31980L1335

1980 12 31 EUROPOS BENDRIJŲ OFICIALUSIS LEIDINYS L 383/27

PIRMOJI KOMISIJOS DIREKTYVA

1980 m. gruodžio 22 d.

dėl valstybių narių įstatymų, susijusių su analizės metodais, kurie yra būtini kosmetikos gaminių sudėčiai tikrinti, suderinimo

80/1335/EEB

EUROPOS BENDRIJŲ KOMISIJA,

atsižvelgdama į Europos ekonominės bendrijos steigimo sutartį,

atsižvelgdama į 1976 m. liepos 27 d. Tarybos direktyvą 76/768/EEB dėl valstybių narių teisės aktų, susijusių su kosmetikos gaminiais, suderinimo [1] su pakeitimais, padarytais Direktyva 79/661/EEB [2], ypač į jos 8 straipsnio 1 dalį,

kadangi Direktyvoje 76/768/EEB yra numatytas oficialus kosmetikos gaminių tyrimas, kurio tikslas yra garantuoti, kad bus laikomasi sąlygų, nustatytų Bendrijos nuostatose dėl kosmetikos gaminių sudėties;

kadangi turėtų būti kuo greičiau įdiegti visi reikalingi analizės metodai, kadangi pirmasis žingsnis einant šia kryptimi yra metodų nurodymas bandinių ėmimui, ruošimui laboratorijoje, laisvųjų natrio ir kalio hidroksidų atpažinimui ir jų kiekio nustatymui, oksalo rūgšties ir šarminių metalų druskų atpažinimui ir jų kiekio nustatymui plaukų priežiūros gaminiuose, chloroformo, esančio dantų pastoje, ir cinko nustatymui bei fenolsulfonrūgšties sudedamųjų dalių atpažinimui ir jų kiekio nustatymui;

kadangi šioje direktyvoje nustatytos priemonės atitinka komiteto nuomonę dėl Direktyvos 76/768/EEB derinimo su technikos pažanga,

PRIĖMĖ ŠIĄ DIREKTYVĄ:

1 straipsnis

Valstybės narės imasi būtinų priemonių užtikrinti, kad oficialiai tikrinant kosmetikos gaminius:

— bandinių ėmimas,

— mėginių laboratorinis paruošimas,

— laisvųjų kalio ir natrio hidroksidų atpažinimas ir jų kiekio nustatymas,

— oksalo rūgšties ir bazinių druskų, esančių plaukų priežiūros gaminiuose, atpažinimas ir jų kiekio nustatymas,

— chloroformo, esančio dantų pastoje, kiekio nustatymas,

— cinko kiekio nustatymas,

— fenolsulfonrūgšties atpažinimas ir kiekio nustatymas

būtų atliekami taikant priede apibūdintus metodus.

2 straipsnis

Valstybės narės. priima įstatymus ir kitus teisės aktus, kurie, įsigalioję ne vėliau kaip iki 1982 m. gruodžio 31 d, įgyvendina šią direktyvą.

Apie tai jos nedelsdamos praneša Komisijai.

3 straipsnis

Ši direktyva yra skirta valstybėms narėms.

Priimta Briuselyje, 1980 m. gruodžio 22 d.

Komisijos vardu

Richard BURKE

Komisijos narys

[1] OL L 262, 1976 9 27, p. 169.
[2] OL L 192, 1979 7 31, p. 35.

PRIEDAS

I. **KOSMETIKOS GAMINIŲ BANDINIŲ ĖMIMAS**

1. APIMTIS IR TAIKYMO SRITIS

Kosmetikos gaminių bandinių ėmimo tvarka yra apibūdinta atsižvelgiant į jų analizę įvairiose laboratorijose.

2. SĄVOKOS

2.1. *Pagrindinis bandinys:*

vienetas, paimtas iš pardavimui siūlomos partijos.

2.2. *Bendrasis bandinys:*

visų pagrindinių bandinių, turinčių tą patį partijos numerį, suma.

2.3. *Laboratorinis bandinys:*

bendrojo bandinio dalis, kuri turi būti analizuojama atskirose laboratorijose.

2.4. *Mėginys:*

laboratorinio bandinio dalis, reikalinga vienai analizei atlikti.

2.5. *Pakuotė:*

tara arba pakavimo medžiaga, kurioje sudėtas (supiltas) gaminys ir kuri nuolat su gaminiu liečiasi.

3. BANDINIO ĖMIMO TVARKA

3.1. Yra imami į pirminę pakuotę supakuoti kosmetikos gaminių bandiniai, kurie į analizinę laboratoriją siunčiami neišpakuoti.

3.2. Tiems kosmetikos gaminiams, kurie yra tiekiami į rinką dideliais kiekiais, arba juos teikiant mažmeninei prekybai yra kitokioje, ne pirminėje gamintojo pakuotėje, turėtų būti išleidžiamos atitinkamos bandinių ėmimo vartojimo vietoje arba pardavimo vietoje instrukcijos.

3.3. Pagrindinių bandinių, reikalingų laboratoriniam bandiniui paruošti, skaičių lemia analizės metodas ir kiekvienos laboratorijos atliekamų analizių skaičius.

4. BANDINIO ATPAŽINIMAS

4.1. Bandiniai sandariai uždaromi (ten, kur jie paimami) ir atpažįstami pagal atitinkamoje valstybėje narėje veikiančias taisykles.

4.2. Kiekvienas paimtas pagrindinis bandinys yra ženklinamas, pateikiant tokią informaciją:

— kosmetikos gaminio pavadinimas,

— bandinio ėmimo data, laikas ir vieta,

— asmens, atsakingo už bandinio ėmimą, pavardė,

— inspekcijos pavadinimas.

4.3. Bandinio ėmimo ataskaita yra rengiama laikantis atitinkamoje valstybėje narėje galiojančių taisyklių.

5. BANDINIŲ LAIKYMAS

5.1. Pagrindiniai bandiniai turi būti laikomi pagal etiketėje, jeigu tokia yra, nurodytas gamintojo instrukcijas.

5.2. Jeigu nėra apibrėžtos kitokios sąlygos, laboratorijos bandiniai yra laikomi tamsoje, 10–25 °C temperatūroje.

5.3. Pagrindiniai bandiniai neturi būti atidaromi iki analizės pradžios.

II. **MĖGINIO LABORATORINIS PARUOŠIMAS**

1. BENDROJI DALIS

1.1. Jeigu įmanoma, yra atliekama kiekvieno pagrindinio bandinio analizė. Jeigu pagrindinis bandinys yra per mažas, turėtų būti naudojamas mažiausias pagrindinių bandinių skaičius. Iš pradžių jie gerai sumaišomi, po to imamas mėginys.

1.2. Atidaroma pakuotė (inertinėse dujose, jei taip nurodyta analizės metode) ir kaip galima greičiau paimamas reikalingas mėginių skaičius. Analizė turėtų būti atliekama neatidėliojant. Jeigu bandinį reikia išsaugoti, pakuotė turėtų būti vėl sandariai uždaroma inertinėse dujose.

1.3. Kosmetikos gaminiai gali būti skysti, kieti arba pusiau kieti. Jeigu homogeniškas gaminys išsisluoksniuoja, prieš imant mėginį jį reikėtų pakartotinai homogenizuoti.

1.4. Jeigu kosmetikos gaminys yra pakuojamas pardavimui ypatingu būdu ir dėl to jo negalima ištirti pagal šias instrukcijas, jeigu nėra nuostatų dėl atitinkamų tikrinimo metodų, gali būti parenkama nauja tvarka, kuri turi būti aprašoma analizės ataskaitoje.

2. SKYSČIAI

2.1. Tai – aliejiniai, spiritiniai ir vandeniniai tirpalai, tualetiniai vandenys, losjonai arba pieneliai, kurie gali būti pakuojami į flakonus, butelius, ampules arba tūbeles.

2.2. **Mėginio paėmimas:**

— pakuotė prieš ją atidarant yra smarkiai pakratoma,

— pakuotė atidaroma,

— į mėgintuvėlį įpilami keli mililitrai skysčio vizualiam jo savybių tikrinimui,

— pakuotė vėl sandariai uždaroma, arba

— paimamas reikalingas mėginys,

— pakuotė sandariai uždaroma.

