380L1335

31. 12. 80 Diario Oficial de las Comunidades Europeas Nº L 383/27

PRIMERA DIRECTIVA DE LA COMISIÓN

de 22 de diciembre de 1980

sobre la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros relativas a los métodos de análisis necesarios para el control de la composición de los productos cosméticos

(80/1335/CEE)

LA COMISIÓN DE LAS COMUNIDADES EUROPEAS,

Visto el Tratado constitutivo de la Comunidad Económica Europea,

Vista la Directiva 76/768/CEE del Consejo, de 27 de julio de 1976, relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros en materia de productos cosméticos(1), modificada por la Directiva 79/661/CEE(2) y, en particular, el apartado 1 del artículo 8,

Considerando que la Directiva 76/768/CEE prevé unos controles oficiales de los productos cosméticos tendentes a comprobar que se cumplen las condiciones prescritas en virtud de las disposiciones comunitarias relativas a los productos cosméticos;

Considerando que conviene establecer, a la mayor brevedad, todos los métodos de análisis necesarios y que la fijación de los métodos de toma de muestras, de tratamiento de las muestras de laboratorio, de identificación y determinación de los hidróxidos de sodio y de potasio libres, de identificación y determinación del ácido oxálico y sus sales alcalinas en los productos capilares, de determinación del cloroformo en las pastas dentífricas, del cinc, de identificación y determinación del ácido fenolsulfónico constituyen una primera etapa;

considerando que las medidas previstas en la presente Directiva se atienen al dictamen del Comité para la adaptación al progreso técnico de la Directiva 76/768/CEE,

HA ADOPTADO LA PRESENTE DIRECTIVA:

Artículo 1

Los Estados miembros adoptarán todas las medidas apropiadas para que, al realizar los controles oficiales de los productos cosméticos,

— la toma de muestras,

— el tratamiento de las muestras en el laboratorio,

— la identificación y la determinación de los hidróxidos de sodio y de potasio libres,

— la identificación y la determinación del ácido oxálico y de sus sales alcalinas en los productos capilares,

— la determinación del cloroformo en las pastas dentífricas,

— la determinación del cinc,

— la identificación y la determinación del ácido fenosulfónico,

se efectúen de acuerdo con los métodos descritos en el Anexo.

Artículo 2

Los Estados miembros aplicarán las disposiciones legales, reglamentarias o administrativas necesarias para cumplir las disposiciones de la presente Directiva, a más tardar el 31 de diciembre de 1982 e informarán de ello inmediatamente a la Comisión.

Artículo 3

Los destinatarios de la presente Directiva serán los Estados miembros.

Hecho en Bruselas, el 22 de diciembre de 1980.

Por la Comisión

Richard BURKE

Miembro de la Comisión

(1) DO nº L 262 de 27. 9. 1976, p. 169.
(2) DO nº L 192 de 31. 7. 1979, p. 35.

ANEXO

I. TOMA DE MUESTRAS DE LOS PRODUCTOS COSMÉTICOS

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Este documento describe las distintas modalidades de toma de muestras de los productos cosméticos para su análisis en los diferentes laboratorios.

2. DEFINICIONES

Muestra elemental:

unidad tomada de un lote destinado a la venta.

Muestra global:
conjunto de muestras elementales que llevan un mismo número de lote.

Muestra de laboratorio:
parte representativa de la muestra global destinada a un laboratorio de análisis.

Toma de ensayo:
parte representativa de la muestra de laboratorio necesaria para su análisis.

Recipiente:
objeto que puede contener un producto y que se halla en contacto directo y permanente con dicho producto.

3. TOMA DE MUESTRA

3.1. Las muestras de productos cosméticos se tomarán en su acondicionamiento de origen y se entregarán a los laboratorios en las mismas condiciones.

3.2. Para los productos cosméticos a granel y al por menor en envases distintos de los de origen, se establecerán prescripciones especiales para la toma de muestras.

3.3. Las normas de análisis y el número de análisis que deberá efectuar cada laboratorio determinarán el número de muestras elementales necesarias para preparar la muestra de laboratorio.

4. IDENTIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS

4.1. Las muestras tomadas serán precintadas en el lugar de la toma e identificadas según las disposiciones en vigor en el Estado miembro en que se efectúe dicha toma.

4.2. Cada muestra elemental deberá llevar las indicaciones siguientes:

— nombre del producto cosmético;
— fecha, hora y lugar de la toma de muestras,
— nombre de la persona encargada de la toma de muestras,
— nombre de la autoridad que efectúa el control.

4.3. Se elaborará un informe de la toma de muestras de acuerdo con las disposiciones en vigor en el Estado miembro de que se trate.

5. ALMACENAMIENTO DE LAS MUESTRAS

5.1. Las muestras elementales se almacenarán con arreglo a las instrucciones que señale el fabricante en la etiqueta.

5.2. A falta de disposiciones particulares, todas las muestras se almacenarán a temperaturas comprendidas entre 10° y 25 °C y al abrigo de la luz.

5.3. Las muestras elementales sólo se abrirán al iniciarse elanálisis.

II. TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS DE LABORATORIO

1. GENERALIDADES

1.1. La determinación analítica se efectuará en cada una de las muestras elementales o, si la cantidad de éstas fuere insuficiente, en un número mínimo de muestras elementales previamente bien mezcladas.

1.2. El recipiente se abrirá bajo un gas inerte cuando el método analítico así lo especifique, y la recogida del número requerido de tomas de ensayo se efectuará con la mayor rapidez posible. El análisis será efectuado a la mayor brevedad. Cuando deba conservarse la muestra, se volverá a cerrar el recipiente cuidadosamente bajo gas inerte.

1.3. Los productos cosméticos pueden encontrarse en tres estados: líquido, pastoso y sólido.

Puede ocurrir que los productos cosméticos, acondicionados inicialmente en forma homogénea, presenten con posterioridad distintas fases que correspondan a los estados físicos mencionados. En tal caso, será conveniente homogeneizarlos.

1.4. Si un producto cosmético ha sido acondicionado en una forma que haga imposible su tratamiento según las presentes disposiciones y que no esté prevista en los métodos de análisis, se podrá seguir un método particular siempre que sea descrito con detalle en el informe de análisis.

2. ESTADO LÍQUIDO

2.1. En este estado se encuentran especialmente productos tales como: agua de tocador, lociones, soluciones, aceites, leche que pueden acondicionarse en frascos, botellas, ampollas o tubos.

2.2. **Toma de ensayo:**

— agitar enérgicamente el recipiente antes de abrirlo,

— abrir,

— verter algunos mililitros de líquido en un tubo de ensayo para examinar visualmente sus características con vistas a la toma de muestras,

— cerrar de nuevo el recipiente o

— efectuar las tomas de ensayo necesarias para el análisis,

— cerrar de nuevo el recipiente.

3. ESTADO PASTOSO

3.1. En este estado se encuentran especialmente productos tales como cremas, emulsiones, geles, que puedan acondicionarse en tubos, frascos de paredes blandas y tarros.

