ERSTE RICHTLINIE DER KOMMISSION

vom 22. Dezember 1980

zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Analysemethoden zur Kontrolle der Zusammensetzung der kosmetischen Mittel

(80/1335/EWG)

DIE KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN —

gestützt auf den Vertrag zur Gründung der Europäischen Wirtschaftsgemeinschaft,

gestützt auf die Richtlinie 76/768/EWG des Rates vom 27. Juli 1976 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über kosmetische Mittel (1), geändert durch die Richtlinie 79/661/EWG (2), insbesondere auf Artikel 8 Absatz 1,

in Erwägung nachstehender Gründe:

Die Richtlinie 76/768/EWG sieht amtliche Kontrollen der kosmetischen Mittel vor, um nachzuprüfen, ob die aufgrund der Gemeinschaftsbestimmungen über die Zusammensetzung der kosmetischen Mittel vorgeschriebenen Bedingungen erfüllt sind.

Hierzu müssen so rasch wie möglich alle erforderlichen Analysemethoden festgelegt werden. Die Festsetzung der Methoden für die Probenahme, die Vorbereitung der Proben im Laboratorium, den Nachweis und die quantitative Bestimmung des freien Natrium- und Kaliumhydroxids, den Nachweis und die quantitative Bestimmung von Oxalsäure und ihrer alkalischen Salze in Haarpflegemitteln, die Bestimmung des Chloroformgehalts in Zahnpasten, die Bestimmung des Zinkgehalts, den Nachweis und die quantitative Bestimmung von Phenolsulfonsäure bedeutet einen ersten Schritt in dieser Richtung.

Die in dieser Richtlinie vorgesehenen Maßnahmen entsprechen der Stellungnahme des Ausschusses für die Anpassung an den technischen Fortschritt im Sinne der Richtlinie 76/768/EWG —

HAT FOLGENDE RICHTLINIE ERLASSEN:

Artikel 1

Die Mitgliedstaaten treffen alle zweckdienlichen Maßnahmen, um sicherzustellen, daß für

- die Probenahme,
- die Vorbereitung der Proben im Laboratorium,
- den Nachweis und die quantitative Bestimmung des freien Natrium- und Kaliumhydroxids,
- den Nachweis und die quantitative Bestimmung von Oxalsäure und ihrer alkalischen Salze in Haarpflegemitteln,
- die Bestimmung des Chloroformgehalts in Zahnpasten,
- die Bestimmung des Zinkgehalts,
- den Nachweis und die quantitative Bestimmung der Phenolsulfonsäure

die amtlichen Kontrollen von kosmetischen Mitteln nach den im Anhang beschriebenen Methoden durchgeführt werden.

Artikel 2

Die Mitgliedstaaten erlassen die erforderlichen Rechts- und Verwaltungsvorschriften, um dieser Richtlinie spätestens am 31. Dezember 1982 nachzukommen. Sie setzen die Kommission unverzüglich davon in Kenntnis.

Artikel 3

Diese Richtlinie ist an die Mitgliedstaaten gerichtet.

Brüssel, den 22. Dezember 1980

Für die Kommission

Richard BURKE

Mitglied der Kommission

(1) ABl. Nr. L 262 vom 27. 9. 1976, S. 169.
(2) ABl. Nr. L 192 vom 31. 7. 1979, S. 35.

ANHANG

I. PROBENAHME VON KOSMETISCHEN MITTELN

1. ZWECK UND ANWENDUNGSBEREICH

Diese Vorschrift beschreibt die Probenahme von kosmetischen Mitteln, die in den verschiedenen Laboratorien untersucht werden.

2. DEFINITIONEN

Einzelprobe:
Einheit, die aus einer zum Verkauf bestimmten Partie entnommen ist;

Gesamtprobe:
Summe aller Einzelproben mit demselben Herstellungskennzeichen;

Laborprobe:
Teilmenge der Gesamtprobe, die für die einzelnen Laboratorien bestimmt ist;

Versuchsmenge:
der für eine Analyse erforderliche Teil der Laborprobe;

Behältnis:
Gegenstand, der ein Erzeugnis enthält, und der mit dem Erzeugnis ständig in Berührung kommt.

3. PROBENAHME

3.1. Kosmetische Mittel werden in ihrer Originalpackung entnommen und unverändert dem Laboratorium zugeleitet.

3.2. Bei kosmetischen Mittel die in Großpackungen oder im Einzelverkauf nicht in der Originalpackung des Herstellers auf den Markt gebracht werden, werden für die Probenahme am Ort, ihrer Verwendung bzw. des Verkaufs besondere Vorschriften erlassen.

3.3. Aus der Analysenvorschrift und der Zahl der durch jedes Laboratorium vorzunehmenden Analysen ergibt sich die Anzahl an Einzelproben, die für eine Laborprobe erforderlich sind.

4. IDENTIFIZIERUNG DER PROBEN

4.1. Die Proben sind am Ort der Probenahme gemäß den geltenden Vorschriften des betreffenden Mitgliedstaats, in dem die Probenahme erfolgt, zu versiegeln und zu identifizieren.

4.2. Auf jeder Einzelprobe sind folgende Angaben anzubringen:
— Name des kosmetischen Mittels,
— Datum, Stunde und Ort der Probenahme,
— Name der mit der Probenahme beauftragten Person,
— Name der die Untersuchung durchführenden Behörde.

4.3. Über die Probenahme wird gemäß den in dem betreffenden Mitgliedstaat geltenden Vorschriften ein Bericht erstellt.

5. LAGERUNG DER PROBEN

5.1. Die Einzelproben sind entsprechend den vom Hersteller auf dem Etikett angegebenen Anweisungen zu lagern.

5.2. Sofern keine besonderen Anweisungen bestehen, sind alle Laborproben bei einer Temperatur zwischen 10 °C und 25 °C und lichtgeschützt aufzubewahren.

5.3. Die Einzelproben sind erst im Augenblick des Analysebeginns zu öffnen.

II. VORBEREITUNG DER PROBEN IM LABORATORIUM

1. ALLGEMEINES

1.1. Die Analysebestimmung wird an jeder Einzelprobe durchgeführt. Sofern die Menge zu klein ist, wird eine Mindestzahl von Einzelproben sorgfältig gemischt, bevor die Laborprobe entnommen wird.

1.2. Das Behältnis wird geöffnet — sofern es die entsprechende Analysemethode vorsieht unter inerter Atmosphäre — und die für die Analyse notwendigen Versuchsmengen möglichst rasch entnommen. Danach werden die Analysen unverzüglich durchgeführt. Wenn die Probe konserviert werden muß, wird das Behältnis unter inerter Atmosphäre wieder verschlossen.

1.3. Kosmetische Mittel können in flüssigem, festem oder pastösem Zustand sein. Es kann vorkommen, daß ursprünglich homogene Erzeugnisse später in mehreren Phasen vorliegen. In solchen Fällen müssen sie erneut homogenisiert werden.

1.4. Sofern ein kosmetisches Mittel auf besondere Weise zum Verkauf angeboten wird, so daß nicht im Einklang mit diesen Vorschriften verfahren werden kann, und sofern keine zutreffenden Untersuchungsmethoden bestehen, kann nach eigenen Methoden verfahren werden, wenn diese in schriftlicher Form als Teil des Analyseberichts festgelegt werden.

2. FLÜSSIGPHASEN

2.1. In diesem Zustand befinden sich Erzeugnisse wie „Eau de toilette", Lotionen, Lösungen, Öle, milchige Zubereitungen, die in Flakons, Flaschen, Ampullen oder Tuben verpackt sind.

2.2. **Entnahme der Versuchsmenge:**

— Vor dem Öffnen das Behältnis kräftig schütteln.
— Öffnen.
— Einige Milliliter der Flüssigkeit werden zur visuellen Prüfung in ein Reagenzröhrchen gegeben, um festzustellen, welche Eigenschaften das Erzeugnis bei der Entnahme der Versuchsmenge hat.
— Behältnis wieder verschließen oder die benötigte Versuchsmenge entnehmen.
— Behältnis wieder sorgfältig verschließen.

3. PASTÖSE PHASEN

3.1. In diesem Zustand befinden sich Erzeugnisse wie Pasten, Cremes, Emulsionen und Gele, die in Tuben, Druckflaschen oder Tiegel verpackt sind.

