31980L1335

31.12.1980 *DZIENNIK URZĘDOWY WSPÓLNOT EUROPEJSKICH* L 383/27

# PIERWSZA DYREKTYWA KOMISJI

## z dnia 22 grudnia 1980 r.

## w sprawie zbliżania ustawodawstw Państw Członkowskich odnoszących się do metod analizy niezbędnych do kontrolowania składu produktów kosmetycznych

(80/1335/EWG)

KOMISJA WSPÓLNOT EUROPEJSKICH,

uwzględniając Traktat ustanawiający Europejską Wspólnotę Gospodarczą,

uwzględniając dyrektywę Rady 76/768/EWG z dnia 27 lipca 1976 r. w sprawie zbliżania ustawodawstw Państw Członkowskich odnoszących się do produktów kosmetycznych [1], ostatnio zmienioną dyrektywą 79/661/EWG [2], w szczególności jej art. 8 ust. 1,

a także mając na uwadze, co następuje:

dyrektywa 76/768/EWG ustanawia urzędowe badania kontrolne produktów kosmetycznych mające na celu sprawdzenie, czy przestrzegane są przepisy wspólnotowe dotyczące składu produktów kosmetycznych;

najszybciej jak to możliwe należy ustanowić wszelkie niezbędne metody analizy; pierwszy etap stanowi ustalenie metod pobierania próbek, przygotowania próbek do badań laboratoryjnych, identyfikowania i oznaczania wolnych wodorotlenków sodu i potasu, identyfikowania i oznaczania kwasu szczawiowego i jego soli alkalicznych w produktach kosmetycznych do pielęgnacji włosów, oznaczania chloroformu w pastach do zębów, oznaczania cynku, identyfikowania i oznaczania kwasu fenolosulfonowego;

środki przewidziane niniejszą dyrektywą są zgodne z opinią Komitetu dostosowującego dyrektywę 76/768/EWG do postępu technicznego,

PRZYJMUJE NINIEJSZĄ DYREKTYWĘ:

*Artykuł 1*

Państwa Członkowskie podejmą wszelkie niezbędne środki, ażeby podczas urzędowych badań kontrolnych produktów kosmetycznych:

— pobieranie próbek,

— przygotowanie próbek do badań laboratoryjnych,

— identyfikowanie i oznaczanie zawartości wolnych wodorotlenków sodu i potasu,

— identyfikowanie i oznaczanie zawartości kwasu szczawiowego i jego soli alkalicznych w produktach kosmetycznych do pielęgnacji włosów,

— oznaczanie zawartości chloroformu w pastach do zębów,

— oznaczanie zawartości cynku,

— identyfikowanie i oznaczanie zawartości kwasu fenolosulfonowego

odbywało się zgodnie z metodami opisanymi w Załączniku.

*Artykuł 2*

Państwa Członkowskie wprowadzą w życie przepisy ustawowe, wykonawcze i administracyjne niezbędne do przestrzegania niniejszej dyrektywy nie później niż dnia 31 grudnia 1982

R. i niezwłocznie powiadomią o tym Komisję.

*Artykuł 3*

Niniejsza dyrektywa skierowana jest do Państw Członkowskich.

Sporządzono w Brukseli, dnia 22 grudnia 1980 r.

*W imieniu Komisji*

Richard BURKE

*Członek Komisji*

[1] Dz.U. L 262 z 27.9.1976, str. 169.
[2] Dz.U. L 192 z 31.7.1979, str. 35.

*ZAŁĄCZNIK*

## I. **OBIERANIE PRÓBEK PRODUKTÓW KOSMETYCZNYCH**

1. PRZEDMIOT I ZAKRES ZASTOSOWANIA

Procedurę pobierania próbek produktów kosmetycznych opisano mając na względzie ich analizę w różnych laboratoriach.

2. DEFINICJE

2.1. *Próbka podstawowa:*

część pobrana z partii przeznaczonej na sprzedaż.

2.2. *Próbka ogólna:*

suma wszystkich próbek podstawowych mających ten sam numer partii.

2.3. *Próbka laboratoryjna:*

reprezentatywna część próbki ogólnej przeznaczona do analizy w poszczególnych laboratoriach.

2.4. *Próbka analityczna:*

reprezentatywna część próbki laboratoryjnej wymagana do jednej analizy.

2.5. *Pojemnik:*

opakowanie, które zawiera produkt i jest z nim w stałym bezpośrednim kontakcie.

3. PROCEDURA POBIERANIA PRÓBEK

3.1. Próbki produktów kosmetycznych powinny być pobierane z oryginalnych opakowań i przesyłane do laboratorium analitycznego bez otwierania.

3.2. Dla produktów kosmetycznych, które są dostarczane na rynek hurtowo lub sprzedawane detalicznie w pojemnikach różnych od oryginalnego opakowania producenta, powinny być podane odpowiednie instrukcje pobierania próbek w miejscach ich stosowania lub sprzedaży.

3.3. Liczba próbek podstawowych wymaganych do przygotowania próbki laboratoryjnej powinna być odpowiednia do metody analitycznej, jak i liczby analiz wykonywanych w każdym laboratorium.

4. IDENTYFIKACJA PRÓBKI

4.1. Próbki powinny być zapieczętowane w momencie pobierania i identyfikowane zgodnie z przepisami stosowanymi w odpowiednim Państwie Członkowskim.

4.2. Każda pobrana próbka podstawowa powinna zawierać na etykiecie następujące informacje:

— nazwę produktu kosmetycznego,

— datę, godzinę i miejsce pobrania próbki,

— nazwisko osoby odpowiedzialnej za pobranie próbki,

— nazwę urzędu kontrolującego.

4.3. Sprawozdanie z pobrania próbki należy napisać zgodnie z przepisami stosowanymi w danym Państwie Członkowskim.

5. PRZECHOWYWANIE PRÓBEK

5.1. Próbki podstawowe powinny być przechowywane zgodnie z zaleceniami producenta, jeśli podane są na etykiecie.

5.2. Jeśli nie wymieniono innych warunków, próbki laboratoryjne powinny być przechowywane w ciemności, w temperaturze między 10–25 °C.

5.3. Próbek podstawowych nie wolno otwierać przed rozpoczęciem analizy.

## II. **PRAKTYCZNE PRZYGOTOWANIE PRÓBEK LABORATORYJNYCH**

1. OGÓLNE ZASADY

1.1. W każdym przypadku gdy to możliwe, analiza powinna być wykonywana na każdej próbce podstawowej. Jeśli próbka podstawowa jest zbyt mała, należy posługiwać się minimalną liczbą próbek podstawowych. Przed pobraniem próbki laboratoryjnej próbki podstawowe powinny być ze sobą starannie wymieszane.

1.2. Otworzyć pojemnik, pod osłoną gazu obojętnego, jeśli wymaga tego metoda analityczna, i możliwie szybko pobrać odpowiednią liczbę próbek laboratoryjnych oraz niezwłocznie przeprowadzić ich analizę. Jeśli próbka podstawowa ma być zachowana, pojemnik należy szczelnie zamknąć pod osłoną gazu obojętnego.

1.3. Produkty kosmetyczne mogą być wytwarzane w postaci ciekłej lub stałej, a także półstałej. Jeśli nastąpiła separacja faz pierwotnie homogenicznego produktu, przed pobraniem próbki laboratoryjnej należy go ponownie ujednorodnić.

1.4. Jeśli produkty kosmetyczne trafiają do sprzedaży specjalną drogą, czego konsekwencją jest brak możliwości zastosowania się do niniejszej instrukcji i jeśli nie ma uregulowań dotyczących odpowiednich metod badawczych, możliwe jest użycie oryginalnej procedury pod warunkiem, że zostanie ona sformułowana na piśmie, a opis ten będzie stanowił część raportu analitycznego.

2. CIECZE

2.1. Produkty te mogą występować w takich formach, jak roztwory w oleju, w alkoholu i w wodzie, wody toaletowe, płyny lub mleczka. Mogą być one pakowane w butelki, ampułki lub tuby.