3. PUSIAU KIETOS MEDŽIAGOS

3.1. Tai pastos, kremai, tirštos emulsijos ir geliai, kurie gali būti pakuojami į tūbeles, plastikinius butelius arba stiklinius indus.

3.2. **Mėginio paėmimas** *iš*:

3.2.1. pakuotės siauru kakleliu. Pašalinama ne mažiau kaip vienas centimetras produkto. Išspaudžiamas mėginys, ir pakuotė tuoj pat vėl sandariai uždaroma;

3.2.2. pakuotės plačiu kakleliu. Tolygiai nugramdant paviršių, nuimamas viršutinis sluoksnis. Paimamas mėginys, ir pakuotė tuoj pat vėl sandariai uždaroma.

4. KIETOSIOS MEDŽIAGOS

4.1. Tai – biri pudra, kompaktinė pudra, strypeliai, kurie gali būti pakuojami į labai įvairią pakuotę.

4.2. Mėginio paėmimas iš šių medžiagų:

4.2.1. biri pudra. Prieš atkemšant arba atidarant stipriai pakratoma. Atidaroma ir paimamas mėginys.

4.2.2. kompaktinė pudra arba strypelis. Gramdant nuimamas paviršinis sluoksnis. Mėginys yra imamas iš gilesnio sluoksnio.

5. PRODUKTAI SLĖGINĖJE PAKUOTĖJE („aerozolio dozatoriai“)

5.1. Šie produktai yra apibrėžti 1975 m. gegužės 20 d. Tarybos direktyvos 75/324/EEB [1] 2 straipsnyje.

5.2. **Mėginys:**

Smarkiai pakračius, tam tikras aerozolio dozatoriuje esančios medžiagos kiekis naudojant atitinkamą jungtį (pvz., žr. 1 pav.: tam tikrais atvejais dėl naudojamo analizės metodo gali reikėti naudoti kitokias jungtis) yra perpilamas į plastiku dengtą stiklinį butelį (4 pav.), sujungtą su aerozolio vožtuvu, bet be įmerkto vamzdelio. Perpylimo metu butelis yra palenkiamas vožtuvu žemyn. Dėl tokio perpylimo būdo turinys yra aiškiai matomas kiekvienu iš toliau nurodytų atvejų:

[1] OL L 147, 1975 6 09, p. 40.

5.2.1. Aerozolinis gaminys, homogeniško tirpalo pavidalo, tiesioginei analizei.

5.2.2. Aerozolinis gaminys, sudarytas iš dviejų skystųjų fazių. Kiekviena fazė gali būti analizuojama atskyrus apatinę fazę į antrąjį perpylimui skirtą butelį. Šiuo atveju pirmasis perpylimui skirtas butelis yra pakreipiamas vožtuvu žemyn. Šiuo atveju apatinė fazė dažnai yra vandeninė, joje nėra stumiančiųjų dujų (pvz., butano/vandens mišinio).

5.2.3. Aerozolinis gaminys, savo sudėtyje turintis miltelių suspensijos. Skystoji fazė gali būti analizuojama pašalinus miltelius.

5.2.4. Putų arba kremo pavidalo gaminiai. Iš pradžių perpylimui skirtame butelyje tiksliai pasveriama 5–10 g 2-metoksietanolio. Ši medžiaga stabdo putojimą degazavimo metu ir tuomet įmanoma išstumti stumiančiąsias dujas neprarandant skysčio.

5.3. **Priemonės**

Jungtis (1 pav.) yra pagaminta iš duraliuminio arba žalvario. Ji yra skirta naudoti skirtingose vožtuvų sistemose naudojant polietileninį jungiklį. Tai yra tik pavyzdys – gali būti naudojami ir kiti jungikliai. (Žr. 2 ir 3 pav.)

Perpylimui skirtas butelis (4 pav.) yra pagamintas iš permatomo stiklo, išorėje padengtas apsauginiu skaidrios plastikinės medžiagos sluoksniu. Jo talpa – nuo 50 iki 100 ml. Jame įtaisytas aerozolio vožtuvas be įmerkto vamzdelio.

5.4. **Metodas**

Norint perpilti pakankamą bandinio kiekį, iš perpylimui skirto butelio turi būti pašalinamas oras. Šiam tikslui per jungtį įleidžiama apie 10 ml dichlordifluormetano arba butano (priklauso nuo tiriamo aerozolinio gaminio) ir tada degazuojama, kol išnyksta skystoji fazė, laikant perpylimui skirtą butelį vožtuvu į viršų. Jungtis nuimama. Perpylimui skirtas butelis pasveriamas („a“ gramų). Aerozolio dozatorius, iš kurio turi būti išimtas bandinys, smarkiai pakratomas. Jungtis sujungiama su aerozolio pakuotės vožtuvu (vožtuvas nukreiptas aukštyn), perpylimui skirtas butelis (kakliuku žemyn) sujungiamas su jungtimi ir paspaudžiama. Perpylimui skirtas butelis pripildomas iki dviejų trečdalių tūrio. Jeigu dėl slėgio išsilyginimo perpylimas nutrūksta per anksti, jį galima atnaujinti šaldant perpylimui skirtą butelį. Nuėmus jungtį pripildytas butelis pasveriamas („b“ gramų) ir nustatomas perpilto aerozolinio bandinio svoris m_1 ($m_1 = b - a$).

Taip gautas bandinys gali būti naudojamas:

1. paprastai cheminei analizei;

2. lakiųjų sudedamųjų dalių analizei dujų chromatografu.

5.4.1. *Cheminė analizė*

Laikant perpylimui skirtą butelį vožtuvu aukštyn, atliekami šie veiksmai:

— degazuojama. Jeigu dėl degazavimo atsiranda putų, naudojamas perpylimui skirtas butelis, į kurį iš anksto švirkštu per jungtį įšvirkščiamas tiksliai pasvertas 2-metoksietanolio kiekis (nuo 5 iki 10 g),

— lakiųjų sudedamųjų dalių pašalinimas be nuostolių užbaigiamas kratant 40 °C temperatūros vandens vonioje. Jungtis atjungiama,

— perpylimui skirtas butelis vėl pasveriamas („c“ gramų), kad būtų nustatyta likučio masė m_2 ($m_2 = c - a$),

(*NB:*Apskaičiuojant likučio masę, atimamas visas sunaudoto 2-metoksietanolio kiekis.)

— perpylimui skirtas butelis atidaromas nuimant vožtuvą,

— likutis visiškai ištirpinamas žinomame tinkamo tirpiklio kiekyje,

— reikiamu būdu analizuojama alikvotinė mėginio tirpalo dalis.

Apskaičiavimui naudojamos formulės:

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

čia:

m_1 = aerozolio, įpilto į perpylimo butelį, masė;

m_2 = likučių, pašildytų 40 °C temperatūroje, masė;

r = tam tikros medžiagos, esančios m_2, kiekis procentais (nustatytas tinkamu metodu);

R = tam tikros medžiagos, esančios aerozolyje, nustatyta masė procentais;

Q = bendroji tam tikros medžiagos, esančios aerozolio dozatoriuje, masė;

P = pradinė aerozolio dozatoriaus neto masė (pagrindinis bandinys).

5.4.2. *Lakiųjų sudedamųjų dalių analizė, naudojant dujų chromatografijos metodą*

5.4.2.1. Metodo esmė

Dujų chromatografijos švirkštu iš perpylimo butelio ištraukiamas reikalingas kiekis mėginio. Tada švirkšte esantis mėginys įšvirkščiamas į dujų chromatografą.

