31993L0073



# PIĄTA DYREKTYWA KOMISJI 93/73/EWG
## z dnia 9 września 1993 r.
## w sprawie metod analizy niezbędnych do kontrolowania składu produktów kosmetycznych

KOMISJA WSPÓLNOT EUROPEJSKICH,

uwzględniając Traktat ustanawiający Europejską Wspólnotę Gospodarczą,

uwzględniając dyrektywę Rady 76/768/EWG z dnia 27 lipca 1976 r. w sprawie zbliżenia ustawodawstw Państw Członkowskich odnoszących się do produktów kosmetycznych [1], ostatnio zmienioną dyrektywą 93/35/EWG [2], w szczególności jej art. 8 ust. 1,

a także mając na uwadze, co następuje:

dyrektywa 76/768/EWG ustanawia urzędowe badania produktów kosmetycznych mające na celu zapewnienie, że przestrzegane są warunki ustanowione przez przepisy wspólnotowe dotyczące składu produktów kosmetycznych;

najszybciej jak to możliwe należy ustanowić wszelkie niezbędne metody analizy; w tym celu w drodze dyrektywy Komisji 80/1335/EWG [3], ostatnio zmienionej dyrektywą 87/143/EWG [4], dyrektywą Komisji 82/434/EWG [5], ostatnio zmienioną dyrektywą 90/207/EWG [6] oraz dyrektywami Komisji 83/514/EWG [7] i 85/490/EWG [8] zrealizowano cztery etapy; piąty etap stanowi identyfikowanie i oznaczanie azotanu srebra, dwusiarczku selenu w szamponach przeciwłupieżowych, oznaczanie baru i strontu rozpuszczalnych w pigmentach w formie soli lub lak, identyfikowanie i oznaczanie alkoholu benzylowego, identyfikowanie cyrkonu i dozowanie cyrkonu, glinu i chloru w nieareozolowych produktach kosmetycznych przeciwpotnych oraz identyfikowanie i oznaczanie heksamidyny, dibromoheksamidyny, dibromopropamidyny i chloroheksydyny;

środki przewidziane w niniejszej dyrektywie są zgodne z opinią Komitetu ds. Dostosowania do Postępu Technicznego Dyrektywy 76/768/EWG,

PRZYJMUJE NINIEJSZĄ DYREKTYWĘ:

*Artykuł 1*

Państwa Członkowskie podejmą wszelkie niezbędne kroki, aby podczas urzędowych badań produktów kosmetycznych:

— identyfikowanie i oznaczanie azotanu srebra,

— identyfikowanie i oznaczanie dwusiarczku selenu w szamponach przeciwłupieżowych,

— oznaczanie baru i strontu rozpuszczalnego w pigmentach w formie soli lub lak,

— identyfikowanie i oznaczanie alkoholu benzylowego,

— identyfikowanie cyrkonu i oznaczanie cyrkonu, glinu i chloru w nieareozolowych produktach kosmetycznych przeciwpotnych,

— identyfikowanie i oznaczanie heksamidyny, dibromoheksamidyny, dibromopropamidyny i chloroheksydyny

odbywało się zgodnie z metodami opisanymi w Załączniku.

---

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

*Artykuł 2*

1. Państwa Członkowskie wprowadzą w życie przepisy ustawowe, wykonawcze i administracyjne niezbędne do wykonania niniejszej nie później niż do dnia 30 września 1994 r. Niezwłocznie powiadamiają o tym Komisję.

Przepisy przyjęte przez Państwa Członkowskie zawierać będą odniesienie do niniejszej dyrektywy lub odniesienie to będzie towarzyszyć ich urzędowej publikacji. Metody dokonywania takiego odniesienia określane są przez Państwa Członkowskie.

2. Państwa Członkowskie przekażą Komisji teksty przepisów prawa krajowego przyjętych w zakresie objętym niniejszą dyrektywą.

*Artykuł 3*

Niniejsza dyrektywa skierowana jest do Państw Członkowskich.

Sporządzono w Brukseli, dnia 9 września 1993 r.

*W imieniu Komisji*
Christiane SCRIVENER
*Członek Komisji*

*ZAŁĄCZNIK*

## IDENTYFIKOWANIE I OZNACZANIE AZOTANU (V) SREBRA W PRODUKTACH KOSMETYCZNYCH

### A. **Identyfikowanie**

1. *Cel i zakres stosowania*

Celem metody jest identyfikowanie azotanu (V) srebra (INCI: SILVER NITRATE) jako srebra w produktach kosmetycznych zawierających wodę.

