31993L0073

VIIES KOMISJONI DIREKTIIV 93/73/EMÜ, 9. september 1993, kosmeetikatoodete koostise kontrolliks vajalike analüüsimeetodite kohta

EUROOPA ÜHENDUSTE KOMISJON,

võttes arvesse Euroopa Majandusühenduse asutamislepingut,

võttes arvesse nõukogu 27. juuli 1976. aasta direktiivi 76/768/EMÜ liikmesriikides kosmeetikatoodete kohta vastuvõetud õigusaktide ühtlustamise kohta, ([1]) viimati muudetud direktiiviga 93/35/EMÜ, ([2]) eriti selle artikli 8 lõiget 1,

ning arvestades, et:

direktiiviga 76/768/EMÜ on ette nähtud kosmeetikatoodete ametlik katsetamine, et tagada kosmeetikatoodete koostist käsitlevate ühenduse õigusnormidega ettenähtud tingimuste täitmine;

kõik vajalikud analüüsimeetodid tuleks sätestada niipea kui võimalik; sellekohased neli meedet on juba võetud komisjoni direktiiviga 80/1335/EMÜ, ([3]) muudetud direktiiviga 87/143/EMÜ, ([4]) komisjoni direktiiviga 82/434/EMÜ, ([5]) muudetud direktiiviga 90/207/EMÜ ([6]) ning komisjoni direktiividega 83/514/EMÜ ([7]) ja 85/490/EMÜ ([8]); viiendaks meetmeks peaks olema hõbenitraadi identifitseerimine ja määramine, seleendisulfiidi identifitseerimine ja määramine kõõmavastastes šampoonides, pigmentides soolade või lakkvärvidena esineva lahustuva baariumi ja lahustuva strontsiumi määramine, bensüülalkoholi identifitseerimine ja määramine, tsirkooniumi identifitseerimine ning tsirkooniumi, alumiiniumi ja kloori määramine mitteaerosoolsetes higistamisvastastes vahendites ning heksamidiini, dibroomheksamidiini, dibroompropamidiini ja kloorheksidiini identifitseerimine ja määramine;

käesolevas direktiivis sätestatud meetmed on kooskõlas direktiivi 76/768/EMÜ kohandamist tehnika arenguga käsitleva komitee arvamusega,

ON VASTU VÕTNUD KÄESOLEVA DIREKTIIVI:

Artikkel 1

Liikmesriigid võtavad kõik vajalikud meetmed tagamaks, et kosmeetikatoodete ametliku katsetamise käigus:

— hõbenitraadi identifitseerimine ja määramine,

— seleendisulfiidi identifitseerimine ja määramine kõõmavastastes šampoonides,

— pigmentides soolade või lakkvärvidena esineva lahustuva baariumi ja lahustuva strontsiumi määramine,

— bensüülalkoholi identifitseerimine ja määramine,

— tsirkooniumi identifitseerimine ning tsirkooniumi, alumiiniumi ja kloori määramine mitteaerosoolsetes higistamisvastastes vahendites,

— heksamidiini, dibroomheksamidiini, dibroompropamidiini ja kloorheksidiini identifitseerimine ja määramine

viiakse läbi kooskõlas lisas kirjeldatud meetoditega.

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

Artikkel 2

1. Liikmesriigid jõustavad käesoleva direktiivi järgimiseks vajalikud õigus- ja haldusnormid hiljemalt 30. septembriks 1994. Liikmesriigid teatavad sellest viivitamata komisjonile.

Kui liikmesriigid kõnealused õigusaktid vastu võtavad, lisavad nad nendesse või nende ametliku avaldamise korral nende juurde viite käesolevale direktiivile. Sellise viitamise viisi näevad ette liikmesriigid.

2. Liikmesriigid edastavad komisjonile käesoleva direktiiviga reguleeritavas valdkonnas nende poolt vastu võetud siseriiklike õigusnormide teksti.

Artikkel 3

Käesolev direktiiv on adresseeritud liikmesriikidele.

Brüssel, 9. september 1993

Komisjoni nimel

komisjoni liige

Christiane SCRIVENER

LISA

HÕBENITRAADI IDENTIFITSEERIMINE JA MÄÄRAMINE KOSMEETIKATOODETES

A. **Identifitseerimine**

1. *Rakendatavus ja rakendusala*

Käesolev meetod kirjeldab hõbenitraadi identifitseerimist hõbeda järgi vesilahustena esinevates kosmeetikatoodetes.

2. *Põhimõte*

Hõbe identifitseeritakse klooriioonidega reageerimisel tekkiva iseloomuliku valge sademe järgi.

3. *Reaktiivid*

Kõik reaktiivid peavad olema analüütiliselt puhtad.

3.1. Soolhappe lahus, 2 M

3.2. Ammoniaagilahus: kontsentreeritud ammooniumhüdroksiidi lahus (d_{20} = 0,88 g/ml) lahjendatakse veega võrdses koguses ja segatakse.

3.3. Lämmastikhappe lahus, 2 M

4. *Seadmed*

4.1. Tavalised laboriseadmed

4.2. Tsentrifuug

5. *Analüüsi käik*

5.1. Umbes 1 g tsentrifuugiküvetis olevale proovile lisatakse tilkhaaval 2 M soolhappe lahust (3.1), kuni tekib sade; segatakse ja tsentrifuugitakse.

5.2. Supernatant valatakse ära ja sadet pestakse üks kord viie tilga külma veega. Pesuvesi valatakse ära.

5.3. Tsentrifuugiküvetti lisatakse sama palju vett, kui seal on sadet. Kuumutatakse keemiseni ja segatakse.

5.4. Tsentrifuugitakse kuumalt; supernatant valatakse ära.

5.5. Sademele lisatakse mõned tilgad ammoniaagilahust (3.2); segatakse ja tsentrifuugitakse.

5.6. Ühele tilgale klaasplaadil olevale supernatandile lisatakse mõned tilgad 2 M lämmastikhappe lahust (3.3).

5.7. Valge sade viitab lahuse hõbedasisaldusele.

B. **Määramine**

1. *Rakendatavus ja rakendusala*

Käesolev meetod sobib hõbenitraadi määramiseks hõbeda järgi ripsmete ja kulmude värvimiseks ettenähtud kosmeetikatoodetes.

2. *Põhimõte*

Hõbe määratakse tootes aatomiabsorptsioonspektromeetriliselt.

3. *Reaktiivid*

Kõik reaktiivid peavad olema analüütiliselt puhtad.

3.1. Lämmastikhappe lahus, 0,02 M

3.2. Hõbeda standardlahused

3.2.1. Hõbeda põhistandardlahus, 1 000 µg/ml 0,5 M lämmastikhappe lahuses (“SpectrosoL” või samaväärne).

3.2.2. Hõbeda standardlahus, 100 µg/ml: 10 ml hõbeda põhistandardlahust (3.2.1) pipeteeritakse 100 ml mõõtekolbi. Täiendatakse märgini 0,02 M lämmastikhappe lahusega (3.1) ja segatakse. Lahus peab olema värskelt valmistatud ja seda hoitakse tumedas klaaspudelis.

4. *Seadmed*

4.1. Tavalised laboriseadmed

4.2. Aatomiabsorptsioonspektromeeter, mis on varustatud õõskatoodiga hõbelambiga

5. *Analüüsi käik*

5.1. Proovi ettevalmistamine

Tootest kaalutakse ligikaudu 0,1 g (m grammi) homogeenset proovi. See viiakse kvantitatiivselt 1 l mõõtekolbi, täiendatakse märgini 0,02 M lämmastikhappe lahusega (3.1) ja segatakse.

5.2. Aatomiabsorptsioonspektromeetria tingimused

Leek: õhk-atsetüleen

Lainepikkus: 338,3 nm

Taustaparandus: jah

Põlemistingimus: nõrk; maksimaalse neeldumise tagamiseks on vaja optimeerida leegi kõrgust ja põlemistingimusi.

5.3. Kalibreerimine

5.3.1. 100-ml mõõtekolbidesse pipeteeritakse 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 ja 5,0 ml hõbeda standardlahust (3.2.2). Kõiki kolbe täiendatakse märgini 0,02 M lämmastikhappe lahusega (3.1) ja segatakse. Need lahused sisaldavad vastavalt 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 ja 5,0 µg hõbedat milliliitri kohta.

