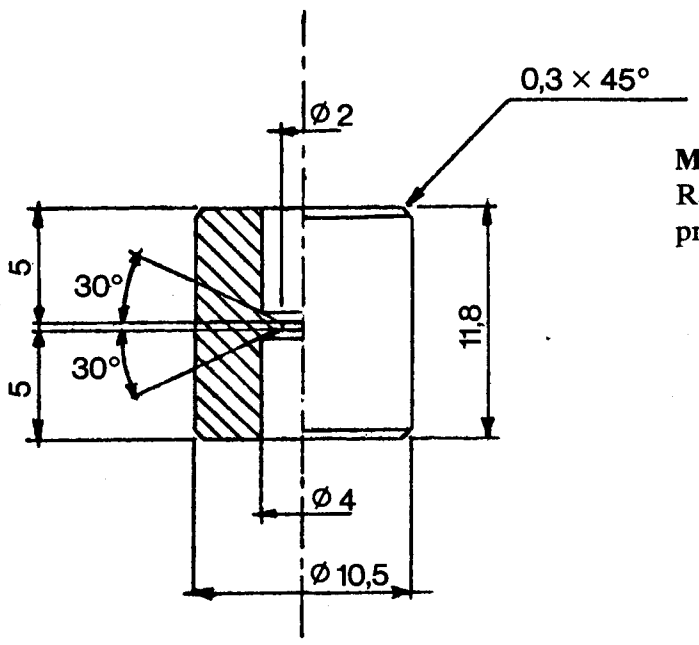

*Figure 1*

**Pièce de transfert P1**




**Manchon $M_2$**
Raccord pour une valve présentant un embout mâle et une valve présentant un embout femelle.

*Figure 2*




**Manchon $M_1$**
Raccord pour deux valves présentant un embout mâle.

*Figure 3*

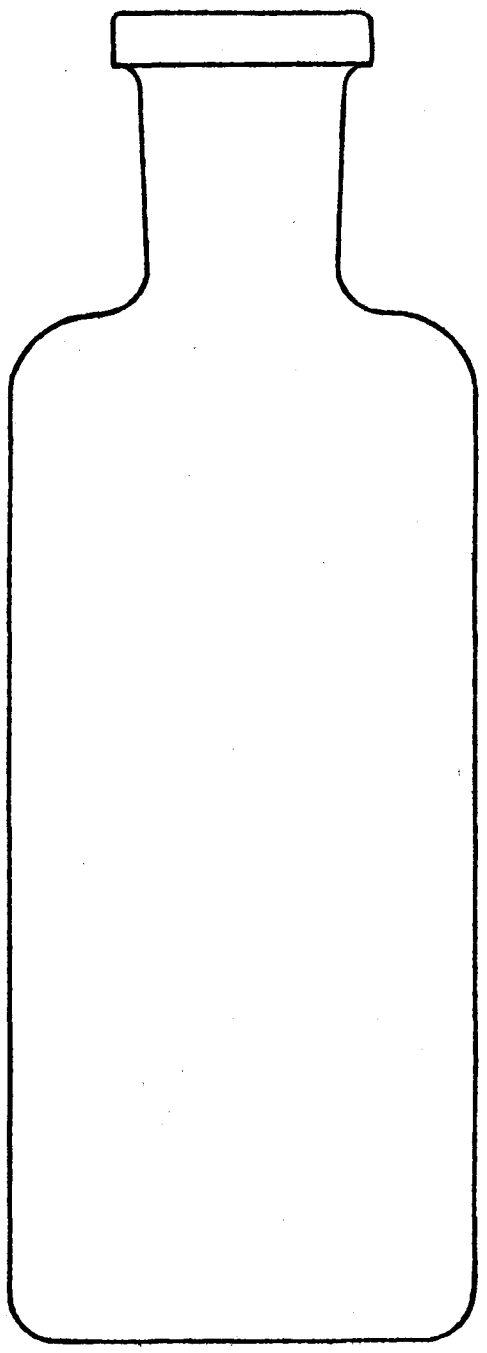


*Figure 4*

**Flacon de transfert**

contenance 50 à 100 ml

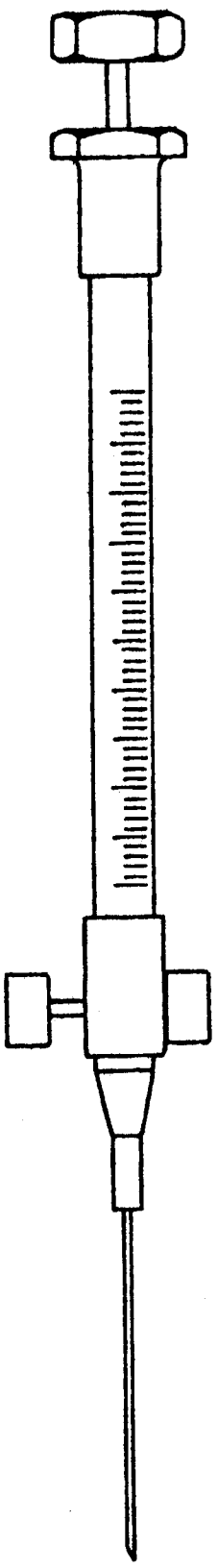


*Figure 5*

**Seringue à gaz**

## III. IDENTIFICATION ET DOSAGE DES HYDROXYDES DE SODIUM ET DE POTASSIUM LIBRES

1. OBJET ET CHAMP D'APPLICATION

La méthode décrit le procédé permettant d'identifier les produits cosmétiques contenant des quantités importantes d'hydroxydes de sodium et/ou de potassium libres et de doser ces hydroxydes dans les préparations de défrisant pour cheveux et de solvant de cuticule des ongles.