2. *Zasada*

Srebro identyfikuje się dzięki tworzeniu charakterystycznego białego osadu z jonami chloru.

3. *Odczynniki*

Wszystkie odczynniki muszą być czystości analitycznej.

3.1. Kwas solny, roztwór 2 M

3.2. Roztwór amoniaku: rozcieńczyć stężony roztwór wodorotlenku amonu ($d_{20}$ = 0,88 g/ml) równą ilością wody i wymieszać.

3.3. Kwas azotowy (V), roztwór 2 M

4. *Aparatura*

4.1. Zwykły sprzęt laboratoryjny

4.2. Wirówka

5. *Procedura*

5.1. Do około 1 g próbki w probówce wirówki dodawać kroplami 2 M roztwór kwasu solnego (3.1) aż do całkowitego wytrącenia osadu; wymieszać i odwirować.

5.2. Odrzucić ciecz znajdującą się na powierzchni i przemyć jednokrotnie osad pięcioma kroplami zimnej wody. Wylać przemywki.

5.3. Dodać wodę w ilości równej masie osadu w probówce wirówki. Ogrzewać do wrzenia i wymieszać.

5.4. Odwirować gorącą próbkę, odrzucić ciecz znajdującą się na wierzchu.

5.5. Do osadu dodać kilka kropli roztworu amoniaku (3.2); wymieszać i odwirować.

5.6. Do jednej kropli cieczy znajdującej się na szklanej płytce dodać kilka kropli 2M roztworu kwasu azotowego (V) (3.3)

5.7. Biały osad wskazuje na obecność srebra.

### B. **Oznaczanie**

1. *Cel i zakres*

Metoda jest odpowiednia dla oznaczania azotanu (V) srebra jako srebra w produktach kosmetycznych przeznaczonych do barwienia brwi i rzęs.

2. *Zasada*

Srebro oznacza się w produkcie metodą absorpcyjnej spektometrii atomowej.

3. *Odczynniki*

Wszystkie odczynniki muszą być czystości analitycznej.

3.1. Kwas azotowy (V), roztwór 0,02M

3.2. Roztwory mianowane srebra

3.2.1. Bazowy roztwór mianowany srebra zawierający 1000 µg/ml w 0,5M roztworze kwasu azotowego (V) („SpectrosoL" lub równorzędny)

3.2.2. Roztwór mianowany srebra zawierający 100 µg/ml: przenieść pipetą 10-mililitrową bazowego roztworu mianowanego srebra (3.2.1) do 100 ml kolby miarowej. Uzupełnić objętość 0,02M roztworem kwasu azotowego (V) (3.1) i wymieszać. Mianowany roztwór powinien być świeży i przechowywany w butelce z ciemnego szkła.

4. *Aparatura*

4.1. Zwykły sprzęt laboratoryjny

4.2. Spektrofotometr absorpcji atomowej wyposażony w lampę z katodą wnękową do oznaczania srebra

5. *Procedura*

5.1. Przygotowanie próbki

Odważyć dokładnie około 0,1 g (m gramów) jednolitej (homogenicznej) próbki produktu. Przenieść ilościowo odważkę do jednolitrowej kolby miarowej. Uzupełnić objętość 0,02M roztworem kwasu azotowego (V) (3.1) i wymieszać.

5.2. Warunki analizy metodą absorpcyjnej spektometrii atomowej:

płomień: powietrze - acetylen

długość fali: 338,3 nm

korekta tła: stosuje się

własności płomienia: ubogi, dla uzyskania maksymalnej absorbancji konieczna będzie optymalizacja wysokości palnika i warunków spalania.

5.3. Kalibrowanie

5.3.1. Przenieść pipetą po 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 i 5,0 ml roztworu mianowanego srebra (3.2.2) do serii 100-mililitrowych kolb miarowych, uzupełnić objętość w każdej kolbie do kreski 0,02M roztworem kwasu azotowego (3.1) i wymieszać. Roztwory te zawierają odpowiednio 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 i 5,0 mg srebra w milimetrze.

5.3.2. Zmierzyć absorbancję 0,02M roztworu kwasu azotowego (V) (3.1) i stosować uzyskaną wartość jako odpowiadającą zerowemu stężeniu srebra dla krzywej odwzorowania. Zmierzyć absorbancję każdego roztworu mianowanego srebra do odwzorowania (5.3.1). Wykreślić krzywą odwzorowania odpowiadającą stosunkom wartości absorbancji do stężenia srebra.