2.2. **Pobieranie próbki laboratoryjnej:**

— przed otwarciem pojemnikiem energicznie wstrząsnąć,

— otworzyć pojemnik,

— wlać kilka mililitrów cieczy do próbówki w celu obejrzenia, czy materiał nadaje się do pobrania próbki laboratoryjnej,

— ponownie zamknąć pojemnik, lub

— pobrać wymagane próbki laboratoryjne,

— starannie ponownie zamknąć pojemnik.

3. SUBSTANCJE PÓŁSTAŁE

3.1. Produkty mogą występować w takich formach, jak pasty, kremy, sztywne emulsje i żele. Mogą być pakowane w tuby, butelki z tworzyw sztucznych lub słoiki.

3.2. **Pobieranie próbki laboratoryjnej może następować w różny sposób:**

3.2.1. Pojemniki z wąską szyjką. Usunąć przynajmniej pierwszy centymetr produktu. Wycisnąć próbkę laboratoryjną i niezwłocznie zamknąć pojemnik.

3.2.2. Pojemniki z szeroką szyjką. Zdjąć równomiernie całą wierzchnią warstwę produktu i usunąć ten materiał. Pobrać próbkę laboratoryjną i niezwłocznie ponownie zamknąć pojemnik.

4. CIAŁA STAŁE

4.1. Produkty te mogą występować w takich formach, jak sypkie proszki, sprasowane proszki, sztyfty i mogą być pakowane w różnego rodzaju pojemniki.

4.2. Pobieranie próbki laboratoryjnej może następować w różny sposób:

4.2.1. Sypki proszek – wstrząsnąć energicznie przed odkorkowaniem lub otwarciem. Otworzyć i pobrać próbkę laboratoryjną.

4.2.2. Prasowany proszek lub sztyft – usunąć wierzchnią warstwę przez równomierne drapanie. Pobrać próbkę laboratoryjną spod spodu.

5. PRODUKTY W POJEMNIKACH POD CIŚNIENIEM („dozowniki aerozolowe")

5.1. Produkty te są zdefiniowane w art. 2 dyrektywy Rady 75/324/EWG z dnia 20 maja 1975 ([1]).

5.2. **Próbka laboratoryjna:**

Po energicznym wstrząśnięciu reprezentatywną część zawartości dozownika aerozolowego przenieść przy pomocy odpowiedniego łącznika (patrz przykładowy rys. 1: w szczególnych przypadkach metoda analityczna może wymagać użycia innych łączników) do pokrytej tworzywem sztucznym szklanej butelki (rys. 4) wyposażonej w zawór aerozolowy nieposiadający rurki zanurzeniowej. Podczas przenoszenia próbki butelkę trzyma się zaworem skierowanym w dół. Takie przeniesienie próbki zapewnia dobrą widoczność zawartości pojemnika i odpowiada jednemu z następujących czterech przypadków:

([1]) Dz.U. L 147 z 9.6.1975, str. 40.

5.2.1. Wyrób aerozolowy w postaci jednorodnego roztworu do bezpośredniej analizy.

5.2.2. Wyrób aerozolowy składający się z dwóch faz ciekłych. Każda z faz może być analizowana po oddzieleniu dolnej fazy do drugiej pomocniczej butelki do przenoszenia. W tym przypadku pierwsza butelka do przenoszenia jest skierowana zaworem w dół. W takim przypadku dolna faza jest często fazą wodną i nie zawiera propelenta (np. wyrób z butanem i wodą).

5.2.3. Wyrób aerozolowy zawierający proszek w zawiesinie. Fazę ciekłą można analizować po oddzieleniu proszku.

5.2.4. Wyrób w postaci piany lub kremu. Najpierw należy odważyć do pomocniczej butelki do przenoszenia od 5 do l0 g 2-metoksyetanolu. Substancja ta zabezpiecza przed tworzeniem się piany podczas operacji odgazowania i wtedy można usuwać propelent bez strat cieczy.

5.3. **Wyposażenie**

Łącznik (rys. l) jest wykonany z duraluminium lub mosiądzu. Jest przeznaczony do połączenia różnych zaworów poprzez łącznik polietylenowy (patrz przykładowe rys. 2 i 3). Można używać innych łączników.

Pomocnicza butelka do przenoszenia (rys. 4) jest wykonana z białego szkła pokrytego zewnętrzną warstwą ochronną z przezroczystego tworzywa. Jej pojemność wynosi od 50 do 100 ml. Jest wyposażona w zawór aerozolowy bez rurki zanurzeniowej.

5.4. **Metoda**

Aby można było przenieść wystarczającą ilość próbki, z butelki do przenoszenia musi być usunięte powietrze. W tym celu należy wprowadzić przez łącznik około 10 ml dichlorodifluorometanu lub butanu (zależnie od rodzaju badanego wyrobu aerozolowego) i całkowicie odgazować, aż do zaniku fazy ciekłej, trzymając butelkę do przenoszenia zaworem skierowanym do góry. Usunąć łącznik. Zważyć butelkę do przenoszenia („a" gramów). Energicznie wytrząsnąć pojemnikiem aerozolowym, z którego ma być pobierana próbka. Połączyć łącznik z zaworem na pojemniku aerozolowym z badaną zawartością (zawór skierowany do góry), dopasować butelkę do przenoszenia próbki (szyjką skierowaną w dół) do łącznika i nacisnąć. Napełnić butelkę do przenoszenia do około dwóch trzecich pojemności. Jeśli przenoszenie przedwcześnie ustaje na skutek wyrównania ciśnień, można je wznowić przez chłodzenie butelki do przenoszenia. Usunąć łącznik, zważyć napełnioną butelkę („b" gramów) i oznaczyć masę przeniesionej próbki jako $m_1$ ($m_1 = b - a$).

Otrzymaną w ten sposób próbkę można użyć do:

1. normalnej analizy chemicznej;

2. analizy składników lotnych metodą chromatografii gazowej.

5.4.1. *Analiza chemiczna*

Trzymając butelkę do przenoszenia zaworem do góry, postępować następująco:

— odgazować. Jeśli czynność ta powoduje powstawanie piany, należy użyć butelki do przenoszenia, do której uprzednio przy pomocy strzykawki dodano przez łącznik dokładnie odważoną ilość (od 5 do 10 g) 2-metoksyetanolu,

— bez straty próbki zakończyć usuwanie lotnych składników przez wytrząsanie w łaźni wodnej o temperaturze 40 °C. Zdjąć łącznik,

— ponownie zważyć butelkę do przenoszenia („c" gramów) w celu ustalenia ciężaru pozostałości $m_2$ ($m_2 = c - a$).

(NB:Przy obliczaniu ciężaru pozostałości należy odjąć ciężar ewentualnie użytego 2-metoksyetanolu),

— otworzyć butelkę do przenoszenia przez zdjęcie zaworu,

— całkowicie rozpuścić pozostałość w znanej ilości odpowiedniego rozpuszczalnika,

— przeprowadzić wymagane oznaczenie na części pobranej próbki.

Wzory do obliczeń są następujące:

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

gdzie:

$m_1$ = masa aerozolu pobrana do butelki do przenoszenia;

$m_2$ = masa pozostałości po ogrzaniu do 40 °C;

r = procent określonej substancji w $m_2$ (ustalony według właściwej metody);

R = procent określonej substancji w aerozolu, jaki otrzymano do analizy;

Q = całkowita masa określonej substancji w dozowniku aerozolowym;

P = początkowa masa netto dozownika aerozolowego (próbka podstawowa).

5.4.2. *Analiza lotnych składników metodą chromatografii gazowej*

5.4.2.1. Zasady

Przy pomocy strzykawki do chromatografii gazowej pobrać właściwą ilość materiału z butelki do przenoszenia. Następnie wstrzyknąć zawartość strzykawki do chromatografu gazowego.