2. DÉFINITION

L'hydroxyde de sodium et de potassium libre se définit comme étant le volume d'acide de référence nécessaire pour neutraliser le produit dans des conditions déterminées, la quantité obtenue étant exprimée sous forme d'hydroxyde de sodium libre.

3. PRINCIPE

L'échantillon est dissous ou dispersé dans l'eau et titré avec l'acide de référence. On enregistre la variation de la valeur du pH en même temps qu'on ajoute l'acide: pour une solution simple d'hydroxydes de sodium ou de potassium, la fin du titrage correspond à une variation nette de la valeur du pH enregistré.

La courbe de titrage normale peut être modifiée par la présence:

a) d'ammoniaque et d'autres bases organiques faibles, qui présentent elles-mêmes une courbe de titrage plutôt plane. Dans ce cas l'ammoniaque est éliminée par évaporation sous pression réduite mais à température ambiante;
b) de sels d'acides faibles, ce qui peut donner une courbe de titrage présentant plusieurs points d'inflexion. Dans ce cas, seule la première partie de la courbe jusqu'au premier de ces points d'inflexion correspond à la neutralisation de l'ion hydroxyle provenant de l'hydroxyde de sodium ou de potassium libre.

On préconise un autre procédé de titrage dans l'alcool lorsqu'il est indiqué qu'il existe une interférence excessive des sels d'acides inorganiques faibles.

Bien qu'il soit théoriquement possible de trouver d'autres bases fortes solubles, telles que l'hydroxyde de lithium ou l'hydroxyde d'ammonium quaternaire, qui donnent un pH élevé, leur présence dans ce type de produit cosmétique est hautement improbable.

4. IDENTIFICATION

4.1. **Réactifs**

4.1.1. Solution tampon alcaline de référence de pH 9,18 à 25 °C: solution 0,05 M de tétraborate de sodium.

4.2. **Appareillage**

4.2.1. Matériel courant de laboratoire
4.2.2. pH mètre
4.2.3. Électrode de verre
4.2.4. Électrode de référence au calomel

4.3. **Mode opératoire**

Étalonner l'appareil de mesure à l'aide de la solution tampon de référence (4.1.1).

Préparer une solution ou dispersion à 10 % dans l'eau du produit à analyser et filtrer. Mesurer le pH. S'il est égal ou supérieur à 12 il est nécessaire d'effectuer un dosage.

5. DOSAGE

5.1. **Titrage en milieu aqueux**

5.1.1. *Réactifs*
5.1.1.1. Solution 0,1 N d'acide chlorhydrique titrée
5.1.2. *Appareillage*
5.1.2.1. Matériel courant de laboratoire
5.1.2.2. pH mètre, de préférence avec enregistreur
5.1.2.3. Électrode de verre
5.1.2.4. Électrode de référence au calomel

5.1.3. *Mode opératoire*

Peser avec précision dans un bécher de 150 ml une prise d'essai comprise entre 0,5 et 1 g. En présence d'ammoniaque, ajouter quelques billes de verre, placer le bécher dans un dessicateur à vide, faire le vide à l'aide d'une trompe à eau jusqu'à ce que l'odeur d'ammoniaque ne soit plus décelable (environ 3 heures).

Dissoudre ou disperser le résidu dans 100 ml d'eau. Titrer à l'aide de la solution d'acide chlorhydrique 0,1 N (5.1.1.1 ) en enregistrant la variation du pH (5.1.2.2 ).

5.1.4. *Calculs*

Déterminer les points d'inflexion de la courbe de titrage. Lorsque le premier point d'inflexion se produit à un pH inférieur à 7, l'échantillon ne contient pas d'hydroxyde de sodium ou de potassium.

Lorsqu'il se forme deux ou plusieurs points d'inflexion sur la courbe, seul le premier est à prendre en considération.

Noter le volume de la solution de titrage à ce premier point d'inflexion,

soit V le volume de la solution de titrage en ml,

M la masse de la prise d'essai en g.

La concentration en hydroxydes de sodium et/ou de potassium dans l'échantillon est exprimée en pourcentage (m/m) d'hydroxyde de sodium par la formule:

$$\% \text{ d'hydroxyde de sodium} = 0{,}4 \frac{V}{M}$$

Il peut arriver qu'en dépit d'indications de la présence d'une quantité assez importante d'hydroxydes de sodium et/ou de potassium, la courbe de titrage ne présente pas de point d'inflexion distinct. Dans ce cas, il convient de procéder à un nouveau dosage dans l'isopropanol.

