II

(Besluiten waarvan de publikatie niet voorwaarde is voor de toepassing)

COMMISSIE

VIJFDE RICHTLIJN 93/73/EEG VAN DE COMMISSIE

van 9 september 1993

inzake analysemethoden die moeten worden toegepast om de samenstelling van kosmetische produkten te controleren

DE COMMISSIE VAN DE EUROPESE GEMEENSCHAPPEN,

Gelet op het Verdrag tot oprichting van de Europese Economische Gemeenschap,

Gelet op Richtlijn 76/768/EEG van de Raad van 27 juli 1976 betreffende de onderlinge aanpassing van de wetgevingen der Lid-Staten inzake kosmetische produkten (1), laatstelijk gewijzigd bij Richtlijn 93/35/EEG (2), inzonderheid op artikel 8, lid 1,

Overwegende dat in Richtlijn 76/768/EEG in officiële controles op kosmetische produkten is voorzien, ten einde vast te stellen of de in de communautaire bepalingen betreffende de samenstelling van de kosmetische produkten vervatte voorwaarden in acht worden genomen;

Overwegende dat zo spoedig mogelijk alle noodzakelijke analysemethoden dienen te worden vastgesteld; dat daartoe met de vaststelling van bepaalde methoden in Richtlijn 80/1335/EEG van de Commissie (3), gewijzigd bij Richtlijn 87/143/EEG (4), Richtlijn 82/434/EEG van de Commissie (5), gewijzigd bij Richtlijn 90/207/EEG (6), Richtlijn 83/514/EEG van de Commissie (7) en Richtlijn 85/490/EEG van de Commissie (8) vier fasen zijn afgesloten; dat een vijfde fase wordt gevormd door de vaststelling van methoden voor respectievelijk de kwalitatieve en kwantitatieve analyse van zilvernitraat, de kwalitatieve en kwantitatieve analyse van seleendisulfide in antiroos-shampoos, de kwantitatieve analyse van oplosbaar barium en strontium in pigmenten in de vorm van zouten en lakken, de kwalitatieve en kwantitatieve analyse van benzylalcohol, de kwalitatieve analyse van zirkonium en kwantitatieve analyse van zirkonium, aluminium en chloor in niet-aërosolvormige antitranspiratiemiddelen en de kwalitatieve en kwantitatieve analyse van hexamidine, dibroomhexamidine, dibroompropamidine en chloorhexidine;

Overwegende dat de in deze richtlijn vervatte maatregelen in overeenstemming zijn met het advies van het Comité voor de aanpassing van Richtlijn 76/768/EEG aan de technische vooruitgang,

HEEFT DE VOLGENDE RICHTLIJN VASTGESTELD:

Artikel 1

De Lid-Staten nemen de nodige maatregelen om te bereiken dat bij de officiële controles van kosmetische produkten

— de kwalitatieve en kwantitatieve analyse van zilvernitraat,

— de identificatie en kwantitatieve analyse van seleendisulfide in antiroos-shampoos,

— de kwantitatieve analyse van oplosbaar barium en strontium in pigmenten in de vorm van zouten en lakken,

— de kwalitatieve en kwantitatieve analyse van benzylalcohol,

— de kwalitatieve analyse van zirkonium en kwantitatieve analyse van zirkonium, aluminium en chloor in niet-aërosolvormige antitranspiratiemiddelen,

— de kwalitatieve en kwantitatieve analyse van hexamidine, dibroomhexamidine, dibroompropamidine en chloorhexidine

volgens de in de bijlage beschreven methoden geschieden.

(1) PB nr. L 262 van 27. 9. 1976, blz. 169.
(2) PB nr. L 151 van 23. 6. 1993, blz. 32.
(3) PB nr. L 383 van 31. 12. 1980, blz. 27.
(4) PB nr. L 57 van 27. 2. 1987, blz. 56.
(5) PB nr. L 185 van 30. 6. 1982, blz. 1.
(6) PB nr. L 108 van 28. 4. 1990, blz. 92.
(7) PB nr. L 291 van 24. 10. 1983, blz. 9.
(8) PB nr. L 295 van 7. 11. 1985, blz. 30.

Artikel 2

1. De Lid-Staten doen de nodige wettelijke en bestuursrechtelijke bepalingen in werking treden om uiterlijk op 30 september 1994 aan deze richtlijn te voldoen. Zij stellen de Commissie daarvan onverwijld in kennis.

Wanneer de Lid-Staten deze bepalingen aannemen, wordt in die bepalingen naar de onderhavige richtlijn verwezen of wordt hiernaar verwezen bij de officiële bekendmaking van die bepalingen. De regels voor deze verwijzing worden vastgesteld door de Lid-Staten.

2. De Lid-Staten delen de Commissie de tekst mede van alle bepalingen van intern recht die zij op het onder deze richtlijn vallende gebied vaststellen.

Artikel 3

Deze richtlijn is gericht tot de Lid-Staten.

Gedaan te Brussel, 9 september 1993.

Voor de Commissie
Christiane SCRIVENER
Lid van de Commissie

BIJLAGE

KWALITATIEVE EN KWANTITATIEVE ANALYSE VAN ZILVERNITRAAT IN KOSMETISCHE PRODUKTEN

A. Kwalitatieve analyse

1. *Doel en toepassingsgebied*

Deze methode beschrijft de kwalitatieve analyse van zilvernitraat als zilver in op waterbasis geformuleerde kosmetica.

2. *Beginsel*

Zilver wordt aangetoond door het karakteristieke witte neerslag dat met chloride-ionen worden gevormd.

3. *Reagentia*

Alle reagentia moeten van analytische kwaliteit zijn.

3.1. Zoutzuur, 2 M.

3.2. Ammonia : verdun geconcentreerde ammonia (d_{20} = 0,88 g/ml) met een gelijke hoeveelheid water en meng.

3.3. Salpeterzuur, 2 M.

4. *Apparatuur*

4.1. Gangbare laboratoriumuitrusting.

4.2. Centrifuge.

5. *Werkwijze*

5.1. Voeg aan ongeveer 1 g monster in een centrifugebuis druppelgewijs zoutzuur 2 M (3.1) toe tot er geen neerslag meer gevormd wordt ; meng en centrifugeer.

5.2. Schenk de bovenstaande vloeistof af en was het neerslag eenmaal met vijf druppels koud water. Verwerp de wasvloeistof.

5.3. Voeg aan het neerslag in de buis een gelijk volume water toe. Verhit tot koken en roer.

5.4. Centrifugeer de hete vloeistof en schenk de bovenstaande vloeistof af.

5.5. Voeg aan het neerslag enkele druppels ammonia (3.2) toe ; meng en centrifugeer.

5.6. Voeg aan één druppel van de bovenstaande vloeistof op een glasplaatje enkele druppels verdund salpeterzuur (3.3) toe.

5.7. Een wit neerslag wijst erop dat zilver aanwezig is.

B. Kwantitatieve analyse

1. *Doel en toepassingsgebied*

Deze methode beschrijft de kwantitatieve analyse van zilvernitraat als zilver in kosmetische produkten bestemd voor het kleuren van wimpers of wenkbrauwen.

2. *Beginsel*

Het zilvergehalte van het produkt wordt bepaald met behulp van atoom-absorptiespectrometrie.

3. *Reagentia*

Alle reagentia moeten van analytische kwaliteit zijn.

3.1. Salpeterzuur, 0,02 M.

3.2. Zilver-standaardoplossingen

3.2.1. Zilver-stamoplossing, 1 000 µg/ml in salpeterzuur 0,5 M („SpectrosoL" of gelijkwaardig).

3.2.2. Zilver-standaardoplossing, 100 µg/ml : pipetteer 10 ml zilver-stamoplossing (3.2.1) in een 100 ml maatkolf. Vul aan met salpeterzuur 0,02 M (3.1) en meng. Deze standaardoplossing moet vers worden bereid en in een fles van donker gekleurd glas worden bewaard.