5.4.2.2. Oprzyrządowanie

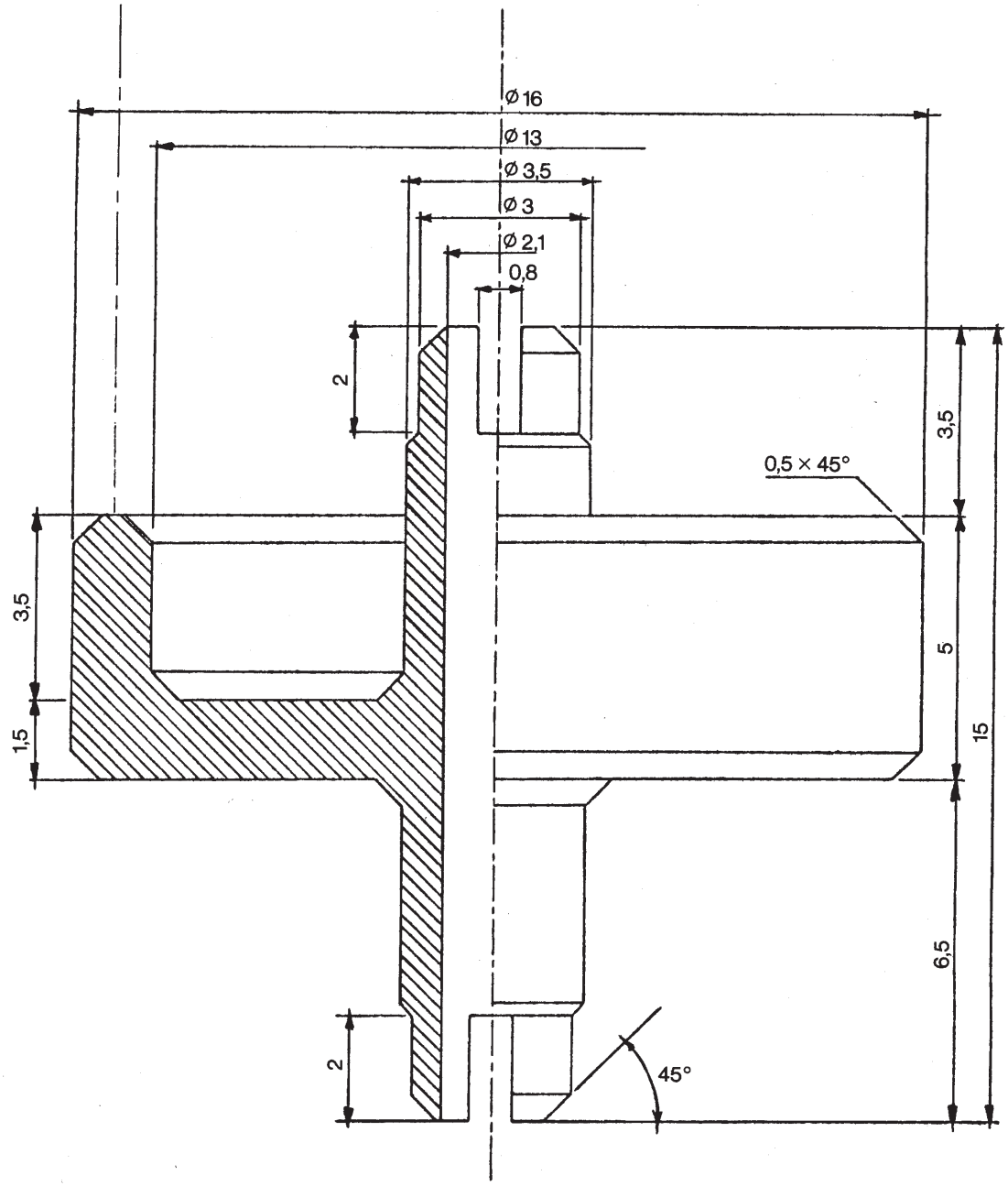
Precyzyjna strzykawka o pojemności 25 µl lub 50 µl szeregu A2 (rys. 5) do pobierania próbek dla chromatografii gazowej lub równoważna. Ta strzykawka wyposażona jest w zawór odcinający przy nasadzie igły. Strzykawka jest połączona z butelką do przenoszenia przy pomocy łącznika przy butelce i polietylenowej rurki (długość – 8 mm, wewnętrzna średnica – 2,5 mm) przy strzykawce.

5.4.2.3. Metoda

Po pobraniu do butelki do przenoszenia właściwej ilości produktu aerozolowego dopasować stożkowe zakończenie strzykawki do butelki, jak opisano w pkt 5.4.2.2. Otworzyć zawór i nabrać właściwą ilość cieczy. Usunąć pęcherzyki gazu przez kilkakrotne poruszenie tłokiem (schłodzić strzykawkę, jeśli to konieczne). Jeśli strzykawka zawiera właściwą ilość pozbawionej pęcherzyków cieczy, zamknąć zawór i odłączyć strzykawkę od butelki do przenoszenia. Założyć igłę, włożyć strzykawkę do iniektora chromatografu gazowego i wstrzyknąć.

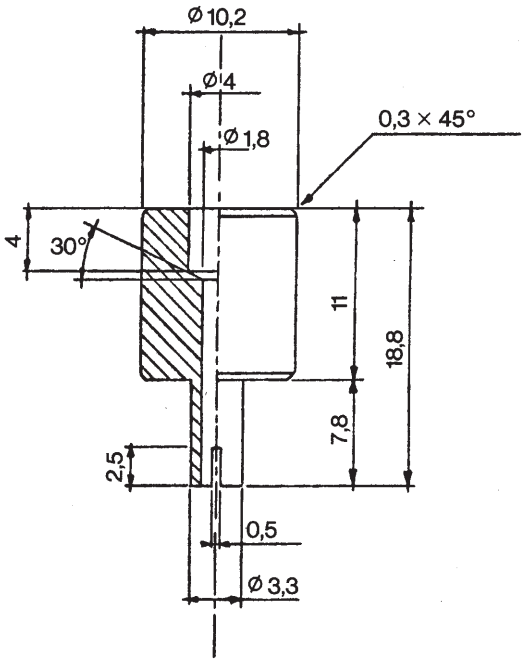
5.4.2.4. Wzorzec wewnętrzny

Jeśli potrzebny jest wzorzec wewnętrzny, to jest on wprowadzany do butelki do przenoszenia (przy pomocy zwykłej szklanej strzykawki z użyciem łącznika).




*Rys. 1*

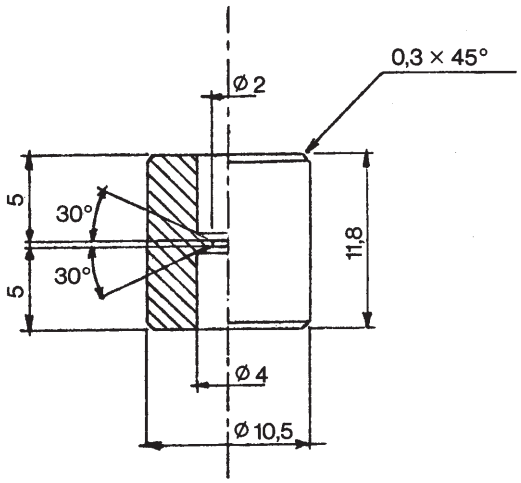
**Łącznik P1**




*Rys. 2*

**Łącznik $M_2$**

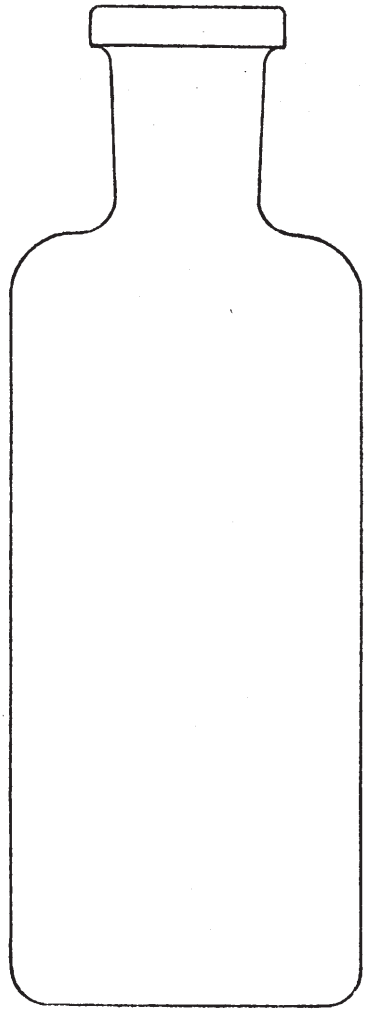
Do przenoszenia między zaworem „męskim” i „żeńskim”