3.2. **Toma de ensayo**

Existen dos posibilidades:

3.2.1. Recipientes de cuello estrecho (tubos, frascos blandos). Eliminar al menos el primer centímetro del producto que vaya a analizarse. Efectuar la toma de ensayo y cerrar el recipiente inmediatamente.

3.2.2. Recipiente de cuello ancho (tarros). Raspar ligeramente la superficie para eliminar la capa superficial. Efectuar la toma de ensayo y cerrar el recipiente inmediatamente.

4. ESTADO SÓLIDO

4.1. En este estado se encuentran especialmente productos tales como polvos, polvos compactos, barras, pastillas, que pueden acondicionarse en cajas o en estuches.

4.2. **Toma de ensayo**

Existen dos posibilidades:

4.2.1. Polvos. Antes de abrirlo destapar el envase, agitar los polvos, enérgicamente si es posible. Destapar y efectuar la toma de ensayo.

4.2.2. Polvos compactos o barras. Eliminar por raspado ligero la capa superficial del sólido y efectuar la toma de ensayo.

5. PRODUCTOS ACONDICIONADOS A PRESIÓN DE GAS

5.1. Estos productos han sido definidos en el artículo 2 de la Directiva 75/324/CEE del Consejo de 20 de mayo de 1975(1).

5.2. **Toma de ensayo**

Después de agitar enérgicamente la muestra, una parte representativa del contenido del recipiente se trasvasa mediante una pieza de trasvase a un frasco de vidrio plastificado trasparente provisto de una válvula. Este frasco no lleva tubo de inmersión. En ciertos casos particulares el método de análisis podrá incluir otras piezas de trasvase. Pueden presentarse entonces cuatro posibilidades:

(1) DO nº L 147 de 9. 6. 1975, p. 40.

5.2.1. El contenido es una solución homogénea: se encuentra en condiciones de ser analizado.

5.2.2. El contenido está compuesto por dos fases líquidas: el análisis de cada una de estas fases puede relizarse previo trasvase de la fase inferior a un segundo frasco. Esta fase, es, a menudo, acuosa y ya no contiene gas propulsor (caso butano/agua). En este caso, en el momento del trasvase el cuello del frasco (figura 4) se orientará hacia abajo.

5.2.3. El contenido está formado por un polvo en suspensión: después de la separación del polvo se podrá analizar la fase líquida.

5.2.4. Espuma: introducir previamente en el frasco de trasvase una cantidad conocida (mediante pesada) de metoxi-2-etanol (de 5 a 10 g aproximadamente). En el momento de la desgasificación, el metoxi-2-etanol impedirá la formación de espuma y entonces será posible superar los gases propulsores sin pérdida de líquido.

5.3. **Aparatos**

La pieza de trasvase P 1 (figura 1) se fabrica en duraluminio o latón. Está concebida para adaptarse a distintos tipos de válvulas mediante un racor de polietileno. Se describe a título de ejemplo; se pueden emplear otras piezas de trasvase (figuras 2 y 3).

El frasco de trasvase es de vidrio blanco (figura 4) revestido exteriormente de una protección plastificada transparente. Su capacidad es de 50 a 100 ml. Está equipado con una válvula, pero no con tubo de inmersión.

5.4. **Procedimiento**

Para trasvasar una cantidad suficiente de producto es necesario purgar el frasco de trasvase del aire que contiene. Para ello se introducirán, mediante la pieza de trasvase, 10 ml aproximadamente de diclorodifluorometano o de butano (según la naturaleza del producto que se examine), desgasificar después hasta que desaparezca la fase líquida, manteniendo el frasco con la válvula hacia arriba. Retirar la pieza de trasvase y tarar el frasco de trasvase (gramos »a«). Agitar enérgicamente el recipiente del cual se debe tomar una muestra. Adaptar la pieza de trasvase a la válvula del recipiente (manteniendo ésta hacia arriba), adaptar el frasco de transferencia (el cuello hacia abajo) sobre la pieza de trasvase y presionar. Llenar el frasco de trasvase hasta los dos tercios aproximadamente.

Si el trasvase se detiene prematuramente debido al equilibrio de las presiones, se podrá continuar enfriando el frasco de trasvase. Desconectar la pieza de trasvase y pesar el frasco (b) para determinar la masa de producto trasvasado (m_1) ($m_1 = b—a$).

La muestra así obtenida puede ser utilizada:

— para el análisis químico habitual,

— para el análisis de las sustancias volátiles mediante cromatografía en fase gaseosa.

5.4.1. *Análisis químico*

Efectuar las manipulaciones siguientes manteniendo el frasco de trasvase con el cuello hacia arriba.

— Desgasificar. Si la desgasificación provoca la formación de espuma, emplear un frasco de trasvase que contenga una cantidad exactamente pesada de 2-metoxi-etanol (5 a 10 g) introducida mediante jeringa por mediación de la pieza de trasvase.

— Terminar la eliminación cuantitativa de las sustancias volátiles agitando en un baño cuya temperatura se mantiene a 40 °C por termostato. Retirar la pieza de trasvase.

— Pesar (gramos »c«) para determinar la masa del residuo (m_2) $m_2 = c—a$. Para el cálculo del peso del residuo se tendrá en cuenta, en su caso, la cantidad de 2-metoxi-etanol introducida.

— Abrir el frasco quitando la válvula.

— Disolver cuantitativamente el residuo en una cantidad conocida del disolvente adecuado.

— Efectuar para el cálculo la determinación prevista sobre una parte alícuota.

Fórmulas para el cálculo:

$$R = \frac{r \cdot m_2}{m_1} \text{ y } Q = \frac{R \cdot P}{100}$$

m1 = masa del producto trasvasado al frasco de trasvase,

m2 = masa del residuo después de calentarlo a 40°C,

r = porcentaje de la sustancia determinada en m² (determinada por el método apropiado),

r = porcentaje de la sustancia determinada en m² (determinada por el método apropiado),

R = porcentaje de la sustancia determinada en la totalidad del producto;

Q = cantidad total absoluta de la sustancia determinada en la totalidad del producto,

P = masa neta del producto acondicionado total antes del comienzo de las manipulaciones.

5.4.2. *Análisis de las sustancias volátiles por cromatografía en fase gaseosa*

5.4.2.1 Principio
En el frasco de trasvase se toma la cantidad adecuada de líquido mediante una jeringa para gases. Se inyectael contenido de la jeringa en el cromatógrafo.

5.4.2.2. Aparatos
Jeringa para gases (figura 5) «Precisión Sampling» serie A2 o jeringa equivalente. Esta jeringa está provista de una válvula deslizante en el extremo de su aguja. El acoplamiento de la jeringa con el frasco de trasvase se realiza mediante la pieza de trasvase del lado del frasco y mediante un tubo de polietileno (longitud 8 mm, diámetro 2,5 mm) del lado de la jeringa.