5.3.2. Mõõdetakse 0,02 M lämmastikhappe lahuse (3.1) neelduvus ja saadud väärtusega tähistatakse kalibreerimiskõveral hõbeda nullsisaldus. Mõõdetakse kõigi hõbeda kalibreerimisstandardite (5.3.1) neelduvus. Joonestatakse kalibreerimiskõver neeldumisväärtuste ja hõbedasisalduse alusel.

5.4. Määramine

Mõõdetakse proovilahuse (5.1) neelduvus. Kalibreerimiskõveralt loetakse hõbedasisaldus vastavalt proovilahuse neeldumisväärtusele.

6. *Arvutamine*

Proovi hõbenitraadisisaldus massiprotsentides arvutatakse järgmise valemi alusel:

$$\text{hõbenitraadi sisaldus massiprotsentides} = \frac{1{,}5748 \times c}{10 \times m}$$

kus:

m = analüüsiks võetud proovi (5.1) mass grammides

ja

c = proovilahuse (5.1) hõbedasisaldus mikrogrammides milliliitri kohta vastavalt kalibreerimiskõverale.

7. *Korratavus* ([1])

Kui hõbenitraadisisaldus on 4 massiprotsenti, ei tohiks ühest ja samast proovist samaaegselt tehtud kahe määramise tulemuste vahe ületada 0,05 massiprotsenti.

SELEENDISULFIIDI IDENTIFITSEERIMINE JA MÄÄRAMINE KÕÕMAVASTASTES ŠAMPOONIDES

A. **Identifitseerimine**

1. *Rakendatavus ja rakendusala*

Käesolev meetod kirjeldab seleendisulfiidi identifitseerimist seleeni järgi kõõmavastastes šampoonides.

2. *Põhimõte*

Seleen identifitseeritakse iseloomuliku kollakasoranži värvuse järgi, mis tekib reageerimisel karbamiidi ja kaaliumjodiidiga.

([1]) Standard ISO 5725.

3. *Reaktiivid*

Kõik reaktiivid peavad olema analüütiliselt puhtad.

3.1. Kontsentreeritud lämmastikhape (d_{20} = 1,42 g/ml)

3.2. Karbamiid

3.3. Kaaliumjodiidi lahus, 10 (massi/mahu) protsenti: 10 g kaaliumjodiidi lahustatakse 100 ml vees

4. *Seadmed*

4.1. Tavalised laboriseadmed

4.2. Keeduklaas proovi lagundamiseks, 100 ml

4.3. Kuumutusseadmega oksüdatsiooniaparaat

4.4. Filterpaber (*Whatman* nr 42 või samaväärne) või 0,45 μm membraanfilter.

5. *Analüüsi käik*

5.1. Ligikaudu 1 g šampoonile lisatakse keeduklaasi (4.2) 2,5 ml kontsentreeritud lämmastikhapet (3.1) ja lagundatakse oksüdatsiooniaparaadis (4.3) temperatuuril 150 °C 30 minutit.

5.2. Lagundatud proov lahjendatakse veega 25 milliliitrini ja filtreeritakse läbi filterpaberi või 0,45 μm membraanfiltri (4.4).

5.3. 2,5 ml filtraadile lisatakse 5 ml vett ja 2,5 g karbamiidi (3.2) ning keedetakse. Jahutatakse ja lisatakse 1 ml kaaliumjodiidi lahust (3.3).

5.4. Kollakasoranž värvus, mis seismisel tumeneb kiiresti, viitab seleeni olemasolule.

B. **Määramine**

1. *Rakendatavus ja rakendusala*

Käesolev meetod sobib seleendisulfiidi määramiseks seleeni järgi kõõmavastastes šampoonides, mis sisaldavad kuni 4,5 massiprotsenti seleendisulfiidi.

2. *Põhimõte*

Proov lagundatakse lämmastikhappega ja saadud lahuse seleenisisaldus määratakse aatomiabsorptsioonspektromeetriliselt.

3. *Reaktiivid*

Kõik reaktiivid peavad olema analüütiliselt puhtad.

3.1. Kontsentreeritud lämmastikhape (d_{20} = 1,42 g/ml)

3.2. Lämmastikhappe lahus, 5 mahuprotsenti: keeduklaasis lisatakse 500 ml veele 50 ml kontsentreeritud lämmastikhapet (3.1), sisu pidevalt segades. Lahus viiakse 1 l mõõtekolbi ja seda täiendatakse veega märgini.

3.3. Seleeni põhistandardlahus, 1 000 μg/ml 0,5 M lämmastikhappe lahuses (“SpectrosoL” või samaväärne).

4. *Seadmed*

4.1. Tavalised laboriseadmed

4.2. Keeduklaas proovi lagundamiseks, 100 ml

4.3. Kuumutusseadmega oksüdatsiooniaparaat

4.4. Filterpaber (*Whatman* nr 42 või samaväärne) või 0,45 μm membraanfilter

4.5. Aatomiabsorptsioonspektromeeter, mis on varustatud õõskatoodiga seleenlambiga

5. *Analüüsi käik*

5.1. Proovi ettevalmistamine

5.1.1. Ligikaudu 0,2 g (m grammi) homogeenset šampooniproovi kaalutakse lagundamiseks ettenähtud keeduklaasi (4.2).

5.1.2. Lisatakse 5 ml kontsentreeritud lämmastikhapet (3.1) ja lagundatakse oksüdatsiooniaparaadis (4.3) temperatuuril 150 °C üks tund.

5.1.3. Lahusel lastakse jahtuda ja lahjendatakse veega 100 milliliitrini. Filtreeritakse läbi filterpaberi või 0,45 µm membraanfiltri (4.4) ja filtreeritud lahust hoitakse määramise jaoks.

5.2. Aatomiabsorptsioonspektromeetria tingimused

Leek: õhk-atsetüleen

Lainepikkus: 196,0 nm

Taustaparandus: jah

Põlemistingimus: nõrk; maksimaalse neeldumise tagamiseks on vaja optimeerida leegi kõrgust ja põlemistingimusi.

5.3. Kalibreerimine

5.3.1. 100 ml mõõtekolbidesse pipeteeritakse 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 ja 5,0 ml seleeni põhistandardlahust (3.3). Kõiki kolbe täiendatakse märgini 5mahuprotsendilise lämmastikhappe lahusega (3.2) ja segatakse. Need lahused sisaldavad vastavalt 10, 20, 30, 40 ja 50 µg seleeni milliliitri kohta.

5.3.2. Mõõdetakse 5mahuprotsendilise lämmastikhappe lahuse (3.2) neeldumine ja saadud väärtusega tähistatakse kalibreerimiskõveral seleeni nullsisaldus. Mõõdetakse kõigi seleeni kalibreerimisstandardite (5.3.1) neelduvus. Joonestatakse kalibreerimiskõver neeldumisväärtuste ja seleenisisalduse alusel.

5.4. Määramine

Mõõdetakse proovilahuse (5.1.3) neelduvus. Kalibreerimiskõveralt loetakse seleenisisaldus vastavalt proovilahuse neeldumisväärtusele.

6. *Arvutamine*

Proovi seleendisulfiidisisaldus massiprotsentides arvutatakse järgmise valemi alusel:

$$\text{seleendisulfiidi sisaldus massiprotsentides} = \frac{1{,}812 \times c}{100 \times m}$$

kus:

m = analüüsiks võetud proovi (5.1.1) mass grammides

ja

c = proovilahuse (5.1.3) seleenisisaldus mikrogrammides milliliitri kohta vastavalt kalibreerimiskõverale.

7. *Korratavus* ([1])

Kui seleendisulfiidisisaldus on 1 massiprotsent, ei tohiks ühest ja samast proovist samaaegselt tehtud kahe määramise tulemuste vahe ületada 0,05 massiprotsenti.

PIGMENTIDES SOOLADE VÕI LAKKVÄRVIDENA ESINEVA LAHUSTUVA BAARIUMI JA STRONTSIUMI MÄÄRAMINE

A. **Lahustuva baariumi määramine**

1. *Rakendatavus ja rakendusala*

Käesolev meetod kirjeldab pigmentides soolade või lakkvärvidena esineva lahustuva baariumi ekstraheerimist ja määramist.