5.2. **Titrage dans l'isopropanol**

5.2.1. *Réactifs*

5.2.1.1. Isopropanol

5.2.1.2. Solution aqueuse titrée 1,0 N d'acide chlorhydrique

5.2.1.3. La solution 0,1 N d'acide chlorhydrique dans l'isopropanol est préparée immédiatement avant l'emploi par dilution avec de l'isopropanol de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1,0 N

5.2.2. *Appareillage*

5.2.2.1. Matériel courant de laboratoire

5.2.2.2. pH mètre, de préférence avec enregistreur

5.2.2.3. Électrode de verre

5.2.2.4. Électrode de référence au calomel

5.2.3. *Mode opératoire*

Peser avec précision dans un bécher de 150 ml une prise d'essai comprise entre 0,5 et 1 g.

En présence d'ammoniaque, ajouter quelques billes de verre, placer le bécher dans un dessicateur à vide, faire le vide à l'aide d'une trompe à eau jusqu'à ce que l'odeur d'ammoniaque ne soit plus décelable (environ 3 h).

Dissoudre ou disperser le résidu dans 100 ml d'isopropanol.

Titrer avec la solution 0,1 N d'acide chlorhydrique dans l'isopropanol (5.2.1.3 ) en enregistrant la variation du pH apparent (5.2.2.2 ).

5.2.4. *Calculs*

Même méthode qu'au point 5.1.4. Le premier point d'inflexion est visible à un pH apparent d'environ 9.

5.3 **Répétabilité (1)**

Pour des teneurs de l'ordre de 5 % (m/m), la différence entre les résultats de deux dosages parallèles effectuées sur le même échantillon ne doit pas dépasser 0,25 %.

(1) Selon la norme ISO/DIS 5725.

## IV. DOSAGE ET IDENTIFICATION DE L'ACIDE OXALIQUE ET DE SES SELS ALCALINS DANS LES PRODUITS CAPILLAIRES

### 1. OBJET ET CHAMP D'APPLICATION

La méthode indiquée ci-dessous est adaptée au dosage et à l'identification de l'acide oxalique et de ses sels alcalins dans les produits capillaires.

Elle peut être utilisée dans des solutions et lotions incolores aqueuses ou hydro-alcooliques qui contiennent environ 5 % d'acide oxalique ou une proportion équivalente d'oxalate alcalin.

### 2. DÉFINITION

La teneur de l'échantillon en acide oxalique et/ou en sels alcalins de cet acide, déterminée selon cette méthode, est exprimée en pourcentage de masse d'acide oxalique.

### 3. PRINCIPE

Après avoir éliminé les agents tensio-actifs anioniques éventuels à l'aide de chlorhydrate de p-toluidine, on précipite l'acide oxalique et/ou les oxalates sous forme d'oxalate de calcium, puis on filtre la solution. Le précipité est ensuite dissous dans de l'acide sulfurique et titré à l'aide de permanganate de potassium.

### 4. RÉACTIFS

Tous les réactifs doivent être de qualité analytique.

4.1. Solution d'acétate d'ammonium à 5 % (m/m)
4.2. Solution de chlorure de calcium à 10 % (m/m)
4.3. Éthanol à 95 % (V/V)
4.4. Tétrachlorure de carbone
4.5. Diéthyl éther
4.6. Solution de chlorhydrate de p-toluidine à 6,8 % (m/m)
4.7. Solution de permanganate de potassium 0,1 N
4.8. Acide sulfurique à 20 % (m/m)
4.9. Acide chlorhydrique à 10 % (m/m)
4.10. Acétate de sodium 3 $H_2O$
4.11. Acide acétique glacial
4.12. Acide sulfurique (1:1)
4.13. Solution saturée d'hydroxyde de baryum

### 5. APPAREILLAGE

5.1. Ampoules à décanter, 500 ml
5.2. Béchers en verre, 50 et 600 ml
5.3. Creusets filtrants en verre G-4
5.4. Éprouvettes graduées, 25 et 100 ml
5.5. Pipettes, 10 ml
5.6. Fioles pour filtration sous vide, 500 ml
5.7. Trompe à eau
5.8. Thermomètre gradué de 0 à 100 °C
5.9. Agitateur magnétique chauffant
5.10. Barreaux aimantés revêtus de téflon
5.11. Burette, 25 ml
5.12. Fioles coniques, 250 ml

### 6. MODE OPÉRATOIRE

6.1. Peser 6 à 7 g de l'échantillon dans un bécher en verre de 50 ml, porter le pH à 3 à l'aide d'acide chlorhydrique dilué (4.9), puis transvaser la solution à l'aide de 100 ml d'eau distillée dans une ampoule à décanter. Ajouter ensuite 25 ml d'éthanol (4.3), 25 ml de solution de chlorhydrate de p-toluidine (4.6) et 25 à 30 ml de tétrachlorure de carbone (4.4) et agiter vigoureusement le mélange.

6.2. Après séparation des phases, rejeter la couche inférieure (phase organique), répéter l'extraction à l'aide des réactifs utilisés en 6.1 et rejeter de nouveau la phase organique.