5.4.2.3. Procedimiento
Después de haber trasvasado al frasco de transferencia por medio de la pieza de trasvase una cantidad adecuada del producto, se acopla la jeringa al frasco de transferencia tal como se indica en el punto 5.4.2.2. Estando la válvula en posición abierta, se aspira una cantidad adecuada de líquido. Se eliminan las burbujas de gas mediante movimientos sucesivos del pistón (enfriar la jeringa si es necesario). Cuando la jeringa contenga un líquido sin burbujas, cerrar la válvula y desconectar la jeringa del frasco de trasvase. Se adapta entonces una aguja y después de introducirla en el inyector del cromatógrafo se abre la válvula y se inyecta.

5.4.2.4 Patrón interno
Si es necesario utilizar un patrón interno, éste puede introducirse en el frasco de trasvase por medio de una jeringa y mediante la pieza de trasvase.

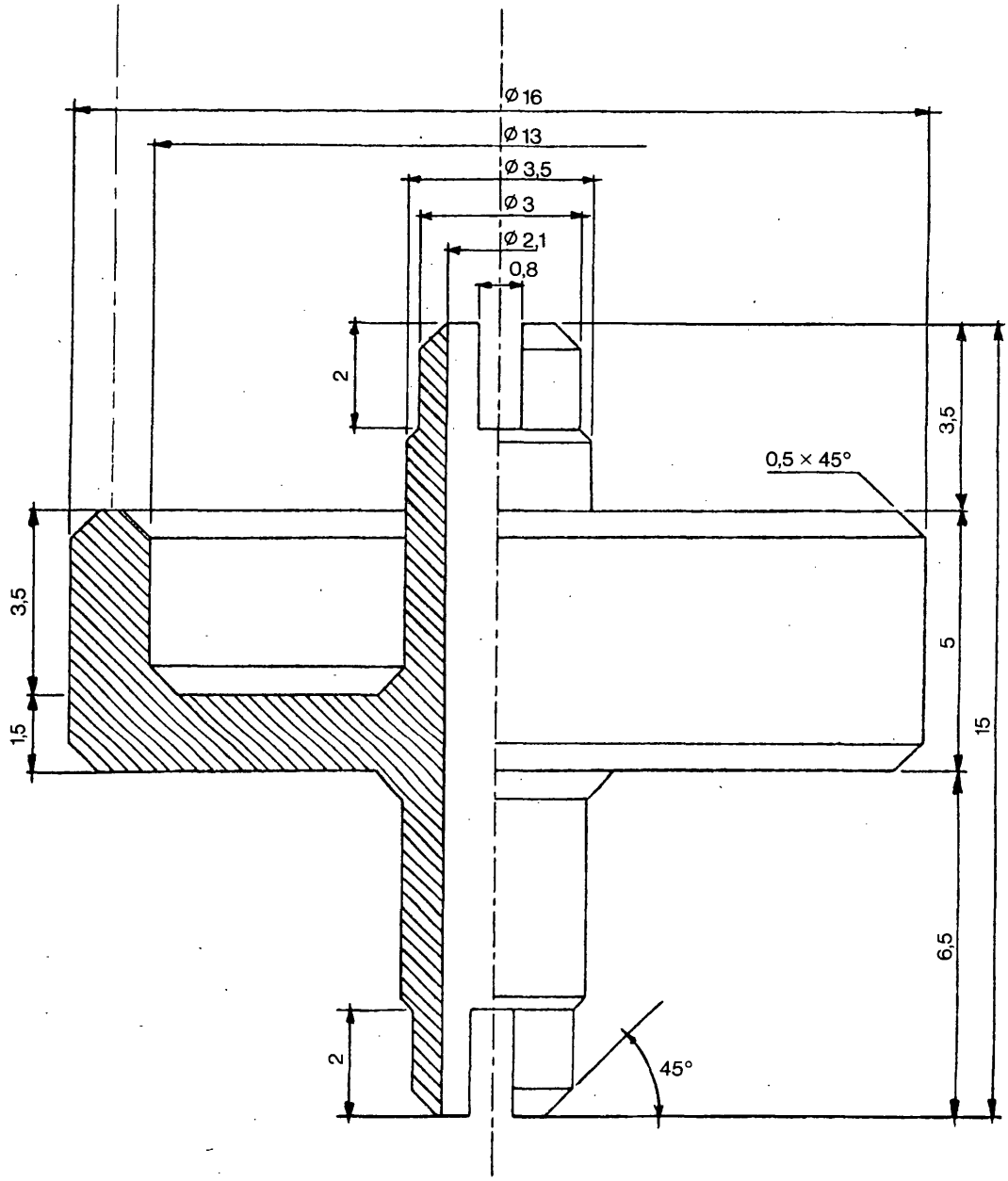


Figura 1

Pieza de trasvase P1

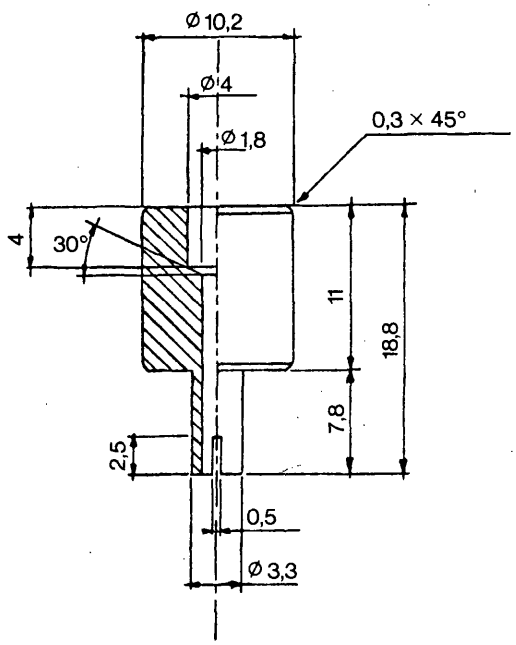


Figura 2

Manguito M_2

Recor para una válvula con entrada macho y una válvula con entrada hembra.

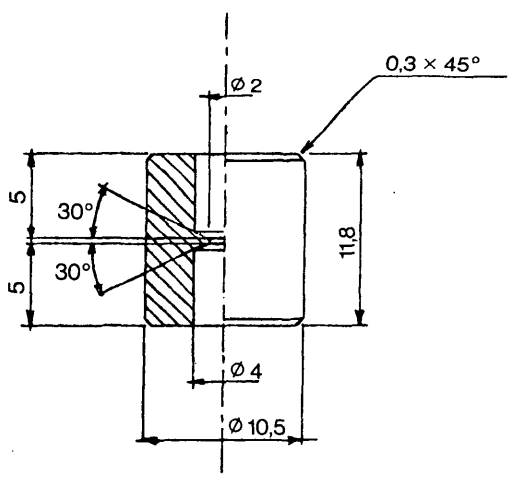


Figura 3

Manguito M_1

Racor para dos válvulas de entrada macho.