4. *Apparatuur*

4.1. Gangbare laboratoriumuitrusting.
4.2. Atoom-absorptiespectrofotometer, voorzien van een zilver hollekathodelamp.

5. *Werkwijze*

5.1. Monstervoorbereiding

Weeg ongeveer 0,1 g van een homogeen monster van het produkt nauwkeurig af (m gram). Breng dit kwantitatief over in een maatkolf van 1 liter, vul aan met salpeterzuur 0,02 M (3.1) en meng.

5.2. Instellingen voor atoom-absorbtiespectrometrie

Vlam : lucht-acetyleen.

Golflengte : 338,3 nm.

Achtergrondcorrectie : ja.

Vlamcondities : arm ; om een maximale extinctie te verkrijgen moeten branderhoogte en vlaminstelling geoptimaliseerd worden.

5.3. Calibratie

5.3.1. Pipetteer respectievelijk 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 en 5,0 ml van de zilver-standaardoplossing (3.2.2) in maatkolven van 100 ml. Vul aan met salpeterzuur 0,02 M (3.1) en meng. De aldus verkregen oplossingen bevatten respectievelijk 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, en 5,0 µg zilver per milliliter.

5.3.2. Meet de absorptie van het salpeterzuur 0,02 M (3.1) en gebruik de gemeten absorptie als zilverconcentratie nul in de calibratiegrafiek.

Meet de absorptie van de zilver-standaardoplossingen (5.3.1). Construeer een calibratielijn door de gemeten absorpties uit te zetten tegen de zilverconcentratie.

5.4. Bepaling

Meet de absorptie van de monsteroplossing (5.1). Lees uit de calibratielijn de met de gemeten absorptie overeenkomende zilverconcentratie af.

6. *Berekening*

Bereken het zilvernitraatgehalte van het monster als massapercentage (% m/m) met behulp van de formule :

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

waarin :

m = inweeg in g van het in analyse genomen monster (5.1), en

c = zilverconcentratie in µg/ml in de monsteroplossing (5.1), afgelezen uit de calibratiegrafiek.

7. *Herhaalbaarheid* (1)

Bij een zilvernitraatgehalte van 4 % (m/m) mag het verschil tussen de resultaten van twee parallel aan hetzelfde monster uitgevoerde bepalingen niet meer dan 0,05 % (m/m) bedragen.

KWALITATIEVE EN KWANTITATIEVE ANALYSE VAN SELEENDISULFIDE IN ANTI-ROOSSHAMPOOS

A. Kwalitatieve analyse

1. *Doel en toepassingsgebied*

Deze methode beschrijft de kwalitatieve analyse van seleendisulfide als seleen in anti-roosshampoos.

2. *Beginsel*

Seleen wordt aangetoond door de karakteristieke geel-oranje kleur die ontstaat bij reactie met ureum en kaliumjodide.

(1) ISO 5725.

3. *Reagentia*

Alle reagentia moeten van analytische kwaliteit zijn.

3.1. Geconcentreerd salpeterzuur (d_{20} = 1,42 g/ml).

3.2. Ureum.

3.3. Kaliumjodideoplossing, 10 % (m/v): los 10 g kaliumjodide op in 100 ml water.

4. *Apparatuur*

4.1. Gangbare laboratoriumuitrusting.

4.2. Destructiebuis, 100 ml.

4.3. Destructieblok met verwarming.

4.4. Filtreerpapier (Whatman nr. 42 of gelijkwaardig) of een membraanfilter met een poriëngrootte van 0,45 µm.

5. *Werkwijze*

5.1. Voeg aan ongeveer 1 g shampoo in een destructiebuis (4.2) 2,5 ml geconcentreerd salpeterzuur (3.1) toe en destrueer in het destructieblok (4.3) gedurende 30 minuten bij 150 °C.

5.2. Verdun het gedestrueerde monster met water tot 25 ml en filtreer door filtreerpapier of een membraanfilter van 0,45 µm (4.4).

5.3. Voeg aan 2,5 ml van het filtraat 5 ml water en 2,5 g ureum (3.2) toe en kook de vloeistof. Voeg na afkoelen 1 ml kaliumjodideoplossing (3.3) toe.

5.4. Een geel-oranje kleur, die snel donker wordt als men de oplossing laat staan, wijst erop dat seleen aanwezig is.

B. Kwantitatieve analyse

1. *Doel en toepassingsgebied*

Deze methode beschrijft de kwantitatieve analyse van seleendisulfide als seleen in anti-roosshampoos die maximaal 4,5 % (m/m) seleendisulfide bevatten.

2. *Beginsel*

Het monster wordt gedestrueerd met salpeterzuur en het seleengehalte van de verkregen oplossing wordt bepaald met behulp van atoom-absorptiespectrometrie.

3. *Reagentia*

Alle reagentia moeten van analytische kwaliteit zijn.

3.1. Geconcentreerd salpeterzuur (d_{20} = 1,42 g/ml).

3.2. Verdund salpeterzuur, 5 % (v/v): voeg onder voortdurend roeren 50 ml geconcentreerd salpeterzuur (3.1) toe aan 500 ml water in een bekerglas. Breng de vloeistof over in een maatkolf van 1 liter en vul aan met water.

3.3. Seleen-stamoplossing, 1 000 µg/ml in 0,5 M salpeterzuur („SpectrosoL" of gelijkwaardig).

4. *Apparatuur*

4.1. Gangbare laboratoriumuitrusting.

4.2. Destructiebuis, 100 ml.

4.3. Destructieblok met verwarming.

4.4. Filtreerpapier (Whatman nr. 42 of gelijkwaardig) of een membraanfilter met een poriëngrootte van 0,45 µm.

4.5. Atoom-absorptiespectrofotometer, voorzien van een seleen hollekathodelamp.

5. *Werkwijze*

5.1. Monstervoorbereiding

5.1.1. Weeg in een destructiebuis (4.2) ongeveer 0,2 g van een homogeen shampoomonster nauwkeurig af (m gram).

5.1.2. Voeg 5 ml geconcentreerd salpeterzuur (3.1) toe en destrueer in een destructieblok (4.3) gedurende 1 uur bij 150 °C.

5.1.3. Laat de oplossing afkoelen en verdun met water tot 100 ml. Filtreer over filtreerpapier of door een membraanfilter van 0,45 µm (4.4). Bewaar het filtraat voor de bepaling.

5.2. Instellingen voor atoom-absorptiespectrometrie

Vlam : lucht-acetyleen.

Golflengte : 196,0 nm.

Achtergrondcorrectie : ja.

Vlamcondities : arm ; om een maximale extinctie te verkrijgen moeten branderhoogte en vlaminstelling geoptimaliseerd worden.

5.3. Calibratie

5.3.1. Pipetteer respectievelijk 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, en 5,0 ml seleen-stamoplossing (3.3) in maatkolven van 100 ml. Vul aan met verdund salpeterzuur 5 % (v/v) (3.2) en meng. De aldus verkregen oplossingen bevatten respectievelijk 10, 20, 30, 40 en 50 µg seleen per milliliter.

5.3.2. Meet de absorptie van het verdunde salpeterzuur 5 % (v/v) (3.2) en gebruik de gemeten waarde als seleenconcentratie nul in de calibratiegrafiek. Meet de absorptie van alle seleen calibratieoplossingen (5.3.1). Construeer een calibratielijn door de gemeten absorpties uit te zetten tegen de seleenconcentratie.

5.4. Bepaling

Meet de absorptie van de monsteroplossing (5.1.3). Lees uit de calibratiegrafiek de met de gemeten absorptie overeenkomende seleenconcentratie af.

6. *Berekening*

Bereken het seleendisulfidegehalte van het monster als massapercentage (% m/m) met behulp van de formule :

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

waarin :

m = inweeg van het in analyse genomen monster in g (5.1.1), en

c = seleenconcentratie in de monsteroplossing (5.1.3) in µg/ml, zoals afgelezen uit de calibratiegrafiek

7. *Herhaalbaarheid* (1)

Bij een seleendisulfidegehalte van 1 % (m/m) mag het verschil tussen de resultaten van twee parallel aan hetzelfde monster uitgevoerde bepalingen niet meer dan 0,05 % (m/m) bedragen.