5.4.2.2. Priemonės

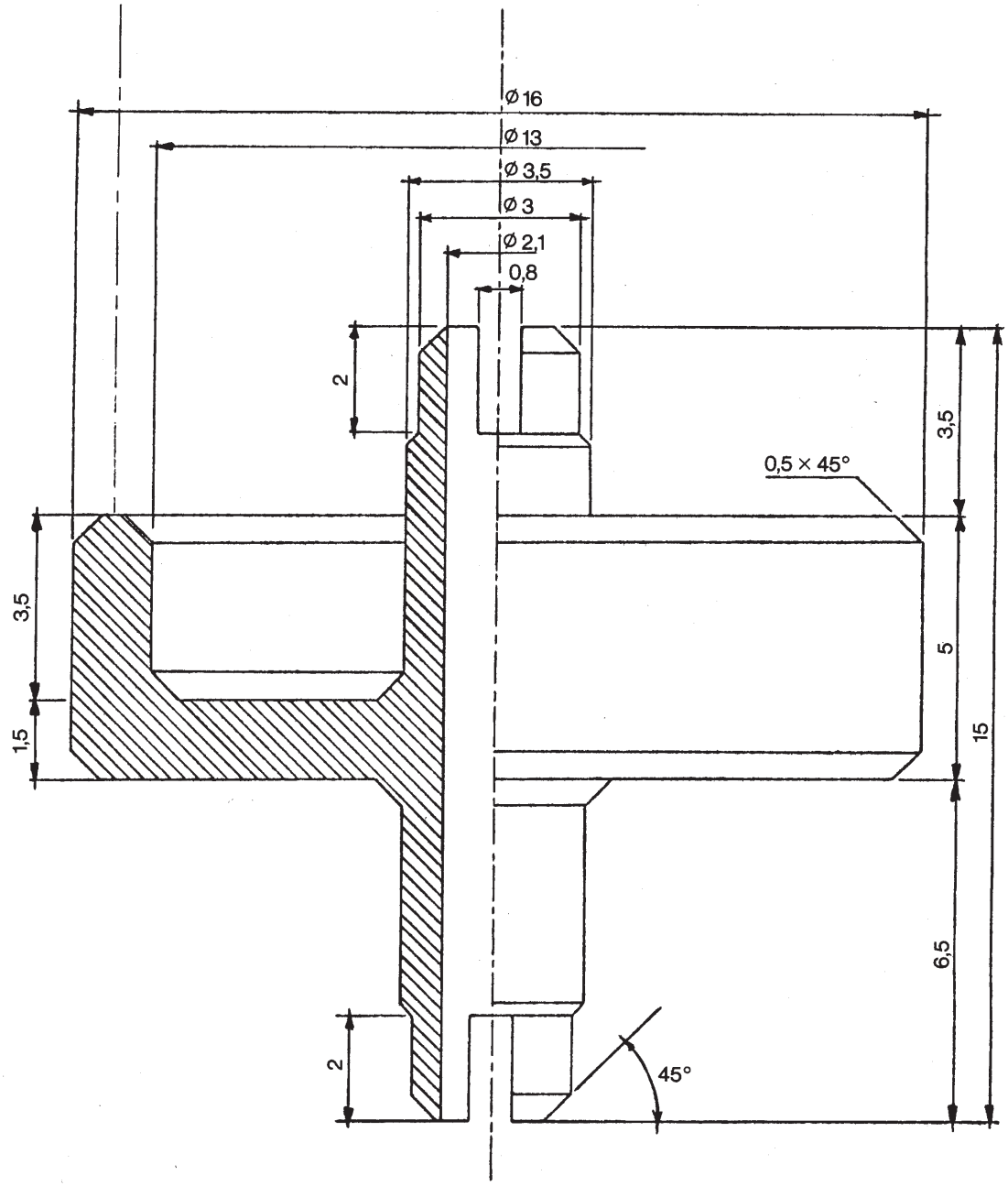
Dujų chromatografijos A2 serijos „tikslaus bandinių ėmimo“ 25 µl arba 50 µl švirkštas (5 pav.) arba jo atitikmuo. Šio švirkšto adatos gale yra vožtuvėlis. Švirkštas su perpylimui skirtu buteliu yra sujungtas, šio butelio jungtį sujungiant su švirkšto polietileniniu vamzdeliu (ilgis – 8 mm, vidinis skersmuo – 2,5 mm).

5.4.2.3. Metodas

Įpylus reikalingą kiekį aerozolinio gaminio į perpylimo butelį, švirkšto kūginis galas prijungiamas prie perpylimo butelio kaip nurodyta 5.4.2.2. Vožtuvas atidaromas ir ištraukiamas tinkamas kiekis skysčio. Dujų burbuliukai pašalinami keletą kartų paspaudžiant plunžerinį stūmoklį (jeigu reikia, švirkštas atšaldomas). Į švirkštą įtraukus reikalingą kiekį skysčio be burbuliukų, vožtuvas uždaromas ir švirkštas nuimamas nuo perpylimui skirto butelio. Uždedama adata, švirkštas įkišamas į dujinio chromatografo čiurkšlinį siurblį, vožtuvas atidaromas ir įšvirkščiama.

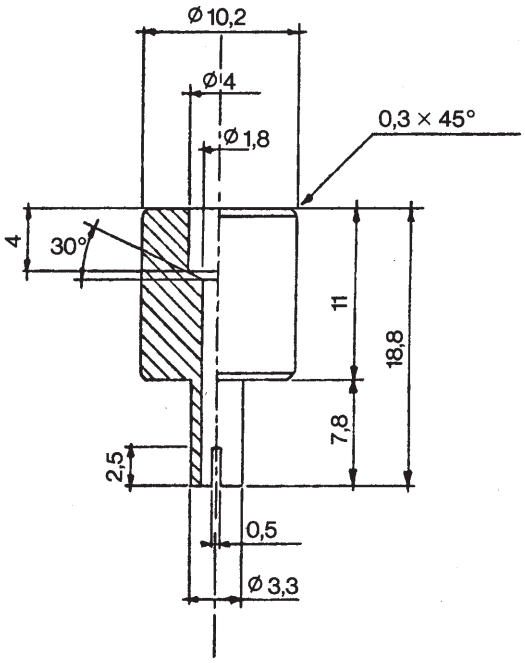
5.4.2.4. Vidinis etalonas

Jeigu reikalingas vidinis etalonas, jis įpilamas į perpylimui skirtą butelį (naudojant paprastą stiklinį švirkštą ir jungtį).



1 pav.

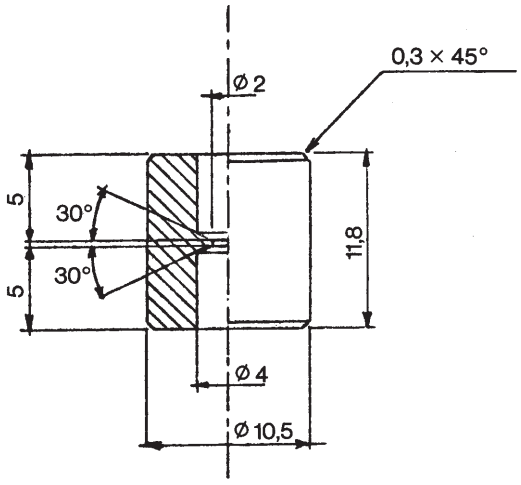
Jungtis P1



2 pav.

Jungtis M2

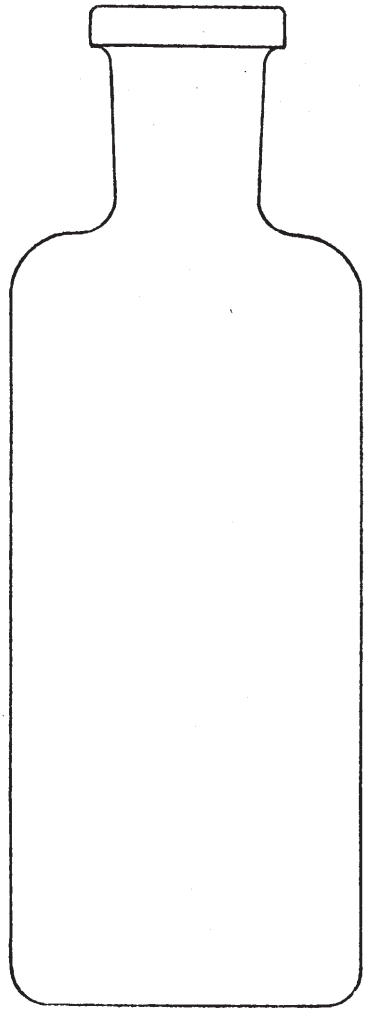
perpylimui iš indo su apgaubiamuoju vožtuvu į indą su apkabinančiuoju vožtuvu



3 pav.