3.2. **Entnahme der Versuchsmenge:**

Zwei Fälle sind möglich:

3.2.1. Behältnisse mit enger Öffnung (Tube, Druckflasche). Mindestens den ersten Zentimeter des zu analysierenden Produkts beseitigen. Versuchsmenge entnehmen und Behältnis sofort wieder verschließen.

3.2.2. Behältnis mit weiter Öffnung (Tiegel). Oberfläche leicht wegschaben, um die oberste Schicht zu entfernen. Die Versuchsmenge entnehmen und das Behältnis sofort wieder verschließen.

4. FESTE PHASEN

4.1. In diesem Zustand befinden sich Erzeugnisse wie Puder, Kompaktpuder oder Stifte, die in Schachteln oder Dosen verpackt sein können.

4.2. **Entnahme der Versuchsmenge:**

Zwei Fälle sind möglich:

4.2.1. Puder. Vor dem Entstöpseln oder Öffnen Puder kräftig schütteln. Öffnen und Versuchsmenge entnehmen.

4.2.2. Kompaktpuder oder Stift. Durch leichtes Schaben Oberfläche des festen Körpers entfernen und Versuchsmenge entnehmen.

5. DRUCKGASPACKUNGEN (Aerosole)

5.1. Diese Erzeugnisse sind in Artikel 2 der Richtlinie des Rates 75/324/EWG vom 20. Mai 1975 definiert (1).

5.2. **Laborprobe:**

Die Druckgaspackung wird zunächst kräftig geschüttelt. Sodann wird eine repräsentative Menge des Inhalts mittels eines Anschlußstücks (siehe Abbildung 1) in eine mit einem Aerosolventil ausgestattete kunststoffbeschichtete durchsichtige Flasche übergeleitet. Die Flasche besitzt kein Steigrohr. In Sonderfällen kann die Analysenmethode die Verwendung anderer Anschlußstücke vorsehen. Durch dieses Überleiten wird der Inhalt der Druckgaspackung gut sichtbar. Vier Fälle sind möglich:

(1) ABl. Nr. L 147 vom 9. 6. 1975, S. 40.

5.2.1. Der Inhalt ist eine homogene Lösung. Er ist als solcher für die weitere Analyse direkt verwendbar.

5.2.2. Der Inhalt besteht aus zwei Flüssigphasen. Jede einzelne Phase kann nach dem Umfüllen der untersten Phase in eine zweite Aufnahmeflasche analysiert werden. Beim Umfüllen muß die erste Aufnahmeflasche mit dem Ventil nach unten gehalten werden. Die untere Phase ist häufig wäßrig und enthält kein Treibgas mehr (Fall Butan/Wasser).

5.2.3. Der Inhalt besteht aus einem Puder in Suspension. Nach Abtrennung des Puders kann die Flüssigphase analysiert werden.

5.2.4. Aerosolschaum. In die Aufnahmeflasche wird eine Menge von ca. 5 bis 10 Gramm 2-Methoxyäthanol genau eingewogen. Dieser Stoff verhindert bei der Entgasung die Schaumbildung, so daß die Treibgase ohne Flüssigkeitsverlust abgetrennt werden können.

5.3. **Hilfsmittel**

Das Anschlußstück P1 (siehe Abbildung 1) wird aus Duraluminium oder aus Messing angefertigt. Es ist so beschaffen, daß es mittels eines Anschlußstücks aus Polyäthylen an die unterschiedlichen Ventilsysteme paßt (siehe Abbildungen 2 und 3).

Die Aufnahmeflasche (siehe Abbildung 4) besteht aus weißem Glas, das außen mit einer durchsichtigen Kunststoffschutzschicht überzogen ist. Der Flascheninhalt beträgt 50 bis 100 ml. Die Flasche ist mit dem Ventil, aber ohne Steigrohr ausgestattet.

5.4. **Verfahren**

Um eine ausreichende Menge überzuleiten, ist es erforderlich, die Luft aus der Flasche zu verdrängen. Zu diesem Zweck werden mittels des Anschlußstücks P1 ungefähr 10 ml Dichlordifluormethan oder Butan (je nach Art des zu untersuchenden Aerosols) eingefüllt. Dieses läßt man bis zum vollkommenen Verschwinden der flüssigen Phase verdampfen; die Flasche ist dabei mit dem Ventil nach oben zu halten. Das Anschlußstück wird abgetrennt und die Aufnahmeflasche gewogen („a" Gramm). Die Druckgaspakkung, von der eine Probe entnommen werden soll, wird kräftig geschüttelt. Nun wird das Anschlußstück P1 auf das Ventil der Druckgasflasche aufgesetzt (Ventil nach oben), dann die Aufnahmeflasche P_t (Hals nach unten) auf das Anschlußstück P1 angeschlossen und gedrückt. Auf diese Weise wird die Aufnahmeflasche bis zu etwa $^2/_3$ gefüllt. Wird die Überleitung aufgrund eines Druckausgleichs vorzeitig unterbrochen, so kann sie durch Abkühlen der Aufnahmeflasche fortgesetzt werden. Das Anschlußstück P1 wird abgenommen, die gefüllte Aufnahmeflasche gewogen („b" Gramm) und das Gewicht des übergeleiteten Erzeugnisses (m_1) ermittelt ($m_1 = b - a$).

Die auf diese Weise erhaltene Probe kann verwendet werden:

1. für die übliche chemische Analyse,
2. für eine gaschromatographische Analyse der flüchtigen Bestandteile.

5.4.1. *Chemische Analyse*

Mit der Aufnahmeflasche — Hals nach oben — wird nun wie folgt verfahren:

— Verdampfen. Wenn durch die Verdampfung Schaum gebildet wird, so ist eine Aufnahmeflasche zu verwenden, in die zuvor mittels einer Injektionsspritze durch das Anschlußstück P1 eine bekannte Menge von 2-Methoxyäthanol (ca. 5 bis 10 g) eingegeben wird.

— Die quantitative Abtrennung der flüchtigen Bestandteile wird durch Bewegen im Wasserbad von 40 °C vervollständigt.

— Nach erneutem Wiegen der Aufnahmeflasche („c" Gramm) wird das Gewicht des Rückstands (m_2) ermittelt ($m_2 = c - a$).

(Bei der Berechnung des Gewichts des Rückstands ist gegebenenfalls die Menge des zugegebenen Methoxyäthanols zu berücksichtigen.)

— Anschlußstück P1 von der Aufnahmeflasche abnehmen;

— Rückstand in einer bekannten Menge eines geeigneten Lösungsmittels quantitativ lösen;

— Durchführung der gewünschten Analyse an einer aliquoten Teilmenge.

Formeln für die Berechnung:

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

dabei ist:

m1 = das Gewicht des in die Aufnahmeflasche übergeleiteten Erzeugnisses,

m2 = das Gewicht des Rückstands nach Erwärmen bei 40 °C,

r = Prozentanteil der enthaltenen Substanz in m2 (Bestimmung durch geeignete Methode),

R = Prozentanteil der enthaltenen Substanz im gesamten Erzeugnis,

Q = absolute Gesamtmenge der enthaltenen Substanz in der Druckgaspackung,

P = Nettogewicht der ursprünglichen Druckgaspackung.

5.4.2. *Gaschromatographische Analyse der flüchtigen Bestandteile*

5.4.2.1. Prinzip

Aus der Aufnahmeflasche P_t wird mittels einer Injektionsspritze zur Gaschromatographie eine ausreichende Menge an Flüssigkeit entnommen. Der Inhalt der Spritze wird sodann in den Chromatograph injiziert.

5.4.2.2. Hilfsmittel

Injektionsspritze zur Gaschromatographie (Abbildung 5) „Precision sampling", Serie A2 (oder gleichwertige Spritze). Diese Spritze ist an ihrem Nadelende mit einem Verschlußhahn versehen. Die Spritze ist mit der Aufnahmeflasche durch das Anschlußstück P1 und durch ein Polyäthylen-Röhrchen (Länge 8 mm, Durchmesser 2,5 mm) verbunden.