KWANTITATIEVE ANALYSE VAN OPLOSBAAR BARIUM EN STRONTIUM IN PIGMENTEN IN DE VORM VAN ZOUTEN OF LAKKEN

A. Analyse van oplosbaar barium

1. *Doel en toepassingsgebied*

In deze methode wordt wordt de werkwijze voor de extractie van oplosbaar barium uit pigmenten in de vorm van zouten of lakken beschreven, alsmede de kwantitatieve analyse van het opgeloste barium.

2. *Beginsel*

Het pigment wordt onder nauwkeurig omschreven omstandigheden met zoutzuur 0,07 M geëxtraheerd ; de hoeveelheid oplosbaar barium in het extractiemiddel wordt bepaald met behulp van atoom-absorptiespectrometrie.

(1) ISO 5725.

3. *Reagentia*

Alle reagentia moeten van analytische kwaliteit zijn.

3.1. Ethanol, absoluut.

3.2. Zoutzuur, 0,07 M.

3.3. Zoutzuur, 0,5 M.

3.4. Kaliumchloride oplossing, 8 % (m/v) : los 16 g kaliumchloride op in 200 ml zoutzuur 0,07 M (3.2).

3.5. Barium-standaardoplossingen

3.5.1. Barium-stamoplossing, 1 000 µg/ml in salpeterzuur 0,5 M, („SpectrosoL" of gelijkwaardig).

3.5.2. Barium-standaardoplossing, 200 µg/ml : pipetteer 20,0 ml barium-stamoplossing (3.5.1) in een 100 ml maatkolf. Vul aan met zoutzuur 0,07 M (3.2) en meng.

4. *Apparatuur*

4.1. Gangbare laboratoriumuitrusting.

4.2. pH-meter met een nauwkeurigheid van ± 0,02 eenheden.

4.3. Schudapparaat (type : wrist-action).

4.4. Membraanfilter met een poriëngrootte van 0,45 µm.

4.5. Atoom-absorptiespectrofotometer, voorzien van een barium hollekathodelamp.

5. *Werkwijze*

5.1. Monstervoorbereiding

5.1.1. Weeg in een 250 ml erlenmeyer met glazen stop ongeveer 0,5 g pigment nauwkeurig af (m gram). Om zeker te zijn dat er voldoende volume is voor effectief schudden mag er geen erlenmeyer met een volume kleiner dan 150 ml worden gebruikt.

5.1.2. Voeg met een pipet 1,0 ml ethanol (3.1) toe en zwenk de erlenmeyer hierbij zodanig, dat het pigment door en door bevochtigd wordt. Voeg vervolgens uit een buret zoveel zoutzuur 0,07 M (3.2) toe, dat de verhouding volume-van-het-toegevoegde-zuur tot pigmentmassa exact 50 milliliter per gram bedraagt. Stel het totale volume extractiemiddel, inclusief de ethanol, V ml. Zwenk de erlenmeyer gedurende 5 seconden om, zodat de inhoud goed gemengd wordt.

5.1.3. Bepaal de pH van de verkregen suspensie met een pH-meter (4.2). Voeg, indien de pH hoger dan 1,5 is, druppelsgewijs zoutzuur 0,5 M (3.3) toe tot de pH tussen 1,4 en 1,5 ligt.

5.1.4. Sluit de erlenmeyer en schud onmiddellijk gedurende 60 minuten in het schudapparaat (4.3) met een zodanig hoge snelheid dat een schuim wordt gevormd. Filtreer over een membraanfilter van 0,45 µm (4.5) en verzamel het filtraat. Centrifugeer het extract niet voor filtratie. Pipetteer 5,0 ml van het filtraat in een 50 ml maatkolf, vul aan met zoutzuur 0,07 M (3.2) en meng. De verkregen oplossing wordt ook gebruikt voor de bepaling van strontium (deel B).

5.1.5. Pipetteer 5,0 ml kaliumchloride oplossing (3.4) in een 100 ml maatkolf, en vervolgens een zodanig volume (W_{Ba} ml) van het verdunde filtraat (5.1.4) dat de verwachte bariumconcentratie tussen 3 en 10 µg per milliliter ligt. (Een volume van 10 ml is waarschijnlijk een goed uitgangspunt.) Vul aan met zoutzuur 0,07 M (3.2) en meng.

5.1.6. Bepaal nog dezelfde dag de bariumconcentratie in de verkregen oplossing (5.1.5) met behulp van atoom-absorptiespectrometrie.

5.2. Instellingen voor atoom-absorptiespectrometrie

Vlam : lachgas / acetyleen.

Golflengte : 553,5 nm.

Achtergrondcorrectie : geen.

Vlamcondities : arm ; om een maximale extinctie te verkrijgen moeten branderhoogte en vlaminstelling geoptimaliseerd worden.

5.3. Calibratie

5.3.1. Pipetteer respectievelijk 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 en 5,0 ml barium-standaardoplossing (3.5.2) in maatkolven van 100 ml. Pipetteer in elke kolf 5,0 ml kaliumchlorideoplossing (3.4); vul aan met zoutzuur 0,07 M (3.2) en meng. Deze oplossingen bevatten respectievelijk 2,0, 4,0, 6,0, 8,0, en 10,0 µg barium per milliliter.

Maak op gelijke wijze, met weglaten van de barium-standaardoplossing, een blanco-oplossing

5.3.2. Meet de absorptie van de blanco-oplossing (5.3.1) en gebruik de gemeten waarde als bariumconcentratie nul in de calibratiegrafiek. Meet de absorpties van alle barium-standaardoplossingen (5.3.1). Construeer een calibratielijn door de gemeten absorpties uit te zetten tegen de bariumconcentratie.

5.4. Analyse

Meet de absorptie van de monsteroplossing (5.1.5). Lees uit de calibratiegrafiek de met de gemeten absorptie overeenkomende bariumconcentratie af.

6. *Berekening*

Het gehalte aan oplosbaar barium (% m/m) in het pigment wordt gegeven door de formule:

$$\%\ (m/m)\ \text{oplosbaar barium} = \frac{c \cdot V}{10W_{Ba} \cdot m}$$

waarin

m = inweeg in g van het in analyse genomen monster (5.1.1),

c = bariumconcentratie van de monsteroplossing (5.1.5) in µg/ml, afgelezen uit de calibratiegrafiek,

V = totaal volume van het extractiemiddel in ml (5.1.2), en

W_{Ba} = volume in ml van het in 5.1.5 gebruikte verdunde filtraat.

7. *Herhaalbaarheid*

De best beschikbare schatting van de herhaalbaarheid (ISO 5725) van deze methode is 0,3 % bij een oplosbaar barium-gehalte van 2 % (m/m).

8. *Opmerkingen*

8.1. De aanwezigheid van calcium kan onder bepaalde condities de bariumabsorptie verhogen. Dit kan worden onderdrukt door toevoegen van magnesium-ion in een concentratie van 5 g/liter (1).

8.2. Als alternatief kan inductief gekoppelde plasma (ICP) emissiespectrometrie gebruikt worden.

B. Bepaling van oplosbaar strontium

1. *Doel en toepassingsgebied*

In deze methode wordt de werkwijze voor de extractie van oplosbaar strontium uit pigmenten in de vorm van zouten of lakken beschreven alsmede de kwantitatieve analyse van het opgeloste strontium.

2. *Beginsel*

Het pigment wordt onder nauwkeurig omschreven omstandigheden met zoutzuur 0,07 M geëxtraheerd en de hoeveelheid strontium in het extractiemiddel wordt bepaald met behulp van atoomabsorptiespectrometrie.

3. *Reagentia*

Alle reagentia moeten van analytische kwaliteit zijn.

3.1. Ethanol, absoluut.

3.2. Zoutzuur, 0,07 M.

3.3. Kaliumchloride-oplossing, 8 % (m/v): los 16 g kaliumchloride op in 200 ml zoutzuur 0,07 M (3.2).

(1) Magnesium as modifier for the determination of barium by flame atomic emission spectrometry; Jerrow, M et al., Analytical Proceedings, 1991, 28, 40.