2. *Põhimõte*

Pigment ekstraheeritakse kindlaksmääratud tingimustel 0,07 M soolhappe lahusega ja ekstraktis sisalduv baariumikogus määratakse aatomiabsorptsioonspektromeetriliselt.

([1]) Standard ISO 5725.

3. *Reaktiivid*

Kõik reaktiivid peavad olema analüütiliselt puhtad.

3.1. Absoluutne etanool

3.2. Soolhappe lahus, 0,07 M

3.3. Soolhappe lahus, 0,5 M

3.4. Kaaliumkloriidi lahus, 8 (massi/mahu) protsenti: 16 g kaaliumkloriidi lahustatakse 200 ml 0,07 M soolhappe lahuses (3.2).

3.5. Baariumi standardlahused

3.5.1. Baariumi põhistandardlahus, 1 000 µg/ml 0,5 M lämmastikhappe lahuses ("SpectrosoL" või samaväärne).

3.5.2. Baariumi standardlahus, 200 µg/ml: 20,0 ml baariumi põhistandardlahust (3.5.1) pipeteeritakse 100 ml mõõtekolbi. Täiendatakse märgini 0,07 M soolhappe lahusega (3.2) ja segatakse.

4. *Seadmed*

4.1. Tavalised laboriseadmed

4.2. pH-meeter täpsusega ± 0,02 ühikut

4.3. Mehaaniline loksuti

4.4. Membraanfilter, poori suurus 0,45 µm

4.5. Aatomiabsorptsioonspektromeeter, mis on varustatud õõskatoodiga baariumlambiga

5. *Analüüsi käik*

5.1. Proovi ettevalmistamine

5.1.1. Ligikaudu 0,5 g (m grammi) pigmenti kaalutakse koonilisse kolbi. Et tagada piisav maht tõhusaks segamiseks, ei kasutata 150 ml kolbidest väiksemaid kolbe.

5.1.2. Pipetiga lisatakse 1,0 ml etanooli (3.1) ja pööratakse kolbi nii, et kogu pigment märguks. Büretist lisatakse 0,07 M soolhappe lahust (3.2) täpselt sellises koguses, et saadakse 50 milliliitrit hapet ühe grammi pigmendi kohta. Ekstraheerija, sh etanooli, kogumaht on V ml. Kolvi sisu segatakse viis sekundit, et see seguneks täielikult.

5.1.3. pH-meetriga (4.2) mõõdetakse saadud suspensiooni pH ja kui see on suurem kui 1,5, lisatakse tilkhaaval 0,5 M soolhappe lahust (3.3), kuni pH on 1,4–1,5.

5.1.4. Kolb suletakse ja seda loksutatakse kohe 60 minutit mehaanilisel loksutil (4.3). Loksuti peab töötama piisavalt suurel kiirusel, et tekiks vaht. Filtreeritakse läbi 0,45 µm membraanfiltri ja filtraat kogutakse kokku. Ekstrakti ei tohi enne filtreerimist tsentrifuugida. 5,0 ml filtraati pipeteeritakse 50 ml mõõtekolbi; täiendatakse märgini 0,07 M soolhappe lahusega (3.2) ja segatakse. Seda lahust kasutatakse ka strontsiumi määramiseks (B osa).

5.1.5. 100 ml mõõtekolbi pipeteeritakse 5,0 ml kaaliumkloriidi lahust (3.4) ja selline kogus (W_{Ba} ml) lahjendatud filtraati (5.1.4), et eeldavaks baariumisisalduseks saadakse 3–10 µg ühe milliliitri kohta. (Algpunktiks peaks piisama 10 ml suurusest kogusest.) Täiendatakse märgini 0,07 M soolhappe lahusega (3.2) ja segatakse.

5.1.6. Lahuse (5.1.5) baariumisisaldus määratakse aatomiabsorptsioonspektromeetriliselt samal päeval.

5.2. Aatomiabsorptsioonspektromeetria tingimused

Leek: dilämmastikoksiid/atsetüleen

Lainepikkus: 553,5 nm

Taustaparandus: ei

Põlemistingimus: nõrk; maksimaalse neelduvuse tagamiseks on vaja optimeerida leegi kõrgust ja põlemistingimusi.

5.3. Kalibreerimine

5.3.1. 100 ml mõõtekolbidesse pipeteeritakse 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 ja 5,0 ml baariumi standardlahust (3.5.2). Igasse kolbi pipeteeritakse 5,0 ml kaaliumkloriidi lahust (3.4); täiendatakse märgini 0,07 M soolhappe lahusega (3.2) ja segatakse. Need lahused sisaldavad vastavalt 2,0, 4,0, 6,0, 8,0 ja 10,0 µg baariumi milliliitri kohta.

Analoogselt valmistatakse pimelahus, kuhu baariumi standardlahust ei lisata.

5.3.2. Mõõdetakse pimelahuse (5.3.1) neelduvus ja saadud väärtusega tähistatakse kalibreerimiskõveral baariumi nullsisaldus. Mõõdetakse kõigi baariumi kalibreerimisstandardite (5.3.1) neelduvus. Joonestatakse kalibreerimiskõver neeldumisväärtuste ja baariumisisalduse alusel.

5.4. Määramine

Mõõdetakse proovilahuse (5.1.5) neelduvus. Kalibreerimiskõveralt loetakse baariumisisaldus vastavalt proovilahuse neeldumisväärtusele.

6. *Arvutamine*

Pigmendi lahustuva baariumi sisaldus massiprotsentides saadakse järgmise valemi alusel:

$$\text{lahustuva baariumi sisaldus massprotsentides} = \frac{c \times V}{10 W_{Ba} \times m}$$

kus:

m = analüüsiks võetud proovi (5.1.1) mass grammides;

c = proovilahuse (5.1.5) baariumisisaldus mikrogrammides milliliitri kohta vastavalt kalibreerimiskõverale;

V = ekstrakti kogumaht milliliitrites (5.1.2)

ja

W_{Ba} = punktis 5.1.5 saadud ekstrakti maht milliliitrites.

7. *Korratavus*

Käesoleva meetodi puhul peetakse 2massiprotsendilise baariumisisalduse korral parimaks korratavusväärtuseks (standard ISO 5725) 0,3 %.

8. *Märkused*

8.1. Teatavatel tingimustel võib baariumi neelduvust suurendada kaltsiumi juuresolek. Seda saab kõrvaldada, lisades magneesiumioone kontsentratsioonis 5 g liitri kohta. [1]

8.2. Leegiga aatomiabsorptsioonspektromeetria asemel võib kasutada induktiivsidestunud plasma aatomiemissioonspektromeetriat.

B. **Lahustuva strontsiumi määramine**

1. *Rakendatavus ja rakendusala*

Käesolev meetod kirjeldab pigmentides soolade või lakkvärvidena esineva lahustuva strontsiumi ekstraheerimist ja määramist.

2. *Põhimõte*

Pigment ekstraheeritakse kindlaksmääratud tingimustel 0,07 M soolhappe lahusega ja ekstraktis sisalduv strontsiumikogus määratakse aatomiabsorptsioonspektromeetriliselt.

3. *Reaktiivid*

Kõik reaktiivid peavad olema analüütiliselt puhtad.

3.1. Absoluutne etanool

3.2. Soolhappe lahus, 0,07 M

3.3. Kaaliumkloriidi lahus, 8 (massi/mahu) protsenti: 16 g kaaliumkloriidi lahustatakse 200 milliliitrises 0,07 M soolhappe lahuses (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. Strontsiumi standardlahused

3.4.1. Strontsiumi põhistandardlahus, 1 000 µg/ml 0,5 M lämmastikhappe lahuses (“SpectrosoL” või samaväärne).

3.4.2. Strontsiumi standardlahus, 100 µg/ml: 10,0 ml strontsiumi põhistandardlahust (3.4.1) pipeteeritakse 100 ml mõõtekolbi. Täiendatakse märgini 0,07 M soolhappe lahusega (3.2) ja segatakse.

4. *Seadmed*

4.1. Tavalised laboriseadmed

4.2. Membraanfilter, poori suurus 0,45 µm

4.3. Aatomiabsorptsioonspektromeeter, mis on varustatud õõskatoodiga strontsiumlambiga

5. *Analüüsi käik*

5.1. Proovi ettevalmistamine

Lahustuva strontsiumi sisalduse määramiseks kasutatakse A osa punkti 5.1.4 kohaselt valmistatud lahust.