5.4.2.3. Verfahren

Nach Überleitung einer ausreichenden Menge des Erzeugnisses in die Aufnahmeflasche mittels des Anschlußstücks P1 wird das konische Ende der Spritze, wie unter 5.4.2.2 beschrieben, auf die Aufnahmeflasche aufgesetzt. Bei geöffnetem Verschlußhahn wird eine ausreichende Menge an Flüssigkeit angesaugt; Gasblasen durch wiederholtes Hin- und Herbewegen des Kolbens entfernt (erforderlichenfalls Kühlen der Spritze). Wenn die Spritze eine ausreichende Menge an blasenfreier Flüssigkeit enthält, wird der Verschlußhahn geschlossen und die Spritze von der Aufnahmeflasche gelöst. Nun wird eine Nadel aufgesetzt, die Spritze in das Einlaßsystem der Chromatographen eingeführt, der Verschlußhahn geöffnet und injiziert.

5.4.2.4. Interner Standard

Sofern die Anwendung eines internen Standards erforderlich ist, so kann dieser ebenfalls mit Hilfe einer Spritze und eines Anschlußstücks in die Aufnahmeflasche eingegeben werden.

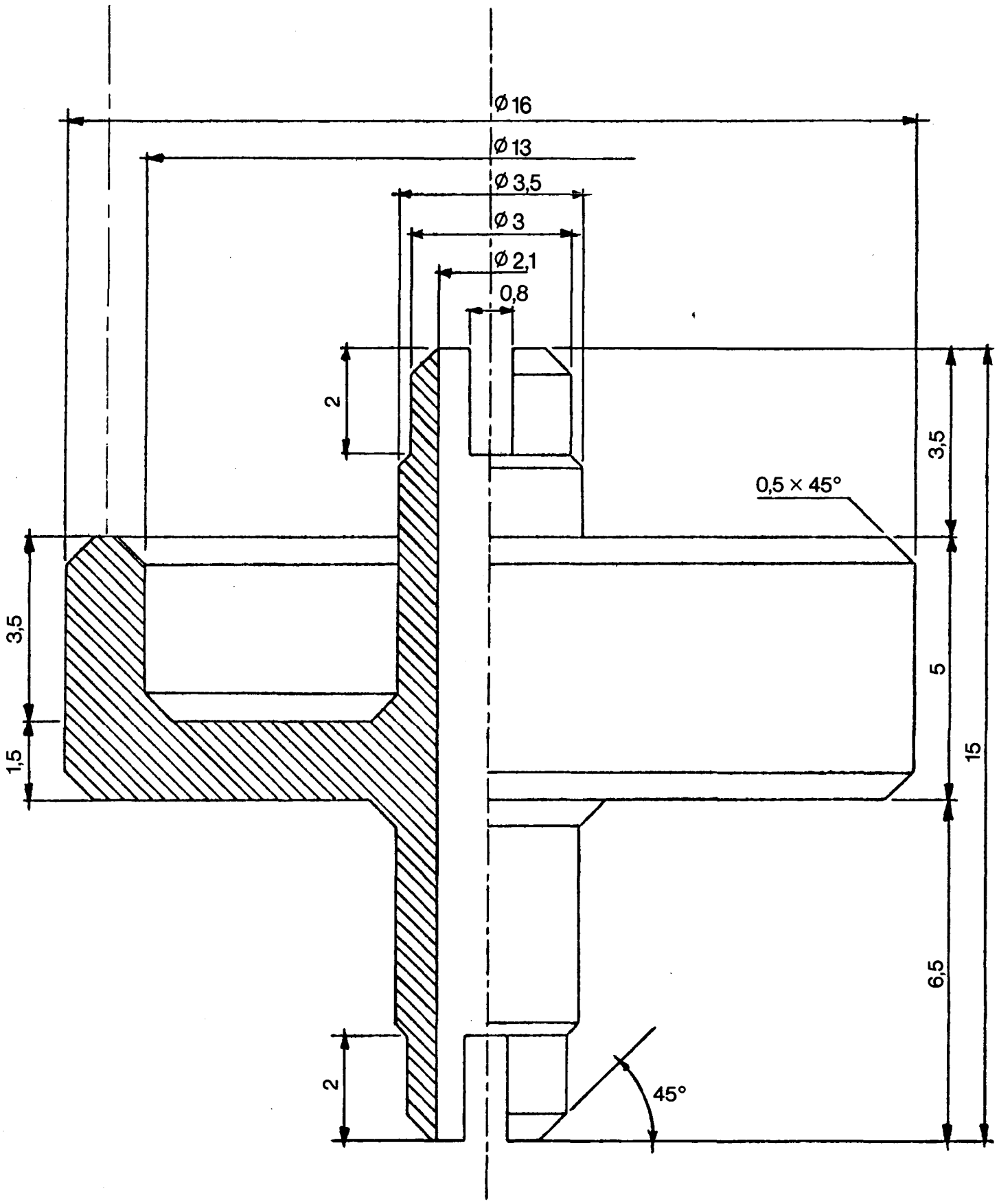


Abbildung 1

Anschlußstück P1

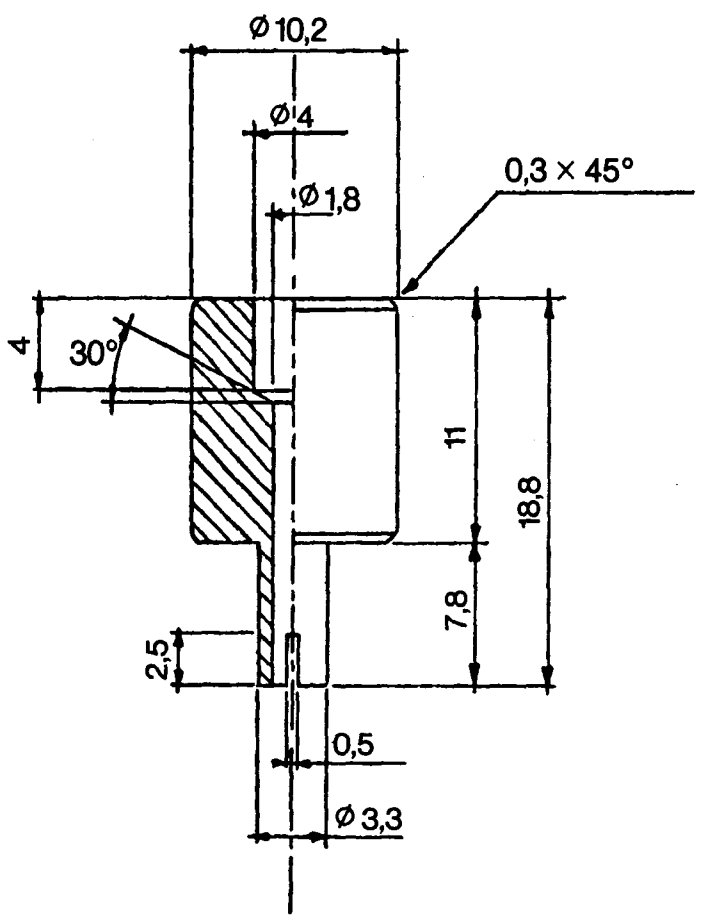


Abbildung 2

Verbindungsstück M_2

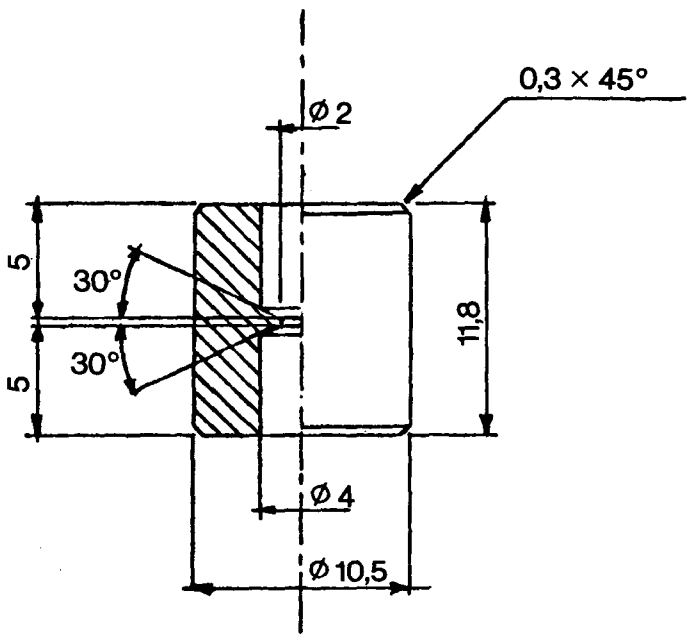


Abbildung 3

Verbindungsstück M_1

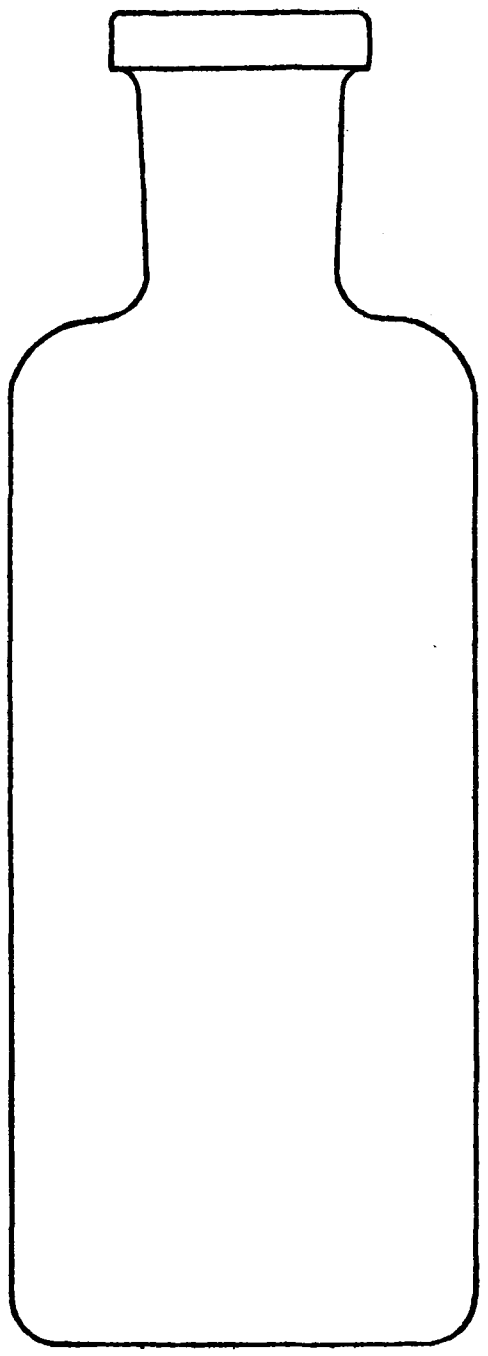


Abbildung 4

Aufnahmeflasche

Inhalt 50 bis 100 ml

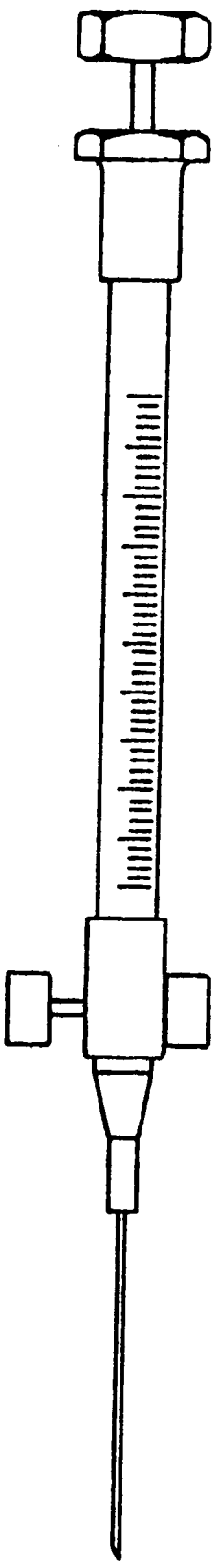


Abbildung 5

Injektionsspritze zur Gaschromatographie

III. NACHWEIS UND QUANTITATIVE BESTIMMUNG DES FREIEN NATRIUM- UND KALIUMHYDROXIDS

1. ZWECK UND ANWENDUNGSBEREICH

Die Methode beschreibt die Identifizierung signifikanter Mengen freier Natrium- und/oder Kaliumhydroxide in kosmetischen Mitteln und die quantitative Bestimmung des freien Natrium- und Kaliumhydroxids in Entkräuselungsmitteln und Nagelhautentfernern.

2. DEFINITION

Freies Natrium- und Kaliumhydroxid wird durch die bei der Neutralisation des kosmetischen Mittels unter den vorgeschriebenen Bedingungen verbrauchte (eingestellte) Säuremenge bestimmt. Die titrierte Menge wird als freies Natriumhydroxid angegeben.

3. PRINZIP

Die Probe wird in Wasser gelöst oder dispergiert und mit einer eingestellten Säure titriert. Die pH-Wertänderung wird im Verlauf der Säurezugabe registriert. Bei einer einfachen Natrium- oder Kaliumhydroxidlösung entspricht der Endpunkt einer eindeutigen maximalen neutralisierten Menge des registrierten pH-Wertes.

Die normale Titrationskurve kann verändert werden durch die Anwesenheit von