6.3. Transvaser la solution aqueuse dans un bécher en verre de 600 ml et éliminer le tétrachlorure de carbone résiduel en portant la solution à ébullition.

6.4. Ajouter 50 ml de solution d'acétate d'ammonium (4.1), porter la solution à ébullition (5.9), ajouter 10 ml de solution chaude de chlorure de calcium (4.2) à la solution bouillante tout en agitant, pour former le précipité.

6.5. Vérifier que la précipitation est complète en ajoutant quelques gouttes de solution de chlorure de calcium (4.2), laisser refroidir à la température ambiante, ajouter en agitant (5.10) 200 ml d'éthanol (4.3) et laisser reposer pendant 30 minutes.

6.6. Filtrer le liquide dans un creuset filtrant en verre (5.3), transvaser le précipité dans le creuset filtrant avec une petite quantité d'eau chaude (50 à 60 °C) et laver le précipité à l'eau froide.

6.7. Laver le précipité à cinq reprises avec un peu d'éthanol (4.3) et de diéthyléther (4.5), puis dissoudre le précipité dans 50 ml d'acide sulfurique chaud (4.8) en aspirant celui-ci à travers le creuset filtrant.

6.8. Transvaser quantitativement la solution dans une fiole conique (5.12) et titrer à l'aide d'une solution de permanganate de potassium (4.7) jusqu'à l'obtention d'une faible coloration rose.

7. CALCUL

La teneur de l'échantillon exprimée en acide oxalique, en pourcentage de masse, est calculée à l'aide de la formule:

$$\% \text{ d'acide oxalique} = \frac{A \times 4{,}50179 \times 100}{E \times 1000}$$

dans laquelle:

A = la consommation de permanganate de potassium 0,1 N mesurée en 6.8,
E = la quantité d'échantillon utilisée en 6.1, en grammes,
4,50179 = le coefficient de conversion pour l'acide oxalique.

8. RÉPÉTABILITÉ (1)

Pour une teneur en acide oxalique de l'ordre de 5 % (m/m), la différence entre les résultats de deux dosages parallèles effectuées sur le même échantillon ne doit pas dépasser 0,15 %.

9. IDENTIFICATION

9.1. **Principe**

L'acide oxalique et/ou les oxalates sont précipités sous forme d'oxalate de calcium et dissous dans l'acide sulfurique. On ajoute ensuite un peu de solution de permanganate de potassium; celui-ci se décolore et il se forme de l'anhydride carbonique. En faisant passer cet anhydride carbonique dans une solution de baryte, on provoque la formation d'un précipité blanc (louche) de carbonate de baryum.

9.2. **Mode opératoire**

9.2.1. Soumettre une partie de l'échantillon à examiner au traitement indiqué aux points 6.1 à 6.3 ci-dessus, afin d'éliminer les détergents qu'elle pourrait contenir.

9.2.2. À 10 ml environ de la solution obtenue en 9.2.1, ajouter une pointe de spatule d'acétate de sodium (4.10) et acidifier la solution avec quelques gouttes d'acide acétique glacial (4.11).

9.2.3. Ajouter de la solution de chlorure de calcium à 10 % (4.2) et filtrer la solution obtenue. Dissoudre le précipité d'oxalate de calcium dans 2 ml d'acide sulfurique (1 : 1) (4.12).

9.2.4. Transvaser la solution dans un tube à essai et ajouter goutte à goutte 0,5 ml environ de solution de permanganate de potassium 0,1 N (4.7). En présence d'oxalate, la solution se décolore, lentement tout d'abord, rapidement ensuite.

9.2.5. Aussitôt après l'addition du permanganate de potassium, placer sur le tube à essai un petit tube en verre de dimension appropriée et muni d'un bouchon; chauffer légèrement le contenu et recueillir l'anhydride carbonique formé dans une solution saturée d'hydroxyde de baryum (4.13). La formation, au bout de 3 à 5 minutes, d'un nuage laiteux de carbonate de baryum, indique la présence d'acide oxalique.

(1) Selon la norme ISO/DIS 5725.

## V. DOSAGE DU CHLOROFORME DANS LES PÂTES DENTIFRICES

1. OBJET ET CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode décrit le dosage par chromatographie en phase gazeuse du chloroforme dans les pâtes dentifrices. La méthode est prévue pour doser jusqu'à 5 % de chloroforme.

2. DÉFINITION

Le chloroforme dosé selon cette méthode est exprimé en pourcentage de masse du produit.

3. PRINCIPE

On met la pâte dentifrice en suspension dans un mélange de diméthylformamide et de méthanol, en ajoutant une certaine quantité d'acétonitrile comme étalon interne. Après centrifugation, on examine une partie de la phase liquide par chromatographie en phase gazeuse et on calcule la teneur en chloroforme.

4. RÉACTIFS

Tous les réactifs doivent être de qualité analytique.