5.1.1. 100 ml mõõtekolbi pipeteeritakse 5,0 ml kaaliumkloriidi lahust (3.3) ja selline kogus (W_{Sr} ml) lahjendatud filtraati (A 5.1.4), et eeldatavaks strontsiumisisalduseks saadakse 2–5 µg milliliitri kohta. (Algpunktiks peaks piisama 25 ml suurusest kogusest.) Täiendatakse märgini 0,07 M soolhappe lahusega (3.2) ja segatakse.

5.1.2. Lahuse (5.1.1) strontsiumisisaldus määratakse aatomiabsorptsioonspektromeetriliselt samal päeval.

5.2. Aatomiabsorptsioonspektromeetria tingimused

Leek: dilämmastikoksiid/atsetüleen

Lainepikkus: 460,7 nm

Taustaparandus: ei

Põlemistingimus: nõrk; maksimaalse neelduvuse tagamiseks on vaja optimeerida leegi kõrgust ja põlemistingimusi.

5.3. Kalibreerimine

5.3.1. 100 ml mõõtekolbidesse pipeteeritakse 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 ja 5,0 ml strontsiumi standardlahust (3.4.2). Igasse kolbi pipeteeritakse 5,0 ml kaaliumkloriidi lahust (3.3); täiendatakse märgini 0,07 M soolhappe lahusega (3.2) ja segatakse. Need lahused sisaldavad vastavalt 1,0, 2,0, 4,0 ja 5,0 µg strontsiumi milliliitri kohta.

Analoogselt valmistatakse pimelahus, kuhu strontsiumi standardlahust ei lisata.

5.3.2. Mõõdetakse pimelahuse (5.3.1) neelduvus ja saadud väärtusega tähistatakse kalibreerimiskõveral strontsiumi nullsisaldus. Mõõdetakse kõigi strontsiumi kalibreerimisstandardite (5.3.1) neelduvus. Joonestatakse kalibreerimiskõver neeldumisväärtuste ja strontsiumisisalduse alusel.

5.4. Määramine

Mõõdetakse proovilahuse (5.1.1) neelduvus. Kalibreerimiskõveralt loetakse strontsiumisisaldus vastavalt proovilahuse neeldumisväärtusele.

6. *Arvutamine*

Pigmendi lahustuva strontsiumi sisaldus massiprotsentides saadakse järgmise valemi abil:

$$\text{lahustuva strontsiumi sisaldus massiprotsentides} = \frac{c \times V}{10 W_{Sr} \times m}$$

kus:

m = analüüsiks võetud proovi (A 5.1.1) mass grammides;

c = proovilahuse (5.1.1) strontsiumisisaldus mikrogrammides milliliitri kohta vastavalt kalibreerimiskõverale;

V = ekstrakti maht milliliitrites (A 5.1.2)

ja

W_{Sr} = punktis 5.1.1 saadud ekstrakti maht milliliitrites.

7. *Korratavus*

Käesoleva meetodi puhul peetakse 0,6massiprotsendilise strontsiumisisalduse korral parimaks korratavusväärtuseks (standard ISO 5725) 0,09 %.

8. *Märkus*

Leegiga aatomabsorptsioonspektromeetria asemel võib kasutada induktiivsidestunud plasma aatomiemissioonspektromeetriat.

BENSÜÜLALKOHOLI IDENTIFITSEERIMINE JA MÄÄRAMINE KOSMEETIKATOODETES

A. **Identifitseerimine**

1. *Rakendatavus ja rakendusala*

Käesolev meetod kirjeldab bensüülalkoholi identifitseerimist kosmeetikatoodetes.

2. *Põhimõte*

Bensüülalkohol identifitseeritakse õhekihikromatograafia (ÕKK) abil silikageelplaatidel.

3. *Reaktiivid*

Kõik reaktiivid peavad olema analüütiliselt puhtad.

3.1. Bensüülalkohol

3.2. Kloroform

3.3. Absoluutne etanool

3.4. n-pentaan

3.5. Eluent: dietüüleeter

3.6. Bensüülalkoholi standardlahus: 0,1 g bensüülalkoholi (3.1) kaalutakse 100 ml mõõtekolbi, täiendatakse etanooliga (3.3) märgini ja segatakse.

3.7. ÕKK-plaadid, klaasist, mõõtmed 100 × 200 mm või 200 × 200 mm, kaetud 0,25 mm paksuse silikageeli 60 F_{254} kihiga.

3.8. Ilmuti: 12-molübdofosforhape, 10(massi/mahu)protsendiline lahus etanoolis (3.3).

4. *Seadmed*

4.1. Tavalised ÕKK-seadmed

4.2. Kromatograafiakamber, kaksiksüvendiga, üldmõõtmed ligikaudu 80 × 230 × 240 mm

4.3. Kromatograafiapaber: *Whatman* või samaväärne

4.4. Ultraviolettlamp, lainepikkus 254 nm

5. *Analüüsi käik*

5.1. Proovi ettevalmistamine

1,0 g analüüsitavat toodet kaalutakse 10 ml mõõtekolbi. Lisatakse 3 ml kloroformi (3.2) ja loksutatakse tugevasti, kuni toode on dispergeeritud. Täiendatakse etanooliga (3.3) märgini ja loksutatakse tugevasti, et saada selge või peaaegu selge lahus.

5.2. Õhekihikromatograafia

5.2.1. Kromatograafiakamber (4.2) küllastatakse n-pentaaniga (3.4) järgmiselt: kambri tagasein kaetakse kromatograafiapaberiga (4.3) ja veendutakse, et paberi alaserv on süvendis. 25 ml n-pentaani (3.4) valatakse mööda kromatograafiapaberi pinda tagumisse süvendisse. Kamber suletakse kohe kaanega ja lastakse 15 minutit seista.

5.2.2. 10 µl proovilahust (5.1) ja 10 µl bensüülalkoholi standardlahust (3.6) kantakse ÕKK-plaadi (3.7) stardijoone sobivatesse punktidesse. Lastakse kuivada.

5.2.3. Kambri eesmisesse süvendisse pipeteeritakse 10 ml dietüüleetrit (3.5) ja seejärel asetatakse plaat (5.2.2) kohe samasse süvendisse. Kamber suletakse kiiresti kaanega ja plaati elueeritakse seni, kuni piir on tõusnud 150 millimeetrini. Plaat võetakse kromatograafiakambrist välja ja lastakse sel kuivada toatemperatuuril.

5.2.4. Plaati (5.2.3) vaadeldakse UV-valguses ja tähistatakse violetsete laikude asukoht. Plaadile pihustatakse ilmutit (3.8) ja seejärel kuumutatakse seda temperatuuril 120 °C umbes 15 minutit. Bensüülalkohol ilmub tumesinise laiguna.

5.2.5. Arvutatakse bensüülalkoholi standardlahuse R_f väärtus. Tumesinine laik ja proovilahusest saadud samasugune R_f väärtus viitavad bensüülalkoholi olemasolule.

Avastamiskünnis: 0,1 µg bensüülalkoholi.

B. **Määramine**

1. *Rakendatavus ja rakendusala*

Käesolev meetod kirjeldab bensüülalkoholi määramist kosmeetikatoodetes.

2. *Määratlus*

Käesoleva meetodiga määratud bensüülalkoholisisaldust väljendatakse massiprotsendina.

3. *Põhimõte*

Proov ekstraheeritakse metanooliga ja bensüülalkoholi sisaldus ekstraktis määratakse kõrgefektiivse vedelikkromatograafia (HPLC) abil.

4. *Reaktiivid*

Kõik reaktiivid peavad olema analüütiliselt puhtad ja vajaduse korral sobivad kõrgefektiivse vedelikkromatograafia jaoks.

4.1. Metanool

4.2. 4-etoksüfenool

4.3. Bensüülalkohol

4.4. Liikuv faas: metanool (4.1)/vesi (mahuvahekorras 45: 55)

4.5. Bensüülalkoholi põhilahus: ligikaudu 0,1 g bensüülalkoholi (4.3) kaalutakse hoolikalt 100 ml mõõtekolbi. Täiendatakse metanooliga (4.1) märgini ja segatakse.