a) Ammoniak und andere schwache organische Basen, die selbst eine verhältnismäßig flache Titrationskurve aufweisen. Ammoniak wird bei dieser Methode durch Verdampfen bei vermindertem Druck bei Zimmertemperatur entfernt;

b) Salzen schwacher Säuren, die eine Titrationskurve mit mehren Umschlagspunkten ergeben können. In solchen Fällen entspricht nur der erste Teil der Kurve bis zu dem ersten Umschlagspunkt der Neutralisation des Hydroxid-Ions durch das freie Natrium- oder Kaliumhydroxid.

Ein Alternativverfahren — die Titration in alkoholischer Lösung — ist dort anzuwenden, wo eine größere Störung durch Salze schwacher Säuren verursacht wird.

Auch wenn theoretisch die Möglichkeit besteht, daß andere lösliche starke Basen, wie zum Beispiel Lithiumhydroxid und quaternäre Ammoniumhydroxide einen hohen pH-Wert verursachen könnten, ist ihre Anwesenheit in kosmetischen Mitteln dieser Art sehr unwahrscheinlich.

4. IDENTIFIZIERUNG

4.1. **Reagenzien**

4.1.1. standardisierte alkalische Pufferlösung mit einem pH von 9,18: 0,05 M Natriumtetraborat-Dekahydrat.

4.2. **Apparative Ausrüstung**

4.2.1. übliche Laborgläser
4.2.2. pH-Meter
4.2.3. Glaselektrode
4.2.4. standardisierte Kalomelelektrode.

4.3. **Verfahren**

Die Eichung des pH-Meters erfolgt mit Hilfe der Pufferlösung (4.1.1).

Eine 10%ige Lösung oder Dispersion der Probe ist in Wasser anzusetzen und abzufiltern; der pH-Wert ist zu messen. Bei einem pH-Wert von $\geqq$ 12 ist eine quantitative Bestimmung vorzunehmen.

5. QUANTITATIVE BESTIMMUNG

5.1. **Titration in wäßriger Lösung**

5.1.1. *Reagenzien*
5.1.1.1. 0,1 N HCl.
5.1.2. *Apparative Ausrüstung*
5.1.2.1. übliche Laborgläser
5.1.2.2. pH-Meter, eventuell mit Schreiber
5.1.2.3. Glaselektrode
5.1.2.4. standardisierte Kalomelelektrode.

5.1.3. *Verfahren*

In ein 150-ml-Becherglas werden etwa 0,5 bis 1,0 g der Probe genau eingewogen. Nach Zugabe einiger Siedesteinchen wird das Becherglas, sofern Ammoniak vorhanden ist — in einen Vakuumexsikkator gestellt und mit einer Wasserstrahlpumpe drei Stunden lang evakuiert, bis kein Ammoniakgeruch mehr wahrnehmbar ist. Danach werden 100 ml Wasser hinzugefügt, der Rückstand homogenisiert und mit 0,1 N Salzsäure (5.1.1.1) titriert. Die Änderung des pH-Wertes ist zu registrieren (5.1.2.2).

5.1.4. *Berechnung*

Die Titrationskurve wird aufgenommen und die Umschlagspunkte abgelesen. Tritt der erste Umschlagspunkt bei einem pH-Wert unter 7 auf, so ist die Probe frei von Natrium- oder Kaliumhydroxid. Bei zwei oder mehr Umschlagspunkten sind nur die ersten relevant.

