393L0073

N:o L 231/34 *EUROOPAN YHTEISÖJEN VIRALLINEN LEHTI* 14.9.93

VIIDES KOMISSION DIREKTIIVI 93/73/ETY,

annettu 9 päivänä syyskuuta 1993,

kosmeettisten valmisteiden koostumuksen tarkastamisessa tarvittavista analyysimenetelmistä

EUROOPAN YHTEISÖJEN KOMISSIO, joka

ottaa huomioon Euroopan talousyhteisön perustamissopimuksen,

ottaa huomioon kosmeettisia valmisteita koskevan jäsenvaltioiden lainsäädännön lähentämisestä 27 päivänä heinäkuuta 1976 annetun neuvoston direktiivin 76/768/ETY([1]), sellaisena kuin se on viimeksi muutettuna direktiivillä 93/35/ETY([2]), ja erityisesti sen 8 artiklan 1 kohdan,

sekä katsoo, että

direktiivissä 76/768/ETY säädetään kosmeettisten valmisteiden virallisista tarkastuksista kosmeettisten valmisteiden koostumusta koskevien yhteisön säännösten mukaisesti asetettujen vaatimuksien noudattamisen toteamiseksi,

kaikki tarvittavat analyysimenetelmät olisi vahvistettava niin pian kuin mahdollista ja tätä varten on toteutettu neljä vaihetta komission direktiivillä 80/1335/ETY([3]), sellaisena kuin se on muutettuna direktiivillä 87/143/ETY([4]), komission direktiivillä 82/434/ETY([5]), sellaisena kuin se on muutettuna direktiivillä 90/207/ETY([6]), ja komission direktiiveillä 83/514/ETY([7]) ja 85/490/ETY([8]); viidentenä vaiheena on hopeanitraatin tunnistaminen ja määrittäminen, seleenidisulfidin määrittäminen ja tunnistaminen hilseshampoissa, pigmentteihin suoloina tai lakkoina liukoisen bariumin ja strontiumin määrittäminen, bentsyylialkoholin tunnistaminen ja määrittäminen, zirkoniumin tunnistaminen, zirkoniumin, alumiinin ja kloorin määrittäminen antiperspiranteissa, lukuun ottamatta aerosoleja, heksamidiinin, dibromiheksamidiinin, dibromipropamidiinin ja klooriheksidiinin tunnistaminen ja määrittäminen, ja

tässä direktiivissä säädetyt toimenpiteet ovat direktiivin 76/768/ETY mukauttamista tekniseen kehitykseen käsittelevän komitean lausunnon mukaiset,

ON ANTANUT TÄMÄN DIREKTIIVIN:

1 artikla

Jäsenvaltioiden on toteutettava kaikki tarvittavat toimenpiteet sen varmistamiseksi, että kosmeettisten valmisteiden virallisessa tarkastuksessa:

— hopeanitraatin tunnistaminen ja määrittäminen,

— seleenidisulfidin tunnistaminen ja määrittäminen hilseshampoissa,

— pigmentteihin suoloina tai lakkoina liukoisen bariumin ja strontiumin määrittäminen,

— bentsyylialkoholin tunnistaminen ja määrittäminen,

— zirkoniumin tunnistaminen ja zirkoniumin, alumiinin ja kloorin määrittäminen antiperspiranteissa, lukuun ottamatta aerosoleja,

— heksamidiinin, dibromiheksamidiinin, dibromipropamidiinin ja klooriheksidiinin tunnistaminen ja määrittäminen

suoritetaan liitteessä selostettujen menetelmien mukaisesti.

([1]) EYVL N:o L 262, 27.9.1976, s. 169
([2]) EYVL N:o L 151, 23.6.1993, s. 32
([3]) EYVL N:o L 383, 31.12.1980, s. 27
([4]) EYVL N:o L 57, 27.2.1987, s. 56
([5]) EYVL N:o L 185, 30.6.1982, s. 1
([6]) EYVL N:o L 108, 28.4.1990, s. 92
([7]) EYVL N:o L 291, 24.10.1983, s. 9
([8]) EYVL N:o L 295, 7.11.1985, s. 30

2 artikla

1. Jäsenvaltioiden on saatettava tämän direktiivin noudattamisen edellyttämät lait, asetukset ja hallinnolliset määräykset voimaan viimeistään 30 päivänä syyskuuta 1994. Niiden on ilmoitettava tästä komissiolle viipymättä.

Näissä jäsenvaltioiden antamissa säädöksissä on viitattava tähän direktiiviin tai niitä virallisesti julkaistaessa niihin on liitettävä viittaus tähän direktiiviin. Jäsenvaltioiden on säädettävä siitä, miten viittaukset tehdään.

2. Jäsenvaltioiden on toimitettava tässä direktiivissä tarkoitetuista kysymyksistä antamansa kansalliset säännökset kirjallisina komissiolle.

3 artikla

Tämä direktiivi on osoitettu kaikille jäsenvaltioille.

Tehty Brysselissä 9 päivänä syyskuuta 1993.

Komission puolesta
Christiane SCRIVENER
Komission jäsen

LIITE

HOPEANITRAATIN TUNNISTAMINEN JA MÄÄRITTÄMINEN KOSMEETTISISSA VALMISTEISSA

A. **Tunnistaminen**

1 *Tarkoitus ja soveltamisala*

Tällä menetelmällä tunnistetaan hopeanitraatti hopeana vesipitoisissa kosmeettisissa valmisteissa.

2 *Periaate*

Hopea tunnistetaan kloridi-ionien kanssa muodostuvasta tunnusomaisesta valkoisesta sakasta.

3 *Reagenssit*

Kaikkien reagenssien on oltava analyysilaatua.

3.1 Vetykloridihappoliuos, 2 M

3.2 Ammoniakkiliuos: laimennetaan väkevä ammoniakkiliuos (d_{20} = 0,88 g/ml) vastaavalla määrällä vettä ja sekoitetaan.

3.3 Typpihappo, 2 M

4 *Laitteet ja varusteet*

4.1 Tavanomainen laboratoriolaitteisto

4.2 Sentrifugi

5 *Menettely*

5.1 Lisätään noin 1 grammaan sentrifugiputkessa olevaa näytettä muutama tippa 2 M vetykloridihappoa (3.1), kunnes saostuminen on täydellistä. Sekoitetaan ja sentrifugoidaan.

5.2 Poistetaan kelluva liuos ja pestään sakka viidellä tipalla kylmää vettä. Poistetaan pesuliuos.

5.3 Lisätään vettä putkessa olevan sakan verran. Kuumennetaan kiehuvaksi ja sekoitetaan.

5.4 Sentrifugoidaan kuumana ja poistetaan kelluva liuos.

5.5 Sakkaan lisätään muutama tippa ammoniakkiliuosta (3.2), sekoitetaan, sentrifugoidaan ja erotetaan.

5.6 Lisätään tippaan lasilevyllä olevaa kelluvaa liuosta muutama tippa laimennettua 2 M typpihappoa (3.3).

5.7 Valkoinen sakka osoittaa hopean olemassaolon.

B. **Määrittäminen**

1 *Tarkoitus ja soveltamisala*

Tällä menetelmällä tunnistetaan hopeanitraatti hopeana kosmeettisissa valmisteissa, jotka on tarkoitettu silmäripsien ja kulmakarvojen värjäämiseen.

2 *Periaate*

Hopea määritetään tuotteesta atomiabsorptiospektrometrialla.

3 *Reagenssit*

Kaikkien reagenssien on oltava analyysilaatua.

3.1 Typpihappoliuos (0,02 M)

3.2 Hopean standardiliuokset

3.2.1 Hopeanitraatin kantaliuos: 1 000 µg/ml 0,5 M typpihappoliuoksessa ("SpectrosoL" tai vastaava)

3.2.2 Laimennettu hopealiuos (100 µg/ml): Pipetoidaan 10 ml kantaliuosta (3.2.1) 100 ml:n mittapulloon. Täytetään merkkiin asti 0,02 M typpihappoliuoksella (3.1) ja sekoitetaan. Tämän standardiliuoksen on oltava juuri valmistettua ja sitä on säilytettävä tummassa lasipullossa.

4 *Laitteet ja varusteet*

4.1 Tavanomainen laboratoriolaitteisto

4.2 Atomiabsorptiospektrometri, jossa onttokatodilamppu hopealle

5 *Menettely*

5.1 Näytteen esikäsittely

Punnitaan tarkasti 1 000 ml:n mittapulloon noin 0,1 g (m grammaa) homogeenista näytettä tuotteesta, täytetään merkkiin asti 0,02 M typpihapolla (3.1) ja sekoitetaan.