4.6. Sisestandardi põhilahus: ligikaudu 0,1 g 4-etoksüfenooli (4.2) kaalutakse 100-ml mõõtekolbi. Täiendatakse metanooliga (4.1) märgini ja segatakse.

4.7. Standardlahused: 25 ml mõõtekolbidesse pipeteeritakse bensüülalkoholi põhilahust (4.5) ja sisestandardi põhilahust (4.6) allpool toodud tabelis esitatud kogustes. Täiendatakse metanooliga (4.1) märgini ja segatakse.

Standardlahus	Bensüülalkoholi kontsentratsioon		4-etoksüfenooli kontsentratsioon	
	lisatud ml (4.5)	µg/ml (*)	lisatud ml (4.6)	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

(*) Need väärtused on ligikaudsed ja vastavad selliste standardlahuste kontsentratsioonidele, mille valmistamisel on kasutatud bensüülalkoholi lahust (4.5) ja 4-etoksüfenooli lahust (4.6), mis sisaldavad vastavalt täpselt 0,1 (massi/mahu) protsenti bensüülalkoholi ja täpselt 0,1 (massi/mahu) protsenti 4-etoksüfenooli.

5. *Seadmed*

5.1. Tavalised laboriseadmed

5.2. Kõrgefektiivne vedelikkromatograaf muudetava lainepikkusega UV-detektoriga ja 10 µl sissesüstimissilmusega.

5.3. Analüütiline kolonn: 250 mm × 4,6 mm suurune roostevabast terasest kolonn, täidiseks 5 µm *Spherisorb ODS* või samaväärne.

5.4. Veevann

5.5. Ultrahelivann

5.6. Tsentrifuug

5.7. Tsentrifuugiküvetid, 15 ml

6. *Analüüsi käik*

6.1. Proovi ettevalmistamine

6.1.1. Ligikaudu 0,1 g (m grammi) proovi kaalutakse tsentrifuugiküvetti (5.7) ja lisatakse 5 ml metanooli (4.1).

6.1.2. Kuumutatakse 10 minutit veevannis (5.4) temperatuuril 50 °C, seejärel asetatakse küvett ultrahelivanni (5.5), kuni proov on täielikult dispergeeritud.

6.1.3. Jahutatakse ja seejärel tsentrifuugitakse kiirusel 3 500 pööret minutis viis minutit.

6.1.4. Supernatant kantakse 25 ml mõõtekolbi.

6.1.5. Proovi ekstraheeritakse uuesti 5 ml metanooliga (4.1). Ekstraktid ühendatakse 25 ml mõõtekolvis.

6.1.6. 25 ml mõõtekolbi (6.1.5) pipeteeritakse 2,0 ml sisestandardi põhilahust (4.6). Täiendatakse metanooliga (4.1) märgini ja segatakse. Seda lahust kasutatakse punktis 6.4 kirjeldatud analüüsietapis.

6.2. Kromatograafia

6.2.1. Kõrgefektiivne vedelikkromatograaf (5.2) seatakse tavapäraselt tööks valmis. Liikuva faasi (4.4) voolukiiruseks reguleeritakse 2,0 ml minutis.

6.2.2. UV-detektor (5.2) reguleeritakse lainepikkusele 210 nm.

6.3. Kalibreerimine

6.3.1. Süstitakse 10 µl kõiki bensüülalkoholi standardlahuseid (4.7) ja mõõdetakse bensüülalkoholi ja 4-etoksüfenooli piikide pindalad.

6.3.2. Kõigi bensüülalkoholi standardlahuste (4.7) puhul leitakse bensüülalkoholi ja 4-etoksüfenooli piikide pindalade suhe. Joonestatakse kalibreerimiskõver, kandes ordinaatteljele kõnealused piikide pindalade suhted ja abstsissteljele nendele vastavad bensüülalkoholisisaldused mikrogrammides milliliitri kohta.

6.4. Määramine

6.4.1. Süstitakse 10 µl proovilahust (6.1.6) ja mõõdetakse bensüülalkoholi ja 4-etoksüfenooli piikide pindalad. Arvutatakse bensüülalkoholi ja 4-etoksüfenooli piikide pindalade suhe. Määramist korratakse veel 10 µl proovilahusega, kuni saadakse ühtsed tulemused.

6.4.2. Kalibreerimiskõveralt (6.3.2) loetakse bensüülalkoholi ja 4-etoksüfenooli piikide pindalade suhtele vastav bensüülalkoholisisaldus.

7. *Arvutamine*

Proovi bensüülalkoholisisaldus massiprotsentides arvutatakse järgmise valemi alusel:

$$\text{bensüülalkoholisisaldus massiprotsentides} = \frac{c}{400 \times m}$$

kus:

m = analüüsiks võetud proovi (6.1.1) mass grammides

ja

c = proovilahuse (6.1.6) bensüülalkoholisisaldus mikrogrammides milliliitri kohta vastavalt kalibreerimiskõverale.

8. *Korratavus* ([1])

Kui bensüülalkoholisisaldus on 1 massiprotsent, ei tohiks ühest ja samast proovist samaaegselt tehtud kahe määramise tulemuste vahe ületada 0,10 %.

([1]) Standard ISO 5725.

TSIRKOONIUMI IDENTIFITSEERIMINE NING TSIRKOONIUMI, ALUMIINIUMI JA KLOORI MÄÄRAMINE MITTEAEROSOOLSETES HIGISTAMISVASTASTES VAHENDITES

Käesolev meetod koosneb viiest etapist:

A. Tsirkooniumi identifitseerimine

B. Tsirkooniumi määramine

C. Alumiiniumi määramine

D. Kloori määramine

E. Alumiiniumi- ja tsirkooniumiaatomite vahelise suhte arvutamine ning alumiiniumi- ja tsirkooniumiaatomite ning klooriaatomite vahelise suhte arvutamine

A. **Tsirkooniumi identifitseerimine**

1. *Rakendatavus ja rakendusala*

Käesolev meetod kirjeldab tsirkooniumi identifitseerimist mitteaerosoolsetes higistamisvastastes kosmeetikatoodetes. Alumiiniumtsirkooniumkloriidhüdroksiidikompleksi [$Al_xZr(OH)_yCl_z.nH_2O$] identifitseerimiseks sobivaid meetodeid ei ole püütud kirjeldada.

2. *Põhimõte*

Tsirkoonium identifitseeritakse iseloomuliku punakasvioletse sademe järgi, mis tekib reageerimisel S-alisariinpunasega tugevalt happelises keskkonnas.

3. *Reaktiivid*

Kõik reaktiivid peavad olema analüütiliselt puhtad.

3.1. Kontsentreeritud soolhape (d_{20} = 1,18 g/ml)

3.2. S-alisariinpunase (CI 58005) lahus: 2(massi/mahu)protsendilise naatriumalisariinsulfonaadi vesilahus.

4. *Seadmed*

4.1. Tavalised laboriseadmed

5. *Analüüsi käik*

5.1. Umbes 1 g proovile lisatakse katseklaasi 2 ml vett. Katseklaas suletakse ja loksutatakse.

5.2. Lisatakse kolm tilka S-alisariinpunase lahust (3.2) ja seejärel 2 ml kontsentreeritud soolhapet (3.1). Katseklaas suletakse ja loksutatakse.

5.3. Jäetakse ligikaudu kaheks minutiks seisma.

5.4. Punakasvioletne supernatant ja sade osutavad tsirkooniumisisaldusele.

B. **Tsirkooniumi määramine**

1. *Rakendatavus ja rakendusala*

Käesolev meetod sobib tsirkooniumi määramiseks alumiiniumtsirkooniumkloriidhüdroksiidikompleksides, kui mitteaerosoolsete higistamisvastaste vahendite tsirkooniumisisaldus on kuni 7,5 massiprotsenti.

2. *Põhimõte*

Tsirkoonium ekstraheeritakse tootest happelises keskkonnas ja määratakse aatomiabsorptsioonspektromeetriliselt.

3. *Reaktiivid*

Kõik reaktiivid peavad olema analüütiliselt puhtad.

3.1. Kontsentreeritud soolhape (d_{20} = 1,18 g/ml).

3.2. Soolhappe lahus, 10 mahuprotsenti: keeduklaasis lisatakse 500 ml veele 100 ml kontsentreeritud soolhapet (3.1), sisu pidevalt segades. Lahus viiakse 1 l mõõtekolbi ja seda täiendatakse veega märgini.