*Rys. 3*

**Łącznik $M_1$**

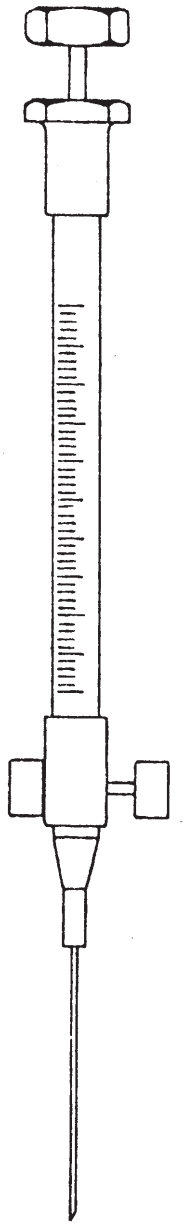
Do przenoszenia między dwoma zaworami „żeńskimi”



*Rys. 4*

**Butelka do przenoszenia**

**Pojemność od 50 do 100 ml**



*Rys. 5*

**Strzykawka do gazu pod ciśnieniem**

## III. IDENTYFIKOWANIE I OZNACZANIE ZAWARTOŚCI WOLNYCH WODOROTLENKÓW SODU I POTASU

1. CEL I ZAKRES METODY

Metoda podaje dokładną procedurę identyfikowania produktów kosmetycznych zawierających znaczące ilości wolnych wodorotlenków sodu (INCI: *sodium hydroxide*) i potasu (INCI: *potassium hydroxide*) i oznaczenia takich wolnych wodorotlenków sodu i/lub potasu w środkach do prostowania włosów i w rozpuszczalnikowych środkach do usuwania skórek paznokci.

2. DEFINICJA

Wolne wodorotlenki sodu i potasu są określane objętością (ilością) standardowego roztworu kwasu wymaganą do zobojętnienia produktu w podanych warunkach, a otrzymaną ilość wyraża się jako % m/m wolnego wodorotlenku sodu.

3. ZASADY

Próbka zostaje rozpuszczona lub zdyspergowana w wodzie i miareczkowana standardowym roztworem kwasu. Wartość pH jest rejestrowana równocześnie z dodawaniem kwasu do roztworu wodorotlenku sodu lub potasu. W przypadku prostych roztworów wodorotlenków sodu lub potasu punktem końcowym jest wyraźny wzrost szybkości zmian wartości pH.

Krzywa miareczkowania może być niewyraźna w obecności:

a) amoniaku lub innych słabych zasad organicznych, które same mają raczej spłaszczoną krzywą miareczkowania (w tej metodzie amoniak usuwa się przez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem, ale w pokojowej temperaturze),

b) soli słabych kwasów, które mogą powodować wzrost krzywej miareczkowania z kilkoma punktami przegięcia (w tych przypadkach tylko pierwsza część krzywej do pierwszego z tych punktów przegięcia odpowiada zobojętnianiu jonu wodorotlenowego pochodzącego z wolnego wodorotlenku sodu lub potasu).

Podano alternatywną procedurę miareczkowania, odpowiednią dla przypadku, gdy zauważa się nadmierne oddziaływanie soli słabych kwasów nieorganicznych.

Chociaż istnieje teoretyczna możliwość, że inne rozpuszczalne mocne zasady, np. wodorotlenek litu, czwartorzędowy wodorotlenek amonowy, mogłyby być obecne, dając wzrost pH do wysokich wartości, jednak obecność ich w takim rodzaju wyrobów, jak produkty kosmetyczne, jest wysoce nieprawdopodobna.

4. IDENTYFIKOWANIE

4.1. **Odczynniki**

4.1.1. Standardowy alkaliczny roztwór buforowy o pH = 9,18 w 25 °C: 0,05 M roztwór tetraboranu disodu.

4.2. **Aparatura**

4.2.1. Zwykłe szklane wyposażenie laboratoryjne

4.2.2. Pehametr

4.2.3. Szklana elektroda membranowa

4.2.4. Standardowa kalomelowa elektroda odniesienia

4.3. **Procedura**

Skalibrować pehametr za pomocą elektrod z zastosowaniem standardowego roztworu buforowego. Przygotować 10 % roztwór lub dyspersję analizowanego wyrobu w wodzie i przesączyć go.

Zmierzyć pH. Jeśli pH wynosi 12 lub więcej, należy wykonać oznaczanie zawartości ilościowe.

5. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI

5.1. **Miareczkowanie w środowisku wodnym**

5.1.1. *Odczynnik*

5.1.1.1. Standardowy 0,l N kwas chlorowodorowy

5.1.2. *Aparatura*

5.1.2.1. Zwykłe szklane wyposażenie laboratoryjne

5.1.2.2. Pehametr, korzystnie jeśli wyposażony w rejestrator

5.1.2.3. Szklana elektroda membranowa

5.1.2.4. Standardowa kalomelowa elektroda odniesienia

5.1.3. *Procedura*

Zważyć dokładnie w zlewce o pojemności 150 ml próbkę wielkości 0,5–1,0 g. Jeśli w próbce znajduje się amoniak, dodać kilka ziaren porowatych, umieścić zlewkę w eksykatorze próżniowym, usuwać amoniak za pomocą pompy wodnej tak długo, aż jego zapach będzie niewyczuwalny (około trzech godzin).

Dodać 100 ml wody, rozpuścić lub zdyspegrować pozostałość i miareczkować 0,1 N roztworem kwasu chlorowodorowego (5.1.1.1), rejestrując zmiany pH (5.1.2.2).

5.1.4. *Obliczenie*

Umiejscowić punkty przegięcia na krzywych miareczkowania. Jeśli pierwszy punkt przegięcia występuje przy pH niższym niż 7, próbka nie zawiera wodorotlenku sodu lub potasu.

Jeśli na krzywej znajdują się dwa punkty przegięcia lub więcej, tylko pierwszy punkt ma znaczenie.

Zanotować objętość roztworu zużytego do miareczkowania do pierwszego punktu przegięcia.

Oznaczyć symbolem V objętość roztworu zużytego do miareczkowania, w mililitrach.

Oznaczyć symbolem M masę próbki analitycznej, w gramach.

Zawartość wodorotlenku sodu i/lub potasu w próbce wyrażoną jako % m/m wodorotlenku sodu oblicza się stosując wzór:

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

Może powstać sytuacja, w której pomimo oznak obecności znaczącej ilości wodorotlenków sodu i/lub potasu, krzywa miareczkowania nie wykazuje wyraźnego punktu przegięcia. W takim przypadku należy powtórzyć oznaczenie w izopropanolu.

5.2. **Miareczkowanie w izopropanolu**

5.2.1. *Odczynniki*

5.2.1.1. Izopropanol

5.2.1.2. Standardowy l,0 N wodny roztwór kwasu chlorowodorowego

5.2.1.3. 0,l N roztwór kwasu chlorowodorowego w izopropanol, przygotowany bezpośrednio przed użyciem przez rozcieńczenie 1,0 N wodnego roztworu kwasu chlorowodorowego izopropanolem.