5.2 Atomiabsorptio

Aallonpituus: 338,3 nm

Liekki: ilma-asetyleeni

Taustakorjaus: kyllä

Palamisolosuhteet: heikot. Maksimiabsorption saamiseksi on välttämätöntä optimoida palamisolosuhteet ja liekin korkeus.

5.3 Kalibrointi

5.3.1 Pipetoidaan 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 ja 5,0 ml laimennettua hopealiuosta (3.2.2) 100 ml:n mittapulloihin. Täytetään merkkiin asti typpihapolla (3.1) ja sekoitetaan. Näin saadut standardiliuokset sisältävät vastaavasti 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 ja 5,0 µg hopeaa millilitrassa.

5.3.2 Mitataan 0,02 M typpihappoliuoksen (3.1) absorptioarvo. Tämä arvo edustaa vertailukäyrän nolla-arvoa. Mitataan kunkin standardiliuoksen (5.3.1) absorptio ja piirretään hopeapitoisuutta vastaavien absorptioarvojen käyrä.

5.4 Määrittäminen

Mitataan näyteliuoksen (5.1) absorptio. Luetaan kalibrointikäyrältä näyteliuoksen absorptioarvoa vastaava hopeapitoisuus.

6 *Tulosten ilmoittaminen*

Hopeanitraattipitoisuus lasketaan painoprosentteina (% m/m) kaavasta:

$$\% \text{ (m/m) hopeanitraattia} = \frac{1{,}5748 \times c}{10 \times m}$$

jossa:

m = analysoitavan näytteen (5.1) massa grammoina ilmaistuna,

c = näyteliuoksen (5.1) kalibrointikäyrältä saatu hopeapitoisuus, mikrogrammoina millilitrassa ilmaistuna.

7 *Toistettavuus*(1)

Neljän prosentin (m/m) hopeanitraattipitoisuudelle samasta näytteestä tehdyn kahden rinnakkaismäärityksen välinen ero ei saa ylittää 0,05 %:a (m/m).

SELEENIDISULFIDIN MÄÄRITTÄMINEN JA TUNNISTAMINEN HILSESHAMPOISSA

A. Tunnistaminen

1 *Tarkoitus ja soveltamisala*

Tällä menetelmällä tunnistetaan seleenidisulfidi seleeninä hilseshampoissa.

2 *Periaate*

Seleeni tunnistetaan tunnusomaisesta keltaoranssista väristä, joka syntyy reaktiossa urean ja kaliumjodidin kanssa.

(1) ISO 5725

3 *Reagenssit*

Kaikkien reagenssien on oltava analyysilaatua.

3.1 Väkevä typpihappo (d_{20} = 1,42 g/ml)

3.2 Urea

3.3 Kaliumjodidiliuos, 10 % (m/v): liuotetaan 10 g kaliumjodidia 100 ml vettä.

4 *Laitteet ja varusteet*

4.1 Tavanomainen laboratoriolaitteisto

4.2 Polttoputket, 100 ml

4.3 Lämpölohkopoltin

4.4 Suodatinpaperi (Whatman N:o 42 tai vastaava) tai 0,45 µm:n kalvosuodatin

5 *Menettely*

5.1 Lisätään 2,5 ml väkevää typpihappoa (3.1) noin 1 grammaan polttoputkessa (4.2) olevaa shampoota ja poltetaan 150 °C lämpölohkopolttimessa (4.3) 30 minuutin ajan.

5.2 Poltettu näyte laimennetaan 25 ml:lla vettä ja suodatetaan suodatinpaperin tai 0,45 µm:n kalvosuodattimen (4.4) läpi.

5.3 Lisätään 5 ml vettä ja 2,5 g ureaa (3.2) 2,5 ml:aan suodosta ja saatetaan kiehuvaksi. Annetaan jäähtyä ja lisätään 1 ml kaliumjodidiliuosta (3.3).

5.4 Keltaoranssi väri, joka aineen seisoessa tummuu nopeasti, osoittaa seleenin olemassaolon.

B. **Määrittäminen**

1 *Tarkoitus ja soveltamisala*

Tällä menetelmällä määritetään seleenidisulfidi seleeninä hilseshampoissa, joissa seleenidisulfidia on enintään 4,5 % (m/m).

2 *Periaate*

Näyte poltetaan typpihapossa ja saadun polttojäännöksen seleenipitoisuus määritetään atomiabsorptiospektrometrialla.

3 *Reagenssit*

Kaikkien reagenssien on oltava analyysilaatua.

3.1 Väkevä typpihappo (d_{20} = 1,42 g/ml)

3.2 Typpihappoliuos, 5 % (v/v): lisätään dekantterilasissa olevaan 500 ml:an vettä 50 ml väkevää typpihappoa (3.1) jatkuvasti sekoittaen. Siirrettään tämä liuos 1 l:n mittapulloon ja täytetään merkkiin asti vedellä.

3.3 Seleenin kantaliuos, 1 000 µg/ml 0,5 M typpihappoliuoksessa ("SpectrosoL" tai vastaava).

4 *Laitteet ja varusteet*

4.1 Tavanomainen laboratoriolaitteisto

4.2 Polttoputki, 100 ml

4.3 Lämpölohkopoltin

4.4 Suodatinpaperi (Whatman N:o 42 tai vastaava) tai 0,45 µm:n kalvosuodatin

4.5 Atomiabsorptiospektrometri, jossa onttokatodilamppu seleenille

5 *Menettely*

5.1 Näytteen esikäsittely

5.1.1 Punnitaan tarkasti noin 0,2 g (m grammaa) homogeenista shampoonäytettä polttoputkeen (4.2).

5.1.2 Lisätään 5 ml väkevää typpihappoa (3.1) ja poltetaan 150 °C lämpölohkopolttimessa tunnin ajan (4.3).

5.1.3 Liuoksen annetaan jäähtyä ja se laimennetaan 100 ml:lla vettä. Suodatetaan suodatinpaperin tai 0,45 µm:n kalvosuodattimen läpi (4.4) ja otetaan suodos talteen määrittämistä varten.

5.2 Atomiabsorption olosuhteet

Liekki: ilma-asetyleeni

Aallonpituus: 196 nm

Taustakorjaus: kyllä

Palamisolosuhteet: heikot. Maksimiabsorbanssin saamiseksi on välttämätöntä optimoida liekin korkeus ja palamisolosuhteet.

5.3 Kalibrointi

5.3.1 Pipetoidaan 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 ja 5,0 ml seleenin standardikantaliuosta (3.3) 100 ml:n mittalaseihin sarjassa. Täytetään merkkiin asti 5 % (v/v) typpihapolla (3.2) ja sekoitetaan. Näin saadut liuokset sisältävät vastaavasti 10, 20, 30, 40 ja 50 µg seleeniä millilitrassa.

5.3.2 Mitataan 5 % (v/v) typpihappoliuoksen (3.2) absorptio ja käytetään tätä arvoa seleenipitoisuuden nolla-arvona vertailukäyrällä. Mitataan kunkin standardiliuoksen (5.3.1) absorbtio. Piirretään seleenipitoisuutta vastaavan absorptioarvon vertailukäyrä.

5.4 Määrittäminen

Mitataan näyteliuoksen (5.1.3) absorptio. Luetaan kalibrointikäyrältä saatua absorptioarvoa vastaava seleenipitoisuus.

6 *Tulosten ilmoittaminen*

Seleenidisulfidin pitoisuus lasketaan painoprosenetteina (% m/m) kaavasta:

$$\% \text{ (m/m) seleenidisulfidia} = \frac{1{,}812 \times c}{100 \times m}$$

jossa:

m = analysoitavan näytteen (5.1.1) massa grammoina ilmaistuna,

c = näytteen kalibrointikäyrältä saatu seleenipitoisuus mikrogrammoina millilitrassa ilmaistuna.

7 *Toistettavuus*(1)

Yhden prosentin (m/m) seleenidisulfidipitoisuudelle samasta näytteestä tehdyn kahden rinnakkaismäärityksen välinen ero ei saa ylittää 0,05 %:a (m/m).

PIGMENTTEIHIN SUOLOINA TAI LAKKOINA LIUKOISEN BARIUMIN JA STRONTIUMIN MÄÄRITTÄMINEN

A. Liukoisen bariumin määrittäminen

1 *Tarkoitus ja soveltamisala*

Tällä menetelmällä uutetaan ja määritetään pigmentteihin suoloina tai lakkoina liukoinen barium.

2 *Periaate*

Pigmentti uutetaan määritetyissä olosuhteissa 0,07 M vetykloridihappoliuoksella ja uuttoliuottimessa olevan liukoisen bariumin määrä mitataan atomiabsorptiospektrometrialla.