3.4. Strontium-standaardoplossingen

3.4.1. Strontium-stamoplossing, 1 000 µg/ml in salpeterzuur 0,5 M („SpectrosoL" of gelijkwaardig).

3.4.2. Strontium-standaardoplossing, 100 µg/ml : pipetteer 10,0 ml van de strontium-stamoplossing (3.4.1) in een 100 ml maatkolf. Vul aan met zoutzuur 0,07 M (3.2) en meng.

4. *Apparatuur*

4.1. Gangbare laboratoriumuitrusting.

4.2. Membraanfilter met een poriëngrootte van 0,45 µm.

4.3. Atoom-absorptiespectrofotometer, voorzien van een strontium hollekathodelamp.

5. *Werkwijze*

5.1. Monstervoorbereiding

De in A.5.1.4 verkregen oplossing wordt gebruikt voor de bepaling van het gehalte oplosbaar strontium.

5.1.1. Pipetteer 5,0 ml kaliumchlorideoplossing (3.3) in een 100 ml maatkolf, en vervolgens een zodanig volume ($W_{Sr}l$) van het verdunde filtraat (A.5.1.4) dat de verwachte strontiumconcentratie tussen 2 en 5 µg per milliliter ligt. (Een volume van 25 ml is waarschijnlijk een goed uitgangspunt.) Vul aan met zoutzuur 0,07 M (3.2) en meng.

5.1.2. Bepaal nog dezelfde dag de strontiumconcentratie in de verkregen oplossing (5.1.1) met behulp van atoom-absorptiespectrometrie.

5.2. Instellingen voor atoom-absorptiespectrometrie

Vlam : lachgas/acetyleen.

Golflengte : 460,7 nm.

Achtergrondcorrectie : nee.

Vlamcondities : arm ; om een maximale extinctie te verkrijgen moeten branderhoogte en vlaminstelling geoptimaliseerd worden.

5.3. Calibratie

5.3.1. Pipetteer respectievelijk 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 en 5,0 ml strontium-standaardoplossing (3.4.2) in 100 ml maatkolven. Pipetteer bij elke kolf 5 ml kaliumchlorideoplossing (3.3), vul aan met zoutzuur 0,07 M (3.2) en meng. Deze oplossingen bevatten respectievelijk 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 en 5,0 µg strontium per milliliter.

Maak op gelijke wijze een blanco-oplossing met weglaten van de strontium-standaardoplossing.

5.3.2. Meet de absorptie van de blanco-oplossing (5.3.1) en gebruik de gemeten waarde als strontiumconcentratie nul in de calibratiegrafiek. Meet de absorptie van alle strontium-standaardoplossingen (5.3.1). Construeer een calibratielijn door de gemeten absorpties uit te zetten tegen de strontiumconcentratie.

5.4. Bepaling

Meet de absorptie van de monsteroplossing (5.1.1). Lees uit de calibratiegrafiek de met de gemeten absorptie overeenkomende strontiumconcentratie af.

6. *Berekening*

Het gehalte aan oplosbaar strontium (% m/m) in het pigment wordt gegeven door de volgende formule :

$$\%\ (m/m)\ \text{oplosbaar strontium} = \frac{c \cdot V}{10 W_{Sr} \cdot m}$$

waarin

m = inweeg in g van het in analyse genomen monster (A.5.1.1),

c = strontiumconcentratie van de monsteroplossing in µg/ml, afgelezen uit de calibratiegrafiek,

V = volume van het extractiemiddel in ml (A.5.1.2), en

W_{Sr} = volume van het in B.5.1.5 gebruikte verdunde filtraat in ml.

7. *Herhaalbaarheid*

De best beschikbare schatting van de herhaalbaarheid (ISO 5725) voor deze methode is 0,09 % voor een oplosbaar strontiumgehalte van 0,6 % (m/m).

8. *Opmerkingen*

Als alternatief kan een inductief gekoppelde plasma (ICP) emissiespectrometrie gebruikt worden.

KWALITATIEVE EN KWANTITATIEVE ANALYSE VAN BENZYLALCOHOL IN KOSMETICA

A. Kwalitatieve analyse

1. *Doel en toepassingsgebied*

Deze methode beschrijft de kwalitatieve analyse van benzylalcohol in kosmetische produkten.

2. *Beginsel*

Benzylalcohol wordt geïdentificeerd met behulp van dunne-laagchromatografie op silicagelplaten.

3. *Reagentia*

Alle reagentia moeten van analytische kwaliteit zijn.

3.1. Benzylalcohol.

3.2. Chloroform.

3.3. Ethanol, absoluut.

3.4. n-Pentaan.

3.5. Loopvloeistof : diethylether.

3.6. Benzylalcohol-standaardoplossing : weeg 0,1 *g* benzylalcohol (3.1) in een maatkolf van 100 ml, vul aan tot volume met ethanol (3.3) en meng.

3.7. DLC-platen, glas, 100 mm × 200 mm, of 200 mm × 200 mm, voorzien van silicagel 60 F_{254} (laagdikte 0,25 mm).

3.8. Sproeireagens : 12-molybdofosforzuur, 10 % (m/v) in ethanol (3.3).

4. *Apparatuur*

4.1. Gangbare uitrusting voor dunne-laagchromatografie

4.2. Chromatografietank, dubbele trog, buitenafmetingen circa 80 mm × 230 mm × 240 mm.

4.3. Chromatografiepapier : Whatman of gelijkwaardig

4.4. UV-lichtbron met een golflengte van 254 nm.

5. *Werkwijze*

5.1. Monstervoorbereiding

Weeg in een 10 ml maatkolf 1,0 g van het te analyseren produkt af. Voeg 3 ml chloroform (3.2) toe en schud krachtig tot het produkt gedispergeerd is. Vul aan tot volume met ethanol (3.3) en schud krachtig tot een heldere, of bijna heldere, oplossing is verkregen.

5.2. Dunne-laagchromatografie

5.2.1. Verzadig de chromatografietank (4.2) als volgt met n-pentaan (3.4) : breng langs de achterwand van de tank chromatografiepapier (4.3) aan, zodanig dat de onderkant van het papier zich in de achterste trog bevindt. Breng 25 ml n-pentaan (3.4) in deze trog door dit langs het chromatografiepapier te gieten. Sluit de tank onmiddellijk en laat 15 minuten staan.

5.2.2. Breng op geschikte plaatsen op de startlijn van de plaat (3.7) 10 µl monsteroplossing (5.1) en 10 µl benzylalcohol-standaardoplossing (3.6) op. Laat drogen.

5.2.3. Pipetteer 10 ml diethylether (3.5) in de voorste trog van de chromatografietank en zet de plaat (5.2.2) onmiddellijk daarna in dezelfde trog. Sluit meteen de tank en ontwikkel de plaat over een afstand van 150 mm. Neem de plaat uit de tank en laat bij kamertemperatuur drogen.

5.2.4. Bekijk de plaat (5.2.3) onder UV-licht en markeer de positie van de violette vlekken. Besproei de plaat met sproeireagens (3.8) en verhit de plaat vervolgens gedurende circa 15 minuten op 120 ° C. Benzylalcohol verschijnt als een donkerblauwe vlek.

5.2.5. Bereken de Rf-waarde verkregen voor de benzylalcohol-standaardoplossing. Een donkerblauwe vlek met dezelfde Rf-waarde bij de monsteroplossing wijst op de aanwezigheid van benzylalcohol.

Detectiegrens : 0,1 µg benzylalcohol.

B. Kwantitatieve analyse

1. *Doel en toepassingsgebied*

Deze methode beschrijft de kwantitatieve analyse van benzylalcohol in kosmetische produkten.

2. *Definitie*

Het gehalte benzylalcohol bepaald volgens deze methode wordt uitgedrukt in massaprocenten (% m/m).