5.2.2. *Aparatura*

5.2.2.1. Zwykłe szklane wyposażenie laboratoryjne

5.2.2.2. Pehametr, korzystnie jeśli z rejestratorem

5.2.2.3. Szklana elektroda membranowa

5.2.2.4. Standardowa kalomelowa elektroda odniesienia

5.2.3. *Procedura*

Zważyć dokładnie w zlewce o pojemności 150 ml próbkę wielkości 0,5–1,0 g. Jeśli w próbce znajduje się amoniak, dodać kilka ziaren porowatych, umieścić zlewkę w eksykatorze próżniowym, usuwać amoniak za pomocą pompy wodnej tak długo, aż jego zapach będzie niewyczuwalny (około trzech godzin).

Dodać 100 ml izopropanolu, rozpuścić lub zdyspergować pozostałość i miareczkować 0,1 N kwasem chlorowodorowym (5.2.1.3), rejestrując odczytane zmiany pH (5.2.2.2).

5.2.4. *Obliczenie*

Jak w pkt 5.1.4. Pierwszy punkt przegięcia występuje przy odczytanej wartości pH około 9.

5.3. **Powtarzalność** [1]

Dla wodorotlenku sodu lub potasu na poziomie 5 % (m/m) wyrażonym jako wodorotlenek sodu różnica między wynikami dwóch oznaczeń wykonywanych równolegle na tej samej próbce nie powinna przekraczać wartości bezwzględnej 0,25 %.

[1] Patrz: norma ISO/DIS 5725.

## IV. **IDENTYFIKOWANIE I OZNACZANIE ZAWARTOŚCI KWASU SZCZAWIOWEGO I JEGO SOLI ALKALICZNYCH W PRODUKTACH KOSMETYCZNYCH DO PIELĘGNACJI WŁOSÓW**

1. CEL I ZAKRES METODY

Metoda jest odpowiednia do identyfikowania i oznaczania kwasu szczawiowego (INCI: *oxalic acid*) i jego soli alkalicznych w produktach kosmetycznych do pielęgnacji włosów. Może być stosowana dla bezbarwnych wodnych/alkoholowych roztworów i płynów, które zawierają około 5 % kwasu szczawiowego lub równoważną ilość alkalicznych szczawianów.

2. DEFINICJA

Zawartość kwasu szczawiowego lub jego soli alkalicznych oznaczona według tej metody jest wyrażona jako zawartość w procentach masowych (m/m) wolnego kwasu szczawiowego w próbce.

3. ZASADY

Po usunięciu wszystkich obecnych anionowych środków powierzchniowo czynnych chlorowodorkiem p-toluidyny kwas szczawiowy i/lub szczawiany są wytrącane jako szczawian wapnia, po czym roztwór jest przesączany. Osad jest rozpuszczany w kwasie siarkowym i miareczkowany roztworem manganianu (VII) potasu.

4. ODCZYNNIKI

Wszystkie odczynniki powinny być czystości analitycznej.

4.1. 5 % (m/m) roztwór octanu amonu
4.2. 10 % (m/m) roztwór chlorku wapnia
4.3 95 % (V/V) etanol
4.4. Tetrachlorek węgla
4.5. Eter dietylowy
4.6. 6,8 % (m/m) roztwór dichlorowodorku p-toluidyny
4.7. 0,1 N roztwór manganianu (VII) potasu
4.8. 20 % (m/m) kwas siarkowy (VI)
4.9. 10 % (m/m) kwas chlorowodorowy
4.10. Trójwodny octan sodu (trihydrat octanu sodu)
4.11. Kwas octowy lodowaty
4.12. Kwas siarkowy (VI) (1:1)
4.13. Nasycony roztwór wodorotlenku baru

5. APARATURA

5.1. Rozdzielacze, 500 ml
5.2. Zlewki, 50 ml i 600 ml
5.3. Tygle z filtrem szklanym G-4
5.4. Cylindry miarowe, 25 ml i 100 ml
5.5. Pipety, 10 ml
5.6. Kolby ssawkowe, 500 ml
5.7. Próżniowa pompa wodna
5.8. Termometr o zakresie skali 0–100 °C
5.9. Mieszadło magnetyczne z elementem grzewczym
5.10. Pręty magnetyczne pokryte teflonem
5.11. Biureta, 25 ml
5.12. Kolby stożkowe, 250 ml

6. PROCEDURA

6.1. Odważyć od 6 do 7 g próbki do zlewki o pojemności 50 ml, doprowadzić do pH 3 rozcieńczonym kwasem chlorowodorowym (4.9) i przemyć w rozdzielaczu 100 ml wody destylowanej. Dodawać stopniowo 25 ml etanolu (4.3), 25 ml roztworu dichlorowodorku p-toluidyny (4.6) i od 25 do 30 ml czterochlorku węgla (4.4) i wytrząsnąć energicznie mieszaninę.

6.2. Po rozdzieleniu faz usunąć dolną (organiczną) fazę, powtórzyć ekstrakcję, używając reagentów podanych w pkt 6.l i znowu usunąć fazę organiczną.

6.3. Przelać wodny roztwór do zlewki o pojemności 600 ml i usunąć jeszcze obecny czterochlorek węgla przez ogrzewanie roztworu do wrzenia.

6.4. Dodać 50 ml roztworu octanu amonu (4.l), doprowadzić roztwór do wrzenia (5.9) i wmieszać 10 ml gorącego roztworu chlorku wapnia (4.2) do wrzącego roztworu; pozwolić na wytrącenie się osadu.

6.5. Sprawdzić, czy wytrącenie osadu jest całkowite, dodać kilka kropli roztworu chlorku wapnia (4.2), pozostawić do schłodzenia do temperatury pokojowej i następnie wmieszać 200 ml etanolu (4.3); (5.10) pozostawić do odstania na 30 minut.

6.6. Przesączyć ciecz przez tygiel z filtrem szklanym (5.3), przenieść osad z małą ilością gorącej wody (od 50 do 60 °C) do tygla z filtrem szklanym i przemyć osad zimną wodą.

6.7. Przemyć osad pięć razy małą ilością etanolu (4.3) i potem pięć razy małą ilością eteru etylowego (4.5) i rozpuścić osad w 50 ml gorącego kwasu siarkowego (VI) (4.8) przez przeciąganie tego ostatniego przez szklany filtr tygla pod zmniejszonym ciśnieniem.

6.8. Przenieść roztwór bez strat do kolby stożkowej (5.ll) i miareczkować roztworem manganianu (VII) potasu (4.7) aż do wystąpienia jasnoróżowego zabarwienia.

7. OBLICZENIE

Zawartość kwasu szczawiowego w próbce wyrażoną jako procent masowy oblicza się ze wzoru:

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

w którym:

A to objętość 0,1 N roztworu manganianu (VII) potasu zużyta do miareczkowania (pkt 6.8);

E to masa próbki analitycznej w gramach (6.l);

4,50179 to współczynnik przeliczeniowy kwasu szczawiowego.

8. POWTARZALNOŚĆ [1]

Dla zawartości kwasu szczawiowego wynoszącej około 5 % różnica między wynikami z dwóch równolegle prowadzonych analiz na tej samej próbce nie powinna przekraczać wartości bezwzględnej 0,15 %.

9. IDENTYFIKOWANIE

9.1. **Zasady**

Kwas szczawiowy i/lub szczawiany wytrącane są w postaci szczawianu wapnia i rozpuszczane w kwasie siarkowym (VI). Do roztworu dodaje się niewielką ilość roztworu manganianu (VII) potasu, który się odbarwia i powoduje tworzenie się dwutlenku węgla. Kiedy powstały dwutlenek węgla przechodzi przez roztwór wodorotlenku baru, tworzy się biały osad (zmętnienie) węglanu baru.

9.2. **Procedura**

9.2.1. Poddać próbkę przeznaczoną do analizy działaniu opisanemu w pkt 6.l–6.3, które usunie każdy obecny środek powierzchniowo czynny.

9.2.2. Dodać nieco, na czubku łopatki, octanu sodu (4.10) do około 10 ml roztworu otrzymanego zgodnie z pkt 9.2.1 i zakwasić roztwór kilkoma kroplami kwasu octowego lodowatego (4.11).