(1) ISO 5725

3 *Reagenssit*

Kaikkien reagenssien on oltava analyysilaatua.

3.1 Absoluuttinen etanoli

3.2 Vetykloridihappoliuos, 0,07 M

3.3 Vetykloridihappoliuos, 0,5 M

3.4 Kaliumkloridiliuos, 8 % (m/v): liuotetaan 16 g kaliumkloridia 200 ml:an 0,07 M vetykloridihappoliuosta (3.2).

3.5 Bariumin standardiliuokset

3.5.1 Bariumin kantaliuos, 1 000 µg/ml 0,5 M typpihappoliuoksessa ("SpectrosoL" tai vastaava)

3.5.2 Laimennettu bariumliuos, 200 µg/ml: pipetoidaan 20,0 ml bariumin kantaliuosta (3.5.1) 100 ml:n mittapulloon. Täytetään merkkiin asti 0,07 M vetykloridihappoliuoksella (3.2) ja sekoitetaan.

4 *Laitteet ja varusteet*

4.1 Tavanomainen laboratoriolaitteisto

4.2 pH-mittari, tarkkuus ± 0,02 yksikköä

4.3 Mekaaninen sekoitin, jossa värähtelevä akseli

4.4 Kalvosuodatin, huokoskoko 0,45 µm

4.5 Atomiabsorptiospektrometri, jossa onttokatodilamppu bariumille

5 *Menettely*

5.1 Näytteen esikäsittely

5.1.1 Punnitaan tarkasti noin 0,5 g (m grammaa) pigmenttiä keittopulloon. Pullon on oltava riittävän suuri tehokkaan sekoituksen varmistamiseksi (vähintään 150 ml:n keittopullo).

5.1.2 Pipetoidaan 1,0 ml etanolia (3.1) pulloon ja pyöräytetään sitä, jotta pigmentti kastuu kunnolla. Lisätään byretin avulla 0,07 M vetykloridihappoliuosta (3.2) sellainen määrä, että hapon tilavuuden ja pigmentin massan suhde saadaan tasan 50 ml/g:ksi. Uuttoliuottimen kokonaistilavuus, etanoli mukaan lukien, vastaa tilavuutta V ml. Pullon sisältöä ravistetaan viiden sekunnin ajan erilaisten aineosien sekoittumisen varmistamiseksi.

5.1.3 Mitataan pH-mittarilla (4.2) saadun suspension pH, ja jos se on yli 1,5, lisätään 0,5 M vetykloridihappoliuosta (3.3) tipoittain, kunnes pH on välillä 1,4–1,5.

5.1.4 Pullo suljetaan ja sitä sekoitetaan välittömästi 60 minuutin ajan sekoittimella (4.3). Tämä sekoitin on säädettävä riittävän suurelle nopeudelle, jotta seos vaahtoaisi. Suodatetaan huokoisuudeltaan 0,45 µm:n kalvosuodattimen (4.4) läpi ja kerätään suodos (ei saa sentrifugoida ennen suodatusta). Pipetoidaan 5,0 ml suodosta 50 ml:n mittapulloon ja täytetään se merkkiin asti 0,07 M vetykloridihappoliuoksella (3.2), sitten sekoitetaan. Tätä liuosta voidaan käyttää myös strontiumin määrittämiseen (B osa).

5.1.5 Pipetoidaan 100 ml:n mittapulloon 5,0 ml kaliumkloridiliuosta (3.4) ja laimennetun suodoksen (5.1.4) yksi määräosa (WBa ml), joka riittää antamaan pitoisuudeksi 3–10 µg/ml (10 ml:n määräosa on sopiva aloituspiste). Täytetään merkkiin asti 0,07 M vetykloridihappoliuoksella (3.2) ja sekoitetaan.

5.1.6 Määritetään suodoksen (5.1.5) bariumpitoisuus samana päivänä atomiabsorptiospektrometrialla.

5.2 Atomiabsorption olosuhteet

Liekki: dityppioksidi/asetyleeni

Aallonpituus: 553,5 nm

Taustakorjaus: ei

Palamisolosuhteet: heikot. Maksimiabsorbanssin saamiseksi on välttämätöntä optimoida liekin korkeus ja palamisolosuhteet.

5.3 Kalibrointi

5.3.1 Pipetoidaan 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 ja 5,0 ml laimennettua bariumliuosta (3.5.2) 100 ml:n mittapulloihin sarjassa, sitten 5,0 ml kaliumkloridiliuosta (3.4). Täytetään merkkiin asti vetykloridihappoliuoksella (3.2) ja sekoitetaan. Näin saadut liuokset sisältävät vastaavasti 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 ja 10 µg bariumia millilitrassa.

Valmista sokeakokeen livos samalla tavalla mutta ilman bariumia.

5.3.2 Mitataan sokeakokeen liuoksen (5.3.1) absorbanssi ja käytetään saatua arvoa bariumpitoisuuden nolla-arvona vertailukäyrällä. Mitataan kunkin standardiliuoksen (5.3.1) absorptio. Piirretään bariumpitoisuutta vastaavien absorptioarvojen vertailukäyrä.

5.4 Määrittäminen

Mitataan näyteliuoksen (5.1.5) absorptio. Luetaan kalibrointikäyrältä saatua absorptioarvoa vastaava bariumpitoisuus.

6 *Tulosten ilmoittaminen*

Pigmenttiin liukoisen bariumin pitoisuus (% m/m) saadaan kaavasta:

$$\%\ (m/m)\ \text{liukoistabariumia} = \frac{c \times V}{10 W_{Ba} \times m}$$

jossa:

m = analysoitavan näytteen (5.1.1) massa grammoina ilmaistuna,

c = näyteliuoksen (5.1.5) kalibrointikäyrältä saatu bariumpitoisuus mikrogrammoina millilitrassa ilmaistuna,

V = uuttoliuottimen kokonaistilavuus (5.1.2) millilitroina ilmaistuna,

W_{Ba} = kohdassa 5.1.5 osoitetun uutteen tilavuus millilitroina.

7 *Toistettavuus*

Tämän menetelmän paras mahdollinen toistettavuusarvio (ISO 5725) on 0,3 %, kun liukoisen bariumin pitoisuus on 2 % (m/m).

8 *Huomautukset*

8.1 Tietyissä olosuhteissa kalsiumin läsnäolo voi lisätä bariumin absorptiota; tämä voidaan estää lisäämällä Mg-ioneja pitoisuudella 5 g/l(1).

8.2 Liekkiin perustuvan atomiabsorptiospektrometrian asemesta voidaan käyttää induktiokytkettyyn plasmaan perustuvaa spektrometriaa.

B. Liukoisen strontiumin määrittäminen

1 *Tarkoitus ja soveltamisala*

Tällä menetelmällä uutetaan ja määritetään pigmentteihin suoloina tai lakkoina liukoinen strontium.

2 *Periaate*

Pigmentti uutetaan määritetyissä olosuhteissa 0,07 M vetykloridihappoliuoksella, ja uuttoliuottimessa olevan liukoisen strontiumin määrä mitataan atomiabsorptiospektrometrialla.

3 *Reagenssit*

Kaikkien reagenssien on oltava analyysilaatua.

3.1 Absoluuttinen etanoli

3.2 Vetykloridihappoliuos, 0,07 M

3.3 Kaliumkloridiliuos 8 % (m/v): liuotetaan 16 g kaliumkloridia 200 ml:aan 0,07 M vetykloridihappoliuosta (3.2).

(1) *Magnesium as modifier for the determination of baryum by flame atomic emission spectrometry*, Jerrow M. *et al.* — *Analytical Proceedings*, 1991, 28, 40. *(Magnesium modifioijana bariumin liekki-atomiemissiospektrometrisessä määrityksessä)*

3.4 Strontiumin standardiliuokset

3.4.1 Strontiumin kantaliuos, 1 000 µg/ml 0,5 M typpihappoliuoksessa ("SpectrosoL" tai vastaava)

3.4.2 Laimennettu strontiumliuos, 100 µg/ml: pipetoidaan 10,0 ml strontiumin kantaliuosta (3.4.1) 100 ml:n mittapulloon. Täytetään merkkiin asti 0,07 M vetykloridihappoliuoksella (3.2) ja sekoitetaan.

4 *Laitteet ja varusteet*

4.1 Tavanomainen laboratoriolaitteisto

4.2 Kalvosuodatin, huokoskoko 0,45 µm

4.3 Atomiabsorptiospektrometri, jossa onttokatodilamppu strontiumille

5 *Menettely*

5.1 Näytteen esikäsittely

Liukoisen strontiumin määrittämiseen käytetään A osan 5.1.4 kohdan mukaan valmistettua liuosta.