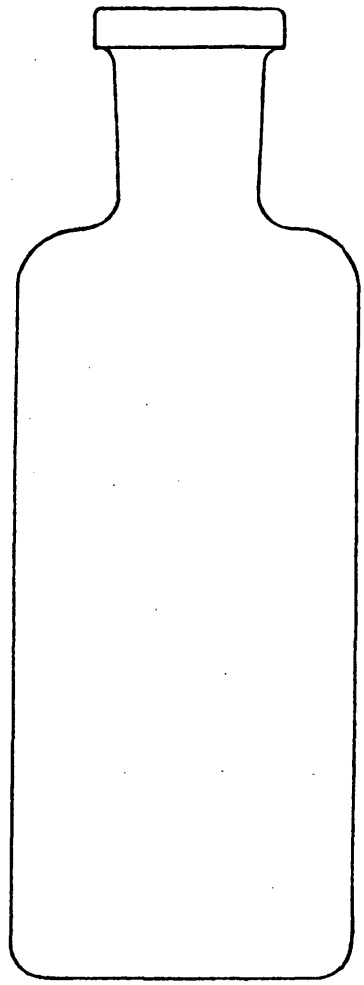


Figura 4

Frasco de trasvase

Capacidad 50 a 100 ml

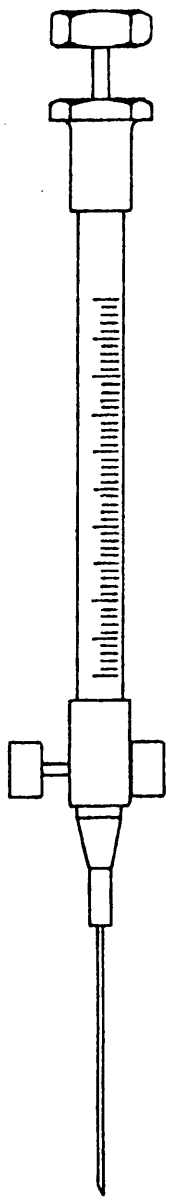


Figura 5

Jeringa para gases

III. IDENTIFICACIÓN Y DETERMINACIÓN DE LOS HIDRÓXIDOS DE SODIO Y POTASIO LIBRES

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

El método describe el procedimiento que permite reconocer los productos cosméticos que contienen cantidades importantes de hidróxidos de sodio y/o de potasio libres, y determinar estos hidróxidos en los preparados del desrizado de cabello y de disolvente de la cutícula de las uñas.

2. DEFINICIÓN

Se define el hidróxido de sodio y de potasio libre como el volumen de ácido de referencia necesario para neutralizar el producto en determinadas condiciones, la cantidad obtenida se expresa en forma de hidróxido de sodio libre.

3. PRINCIPIO

La muestra se disuelve o dispersa en agua y se titula con el ácido de referencia. Se registra la variación del valor del pH al tiempo que se añade el ácido para una solución simple de hidróxidos de sodio o de potasio, la titulación termina cuando se obtiene una variación neta del valor del pH registrado.

La curva de titulación normal puede variar debido a la presencia de:

a) amoníaco y otras bases orgánicas débiles, que presentan por sí mismas una curva de titulación más bien plana. En este caso, el amoníaco se eliminará por evaporación a presión reducida y temperatura ambiente;

b) sales de ácidos débiles, que puede producir una curva de titulación con varios puntos de inflexión. En este caso, sólo la primera parte de la curva hasta llegar al primero de dicho puntos de inflexión, corresponderá a la neutralización del ión hidroxilo procedente del hidróxido de sodio o de potasio libre.

Se deberá emplear otro método de titulación en alcohol cuando exista una excesiva interferencia por las sales de ácidos inorgánicos débiles. Aunque, en teoría, sea posible encontrar otras bases fuertes solubles, como el hidróxido de litio o hidróxido de amonio cuaternario, que dan un pH elevado, su presencia en este tipo de productos cosméticos es sumamente improbable.

4. IDENTIFICACIÓN

4.1. **Reactivos**

4.1.1. Solución tampón alcalina de referencia de pH 9, 18a 25°C: solución 0,05 M de tetraborato de sodio.

4.2. **Aparatos**

4.2.1. Material habitual de laboratorio

4.2.2. Medidor de pH

4.2.3. Electrodo de vidrio

4.2.4. Electrodo de referencia de calomel

4.3. **Procedimiento**

Calibrar el aparato de medida con ayuda de la solución tampón de referencia (4.1.1.). Preparar una solución o dispersión al 10% en agua del producto que vaya a analizar y filtrar. Medir el pH. Si éste es igual o superior a 12 será necesario efectuar una determinación.

5. DETERMINACIÓN

5.1. **Titulación en medio acuoso**

5.1.1. *Reactivos*

5.1.1.1. Solución titulada de ácido clorhídrico 0,1 N

5.1.2. *Aparatos*

5.1.2.1. Material habitual de laboratorio

5.1.2.2. Medidor de pH, preferentemente con registrador

5.1.2.3. Electrodo de vidrio

5.1.2.4. Electrodo de referencia de calomel

5.1.3. *Procedimiento*

Pesar con precisión en un vaso de precipitado de 150 ml una toma de ensayo que pese entre 0,5 y 1 g. En presencia de amoníaco, añadir algunas perlas de ebullición, poner el vaso de precipitado en un secador de vacío, hacer el vacío con ayuda de una trompa de agua hasta que no se perciba olor a amoníaco (alrededor de 3 horas).
Disolver o dispersar el residuo en 100 ml de agua. Titular con ayuda de la solución de ácido clorhídrico 0,1 N (5.1.1.1) y registrar la variación del pH (5.1.2.2).

5.1.4. *Cálculos*

Determinar los puntos de inflexión de la curva de titulación. Si el primer punto de inflexión se produce a un pH inferior a 7, la muestra no contiene hidróxido de sodio o de potasio.

Si se forman dos o más puntos de inflexión en la curva, sólo se tomará en consideración el primero.

Registrar el volúmen de la solución de titulación en este primer punto de inflexión,

siendo V el volumen de la solución de titulación en ml,
M la masa de la toma de ensayo en g.
La concentración de hidróxidos de sodio y/o de potasio en la muestra se expresa en porcentaje (m/m) de hidróxido de sodio mediante la fórmula:

$$\% \text{ de hidróxido de sodio } 0{,}4 = \frac{V}{M}$$

Puede suceder que, aunque haya indicaciones de la presencia de una cantidad bastante importante de hidróxidos de sodio y/o de potasio, la curva de titulación no presente un punto de inflexión definido. En este caso, conviene proceder a una nueva determinación en isopropanol.

5.2 **Titulación en isopropanol**

5.2.1. *Reactivos*

5.2.1.1. Isopropanol

5.2.1.2. La solución acuosa titulada de ácido clorhídrico 1,0 N

5.2.1.3. Solución de ácido clorhídrico 0,1 N en isopropanol se prepara inmediatamente antes de su empleo, diluyendo con isopropanol la solución acuosa de ácido clorhídrico 1,0 N

5.2.2. *Aparatos*

5.2.2.1. Material habitual de laboratorio

5.2.2.2. Medidor de pH, preferentemente con registrador

5.2.2.3. Electrodo de vidrio

5.2.2.4. Electrodo de referencia de calomel

5.2.3. *Procedimiento*
Pesar con precisión en un vaso de 150 ml una muestra que pese entre 0,5 y 1 g.
En presencia de amoníaco, añadir algunas perlas de vidrio, poner el vaso en un secador de vacío, hacer el vacío con ayuda de una trompa de agua hasta que no se perciba olor a amoníaco (alrededor de 3 horas)
Disolver o dispersar el residuo en 100 ml de isopropanol. Titular con la solución 0,1 N de ácido clorhídrico en isopropanol (5.2.1.3.) y registrar la variación de pH aparente (5.2.2.2.)