9.2.3. Dodać 10 % roztwór chlorku wapnia (4.2) i odsączyć. Rozpuścić osad szczawianu wapnia w 2 ml kwasu siarkowego (l:l) (4.12).

9.2.4. Przenieść roztwór do probówki i dodać kroplami około 0,5 ml 0,1 N roztworu manganianu (VII) potasu (4.7). Jeśli szczawian jest obecny, roztwór traci kolor, najpierw stopniowo, później gwałtownie.

9.2.5. Bezpośrednio po dodaniu manganianu (VII) potasu umieścić odpowiednią szklaną rurkę z korkiem nad probówką, ogrzewać lekko zawartość i zbierać powstający dwutlenek węgla w nasyconym roztworze wodorotlenku baru (4.13). Pojawienie się po trzech do pięciu minut mlecznego zmętnienia węglanu baru świadczy o obecności kwasu szczawiowego.

[1] Patrz: norma ISO/DIS 5725.

## V. **OZNACZANIE ZAWARTOŚCI CHLOROFORMU W PAŚCIE DO ZĘBÓW**

1. CEL I ZAKRES METODY

Metoda jest stosowana do oznaczania chloroformu w paście do zębów za pomocą chromatografii gazowej. Metoda jest odpowiednia do oznaczania chloroformu na poziomie 5 % lub poniżej.

2. DEFINICJA

Zawartość chloroformu oznaczona tą metodą jest wyrażona jako procent masowy w wyrobie.

3. ZASADY

Otrzymuje się zawiesinę pasty do zębów w mieszaninie dimetyloformamidu/metanolu, do której dodaje się znaną ilość acetonitrylu jako standard wewnętrzny. Po odwirowaniu próby faza ciekła jest analizowana metodą chromatografii gazowej i obliczana jest zawartość chloroformu.

4. ODCZYNNIKI

Wszystkie odczynniki powinny być czystości analitycznej.

4.1. Porapak Q, Chromosorb 101 lub równoważny, od 80 do 100 mesh

4.2. Acetonitryl

4.3. Chloroform

4.4. Dimetyloformamid

4.5. Metanol

4.6. Roztwór standardu wewnętrznego

Do 50-mililitrowej kolbki miarowej dodać pipetą 5 ml dimetyloformamidu (4.4) i dodać około 300 mg (M mg) acetonitrylu, dokładnie odważonego. Uzupełnić do kreski dimetyloformamidem i wymieszać.

4.7. Roztwór do oznaczania względnego współczynnika odpowiedzi. Do 10-mililitrowej kolbki miarowej dodać pipetą dokładnie 5 ml roztworu wewnętrznego standardu (4.6) i dodać około 300 mg ($M_1$ mg) chloroformu, dokładnie odważonego. Uzupełnić do kreski dimetyloformamidem i wymieszać.

5. APARATURA I WYPOSAŻENIE

5.1. Waga analityczna

5.2. Chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym

5.3. Strzykawka o pojemności od 5 do 10 µl i kalibracją co 0,1 µl

5.4. Pipety ze zbiornikiem gruszkowym o pojemności l, 4 i 5 ml

5.5. Kolby miarowe 10 i 50 ml

5.6. Probówki, około 20-mililitrowe, z nakrętką, Sovirel France nr 20 lub równoważne. Nakrętka ma wewnętrzną płytkę uszczelniającą, pokrytą z jednej strony teflonem.

5.7. Wirówka

6. PROCEDURA

6.1. **Warunki chromatografii gazowej**

6.1.1. Kolumna szklana

długości: 150 cm

średnicy wewnętrznej: 4 mm

średnicy zewnętrznej: 6 mm.

6.1.2. Wypełnić kolumnę wypełnieniem Porapak Q, Chromosorb 101 lub równoważnym od 80 do 100 mesh (4.1) z pomocą wibratora.

6.1.3. Detektor płomieniowo-jonizacyjny: należy nastawić jego czułość tak, aby przy wprowadzeniu 3 µl roztworu według 4.7 wysokość piku acetonitrylu wynosiła około trzech czwartych pełnego zakresu wysokości piku.

6.1.4. Gazy:

nośnik: azot, szybkość przepływu 65 ml/min.

pomocniczy: nastawić przepływ gazów do detektora tak, aby przepływ powietrza lub tlenu był pięć do dziesięciu razy większy niż wodoru.

6.1.5. Temperatury:

| | |
|---|---|
| dozownik | 210 °C, |
| detektor | 210 °C, |
| piec kolumny | 175 °C. |

6.1.6. *Szybkość przesuwu papieru:*

około 100 cm na godzinę.

6.2. **Przygotowanie próbki**

Pobrać próbkę do analizy z nieotwieranej jeszcze tubki. Usunąć najpierw jedną trzecią zawartości, zamknąć tubę, wymieszać starannie pastę i następnie pobrać próbkę analityczną.

6.3. **Oznaczenie**

6.3.1. Do probówki z nakrętką (5.6) odważyć od 6 do 7 g ($M_o$ g) z dokładnością do l0 mg pasty do zębów, przygotowanej zgodnie z pkt 6.2, i dodać trzy małe szklane ziarenka.

6.3.2. Do probówki dodać pipetą dokładnie 5 ml roztworu wewnętrznego standardu (4.6), 4 ml dimetyloformamidu (4.4) i 1 ml metanolu (4.5), zamknąć probówkę i wymieszać.

6.3.3. Wytrząsnąć zamkniętą probówkę w mechanicznej wytrząsarce w ciągu pół godziny i odwirować ją w ciągu 15 minut z taką szybkością, aby otrzymać wyraźny rozdział faz.

Uwaga:czasami zdarza się, że faza ciekła jest mętna po wirowaniu. Pewną poprawę można uzyskać przez dodanie od 1 do 2 g chlorku sodu do fazy ciekłej, pozostawienie do odstania i ponowne odwirowanie.

6.3.4. Wprowadzić do chromatografu 3 µl roztworu opisanego w pkt 6.3.3, w warunkach jak w pkt 6.1. Powtórzyć tę operację w warunkach opisanych powyżej, można podać następujące czasy retencji jako wartości orientacyjne:

| | |
|---|---|
| metanol | średnio jedna minuta, |
| acetonitryl | średnio 2,5 minuty, |
| chloroform | średnio sześć minut, |
| dimetyloformamid | > 15 minut. |

6.3.5. *Oznaczenie względnego współczynnika odpowiedzi*

Wprowadzić 3 µl roztworu 4.7 dla oznaczenia tego współczynnika. Powtórzyć operację. Oznaczać względny współczynnik odpowiedzi codziennie.

7. OBLICZENIA

7.1. **Obliczenie względnej odpowiedzi**

7.1.1. Zmierzyć wysokość i szerokość w połowie wysokości pików acetonitrylu i chloroformu i obliczyć powierzchnie obu pików zgodnie z wzorem: wysokość x szerokość w połowie wysokości.

7.1.2. Oznaczyć powierzchnie pików acetonitrylu i chloroformu w chromatogramie, otrzymanym zgodnie z pkt 6.3.5 i obliczyć względną odpowiedź $f_s$ za pomocą następującego wzoru:

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

w którym:

$f_s$ = współczynnik względnej odpowiedzi dla chloroformu;

As = powierzchnia piku chloroformu (6.3.5);

Ai = powierzchnia piku acetonitrylu (6.3.5);

Ms = ilość chloroformu w mg na 10 ml roztworu, jak w pkt 6.3.5 (= $M_1$);

Mi = ilość acetonitrylu w mg na 10 ml roztworu, jak w pkt 6.3.5 (= 0,1M).

Obliczyć średnią z otrzymanych wyników.

7.2. **Obliczyć zawartość chloroformu**

7.2.1. Obliczyć zgodnie z pkt 7.l.l powierzchnie pików chloroformu i acetonitrylu na chromatogramie otrzymanym w procedurze opisanej w pkt 6.3.4.