5.1.1 Pipetoidaan 100 ml:n mittapulloon 5,0 ml kaliumkloridiliuosta (3.3) ja laimennetun suodoksen (A 5.1.4) yksi määräosa (W_{Sr} ml), joka riittää antamaan strontiumpitoisuudeksi 2–5 µg/ml (25 ml:n määräosa on sopiva aloituspiste). Täytetään merkkiin asti 0,07 M vetykloridihappoliuoksella (3.2) ja sekoitetaan.

5.1.2 Määritetään suodoksen (5.1.1) strontiumpitoisuus samana päivänä atomiabsorptiospektrometrialla.

5.2 Atomiabsorption olosuhteet

Liekki: dityppioksidi/asetyleeni

Aallonpituus: 460,7 nm

Taustakorjaus: ei

Palamisolosuhteet: heikot. Maksimiabsorbanssin saamiseksi on välttämätöntä optimoida liekin korkeus ja palamisolosuhteet.

5.3 Kalibrointi

5.3.1 Pipetoidaan 100 ml:n mittapulloihin sarjassa 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 ja 5,0 ml laimennettua strontiumliuosta (3.4.2). Sen jälkeen niihin pipetoidaan 5,0 ml kaliumkloridiliuosta (3.3) ja täytetään merkkiin asti 0,07 M vetykloridihappoliuoksella (3.2) ja sekoitetaan. Näin saadut liuokset sisältävät vastaavasti 1,0; 2,0; 4,0 ja 5,0 µg strontiumia millilitrassa.

Samalla tavoin valmistetaan sokeakoe ilman strontiumia.

5.3.2 Mitataan sokeakokeen absorptio ja käytetään saatua arvoa strontiumpitoisuuden nolla-arvona kalibrointikäyrällä. Mitataan kunkin standardiliuoksen (5.3.1) absorptio. Piirretään kalibrointikäyrä absorptioarvojen ja strontiumpitoisuuden avulla.

5.4 Määrittäminen

Mitataan näyteliuoksen (5.1.1) absorptio. Luetaan kalibrointikäyrältä saatua absorptioarvoa vastaava strontiumpitoisuus.

6 *Tulosten ilmoittaminen*

Pigmenttiin liukoisen strontiumin pitoisuus (% m/m) saadaan kaavasta:

$$\% \text{ (m/m) liukoista strontiumia} = \frac{c \times V}{10 W_{Sr} \times m}$$

jossa:

m = analysoitavan näytteen (A 5.1.1) massa grammoina ilmaistuna,

c = näyteliuoksen (5.1.1) kalibrointikäyrältä saatu strontiumpitoisuus mikrogrammoina millilitrassa ilmaistuna,

V = uuttoliuottimen kokonaistilavuus millilitroina ilmaistuna (5.1.2),

W_{Sr} = kohdassa 5.1.1 osoitetun uutteen tilavuus millilitroina

7 *Toistettavuus*

Tämän menetelmän paras mahdollinen toistettavuusarvio (ISO 5725) on 0,09 %, kun liukoisen strontiumin pitoisuus on 0,6 % (m/m).

8 *Huomautukset*

Liekkiin perustuvan atomiabsorptiospektrometrian asemesta voidaan käyttää induktiokytkettyyn plasmaan perustuvaa spektrometriaa.

BENTSYYLIALKOHOLIN TUNNISTAMINEN JA MÄÄRITTÄMINEN KOSMEETTISISSA VALMISTEISSA

A. Tunnistaminen

1 *Tarkoitus ja soveltamisala*

Tällä menetelmällä tunnistetaan bentsyylialkoholi kosmeettisissa valmisteissa.

2 *Periaate*

Bentsyylialkoholi tunnistetaan ohutkerroskromatografialla silikageelilevyiltä.

3 *Reagenssit*

Kaikkien reagenssien on oltava analyysilaatua.

3.1 Bentsyylialkoholi

3.2 Kloroformi

3.3 Absoluuttinen etanoli

3.4 n-Pentaani

3.5 Kehitysliuotin: dietyylieetteri

3.6 Bentsyylialkoholin standardiliuos: punnitaan 0,1 g bentsyylialkoholia (3.1) 100 ml:n mittapulloon, täytetään merkkiin asti etanolilla (3.3) ja sekoitetaan.

3.7 Ohutkerroskromatografialevyjä, lasia, kooltaan 100 × 200 mm tai 200 × 200 mm, päällystetty silikageelikerroksella 60 F_{254} (paksuus 0,25 mm).

3.8 Erotusaine: 12-molybdofosforihappo, 10 % (m/v) etanolissa (3.3)

4 *Laitteet ja varusteet*

4.1 Ohutkerroskromatografialaitteisto

4.2 Kromatografiakammio, jossa kaksi allasta, kokonaisulkomitoiltaan noin 80 × 230 × 240 mm

4.3 Kromatografipaperia: Whatman tai vastaava

4.4 Ultraviolettilamppu, aallonpituus 254 nm

5 *Menettely*

5.1 Näytteen esikäsittely

Punnitaan 1,0 g analysoitavaa valmistetta 10 ml:n mittapulloon. Lisätään 3 ml kloroformia (3.2) ja sekoitetaan voimakkaasti, kunnes valmiste on dispergoitunut. Täytetään merkkiin asti etanolilla (3.3) ja sekoitetaan voimakkaasti, jotta liuoksesta saadaan mahdollisimman kirkasta.

5.2 Ohutkerroskromatografia

5.2.1 Kyllästetään kromatografiakammio (4.2) n-pentaanilla (3.4) seuraavasti: kammion taimmaisen altaan viereinen seinämä peitetään kromatografipaperilla (4.3) siten, että paperin alareuna uppoaa altaaseen. Laitetaan 25 ml n-pentaania (3.4) taimmaiseen altaaseen kaatamalla sitä seinämän peittävän paperin pintaan. Kammio suljetaan välittömästi kannella ja annetaan seistä 15 minuutin ajan.

5.2.2 Laitetaan 10 µl näyteliuosta (5.1) ja 10 µl bentsyylialkoholin standardiliuosta (3.6) sopiviin kohtiin ohutkerroskromatografialevyn (3.7) lähtöviivalle. Annetaan kuivua.

5.2.3 Pipetoidaan 10 ml dietyylieetteriä (3.5) kammion etumaiseen altaaseen ja asetetaan levy (5.2.2) välittömästi tähän altaaseen. Kammio suljetaan välittömästi kannella ja kehitetään levyä 150 mm:n matkalta. Poistetaan levy kammiosta ja annetaan kuivua huoneenlämpötilassa.

5.2.4 Tutkitaan levyä (5.2.3) ultraviolettivalossa ja merkitään siihen violetit täplät. Levyä sumutetaan erotusreagenssilla (3.8) ja kuumennetaan sitten noin 15 minuutin ajan 120 °C:ssa. Tummansiniset täplät osoittavat bentsyylialkoholin.

5.2.5 Lasketaan bentsyylialkoholin standardiliuoksesta saatu R_f-arvo. Tummansininen täplä ja näyteliuoksesta saatu sama R_f-arvo vahvistavat bentsyylialkoholin läsnäolon.

Määritysraja: 0,1 µg bentsyylialkoholia.

B. Määrittäminen

1 *Tarkoitus ja soveltamisala*

Tällä menetelmällä määritetään bentsyylialkoholi kosmeettisissa valmisteissa.

2 *Määritelmä*

Tällä menetelmällä määritetty bentsyylialkoholin määrä ilmaistaan painoprosentteina (% m/m).

3 *Periaate*

Näyte uutetaan metanolilla ja uutteessa olevan bentsyylialkoholin määrä määritetään suuren erotuskyvyn nestekromatografialla (HPLC).

4 *Reagenssit*

Kaikkien reagenssien on oltava analyysilaatua ja sopivia HPLC:n kannalta.

4.1 Metanoli

4.2 4-Etoksifenoli

4.3 Bentsyylialkoholi

4.4 Liikkuva faasi: metanoli (4.1)/vesi (45:55; v/v)

4.5 Bentsyylialkoholin kantaliuos: punnitaan tarkasti noin 0,1 g bentsyylialkoholia (4.3) 100 ml:n mittapulloon. Täytetään merkkiin asti metanolilla (4.1) ja sekoitetaan.

4.6 Sisäinen standardiliuos: punnitaan tarkasti noin 0,1 g 4-etoksifenolia (4.2) 100 ml:n mittapulloon. Täytetään merkkiin asti metanolilla (4.1) ja sekoitetaan.