3. *Beginsel*

Het monster wordt geëxtraheerd met methanol en de hoeveelheid benzylalcohol in het extract wordt bepaald met behulp van hogedruk vloeistofchromatografie (HPLC).

4. *Reagentia*

Alle reagentia moeten van analytische kwaliteit zijn en, waar van toepassing, geschikt voor HPLC.

4.1. Methanol.

4.2. 4-Ethoxyfenol.

4.3. Benzylalcohol.

4.4. Mobiele fase : methanol (4.1)/water (45 : 55 ; v/v).

4.5. Benzylalcohol-stamoplossing : weeg in een maatkolf van 100 ml circa 0,1 g benzylalcohol (4.3) nauwkeurig af. Vul aan tot volume met methanol (4.1) en meng.

4.6. Interne standaard-stamoplossing : weeg in een maatkolf van 100 ml circa 0,1 g 4-ethoxyfenol (4.2) nauwkeurig af. Vul aan tot volume met methanol (4.1) en meng.

4.7. Standaardoplossingen : pipetteer in een reeks maatkolven van 25 ml de in de onderstaande tabel aangegeven hoeveelheden benzylalcohol-stamoplossing (4.5) en interne standaard-stamoplossing (4.6). Vul aan tot volume met methanol (4.1) en meng.

Standaard-oplossing	benzylalcoholconcentratie		4-Ethoxyfenolconcentratie	
	ml (4.5) toegevoegd	µg/ml (*)	ml (4.6) toegevoegd	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

(*) Deze waarden dienen als voorbeeld ; zij komen overeen met de concentraties van standaardoplossingen welke bereid zijn uit oplossingen van benzylalcohol (4.5) en 4-ethoxyfenol (4.6), die respectievelijk precies 0,1 % (m/v) benzylalcohol en precies 0,1 % (m/v) 4-ethoxyfenol bevatten.

5. *Apparatuur*

5.1. Gangbare laboratoriumuitrusting.

5.2. HPLC-apparatuur, voorzien van variabele golflengte UV-dectector en 10 µl injectie-loop.

5.3. Analytische kolom : 250 mm × 4,6 mm, roestvrij staal, gevuld met 5 µm Spherisorb ODS, of gelijkwaardig.

5.4. Waterbad.

5.5. Ultrasoonbad.

5.6. Centrifuge.

5.7. Centrifugebuizen, capaciteit 15 ml.

6. *Werkwijze*

6.1. Monstervoorbereiding

6.1.1. Weeg in een centrifugebuis (5.7) circa 0,1 g monster (m gram) nauwkeurig af en voeg 5 ml methanol (4.1) toe.

6.1.2. Verwarm de buis gedurende 10 minuten in een waterbad (5.4) op 50 ° C en plaats de buis vervolgens in een ultrasoonbad (5.5) tot het monster volledig gedispergeerd is.

6.1.3. Laat afkoelen en centrifugeer gedurende 5 minuten bij 3 500 omwentelingen/min.

6.1.4. Breng de bovenstaande vloeistof over in een maatkolf van 25 ml.

6.1.5. Extraheer het monster nogmaals met 5 ml methanol (4.1). Voeg het extract toe aan het reeds aanwezige extract in de maatkolf van 25 ml.

6.1.6. Pipetteer 2,0 ml van de interne standaard-stamoplossing (4.6) in de maatkolf van 25 ml. Vul aan tot volume met methanol (4.1) en meng. De aldus verkregen vloeistof wordt voor de in 6.4 beschreven chromatografische analyse gebruikt.

6.2. Chromatografie

6.2.1. Stel de HPLC-apparatuur (5.2) op de gebruikelijke wijze in. Stel het debiet van de mobiele fase (4.4) in op 2,0 ml per minuut.

6.2.2. Stel de golflengte van de UV-detector (5.2) in op 210 nm.

6.3. Calibratie

6.3.1. Injecteer 10 µl van elk van de benzylalcohol-standaardoplossingen (4.7) en meet de oppervlakten van de benzylalcohol- en 4-ethoxyfenolpieken.

6.3.2. Bereken voor elke benzylalcohol-standaardoplossing (4.7) de verhouding van de oppervlakte van de benzylalcoholpiek tot die van de 4-ethoxyfenolpiek. Maak een calibratiegrafiek door deze waarden uit te zetten tegen de benzylalcoholconcentratie in µg per milliliter.

6.4. Bepaling

6.4.1. Injecteer 10 µl monsteroplossing (6.1.6) en meet de oppervlakten van de benzylalcoholpiek en de 4-ethoxyfenolpiek. Bereken de oppervlakteverhouding van de benzylalcohol- en 4-ethoxyfenolpiek. Herhaal deze procedure met telkens 10 µl monsteroplossing tot constante resultaten verkregen zijn.

6.4.2. Lees uit de calibratiegrafiek (6.3.2) de benzylalcoholconcentratie af die overeenkomt met de voor de monsteroplossing gevonden oppervlakteverhouding.

7. *Berekening*

Bereken het gehalte aan benzylalcohol in het monster als massapercentage met de volgende formule :

$$\% \text{ (m/m) benzylalcohol} = \frac{c}{400 \cdot m}$$

waarin :

m = inweeg van het in analyse genomen monster in gram (6.1.1), en

c = benzylalcoholconcentratie in de monsteroplossing (6.1.6) in µg/ml, zoals afgelezen uit de calibratiegrafiek.

8. *Herhaalbaarheid* (1)

Bij een benzylalcoholgehalte van 1 % (m/m) mag het verschil tussen de resultaten van twee parallel aan hetzelfde monster uitgevoerde bepalingen niet meer dan 0,10 % (m/m) bedragen.

(1) ISO 5725.

KWALITATIEVE ANALYSE VAN ZIRKONIUM EN KWANTITATIEVE ANALYSE VAN ZIRKONIUM, ALUMINIUM EN CHLOOR IN NIET-AËROSOLVORMIGE ANTITRANSPIRATIEMIDDELEN

Deze methode omvat vijf onderdelen :

A. Kwalitatieve analyse van zirkonium

B. Kwantitatieve analyse van zirkonium

C. Kwantitatieve analyse van aluminium

D. Kwantitatieve analyse van chloor

E. Berekening van de verhouding tussen aluminium- en zirkoniumatomen en tussen aluminium- plus zirkoniumatomen en chlooratomen.

A. Kwalitatieve analyse van zirkonium

1. *Doel en toepassingsgebied*

Het doel van deze methode is de kwalitatieve analyse van zirkonium in niet-aërosolvormige antitranspiratiemiddelen. Er worden geen methoden beschreven voor de kwalitatieve analyse van het aluminiumzirkoniumchloridehydroxide-complex [$Al_xZR(OH)_yCl_z.nH_2O$].

2. *Beginsel*

Zirkonium wordt aangetoond door het karakteristieke rood-violette neerslag dat gevormd wordt met alizarinerood S in sterk zuur milieu.

3. *Reagentia*

Alle reagentia moeten van analysekwaliteit zijn.

3.1. Geconcentreerd zoutzuur (d_{20} = 1,18 g/ml).

3.2. Oplossing van alizarinerood S (C.I. 58005) : 2 % (m/v) natriumalizarinesulfonaat in water.

4. *Apparatuur*

4.1. Gangbare laboratoriumuitrusting.

5. *Werkwijze*

5.1. Voeg aan circa 1 g monster in een reageerbuis 2 ml water toe. Sluit de buis en schud.

5.2. Voeg 3 druppels alizarinerood S-oplossing (3.2) en vervolgens 2 ml geconcentreerd zoutzuur (3.1) toe. Sluit de buis en schud.

5.3. Laat de buis ongeveer 2 minuten staan.

5.4. Een rood-violet gekleurde bovenstaande vloeistof en dito neerslag duidt op de aanwezigheid van zirkonium.

B. Kwantitatieve analyse van zirkonium

1. *Doel en toepassingsgebied*

Deze methode is bruikbaar voor de kwantitatieve analyse van zirkonium in aluminiumzirkoniumchloridehydroxide-complexen tot een maximumconcentratie van 7,5 % (m/m) zirkonium in niet-aërosolvormige antitranspiratiemiddelen.