5.2.4. *Cálculos*
Método similar al del punto 5.1.4. El primer punto de inflexión aparece a un pH aparente de alrededor de 9.

5.3. **Repetibilidad** (1)
Para contenidos del órden del 5% (m/m), la diferencia entre los resultados de dos determinaciones paralelas efectuadas sobre la misma muestra no debe sobrepasar el 0,25%.

(1) Según norma ISO/DIS 5725.

IV. DETERMINACIÓN E IDENTIFICACIÓN DEL ÁCIDO OXÁLICO Y DE SUS SALES ALCALINAS EN LOS PRODUCTOS PARA EL CUIDADO DEL CABELLO

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

El método que se indica más abajo está adaptado a la determinación e identificación del ácido oxálico y de sus sales alcalinas en los productos para el cuidado del cabello.

Puede utilizarse en las soluciones y lociones incoloras, acuosas o hidro-alcohólicas, que contengan alrededor de 5% de ácido oxálico o una proporción equivalente de oxalato alcalino.

2. DEFINICIÓN

El contenido de la muestra en ácido oxálico y/o en sales alcalinas de este ácido, determinado por este método, se expresa en porcentaje de masa de ácido oxálico.

3. PRINCIPIO

Después de haber eliminado los agentes tensoactivos aniónicos eventuales mediante clorhidrato p-toluidina, se precipita el ácido oxálico y/o los oxalatos en forma de oxalato de calcio, después se filtra la solución. Se disuelve luego el precipitado en ácido sulfúrico y se titula con permanganato de potasio.

4. REACTIVOS

Todos los reactivos deben ser de calidad analítica.

4.1. Solución de acetato de amonio al 5% (m/m)

4.2. Solución de cloruro de calcio al 10% (m/m)

4.3. Etanol al 95% (V/V)

4.4. Tetracloruro de carbono

4.5. Dietiléter

4.6. Solución de clorhidráto de p-toluidina al 6,8% 6m/m)

4.7 Solución de permanganato de potasio 0,1 N

4.8. Ácido sulfúrico al 20% (m/m)

4.9. Ácido clorhídrico al 10% (m/m)

4.10. Acetato de sodio 3 H_2 O

4.11. Ácido acético glacial

4.12. Ácido sulfúrico (1:1)

4.13. Solución saturada de hidróxido de bario

5. APARATOS

5.1. Embudos de separación, de 500 ml

5.2. Vasos de precipitado de vidrio, de 50 y 600 ml

5.3. Crisoles filtrantes de vidrio G-4

5.4 Probetas graduadas, de 25 y 100 ml

5.5. Pipetas, de 10 ml

5.6. Matraces para filtración en vacío, de 500 ml

5.7. Trompa de agua

5.8. Termómetro graduado de 0 a 100°C

5.9. Agitador magnético calefactor

5.10. Barras imanadas revestidas de teflón

5.11. Bureta, de 25 ml

5.12. Matraces cónicos, de 250 ml

6. PROCEDIMIENTO

6.1. Pesar de 6 a 7 g de la muestra en un vaso de precipitado de vidrio de 50 ml, llevar el pH a 3 con ácido clorhídrico diluído (4.9), trasvasar después la solución con ayuda de 100 ml de agua destilada a un embudo de separación. Añadir luego 25 ml de etanol (4.3), 25 ml de solución de clorhidrato de p-toluidina (4.6) y 25 a 30 ml de tetracloruro de carbono (4.4), y agitar la mezcla enérgicamente.

6.2. Después de separar las fases, retirar la capa inferior (fase orgánica), repetir la extracción con los reactivos utilizados en 6.1, y retirar de nuevo la fase orgánica.

6.3. Trasvasar la solución acuosa a un frasco de precipitado de vidrio de 600 ml y eliminar el tetracloruro de carbono residual llevando la solución a ebullición.

6.4. Añadir 50 ml de solución de acetato de amonio (4.1), llevar la solución a ebullición (5.9), añadir 10 ml de solución caliente de cloruro de calcio (4.2) a la solución hirviente, agitando para formar el precipitado.

6.5. Verficar que la precipitación ha sido completa añadiendo algunas gotas de solución de cloruro de calcio (4.2), dejar enfriar hasta temperatura ambiente, añadir agitando (5.10) 200 ml deetanol (4.3) y dejar reposar durante 30 minutos.

6.6. Filtrar el líquido en un crisol filtrante de vidrio (5.3), trasvasar el precipitado al crisol filtrante con una pequeña cantidad de agua caliente (50 a 60°C) y lavar el precipitado con agua fría.

6.7. Lavar el precipitado cinco veces con un poco de etanol (4.3) y de dietiléter (4.5), disolver después el precipitado en 50 ml de ácido sulfúrico caliente (4.8) aspirando éste a través del crisol filtrante.

6.8. Trasvasar cuantitativamente la solución y un matraz cónico (5.12) y titular mediante una solución de permanganato de potasio (4.7) hasta obtener una débil coloración rosa.

7. CÁLCULO

El contenido de la muestra, expresado en ácido oxálico, en porcentaje de masa, se calcula mediante la fórmula:

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

en la que:

A = consumo de permanganato de potasio 0,1 N, medido en 6.8,
E = cantidad de muestra utilizada en 6.1, en gramos,
4,50179 = coeficiente de conversión para el ácido oxálico

8. REPETIBILIDAD(1)

Para un contenido de ácido oxálico del orden del 5% (m/m), la diferencia entre los resultados de dos determinaciones paralelas efectuadas sobre la misma muestra no debe ser superior al 0,15%.

9. IDENTIFICACIÓN

9.1. **Principio**

El ácido oxálico y/o los oxalatos se precipitan en forma de oxalato de calcio y se disuelven en ácido sulfúrico. Se añade después un poco de solución de permanganato de potasio; éste se decolora, y se forma anhídrido carbónico. Haciendo pasar este anhídrido carbónico por una solución de barita, se provoca la formación de un precipitado blanco (turbio) de carbonato de bario.

9.2. **Procedimiento**

9.2.1. Someter a una parte de la muestra a examinar al tratamiento indicado anteriormente en los puntos 6.1 a 6.3, para eliminar los detergentes que pueda contener.

9.2.2. A unos 10 ml de la solución obtenida en 9.2.1, añadir una punta de espátula de acetato de sodio (4.10) y acidificar la solución con algunas gotas de ácido acético glacial (4.11).

(1) Según la norma ISO/DIS 5725.