4.7 Standardiliuokset: pipetoidaan 25 ml:n mittapulloihin sarjassa bentsyylialkoholin kantaliuosta (4.5) ja sisäistä standardiliuosta (4.6) alla esitetyn taulukon mukaisesti. Täytetään merkkiin asti metanolilla (4.1) ja sekoitetaan.

Standardiliuos	Bentsyylialkoholi		4-Etoksifenoli	
	ml (4.5) lisätty	µg/ml(*)	ml (4.6) lisätty	µg/ml(*)
I	0,5	20	2,0	80
II	1,0	40	2,0	80
III	2,0	80	2,0	80
IV	3,0	120	2,0	80
V	5,0	200	2,0	80

(*) Nämä arvot ovat esimerkinomaisia ja vastaavat sellaisten kantaliuosten pitoisuuksia, jotka on valmistettu bentsyylialkoholi- (4.5) ja 4-etoksifeoli- (4.6) liuoksista, jotka sisältävät vastaavasti tasan 0,1 % (m/v) bentsyylialkoholia ja 0,1 % (m/v) 4-etoksifenolia.

5 *Laitteet ja varusteet*

5.1 Tavanomainen laboratoriolaitteisto

5.2 Suuren erotuskyvyn kromatografialaitteisto, jossa aallonpituudeltaan säädettävissä oleva ultraviolettidetektori ja 10 µl:n injektiosilmukka.

5.3 Kolonni, ruostumatonta terästä: 250 × 4,6 mm, täytetty 5 µm:n Spherisorb ODS:llä tai vastaavalla.

5.4 Vesihaude

5.5 Ultraäänihaude

5.6 Sentrifugi

5.7 Sentrifugiputkia, tilavuus 15 ml

6 *Menettely*

6.1 Näytteen esikäsittely

6.1.1 Punnitaan tarkasti noin 0,1 g (m grammaa) näytettä sentrifugiputkeen (5.7) ja lisätään 5 ml metanolia (4.1).

6.1.2 Kuumennetaan 10 minuutin ajan 50 °C vesihauteessa (5.4), sitten koeputki asetetaan ultraäänihauteeseen (5.5), kunnes näyte on täydellisesti dispergoitunut.

6.1.3 Annetaan jäähtyä ja sentrifugoidaan nopeudella 3 500 kierr./min viiden minuutin ajan.

6.1.4 Siirretään kelluva liuos 25 ml:n mittapulloon.

6.1.5 Uutetaan näyte uudelleen lisäämällä vielä 5 ml metanolia (4.1). Yhdistetään saadut uutteet 25 ml:n mittapulloon.

6.1.6 Pipetoidaan 2,0 ml sisäistä standardiliuosta (4.6) 25 ml:n mittapulloon (6.1.5). Täytetään merkkiin asti metanolilla (4.1) ja sekoitetaan. Tätä liuosta käytetään 6.4 kohdassa kuvatussa kromatografisessa analyysissä.

6.2 Kromatografia

6.2.1 Valmistellaan suuren erotuskyvyn nestekromatografialaitteisto (5.2) tavalliseen tapaan. Säädetään liikkuvan faasin (4.4) virtausnopeus 2,0 ml:an minuutissa.

6.2.2 Säädetään UV-detektorin (5.2) aallonpituus 210 nm:in.

6.3 Kalibrointi

6.3.1 Injektoidaan 10 µl kumpaakin standardiliuosta (4.7) ja mitataan bentsyylialkoholin ja 4-etoksifenolin piikkien pinta-alat.

6.3.2 Lasketaan kummallekin standardiliuoksen pitoisuudelle (4.7) bentsyylialkoholin ja 4-etoksifenolin piikkien pinta-alojen välinen suhde. Piirretään kalibrointikäyrä näiden suhteiden ollessa ordinaattana ja vastaavien bentsyylialkoholin pitoisuuksien, µg/ml ilmaistuna, ollessa abskissana.

6.4 Määrittäminen

6.4.1 Injektoidaan 10 µl näyteliuosta (6.1.6) ja mitataan bentsyylialkoholin ja 4-etoksifenolin piikkien pinta-alat. Lasketaan pinta-alojen välinen suhde. Toistetaan menettely 10 µl:lla näyteliuosta, kunnes saadut tulokset ovat yhtenäiset.

6.4.2 Kalibrointikäyrältä (6.3.2) luetaan bentsyylialkoholin ja 4-etoksifenolin piikkien pinta-alojen välistä suhdetta vastaava bentsyylialkoholipitoisuus.

7 *Tulosten ilmoittaminen*

Lasketaan näytteen bentsyylialkoholipitoisuus painoprosentteina kaavasta:

$$\%\ (m/m)\ \text{bentsyylialkoholia} = \frac{c}{400 \times m}$$

jossa

m = analysoitavan näytteen (6.1.1) massa grammoina ilmaistuna,

c = näyteliuoksen (6.1.6) kalibrointikäyrältä saatu bentsyylialkoholipitoisuus, mikrogrammoina millilitrassa ilmaistuna.

8 *Toistettavuus*[1]

Yhden prosentin (m/m) bentsyylialkoholipitoisuudelle samasta näytteestä tehdyn kahden rinnakkaismäärityksen välinen ero ei saa ylittää 0,10 %:a.

[1] ISO 5725

ZIRKONIUMIN TUNNISTAMINEN JA ZIRKONIUMIN, ALUMIININ JA KLOORIN MÄÄRITTÄMINEN ANTIPERSPIRANTEISSA, LUKUUN OTTAMATTA AEROSOLEJA

Menetelmä koostuu viidestä vaiheesta:

A. Zirkoniumin tunnistaminen

B. Zirkoniumin määrittäminen

C. Alumiinin määrittäminen

D. Kloorin määrittäminen

E. Alumiiniatomien ja zirkoniumatomien välisten suhteiden laskeminen sekä alumiini- ja zirkoniumatomien ja klooriatomien välisten suhteiden laskeminen.

A. Zirkoniumin tunnistaminen

1 *Tarkoitus ja soveltamisala*

Tällä menetelmällä tunnistetaan zirkonium kosmeettisiin valmisteisiin kuuluvissa antiperspiranteissa, lukuun ottamatta aerosoleja. Menetelmiä alumiini-zirkonium-hydroksidi-kloridi-kompleksien $[Al_xZr(OH)_yCl_z.nH_2O]$ tunnistamiseksi ei ole yritetty kuvata.

2 *Periaate*

Zirkonium tunnistetaan tunnusomaisesta punavioletista sakasta, joka syntyy alitsariini-S:n kanssa erittäin happamissa olosuhteissa.

3 *Reagenssit*

Kaikkien reagenssien on oltava analyysilaatua.

3.1 Väkevä vetykloridihappo (d_{20} = 1,18 g/ml)

3.2 Alitsariini-S -liuos (C.I. 58005): 2 % (m/v) vesipitoinen natriumalitsariinisulfonaatti.

4 *Laitteet ja varusteet*

4.1 Tavanomainen laboratoriolaitteisto

5 *Menettely*

5.1 Lisätään 2 ml vettä noin 1 grammaan koeputkessa olevaa näytettä. Suljetaan ja sekoitetaan.

5.2 Lisätään kolme tippaa alitsariini-S-liuosta (3.2) ja sitten 2 ml väkevää vetykloridihappoliuosta (3.1). Suljetaan ja sekoitetaan.

5.3 Annetaan seistä noin kaksi minuuttia.

5.4 Kelluva punavioletti sakka osoittaa zirkoniumin läsnäolon.

B. Zirkoniumin määrittäminen

1 *Tarkoitus ja soveltamisala*

Tämä menetelmä sopii zirkoniumin määrittämiseen alumiini-zirkonium-hydroksidi-kloridi-komplekseissa, joiden maksimipitoisuus on 7,5 % (m/m) zirkoniumia antiperspiranteissa, lukuun ottamatta aerosoleja.

2 *Periaate*

Zirkonium uutetaan valmisteesta happamissa olosuhteissa ja määritetään atomiabsorptiospektrometrialla.

3 *Reagenssit*

Kaikkien reagenssien on oltava analyysilaatua.

3.1 Väkevä vetykloridihappo (d_{20} = 1,18 g/ml)

3.2 Vetykloridihappoliuos, 10% (v/v): lisätään 100 ml väkevää vetykloridihappoa (3.1) 500 ml:an dekanttterilasissa olevaa vettä jatkuvasti sekoittaen. Tämä liuos siirretään litran mittapulloon ja täytetään merkkiin asti vedellä.

3.3 Varastossa oleva zirkoniumin standardiliuos, 1000 µg/ml 0,5 M vetykloridihappoliuoksessa ("SpectrosoL" tai vastaava).