2. *Beginsel*

Zirkonium wordt uit het aangezuurde produkt geëxtraheerd en kwantitatief bepaald met behulp van vlam-atomaire-absorptiespectrometrie.

3. *Reagentia*

Alle reagentia moeten van analysekwaliteit zijn.

3.1. Geconcentreerd zoutzuur (d_{20} = 1,18 g/ml).

3.2. Verdund zoutzuur, 10 % (v/v) : voeg in een bekerglas onder voortdurend roeren 100 ml geconcentreerd zoutzuur (3.1) toe aan 500 ml water. Breng de vloeistof over in een maatkolf van 1 liter en vul aan met water.

3.3. Stam-zirkoniumoplossing, 1 000 µg/ml in 0,5 M zoutzuur („SpectrosoL" of gelijkwaardig).

3.4. Reagens van (gehydrateerd) aluminiumchloride [$AlCl_3.6H_2O$]: los 22,6 g aluminiumchloridehexahydraat op in 250 ml verdund zoutzuur 10 % (v/v) (3.2).

3.5. Ammoniumchloridereagens : los 5,0 g ammoniumchloride op in 250 ml verdund zoutzuur 10 % (v/v) (3.2).

4. *Apparatuur*

4.1. Gangbare laboratoriumuitrusting.

4.2. Verwarmingsplaat met magneetroerder.

4.3. Filtreerpapier (Whatman nr. 41 of gelijkwaardig).

4.4. Atomaire-absorptiespectrofotometer, voorzien van een zirkonium hollekathodelamp.

5. *Werkwijze*

5.1. Monstervoorbereiding

5.1.1. Weeg in een bekerglas van 150 ml circa 1,0 g van een homogeen monster van het produkt nauwkeurig af (= m gram). Voeg 40 ml water en 10 ml geconcentreerd zoutzuur (3.1) toe.

5.1.2. Plaats het bekerglas op een verwarmingsplaat met magneetroerder (4.2). Verwarm onder roeren tot koken. Dek het bekerglas af met een horlogeglas om verdamping tegen te gaan. Laat 5 minuten koken, neem het bekerglas van de plaat en koel af tot kamertemperatuur.

5.1.3. Filtreer de inhoud van het bekerglas over het filtreerpapier (4.3) in een maatkolf van 100 ml. Spoel het bekerglas tweemaal met 10 ml water uit, filtreer de spoelvloeistof en voeg het filtraat bij de vloeistof in de maatkolf. Vul aan tot de streep met water en meng. Deze oplossing wordt ook gebruikt voor de aluminiumbepaling (deel C).

5.1.4. Pipetteer 20,00 ml van de monsteroplossing (5.1.3), 5,00 ml aluminiumchloridereagens (3.4) en 5,00 ml ammoniumchloridereagens (3.5) in een maatkolf van 50 ml. Vul aan met verdund zoutzuur 10 % (v/v) (3.2) en meng.

5.2. Instellingen voor atomaire-absorptiespectrometrie

Vlam : lachgas/acetyleen.

Golflengte : 360,1 nm.

Achtergrondcorrectie : nee.

Vlamcondities : rijk ; om een maximale extinctie te verkrijgen moeten branderhoogte en vlaminstelling geoptimaliseerd worden.

5.3. IJkgrafiek

5.3.1. Pipetteer respectievelijk 5,00, 10,00, 15,00, 20,00 en 25,00 ml van de stam-zirkoniumoplossing (3.3) in maatkolven van 50 ml. Pipetteer in de maatkolven vervolgens 5,00 ml aluminiumchloridereagens (3.4) en 5,00 ml ammoniumchloridereagens (3.5). Vul aan met verdund zoutzuur 10 % (v/v) (3.2) en meng. De aldus verkregen oplossingen bevatten respectievelijk 100, 200, 300, 400 en 500 µg zirkonium per milliliter.

Bereid op dezelfde wijze een blanco-oplossing zonder stam-zirkoniumoplossing.

5.3.2. Bepaal de extinctie van de blanco-oplossing (5.3.1) en gebruik deze waarde voor zirkoniumconcentratie nul in de ijkgrafiek. Bepaal de extinctie van de verschillende standaard-zirkoniumoplossingen (5.3.1). Maak een ijkgrafiek door deze extinctiewaarden uit te zetten tegen de zirkoniumconcentratie.

5.4. Kwantitatieve analyse

Bepaal de extinctie van de monsteroplossing (5.1.4). Lees uit de ijkgrafiek de met deze extinctie overeenkomende zirkoniumconcentratie af.

6. *Berekening*

Bereken het zirkoniumgehalte van het monster als massapercentage met behulp van de volgende formule :

$$\% \text{ (m/m) zirkonium} = \frac{c}{40 \cdot m}$$

waarbij

m = monsterinweeg in g (5.1.1), en

c = zirkoniumconcentratie van de monsteroplossing (5.1.4) in µg/ml, afgelezen uit de ijkgrafiek.

7. *Herhaalbaarheid* (1)

Bij een zirkoniumgehalte van 3,00 % (m/m) mag het verschil tussen de resultaten van twee parallel aan hetzelfde monster uitgevoerde bepalingen niet meer dan 0,10 % (m/m) bedragen.

8. *Opmerkingen*

In plaats van vlam-atomaire-absorptiespectrometrie mag gebruik gemaakt worden van optische-emissiespectrometrie met inductief gekoppeld plasma.

C. Kwantitatieve analyse van aluminium

1. *Doel en toepassingsgebied*

Deze methode is bruikbaar voor de kwantitatieve analyse van aluminium in aluminiumzirkonium-chloridehydroxide-complexen tot een maximumconcentratie van 12 % (m/m) aluminium in niet-aërosolvormige antitranspiratiemiddelen.

2. *Beginsel*

Aluminium wordt uit het aangezuurde produkt geëxtraheerd en kwantitatief bepaald met behulp van vlam-atomaire-absorptiespectrometrie.

3. *Reagentia*

Alle reagentia moeten van analysekwaliteit zijn.

3.1. Geconcentreerd zoutzuur (d_{20} = 1,18 g/ml).

3.2. Verdund zoutzuur, 1 % (v/v) : voeg in een bekerglas onder voortdurend roeren 10 ml geconcentreerd zoutzuur (3.1) toe aan 500 ml water. Breng de vloeistof over in een maatkolf van 1 liter en vul aan met water.

3.3. Stam-aluminiumoplossing, 1 000 µg/ml in 0,5 M salpeterzuur („SpectrosoL" of gelijkwaardig).

3.4. Kaliumchloridereagens : los 10,0 g kaliumchloride op in 250 ml verdund zoutzuur 1 % (v/v) (3.2).

4. *Apparatuur*

4.1. Gangbare laboratoriumuitrusting.

4.2. Atomaire-absorptiespectrofotometer, voorzien van een aluminium hollekathodelamp

5. *Werkwijze*

5.1. Monstervoorbereiding

De in B.5.1.3 bereide oplossing wordt gebruikt voor de bepaling van het aluminiumgehalte.

5.1.1. Pipetteer 5,00 ml van de monsteroplossing (B.5.1.3) en 10,00 ml kaliumchloridereagens (3.4) in een maatkolf van 100 ml. Vul aan met verdund zoutzuur 1 % (v/v) (3.2) en meng.

5.2. Instellingen voor atomaire-absorptiespectrometrie

Vlam : lachgas/acetyleen.

Golflengte : 309,3 nm.

Achtergrondcorrectie : nee.

Vlamcondities : rijk ; om een maximale extinctie te verkrijgen moeten branderhoogte en vlaminstelling geoptimaliseerd worden.

5.3. IJkgrafiek

5.3.1. Pipetteer respectievelijk 1,00, 2,00, 3,00, 4,00 en 5,00 ml van de stam-aluminiumoplossing (3.3) in maatkolven van 100 ml. Pipetteer in de maatkolven vervolgens 10,00 ml kaliumchloridereagens (3.4), vul aan met verdund zoutzuur 1 % (v/v) (3.2) en meng. De aldus verkregen oplossingen bevatten respectievelijk 10, 20, 30, 40 en 50 µg aluminium per milliliter.