3.3. Tsirkooniumi põhistandardlahus, 1 000 µg/ml 0,5 M soolhappe lahuses (“SpectrosoL” või samaväärne).

3.4. Alumiiniumkloriidi (hüdraaditud) [$AlCl_3.6H_2O$]: reaktiiv: 22,6 g alumiiniumkloriidheksahüdraati lahustatakse 250 ml 10mahuprotsendilise soolhappe lahuses (3.2).

3.5. Ammooniumkloriidi reaktiiv: 5,0 g ammooniumkloriidi lahustatakse 250 ml 10mahuprotsendilise soolhappe lahuses (3.2).

4. *Seadmed*

4.1. Tavalised laboriseadmed

4.2. Magnetsegajaga kuumuti

4.3. Filterpaber (*Whatman* nr 41 või samaväärne)

4.4. Aatomiabsorptsioonspektromeeter, mis on varustatud õõskatoodiga tsirkooniumlambiga

5. *Analüüsi käik*

5.1. Proovi ettevalmistamine

5.1.1. Tootest kaalutakse ligikaudu 1,0 g (m grammi) homogeenset proovi 150 ml keeduklaasi. Lisatakse 40 ml vett ja 10 ml kontsentreeritud soolhapet (3.1).

5.1.2. Keeduklaas asetatakse magnetsegajaga kuumutile (4.2). Alustatakse segamist ja kuumutatakse keemiseni. Kiire kuivamise vältimiseks kaetakse keeduklaas uurikklaasiga. Keedetakse viis minutit, võetakse keeduklaas kuumutilt ja jahutatakse toatemperatuurini.

5.1.3. Filterpaberiga (4.3) filtreeritakse keeduklaasi sisu 100 ml mõõtekolbi. Keeduklaasi loputatakse kaks korda 10 ml veega ja pärast filtreerimist lisatakse loputusveed kolbi. Täiendatakse veega märgini ja segatakse. Seda lahust kasutatakse ka alumiiniumi määramiseks (C osa).

5.1.4. 50 ml mõõtekolbi pipeteeritakse 20,00 ml proovilahust (5.1.3), 5,00 ml alumiiniumkloriidi reaktiivi (3.4) ja 5,00 ml ammooniumkloriidi reaktiivi (3.5). Täiendatakse märgini 10mahuprotsendilise soolhappe lahusega (3.2) ja segatakse.

5.2. Aatomiabsorptsioonspektromeetria tingimused

Leek: dilämmastikoksiid/atsetüleen

Lainepikkus: 360,1 nm

Taustaparandus: ei

Põlemistingimus: hea; maksimaalse neelduvuse tagamiseks on vaja optimeerida leegi kõrgust ja põlemistingimusi.

5.3. Kalibreerimine

5.3.1. 50 ml mõõtekolbidesse pipeteeritakse 5,00, 10,00, 15,00, 20,00 ja 25,00 ml tsirkooniumi põhistandardlahust (3.3). Igasse mõõtekolbi pipeteeritakse 5,00 ml alumiiniumkloriidi reaktiivi (3.4) ja 5,00 ml ammooniumkloriidi reaktiivi (3.5). Täiendatakse märgini 10mahuprotsendilise soolhappe lahusega (3.2) ja segatakse. Need lahused sisaldavad vastavalt 100, 200, 300, 400 ja 500 µg tsirkooniumi milliliitri kohta.

Analoogselt valmistatakse pimelahus, kuhu tsirkooniumi standardlahust ei lisata.

5.3.2. Mõõdetakse pimelahuse (5.3.1) neelduvus ja saadud väärtusega tähistatakse kalibreerimiskõveral tsirkooniumi nullsisaldus. Mõõdetakse kõigi tsirkooniumi kalibreerimisstandardite (5.3.1) neelduvus. Joonestatakse kalibreerimiskõver neeldumisväärtuste ja tsirkooniumisisalduse alusel.

5.4. Määramine

Mõõdetakse proovilahuse (5.1.4) neelduvus. Kalibreerimiskõveralt loetakse tsirkooniumisisaldus vastavalt proovilahuse neeldumisväärtusele.

6. *Arvutamine*

Proovi tsirkooniumisisaldus massiprotsentides arvutatakse järgmise valemi alusel:

$$\text{tsirkooniumisisaldus massiprotsentides} = \frac{c}{40 \times m}$$

kus:

m = analüüsiks võetud proovi (5.1.1) mass grammides

ja

c = proovilahuse (5.1.4) tsirkooniumisisaldus mikrogrammides milliliitri kohta vastavalt kalibreerimiskõverale.

7. *Korratavus* ([1])

Kui tsirkooniumisisaldus on 3,00 massiprotsenti, ei tohiks ühest ja samast proovist samaaegselt tehtud kahe määramise tulemuste vahe ületada 0,10 massiprotsenti.

8. *Märkus*

Leegiga aatomiabsorptsioonspektromeetria asemel võib kasutada induktiivsidestunud plasma aatomiemissioonspektromeetriat.

C. **Alumiiniumi määramine**

1. *Rakendatavus ja rakendusala*

Käesolev meetod sobib alumiiniumi määramiseks alumiiniumtsirkooniumkloriidhüdroksiidikompleksides, kui mitteaerosoolsete higistamisvastaste vahendite alumiiniumisisaldus on kuni 12 massiprotsenti.

2. *Põhimõte*

Alumiinium ekstraheeritakse tootest happelises keskkonnas ja määratakse aatomiabsorptsioonspektromeetriliselt.

3. *Reaktiivid*

Kõik reaktiivid peavad olema analüütiliselt puhtad.

3.1. Kontsentreeritud soolhape (d_{20} = 1,18 g/ml).

3.2. Soolhappe lahus, 1 mahuprotsent: keeduklaasis lisatakse 500 ml veele 10 ml kontsentreeritud soolhapet (3.1), sisu pidevalt segades. Lahus viiakse 1 l mõõtekolbi ja seda täiendatakse veega märgini.

3.3. Alumiiniumi põhistandardlahus, 1 000 µg/ml 0,5 M lämmastikhappe lahuses (“SpectrosoL” või samaväärne).

3.4. Kaaliumkloriidi reaktiiv: 10,0 g kaaliumkloriidi lahustatakse 250 ml 1mahuprotsendilise soolhappe lahuses (3.2).

4. *Seadmed*

4.1. Tavalised laboriseadmed.

4.2. Aatomabsorptsioonspektromeeter, mis on varustatud õõskatoodiga alumiiniumlambiga.

5. *Analüüsi käik*

5.1. Proovi ettevalmistamine

Alumiiniumisisalduse määramiseks kasutatakse B osa punkti 5.1.3 kohaselt valmistatud lahust.

5.1.1. 100 ml mõõtekolbi pipeteeritakse 5,00 ml proovilahust (B.5.1.3) ja 10,00 ml kaaliumkloriidi reaktiivi (3.4). Täiendatakse märgini 1mahuprotsendilise soolhappe lahusega (3.2) ja segatakse.

5.2. Aatomiabsorptsioonspektromeetria tingimused

Leek: dilämmastikoksiid/atsetüleen

Lainepikkus: 309,3 nm

Taustaparandus: ei

Põlemistingimus: hea; maksimaalse neelduvuse tagamiseks on vaja optimeerida leegi kõrgust ja põlemistingimusi.

5.3. Kalibreerimine

5.3.1. 100 ml mõõtekolbidesse pipeteeritakse 1,00, 2,00, 3,00, 4,00 ja 5,00 ml alumiiniumi põhistandardlahust (3.3). Igasse mõõtekolbi pipeteeritakse 10,00 ml kaaliumkloriidi reaktiivi (3.4), täiendatakse neid märgini 1mahuprotsendilise soolhappe lahusega (3.2) ja segatakse. Need lahused sisaldavad vastavalt 10, 20, 30, 40 ja 50 µg alumiiniumi milliliitri kohta.

Analoogselt valmistatakse pimelahus, kuhu alumiiniumi standardlahust ei lisata.

([1]) Standard ISO 5725.

5.3.2. Mõõdetakse pimelahuse (5.3.1) neelduvus ja saadud väärtusega tähistatakse kalibreerimiskõveral alumiiniumi nullsisaldus. Mõõdetakse kõigi alumiiniumi kalibreerimisstandardite neelduvus. Joonestatakse kalibreerimiskõver neeldumisväärtuste ja alumiiniumisisalduse alusel.