4.1. Porapak Q, ou chromosorb 101 ou équivalent (80 — 100 mesh)
4.2. Acétonitrile
4.3. Chloroforme
4.4. Diméthylformamide
4.5. Méthanol
4.6. Solution d'étalon interne:

pipeter 5 ml de diméthylformamide (4.4) dans une fiole jaugée de 50 ml et ajouter environ 300 mg (M) exactement pesés d'acétonitrile. Compléter au trait avec le diméthylformamide et mélanger.

4.7. Solution pour déterminer le facteur de réponse relatif:

pipeter 5 ml de solution d'étalon interne (4.6) dans une fiole jaugée de 10 ml et ajouter environ 300 mg ($M_1$) de chloroforme (4.3) exactement pesés. Compléter au trait avec le diméthylformamide et mélanger.

5. APPAREILLAGE

5.1. Balance analytique
5.2. Chromatographe en phase gazeuse muni d'un détecteur à ionisation de flamme
5.3. Seringue à injection de 5 ou 10 microlitres, graduée au 1/10
5.4. Pipettes jaugées de 1,4 et 5 ml
5.5. Ballons jaugés de 10 et 50 ml
5.6. Tube à essais d'environ 20 ml avec bouchon à vis. L'intérieur du bouchon est muni d'une plaque en matière plastique dont une face est recouverte de téflon
5.7. Centrifugeuse

6. MODE OPÉRATOIRE

6.1. **Conditions de la chromatographie en phase gazeuse**

6.1.1. *Colonne-nature:* verre, spiralée
Longueur: 150 cm
Diamètre interne 4 mm
Diamètre externe 6 mm

6.1.2. *Remplissage:* Porapak Q ou chromosorb 101 ou équivalent 80—100 mesh (4.1)

6.1.3. *Détecteur:* ionisation de flamme
Régler sa sensibilité de manière à ce que, après injection de 3 microlitres de la solution 4.7, la hauteur du pic de l'acétonitrile couvre environ les trois quarts de la totalité de l'échelle.

6.1.4. *Gaz:* vecteur: azote, débit 65 ml/mn
auxiliaire: hydrogène.
Régler le débit des gaz au niveau du détecteur à ionisation de flamme de manière à ce que le débit de l'air ou de l'oxygène soit cinq à dix fois celui de l'hydrogène.

6.1.5. *Températures*

| | |
|---|---|
| Injecteur | 210 ° C |
| Détecteur | 210 ° C |
| Colonne | 175 ° C |

6.1.6. *Enregistreur*
Déroulement: 100 cm/h environ

6.2. **Préparation de l'échantillon**

Effectuer la prise d'essai à partir d'un tube non encore ouvert. Éliminer un tiers du contenu, revisser le tube, mélanger soigneusement dans le tube et prélever alors l'échantillon pour analyse.

6.3. **Dosage**

6.3.1. Peser, avec une précision de 10 mg, 6 ou 7 g (Mo) de la pâte dentifrice traitée suivant 6.2 dans un tube avec bouchon à vis (5.6) et ajouter quelques perles de verre.

6.3.2. Pipeter 5,0 ml de la solution d'étalon interne (4.6), 4 ml de diméthylformamide (4.4) et 1 ml de méthanol (4.5) dans le tube, fermer avec le bouchon à vis et homogénéiser.

6.3.3. Agiter pendant une demi-heure à l'aide d'un agitateur mécanique et centrifuger pendant 15 minutes, le tube fermé, à une vitesse telle qu'on obtienne une séparation nette des phases.

*Remarque*

Il arrive parfois que la phase liquide soit encore trouble après centrifugation. On peut y remédier en ajoutant 1 à 2 g de chlorure de sodium dans la phase liquide, puis en centrifugeant de nouveau.

6.3.4. Injecter 3 microlitres de cette solution (6.3.3) dans les conditions décrites en 6.1. Répéter cette opération.

Dans les conditions ci-dessus, on peut donner les temps de rétention suivants comme valeur d'orientation:

| | |
|---|---|
| méthanol | environ 1 minute, |
| acétonitrile | environ 2,5 minutes, |
| chloroforme | environ 6 minutes, |
| diméthylformamide | > 15 minutes. |

6.3.5. *Détermination du facteur de réponse relatif*

Injecter 3 microlitres de la solution 4.7 pour déterminer le facteur de réponse relatif. Répéter cette opération. Déterminer quotidiennement le facteur de réponse relatif.

7. CALCUL

7.1. **Calcul de la réponse relative**

7.1.1. Mesurer la hauteur et la largeur à mi-hauteur des pics d'acétonitrile et de chloroforme et calculer la surface des deux pics avec la formule: hauteur x largeur à mi-hauteur.

7.1.2. Déterminer la surface des pics d'acétonitrile et de chloroforme dans les chromatogrammes obtenus en 6.3.5 et calculer la réponse relative $f_s$ à l'aide de la formule:

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

dans laquelle

$f_s$ = le facteur de réponse relatif pour le chloroforme,

As = la surface du pic du chloroforme (6.3.5),

Ai = la surface du pic d'acétonitrile (6.3.5.),

Ms = la quantité de chloroforme en mg pour 10 ml de la solution utilisée en 6.3.5 (= $M_1$),

Mi = la quantité d'acétonitrile en mg pour 10 ml de la solution utilisée en 6.3.5 (= 1/10 M).