5.4. Oznaczanie

Zmierzyć absorbancję roztworu próbki (5.1) Z krzywej odwzorowania odczytać stężenie srebra odpowiadające wartości absorbancji otrzymanej dla roztworu próbki.

6. *Obliczenie*

Obliczenie zawartości azotanu (V) srebra w próbce, w procentach masowych (% mm) z zastosowaniem wzoru:

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

w którym:

m = masa w gramach próbki pobranej do analizy (5.1),

c = stężenie srebra w roztworze próbki (5.1), w mikrogramach w mililitrze, otrzymane w krzywej odwzorowania.

7. *Powtarzalność* ([1])

Dla zawartość azotanu (V) srebra wynoszącej 4 % (m/m) różnica między wynikami dwóch oznaczeń wykonanych równolegle dla tej samej próbki nie powinna przekraczać 0,05 % (m/m).

**IDENTYFIKOWANIE I OZNACZANIE DISIARCZKU SELENU W SZAMPONACH PRZECIWŁUPIEŻOWYCH**

A. **Identyfikowanie**

1. *Cel i zakres stosowania*

Celem metody jest identyfikowanie disiarczku selenu jako selenu w szamponach przeciwłupieżowych.

2. *Zasada*

Selen identyfikuje się poprzez charakterystyczny kolor, od żółtego do pomarańczowego, powstający w reakcji z mocznikiem i jodkiem potasu.

([1]) ISO 5725

3. *Odczynniki*

Wszystkie odczynniki muszą być czystości analitycznej.

3.1. Kwas azotowy (V) stężony, $d_{20}$= 1,42 g/ml

3.2. Mocznik

3.3. Jodek potasu, roztwór 10 % (m/v); rozpuścić 10 g jodku potasu w 100 ml wody

4. *Aparatura*

4.1. Zwykły sprzęt laboratoryjny.

4.2. Rurka do wytrawiania, 100 ml objętości.

4.3. Ogrzewany blok do wytrawiania.

4.4. Bibuła filtracyjna (Whatman nr 42 lub równoważna) lub filtr membranowy o średnicy porów 0,45 μm.

5. *Procedura*

5.1. Do około 1 g szamponu w rurce do trawienia (4.2) dodać 2,5 ml stężonego kwasu azotowego (V) (3.1) i wytrawić w temperaturze 150 °C w ciągu 30 minut w ogrzewanym bloku do wytrawienia (4.3).

5.2. Rozcieńczyć wytrawioną próbkę wodą do 25 ml i przesączyć przez bibułę filtracyjną lub filtr membranowy o średnicy porów 0,45 mm (4.4).

5.3. Do 2,5 ml przesączu dodać 5 ml wody 2,5 g mocznika (3.2) i ogrzewać do wrzenia. Schłodzić i dodać 1 ml roztworu jodku potasu (3.3).

5.4. Zabarwienie od żółtego do pomarańczowego, które ciemnieje podczas przechowywania, wskazuje na obecność selenu.

## B. **Oznaczanie**

1. *Cel i zakres*

Celem metody jest oznaczanie disiarczku selenu jako selenu w szamponach przeciwłupieżowych zawierających do 4,5 % (m/m) disiarczku selenu.

2. *Zasada*

Próbka jest wytrawiona kwasem azotowym (V), w powstałym roztworze selen jest oznaczony za pomocą absorpcyjnej spektometrii atomowej.

3. *Odczynniki*

Wszystkie odczynniki muszą być czystości analitycznej.

3.1. Kwas azotowy (V) stężony, $d_{20}$ = 1,42 g/ml.

3.2. Kwas azotowy (V), roztwór 5 % (obj.): dodać, stale mieszając, 50 ml stężonego kwasu azotowego (V) (3.1) do 500 ml wody w zlewce. Przenieść ten roztwór do jednolitrowej kolby miarowej i uzupełnić objętość wodą do kreski.

3.3. Bazowy mianowany roztwór selenu zawierający 1000 μg/ml w 0,5 M kwasie azotowym (V) („SpectrosoL" lub równoważny).

4. *Aparatura*

4.1. Zwykły sprzęt laboratoryjny.

4.2. Rurka do wytrawiania, 100 ml objętości.

4.3. Ogrzewany blok do wytrawiania.

4.4. Bibuła filtracyjna (Whatman nr 42 lub równoważna) lub filtr membranowy o średnicy porów 0,45 mm.

4.5. Spektrofotometr absorpcji atomowej wyposażony w lampę z katodą wnękową do oznaczania selenu.

5. *Procedura*

5.1. Przygotowanie próbki.

5.1.1. Zważyć dokładnie około 0,2 g (m gramów) jednolitej (homogenicznej) próbki szamponu w rurce do wytrawiania (4.2).

5.1.2. Dodać 5 ml stężonego kwasu azotowego (V) (3.1) i wytrawiać w 150 °C w ciągu jednej godziny w ogrzewanym bloku do wytrawiania (4.3).