7.2.2. Obliczyć zawartość chloroformu w paście do zębów przy pomocy następującego wzoru:

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

w którym:

% X = zawartość chloroformu w paście do zębów wyrażona jako procent wagowy;

As = powierzchnia piku chloroformu (6.3.4);

Ai = powierzchnia piku acetonitrylu (6.3.4);

$M_{sx}$ = masa w mg próbki omówionej w pkt 6.3.l (= 1000 • $M_o$);

Mi = ilość acetonitrylu w mg na 10 ml roztworu otrzymanego zgodnie z pkt 6.3.2 (= 0,1M).

Obliczyć średnią oznaczoną zawartość i przedstawić wynik z dokładnością do 0,l %.

8. POWTARZALNOŚĆ [1]

Dla zawartości chloroformu wynoszącej około 3 % różnica między wynikami dwóch równoległych oznaczeń wykonanych dla tej samej próbki nie powinna przekroczyć bezwzględnej wartości 0,3 %.

## VI. **OZNACZANIE ZAWARTOŚCI CYNKU**

1. CEL I ZAKRES METODY

Metoda jest odpowiednia do oznaczania cynku w produktach kosmetycznych, występującego jako chlorek, siarczan lub 4-hydroksybenzenosulfonian cynku lub jako połączenie kilku z tych soli cynku.

2. DEFINICJA

Zawartość cynku w próbce jest oznaczana grawimetrycznie jako bis-(2-metylochinolin-8-olano)-cynk i wyrażana jako procent wagowy cynku w próbce.

3. ZASADA

Cynk znajdujący się w roztworze jest w środowisku kwaśnym wytrącony jako bis-(2-metylochinolin-8-olano)-cynk. Po odsączeniu osad suszy się i waży.

4. ODCZYNNIKI

Wszystkie odczynniki powinny być czystości analitycznej.

4.1. 25 % (m/m) stężony amoniak, $d\ \frac{20}{4} = 0 \cdot 91$

4.2. Lodowaty kwas octowy

4.3. Octan amonu

4.4. 2-metylochinolin-8-ol

4.5. 6 % (m/v) roztwór amoniaku

Przenieść 240 g stężonego amoniaku (4.1) do 1000-mililitrowej kolby miarowej, uzupełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać.

4.6. 0,2 M roztwór octanu amonu

Rozpuścić 15,4 g octanu amonu (4.3) w wodzie destylowanej w kolbie miarowej 1000-mililitrowej, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

4.7. Roztwór 2-metylochinolin-8-olu

Rozpuścić 5 g 2-metylochinolin-8-olu w 12 ml kwasu octowego lodowatego i następnie przenieść z destylowaną wodą do 1000 ml kolby. Rozcieńczyć wodą do kreski i wymieszać.

5. APARATURA i WYPOSAŻENIE

5.1. Kolby miarowe, 100 i 1000 ml

5.2. Zlewki, 400 ml

5.3. Cylindry miarowe, 50 i 150 ml

5.4. Pipety kalibrowane, l0 ml

[1] Patrz: norma ISO/DIS 5725.

5.5. Tygle z filtrem G-4

5.6. Kolby próżniowe, 500 ml

5.7. Wodna pompa próżniowa

5.8. Termometr kalibrowany od 0 do 100 °C.

5.9. Eksykator z odpowiednim środkiem odwadniającym i wskaźnikiem wilgotności, np żelem krzemionkowym lub równorzędnym

5.10. Piec do suszenia z temperaturą wyregulowaną na 150 ± 2 °C.

5.11. Pehametr

5.12. Ogrzewana płytka

6. PROCEDURA

6.1. Do zlewki o pojemności 400 ml zważyć od 5 do l0 g (M gramów) analizowanej próbki, zawierającej od około 50 do 100 mg cynku, dodać 50 ml wody destylowanej i wymieszać.

6.2. Dla każdych 10 mg cynku znajdujących się w roztworze (6.l.2) dodać 2 ml roztworu 2-metylochinolin-8-olu (4.7) i wymieszać.

6.3. Rozcieńczyć mieszaninę 150 ml wody destylowanej, doprowadzić temperaturę mieszaniny do 60 °C (5.12) i dodać 45 ml 0,2 M roztworu octanu amonu (4.6), stale mieszając.

6.4. Doprowadzić pH roztworu do 5,7–5,9: dodawać mieszając 6 % roztwór amoniaku (4.5), pH roztworu zmierzyć pehametrem.

6.5. Odstawić roztwór na 30 minut. Przesączyć z pomocą wodnej pompy próżniowej przez tygiel z filtrem G-4, który wysuszono uprzednio (150 °C) i zważono po schłodzeniu ($M_0$ gramów), i przemyć osad 150 ml wody destylowanej o temperaturze 95 °C.

6.6. Umieścić tygiel z filtrem w piecu suszącym o temperaturze nastawionej na 150 °C i suszyć w ciągu jednej godziny.

6.7. Wyjąć filtr z pieca, umieścić w eksykatorze (5.9) i po schłodzeniu do temperatury pokojowej oznaczyć masę ($M_1$ gramów).

7. OBLICZENIE

Obliczyć zawartość cynku w próbce jako procent wagowy (% m/m) za pomocą następującego wzoru:

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

w którym:

M = masa w gramach próbki pobranej do analizy według 6.l;

$M_0$ = masa w gramach pustego i suchego tygla z filtrem (6.5);

$M_1$ = masa w gramach tygla z filtrem i osadem (6.7).

8. POWTARZALNOŚĆ ([1])

Dla zawartości cynku około l % (m/m) różnica między wynikami dwu równoległych oznaczeń wykonywanych dla tej samej próbki nie powinna przekraczać bezwzględnej wartości 0,1 %.

## VII. **IDENTYFIKOWANIE I OZNACZANIE ZAWARTOŚCI KWASU 4-HYDROKSYBENZENOSULFONOWEGO**

1. CEL I ZAKRES METODY

Metoda jest odpowiednia do identyfikowania i oznaczania kwasu 4-hydroksybenzenosulfonowego (INCI: 4-*hydroxybenzenesulphonic acid*) w produktach kosmetycznych, takich jak wyroby aerozolowe i płyny do twarzy.

2. DEFINICJA

Zawartość kwasu 4-hydroksybenzenosulfonowego oznaczona zgodnie z metodą jest wyrażona jako procent wagowy bezwodnego 4-hydroksybenzenosulfonianu cynku w wyrobie.

([1]) ISO/DIS 5725.

3. ZASADY

Próbka analityczna zostaje zatężona pod zmniejszonym ciśnieniem, rozpuszczona w wodzie i oczyszczona przez ekstrakcję chloroformem. Kwas 4-hydroksybenzenosulfonowy oznacza się jodometrycznie na części przesączonego roztworu wodnego.

4. ODCZYNNIKI

Wszystkie odczynniki powinny być czystości analitycznej.

4.1. 36 % (m/m) stężony kwas chlorowodorowy $\left(d\ \frac{20}{4} = 1{,}18\right)$

4.2. Chloroform

4.3. Butan-1-ol

4.4. Kwas octowy lodowaty

4.5. Jodek potasu

4.6. Bromek potasu

4.7. Węglan sodu

4.8. Kwas sulfanililowy (kwas 4-aminobenzenosulfonowy)

4.9. Azotan (III) sodu

4.10. 0,l N bromian (V) potasu

4.11. 0,1 roztwór tiosiarczanu (VI) sodu

4.12. l % (m/v) wodny roztwór skrobi

4.13. 2 % (m/v) wodny roztwór węglanu sodu

4.14. 4,5 % (m/v) wodny roztwór azotanu (III) sodu

4.15. 0,05 % (m/v) roztworu ditizonu w chloroformie

4.16. Roztwór rozwijający: butan-1-ol/kwas octowy lodowaty/woda (4:1:5 części objętościowych); po zmieszaniu w rozdzielaczu oddzielić dolną fazę.