Jungtis M1

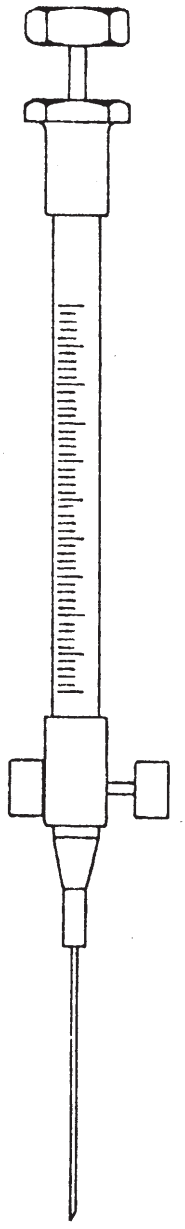
perpylimui iš vieno indo su apgaubiamuoju vožtuvu į kitą indą su apgaubiamuoju vožtuvu



4 pav.

Perpylimui skirtas butelis

Tūris nuo 50 iki 100 ml



5 pav.

Suslėgtų dujų švirkštas

III. **LAISVŲJŲ NATRIO IR KALIO HIDROKSIDŲ ATPAŽINIMAS IR JŲ KIEKIO NUSTATYMAS**

1. APIMTIS IR TAIKYMO SRITIS

Šis metodas taikomas atpažįstant kosmetikos gaminius, turinčius didelį laisvųjų natrio ir (arba) kalio hidroksidų kiekį, bei nustatant laisvųjų natrio ir (arba) kalio hidroksidų kiekį plaukų ištiesinimo preparatuose ir antnaginės odelės tirpiklių preparatuose.

2. APIBRĖŽIMAS

Laisvasis natrio ir kalio hidroksidas yra apibrėžiamas etaloninės rūgšties tūriu, reikalingu produktui neutralizuoti tiksliai nurodytomis sąlygomis; nustatytas kiekis išreiškiamas laisvojo natrio hidroksido masės procentais (% m/m).

3. METODO ESMĖ

Mėginys yra ištirpinamas arba disperguojamas vandenyje ir titruojamas etalonine rūgštimi. pH vertė yra užrašoma kiekvieną kartą įpylus rūgšties: paprastajam natrio arba kalio hidroksidų tirpalui galinis taškas yra aiškiai išreikštas maksimalaus pH vertės kitimo greičio nutrūkimas.

Paprastoji titravimo kreivė gali būti neaiški dėl:

a) amoniako ir kitų silpnųjų organinių bazių, kurių titravimo kreivė yra gana plokščia. Amoniakas pašalinamas išgarinant, esant sumažintam slėgiui ir kambario temperatūrai;

b) silpnųjų rūgščių druskų, kurios gali pakelti titravimo kreivę keliais vingio taškais. Tokiais atvejais tik kreivės dalis, esanti nuo pradžios iki pirmųjų šių vingio taškų, atitinka laisvojo natrio arba kalio hidroksido hidroksilo jonų neutralizaciją.

Pateikiama alternatyvi titravimo alkoholio terpėje metodika, jei pasireiškia pernelyg dideli trukdžiai dėl silpnųjų neorganinių rūgščių priemaišų pertekliaus.

Nors ir yra teorinė galimybė, kad dėl kitų tirpių stipriųjų bazių, pvz., ličio hidroksido, ketvirtinės amonio bazės galėtų labai padidėti pH, jų buvimas šios rūšies kosmetikos gaminiuose yra mažai tikėtinas.

4. ATPAŽINIMAS

4.1. **Reagentai**

4.1.1. Etaloninis šarminis buferinis tirpalas, pH 9,18 25 °C temperatūroje: 0,05 M natrio tetraborato dekahidratas.

4.2. **Priemonės**

4.2.1. Įprasti laboratoriniai stikliniai indai

4.2.2. pH-metras

4.2.3. Stiklo membraninis elektrodas

4.2.4. Standartinis kalomelio lyginamasis elektrodas.

4.3. **Darbo eiga**

pH-metras kalibruojamas, prijungus elektrodus, naudojant etaloninį buferinį tirpalą.

Paruošiamas 10 % analizuojamojo produkto tirpalas arba dispersija vandenyje ir filtruojama. Išmatuojamas pH. Jeigu pH lygus 12 arba didesnis, turi būti atliekama kiekybinė analizė.

5. KIEKIO NUSTATYMAS

5.1. **Titravimas vandens terpėje**

5.1.1. *Reagentas*

5.1.1.1. Etaloninis 0,1 N vandenilio chlorido tirpalas.

5.1.2. *Priemonės*

5.1.2.1. Įprasti laboratoriniai stikliniai indai

5.1.2.2. pH-metras, pageidautina su savirašiu

5.1.2.3. Stiklo membraninis elektrodas

5.1.2.4. Standartinis kalomelio lyginamasis elektrodas.

5.1.3. *Darbo eiga*

150 ml laboratorinėje stiklinėje tiksliai pasveriama 0,5–1,0 g mėginio. Jeigu yra amoniako, įdedamos kelios netolygų kunkuliavimą slopinančios granulės, laboratorinė stiklinė įstatoma į vakuuminį eksikatorių, vakuumuojama naudojant vandens siurblį, kol nebejaučiamas amoniako kvapas (apie tris valandas).

Įpilama 100 ml vandens, likučiai ištirpinami arba disperguojami ir titruojama 0,1 N vandenilio chlorido tirpalu (5.1.1.1), užrašant pH pasikeitimus (5.1.2.2).

5.1.4. *Apskaičiavimas*

Nustatomi titravimo kreivių vingio taškai. Jeigu pirmasis vingio taškas yra ten, kur pH yra mažesnis nei 7, bandinyje nėra natrio arba kalio hidroksido.

Jeigu kreivėje yra du arba keli vingio taškai, yra tinkamas tik pirmasis.

Pažymimas šio pirmojo vingio taško titranto tūris.

Sakykim: V – titranto tūris mililitrais, M – mėginio masė gramais.

Natrio ir (arba) kalio hidroksidų kiekis bandinyje, išreikštas natrio hidroksido % m/m, yra apskaičiuojamas pagal formulę:

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

Kartais titravimo kreivėje nėra aiškaus vingio taško nežiūrint požymių, kad yra didelis natrio ir (arba) kalio hidroksidų kiekis. Tokiais atvejais turėtų būti titruojama izopropanolyje.

5.2. **Titravimas izopropanolyje**

5.2.1. *Reagentai*

5.2.1.1. Izopropanolis

5.2.1.2. Etaloninis 1,0 N vandeninis vandenilio chlorido tirpalas

5.2.1.3. 0,1 N vandenilio chlorido tirpalas izopropanolyje, paruoštas prieš pat vartojimą, praskiedžiant 1,0 N vandeninį vandenilio chlorido tirpalą izopropanoliu.

5.2.2. *Priemonės*

5.2.2.1. Įprasti laboratoriniai stiklo indai

5.2.2.2. pH-metras, pageidautina su savirašiu

5.2.2.3. Stiklo membraninis elektrodas

5.2.2.4. Standartinis kalomelio lyginamasis elektrodas.

5.2.3. *Darbo eiga*

150 ml laboratorinėje stiklinėje tiksliai pasveriama 0,5–1,0 g mėginio. Jeigu yra amoniako, įdedamos kelios netolygų kunkuliavimą slopinančios granulės, laboratorinė stiklinė įstatoma į vakuuminį eksikatorių, vakuumuojama naudojant vandens siurblį, kol nebejaučiamas amoniako kvapas (apie tris valandas).

Įpilama 100 ml izopropanolio, likučiai ištirpinami arba disperguojami ir titruojama 0,1 N vandenilio chlorido tirpalu izopropanolyje(5.2.1.3), užrašant atsiradusius pH pasikeitimus (5.2.2.2).