5.1.3. Pozostawić roztwór do schłodzenia i rozcieńczyć wodą do 100 ml. Przesączyć przez bibułę filtracyjną lub filtr membranowy o średnicy porów 0,45 mm (4.4) i zachować przesącz do wykonania oznaczenia.

5.2. Warunki analizy metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej:

płomień: powietrze-acetylen

długość fali: 196,0 nm

korekcja tła: stosuje się

własności płomienia: ubogi, dla uzyskania maksymalnej absorbancji konieczna będzie optymalizacja wysokości palnika i warunków spalania.

5.3. Kalibrowanie

5.3.1. Przenieść pipetą po 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 i 5,0 ml bazowego roztworu mianowanego selenu (3.3) do serii 100 ml kolb miarowych. Uzupełnić objętość we wszystkich kolbach do kreski 5 % (obj.) roztworem kwasu azotowego (V) (3.2) i wymieszać. Roztwory te zawierają odpowiednio po 10, 20, 30, 40 i 50 µg selenu w mililitrze.

5.3.2. Zmierzyć absorbancję 5-procentowego (obj.) roztworu kwasu azotowego (V) (3.2) i stosować uzyskaną wartość jako odpowiadającą zerowemu stężeniu selenu dla krzywej odwzorowania. Zmierzyć absorbancję wszystkich mianowanych roztworów selenu do kalibrowania (5.3.1) Wykreślić krzywą odwzorowania odpowiadającą stosunkom wartości absorbancji do stężenia selenu.

5.4. Oznaczenie

Zmierzyć absorbancję roztworu próbki (5.1.3). Z krzywej odwzorowania odczytać stężenie selenu odpowiadające wartości absorbancji otrzymanej do roztworu próbki.

6. *Obliczenie*

Obliczyć zawartość disiarczku selenu w próbce, w procentach masowych (% m/m), z zastosowaniem wzoru:

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

w którym:

m = masa w gramach próbki pobranej do analizy (5.1.1),

c = stężenie selenu w roztworze próbki (5.1.3), w mikrogramach na mililitr, otrzymane z krzywej odwzorowania.

7. *Powtarzalność* ([1])

Dla zawartości selenu wynoszącej 1 % (m/m) różnica między wynikami dwóch oznaczeń wykonanych równolegle dla tej samej próbki nie powinna przekraczać 0,05 % (m/m).

**OZNACZANIE ROZPUSZCZALNYCH POSTACI BARU I STRONTU W PIGMENTACH W FORMIE SOLI I LAK**

A. **Oznaczanie rozpuszczalnego baru**

1. *Cel i zakres stosowania*

Metoda podaje procedurę ekstrakcji i oznaczania rozpuszczalnego baru z pigmentów w formie soli i lak.

2. *Zasada*

Pigment ekstrahuje się 0,07M roztworem kwasu solnego w określonych warunkach i ilość baru w ekstrakcie oznacza się metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

([1]) ISO 5725

3. *Odczynniki*

Wszystkie odczynniki muszą być czystości analitycznej.

3.1. Alkohol etylowy absolutny.

3.2. Kwas solny, roztwór 0,07M.

3.3. Kwas solny, roztwór 0,5M.

3.4. Chlorek potasu, roztwór 8 % (m/m); rozpuścić 16 g chlorku potasu w 200 ml 0,07M roztworu kwasu solnego (3.2).

3.5. Mianowany roztwór baru.

3.5.1 Bazowy mianowany roztwór baru zawierający 1000 µg/ml w 0,5M roztworze kwasu azotowego (V) („SpectrosoL" lub równoważny).

3.5.2. Mianowany roztwór baru zawierający 200 µg/ml: przenieść pipetą 20,0 ml bazowego roztworu mianowanego baru (3.5.1) do 100-mililitrowej kolby miarowej. Uzupełnić objętość do kreski 0,07M roztworem kwasu solnego (3.2) i wymieszać.