4.17. Odczynnik Pauly'ego

Rozpuścić 4,5 g kwasu sulfanililowego (4.8) w 45 ml stężonego kwasu chlorowodorowego (4.1), ogrzewając i rozcieńczyć roztwór wodą do 500 ml. Schłodzić 10 ml roztworu w naczyniu z wodą i lodem i dodać mieszając 10 ml zimnego roztworu azotanu (III) sodu (4.14). Odstawić roztwór na 15 minut w temperaturze 0 °C (w tej temperaturze roztwór jest trwały przez okres jednego do trzech dni) i bezpośrednio przez spryskiwaniem (7.5) dodać 20 ml roztworu węglanu sodu (4.13).

4.18. Gotowe przygotowane płytki celulozowe do chromatografii cienkowarstwowej: wielkość 20x20 cm, grubość warstwy adsorbenta 0,25 mm.

5. APARATURA i WYPOSAŻENIE

5.1. Okrągłodenne kolby ze szlifowanym korkiem szklanym, 100 ml

5.2. Rozdzielacz, 100 ml

5.3. Kolba stożkowa ze szlifowanym korkiem szklanym, 250 ml

5.4. Biureta, 25 ml

5.5. Pipety ze zbiornikiem gruszkowym, l, 2 i 10 ml

5.6. Pipeta kalibrowana, 5 ml

5.7. Strzykawka, 10 µl, z kalibracją co 0,l µl

5.8. Termometr ze skalą od 0 do 100 °C

5.9. Łaźnia wodna z elementem grzewczym

5.10. Piec do suszenia, dobrze przewietrzany i nastawiony na temperaturę 80 °C

5.11. Typowy aparat do chromatografii cienkowarstwowej

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

W opisanej poniżej metodzie identyfikacji i oznaczania kwasu hydroksybenzenosulfonowego w wyrobach aerozolowych używana jest pozostałość otrzymana przez usunięcie z pojemnika aerozolowego rozpuszczalników i propelentów, które wyparowują pod normalnym ciśnieniem.

7. IDENTYFIKOWANIE

7.1. Nanieść za pomocą strzykawki (5.7) po 5 µl pozostałości (6) lub próbki w każdym z sześciu punktów na linii początkowej w odległości l cm od dolnej krawędzi płytki do chromatografii cienkowarstwowej (4.18).

7.2. Umieścić płytkę w komorze rozwijającej, która już zawiera roztwór rozwijający (4.16) i rozwijać do osiągnięcia przez czoło rozpuszczalnika odległości 15 cm od linii początkowej.

7.3. Wyjąć płytkę z roztworu rozwijającego i wysuszyć w 80 °C do momentu, kiedy opary kwasu octowego nie będą wyczuwalne. Spryskiwać płytkę roztworem węglanu sodu (4.13) i wysuszyć na powietrzu.

7.4. Przykryć połowę płytki szklaną płytką i spryskać nieprzykrytą część 0,05 % roztworem ditizonu (4.15). Pojawienie się purpurowoczerwonych plam na chromatogramie wskazuje na obecność jonów cynku.

7.5. Przykryć napryskaną część płytki szklaną płytką i spryskać pozostałą część odczynnikiem Pauly'ego (4.17). Na obecność kwasu 4-hydroksybenzenosulfonowego wskazuje pojawienie się żółto-brązowych plam o wartości Rf około 0,26, podczas gdy żółta plama o wartości Rf około 0,45 na chromatogramie wskazuje na obecność kwasu 3-hydroksybenzenosulfonowego.

8. OZNACZENIE

8.1. Do okrągłodennej kolby pojemności 100 ml odważyć 10 g próbki lub pozostałości (6) i odparować prawie do sucha pod próżnią w wyparce obrotowej na łaźni wodnej o temperaturze 40 °C.

8.2. Wprowadzić pipetą do kolby 10,0 ml ($V_1$ml) wody i rozpuścić pozostałość po odparowaniu (8.1) przez ogrzewanie.

8.3. Ilościowo przenieść roztwór do rozdzielacza (5.2) i ekstrahować wodny roztwór dwukrotnie porcjami po 20 ml chloroformu (4.2). Po każdej ekstrakcji odrzucać fazę chloroformową.

8.4. Przesączyć wodny roztwór przez karbowany sączek. Zależnie od oczekiwanej zawartości kwasu hydroksybenzenosulfonowego przenieść pipetą 1,0 lub 2,0 ml ($V_2$) przesączu do 250 ml kolby stożkowej (5.3) i rozcieńczyć wodą do 75 ml.

8.5. Dodać 2,5 ml 36 % kwasu chlorowodorowego (4.1) i 2,5 g bromku potasu (4.6), zmieszać i doprowadzić temperaturę roztworu do 50 °C za pomocą łaźni wodnej.

8.6. Dodawać z biurety 0,l N roztworu bromianu (V) potasu (4.10) aż roztwór, stale o temperaturze 50 °C, stanie się żółty.

8.7. Dodać dalsze 3,0 ml roztworu bromianu (V) potasu (4.10), zamknąć kolbę korkiem i pozostawić na 10 minut w łaźni wodnej o temperaturze 50 °C.

Jeśli po 10 minutach roztwór straci swoją barwę, dodać dalsze 2,0 ml roztworu bromianu (V) potasu (4.10), zamknąć kolbę korkiem i ogrzewać przez 10 minut w łaźni wodnej utrzymywanej w temperaturze 50 °C. Zanotować całkowitą ilość dodanego roztworu bromianu (V) potasu (a).

8.8. Schłodzić roztwór do temperatury pokojowej, dodać 2 g jodku potasu (4.5) i wymieszać.

8.9. Odmiareczkować powstały jod 0,1 N roztworem tiosiarczanu (VI) sodu (4.11). Przy końcu miareczkowania dodać kilka kropli roztworu skrobi (4.12) jako wskaźnika. Zanotować ilość użytego tiosiarczanu sodu (b).

9. OBLICZENIE

Obliczyć zawartość hydroksybenzenosulfonianu cynku w próbce lub pozostałości (6) jako procent masowy (m/m) przy pomocy następującego wzoru:

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

w którym:

a = całkowita ilość w mililitrach dodanego 0,l N roztworu bromianu (V) potasu (8.7),

b = ilość w mililitrach 0,1 N roztworu tiosiarczanu (VI) sodu użytego do odmiareczkowania (8.9),

m = ilość analizowanego produktu lub pozostałości wyrażona w miligramach (8.l),

$V_1$ = objętość roztworu otrzymanego według 8.2 wyrażona w mililitrach,

$V_2$ = objętość użytej do analizy rozpuszczonej pozostałości po odparowaniu (8.4) wyrażona w mililitrach.

Uwaga:W przypadku wyrobów aerozolowych wynik pomiaru w % (m/m) pozostałości (6) musi być wyrażony w odniesieniu do oryginalnego wyrobu. W celu wykonania tej zamiany podano zasady pobierania próbek aerozoli.

10. POWTARZALNOŚĆ [1].

Dla zawartości około 5 % hydroksybenzenosulfonianu cynku różnica między wynikami dwu oznaczeń przeprowadzonych równolegle dla tej samej próbki nie powinna przekraczać bezwzględnej wartości 0,5 %.

11. INTERPRETACJA WYNIKÓW

Według dyrektywy Rady odnoszącej się do produktów kosmetycznych 76/768/EWG, maksymalna zawartość 4-hydroksybenzenosulfonianu cynku w płynach do twarzy i dezodorantach wynosi 6 % (m/m). Sformułowanie to oznacza, że obok zawartości kwasu hydroksybenzenosulfonowego należy oznaczyć zawartość cynku. Pomnożenie obliczonej zawartości hydroksybenzenosulfonianu cynku (9) przez współczynnik 0,1588 daje minimalną zawartość cynku w % (m/m), która teoretycznie musi się znajdować w wyrobie w związku z oznaczoną zawartością kwasu hydroksybenzenosulfonowego. Zawartość cynku - rzeczywiście oznaczona grawimetrycznie - może jednakże być wyższa, ponieważ chlorek cynku i siarczan cynku mogą być również używane w produktach kosmetycznych.

[1] Patrz: norma ISO/DIS 5725.