5.2.4. *Apskaičiavimas*

Kaip nurodyta 5.1.4. Pirmasis vingio taškas yra ties vieta, kur pH apytikriai lygus 9.

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

Jeigu natrio arba kalio hidroksido kiekis yra ne didesnis kaip 5 % m/m išreiškiant natrio hidroksidu, to paties bandinio dviejų lygiagrečių nustatymų rezultatų skirtumas turi neviršyti absoliučios 0,25 % vertės.

([1]) Žr. ISO/DIS 5725.

IV. **OKSALO RŪGŠTIES IR JOS ŠARMINIŲ METALŲ DRUSKŲ, ESANČIŲ PLAUKŲ PRIEŽIŪROS PRODUKTUOSE, ATPAŽINIMAS IR JŲ KIEKIO NUSTATYMAS**

1. APIMTIS IR TAIKYMO SRITIS

Čia pateikiama metodika taikytina oksalo rūgščiai ir jos šarminių metalų druskoms, esančioms plaukų priežiūros gaminiuose, atpažinti ir šių medžiagų kiekiui nustatyti. Ji gali būti taikoma bespalviams vandeniniams/spiritiniams tirpalams ir losjonams, kuriuose yra apie 5 % oksalo rūgšties arba ekvivalentiškas šarminio metalo oksalato kiekis.

2. APIBRĖŽIMAS

Oksalo rūgšties ir (arba) jos šarminių metalų druskų kiekis, nustatomas pagal šią metodiką, yra išreiškiamas bandinyje esančios laisvosios oksalo rūgšties masės procentais (m/m).

3. METODO ESMĖ

Pašalinus bet kurią anijoninę paviršinio aktyvumo medžiagą, esančią kartu su p-toluidino hidrochloridu, oksalo rūgštis ir (arba) oksalatai yra nusodinami kalcio oksalato pavidalu, po to tirpalas filtruojamas. Šios nuosėdos yra tirpinamos sieros rūgštyje ir titruojamos kalio permanganatu.

4. REAGENTAI

Turi būti naudojami analiziškai gryni reagentai

4.1. 5 % (m/m) amonio acetato tirpalas

4.2. 10 % (m/m) kalcio chlorido tirpalas

4.3. 95 % (t/t) etanolis

4.4. Anglies tetrachloridas

4.5. Dietileteris

4.6. 6,8 % (m/m) p-toluidino dihidrochlorido tirpalas

4.7. 0,1 N kalio permanganato tirpalas

4.8. 20 % (m/m) sieros rūgštis

4.9. 10 % (m/m) vandenilio chloridas

4.10. Natrio acetato trihidratas

4.11. Ledinė acto rūgštis

4.12. Sieros rūgštis (1 : 1)

4.13. Sotusis bario hidroksido tirpalas.

5. PRIEMONĖS

5.1. Dalijamieji piltuvai, 500 ml

5.2. Laboratorinės stiklinės, 50 ml ir 600 ml

5.3. Stikliniai filtravimo tigliai, G-4

5.4. Matavimo cilindrai, 25 ml ir 100 ml

5.5. Pipetės, 10 ml

5.6. Vakuuminės kolbos, 500 ml

5.7. Vandens srovės siurblys

5.8. Termometras, graduotas nuo 0 iki 100 °C

5.9. Magnetinė maišyklė su kaitinimo elementu

5.10. Magnetinė maišymo lazdelė, dengta teflonu

5.11. Biuretė, 25 ml

5.12. Kūginė kolba, 250 ml.

6. DARBO EIGA

6.1. 50 ml laboratorinėje stiklinėje pasveriama 6–7 g mėginio, lašinant praskiestą druskos rūgštį (4.9) pH nustatomas ties 3, ir 100 ml distiliuoto vandens nuplaunama į dalijamąjį piltuvą. Paeiliui įpilama 25 ml etanolio (4.3), 25 ml p-toluidino dihidrochlorido tirpalo (4.6) ir 25–30 ml anglies tetrachlorido (4.4) ir mišinys smarkiai sukratomas.

6.2. Atsiskyrus fazėms, pašalinama apatinė (organinė) fazė, ekstrahavimas kartojamas naudojant 6.1 punkte minimus reagentus ir vėl pašalinama organinė fazė.

6.3. Vandeninis tirpalas nuplaunamas į 600 ml laboratorinę stiklinę ir tirpalą virinant iš jo visiškai pašalinamas anglies tetrachloridas.

6.4. Įdedama 50 ml amonio acetato tirpalo (4.1), tirpalas užvirinamas (5.9) ir į verdantį tirpalą įmaišoma 10 ml karšto kalcio chlorido tirpalo (4.2); leidžiama nusėsti nuosėdoms.

6.5. Įlašinant kelis lašus kalcio chlorido tirpalo (4.2) patikrinama, ar nusodinta visa medžiaga, leidžiama atvėsti iki kambario temperatūros, tada sumaišoma su 200 ml etanolio (4.3) (5.10); apie 30 minučių leidžiama nusistovėti.

6.6. Skystis filtruojamas per stiklinį filtravimo tiglį (5.3), nuosėdos nuplaunamos nedideliu karšto vandens (50–60 °C) kiekiu į filtravimo tiglį, po to nuosėdos plaunamos šaltu vandeniu.

6.7. Nuosėdos penkis kartus plaunamos nedideliu kiekiu etanolio (4.3) ir dar penkis kartus nedideliu kiekiu dietileterio (4.5), nuosėdos ištirpinamos 50 ml karštos sieros rūgšties (4.8), pilant pastarąją per stiklinį filtravimo tiglį esant sumažintam slėgiui.

6.8. Visas tirpalo kiekis perpilamas į kūginę kolbą (5.11) ir titruojamas kalio permanganato tirpalu (4.7), kol tirpalas nusidažo šviesiai rausva spalva.

7. APSKAIČIAVIMAS

Nustatomų medžiagų kiekis mėginyje, išreikštas oksalo rūgšties masės procentais, yra apskaičiuojamas pagal formulę:

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

čia:

A = 0,1 N kalio permanganato kiekis, sunaudotas titruoti pagal 6.8 punktą;

E = mėginio masė gramais (6.1);

4,50179 = oksalo rūgšties konversijos koeficientas.

8. PASIKARTOJAMUMAS ([1])

Jeigu oksalo rūgšties yra apie 5 %, dviejų lygiagrečių to paties bandinio nustatymų rezultatų skirtumas turi neviršyti absoliučios 0,15 % vertės.

9. ATPAŽINIMAS

9.1. **Metodo esmė**

Oksalo rūgštis ir (arba) oksalatai yra nusodinami kalcio oksalato pavidalu ir tirpinami sieros rūgštyje. Į šį tirpalą įpilama šiek tiek kalio permanganato tirpalo, kuris praranda spalvą ir sukelia anglies dioksido susidarymą. Kai susidaręs anglies dioksidas pereina per bario hidrochlorido tirpalą, susidaro baltos (pieniškos) bario karbonato nuosėdos.

9.2. **Darbo eiga**

9.2.1. Bandinio dalis paruošiama analizei pagal 6.1–6.3 skirsnių aprašymus; tokiu būdu pašalinami visi esantys plovikliai.

9.2.2. Į apie 10 ml tirpalo, gauto pagal 9.2.1 punktą, įdedama ant mentelės galo natrio acetato (4.10) ir tirpalas parūgštinamas keliais ledinės acto rūgšties (4.11) lašais.

9.2.3. Įpilama 10 % kalcio chlorido tirpalo (4.2) ir filtruojama. Kalcio oksalato nuosėdos ištirpinamos 2 ml sieros rūgšties (1 : 1) (4.12).

9.2.4. Tirpalas perpilamas į mėgintuvėlį ir sulašinama apie 0,5 ml 0,1 N kalio permanganato tirpalo (4.7). Jeigu yra oksalato, tirpalas iš pradžių palaipsniui, po to staiga praranda spalvą.