4. *Aparatura*

4.1. Zwykły sprzęt laboratoryjny.

4.2. Pehametr o dokładności ± 0,02 jednostek.

4.3. Przegubowa wytrząsarka do kolb.

4.4. Filtr membranowy o średnicy porów 0,45 mm.

4.5. Spektrofotometr absorpcji atomowej wyposażony w lampę z katodą wnękową do oznaczania baru.

5. *Procedura*

5.1. Przygotowanie próbki.

5.1.1. Odważyć dokładnie około 0,5 g (m gramów) pigmentu w kolbie stożkowej. Dla zapewnienia wystarczającej objętości, do energicznego mieszania nie należy używać kolb o objętości mniejszej niż 150 ml.

5.1.2. Dodać pipetą 1,0 ml alkoholu etylowego (3.1) i obracać kolbę, aby zapewnić dokładne zwilżenie pigmentu. Dodać z biurety oznaczoną ilość 0,07M roztworu kwasu solnego (3.2) wymaganą dla otrzymania stosunku „objętości kwasu" do „masy pigmentu" wynoszącej dokładnie 50 mililitrów na gram. Oznaczyć całkowitą objętość ekstraktu łącznie z alkoholem etylowym jako „V" w ml. Wymieszać zawartość kolby ruchem wirowym w ciągu pięciu sekund dla zapewnienia dokładnego wymieszania zawartości.

5.1.3. Z pomocą pehametru (4.2) zmierzyć pH otrzymanej suspensji i jeśli wynosi ono powyżej 1,5 dodać kroplami 0,5M roztwór kwasu solnego (3.3) aż do uzyskania pH 1,4–1,5.

5.1.4. Zamknąć kolbę korkiem i natychmiast wytrząsnąć w ciągu 60 minut w wytrząsarce przegubowej do kolb (4.3). Wytrząsarka musi działać z wystarczająco dużą szybkością, tak aby wytworzyła się piana. Przesączyć przez filtr membranowy o średnicy porów 0,45 om (4.4) i zebrać przesącz. Nie należy wirować ekstraktu przed przesączeniem. Przenieść pipetą 5,0 ml przesączu do 50 ml kolby miarowej; uzupełnić objętość do kreski 0,07M kwasu solnego (3.2) i wymieszać. Roztworu tego używa się do oznaczania strontu (dział B).

5.1.5. Do 100-mililitrowej kolby miarowej przenieść pipetą 5,0 ml roztworu chlorku potasu (3.4) i pewną objętość ($W_{Ba}$ ml) rozcieńczonego przesączu (5.1.4) dla otrzymania spodziewanego stężenia pomiędzy 3 a 10 mg baru na mililitr. (Objętość 10 ml powinna być zadawalającym punktem wyjściowym). Uzupełnić objętość w kolbie do kreski 0,07M roztworem kwasu solnego (3.2) i wymieszać.

5.1.6. Tego samego dnia oznaczyć stężenie baru w roztworze (5.1.5) metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

5.2. Warunki analizy metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej:

płomień: podtlenek azotu/acetylen

długość fali: 553,5 nm

korekcja tła: nie stosuje się

własności płomienia: ubogi, dla uzyskania maksymalnej absorbancji konieczna będzie optymalizacja wysokości palnika i warunków spalania.

5.3. Kalibrowanie

5.3.1. Przenieść pipetą do 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 i 5,0 ml roztworu mianowanego baru (3.5.2) do serii 100 ml kolb miarowych. Do każdej kolby dodać pipetą 5,0 ml roztworu chlorku potasu (3.4); uzupełnić objętość do kreski 0,07 M roztworem kwasu solnego (3.2) i wymieszać. Roztwory te zawierają odpowiednio 2,0, 4,0, 6,0, 8,0 i 10 mg baru na mililitr.

Ślepą próbę przygotować podobnie, bez dodawania roztworu mianowanego baru.

5.3.2. Zmierzyć absorbancję ślepej próby (5.3.1) i stosować uzyskaną wartość jako odpowiadającą zerowemu stężeniu baru dla krzywej odwzorowania. Zmierzyć absorbancję wszystkich mianowanych roztworów baru do kalibrowania (5.3.1) Wykreślić krzywą odwzorowania odpowiadającą stosunkom wartości absorbancji do stężenia baru.

5.4. Oznaczanie

Zmierzyć absorbancję roztworu próbki (5.1.5) z krzywej odwzorowania odczytać stężenie baru odpowiadające wartości absorbancji otrzymanej dla roztworu próbki.

6. *Obliczenie*

Zawartość rozpuszczalnego baru (% m/m) w pigmencie jest wyrażona wzorem:

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

w którym:

m = masa w gramach próbki pobranej do analizy (5.1.1),

c = stężenie baru w roztworze próbki (5.1.5) w mikrogramach na mililitr, otrzymana z krzywej odwzorowania,

V = całkowita objętość ekstraktu w mililitrach (5.1.2),

$W_{Ba}$ = objętość ekstraktu w mililitrach, według pkt 5.1.5.