Bereid op dezelfde wijze een blanco-oplossing zonder stam-aluminiumoplossing.

(1) ISO 5725.

5.3.2. Bepaal de extinctie van de blanco-oplossing (5.3.1) en gebruik deze waarde voor aluminiumconcentratie nul in de ijkgrafiek. Bepaal de extinctie van de verschillende standaard-aluminiumoplossingen (5.3.1). Maak een ijkgrafiek door deze extinctiewaarden uit te zetten tegen de aluminiumconcentratie.

5.4. Kwantitatieve analyse

Bepaal de extinctie van de monsteroplossing (5.1.1). Lees uit de ijkgrafiek de met deze extinctie overeenkomende aluminiumconcentratie af.

6. *Berekening*

Bereken het aluminiumgehalte van het monster als massapercentage met behulp van de volgende formule :

$$\% \text{ (m/m) aluminium} = \frac{c}{5 \cdot m}$$

waarbij

m = monsterinweeg in g (B.5.1.1), en

c = aluminiumconcentratie van de monsteroplossing (5.1.1) in µg/ml, afgelezen uit de ijkgrafiek.

7. *Herhaalbaarheid* (1)

Bij een aluminiumgehalte van 3,5 % (m/m) mag het verschil tussen de resultaten van twee parallel aan hetzelfde monster uitgevoerde bepalingen niet meer dan 0,10 % (m/m) bedragen.

8. *Opmerkingen*

8.1. In plaats van vlam-atomaire-absorptiespectrometrie mag gebruik gemaakt worden van optische-emissiespectrometrie met inductief gekoppeld plasma.

D. Kwantitatieve analyse van chloor

1. *Doel en toepassingsgebied*

Deze methode is bruikbaar voor de kwantitatieve analyse van chloor als chloride-ion in aluminium-zirkoniumchloridehydroxide-complexen in niet-aërosolvormige antitranspiratiemiddelen.

2. *Beginsel*

Het chloridegehalte van het produkt wordt bepaald door potentiometrische titratie met een standaard-zilvernitraatoplossing.

3. *Reagentia*

Alle reagentia moeten van analysekwaliteit zijn.

3.1. Geconcentreerd salpeterzuur (d_{20} = 1,42 g/ml).

3.2. Verdund salpeterzuur, 5 % (v/v) : voeg onder voortdurend roeren in een bekerglas 25 ml geconcentreerd salpeterzuur (3.1) toe aan 250 ml water. Breng de vloeistof over in een maatkolf van 500 ml en vul aan met water.

3.3. Aceton.

3.4. Zilvernitraat, standaardoplossing 0,1 M („AnalaR" of gelijkwaardig)

4. *Apparatuur*

4.1. Gangbare laboratoriumuitrusting.

4.2. Verwarmingsplaat met magneetroerder.

4.3. Zilverelektrode.

4.4. Kalomelreferentieëlektrode.

4.5. pH/millivoltmeter, geschikt voor potentiometrische titratie.

(1) ISO 5725.

5. *Werkwijze*

5.1. Monstervoorbereiding

5.1.1. Weeg in een bekerglas van 250 ml circa 1,0 g van een homogeen monster van het produkt nauwkeurig af (= m gram). Voeg 80 ml water en 20 ml verdund salpeterzuur 5 % (v/v) (3.2) toe.

5.1.2. Plaats het bekerglas op een verwarmingsplaat met magneetroerder (4.2). Verwarm onder roeren tot koken. Dek het bekerglas af met een horlogeglas om verdamping tegen te gaan. Laat 5 minuten koken, neem het bekerglas van de plaat en koel af tot kamertemperatuur.

5.1.3. Voeg 10 ml aceton (3.3) toe, plaats de elektroden (4.3 en 4.4) in de vloeistof en zet de roerder aan. Titreer potentiometrisch met 0,1 M zilvernitraatoplossing (3.4) en stel een titratiecurve op om het eindpunt (= V ml) te bepalen.

6. *Berekening*

Bereken het chloorgehalte van het monster als massapercentage met behulp van de volgende formule :

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

waarbij

m = monsterinweeg in g (5.1.1), en

V = verbruikte hoeveelheid 0,1 M zilvernitraat in ml tot het eindpunt (5.1.3).

7. *Herhaalbaarheid* (1)

Bij een chloorgehalte van 4 % (m/m) mag het verschil tussen de resultaten van twee parallel aan hetzelfde monster uitgevoerde bepalingen niet meer dan 0,10 % (m/m) bedragen.

E. Berekening van de verhouding tussen aluminium- en zirkoniumatomen, en tussen aluminium- plus zirkoniumatomen en chlooratomen

1. *Berekening van de verhouding tussen aluminium- en zirkoniumatomen*

Bereken de verhouding Al : Zr met behulp van de volgende formule :

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

2. *Berekening van de verhouding tussen aluminium- plus zirkoniumatomen en chlooratomen*

Bereken de verhouding (Al + Zr) : Cl met behulp van de volgende formule :

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

KWALITATIEVE EN KWANTITATIEVE ANALYSE VAN HEXAMIDINE, DIBROOMHEXAMIDINE, DIBROOMPROPAMIDINE EN CHLOORHEXIDINE

1. *Doel en toepassingsgebied*

Het doel van deze methode is de kwalitatieve en kwantitatieve analyse van

— hexamidine en zouten daarvan, waaronder het isetionaat en het 4-hydroxybenzoaat,

— dibroomhexamidine en zouten daarvan, waaronder het isetionaat,

— dibroompropamidine en zouten daarvan, waaronder het isetionaat, en

— chloorhexidinediacetaat, -digluconaat en -dihydrochloride

in kosmetica.

2. *Definitie*

Het met deze methode bepaalde gehalte aan hexamidine, dibroomhexamidine, dibroompropamidine en chloorhexidine wordt uitgedrukt als massapercentage (% m/m) van het produkt.

3. *Beginsel*

De kwalitatieve en kwantitatieve bepaling wordt uitgevoerd met behulp van „reversed phase" ionenpaar-hogeprestatievloeistofchromatografie (HPLC) met UV-spectrometrische detectie. Hexamidine, dibroomhexamidine, dibroompropamidine en chloorhexidine worden geïdentificeerd aan de hand van hun retentietijd.

(1) Volgens ISO 5725.

4. *Reagentia*

Alle reagentia moeten van analysekwaliteit en waar van toepassing geschikt voor HPLC zijn.

4.1. Methanol.

4.2. Natriumheptaan-1-sulfonaat-monohydraat.

4.3. IJsazijn (d_{20} = 1,05 g/ml).

4.4. Natriumchloride.

4.5. Mobiele fase

4.5.1. Eluens I : 0,005 M oplossing van natriumheptaan-1-sulfonaat-monohydraat (4.2) in methanol (4.1), met ijsazijn (4.3) op een schijnbare pH van 3,5 gebracht.

4.5.2. Eluens II : 0,005 M oplossing van natriumheptaan-1-sulfonaat-monohydraat (4.2) in water, met ijsazijn (4.3) op een pH van 3,5 gebracht.

Opmerking : om de vorm van de pieken te verbeteren kunnen de eluentia eventueel als volgt worden bereid :

— eluens I : los 5,84 g natriumchloride (4.4) en 1,1013 g natriumheptaan-1-sulfonaat-monohydraat (4.2) op in 100 ml water. Voeg 900 ml methanol (4.1) toe en breng met ijsazijn (4.3) op een schijnbare pH van 3,5.

— eluens II : los 5,84 g natriumchloride (4.4) en 1,1013 g natriumheptaan-1-sulfonaat-monohydraat (4.2) op in 1 liter water en breng met ijsazijn (4.3) op een pH van 3,5.