9.2.5 Įpylus kalio permanganato mėgintuvėlis tuoj pat užkemšamas kamšteliu su tinkamos formos stikliniu vamzdeliu, jo turinys yra šiek tiek pašildomas ir susidaręs anglies dioksidas susikaupia sočiajame bario hidroksido tirpale (4.13). Po 3–5 minučių pasirodantis pieniškas bario karbonato debesėlis rodo, kad yra oksalo rūgšties.

([1]) Žr. ISO/DIS 5725.

V. **CHLOROFORMO, ESANČIO DANTŲ PASTOJE, KIEKIO NUSTATYMAS**

1. APIMTIS IR TAIKYMO SRITIS

Šis metodas yra naudojamas chloroformo kiekiui dantų pastoje nustatyti dujų chromatografijos metodu. Metodas tinka kiekiui nustatyti, kai chloroformo yra apie 5 % arba mažiau.

2. APIBRĖŽIMAS

Chloroformo kiekis, nustatomas šiuo metodu, yra išreiškiamas gaminio masės procentais.

3. METODO ESMĖ

Dantų pasta yra suspenduojama dimetilformamido/metanolio mišinyje, į kurį įpiltas žinomas kiekis vidinio etalono – acetonitrilo. Po centrifugavimo skystosios fazės dalis analizuojama dujų chromatografijos metodu ir apskaičiuojamas chloroformo kiekis.

4. REAGENTAI

Turi būti naudojami analiziškai gryni reagentai.

4.1. *Porapak Q, Chromosorb 101* arba lygiavertis, 80–100 mešų

4.2. Acetonitrilas

4.3. Chloroformas

4.4. Dimetilformamidas

4.5. Metanolis

4.6. Vidinis etaloninis tirpalas.

Į 50 ml matavimo kolbą pipete įpilama 5 ml dimetilformamido (4.4), po to – apie 300 mg (M mg) tiksliai pasverto acetonitrilo. Iki žymės pripilama dimetilformamido ir sumaišoma.

4.7. Tirpalas santykiniam reaktingumo koeficientui nustatyti. Į 10 ml matavimo kolbą pipete įpilama lygiai 5 ml vidinio etaloninio tirpalo (4.6), po to – apie 300 mg (M_i mg) tiksliai pasverto chloroformo. Iki žymės pripilama dimetilformamido ir sumaišoma.

5. PRIEMONĖS IR ĮRANGA

5.1. Analizinės svarstyklės

5.2. Dujų chromatografas su liepsnos jonizacijos detektoriumi

5.3. Mikrošvirkštas, 5–10 µl tūrio su 0,1 µl padalomis

5.4. Moro pipetės, 1, 4 ir 5 ml

5.5. Matavimo kolbos, 10 ir 50 ml

5.6. Mėgintuvėliai, apie 20 ml talpos, užsukamu dangteliu, *Sovirel France* Nr. 20 arba jų atitikmuo. Dangtelių viduje yra tarpinė, kurių viena pusė padengta teflonu

5.7. Centrifuga.

6. DARBO EIGA

6.1. **Tinkamos dujų chromatografijos sąlygos**

6.1.1. Kolonėlės medžiaga: stiklas

ilgis: 150 cm

vidinis skersmuo: 4 mm

išorinis skersmuo: 6 mm.

6.1.2. Kolonėlė pripildoma *Porapak Q, Chromosorb 101* arba jų atitikmeniu, 80–100 mešų (4.1), su vibratoriaus rūgštimi.

6.1.3. Liepsnos jonizacijos detektorius: jo jautris nustatomas taip, kad įšvirkštus 3 µl 4.7 punkte nurodyto tirpalo, acetonitrilo smailės aukštis sudarytų tris ketvirčius viso skalės aukščio.

6.1.4. *Dujos*:

Stumiančiosios dujos, azotas, debitas 65 ml/min.

Papildomos sąlygos: suderinti dujų srovę su detektoriumi taip, kad oro arba deguonies srautas būtų 5–10 kartų didesnis negu vandenilio.

6.1.5. *Temperatūra:*

inžektoriaus bloko	210 °C
detektoriaus bloko	210 °C
kolonėlės krosnelės	175 °C.

6.1.6. *Savirašio greitis:*

apytikriai 100 cm per valandą.

6.2. **Bandinio paruošimas**

Bandinys analizei imamas iš dar nenaudotos tūbelės. Išspaudus trečdalį kiekio, tūbelė vėl uždaroma, tūbelės turinys gerai išmaišomas ir tada imamas mėginys.

6.3. **Nustatymas**

6.3.1. Dangteliu užsukamame mėgintuvėlyje (5.6) 10 mg tikslumu pasveriama 6–7 g (M_0 g) dantų pastos, paruoštos pagal 6.2 punktą, ir įdedami trys maži stikliniai rutulėliai.

6.3.2. Pipete į mėgintuvėlį įpilama lygiai 5 ml vidaus etaloninio tirpalo (4.6), 4 ml dimetilformamido (4.4) ir 1 ml metanolio (4.5), mėgintuvėlis uždaromas ir išmaišoma.

6.3.3. Uždarytas mėgintuvėlis pusę valandos purtomas mechaninėje purtyklėje, tada centrifuguojamas 15 minučių tokiu greičiu, kad aiškiai atsiskirtų fazės.

Pastaba:Pasitaiko, kad po centrifugavimo skystoji fazė lieka drumsta. Tuomet įmanoma šiek tiek nuskaidrinti, į skystąją fazę pridedant 1–2 g natrio chlorido, leidžiant nusistovėti ir pakartotinai centrifuguojant.

6.3.4. 6.1 punkte apibūdintomis sąlygomis įšvirkščiama 3 µl tirpalo (6.3.3). Šis veiksmas dar kartą pakartojamas. Esant anksčiau apibūdintoms sąlygoms, kaip orientacinės vertės gali būti pateikiamos šios sulaikymo trukmės:

metanolis	apytikriai viena minutė
acetonitrilas	apytikriai 2,5 minutės
chloroformas	apytikriai šešios minutės
dimetilformamidas	> 15 minučių.

6.3.5. *Santykinio reaktingumo koeficiento nustatymas*

Šiam koeficientui nustatyti įšvirkščiama 3 µl tirpalo, nurodyto 4.7 punkte. Pakartojama dar kartą. Santykinis reaktingumo koeficientas yra nustatomas kiekvieną dieną.

7. APSKAIČIAVIMAS

7.1. **Santykinio reaktingumo koeficiento apskaičiavimas**

7.1.1. Matuojamas acetonitrilo ir chloroformo smailių aukštis ir plotis ties puse aukščio, o abiejų smailių plotas apskaičiuojamas pagal formulę: aukštis x plotis ties puse aukščio.

7.1.2. Nustatomas acetonitrilo ir chloroformo smailių plotas chromatogramose, gautose pagal 6.3.5 punktą, ir apskaičiuojamas santykinis reaktingumo koeficientas f_s naudojantis šia formule:

$$f_s = \frac{\text{As. Mi}}{\text{Ms. Ai}} = \frac{\text{As. } {}^{1}/_{10}\text{ M}}{\text{Ai. } M_1},$$

čia:

f_s = chloroformo santykinis reaktingumo koeficientas;

A_s = chloroformo smailės plotas (6.3.5);

A_i = acetonitrilo smailės plotas (6.3.5);

M_s = chloroformo masė mg 10 ml tirpalo, nurodyto 6.3.5 punkte (= M_1);

M_i = acetonitrilo masė mg 10 ml tirpalo, nurodyto 6.3.5 punkte (= 1/10 M).

Apskaičiuojamas gautų rodmenų vidurkis.

7.2. **Chloroformo kiekio apskaičiavimas**

7.2.1. Pagal 7.1.1 punktą iš chromatogramų, gautų pagal 6.3.4 punkte nurodytą darbo eigą, apskaičiuojami chloroformo ir acetonitrilo smailių plotai.