Das Titransvolumen bis zu dem ersten Umschlagspunkt ist festzustellen.

Wenn V das Titransvolumen in ml,
M die Masse dieses Probenteils in Gramm bedeuten, dann ist die Konzentration von Natrium- und/oder Kaliumhydroxiden in der Probe, ausgedrückt in Masseprozent von Natriumhydroxid:

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

Es ist denkbar, daß sich in der Titrationskurve trotz der Anzeichen für die Anwesenheit einer signifikanten Natrium- oder Kaliumhydroxidmenge kein ausgeprägter Umschlagspunkt ausbildet. In diesem Fall ist die Bestimmung durch Titration in Isopropanol zu wiederholen.

5.2. **Titration in Isopropanol**

5.2.1. *Reagenzien*

5.2.1.1. Isopropanol

5.2.1.2. 1 N HCl

5.2.1.3. 0,1 N HCl in Isopropanol: Unmittelbar vor dem Gebrauch durch Verdünnung der wässerigen 1,0 N HCl mit Isopropanol anzusetzen.

5.2.2. *Apparative Ausrüstung*

5.2.2.1. übliche Laborgläser

5.2.2.2. pH-Meter, eventuell mit Schreiber

5.2.2.3. Glaselektrode

5.2.2.4. standardisierte Kalomelelektrode.

5.2.3. *Verfahren*

In einem 150-ml-Becherglas werden etwa 0,5 bis 1,0 g der Probe genau eingewogen. Nach Zugabe einiger Siedesteinchen wird das Becherglas — sofern Ammoniak vorhanden ist — in einen Vakuumexsikkator gestellt und mit einer Wasserstrahlpumpe drei Stunden lang evakuiert, bis kein Ammoniakgeruch mehr wahrnehmbar ist. Danach werden 100 ml Isopropanol hinzugefügt, der Rückstand homogenisiert und mit 0,1 N HCl in Isopropanol (5.2.1.3) titriert. Die Änderung des pH-Wertes (5.2.2.2) ist zu registrieren.

5.2.4. *Berechnung*

Wie in (5.1.4) tritt der erste Umschlagspunkt bei einem pH-Wert von etwa 9 auf.

5.3. **Wiederholbarkeit ([1])**

Bei einem Gehalt von 5 % m/m darf der Unterschied zwischen den Ergebnissen zweier Parallelbestimmungen an derselben Probe nicht höher sein als 0,25 %.

([1]) Siehe Norm ISO/DIS 5725.

IV. NACHWEIS UND QUANTITATIVE BESTIMMUNG VON OXALSÄURE UND IHRER ALKALISCHEN SALZE IN HAARPFLEGEMITTELN

1. ZWECK UND ANWENDUNGSBEREICH

Die im folgenden beschriebene Methode ist für die quantitative und qualitative Bestimmung von Oxalsäure und deren Alkalisalze in Haarpflegemitteln geeignet. Sie kann in farblosen, wässerigen oder wässerigalkoholischen Lösungen und Lotionen, die etwa 5 % Oxalsäure oder eine äquivalente Menge deren Alkalisalze enthalten, verwendet werden.

2. DEFINITION

Die nach dieser Methode bestimmten Gehalte der Oxalsäure und/oder ihrer Alkalisalze werden in Massenprozent (m/m) angegeben.

3. PRINZIP

Nach der Entfernung eventuell anwesender anionaktiver Tenside mittels p-Toluidinhydrochlorid wird die Oxalsäure und/oder ihre Alkalisalze gefällt und die Lösung filtriert. Der Niederschlag wird in Schwefelsäure gelöst und mit Kaliumpermanganat titriert.

4. REAGENZIEN

Alle Reagenzien müssen analysenrein sein.

4.1. Ammoniumacetatlösung: 5%ig (m/m)
4.2. Calciumchloridlösung: 10%ig (m/m)
4.3. Äthanol: 95%ig (v/v)
4.4. Tetrachlorkohlenstoff
4.5. Diäthyläther
4.6. p-Toluidinhydrochloridlösung: 6,8%ig (m/m)
4.7. 0,1 N Kaliumpermanganatlösung
4.8. Schwefelsäure: 20%ig (m/m)
4.9. Salzsäure: 10%ig (m/m)
4.10. Natriumacetat · $3H_2O$
4.11. Eisessig
4.12. Schwefelsäure (1:1)
4.13. Bariumhydroxidlösung (gesättigt).

5. GERÄTE

5.1. Scheidetricher: 500 ml
5.2. Bechergläser: 50 und 600 ml
5.3. Glasfiltertiegel: G-4
5.4. Meßzylinder: 25 und 100 ml
5.5. Pipetten: 10 ml
5.6. Saugflasche: 500 ml
5.7. Wasserstrahlpumpe
5.8. Thermometer: 0 bis 100 °C
5.9. Magnetrührer mit Heizelement
5.10. Magnetrührstäbchen, teflonbeschichtet
5.11. Bürette: 25 ml
5.12. Erlenmeyerkolben: 250 ml.

6. DURCHFÜHRUNG

6.1. 6 bis 7 g der Probe werden in ein 50-ml-Becherglas eingewogen, mit verdünnter Salzsäure (4.9) auf $p_H = 3$ eingestellt und dann die Lösung mit 100 ml destilliertem Wasser in einen Scheidetrichter überführt. Anschließend werden 25 ml Äthanol (4.3), 25 ml p-Toluidinhydrochloridlösung (4.6) sowie 25 bis 30 ml Tetrachlorkohlenstoff (4.4) hinzugefügt und die Mischung kräftig geschüttelt.

6.2. Nach der Trennung der Phasen wird die untere Schicht (organische Phase) verworfen, die Extraktion mit den unter 6.1 genannten Reagenzien wiederholt und die organische Phase erneut verworfen.

6.3. Die wässerige Lösung wird in ein 600-ml-Becherglas gespült und der noch in der Lösung enthaltene Tetrachlorkohlenstoff verkocht.

6.4. Anschließend werden 50 ml Ammoniumacetatlösung (4.1) hinzugegeben, die Lösung zum Sieden erhitzt (5.9) und zu der kochenden Lösung 10 ml erwärmte Calciumchloridlösung (4.2) unter Rühren hinzugefügt; den Niederschlag läßt man absetzen.

6.5. Die vollständige Fällung wird durch Zusatz einiger Tropfen Calciumchloridlösung (4.2) geprüft. Man läßt auf Zimmertemperatur abkühlen, fügt unter Rühren (5.10) 200 ml Äthanol (4.3) hinzu und läßt diese Lösung 30 Minuten lang stehen.

6.6 Die Flüssigkeit wird durch einen Glasfiltertiegel (5.3) filtriert, der Niederschlag mit einer kleinen Menge warmem Wasser (50 bis 60 °C) in den Glasfiltertiegel eingebracht und mit kaltem Wasser gewaschen.

6.7. Anschließend wird der Niederschlag noch fünfmal mit wenig Methanol (4.3) und etwas Diäthyläther (4.5) nachgewaschen, danach in 50 ml heißer Schwefelsäure (4.8) gelöst und die Lösung durch einen Filtertiegel gesaugt.

6.8. Die Lösung wird quantitativ in einen Erlenmeyerkolben (5.12) überführt und mit Kaliumpermanganatlösung (4.7) bis zur schwachen Rosafärbung titriert.

7. BERECHNUNG

Der Oxalsäuregehalt der Probe wird in Massenprozent nach der folgenden Formel berechnet:

$$\% \text{ Oxalsäure} = \frac{A \times 4{,}50179 \times 100}{E \times 1000}$$

hierbei ist:

A = Verbrauch an 0,1 N Kaliumpermanganatlösung (6.8),
E = Einwaage der Probe in Gramm (6.1),
4,50179 = Umrechnungsfaktor für Oxalsäure.

8. WIEDERHOLBARKEIT (1)

Bei einem Oxalsäuregehalt von etwa 5 % (m/m) darf der Unterschied zwischen den Ergebnissen von zwei Parallelbestimmungen an der gleichen Probe 0,15 % nicht überschreiten.