7. *Powtarzalność*

Najlepsza dostępna ocena powtarzalności (ISO 5725) dla tej metody wynosi 0,3 % dla zawartości rozpuszczalnego baru wynoszącej 2 % (m/m).

8. *Uwagi*

8.1.1. W pewnych warunkach absorbancja baru może wzrosnąć w obecności wapnia. Temu wzrostowi można przeciwdziałać dodając jon magnezu w stężeniu 5g na litr [1].

8.2. Zastosowanie metody plazmy sprzężonej indukcyjnie - emisyjnej spektometrii atomowej jest dozwolone jako metody alternatywnej w stosunku do płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

## B. **Oznaczanie rozpuszczalnego strontu**

1. *Cel i zakres stosowania*

Metoda podaje procedurę ekstrakcji i oznaczania rozpuszczalnego strontu z pigmentów w formie soli lub lak.

2. *Zasada*

Pigment ekstrahuje się 0,07M roztworem kwasu solnego w określonych warunkach, a ilość strontu w ekstrahentach oznacza się metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

3. *Odczynniki*

Wszystkie odczynniki muszą być czystości analitycznej.

3.1. Alkohol etylowy absolutny.

3.2. Kwas solny, 0,07M roztwór.

3.3. Chlorek potasu, roztwór 8 % (m/v); rozpuścić 16 g chlorku potasu w 200 ml 0,07M roztworu kwasu solnego (3.2).

[1] Magnez jako modyfikator do oznaczania baru przez płomieniową emisyjną spektometrię atomową. Jerrow M i inni, Analitycal Proceedings, 1991 r., s. 28, 40.

3.4. Mianowane roztwory strontu.

3.4.1. Bazowy mianowany roztwór strontu zawierający 1000 ug/ml w 0,5 M roztworze kwasu azotowego (V) („SpectrosoL" lub równoważny).

3.4.2. Mianowany roztwór strontu zawierający 100 ug/ml: przenieść pipetą 10,0 ml bazowego roztworu mianowanego strontu (3.4.l) do 100 ml kolby miarowej. Uzupełnić objętość do kreski 0,07 M roztworem kwasu solnego (3.2) i wymieszać.

4. *Aparatura*

4.1. Zwykły sprzęt laboratoryjny.

4.2. Filtr membranowy o średnicy porów 0,45 mm.

4.3. Spektrofotometr absorpcji atomowej wyposażony w lampę z katodą wnękową do oznaczania strontu.

5. *Procedura*

5.1. Przygotowanie próbki.

Roztworu przygotowanego w A.5.1.4. używa się do oznaczania zawartości rozpuszczalnego strontu.

5.1.1. Do 100 ml kolby miarowej przenieść pipetą 5,0 ml roztworu chlorku potasu (3.3) i pewną objętość ($W_{Sr}$.ml) rozcieńczonego przesączu (A.5.1.4) do otrzymania oczekiwanego stężenia między 2 i 5 µg strontu na mililitr. (Objętość 25 ml powinna być zadowalającym punktem wyjściowym). Uzupełnić objętość do kreski 0,07M roztworem kwasu solnego (3.2) i wymieszać.

5.1.2. Oznaczyć stężenie strontu w roztworze (5.1.1) metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej tego samego dnia.

5.2. Warunki analizy metodą absorpcyjnej spektometrii atomowej:

płomień: podtlenek azotu/acetylen

długość fali: 460,7 nm

korekcja tła: nie stosuje się

własności płomienia: ubogi; dla uzyskania maksymalnej absorbancji konieczna będzie optymalizacja wysokości palnika i warunków spalania.

5.3. Kalibrowanie

5.3.1. Przenieść pipetą po 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 i 5,0 ml roztworu mianowanego strontu (3.4.2) do serii 100-mililitrowych kolb miarowych. Do wszystkich kolb dodać pipetą po 5,0 ml roztworu chlorku potasu (3.3); uzupełnić objętość do kreski 0,07 M roztworem kwasu solnego (3.2) i wymieszać. Roztwory te zawierają odpowiednio l,0, 2,0, 4,0 i 5,0 ag strontu w mililitrze.

Podobnie przygotować ślepą próbę bez dodawania roztworu mianowanego strontu.