7.2.2. Chloroformo kiekis dantų pastoje apskaičiuojamas pagal šią formulę:

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

čia:

% X = chloroformo kiekis dantų pastoje, išreikštas masės procentais;

A_s = chloroformo smailės plotas (6.3.4);

A_i = acetonitrilo smailės plotas (6.3.4);

M_{sx} = mėginio, nurodyto 6.3.1 punkte, masė mg (= 1 000. M_0);

M_i = acetonitrilo masė mg 10 ml tirpalo, gauto pagal 6.3.2 punktą (1/10 M).

Apskaičiuojamas nustatytų lygių vidurkis ir duomenys pateikiami 0,1 % tikslumu.

8. PASIKARTOJAMUMAS ([1])

Jeigu chloroformo kiekis sudaro apie 3%, dviejų lygiagrečių to paties bandinio nustatymų rezultatų skirtumas turi neviršyti absoliučios 0,3 % vertės.

VI. **CINKO KIEKIO NUSTATYMAS**

1. APIMTIS IR TAIKYMO SRITIS

Šis metodas taikomas nustatyti cinko, esančio chlorido, sulfato arba 4-hidroksibenzensulfonato junginių pavidalu arba esant kelioms šioms cinko druskoms, kiekiui kosmetikos gaminiuose.

2. APIBRĖŽIMAS

Cinko kiekis bandinyje nustatomas gravimetriškai bis(2-metil-8-chinolino oksido) pavidalu ir išreiškiamas cinko masės procentais.

3. METODO ESMĖ

Tirpale esantis cinkas yra nusodinamas rūgštinėje terpėje bis(2-metil-8-chinolino oksido) pavidalu. Nufiltravus nuosėdos yra išdžiovinamos ir pasveriamos.

4. REAGENTAI

Turi būti naudojami analiziškai gryni reagentai.

4.1. 25 % (m/m) koncentruotas amoniakas; d $\frac{20}{4} = 0 \cdot 91$

4.2. Ledinė acto rūgštis

4.3. Amonio acetatas

4.4. 2-metilchinolin-8-olis

4.5. 6 % (m/t) amoniako tirpalas

240 g koncentruoto amoniako (4.1) įpilama į 1 000 ml matavimo kolbą, iki žymės praskiedžiama distiliuotu vandeniu ir išmaišoma.

4.6. Amonio acetato 0,2 M tirpalas

15,4 g amonio acetato (4.3) ištirpinama distiliuotame vandenyje, praskiedžiama iki žymės 1 000 ml matavimo kolboje ir išmaišoma.

4.7. 2-metilchinolin-8-olio tirpalas

5 g 2-metilchinolin-8-olio ištirpinama 12 ml ledinės acto rūgšties ir distiliuotu vandeniu nuplaunama į 100 ml matavimo kolbą. Pripilama iki žymės distiliuoto vandens ir išmaišoma.

5. PRIEMONĖS IR ĮRANGA

5.1. Matavimo kolbos, 100 ir 1000 ml

5.2. Laboratorinės stiklinės, 400 ml

5.3. Matavimo cilindrai, 50 ir 150 ml

5.4. Graduotos pipetės, 10 ml

([1]) Žr. ISO/DIS 5725.

5.5. Stikliniai filtravimo tigliai G-4

5.6. Vakuuminės kolbos, 500 ml

5.7. Vandens čiurkšlinis siurblys

5.8. Termometras, graduotas nuo 0 iki 100 °C

5.9. Eksikatorius su tinkamu desikantu (pvz., silikagelis arba jo atitikmuo) ir drėgmės indikatoriumi.

5.10. Džiovinimo spinta, sureguliuota taip, kad joje būtų 150 ± 2 °C temperatūra

5.11. pH-metras

5.12. Kaitinamoji plokštė.

6. DARBO EIGA

6.1. 400 ml laboratorinėje stiklinėje pasveriama 5–10 g (M gramų) tiriamojo mėginio, kuriame yra 50–100 mg cinko, įpilama 50 ml distiliuoto vandens ir išmaišoma.

6.2. Kiekvienam 10 mg cinko, esančio tirpale (6.1), įpilama 2 ml 2-metilchinolin-8-olio tirpalo (4.7) ir išmaišoma.

6.3. Mišinys praskiedžiamas 150 ml distiliuoto vandens, pakaitinama iki 60 °C temperatūros (5.12) ir nuolat maišant įpilama 45 ml 0,2 M amonio acetato tirpalo (4.6).

6.4. Tirpalo pH nustatomas nuo 5,7 iki 5,9 lašinant 6 % amoniako tirpalą (4.5) ir nuolat maišant; tirpalo pH matuojamas pH-metru.

6.5. Leidžiama tirpalui nusistovėti 30 minučių. Filtruojama naudojant vandens čiurkšlinį siurblį per G-4 stiklinį filtravimo tiglį, kuris buvo iš anksto išdžiovintas (150 °C), atvėsintas ir pasvertas (M_0 gramų), nuosėdos plaunamos 150 ml 95 °C temperatūros distiliuoto vandens.

6.6. Tiglis dedamas į 150 °C temperatūros džiovinimo spintą ir džiovinama 1 val.

6.7. Tiglis išimamas iš džiovinimo spintos, dedamas į eksikatorių (5.9), atvėsus iki kambario temperatūros, nustatoma masė (M_1 gramų).

7. APSKAIČIAVIMAS

Cinko kiekis bandinyje apskaičiuojamas masės procentais (% m/m) pagal formulę:

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

čia:

M = mėginio, paimto pagal 6.1 punktą, masė gramais;

M_0 = tuščio ir sauso stiklinio filtravimo tiglio masė gramais (6.5);

M_1 = filtravimo tiglio su nuosėdomis masė gramais (6.7).

8. PASIKARTOJAMUMAS ([1])

Jeigu cinko kiekis sudaro apie 1 % (m/m), dviejų lygiagrečių to paties bandinio nustatymų rezultatų skirtumas turi neviršyti absoliučios 0,1 % vertės.

VII. **4-HIDROKSIBENZENSULFONRŪGŠTIES ATPAŽINIMAS IR JOS KIEKIO NUSTATYMAS**

1. APIMTIS IR TAIKYMO SRITIS

Šis metodas tinka atpažinti 4-hidroksibenzensulfonrūgštį ir nustatyti jos kiekį kosmetikos gaminiuose, pvz., aerozoliuose ir veido losjonuose.

2. APIBRĖŽIMAS

4-hidroksibenzensulfonrūgšties kiekis, nustatomas pagal šį metodą, yra išreiškiamas bevandenio cinko 4-hidroksibenzensulfonato masės procentais gaminyje.

([1]) ISO/DIS 5725.

3. METODO ESMĖ

Mėginys yra koncentruojamas sumažintame slėgyje, ištirpinamas vandenyje ir išgryninamas ekstrahuojant chloroformu. 4-hidroksibenzinsulfonrūgštis yra nustatoma jodometrijos metodu filtruoto vandeninio tirpalo alikvotinėje dalyje.

4. REAGENTAI

Turi būti naudojami analiziškai gryni reagentai.

4.1. 36 % (m/m) koncentruotas vandenilio chloridas $\left(d\ \frac{20}{4} = 1{,}18\right)$

4.2. Chloroformas

4.3. Butan-1-olis

4.4. Ledinė acto rūgštis

4.5. Kalio jodidas

4.6. Kalio bromidas

4.7. Natrio karbonatas

4.8. Sulfanilo rūgštis

4.9. Natrio nitritas

4.10. 0,1 N kalio bromatas

4.11. 0,1 N natrio tiosulfato tirpalas

4.12. 1 % (m/t) vandeninis krakmolo tirpalas

4.13. 2 % (m/t) vandeninis natrio karbonato tirpalas

4.14. 4,5 % (m/t) vandeninis natrio nitrito tirpalas

4.15. 0,05 % (m/t) ditizono tirpalas chloroforme

4.16. Judančiosios fazės tirpiklis: butan-1-olis/ledinė acto rūgštis/vanduo (4: 1: 5 tūrio dalys); sumaišius dalijamajame piltuve, apatinis sluoksnis išpilamas.