3.4 Reagenssi, alumiinikloridi (hydratoitu) [$AlCl3.6H_2O$]: liuotetaan 22,6 g alumiinikloridiheksahydraattia 250 ml:an 10 % (v/v) vetykloridihappoliuosta (3.2).

3.5 Reagenssi, ammoniumkloridi: liuotetaan 5,0 g ammoniumkloridia 250 ml:an 10 % (v/v) vetykloridihappoliuosta (3.2).

4 *Laitteet ja varusteet*

4.1 Tavanomainen laboratoriolaitteisto

4.2 Lämpölevy, jossa magneettinen sekoitus

4.3 Suodatinpaperi (Whatman N:o 41 tai vastaava)

4.4 Atomiabsorptiospektrofotometri, jossa onttokatodilamppu zirkoniumille

5 *Menettely*

5.1 Näytteiden esikäsittely

5.1.1 Punnitaan tarkasti noin 1,0 g (m grammaa) homogeenista näytettä valmisteesta 150 ml:n dekantterilasiin. Lisätään 40 ml vettä ja 10 ml väkevää vetykloridihappoa (3.1).

5.1.2 Laitetaan dekantterilasi lämpölevylle, jossa on magneettinen sekoitus (4.2). Aloitetaan sekoitus ja kuumennetaan kiehuvaksi. Nopean haihtumisen estämiseksi asetetaan kellolasi dekantterilasin päälle. Annetaan kiehua viisi minuuttia, nostetaan dekantterilasi levyltä ja annetaan jäähtyä huoneenlämpötilaan.

5.1.3 Suodatetaan suodatinpaperin (4.3) läpi dekantterilasin sisältö 100 ml:n mittapulloon. Dekantterilasi huuhdotaan kahdella 10 ml:n annoksella vettä, ja lisätään pesuvedet suodatuksen jälkeen pulloon. Täytetään merkkiin asti vedellä ja sekoitetaan. Tätä liuosta käytetään myös alumiinin määrittämiseen (C osa).

5.1.4 Pipetoidaan 50 ml:n mittapulloon 20,00 ml standardiliuosta (5.1.3), 5,00 ml alumiinikloridireagenssia (3.4) ja 5,00 ml ammoniumkloridireagenssia (3.5). Täytetään merkkiin asti 10 %:lla (v/v) vetykloridihappoliuoksella (3.2) ja sekoitetaan.

5.2 Molekulaarisen absorptiospektrometrian olosuhteet

Liekki: typpioksidi/asetyleeni

Aallonpituus: 360,1 nm

Taustakorjaus: ei

Palamisolosuhteet: hyvät. Maksimiabsorbanssin saamiseksi on välttämätöntä optimoida liekin korkeus ja palamisolosuhteet.

5.3 Kalibrointi

5.3.1 Pipetoidaan 50 ml:n mittalaseihin sarjassa 5,00; 10,00; 15,00; 20,00 ja 25,00 ml varastossa olevaa zirkoniumin standardiliuosta (3.3). Pipetoidaan kuhunkin mittapulloon 5,00 ml alumiinikloridireagenssia (3.4) ja 5,00 ml ammoniumkloridireagenssia (3.5). Täytetään merkkiin asti 10 % (v/v) vetykloridihappoliuoksella (3.2) ja sekoitetaan. Näin saadut liuokset sisältävät vastaavasti 100, 200, 300, 400 ja 500 µg zirkoniumia millilitrassa.

Samalla tavoin valmistetaan sokeakokeen liuos, vain ilman zirkoniumia.

5.3.2 Mitataan sokeakokeen liuoksen (5.3.1) absorbanssi ja käytetään saatua arvoa zirkoniumpitoisuuden nollaarvona kalibrointikäyrällä. Mitataan kunkin zirkoniumstandardiliuoksen (5.3.1) absorbanssi. Piirretään kalibrointikäyrä absorbanssiarvoja ja zirkoniumpitoisuutta käyttäen.

5.4 Määrittäminen

Mitataan näyteliuoksen (5.1.4) absorbanssi. Luetaan kalibrointikäyrältä saatua absorbanssiarvoa vastaava zirkoniumpitoisuus.

6 *Tulosten ilmoittaminen*

Zirkoniumpitoisuus lasketaan painoprosentteina kaavasta:

$$\% \text{ (m/m) zirkoniumia} = \frac{c}{40 \times m}$$

jossa:

m = analysoitavan näytteen (5.1.1) massa grammoina

ja

c = näyteliuoksen (5.1.4) kalibrointikäyrältä saatu zirkoniumpitoisuus mikrogrammoina millilitrassa.

7 *Toistettavuus*(1)

Kolmen prosentin (m/m) zirkoniumpitoisuudelle samasta näytteestä tehdyn kahden rinnakkaismäärityksen välinen ero ei saa ylittää 0,10 %:a (m/m).

8 *Huomautus*

Liekkiin perustuvan atomiabsorptiospektrometrian asemesta voidaan käyttää induktiokytkettyyn plasmaan perustuvaa spektrometriaa.

C. **Alumiinin määrittäminen**

1 *Tarkoitus ja soveltamisala*

Tämä menetelmä sopii alumiinin määrittämiseen alumiini-zirkonium-hydroksidi-kloridi-komplekseista antiperspiranteissa lukuun ottamatta aerosoleja, kun alumiinipitoisuus on enintään 12% (m/m).

2 *Periaate*

Alumiini uutetaan valmisteesta happamissa olosuhteissa ja määritetään atomiabsorptiospektrometrialla.

3 *Reagenssit*

Kaikkien reagenssien on oltava analyysilaatua.

3.1 Väkevä vetykloridihappo (d_{20} = 1,18 g/ml)

3.2 Vetykloridihappoliuos, 1 % (v/v): lisätään 10 ml vetykloridihappoa (3.1) 500 ml:an dekantterilasissa olevaa vettä jatkuvasti sekoittaen. Siirretään tämä liuos litran mittapulloon ja täytetään merkkiin asti vedellä.

3.3 Varastossa oleva alumiinin standardiliuos, 1 000 µg/ml 0,5 M typpihappoliuoksessa ("SpectrosoL" tai vastaava).

3.4 Kaliumkloridireagenssi: liuotetaan 10,0 g kaliumkloridia 250 ml:an 1 % (v/v) vetykloridihappoliuosta (3.2).

4 *Laitteet ja varusteet*

4.1 Tavanomainen laboratoriolaitteisto

4.2 Atomiabsorptiospektrofotometri, jossa onttokatodilamppu alumiinille

5 *Menettely*

5.1 Näytteen esikäsittely

Käytetään B.5.1.3 kohdassa valmistettua liuosta alumiinipitoisuuden määrittämiseen.

5.1.1 Pipetoidaan 100 ml:n mittapulloon 5,00 ml näyteliuosta (B.5.1.3) ja 10,00 ml kaliumkloridireagenssia (3.4). Täytetään merkkiin asti 1 % (v/v) vetykloridihappoliuoksella (3.2) ja sekoitetaan.

5.2 Atomiabsorptiospektrometrian olosuhteet

Liekki: typpioksidi/asetyleeni

Aallonpituus: 309,3 nm

Taustakorjaus: ei

Palamisolosuhteet: hyvät. Maksimiabsorbanssin saamiseksi on välttämätöntä optimoida liekin korkeus ja palamisolosuhteet.

5.3 Kalibrointi

5.3.1 Pipetoidaan 100 ml:n mittapulloihin sarjassa 1,00; 2,00; 3,00; 4,00 ja 5,00 ml varastossa olevaa alumiinin standardiliuosta (3.3). Sen jälkeen niihin pipetoidaan 10,00 ml kaliumkloridireagenssia (3.4) ja täytetään merkkiin asti 1 % (v/v) vetykloridiliuoksella (3.2) ja sekoitetaan. Näin saadut liuokset sisältävät vastaavasti 10, 20, 30, 40 ja 50 µg alumiinia millilitrassa.

Samalla tavoin valmistetaan sokeakokeen liuos, vain ilman alumiiniin standardiliuosta.

(1) ISO 5725

5.3.2 Mitataan sokeakokeen liuoksen (5.3.1) absorbanssi ja käytetään saatua arvoa alumiinipitoisuuden nolla-arvona kalibrointikäyrällä. Mitataan kunkin standardialumiiniliuoksen absorbanssi. Piirretään kalibrointikäyrä absorbanssiarvoja ja alumiinipitoisuutta käyttäen.

5.4 Määrittäminen

Mitataan näyteliuoksen (5.1.1) absorbanssi. Luetaan kalibrointikäyrältä saatua absorbanssiarvoa vastaava alumiinipitoisuus.