5.4. Määramine

Mõõdetakse proovilahuse (5.1.1) neelduvus. Kalibreerimiskõveralt loetakse alumiiniumisisaldus vastavalt proovilahuse neeldumisväärtusele.

6. *Arvutamine*

Proovi alumiiniumisisaldus massiprotsentides arvutatakse järgmise valemi alusel:

$$\text{alumiiniumisisaldus massiprotsentides} = \frac{c}{5 \times m}$$

kus:

m = analüüsiks võetud proovi (B.5.1.1) mass grammides

ja

c = proovilahuse (5.1.1) alumiiniumisisaldus mikrogrammides milliliitri kohta vastavalt kalibreerimiskõverale.

7. *Korratavus* ([1])

Kui alumiiniumisisaldus on 3,5 massiprotsenti, ei tohiks ühest ja samast proovist samaaegselt tehtud kahe määramise tulemuste vahe ületada 0,10 massiprotsenti.

8. *Märkus*

Leegiga aatomiabsorptsioonspektromeetria asemel võib kasutada induktiivsidestunud plasma aatomiemissioonspektromeetriat.

D. **Kloori määramine**

1. *Rakendatavus ja rakendusala*

Käesolev meetod sobib alumiiniumtsirkooniumkloriidhüdroksiidikompleksis kloriidioonina esineva kloori määramiseks.

2. *Põhimõte*

Tootes sisalduv kloriidioon määratakse potentsiomeetriliselt tiitrides hõbenitraadi standardlahusega.

3. *Reaktiivid*

Kõik reaktiivid peavad olema analüütiliselt puhtad.

3.1. Kontsentreeritud lämmastikhape (d_{20} = 1,42 g/ml)

3.2. Lämmastikhappe lahus, 5 mahuprotsenti: keeduklaasis lisatakse 250 ml veele 25 ml kontsentreeritud lämmastikhapet (3.1), sisu pidevalt segades. Lahus viiakse 500 ml mõõtekolbi ja seda täiendatakse veega märgini.

3.3. Atsetoon

3.4. Hõbenitraat, 0,1 M tiitrimislahus (“AnalaR” või samaväärne)

4. *Seadmed*

4.1. Tavalised laboriseadmed

4.2. Magnetsegajaga kuumuti

4.3. Hõbeelektrood

4.4. Kalomelvõrdluselektrood

4.5. pH-millivoltmeeter potentsiomeetriliseks tiitrimiseks

([1]) Standard ISO 5725.

5. *Analüüsi käik*

5.1. Proovi ettevalmistamine

5.1.1. Tootest kaalutakse 250 ml keeduklaasi ligikaudu 1,0 g (m grammi) homogeenset proovi. Lisatakse 80 ml vett ja 20 ml 5mahuprotsendilise lämmastikhappe lahust (3.2).

5.1.2. Keeduklaas asetatakse magnetsegajaga kuumutile (4.2). Alustatakse segamist ja kuumutatakse keemiseni. Kiire kuivamise vältimiseks kaetakse keeduklaas uurikklaasiga. Keedetakse viis minutit, võetakse keeduklaas kuumutilt ja jahutatakse toatemperatuurini.

5.1.3. Lisatakse 10 ml atsetooni (3.3), pannakse lahusesse elektroodid (4.3 ja 4.4) ja alustatakse segamist. Tiitritakse potentsiomeetriliselt 0,1 M hõbenitraadi lahusega (3.4) ja joonestatakse tiitrimiskõver tiitrimise lõpp-punkti (V ml) leidmiseks.

6. *Arvutamine*

Proovi kloorisisaldus massiprotsentides arvutatakse järgmise valemi alusel:

$$\text{kloorisisaldus massiprotsentides} = \frac{0{,}3545 \times V}{m}$$

kus:

m = analüüsiks võetud proovi (5.1.1) mass grammides

ja

v = lõpp-punktini tiitrimiseks kulunud 0,1 M hõbenitraadi maht milliliitrites (5.1.3).

7. *Korratavus* ([1])

Kui kloorisisaldus on 4 massiprotsenti, ei tohiks ühest ja samast proovist samaaegselt tehtud kahe määramise tulemuste vahe ületada 0,10 massiprotsenti.

E. **Alumiiniumi- ja tsirkooniumiaatomite vahelise suhte arvutamine ning alumiiniumi- ja tsirkooniumiaatomite ning klooriaatomite vahelise suhte arvutamine**

1. *Alumiiniumi- ja tsirkooniumiaatomite vahelise suhte arvutamine*

Al: Zr-suhe arvutatakse järgmise valemi alusel:

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

2. *Alumiiniumi- ja tsirkooniumiaatomite ning klooriaatomite vahelise suhte arvutamine*

(Al + Zr): Cl-suhe arvutatakse järgmise valemi alusel:

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

HEKSAMIDIINI, DIBROOMHEKSAMIDIINI, DIBROOMPROPAMIDIINI JA KLOORHEKSIDIINI IDENTIFITSEERIMINE JA MÄÄRAMINE

1. *Rakendatavus ja rakendusala*

Käesolev meetod kirjeldab järgmiste ühendite kvalitatiivset ja kvantitatiivset määramist kosmeetikatoodetes:

— heksamidiin ja selle soolad, k.a isotionaat ja 4-hüdroksübensoaat,

— dibroomheksamidiin ja selle soolad, k.a isotionaat,

— dibroompropamidiin ja selle soolad, k.a isotionaat,

— kloorheksidiindiatsetaat, -diglükonaat ja -dihüdrokloriid.

2. *Määratlus*

Käesoleva meetodiga määratud heksamidiini, dibroomheksamidiini, dibroompropamidiini ja kloorheksidiini sisaldust väljendatakse massiprotsentides.

3. *Põhimõte*

Identifitseeritakse ja määratakse ioonipaar-pöördfaasilise kõrgefektiivse vedelikkromatograafia (HPLC) abil, millele järgneb UV-spektrofotomeetriline määramine. Heksamidiin, dibroomheksamidiin, dibroompropamidiin ja kloorheksidiin identifitseeritakse nende retentsiooniaegade järgi kromatograafiakolonnis.

([1]) Standard ISO 5725.

4. *Reaktiivid*

Kõik reaktiivid peavad olema analüütiliselt puhtad ja vajaduse korral sobivad kõrgefektiivse vedelikkromatograafia jaoks.

4.1. Metanool

4.2. 1-heptaansulfoonhappe naatriumisool, monohüdraat

4.3. Jää-äädikas (d_{20} = 1,05 g/ml)

4.4. Naatriumkloriid

4.5. Liikuvad faasid

4.5.1. I lahusti: 1-heptaansulfoonhappe monohüdreeritud naatriumisoola (4.2) 0,005 M lahus metanoolis (4.1), mille pH on viidud 3,5-ni jää-äädikaga (4.3).

4.5.2. II lahusti: 1-heptaansulfoonhappe monohüdreeritud naatriumisoola (4.2) 0,005 M vesilahus, mille pH on viidud 3,5-ni jää-äädikaga (4.3).

Märkus: Kui on vaja korrigeerida piikide kuju, võib liikuvaid faase muuta ja valmistada need järgmiselt:

— I lahusti: 5,84 g naatriumkloriidi (4.4) ja 1,1013 g 1-heptaansulfoonhappe monohüdreeritud naatriumisoola (4.2) lahustatakse 100 ml vees. Lisatakse 900 ml metanooli (4.1) ja pH viiakse 3,5-ni jää-äädikaga (4.3).

— II lahusti: 5,84 g naatriumkloriidi (4.4) ja 1,1013 g 1-heptaansulfoonhappe monohüdreeritud naatriumisoola (4.2) lahustatakse ühes liitris vees ja pH viiakse 3,5-ni jää-äädikaga (4.3).

4.6. Heksamidiindiisotionaat [$C_{20}H_{26}N_4O_2.2C_2H_6O_4S$]

4.7. Dibroomheksamidiindiisotionaat [$C_{20}H_{24}Br_2N_4O_2.2C_2H_6O_4S$]

4.8. Dibroompropamidiindiisotionaat [$C_{17}H_{18}Br_2N_4O_2.2C_2H_6O_4S$]

4.9. Kloorheksidiindiatsetaat [$C_{22}H_{30}Cl_2N_{10}.2C_2H_4O_2$]

4.10. Võrdluslahused: kõigist neljast säilitusainest (4.6–4.9) valmistatakse I lahustiga (4.5.1) 0,05(massi/mahu) protsendilised lahused.