9.2.3. Añadir solución de cloruro de calcio al 10% (4.2) y filtrar la solución obtenida. Disolver el precipitado de oxalato de calcio en 2 ml de ácido sulfúrico (1:1) (4.12).

9.2.4. Trasvasar la solución a un tubo de ensayo y añadir, gota a gota, 0,5 ml aproximadamente de solución de permanganato de potasio 0,1 N (4.7). En presencia de oxalato, la solución se decolora lentamente al principio y rápidamente después.

9.2.5. Inmediatamente después de añadir el permangamato de potasio, colocar sobre el tubo de ensayo un tubito de vidrio de dimensiones apropiadas y provisto de tapón: calentar ligeramente el contenido y recoger el anhídrido carbónico formado en una solución saturada de hidróxido de bario (4.13). La formación, al cabo de 3 a 5 minutos, de una nube lechosa de carbonato de bario, indica la presencia de ácido oxálico.

V. DETERMINACIÓN DEL CLOROFORMO EN LAS PASTAS DENTÍFRICAS

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Este método describe la determinación por cromatografía en fase gaseosa del cloroformo en las pastas dentífricas. El método está previsto para determinar hasta el 5% de cloroformo.

2. DEFINICIÓN

El cloroformo determinado con este método se expresa en porcentaje de masa del producto.

3. PRINCIPIO

Se hace una suspensión de la pasta dentífrica en una mezcla de dimetilformamida y metanol, añadiendo una cierta cantidad de acetonitrilo como patrón interno. Después de centrifugar, se examina una parte de la fase líquida por cromatografía en fase gaseosa, y se calcula el contenido de cloroformo.

4. REACTIVOS

Todos los reactivos deben de ser de calidad analítica.

4.1. Porapak Q o Chromosorb 101 o equivalente (80 a 100 mallas)

4.2. Acetonitrilo

4.3. Cloroforno

4.4. Dimetilformamida

4.5. Metanol

4.6. Solución de patrón interno:
con una pipeta, echar 5 ml de dimetilformamida (4.4) en un matraz aforado de 50 ml y añadir unos 300 mg (M) exactamente pesados de acetonitrilo. Completar hasta la señal con dimetilformamida y mezclar.

4.7. Solución para determinar el factor de respuesta relativo:
con una pipeta, poner 5 ml de solución de patrón interno (4.6) en un matraz aforado de 10 ml y añadir unos 300 mg (M_1) de cloroformo (4.3) exactamente pesados. Completar la señal con la dimetilformamida y mezclar.

5. APARATOS

5.1. Balanza analítica

5.2. Cromatógrafo de fase gaseosa provisto de detector de ionización de llama.

5.3. Jeringa de inyección de 5 ó 10 microlitros, graduada a 1/10

5.4. Pipetas aforadas de 1,4 y 5 ml

5.5. Matraces aforados de 10 y 50 ml

5.6. Tubo de ensayo de aproximadamente 20 ml con tapón de rosca. El interior del tapón está provisto de una placa de plástico, una de cuyas caras está recubierta de teflón.

5.7. Centrífuga

6. PROCEDIMIENTO

6.1. **Condiciones de la cromatografía en fase gaseosa**

6.1.1. *Material de la columna:* vidrio, en espiral
Longitud:150 cm
Diámetro interno: 4 mm
Diámetro externo: 6 mm

6.1.2. *Llenado:* Porapak Q o Chromosorb 101 o equivalente (80-100 mallas) (4.1)

6.1.3. *Detector:* Ionización de llama
Regular su sensibilidad, de manera que tras de la inyección de 3 microlitros de la solución 4.7, la altura del pico del acetonitrilo cubra, aproximadamente, las tres cuartas partes de la totalidad de la escala.

6.1.4. *Gas:* Vector: Nitrógeno, caudal, 65 ml/min
Auxiliar: Hidrógeno
Regular el caudal de los gases al nivel del detector de ionización de llama, de manera que el flujo del aire o del oxígeno sea de 5 a 10 veces el del hidrógeno.

6.1.5. *Temperaturas*

Inyector 210 °C
Detector 210 °C
Columna 175 °C

6.1.6. *Registrador*
Desarrollo: 100 cm/hora, aproximadamente

6.2. **Preparación de la muestra**

Efectuar la toma de ensayo a partir de un tubo que todavía no se haya abierto. Eliminar un tercio del contenido, cerrar de nuevo el tubo, mezclar cuidadosamente dentro del tubo y tomar después la muestra para el análisis.

6.3. **Determinación**

6.3.1. Pesar, con una precisión de 10 mg, 6 o 7 g (Mo) de la pasta dentífrica tratada con arreglo al punto 6.2, en un tubo con tapón rosca (5.6) y añadir algunas perlas de vidrio.

6.3.2. Con una pipeta, echar 5,0 ml de la solución de patrón interno (4.6), 4 ml de dimetilformamida (4.4) y 1 ml de metanol (4.5) en el tubo, cerrar con el tapón de rosca y homogeneizar.

6.3.3. Agitar durante media hora con un agitador mecánico, y centrifugar durante 15 minutos con el tubo cerrado, a una velocidad tal que se obtenga una separación neta de las fases.

Observación: Sucede a veces que la fase líquida está aún turbia después de la centrifugación. Esto se puede evitar si se añade 1 a 2 g de cloruro de sodio a la fase líquida, centrifugando de nuevo después.

6.3.4. Inyectar 3 microlitros de esta solución (6.3.3) en las condiciones descritas en 6.1. Repetir esta operación.

En estas condiciones, se pueden dar los siguientes tiempos de retención como valores orientativos:

metanol	alrededor de 1 minuto,
acetonitrilo	alrededor de 2,5 minutos,
cloroformo	alrededor de 6 minutos,
dimetilformamida	15 minutos.

6.3.5. *Determinación del factor de respuesta relativo.*

Inyectar 3 microlitros de la solución 4.7 para determinar el factor de respuesta relativo. Repetir la operación. Determinar diariamente el factor de respuesta relativo.

7. CÁLCULO

7.1. **Cálculo de la respuesta relativa**

7.1.1. Medir la altura y la anchura a media altura de los picos de acetonitrilo y de cloroformo y calcular la superficie de ambos picos con la fórmula: altura x anchura a media altura.

7.1.2. Determinar la superficie de los picos de acetonitrilo y de cloroformo en los cromatogramas obtenidos en 6.3.5 y calcular la respuesta relativa f_s con ayuda de la fórmula:

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

en la cual

fs = factor de respuesta relativo para el cloroformo,

As = superficie del pico de cloroformo (6.3.5)

Ai = superficie del pico de acetonitrilo (6.3.5),

Ms = cantidad de cloroformo en mg por 10 ml de solución utilizada en 6.3.5 (=M_1),

M_1 = candidad de acetonitrilo en mg por 10 ml de solución utilizada en 6.3.5 (= 1/10 M).