6 *Tulosten ilmoittaminen*

Näytteen alumiinipitoisuus lasketaan painoprosentteina kaavasta:

$$\% \text{ (m/m) alumiinia} = \frac{c}{5 \times m}$$

jossa:

m = analysoitavan näytteen (B.5.1.1) massa grammoina

ja

c = näyteliuoksen (5.1.1) kalibrointikäyrältä saatu alumiinipitoisuus mikrogrammoina millilitrassa.

7 *Toistettavuus*(1)

Kolmen ja puolen prosentin (m/m) alumiinipitoisuudelle samasta näytteestä tehdyn kahden rinnakkaismäärityksen välinen ero ei saa ylittää 0,10 %:a (m/m).

8 *Huomautus*

Liekkiin perustuvan atomiabsorptiospektrometrian asemesta voidaan käyttää induktiokytkettyyn plasmaan perustuvaa spektrometriaa.

D. **Kloorin määrittäminen**

1 *Tarkoitus ja soveltamisala*

Tämä menetelmä sopii alumiini-zirkonium-hydroksidi-kloridi-komplekseissa kloridi-ioneina esiintyvän kloorin määrittämiseen antiperspiranteissa, lukuun ottamatta aerosoleja.

2 *Periaate*

Valmisteen kloridi-ionit määritetään potentiometrisellä titrauksella suhteessa hopeanitraatin standardiliuokseen.

3 *Reagenssit*

Kaikkien reagenssien on oltava analyysilaatua.

3.1 Väkevä typpihappo (d_{20} = 1,42 g/ml)

3.2 Typpihappoliuos, 5 % (v/v): lisätään 25 ml väkevää typpihappoa (3.1) 250 ml:an dekantterilasissa olevaa vettä jatkuvasti sekoittaen. Siirretään tämä liuos 500 ml:n mittapulloon ja täytetään merkkiin asti vedellä.

3.3 Asetoni

3.4 Hopeanitraatti, 0,1 M standardiliuos ("AnalaR" tai vastaava)

4 *Laitteet ja varusteet*

4.1 Tavanomainen laboratoriolaitteisto

4.2 Lämpölevy, jossa magneettinen sekoitus

4.3 Hopeaelektrodi

4.4 Kalomeli-vertailuelektrodi

4.5 pH/millivoltti-mittari, joka sopii potentiometriseen titraukseen

(1) ISO 5725

5 *Menettely*

5.1 Näytteen esikäsittely

5.1.1 Punnitaan tarkasti 250 ml:n dekantterilasiin noin 1,0 g (m grammaa) homogeenista näytettä valmisteesta. Lisätään 80 ml vettä ja 20 ml 5 % (v/v) typpihappoliuosta (3.2).

5.1.2 Asetetaan dekantterilasi lämpölevylle, jossa on magneettinen sekoitus (4.2). Aloitetaan sekoitus ja kuumennetaan kiehuvaksi. Nopean haihtumisen estämiseksi asetetaan kellolasi dekantterilasin päälle. Annetaan kiehua 5 minuutin ajan, otetaan dekantterilasi levyltä ja annetaan jäähtyä huoneenlämpötilaan.

5.1.3 Lisätään 10 ml asetonia (3.3), upotetaan elektrodit (4.3 ja 4.4) liuokseen ja aloitetaan sekoitus. Titrataan potentiometrisesti 0,1 M hopeanitraattiliuoksella (3.4) ja piirretään differentiaalikäyrä ekvivalenttikohdan määrittämiseksi (V ml).

6 *Tulosten ilmoittaminen*

Näytteen klooripitoisuus lasketaan painoprosentteina kaavasta:

$$\% \text{ (m/m) klooria} = \frac{0{,}3545 \times V}{m}$$

jossa:

m = analysoitavan näytteen (5.1.1) massa grammoina

ja

V = 0,1 M hopeanitraatin tilavuus millilitroina ekvivalenttikohdassa (5.1.3).

7 *Toistettavuus*(1)

Neljän prosentin (m/m) klooripitoisuudelle samasta näytteestä tehdyn kahden rinnakkaismäärityksen välinen ero ei saa ylittää 0,10 %:a (m/m).

E. Alumiiniatomien ja zirkoniumatomien välisten suhteiden ja alumiini- ja zirkoniumatomien sekä klooriatomien välisten suhteiden laskeminen

1 *Alumiiniatomien ja zirkoniumatomien välisen suhteen laskeminen*

Al:Zr -suhde lasketaan kaavalla:

$$\text{Al : Zr suhde} = \frac{\text{Al \% (m/m)} \times 91{,}22}{\text{Zr \% (m/m)} \times 26{,}98}$$

2 *Alumiini- ja zirkoniumatomien sekä klooriatomien välisen suhteen laskeminen*

(Al + Zr):Cl -suhde lasketaan kaavalla:

$$\text{(Al + Zr) : Cl suhde} = \frac{\dfrac{\text{Al \% (m/m)}}{26{,}98} + \dfrac{\text{Zr \% (m/m)}}{91{,}22}}{\dfrac{\text{Cl \% (m/m)}}{35{,}45}}$$

HEKSAMIDIININ, DIBROMIHEKSAMIDIININ, DIBROMIPROPAMIDIININ JA KLOORIHEKSIDIININ TUNNISTAMINEN JA MÄÄRITTÄMINEN

1 *Tarkoitus ja soveltamisala*

Tällä menetelmällä tunnistetaan ja määritetään:

— heksamidiini ja sen suolat, erityisesti isetionaatti ja 4-hydroksibentsoaatti,

— dibromiheksamidiini ja sen suolat, erityisesti isetionaatti,

— dibromipropamidiini ja sen suolat, erityisesti isetionaatti,

— asetaatti, glukonaatti ja klooriheksidiinikloorihydraatti

kosmeettisissa valmisteissa.

2 *Määritelmä*

Tällä menetelmällä määritetyt heksamidiini-, dibromiheksamidiini-, dibromipropamidiini- ja klooriheksidiinipitoisuudet ilmaistaan painoprosentteina (% m/m).

3 *Periaate*

Tunnistaminen ja määrittäminen tapahtuu ioniparilla, suuren erotuskyvyn käänteisfaasi-nestekromatografialla (HPLC), jota seuraa UV-spektrofotometrinen määritys. Heksamidiini, dibromiheksamidiini, dibromipropamidiini ja klooriheksidiini tunnistetaan niiden retentioajoista kromatografiakolonnissa.

(1) ISO 5725

4 *Reagenssit*

Kaikkien reagenssien on oltava analyysilaatua ja sovelluttava suuren erotuskyvyn nestekromatografiaan.

4.1 Metanoli

4.2 1-Heptaanisulfonihapon monohydratoitu natriumsuola

4.3 Väkevä etikkahappo (d_{20} = 1,05 g/ml)

4.4 Natriumkloridi

4.5 Liikkuva faasi

4.5.1 Liuotin I: 1-heptaanisulfonihapon monohydratoidun natriumsuolan (4.2) 0,005 M metanoliliuos, jonka pH on säädetty selvästi 3,5:ksi väkevällä etikkahapolla (4.3).

4.5.2 Liuotin II: 1-heptaanisulfonihapon monohydratoidun natriumsuolan (4.2) 0,005 M vesiliuos, jonka pH on säädetty 3,5:ksi väkevällä etikkahapolla (4.3).

Huomautus:

piikkien muotoa voidaan tarvittaessa parantaa, liikkuvaa faasia voidaan muuttaa seuraavalla menetelmällä:

— Liuotin I: liuotetaan 5,84 g natriumkloridia (4.4) ja 1,1013 g 1-heptaanisulfonihapon monohydratoitua natriumsuolaa (4.2) 100 ml:an vettä. Lisätään 900 ml metanolia (4.1) ja saatetaan pH selvästi 3,5:ksi väkevällä etikkahapolla (4.3).

— Liuotin II: liuotetaan 5,84 g natriumkloridia (4.4) ja 1,1013 g 1-heptaanisulfonihapon monohydratoitua natriumsuolaa (4.2) litraan vettä ja saatetaan pH 3,5:ksi väkevällä etikkahapolla (4.3).

4.6 Heksamidiinidi-isetionaatti [$C_{20}H_{26}N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$]

4.7 Dibromiheksamidiinidi-isetionaatti [$C_{20}H_{24}Br_2N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$]

4.8 Dibromipropamidiinidi-isetionaatti [$C_{17}H_{18}Br_2N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$]

4.9 Klooriheksidiinidiasetaatti [$C_{22}H_{30}Cl_2N_{10} \cdot 2C_2H_4O_2$]

4.10 Vertailuliuokset: valmistetaan 0,05 % (m/v) liuos kullekin neljästä säilöntäaineesta (4.6–4.9) liuottimeen I (4.5.1).