Calculer la moyenne des valeurs trouvées.

7.2. **Calcul de la teneur en chloroforme**

7.2.1. Calculer de la manière décrite en 7.1.1 la surface des pics de chloroforme et d'acétonitrile des chromatogrammes obtenus en 6.3.4.

7.2.2. Calculer la teneur en chloroforme de la pâte dentifrice à l'aide de la formule:

$$\% X = \frac{As \cdot Mi}{f_s \cdot M_{sx} \cdot Ai} \cdot 100\,\% = \frac{As \cdot M}{f_s \cdot Ai \cdot M_o \cdot 100}$$

dans laquelle:

% X = la teneur en chloroforme en pourcentage de masse de la pâte dentifrice,

As = la surface du pic de chloroforme (6.3.4),

Ai = la surface du pic d'acétonitrile (6.3.4),

$M_{sx}$ = le poids en mg de l'échantillon examiné en 6.3.1 (= 1 000.Mo),

Mi = la quantité d'acétonitrile en mg pour 10 ml de la solution obtenue en 6.3.2 (1/10 M).

Calculer la moyenne des teneurs obtenues et exprimer le résultat avec une décimale.

8. RÉPÉTABILITÉ (1)

Pour une teneur en chloroforme de 3 %(m/m), la différence entre les résultats de deux dosages parallèles effectués sur le même échantillon ne doit pas dépasser 0,3 %.

## VI. DOSAGE DU ZINC

1. OBJET ET CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode décrit le dosage du zinc présent dans les produits cosmétiques sous forme de chlorure, sulfate, phénolsulfate ou de combinaisons de plusieurs des sels en question.

2. DÉFINITION

La teneur en zinc de l'échantillon, déterminéee par gravimétrie du 2-méthyl -8-oxyquinoléate de zinc, est exprimée en pourcentage de masse de zinc.

3. PRINCIPE

Le zinc en solution est précipité en milieu acide sous forme de 2-méthyl -8-oxyquinoléate. Après filtration et séchage, le précipité est pesé.

4. RÉACTIFS

Tous les réactifs doivent être de qualité analytique.

4.1. Ammoniaque concentrée à 25 % (m/m); $d_4^{20} = 0{,}91$,

4.2. Acide acétique glacial

4.3. Acétate d'ammonium

4.4. 2-méthyl -8-oxyquinoléine

4.5. Solution d'ammoniaque à 6 % (m/v). Verser 240 g d'ammoniaque concentrée (4.1) dans une fiole jaugée de 1000 ml, compléter au trait avec de l'eau distillée et mélanger.

4.6. Solution d'acétate d'ammonium 0,2 M. Dissoudre dans une fiole jaugée de 1 000 ml 15,4 g d'acétate d'ammonium (4.3) dans de l'eau distillée. Compléter au trait avec de l'eau distillée et mélanger.

4.7. Solution de 2-méthyl -8-oxy quinoléine. Dans une fiole jaugée de 100 ml, dissoudre 5 g de 2-méthyl -8-oxyquinoléine dans 12 ml d'acide acétique glacial. Compléter au trait par de l'eau distillée et mélanger.

5. APPAREILLAGE

5.1. Fioles jaugées, 100 et 1 000 ml

5.2. Béchers en verre, 400 ml

5.3. Éprouvettes graduées, 50 et 150 ml

5.4. Pipettes graduées, 10 ml

(1) Selon la norme ISO/DIS 5725.

5.5. Creusets filtrants en verre G-4
5.6. Fioles pour filtration sous vide, 500 ml
5.7. Trompe à eau
5.8. Thermomètre gradué de 0 à 100 °C au moins
5.9. Dessicateur, contenant un desséchant approprié avec indicateur hygrométrique, par exemple gel de silice ou équivalent
5.10. Étuve, réglée sur une température de 150 ± 2 °C
5.11. pH-mètre
5.12. Plaque chauffante

6. MODE OPÉRATOIRE

6.1. Peser 5 à 10 g(M) de l'échantillon à examiner, qui doivent contenir 50 à 100 mg environ de zinc, les placer dans un bécher de 400 ml, ajouter 50 ml d'eau distillée et mélanger.

6.2. Ajouter 2 ml de solution de 2-méthyl -8-oxyquinoléine (4.7) par dizaine de milligramme de zinc contenu dans la solution (6.1) et mélanger.

6.3. Diluer avec 150 ml d'eau distillée, porter (5.12) la température de la solution à 60 °C et ajouter en agitant 45 ml de la solution d'acétate d'ammonium 0,2 M (4.6).

6.4. Tout en agitant, porter le pH de la solution à 5,7-5,9 à l'aide de la solution d'ammoniaque (4.5); contrôler le pH de la solution au moyen d'un pH-mètre.

6.5. Laisser reposer 30 minutes, aspirer à l'aide d'une trompe à eau la solution à travers un creuset filtrant G-4, préalablement séché (150 °C) et taré après refroidissement ($M_o$). Laver le précipité recueilli dans le creuset avec 150 ml au total d'eau distillée chauffée à 95 °C.