9. NACHWEIS

9.1. Prinzip

Oxalsäure und/oder ihre Alkalisalze werden als Calciumoxalat gefällt und in Schwefelsäure gelöst. Der Lösung wird wenig Kaliumpermanganatlösung hinzugegeben, das durch Oxalat unter Freisetzen von Kohlensäure entfärbt wird. Durch Einleiten der Kohlensäure in Bariumhydroxidlösung entsteht ein weißer Niederschlag (Trübung) von Bariumcarbonat.

9.2. Verfahren

9.2.1. Ein Teil der Probe wird nach 6.1 bis 6.3 behandelt; eventuell enthaltene waschaktive Substanzen werden auf diese Weise entfernt.

9.2.2. Etwa 10 ml der nach 9.2.1 erhaltenen Lösung wird eine Spatelspitze Natriumacetat (4.10) zugegeben und die Lösung mit einigen Tropfen Eisessig (4.11) angesäuert.

9.2.3. Dieser Lösung wird eine 10%ige Calciumchloridlösung (4.2) zugegeben und danach die Lösung filtriert. Der Calciumoxalatniederschlag wird in 2 ml Schwefelsäure 1 : 1 (4.12) gelöst.

9.2.4. Die Lösung wird in ein Reagenzglas eingegeben und tropfenweise etwa 0,5 ml 0,1 N Kaliumpermanganatlösung hinzugefügt. Bei Gegenwart von Oxalat entfärbt sich diese Lösung erst langsam und dann schnell.

9.2.5. Nach der Zugabe der Kaliumpermanganatlösung (4.7) wird das Reagenzglas sofort mit einem geeigneten Stopfen mit einem Glasröhrchen verschlossen, leicht erwärmt und die freigesetzte Kohlensäure in gesättigte Bariumhydroxidlösung (4.13) eingeleitet. Die Bildung einer weißen Trübung von Bariumcarbonat innerhalb von 3 bis 5 Minuten zeigt das Vorhandensein von Oxalsäure an.

---

(1) Siehe Norm ISO/DIS 5725.

V. BESTIMMUNG DES CHLOROFORMGEHALTS IN ZAHNPASTEN

1. ZWECK UND ANWENDUNGSBEREICH

Die Methode beschreibt die gaschromatographische Bestimmung von Chloroform in Zahnpasten. Sie eignet sich für die Bestimmung eines Chloroformgehalts bis zu 5 %.

2. DEFINITION

Das nach dieser Arbeitsvorschrift bestimmte Chloroform wird in Massenprozent des Erzeugnisses ausgedrückt.

3. PRINZIP

Die Zahnpasta wird in einem Gemisch von Dimethylformamid und Methanol, dem eine bekannte Menge Acetonitril als interner Standard zugegeben ist, suspendiert und zentrifugiert. Ein Teil der flüssigen Phase wird gaschromatographisch analysiert und danach der Chloroformgehalt berechnet.

4. REAGENZIEN

Alle Reagenzien müssen analysenrein sein.

4.1. Porapak Q oder Chromosorb 101, 80—100 mesh oder gleichwertiges Material
4.2. Acetonitril
4.3. Chloroform
4.4. Dimethylformamid
4.5. Methanol
4.6. Lösung für den internen Standard:
Mit einer Pipette werden 5 ml Dimethylformamid (4.4) in einen 50-ml-Meßkolben eingegeben und hierzu etwa 300 mg (M) Acetonitril genau eingewogen. Danach wird bis zur Marke mit Dimethylformamid aufgefüllt und gemischt.

4.7. Lösung zur Bestimmung des relativen Ansprechfaktors:
5,0 ml der internen Standardlösung (4.6) werdem mit einer Pipette in einen 10-ml-Meßkolben gegeben, hierzu etwa 300 mg (M_1) Chloroform (4.3) genau eingewogen und bis zur Marke mit Dimethylformamid aufgefüllt.

5. GERÄTE

5.1. Analysenwaage
5.2. Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor
5.3. Injektionsspritze: 5 bis 10 µl mit 0,1-Mikrolitereinteilung
5.4. Meßpipetten: 1, 4 und 5 ml
5.5. Meßkolben: 10 und 50 ml
5.6. Reagenzgläser mit etwa 20 ml Volumen mit Schraubstopfen, der an der Innenseite mit einem teflonbeschichteten Verschlußplättchen versehen ist
5.7. Zentrifuge

6. DURCHFÜHRUNG

6.1. **Empfohlene gaschromatographische Bedingungen**

6.1.1. Säulentyp: Glas
Länge: 150 cm
Durchmesser innen: 4 mm
Durchmesser außen: 6 mm

6.1.2. Säulenfüllmaterial: Poropak Q oder Chromosorb 101 — 80 bis 100 mesh oder gleichwertiges Material (4.1).

6.1.3. Detektor: Flammenionisationsdetektor, dessen Empfindlichkeit so einzustellen ist, daß bei Injektion von 3 µl der Lösung (4.7) die Höhe des Acetonitril-Peaks etwa $^3/_4$ der Gesamtskala abdeckt.

6.1.4. *Gase:*

Trägergas: Stickstoff — 65 ml pro min.
Hilfsgase: Luft oder Sauerstoff; der Gasdurchsatz für den Flammenionisationsdetektor ist so einzustellen, daß der Luft- oder Sauerstoffdurchsatz 5- bis 10mal höher als der Wasserstoffdurchsatz ist.
Wasserstoff.

6.1.5. *Temperatur:*

Injektionsblock: 210 °C
Detektor: 210 °C
Säule: 175 °C

6.1.6. *Schreiber:*

Papiervorschub etwa 100 cm pro Stunde.

6.2. **Probenvorbereitung**

Die Probe für die Analyse wird einer noch nicht geöffneten Tube entnommen. Ein Drittel des Tubeninhalts ist zu verwerfen. Danach wird die Tube verschlossen, der Inhalt gründlich durchgemischt und die Analysenprobe entnommen.

6.3. **Quantitative Bestimmung**

6.3.1. 6 bis 7 g (M_0) der nach (6.2) vorbereiteten Zahnpastenprobe werden auf 10 mg genau in ein Reagenzglas mit Schraubstopfen (5.6) eingewogen und einige Glasperlen beigegeben.

6.3.2. In das Reagenzglas werden 5,0 ml der Standardlösung (4.6), 4 ml Dimethylformamid (4.4) und 1 ml Methanol (4.5) einpipettiert, mit dem Schraubstopfen verschlossen und homogenisiert.

6.3.3. Das verschlossene Reagenzglas wird eine halbe Stunde mechanisch geschüttelt und dann etwa 15 Minuten bei einer Drehzahl, die eine saubere Trennung der Phasen erlaubt, zentrifugiert.

Bemerkung: Gelegentlich kommt es vor, daß die flüssige Phase nach dem Zentrifugieren noch getrübt ist. Hier läßt sich eine Verbesserung erreichen indem man 1 bis 2 g Natriumchlorid zu der flüssigen Phase gibt und erneut zentrifugiert.

6.3.4. 3 µl dieser Lösung (6.3.3) werden unter den in (6.1) beschriebenen Bedingungen injiziert. Dieser Vorgang wird wiederholt. Bei Beachtung der oben beschriebenen Voraussetzungen gelten als Retentionszeiten folgende Richtwerte:

Methanol	ca. 1 Min.
Acetonitril	ca. 2,5 Min.
Chloroform	ca. 6 Min.
Dimethylformamid	15 Min.

6.3.5. *Bestimmung des relativen Ansprechfaktors*

Zur Bestimmung des relativen Ansprechfaktors werden 3 µl der Lösung (4.7) injiziert. Dieser Vorgang ist zu wiederholen. Der relative Ansprechfaktor ist täglich zu bestimmen.

7. BERECHNUNG

7.1. **Berechnung des relativen Ansprechens**

7.1.1. Die Höhe und die Breite in halber Höhe des Acetonitril-Peaks und des Chloroform-Peaks ist zu messen und die Fläche der beiden Peaks mit der Formel Höhe × Breite (in halber Höhe) zu berechnen.