Calcular la medida de los valores hallados

7.2. **Cálculo del contenido de cloroformo**

7.2.1. Calcular en la forma descrita en 7.1.1 la superficie de los picos de cloroformo y de acetonitrilo de los cromatogramas obtenidos en 6.3.4

7.2.2. Calcular el contenido de cloroformo de la pasta dentífrica mediante la fórmula:

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

en la cual:

% X = contenido de cloroformo en porcentaje de la masa de pasta dentífrica,

As = superficie del pico de cloroformo (6.3.4),

Ai = superficie del pico de acetonitrilo (6.3.4),

M_{sx} = peso en mg de la muestra examinada en 6.3.1 (= 1 000.Mo)

Mi = cantidad de acetonitrilo en mg por 10 ml de la solución obtenida en 6.3.2 (1/10 M).

Calcular la media de los contenidos obtenidos y expresar el resultado con un decimal.

8. REPETIBILIDAD(1)

Para un contenido de cloroformo del 3% (m/m), la diferencia entre los resultados de dos determinaciones paralelas efectuadas en la misma muestra no debe sobrepasar el 0,3%.

VI. DETERMINACIÓN DE CINC

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Este método describe la determinación del cinc presente en los productos cosméticos en forma de cloruro, sulfato, fenosulfato o combinaciones varias de estas sales de cinc.

2. DEFINICIÓN

El contenido en cinc de la muestra determinado por gravimetría del 2-metil-8-oxiquinoleato de cinc, se expresa en porcentaje de masa de cinc.

3. PRINCIPIO

El cinc en solución precipita en medio ácido en forma de 2-metil-8-oxiquinoleato. Después de filtrar y secar, se pesa el precipitado.

4. REACTIVOS

Todos los reactivos deben ser de calidad analítica.

4.1. Amoníaco concentrado al 25% (m/m); $d\ \frac{20}{4} = 0,91$

4.2. Ácido acético glacial

(1) Según la norma ISO/DIS 5725.

4.3. Acetato de amonio

4.4. 2-metil-8-oxiquinoleína

4.5. Solución de amoníaco al 6% (m/v). Verter 240 g de amoníaco concentrado (4.1) en un matraz aforado de 1000 ml, completar hasta la señal con agua destilada y mezclar.

4.6. Solución de acetato de amonio 0,2 M. Disolver en un matraz aforado de 1000 ml 15,4 g de acetato de amonio (4.3) en agua destilada. Completar hasta la señal con agua destilada y mezclar.

4.7. Solución de 2-metil-8-oxiquinoleína. En un matraz aforado de 100 ml, disolver 5 g de 2-metil-8-oxiquinoleína en 12 ml de ácido acético glacial. Completar hasta la señal con agua destineda y mezclar.

5. APARATOS

5.1. Matraces aforados, de 100 y 1000 ml

5.2. Vasos de vidrio, de 400 ml

5.3. Probetas graduadas, de 50 y 150 ml

5.4. Pipetas graduadas, de 10 ml

5.5. Crisoles filtrantes de vidrio G-4

5.6. Matraces para filtración de vacío, de 500 ml

5.7. Trompa de agua

5.8. Termómetro graduado, de 0 a 100 °C al menos

5.9. Secador, que contenga un secante adecuado, con indicador higrométrico, por ejemplo, gel de sílice o equivalente

5.10. Estufa, regulada a una temperatura de 150 ± 2°C

5.11. Medidor de pH

5.12. Placa de calentamiento

6. PROCEDIMIENTO

6.1. Pesar de 5 a 10 g (m) de la muestra que vaya a examinarse, que deben contener de 50 a 100 mg aproximadamente de cinc, ponerlos en un vaso de 400 ml, añadir 50 ml de agua destilada y mezclar.

6.2. Añadir 2 ml de solución de 2-metil-8-oxiquinoleína (4.7) por decena de miligramo de cinc contenido en la solución (6.1) y mezclar.

6.3. Diluir con 150 ml de agua destilada, llevar (5.12) la temperatura de la solución a 60° C, y añadir, agitando, 45 ml de la solución de acetato de amonio 0,2 M (4.6).

6.4. Sin dejar de agitar, llevar el pH de la solución a 5,7-5,9 mediante la solución de amoníaco (4.5); controlar el pH de la solución con el medidor de pH.

6.5. Dejar reposar 30 minutos, aspirar mediante una trompa de agua la solución a través de un crisol filtrante G-4, previamente secado (150 °C) y tarado después de enfriado (Mo). Lavar el precipitado recogido en el crisol con 150 ml en total de agua destilada calentada a 95 °C.

6.6. Colocar el crisol en una estufa a 150 °C y secar durante 1 hora.

6.7. Secar el crisol de la estufa, colocarlo en un secador (5.9), y determinar su masa (M_1) una vez que el crisol esté a temperatura ambiente.

7. CÁLCULO

Calcular el contenido en cinc de la muestra en porcentaje de masa (% m/m) mediante la fórmula:

$$\% \text{ de cinc} = \frac{(M_1 - M_0) \cdot 17{,}12}{M}$$

en la cual:

M = masa en gramos de la fracción de muestra examinada en el punto 6.1.

M_0 = masa en gramos del crisol filtrante vacío y seco (6.7).

M_1 = masa en gramos del crisol filtrante tras la precipitación (6.7.).

8. REPETIBILIDAD(1)

Para un contenido den zinc del orden del 1% (m/m), la diferencia entre los resultados de dos determinaciones paralelas efectuadas sobre la misma muestra no debe sobrepasar el 0,1%.

VII. DETERMINACIÓN E IDENTIFICACIÓN DEL ÁCIDO FENOSULFÓNICO

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Este método describe la identificación y la determinación del ácido fenosulfónico en productos cosméticos como aerosoles y lociones faciales.

2. DEFINICIÓN

El contenido de la muestra en ácido fenosulfónico, determinado mediante este método, se expresa en porcentaje de masa de fenosulfonato de zinc anhidro.

3. PRINCIPIO

La muestra destinada al análisis se concentra a presión reducida. se disuelve en agua y se purifica por extracción con cloroformo.

La determinación del ácido fenosulfónico se efectúa por bromoyodometría sobre una parte alícuota de la solución acuosa filtrada.

4. REACTIVOS

Todos los reactivos deben ser de calidad analítica.

4.1. Ácido clorhídrico concentrado al 36% ($d_4^{20} = 1{,}18$)

4.2. Cloroformo

4.3. 1-Butanol

4.4. Ácido acético glacial

4.5. Yoduro de potasio

4.6. Bromuro de potasio

4.7. Carbonato de sodio

4.8. Ácido sulfanílico

4.9. Nitrito de sodio

4.10. Solución de bromato de potasio 0,1 N

4.11. Solución de tiosulfato de sodio 0,1 N

4.12. Solución acuosa de almidón al 1% (m/v)

4.13. Solución acuosa de carbonato de sodio al 2% (m/v)

4.14. Solución acuosa de nitrito de sodio al 4,5% (m/v)

4.15. Solución de ditizona al 0.05% (m/v) en cloroformo

(1) Según la norma ISO/DIS 5725.

4.16. Disolvente de desarrollo 1-Butanol/ácido acético glacial/agua (=4+1+5.v), tras mezclar en una ampolla de decantación se elimina la fase inferior.