4.11. 3,4,4'-triklorokarbaniliid (triklokarbaan)

4.12. 4.4'-dikloro-3-(trifluorometüül)karbaniliid (hakokarbaan)

5. *Seadmed*

5.1. Tavalised laboriseadmed

5.2. Kõrgefektiivne vedelikkromatograaf muudetava lainepikkusega UV-detektoriga

5.3. Analüütiline kolonn: roostevabast terasest, pikkus 30 cm, siseläbimõõt 4 mm, täidiseks *µ-Bondapack* C_{18}, 10 µm või samaväärne.

5.4. Ultrahelivann

6. *Identifitseerimine*

6.1. Proovi ettevalmistamine

Ligikaudu 0,5 g proovi kaalutakse 10 ml mõõtekolbi, mida täiendatakse I lahustiga (4.5.1) märgini. Kolb pannakse 10 minutiks ultrahelivanni (5.4). Lahus filtreeritakse või tsentrifuugitakse. Filtraat või supernatant kogutakse kromatografeerimise jaoks.

6.2. Kromatograafia

6.2.1. Liikuva faasi gradient

Aeg (minutites)	I lahusti (mahuprotsentides) (4.5.1)	II lahusti (mahuprotsentides) (4.5.2)
0	50	50
15	65	35
30	65	35
45	50	50

6.2.2. Liikuva faasi (6.2.1) voolukiiruseks reguleeritakse 1,5 ml minutis ja kolonni temperatuuriks 35 °C.

6.2.3. Detektor reguleeritakse lainepikkusele 264 nm.

6.2.4. Süstitakse 10 µl kõiki võrdluslahuseid (4.10) ja märgitakse üles nende kromatogrammid.

6.2.5. Süstitakse 10 µl proovilahust (6.1) ja märgitakse üles selle kromatogramm.

6.3. Punkti 6.2.5 kohaselt märgitud piikide retentsiooniaegade ja punktis 6.2.4 võrdluslahuste kohta saadud piikide retentsiooniaegade võrdlemisel identifitseeritakse, kas lahus sisaldab heksamidiini, dibroomheksamidiini, dibroompropamidiini või kloorheksidiini.

7. *Määramine*

7.1. Määramine

Standardlahuste valmistamine.

Sisestandardina kasutatakse üht säilitusainetest (4.6–4.9), mida proovis ei leidu. Kui see ei ole võimalik, võib kasutada triklokarbaani (4.11) või halokarbaani (4.12).

7.1.1. Punktis 6.3 identifitseeritud säilitusaine 0,05(massi/mahu)protsendiline põhilahus I lahustis (4.5.1).

7.1.2. Sisestandardiks valitud säilitusaine 0,05(massi/mahu)protsendiline põhilahus I lahustis (4.5.1).

7.1.3. Iga identifitseeritud säilitusaine jaoks tehakse neli standardlahust, viies 10 ml mõõtekolbidesse identifitseeritud säilitusaine põhilahust (7.1.1) ja sobivas koguses sisestandardi põhilahust (7.1.2) vastavalt allpool toodud tabelile. Kolbi täiendatakse I lahustiga (4.5.1) märgini ja segatakse.

Standardlahus	Sisestandardi põhilahus	Identifitseeritud säilitusaine põhilahus	
	lisatud ml (7.1.2)	lisatud ml (7.1.1)	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

(*) Need väärtused on ligikaudsed ja vastavad identifitseeritud säilitusaine kontsentratsioonidele standardlahustes, mille valmistamisel on kasutatud täpselt 0,05 % identifitseeritud säilitusainet sisaldavat põhilahust.

7.2. Proovi ettevalmistamine

7.2.1. Ligikaudu 0,5 g (p grammi) proovi kaalutakse 10 ml mõõtekolbi, lisatakse 1,0 ml sisestandardi lahust (7.1.2) ja 6 ml I lahustit (4.5.1) ning segatakse.

7.2.2. Kolb pannakse 10 minutiks ultrahelivanni (5.4). Jahutatakse. Täiendatakse I lahustiga märgini ja segatakse. Tsentrifuugitakse või filtreeritakse läbi kurdfiltri. Vastavalt asjaoludele kogutakse supernatant või filtraat kromatografeerimise jaoks.

7.3. Kromatograafia

7.3.1. Kõrgefektiivse vedelikkromatograafi (5.2) liikuva faasi gradient, voolukiirus, kolonni temperatuur ja detektori lainepikkus reguleeritakse identifitseerimisetapis (6.2.1–6.2.3) ettenähtud tingimustele.

7.3.2. Süstitakse 10 µl proovilahust (7.2.2) ja mõõdetakse piikide pindalad. Määramist korratakse veel 10 µl proovilahusega, kuni saadakse ühtsed tulemused. Arvutatakse analüüsitava ühendi piigi pindala ja sisestandardi piigi pindala suhe.

7.4. Kalibreerimine

7.4.1. Süstitakse 10 µl kõiki standardlahuseid (7.1.3) ja mõõdetakse piikide pindalad.

7.4.2. Kõigi standardlahuste (7.1.3) puhul arvutatakse heksamidiini, dibroomheksamidiini, dibroompropamidiini või kloorheksidiini piigi pindala ja sisestandardi piigi pindala suhe. Joonestatakse kalibreerimiskõver, kandes ordinaatteljele kõnealused piikide pindalade suhted ja abstsissteljele nendele vastavad identifitseeritud säilitusaine sisaldused standardlahustes mikrogrammides milliliitri kohta.

7.4.3. Kalibreerimiskõveralt (7.4.2) loetakse identifitseeritud säilitusaine sisaldus punkti 7.3.2 kohaselt arvutatud piikide pindalade suhte alusel.

8. *Arvutamine*

8.1. Proovi heksamidiini-, dibroomheksamidiini-, dibroompropamidiini- või kloorheksidiinisisaldus massiprotsentides arvutatakse järgmise valemi alusel:

$$\%\ (m/m) = \frac{c}{1000 \times p} \times \frac{MW_1}{MW_2}$$

kus:

p = analüüsiks võetud proovi (7.2.1) mass grammides;

c = proovilahuse säilitusainesisaldus mikrogrammides milliliitri kohta vastavalt kalibreerimiskõverale;

MW_1 = leitud säilitusaine põhivormi molekulmass

ja

MW_2 = vastava soola (vt punkt 10) molekulmass.

9. *Korratavus* ([1])

Kui heksamidiini-, dibroomheksamidiini-, dibroompropamidiini- või kloorheksidiinisisaldus on 0,1 massiprotsenti, ei tohiks ühest ja samast proovist samaaegselt tehtud kahe määramise tulemuste vahe ületada 0,005 %.

10. *Molekulmasside tabel*

Heksamidiin	$C_{20}H_{26}N_4O_2$	354,45
Heksamidiindiisotionaat	$C_{20}H_{26}N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$	606,72
Heksamidiindi-p-hüdroksübensoaat	$C_{20}H_{26}N_4O_2 \cdot 2C_7H_6O_3$	630,71
Dibroomheksamidiin	$C_{20}H_{24}Br_2N_4O_2$	512,24
Dibroomheksamidiindiisotionaat	$C_{20}H_{24}Br_2N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$	764,51
Dibroompropamidiin	$C_{17}H_{18}Br_2N_4O_2$	470,18
Dibroompropamidiindiisotionaat	$C_{17}H_{18}Br_2N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$	722,43
Kloorheksidiin	$C_{22}H_{30}Cl_2N_{10}$	505,45
Kloorheksidiindiatsetaat	$C_{22}H_{30}Cl_2N_{10} \cdot 2C_2H_4O_2$	625,56
Kloorheksidiindiglükonaat	$C_{22}H_{30}Cl_2N_{10} \cdot 2C_6H_{12}O_7$	897,76
Kloorheksidiindihüdrokloriid	$C_{22}H_{30}Cl_2N_{10} \cdot 2HCl$	578,37

([1]) Standard ISO 5725.