7.1.2. Man bestimmt die Fläche der nach (6.3.5) erhaltenen Chromatogramme und berechnet den relativen Ansprechfaktor f_s mit Hilfe folgender Formel:

$$f_s = \frac{As \cdot Mi}{Ms \cdot Ai} = \frac{As \cdot {}^1/_{10}\ M}{Ai \cdot M1};$$

hierbei ist:

f_s = relativer Ansprechfaktor für das Chloroform,
As = Fläche des Chloroform-Peaks (6.3.5),
Ai = Fläche des Acetonitril-Peaks (6.3.5),
Ms = Chloroformmenge in mg pro 10 ml der nach (6.3.6) aufgegebenen Lösung ($= M_1$),
Mi = Acetonitrilmenge in mg pro 10 ml der nach (6.3.6) aufgegebenen Lösung ($= {}^1/_{10}$ M)

Abschließend wird das Mittel der festgestellten Werte berechnet.

7.2. **Berechnung des Chloroformgehalts**

7.2.1. Berechnet wird die Fläche des Chloroform-Peaks und des Acetonitril-Peaks der gemäß (6.3.4) erhaltenen und nach (7.1.1) ausgewerteten Chromatogramme.

7.2.2. Der Gehalt der Zahnpasta an Chloroform wird nach der folgenden Formel berechnet:

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

hierbei ist:

% X = Gehalt an Chloroform in % der Masse der Zahnpasta,

As = Fläche des Chloroform-Peaks (6.3.4),

Ai = Fläche des Acetonitril-Peaks (6.3.4),

M_{sx} = Masse in mg der nach (6.3.1) geprüften Analysenprobe ($= 1000 \cdot M_o$),

Mi = Acetonitrilmenge in mg pro 10 ml der nach (6.3.2) erhaltenen Lösung ($^1/_{10}$ M).

Abschließend wird der Mittelwert der festgestellten Gehalte berechnet. Das Ergebnis wird mit einer Dezimalstelle nach dem Komma angegeben.

8. WIEDERHOLBARKEIT (1)

Bei einem Chloroformgehalt von 3 % m/m darf der Unterschied zwischen den Ergebnissen zweier Parallelbestimmungen an derselben Probe nicht höher sein als 0,3 %.

VI. BESTIMMUNG DES ZINKGEHALTS

1. ZWECK UND ANWENDUNGSBEREICH

Die Methode beschreibt die Bestimmung von Zink, das als Chlorid, Sulfat bzw. Phenolsulfonat oder als Kombination mehrerer dieser Zinksalze in Kosmetika enthalten ist.

2. DEFINITION

Der Zinkgehalt der Probe wird als Zink-2-methyl-8-oxychinolat gravimetrisch nach dem nachstehenden Verfahren bestimmt und als Massenprozent Zink angegeben.

3. PRINZIP

Das gelöste Zinksalz wird in saurem Milieu als Zink-2-methyl-8-oxychinolat gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und ausgewogen.

4. REAGENZIEN

Alle Reagenzien müssen analysenrein sein.

4.1. Ammoniak, konz. 25 %ig (m/m); $d_4^{20} = 0{,}91$

4.2. Eisessig

4.3. Ammoniumacetat

4.4. 2-Methyl-8-oxychinolin

4.5. Ammoniaklösung: 6 %ig (m/v). Hierzu werden 240 g Ammoniak (4.1) in einen 1000-ml-Meßkolben gegeben und mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

4.6. Ammoniumacetatlösung; 0,2 molar: Hierzu werden 15,4 g Ammoniumacetat (4.3) in destilliertem Wasser gelöst, die Lösung in einen 1000-ml-Meßkolben eingegeben, bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt und gemischt.

4.7. 2-Methyl-8-oxychinolin-Lösung: 5 g 2-Methyl-8-oxychinolin werden in 12 ml Eisessig in einem 1000-ml-Meßkolben gelöst, bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt und gemischt.

5. GERÄTE

5.1. Meßkolben: 100 und 1000 ml

5.2. Bechergläser: 400 ml

5.3. Meßzylinder: 50 und 150 ml

5.4. Meßpipetten: 10 ml

(1) Siehe Norm ISO/DIS 5725.

5.5. Glasfiltertiegel G 4
5.6. Saugflasche: 500 ml
5.7. Wasserstrahlpumpe
5.8. Thermometer: Skala 0 bis 100 °C
5.9. Exsikkator mit geeignetem Trocknungsmittel mit Feuchtigkeitsindikator, z. B. Silikagel oder gleichwertiges
5.10. Trockenschrank: eingestellt auf 150 ± 2 °C
5.11. pH-Indikatorpapier
5.12. Heizplatte

6. DURCHFÜHRUNG

6.1. 5 bis 10 g (M) der zu untersuchenden Probe, die etwa 50 bis 100 mg Zink enthalten, werden in ein 400-ml-Becherglas eingewogen, 50 ml destilliertes Wasser hinzugefügt und der Inhalt durchgemischt.

6.2. Für je 10 mg in der Lösung (6.1) enthaltenes Zink werden 2 ml der 2-Methyl-8-oxychinolinlösung (4.7) zugegeben und erneut durchgemischt.

6.3. Nach dem Verdünnen mit 150 ml destilliertem Wasser wird die Lösung auf 60 °C erwärmt (5.12), dann werden unter Rühren 45 ml 0,2 molare Ammoniumacetatlösung (4.6) hinzugegeben.

6.4. Der pH-Wert der Lösung wird durch Einrühren von Ammoniaklösung (4.5) auf 5,7 bis 5,9 eingestellt; er wird mit pH-Indikatorpapier (5.11) kontrolliert.

6.5. Die Lösung wird 30 Minuten lang stehengelassen und danach mit einer Wasserstrahlpumpe durch eine zuvor bei 150 °C getrocknete und nach dem Abkühlen gewogene (M_0) Fritte (G 4) filtriert. Anschließend wird der in der Fritte gesammelte Niederschlag mit insgesamt 150 ml etwa 95 °C heißem destilliertem Wasser gewaschen.

6.6. Der Niederschlag wird in einem Trockenofen bei 150 °C eine Stunde lang getrocknet.

6.7. Nach der Trockenzeit wird die Fritte mit dem Niederschlag aus dem Trockenofen genommen und in einen Exsikkator (5.9) gestellt; nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird deren Masse (M_1) bestimmt.

7. BERECHNUNG

Der Zinkgehalt der Probe wird in Massenprozenten (% m/m) nach folgender Formel berechnet:

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

hierbei ist:

M = Masse in Gramm der Probe (6.1),
M_o = Masse in Gramm der leeren und getrockneten Fritte (6.5),
M_1 = Masse in Gramm der Fritte mit dem Niederschlag (6.7).

8. WIEDERHOLBARKEIT (1)

Bei einem Zinkgehalt von etwa 1 % (m/m) darf der Unterschied zwischen den Ergebnissen von 2 Parallelbestimmungen an der gleichen Probe 0,1 % nicht überschreiten.

VII. NACHWEIS UND QUANTITATIVE BESTIMMUNG DER PHENOLSULFONSÄURE

1. ZWECK UND ANWENDUNGSBEREICH

Die Methode beschreibt die qualitative und quantitative Bestimmung der Phenolsulfonsäure in kosmetischen Erzeugnissen, z. B. in Aerosolen und Gesichtswässern.

2. DEFINITION

Die nach dieser Vorschrift bestimmte Phenolsulfonsäure wird in Massenprozent als Zinkphenolsulfonsäure (wasserfreie Substanz) ausgedrückt, siehe Punkt 11.

(1) Siehe Norm ISO/DIS 5725.

3. PRINZIP

Der zu analysierende Teil der Probe wird unter vermindertem Druck eingeengt, in Wasser gelöst und mit Chloroform extrahiert. Die Bestimmung der Phenolsulfonsäure erfolgt bromo-jodometrisch in einem aliquoten Teil der gereinigten und filtrierten wässerigen Lösung.

4. REAGENZIEN

Alle Reagenzien müssen analysenrein sein.