4.11 3,4,4'-Triklоorikarbanilidi (triklokarban)

4.12 4,4'-Dikloori-3-trifluorimetyylikarbanilidi (halokarban)

5 *Laitteet ja varusteet*

5.1 Tavanomainen laboratoriolaitteisto

5.2 Suuren erotuskyvyn nestekromatografi, jossa aallonpituudeltaan säädettävissä oleva UV-detektori

5.3 Kolonni, ruostumatonta terästä: pituus 30 cm, sisähalkaisija 4 mm, täytetty 10 µm:n µ-Bondapak C_{18}:lla tai vastaavalla

5.4 Ultraäänihaude

6 *Tunnistaminen*

6.1 Näytteen esikäsittely

Punnitaan noin 0,5 g näytettä 10 ml:n mittapulloon. Täytetään merkkiin asti liuottimella I (4.5.1). Laitetaan mittapullo 10 minuutin ajaksi ultraäänihauteeseen (5.4). Suodatetaan tai sentrifugoidaan. Otetaan suodos tai kelluva liuos talteen kromatografiaa varten.

6.2 Kromatografia

6.2.1 Liikkuvan faasin gradientti

aika (min)	liuotin I (% v/v) (4.5.1)	liuotin (% v/v) (4.5.2)
0	50	50
15	65	35
30	65	35
45	50	50

6.2.2 Säädetään liikkuvan faasin (6.2.1) virtausnopeus 1,5 ml/min:ksi ja kolonnin lämpötila 35°C:een.

6.2.3 Säädetään detektori 264 nm:iin.

6.2.4 Injektoidaan 10 µl kutakin vertailuliuosta (4.10) ja rekisteröidään niiden kromatogrammit.

6.2.5 Injektoidaan 10 µl näyteliuosta (6.1) ja rekisteröidään sen kromatogrammi.

6.3 Tunnistetaan heksamidiini, dibromiheksamidiini, dibromipropamidiini tai klooriheksidiini vertaamalla 6.2.5 kohdassa saatujen piikkien retentioaikoja 6.2.4 kohdan vertailuliuoksille saatuihin retentioaikoihin.

7 *Määrittäminen*

7.1 Standardiliuosten valmistaminen

Käytetään yhtä säilöntäaineista (4.6–4.9), joka puuttuu näytteestä, sisäisenä standardina. Jos tämä ei ole mahdollista, käytetään triklokarbania (4.11) tai halokarbania (4.12).

7.1.1 Edellä 6.3 kohdassa tunnistetun säilöntäaineen 0,05 % (m/v) kantaliuos liuottimessa I (4.5.1).

7.1.2 Sisäiseksi standardiksi valitun säilöntäaineen 0,05 % (m/v) kantaliuos liuottimessa I (4.5.1).

7.1.3 Kutakin tunnistettua säilöntäainetta varten valmistetaan neljä standardiliuosta siirtämällä sarjassa 10 ml:n mittapulloihin tunnistetun säilöntäaineen kantaliuosta (7.1.1) ja sopivat määrät sisäisen standardin kantaliuosta (7.1.2) alla olevan taulukon mukaisesti. Täytetään jokainen pullo merkkiin asti liuottimella I (4.5.1) ja sekoitetaan.

Standardiliuos	Sisäisen standardin kantaliuos	Tunnistetun säilöntäaineen kantaliuos	
	ml (7.1.2) lisätty	ml (7.1.1) lisätty	µg/ml(*)
I	1,0	0,5	25
II	1,0	1,0	50
III	1,0	1,5	75
IV	1,0	2,0	100

(*) Nämä arvot ovat esimerkinomaisia ja vastaavat tunnistetun säilöntäaineen pitoisuuksia standardiliuoksissa, jotka on valmistettu emoliuoksesta, joka sisältää tasan 0,05 % säilöntäainetta.

7.2 Näytteen esikäsittely

7.2.1 Punnitaan tarkasti noin 0,5 g näytettä (p grammaa) 10 ml:n mittapulloon, lisätään 1,0 ml sisäisen standardin liuosta (7.1.2) ja 6 ml liuotinta I (4.5.1) ja sekoitetaan.

7.2.2 Asetetaan mittapullo ultraäänihauteeseen (5.4) 10 minuutin ajaksi. Jäähdytyksen jälkeen täytetään merkkiin asti liuottimella I ja sekoitetaan. Suodatetaan taitetun suodatinpaperin läpi tai sentrifugoidaan. Tapauksen mukaisesti otetaan kelluva liuos tai suodos talteen kromatografiaa varten.

7.3 Kromatografia

7.3.1 Säädetään HPLC-laitteistoa (5.2) varten liikkuvan faasin gradientti, sen virtausnopeus sekä kolonnin lämpötila ja detektorin aallonpituus tunnistamisvaiheen edellyttämien olosuhteiden mukaisesti (6.2.1–6.2.3).

7.3.2 Injektoidaan 10 µl näyteliuosta (7.2.2) ja mitataan piikkien pinta-ala. Tämä toistetaan uusilla 10 µl:n näyteliuoksilla, kunnes saadut tulokset ovat yhtenäiset. Lasketaan määritettävän yhdisteen piikin pinta-alan ja sisäisen standardin piikin pinta-alan välinen suhde.

7.4 Kalibrointi

7.4.1 Injektoidaan 10 µl kutakin standardiliuosta (7.1.3) ja mitataan piikkien pinta-ala.

7.4.2 Kullekin standardiliuokselle (7.1.3) lasketaan heksamidiinin, dibromiheksamidiinin, dibromipropamidiinin tai klooriheksidiinin piikin pinta-alan ja sisäisen standardin piikin pinta-alan välinen suhde. Piirretään kalibrointikäyrä asettamalla nämä suhteet ordinaataksi ja standardiliuoksissa tunnistettua säilöntäainetta vastaavat pitoisuudet, mikrogrammoina millilitrassa, abskissaksi.

7.4.3 Kohdassa 7.4.2 saadulta kalibrointikäyrältä luetaan 7.3.2 kohdassa laskettujen piikkien pinta-alojen välistä suhdetta vastaava tunnistetun säilöntäaineen pitoisuus.

8 Tulosten ilmoittaminen

8.1 Lasketaan heksamidiinin, dibromiheksamidiinin, dibromipropamidiinin tai klooriheksidiinin pitoisuus näytteessä painoprosentteina ilmaistuna kaavasta:

$$\% \text{ (m/m)} = \frac{c}{1\,000 \times p} \times \frac{MW_1}{MW_2}$$

jossa:

p = analysoitavan näytteen (7.2.1) massa grammoina,

c = näyteliuoksessa olevan säilöntäaineen kalibrointikäyrältä luettu pitoisuus mikrogrammoina millilitrassa,

MW_1 = emäksisessä muodossa esiintyvän säilöntäaineen moolimassa,

MW_2 = vastaavan suolan moolimassa (ks. 10 kohta).

9 *Toistettavuus*(1)

Heksamidiinille, dibromiheksamidiinille, dibromipropamidiinille tai klooriheksidiinille 0,1 %:n (m/m) pitoisuudella samasta näytteestä tehdyn kahden rinnakkaismäärityksen välinen ero ei saa ylittää 0,005 %:a.

10 *Taulukko kaavapainoista*

Heksamidiini	$C_{20}H_{26}N_4O_2$	354,45
Heksamidiinidi-isetionaatti	$C_{20}H_{26}N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$	606,72
Heksamidiinidi-p-hydroksibentsoaatti	$C_{20}H_{26}N_4O_2 \cdot 2C_7H_6O_3$	630,71
Dibromiheksamidiini	$C_{20}H_{24}Br_2N_4O_2$	512,24
Dibromiheksamidiinidi-isetionaatti	$C_{20}H_{24}Br_2N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$	764,51
Dibromipropamidiini	$C_{17}H_{18}Br_2N_4O_2$	470,18
Dibromipropamidiinidi-isetionaatti	$C_{17}H_{18}Br_2N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$	722,43
Klooriheksidiini	$C_{22}H_{30}Cl_2N_{10}$	505,45
Klooriheksidiinidiasetaatti	$C_{22}H_{30}Cl_2N_{10} \cdot 2C_2H_4O_2$	625,56
Klooriheksidiinidiglukonaatti	$C_{22}H_{30}Cl_2N_{10} \cdot 2C_6H_{12}O_7$	897,76
Klooriheksidiinidivetykloridi	$C_{22}H_{30}Cl_2N_{10} \cdot 2HCl$	578,37

(1) ISO 5725