6.6. Placer le creuset dans une étuve réglée à 150 °C et sécher pendant une heure.

6.7. Sortir le creuset de l'étuve, le placer dans un dessicateur (5.9) et déterminer sa masse ($M_1$) après l'avoir ramené à la température ambiante.

7. CALCUL

Calculer la teneur en zinc de l'échantillon en pourcentage de masse (% m/m) à l'aide de la formule:

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

dans laquelle

M = la masse en grammes de la fraction d'échantillon examinée en 6.1,
$m_o$ = la masse en grammes du creuset filtrant vide et sec (6.5),
$M_1$ = la masse en grammes du creuset filtrant après précipitation (6.7).

8. RÉPÉTABILITÉ (1)

Pour une teneur en zinc de l'ordre de 1 % (m/m), la différence entre les résultats de 2 dosages parallèles effectués sur le même échantillon ne doit pas dépasser 0,1 %.

## VII. DOSAGE ET IDENTIFICATION DE L'ACIDE PHÉNOLSULFONIQUE

1. OBJET ET CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode décrit l'identification et le dosage de l'acide phénolsulfonique dans les produits cosmétiques tels que les aérosols et les lotions faciales.

2. DÉFINITION

La teneur de l'échantillon en acide phénolsulfonique déterminée selon cette méthode est exprimée en pourcentage de masse de phénolsulfonate de zinc anhydre.

(1) Selon la norme ISO/DIS 5725.

3. PRINCIPE

L'échantillon destiné à l'examen est concentré sous pression réduite, dissous dans l'eau, et purifié par extraction au chloroforme.

Le dosage de l'acide phénolsulfonique est effectué par bromo-iodo-métrie sur une aliquote de la solution aqueuse filtrée.

4. RÉACTIFS

Tous les réactifs doivent être de qualité analytique.

4.1. Acide chlorhydrique concentré à 36 % ($d\frac{20}{4} = 1{,}18$)
4.2. Chloroforme
4.3. Butanol-1
4.4. Acide acétique glacial
4.5. Iodure de potassium
4.6. Bromure de potassium
4.7. Carbonate de sodium
4.8. Acide sulfanilique
4.9. Nitrite de sodium
4.10. Solution de bromate de potassium 0,1N
4.11. Solution de thiosulfate de sodium 0,1N
4.12. Solution aqueuse d'amidon à 1 % (m/v)
4.13. Solution aqueuse de carbonate de sodium à 2 % (m/v)
4.14. Solution aqueuse de nitrite de sodium à 4,5 % (m/v)
4.15. Solution de dithizone à 0,05 % (m/v) dans le chloroforme
4.16. Solvant de développement Butanol-1/acide acétique glacial/eau (=4+1+5, v), après mélange dans une ampoule à décanter, on élimine la phase inférieure
4.17. Réactif de Pauly

Dissoudre en chauffant 4,5 g d'acide sulfanilique (4.8) dans 45 ml d'acide chlorhydrique concentré (4.1) et diluer avec de l'eau jusqu'à 500 ml. Refroidir 10 ml de la solution dans une cuvette d'eau glacée et ajouter en agitant 10 ml d'une solution froide de nitrite de sodium (4.14). Laisser reposer le mélange pendant 15 minutes à 0 °C (à cette température, la solution est stable pendant 1 à 3 jours) et ajouter, juste avant la pulvérisation (7.5), 20 ml de solution de carbonate de sodium (4.13).

4.18. Plaques de cellulose toutes préparées pour la chromatographie en couche mince, format 20 × 20 cm, épaisseur de la couche absorbante 0,25 mm

5. APPAREILLAGE

5.1. Ballons rodés à fond rond, 100 ml
5.2. Ampoule à décanter, 100 ml
5.3. Fioles coniques rodées, 250 ml
5.4. Burette, 25 ml
5.5. Pipettes jaugées de 1 ml, 2 ml et 10 ml
5.6. Pipette graduée, 5 ml
5.7. Seringue à injection de 10 microlitres, graduée au 1/10e de microlitre
5.8. Thermomètre gradué de 0 à 100 °C
5.9. Bain-marie, pourvu d'un élément chauffant
5.10. Étuve, bien ventilée et réglée à 80 °C
5.11. Accessoires usuels pour la chromatographie sur couche mince

6. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Pour l'identification et le dosage de l'acide phénolsulfonique dans les aérosols tels qu'ils sont décrits ci-après, on utilise le résidu obtenu en débarrassant le contenu de l'aérosol des solvants et propulseurs qui sont volatils sous une pression normale.

7. IDENTIFICATION

7.1. En six points de la ligne de départ située à 1 cm du bas de la plaque de cellulose (4.18), déposer successivement à l'aide d'une seringue à injection (5.7) 5 microlitres du résidu (6) ou de l'échantillon.

7.2. Poser la plaque dans une cuve contenant déjà le solvant de développement (4.16) et attendre que le front du solvant ait atteint une ligne située à 15 cm de la ligne de départ.