4.6. Hexamidinediisetionaat [$C_{20}H_{26}N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$].

4.7. Dibroomhexamidinediisetionaat [$C_{20}H_{24}Br_2N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$].

4.8. Dibroompropamidinediisetionaat [$C_{17}H_{18}Br_2N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$].

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

4.10. Vergelijkingsoplossingen : bereid oplossingen van 0,05 % (m/v) van elk van de vier conserveermiddelen (4.6 tot en met 4.9) in eluens I (4.5.1).

4.11. 3,4,4'-Trichloorcarbanilide (triclocarban).

4.12. 4,4'-Dichloor-3-(trifluormethyl)carbanilide (halocarban).

5. *Apparatuur*

5.1. Gangbare laboratoriumuitrusting.

5.2. HPLC-apparaat, voorzien van een UV-detector met variabele golflengte.

5.3. Analytische kolom, roestvast staal, lengte 30 cm, inwendige diameter 4 mm, gevuld met µ-Bondapak-C_{18}, 10 µm, of gelijkwaardig.

5.4. Ultrasoonbad.

6. *Kwalitatieve analyse*

6.1. Monstervoorbereiding

Weeg in een maatkolf van 10 ml circa 0,5 g monster af. Vul aan met eluens I (4.5.1). Plaats de kolf gedurende 10 minuten in een ultrasoonbad (5.4). Filtreer of centrifugeer de vloeistof. Gebruik het filtraat resp. de bovenstaande vloeistof voor de HPLC-bepaling.

6.2. HPLC-bepaling

6.2.1. Gradiënt van de mobiele fase

tijd (min)	eluens I (% v/v) (4.5.1)	eluens II (% v/v) (4.5.2)
0	50	50
15	65	35
30	65	35
45	50	50

6.2.2. Stel het debiet van de mobiele fase (6.2.1) in op 1,5 ml/min en de kolomtemperatuur op 35 ° C.

6.2.3. Stel de detectiegolflengte in op 264 nm.

6.2.4. Injecteer telkens 10 µl van de vergelijkingsoplossingen (4.10) en neem het chromatogram op.

6.2.5. Injecteer 10 µl monsteroplossing (6.1) en neem het chromatogram op.

6.3. Ga na of hexamidine, dibroomhexamidine, dibroompropamidine of chloorhexidine aanwezig zijn door de retentietijd(en) van de in 6.2.5 gevonden piek(en) te vergelijken met die van de vergelijkingsoplossingen in 6.2.4.

7. *Kwantitatieve bepaling*

7.1. Bereiding van de standaardoplossingen

Gebruik een conserveermiddel (4.6 tot en met 4.9) dat niet in het monster voorkomt als interne standaard. Is dit niet mogelijk, gebruik dan triclocarban (4.11) of halocarban (4.12).

7.1.1. Stamoplossing van het in 6.3 gevonden conserveermiddel, 0,05 % (m/v) in eluens I (4.5.1).

7.1.2. Stamoplossing van het als interne standaard gekozen conserveermiddel, 0,05 % (m/v) in eluens I (4.5.1).

7.1.3. Bereid van elk gevonden conserveermiddel vier standaardoplossingen door de in onderstaande tabel aangegeven hoeveelheden stamoplossing van dit conserveermiddel (7.1.1) en de aangegeven hoeveelheid stamoplossing van de interne standaard (7.1.2) over te brengen in maatkolven van 10 ml. Vul de maatkolven aan met eluens I (4.5.1) en meng.

Standaard-oplossing	Stamoplossing van de interne standaard	Stamoplossing van het gevonden conserveermiddel	
	ml (7.1.2) toegevoegd	ml (7.1.1) toegevoegd	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

(*) Deze waarden zijn indicatief en komen overeen met de concentratie van het gevonden conserveermiddel in standaardoplossingen die bereid zijn uit een stamoplossing die exact 0,05 % van het desbetreffende conserveermiddel bevat.

7.2. Monstervoorbereiding

7.2.1. Weeg in een maatkolf van 10 ml circa 0,5 g monster nauwkeurig af (= p gram), voeg 1,0 ml internestandaardoplossing (7.1.2) en 6 ml eluens I (4.5.1) toe en meng.

7.2.2. Plaats de kolf gedurende 10 minuten in een ultrasoonbad (5.4). Laat afkoelen, vul aan met eluens I en meng. Centrifugeer de vloeistof of filtreer over een vouwfilter. Gebruik de bovenstaande vloeistof respectievelijk het filtraat voor de HPLC-bepaling.

7.3. HPLC-bepaling

7.3.1. Stel de gradiënt en het debiet van de mobiele fase, de kolomtemperatuur en de detectiegolflengte van de HPLC-apparatuur (5.2) in zoals bij de kwalitatieve bepaling (6.2.1 tot en met 6.2.3).

7.3.2. Injecteer 10 µl monsteroplossing (7.2.2) en bepaal de oppervlaktes van de pieken. Herhaal deze procedure steeds met 10 µl monsteroplossing totdat consistente resultaten worden verkregen. Bereken de verhouding van de piekoppervlaktes van de te bepalen verbinding en de interne standaard.

7.4. IJkgrafiek

7.4.1. Injecteer telkens 10 µl van de verschillende standaardoplossingen (7.1.3) en bepaal de oppervlaktes van de pieken.

7.4.2. Bepaal voor elke standaardoplossing (7.1.3) de verhouding van de piekoppervlakte van respectievelijk hexamidine, dibroomhexamidine, dibroompropamidine of chloorhexidine tot die van de interne standaard. Maak een ijkgrafiek door de aldus bepaalde oppervlakteverhoudingen uit te zetten tegen de bijbehorende concentraties van het gevonden conserveermiddel in de standaardoplossingen, in microgram per milliliter.

7.4.3. Lees uit de ijkgrafiek (7.4.2) de concentratie van het gevonden conserveermiddel af die overeenkomt met de volgens 7.3.2 berekende verhouding van de piekoppervlaktes.

8. *Berekening*

8.1. Bereken het gehalte aan hexamidine, dibroomhexamidine, dibroompropamidine of chloorhexidine in het monster als massapercentage met de volgende formule :

$$\% \ (m/m) = \frac{c}{1000 \cdot p} \cdot \frac{MM_1}{MM_2}$$

waarin

p = monsterinweeg in gram (7.2.1),

c = concentratie van het conserveermiddel in de monsteroplossing, in microgram per milliliter, afgelezen uit de ijkgrafiek,

MM_1 = molecuulmassa van de basische vorm van het aangetoonde conserveermiddel, en

MM_2 = molecuulmassa van het overeenkomstige zout (zie punt 10).

9. *Herhaalbaarheid* (1)

Bij een gehalte aan hexamidine, dibroomhexamidine, dibroompropamidine of chloorhexidine van 0,1 % (m/m) mag het verschil tussen de resultaten van twee parallel aan hetzelfde monster uitgevoerde bepalingen niet meer dan 0,005 % bedragen.

10. *Molecuulmassa's*

Hexamidine	$C_{20}H_{26}N_4O_2$	354,45
Hexamidinediisetionaat	$C_{20}H_{26}N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$	606,72
Hexamidinedi-4-hydroxybenzoaat	$C_{20}H_{26}N_4O_2 \cdot 2C_7H_6O_3$	630,71
Dibroomhexamidine	$C_{20}H_{24}Br_2N_4O_2$	512,24
Dibroomhexamidinediisetionaat	$C_{20}H_{24}Br_2N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$	764,51
Dibroompropamidine	$C_{17}H_{18}Br_2N_4O_2$	470,18
Dibroompropamidinediisetionaat	$C_{17}H_{18}Br_2N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$	722,43
Chloorhexidine	$C_{22}H_{30}Cl_2N_{10}$	505,45
Chloorhexidinediacetaat	$C_{22}H_{30}Cl_2N_{10} \cdot 2C_2H_4O_2$	625,56
Chloorhexidinedigluconaat	$C_{22}H_{30}Cl_2N_{10} \cdot 2C_6H_{12}O_7$	897,76
Chloorhexidinedihydrochloride	$C_{22}H_{30}Cl_2N_{10} \cdot 2HCl$	578,37

(1) Volgens ISO 5725.