4.17. Reactivo de Pauly
Disolver calentando 4,5 g de ácido sulfanílico (4.8) en 45 ml de ácido clorhídrico concentrado (4.1) y diluir con agua hasta 500 ml. Enfriar 10 ml de esta solución en una cubeta de agua helada y añadir agitando 10 ml de una solución fría de nitrito de sodio (4.14). Dejar reposar la mezcla durante 15 minutos a 0 °C (a esta temperatura, la solución es estable durante 1 a 3 días) y añadir, inmediatamente antes de la pulverización (7.5), 20 ml de la solución de carbonato de sodio (4.13).

4.18. Placas de celulosa listas para la cromatografía en capa fina, de 20 x 20 cm y con un espesor de la capa absorbente de 0,25 mm.

5. APARATOS.

5.1. Matraces esmerilados de fondo redondo, de 100 ml

5.2. Ampollas de decantación de 100 ml

5.3. Matraces cónicos esmerilado, de 250 ml

5.4. Bureta, de 25 ml

5.5. Pipetas aforadas de 1 ml, 2 ml y 10 ml

5.6. Pipeta graduada, de 5 ml

5.7. Jeringa de inyección de 10 microlitros, graduada a un décimo de microlitro

5.8. Termómetro graduado de 0 a 100 °C

5.9. Baño María provisto de elemento calefactor

5.10. Estufa bien ventilada y regulada a 80 °C

5.11. Accesorios usuales para la cromatografía en capa fina

6. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Para la identificación y la determinación del ácido fenolsulfónico en los aerosoles, tal como se describen más adelante, se utiliza el residuo obtenido al eliminar, del contenido del aerosol, los disolventes y propulsores que son volátiles a la presión normal.

7. IDENTIFICACIÓN

7.1. En seis puntos de la línea de partida, situada a 1 cm de la base de la placa de celulosa (4.18), depositar sucesivamente, mediante una jeringa de inyección (5.7), 5 microlitros del residuo (6) o de la muestra.

7.2. Colocar la placa en una cubeta que contenga ya el disolvente de desarrollo (4.16) y esperar que el frente del disolvente haya alcanzado una línea situada a 15 cm de la línea de partida.

7.3. Después de sacarla de la cubeta, secar la placa a 80 °C hasta la evaporación total del ácido acético. Pulverizar después la solución de carbonato de sodio (4.13) sobre la placa y dejar secar al aire.

7.4 Cubrir una mitad de la placa con una placa de vidrio y pulverizar la solución de ditizona al 0,05% (4.15) sobre la mitad descubierta. En presencia de ión cinc aparecen en el cromatograma unas manchas rojo violeta.

7.5. Cubrir a continuación con una placa de vidrio la mitad de la placa sobre la que se ha efectuado la pulverización de ditizona, y pulverizar el reactivo de Pauly (4.17) sobre la otra mitad. En presencia de ácido fenolsulfónico, aparecen en el cromatograma una mancha pardo amarillenta (ácido p-fenolsulfónico) de valor Rf próximo a 0,26 y una mancha amarilla (ácido m-fenolsulfónico) de valor Rf próximo a 0,45.

8. DETERMINACIÓN

8.1. Pesar 10 g de la muestra o del residuo (6) en un matraz de 100 ml de fondo redondo y, por medio de un evaporador rotatorio en vacío, concentrarlos casi en seco en un Baño María a 40 °C.

8.2. Con una pipeta echar 10 ml de agua (V_1) en el matraz y disolver el residuo de evaporación (8.1) en caliente.

8.3. Trasvasar cuantitativamente la solución de una ampolla de decantación (5.2) y extraerla en dos veces con 20 ml de cloroformo (4.2). Después de cada extracción, se aparta la fase clorofórmica.

8.4. Filtrar la solución acuosa a través de un filtro plegado. En función del contenido previsto en ácido fenolsulfónico, echar con una pipeta 1 o 2 ml (V_2) del filtrado en un matraz cónico de 250 ml (5.3) y diluir con agua hasta obtener 75 ml de solución.

8.5. Añadir 2,5 ml de ácido clorhídrico al 36% (4.1) y 2,5 g de bromuro de potasio (4.6), mezclar y calentar la solución a 50 °C en baño de María.

8.6. Mediante una bureta, añadir la cantidad de solución de bromato de potasio 0,1 N (4.10) necesaria para hacer virar al amarillo la coloración de la solución, cuya temperatura se mantendrá sobre 50 °C.

8.7 Añadir 3 ml de solución de bromato de potasio (4.10), tapar y poner durante 10 minutos en Baño María a 50 °C.
Si al cabo de estos 10 minutos la coloración ha desaparecido, añadir otros 2 ml de solución de bromato de potasio (4.10) y volver a poner el matraz tapado durante otros 10 minutos en Baño María a 50 °C.
Anotar la cantidad total de solución de bromato de potasio añadida (a).

8.8. Enfriar la solución a la temperatura ambiente, añadir 2 g de yoduro de potasio (4.5) y mezclar.

8.9. Mediante una solución de tiosulfato de sodio 0,1 N (4.11), titular el yodo liberado. Al final de la titulación, añadir algunas gotas de solución de almidón (4.12) como indicador. Anotar la cantidad de tiosulfato de sodio utilizada (b).

9. CÁLCULO

Calcular el contenido de fenolsulfonato de zinc de la muestra o del residuo (6) en porcentaje de la masa de (% m/m) mediante la fórmula:

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

en la cual:

a = la cantidad total en ml de solución de bromato de potasio 0,1 N añadida (8.7),

b = la cantidad en ml de solución de tiosulfato de sodio 0,1 N utilizada durante la titulación (8.9),

m = la cantidad de producto o de residuo examinada (8.1) (en miligramos),

V_1 = el volumen en ml de la solución obtenida en 8.2,

V_2 = el volumen en ml del residuo de evaporación disuelto utilizado para el exámen (8.4)

Observación
En el caso de los aerosoles, el resultado de las medidas en % (m/m) del residuo (6) debe convertirse en porcentaje del producto original.

10. REPETABILIDAD(1)

Para un contenido de aproximadamente un 5% de fenolsulfonato de zinc, la diferencia entre los resultados de dos determinaciones paralelas efectuadas sobre la misma muestra no debe sobrepasar el 0,5%.

11. INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS

Con arreglo a las disposiciones de la directiva en materia de productos cosméticos, las lociones faciales y los desodorantes pueden contener como máximo un 6% (m/m) de fenolsulfonato de zinc. En razón a esta prescripción, es necesario determinar no sólo el contenido den ácido fenolsulfónico, sino también el contenido en zinc. Si se multiplica por el coeficiente 0,1588 el contenido en fenolsulfonato de zinc del producto, en % (m/m), tal como resulta del contenido medido de ácido fenolsulfónico. El contenido efectivo en zinc, medido por procedimientos gravimétricos (remitirse a las disposiciones específicas) puede, no obstante, ser más elevado, ya que los productos cosméticos pueden contener también cloruro y sulfato de zinc.

(1) Según la norma ISO/DIS 5725.