7.3. Après l'avoir sortie de la cuve, sécher la plaque à 80 °C jusqu'à évaporation totale de l'acide acétique. Puis pulvériser la solution de carbonate de sodium (4.13) sur la plaque et laisser sécher à l'air.

7.4. Couvrir une moitié de la plaque avec une plaque de verre et pulvériser la solution de dithizone à 0,05 % (4.15) sur la moitié non couverte. En présence d'ions zinc, des taches rouge violet apparaissent sur le chromatogramme.

7.5. Couvrir ensuite avec une plaque de verre la moitié de la plaque qui a reçu la pulvérisation de dithizone et pulvériser le réactif de Pauly (4.17) sur l'autre moitié. en présence d'acide phénolsulfonique, une tache brun jaunâtre (acide p-phénolsulfonique) d'une valeur Rf voisine de 0,26 et une tache jaune (acide m-phénolsulfonique) d'une valeur Rf voisine de 0,45 apparaissent sur le chromatogramme.

8. DOSAGE

8.1. Peser 10 g d'échantillon ou de résidu (6) dans un ballon à fond rond de 100 ml et, au moyen d'un évaporateur rotatif sous vide, les concentrer presque à sec dans un bain-marie à 40 °C.

8.2. Pipeter 10 ml d'eau ($V_1$) dans le ballon et dissoudre le résidu d'évaporation (8.1) à chaud.

8.3. Transvaser quantitativement la solution dans une ampoule à décanter (5.2) et l'extraire à deux reprises avec 20 ml de chloroforme (4.2). Après chaque extraction, écarter la phase chloroformique.

8.4. Filtrer la solution aqueuse à travers un filtre plissé. En fonction de la teneur prévue en acide phénolsulfonique, pipeter 1 ou 2 ml ($V_2$) du filtrat dans une fiole conique de 250 ml (5.3) et diluer par l'eau jusqu'à obtention de 75 ml de solution.

8.5. Ajouter 2,5 ml d'acide chlorhydrique à 36 % (4.1) et 2,5 g de bromure de potassium (4.6), mélanger et chauffer la solution à 50 °C au bain-marie.

8.6. À l'aide d'une burette, ajouter la quantité de solution de bromate de potassium 0,1N (4.10) nécessaire pour faire virer au jaune la coloration de la solution, dont la température est maintenue à 50 °C.

8.7. Ajouter 3 ml de solution de bromate de potassium (4.10), boucher et placer 10 minutes au bain-marie à 50 °C

Si après ces 10 minutes, la coloration a disparu, ajouter encore 2 ml de solution de bromate de potassium (4.10) et remettre la fiole bouchée pendant 10 minutes supplémentaires au bain-marie à 50 °C. Noter la quantité totale de solution de bromate de potassium ajoutée (a).

8.8. Refroidir la solution à la température ambiante, ajouter 2 g d'iodure de potassium (4.5) et mélanger.

8.9 Au moyen d'une solution de thiosulfate de sodium 0,1N (4.11), titrer l'iode libéré. En fin de titrage, ajouter quelques gouttes de solution d'amidon (4.12) comme indicateur. Noter la quantité de thiosulfate de sodium utilisée (b).

9. CALCUL

Calculer la teneur en phénolsulfonate de zinc de l'échantillon ou du résidu (6) en pourcentage de masse (% m/m) à l'aide de la formule:

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

dans laquelle:

a = la quantité totale en ml de solution de bromate de potassium 0,1N ajoutée (8.7),

b = la quantité en ml de solution de thiosulfate de sodium 0,1N utilisée lors du titrage (8.9),

m = la quantité de produit ou de résidu examinée (8.1) (en milligrammes),

$V_1$ = le volume en ml de la solution obtenue en 8.2,

$V_2$ = le volume en ml du résidu d'évaporation dissous utilisé pour l'examen (8.4).

*Remarque*
Dans le cas des aérosols, le résultat des mesures en % (m/m) du résidu (6) doit être converti en pourcentage du produit d'origine.

10. RÉPÉTABILITÉ (1)

Pour une teneur d'environ 5 % de phénolsulfonate de zinc, la différence entre les résultats de 2 dosages parallèles effectués sur le même échantillon ne doit pas dépasser 0,5 %.

11. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Aux termes des dispositions de la directive concernant les produits cosmétiques, les lotions faciales et les déodorants peuvent contenir au maximum 6 % (m/m) de phénolsulfonate de zinc. En raison de cette formulation, il est nécessaire de déterminer non seulement la teneur en acide phénolsulfonique, mais aussi la teneur en zinc. Si l'on multiplie par le coefficient 0,1588 la teneur en phénolsulfonate de zinc calculée au point 9, on obtient la teneur minimale en zinc du produit, en % (m/m), telle qu'elle résulte de la teneur mesurée en acide phénolsulfonique. La teneur effective en zinc mesurée par des procédés gravimétriques (se rapporter aux dispositions spécifiques) est toutefois susceptible d'être plus élevée, les produits cosmétiques pouvant également contenir du chlorure et du sulfate de zinc.

(1) Selon la norme ISO/DIS 5725.