4.17. Paulio reagentas

4,5 g sulfanilo rūgšties (4.8) šildant ištirpinama 45 ml koncentruoto vandenilio chlorido (4.1), tirpalas praskiedžiamas vandeniu iki 500 ml. 10 ml tirpalo vėsinama inde su lediniu vandeniu ir maišant įpilama 10 ml šalto natrio nitrito tirpalo (4.14). Tirpalui leidžiama 15 minučių nusistovėti 0 °C temperatūroje (šioje temperatūroje tirpalas išlieka patvarus 1–3 dienas) ir prieš pat purškimą (7.5) įpilama 20 ml natrio karbonato tirpalo (4.13).

4.18. Plonasluoksnei chromatografijai paruoštos celiuliozės plokštelės; dydis 20 x 20 cm, adsorbento sluoksnio storis 0,25 mm.

5. PRIEMONĖS

5.1. Apvaliadugnės kolbos su matinio stiklo kamščiu, 100 ml

5.2. Dalijamasis piltuvas, 100 ml

5.3. Kūginė kolba su matinio stiklo kamščiu, 250 ml

5.4. Biuretė, 25 ml

5.5. Moro pipetės, 1, 2 ir 10 ml

5.6. Graduota pipetė, 5 ml

5.7. Mikrošvirkštas, 10 µl, graduotas 0,1 µl tikslumu

5.8. Termometras, graduotas nuo 0 iki 100 °C

5.9. Vandens vonia su kaitinimo elementu

5.10. Džiovinimo spinta, gerai ventiliuojama ir nustatyta 80 °C temperatūrai

5.11. Įprastas aparatas plonasluoksnei chromatografijai atlikti.

6. BANDINIO PARUOŠIMAS

Taikant anksčiau apibūdintą metodą, kai atpažįstama aerozoliuose esanti hidroksibenzensulfonrūgštis ir nustatomas jos kiekis, yra naudojami likučiai, gauti pašalinus iš aerozolio pakuotės tirpiklius ir stumiančiąsias dujas, kurie garuoja esant normaliam slėgiui.

7. ATPAŽINIMAS

7.1. Mikrošvirkštu (5.7) užlašinama 5 µl likučių (6) arba bandinio ant kiekvieno iš šešių taškų, esančių ant pradinės linijos ir 1 cm atstumu nutolusių nuo apatinio plonasluoksnės plokštelės (4.18) krašto.

7.2. Plokštelė dedama į ryškinimo kamerą, kurioje jau yra judančiosios fazės tirpiklio, (4.16) ir laikoma, kol tirpiklio frontas bus per 15 cm nuo pradinės linijos.

7.3. Plokštelė išimama iš vonios ir džiovinama 80 °C temperatūroje, kol nebejaučiami acto rūgšties garai. Plokštelė apipurškiama natrio karbonato tirpalu (4.13) ir išdžiovinama ore.

7.4 Pusė plokštelės uždengiama stiklo plokštele, o neuždengtoji dalis yra apipurškiama 0,05 % ditizono tirpalu (4.15). Chromatogramoje atsiradusios rausvai violetinio atspalvio dėmės rodo, kad yra cinko jonų.

7.5. Apipurkštoji plokštelės dalis uždengiama stiklo plokštele, o antroji pusė apipurškiama Paulio reagentu (4.17). 4-hidroksibenzensulfonrūgšties buvimą rodo geltono atspalvio ruda dėme, kurios R_f vertė yra apie 0,26, o geltona dėmė, kurios R_f vertė chromatogramoje apie 0,45, rodo, kad yra 3- hidroksibenzensulfonrūgšties.

8. KIEKIO NUSTATYMAS

8.1. 10 g bandinio arba likučių (6) pasveriama 100 ml apvaliadugnėje kolboje ir beveik iki sausumo garinama vakuume sukamajame garintuve virš vandens vonios, kurios temperatūra 40 °C.

8.2. Į kolbą pipete įpilama 10,0 ml (V_1 ml) vandens ir garinimo likučiai (8.1) ištirpinami šildant.

8.3. Tirpalas kruopščiai perpilamas į dalijamąjį piltuvą (5.2) ir vandeninis tirpalas du kartus ekstrahuojamas 20 ml chloroformo (4.2) porcijomis. Po kiekvieno ekstrahavimo pašalinama chloroformo fazė.

8.4. Vandeninis tirpalas filtruojamas per lankstytąjį filtrą. Priklausomai nuo laukiamo hidroksibenzensulfonrūgšties kiekio pipete į 250 ml talpos kūginę kolbą (5.3) įpilama 1,0 arba 2,0 ml (V_2) filtrato ir praskiedžiama vandeniu iki 75 ml.

8.5. Įpilama 2,5 ml 36 % vandenilio chlorido (4.1) ir įberiama 2,5 g kalio bromido (4.6), sumaišoma ir vandens vonioje tirpalo temperatūra pakeliama iki 50 °C.

8.6. Iš biuretės titruojama 0,1 N kalio bromatu (4.10), kol tirpalas 50 °C temperatūroje įgauna geltoną spalvą.

8.7. Dar įpilama 3,0 ml kalio bromato tirpalo (4.10), kolba užkemšama ir paliekama 10 minučių nusistovėti 50 °C vandens vonioje.

Jeigu po 10 minučių tirpalas prarandą savo spalvą, įpilama dar 2,0 ml kalio bromato tirpalo (4.10), kolba užkemšama ir 10 minučių šildoma virš 50 °C vandens vonios. Užrašomas bendrasis įpilto kalio bromato tirpalo kiekis (a).

8.8. Tirpalas atvėsinamas iki kambario temperatūros, pridedama 2 g kalio jodido (4.5) ir sumaišoma.

8.9. Išsiskyręs jodas titruojamas 0,1 N natrio tiosulfato tirpalu (4.11). Baigiant titruoti įlašinamas indikatorius – keli lašai krakmolo tirpalo (4.12). Užrašomas sunaudoto natrio tiosulfato kiekis (b).

9. APSKAIČIAVIMAS

Cinko hidroksibenzensulfonato kiekis bandinyje arba likutis (6) apskaičiuojamas masės procentais (% m/m) pagal formulę:

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

čia:

a = 0,1 N kalio bromato tirpalo įpiltas bendrasis kiekis mililitrais (8.7),

b = 0,1 N natrio tiosulfato tirpalo, sunaudoto atvirkštiniam titravimui (8.9), kiekis mililitrais,

m = analizuoto produkto mėginio arba analizuotų likučių masė miligramais (8.1),

V_1 = tirpalo, gauto pagal 8.2 punktą, tūris mililitrais,

V_2 = ištirpintų garinimo likučių, naudotų analizei (8.4), tūris mililitrais.

Pastaba:Jeigu tiriamas aerozolis, likučio (6) analizės rezultatas % (m/m) turi būti išreiškiamas kaip pirminio produkto funkcija. Atliekant tokį perskaičiavimą, pateikiama nuoroda į aerozolio bandinių ėmimo taisykles.

10. PASIKARTOJAMUMAS ([1])

Jeigu cinko hidroksibenzensulfonato kiekis sudaro apie 5 %, dviejų lygiagrečių to paties bandinio nustatymų rezultatų skirtumas turi neviršyti absoliučios 0,5 % vertės.

11. REZULTATŲ AIŠKINIMAS

Pagal Tarybos direktyvą 76/768/EEB dėl kosmetikos gaminių didžiausia patvirtinta cinko 4-hidroksibenzensulfonato koncentracija veido losjonuose ir dezodorantuose yra 6 % (m/m). Ši formuluotė reiškia, kad turi būti nustatomas ne tik hidroksibenzensulfonrūgšties, bet ir cinko kiekis. Padauginant apskaičiuoto cinko hidroksibenzensulfonato kiekį (9) iš koeficiento, lygaus 0,1588, gaunamas mažiausias cinko kiekis % (m/m), kuris teoriškai turi būti preparate pagal nustatytą hidroksibenzensulfonrūgšties kiekį. Tačiau cinko kiekis, matuotas gravimetriniu būdu (žr. atitinkamą aprašymą), gali būti didesnis, kadangi kosmetikos gaminiuose gali būti naudojami ir cinko chloridas bei cinko sulfatas.

([1]) Žr. ISO/DIS 5725.