4.1. Salzsäure, konz. 36 %ig ($d_4^{20} = 1{,}18$)
4.2. Chloroform
4.3. n-Butanol
4.4. Eisessig
4.5. Kaliumjodid
4.6. Kaliumbromid
4.7. Natriumcarbonat
4.8. Sulfanilsäure
4.9. Natriumnitrit
4.10. Kaliumbromatlösung: 0,1 N
4.11. Natriumthiosulfatlösung: 0,1 N
4.12. Stärkelösung: 1 %ig (m/v) in Wasser
4.13. Natriumcarbonatlösung: 2 %ig (m/v) in Wasser
4.14. Natriumnitritlösung: 4,5 %ig (m/v) in Wasser
4.15. Dithizonlösung: 0,05 %ig (m/v) in Chloroform
4.16. Fließmittel: n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5), v); nach dem Mischen im Scheidetrichter wird die untere Phase verworfen.
4.17. Reagenz nach Pauly für die Dünnschichtchromatographie: 4,5 g Sulfanilsäure (4.8) werden in 45 ml konzentrierter Salzsäure (4.1) unter Erwärmen gelöst und die Lösung mit Wasser auf 500 ml verdünnt. 10 ml der Lösung werden in Eiswasser gekühlt und unter Rühren 10 ml klare Natriumnitritlösung (4.14) zugesetzt. Danach läßt man die Lösung ca. 15 Minuten bei 0 °C stehen — die Lösung ist bei dieser Temperatur 1 bis 3 Tage stabil; kurz vor dem Besprühen (7.5) werden 20 ml Natriumcarbonatlösung (4.13) hinzugegeben.
4.18. Zellulosebeschichtete Fertigplatten für die Dünnschichtchromatographie; Format 20 × 20 cm, Dicke der Sorbtionsschicht 0,25 mm.

5. GERÄTE

5.1. Rundkolben mit Schliff: 100 ml
5.2. Scheidetrichter: 100 ml
5.3. Erlenmeyerkolben mit Schliff: 250 ml
5.4. Bürette: 25 ml
5.5. Vollpipetten: 1, 2 und 10 ml
5.6. Meßpipette: 5 ml
5.7. Injektionsspritze: 10 µl mit 0,1 Mikroliterskala
5.8. Thermometer: Skala von 0 bis 100 °C
5.9. Wasserbad mit Heizung
5.10. Trockenofen: gut ventiliert und auf 80 °C eingestellt
5.11. Übliche Ausrüstung für die Dünnschichtchromatographie

6. PROBENVORBEREITUNG

Für die im folgenden beschriebene qualitative und quantitative Bestimmung der Phenolsulfonsäure in Aerosolen kann der Rückstand des Sprühdoseninhalts verwendet werden, der durch Abdestillation der flüchtigen Lösungs- und Treibmittel unter normalem Druck erhalten wird.

7. IDENTIFIZIERUNG

7.1. Auf der Startlinie — 1 cm über der unteren Kante der Dünnschichtplatte (4.18) — werden auf sechs Punkte mit einer Injektionsspritze (5.7) jeweils 5 µl des Rückstandes (6) oder der Probe aufgetragen.

7.2. Die Platte wird in eine Entwicklungskammer mit dem Fließmittel (4.16) eingesetzt und so lange entwickelt, bis die Fließmittelfront 15 cm über der Startlinie erreicht hat.

7.3. Dann wird die Platte aus der Entwicklungskammer genommen, bei 80 °C getrocknet, bis keine Essigsäuredämpfe mehr wahrnehmbar sind, anschließend mit Natriumcarbonatlösung (4.13) besprüht und an der Luft getrocknet.

7.4. Die eine Hälfte der Platte wird mit einer Glasplatte abgedeckt und der nicht abgedeckte Teil mit 0,05 %iger Dithizonlösung (4.15) besprüht. Zink-Ionen werden durch Bildung rotvioletter Flecke angezeigt.

7.5. Dann wird die bereits besprühte Hälfte mit Pauly-Reagens (4.17) besprüht. Die p-Phenolsulfonsäure (R_f-Wert etwa 0,26) wird als gelb-brauner, die m-Phenolsulfonsäure (R_f-Wert etwa 0,45) als gelber Fleck im Chromatogramm sichtbar.

8. QUANTITATIVE BESTIMMUNG

8.1. 10 g der Probe oder des Rückstandes (6) werden in einen 100-ml-Rundkolben eingewogen und mittels eines Rotationsverdampfers im Vakuum im Wasserbad von 40 °C annähernd zur Trocknung eingeengt.

8.2. Danach werden 10,0 ml (V_1) Wasser in den Kolben einpipettiert und der Abdampfrückstand (8.1) in der Wärme gelöst.

8.3. Die Lösung wird in einen Scheidetrichter (5.2) quantitativ überführt und die wässerige Lösung zweimal mit jeweils 20 ml Chloroform (4.2) extrahiert; die Chloroformphase wird nach jeder Extraktion verworfen.

8.4. Die wässerige Lösung wird durch einen Papierfilter filtriert und je nach dem erwarteten Gehalt an Phenolsulfonsäure 1,0 oder 2,0 ml (V_2) des Filtrats in einen 250-ml-Erlenmeyerkolben (5.3) eingegeben und mit destilliertem Wasser auf 75 ml verdünnt.

8.5. Anschließend werden 2,5 ml 36 %ige Salzsäure (4.1) sowie 2,5 g Kaliumbromid (4.6) zugefügt, durchgemischt und die Lösung im Wasserbad auf 50 °C erwärmt.

8.6. Aus einer Bürette wird so viel 0,1 N Kaliumbromatlösung (4.10) hinzugefügt, bis die Farbe der 50 °C warmen Lösung nach gelb umschlägt.

8.7. Nach dem Zusatz weiterer 3,0 ml Kaliumbromatlösung (4.10) wird der Kolben verschlossen und 10 Minuten in ein Wasserbad (50 °C) eingestellt. Sollte nach 10 Minuten die Gelbfärbung der Lösung verschwunden sein, werden weitere 2,0 ml Kaliumbromatlösung (4.10) in den Kolben gegeben, dieser erneut mit dem passenden Stopfen verschlossen und weitere 10 Minuten in das Wasserbad eingestellt. Die Gesamtmenge (a) der zugegebenen Kaliumbromatlösung ist festzuhalten.

8.8. Die Lösung wird auf Zimmertemperatur abgekühlt, 2 g Kaliumjodid (4.5) zugegeben und durchgemischt.

8.9. Das gebildete Jod wird mit 0,1 N Natriumthiosulfatlösung (4.11) titriert. Zum Abschluß der Titration werden einige Tropfen Stärkelösung (4.12) als Indikator zugesetzt. Die verbrauchte Menge Natriumthiosulfat (b) ist festzuhalten.

9. BERECHNUNG

Der Gehalt an Zinkphenolsulfonat der Probe oder des Rückstands (6) wird in Massenprozent (% m/m) mittels folgender Formel berechnet:

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

hierbei ist

- a = Gesamtverbrauch in ml an 0,1 N Kaliumbromatlösung (8.7),
- b = Verbrauch an 0,1 N Natriumthiosulfatlösung für die Rücktitration in ml (8.9),
- m = Einwaage der Probe (des Rückstands) in g (8.1),
- V_1 = Volumen der nach 8.2 erhaltenen Lösung in ml,
- V_2 = Volumen des für die Analyse verwendeten gelösten Abdampfrückstands (8.4) in ml.

Bemerkung

Bei Aerosolen muß das Meßergebnis in % (m/m) des Rückstands (6) auf das ursprüngliche Erzeugnis umgerechnet werden.

10. WIEDERHOLBARKEIT (1)

Bei einem Gehalt von etwa 5 % Zinkphenolsulfonat darf der Unterschied zwischen den Ergebnissen von 2 Parallelbestimmungen an der gleichen Probe nicht mehr als 0,5 % relativ betragen.

11. INTERPRETATION DER MESSERGEBNISSE

Nach der Richtlinie für kosmetische Mittel dürfen Gesichtswässer und Deodorantien höchstens 6 % (m/m) Zinkphenolsulfonat enthalten. Aufgrund dieser Vorschrift muß neben dem Gehalt an Phenolsulfonsäure auch der Gehalt an Zink bestimmt werden. Multipliziert man den berechneten (9) Gehalt an Zinkphenolsulfonat mit dem Faktor 0,1588, dann wird der Zinkgehalt in % (m/m) erhalten, der aufgrund des gemessenen Gehalts an Phenolsulfonsäure *mindestens* in dem Erzeugnis enthalten sein muß. Der tatsächliche, gravimetrisch bestimmte Zinkgehalt — siehe die entsprechende Vorschrift — kann jedoch höher sein, da zur Herstellung kosmetischer Mittel auch Zinkchlorid und/oder Zinksulfat verwendet werden darf.

(1) Siehe Norm ISO/DIS 5725.