5.3.2. Zmierzyć absorbancję roztworu ślepej próby (5.3.1) i stosować uzyskaną wartość jako odpowiadającą zerowemu stężeniu stromi dla krzywej odwzorowania odpowiadającej stosunkom wartości piku absorbancji do stężenia strontu.

5.4. Oznaczanie

Zmierzyć absorbancję roztworu próbki (5.1.1). Z krzywej odwzorowania odczytać stężenie strontu odpowiadające wartości absorbancji otrzymanej dla roztworu próbki.

6. *Obliczenie*

Zawartość rozpuszczalnego strontu (% m/m) w pigmencie jest wyrażona wzorem:

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

w którym:

m = masa próbki pobranej do analizy (A.5.1.1) w gramach,

c = stężenie strontu w roztworze próbki (5.1.1) otrzymane z krzywej odwzorowania w mikrogramach na mililitr,

V = objętość ekstraktu w mililitrach (A.5.1.2),

$W_{Sr}$ = objętość ekstraktu w mililitrach, jak w ppkt 5.1.1.

7. *Powtarzalność*

Najlepsza dostępna ocena powtarzalności (ISO 5725) dla tej metody wynosi 0,09 % dla zawartości rozpuszczalnego strontu wynoszącej 0,6 % (m/m).

8. *Uwaga*

Zastosowanie metody plazmy sprzężonej indukcyjnie - emisyjnej spektometrii atomowej jest dozwolone jako metody alternatywnej w stosunku do płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

**IDENTYFIKOWANIE I OZNACZANIE ALKOHOLU BENZYLOWEGO W PRODUKTACH KOSMETYCZNYCH**

A. **Identyfikowanie**

1. *Cel i zakres stosowania*

Celem metody jest identyfikowanie alkoholu benzylowego w produktach kosmetycznych.

2. *Zasada*

Alkohol benzylowy identyfikuje się metodą chromatografii cienkowarstwowej na płytkach z żelem krzemionkowym.

3. *Odczynniki*

Wszystkie odczynniki muszą być czystości analitycznej.

3.1. Alkohol benzylowy

3.2. Chloroform

3.3. Alkohol etylowy absolutny

3.4. n-pentan

3.5. Rozpuszczalnik rozwijający: eter dietylowy

3.6. Mianowany roztwór alkoholu benzylowego: odważyć 0,1 g alkoholu benzylowego (3.1) w 100-mililitrowej kolbie miarowej, uzupełnić objętość do kreski alkoholem etylowym (3.3) i wymieszać.

3.7. Płytki do chromatografii cienkowarstwowej, szklane, 100 x 200 mm lub 200 x 200 mm, pokryte warstwą żelu krzemionkowego o grubości 0,25 mm

3.8. Środek wywołujący: kwas dodekamolibdeniano-fosforowy 10 % (m/v) roztwór w alkoholu etylowym (3.3)

4. *Aparatura*

4.1. Zwykła aparatura do chromatografii cienkowarstwowej

4.2. Zbiornik chromatograficzny, komora z dwoma zagłębieniami, o ogólnych przybliżonych wymiarach 80 mm x 230 mm x 240 mm

4.3. Bibuła chromatograficzna: Whatman lub równoważna

4.4. Lampa o promieniowaniu w zakresie nadfioletu, długość fali 254 nm

5. *Procedura*

5.1. Przygotowanie próbki

W 10-mililitrowej kolbie miarowej zważyć 1,0 g analizowanego produktu. Dodać 3 ml chloroformu (3.2) i wytrząsać energicznie aż do zdyspergowania produktu. Uzupełnić objętość alkoholem etylowym (3.3) do kreski i wytrząsnąć energicznie do powstawania klarownego lub prawie klarownego roztworu.

5.2. Chromatografia cienkowarstwowa

5.2.1. Wysycać komorę chromatograficzną (4.2) n-pentanem następująco: wyłożyć ścianki komory chromatograficznej przylegające do ściany tylnego zagłębienia bibułą chromatograficzną (4.3), upewniając się, że dolny brzeg bibuły znajduje się w zagłębieniu. Przenieść 25 ml n-pentanu (3.4) do tylnego zagłębienia, nalewając ten rozpuszczalnik ponad widoczną powierzchnię bibuły chromatograficznej wykładającej ściany. Natychmiast zamknąć pokrywę i pozostawić komorę na 15 minut.

5.2.2. Nanieść 10 µl roztworu próbki (5.1) i 10 µl roztworu mianowanego alkoholu benzylowego (3.6) w odpowiednich punktach linii startowej płytki do chromatografii cienkowarstwowej (3.7). Pozostawić do wyschnięcia.

5.2.3. Do przedniego zagłębienia komory wprowadzić pipetą 10 ml eteru dietylowego (3.5) i następnie natychmiast umieścić płytkę (5.2.2) w tym samym zagłębieniu. Szybko zamknąć pokrywę komory i rozwijać chromatogram na płytce na odległość 150 mm. Usunąć płytkę z komory chromatograficznej i pozostawić do wyschnięcia w temperaturze pokojowej.

5.2.4. Obserwować płytkę (5.2.3) w świetle nadfioletowym i zaznaczyć położenie fioletowych plam. Spryskać płytkę środkiem wywołującym (3.8) i następnie ogrzewać płytkę w temperaturze 120 °C w ciągu około 15 minut. Alkohol benzylowy występuje jako ciemnoniebieska plama.

5.2.5. Obliczyć wartość $R_f$ otrzymaną dla roztworu mianowanego alkoholu benzylowego. Ciemnoniebieska plama o tym samym czasie retencji $R_f$ otrzymana z roztworu próbki wskazuje na obecność alkoholu benzylowego.

Granica wykrywalności: 0,1 µg alkoholu benzylowego.

B. **Oznaczanie**

1. *Cel i zakres stosowania*

Celem metody jest oznaczanie alkoholu benzylowego w produktach kosmetycznych.

2. *Definicja*

Ilość alkoholu benzylowego oznaczana tą metodą jest wyrażona w procentach masowych (% m/m).

3. *Zasada*

Próbkę ekstrahuje się metanolem i ilość alkoholu benzylowego w ekstrakcie oznacza się metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC).

4. *Odczynniki*

Wszystkie odczynniki muszą być czystości analitycznej.

4.1. Metanol

4.2.4. 4-etoksyfenol

4.3. Alkohol benzylowy

4.4. Faza ruchoma: metanol (4.1)/woda (45:55 obj.)

4.5. Bazowy roztwór alkoholu benzylowego: w 100-militrowej kolbie miarowej dokładnie odważyć około 0,1 g alkoholu benzylowego (4.3). Uzupełnić objętość metanolem (4.1) do kreski i wymieszać.

4.6. Bazowy wewnętrzny roztwór mianowany: w 100-mililitrowej kolbie miarowej zważyć dokładnie około 0,1 4-etoksyfenolu (4.2). Uzupełnić objętość metanolem (4.1) do kreski i wymieszać.

4.7. Roztwory mianowane: do serii 25-mililitrowych kolb miarowych wprowadzić pipetą podane w poniższej tabeli ilości bazowego roztworu alkoholu benzylowego (4.5) i bazowego wewnętrznego roztworu mianowanego (4.6). Uzupełnić objętość do kreski metanolem (4.1) i wymieszać.

| Roztwór mianowany | Stężenie alkoholu benzylowego | | Stężenie 4-etoksyfenolu | |
|---|---|---|---|---|
| | Dodana ilość, w ml (4.5) | µg/ml* | Dodana ilość, w 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 |

(*) Wartości te podano jako wskazówkę i odpowiadają one stężeniom roztworów mianowanych przygotowanych z użyciem roztworów alkoholu benzylowego (4.5) i 4-etokstyfenolu (4.6), które zawierają odpowiednio ściśle 0,1 % (m/v) alkoholu benzylowego i ściśle 0,1 % (m/v) 4-etoksyfenolu.

5. *Aparatura*

5.1. Zwykły sprzęt laboratoryjny.

5.2. Zestaw do wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem w zakresie długości fal ultrafioletowych o zmiennej długości fali i objętością pętli przy wstrzykiwaniu 10 ml próbki.

5.3. Chromatograficzna kolumna analityczna: 250 mm x 4,6 mm ze stali kwasoodpornej wypełniona 5 mm Sphedsorb ODS lub równoważnym wypełnieniem.

5.4. Łaźnia wodna

5.5. Łaźnia ultradźwiękowa

5.6. Wirówka

5.7. Probówki do wirówki o objętości 15 ml

6. *Procedura*

6.1. Przygotowanie próbki

6.1.1. W probówce wirówki (5.7) odważyć dokładnie około 0,1 g (m gramów) próbki i dodać 5 ml metanolu (4.1).

6.1.2. Ogrzewać w łaźni wodnej utrzymywanej w temperaturze 50 °C w ciągu 10 minut, następnie umieścić probówkę w łaźni ultradźwiękowej (5.5), aż do czasu kiedy próbka będzie dokładnie zdyspergowana.

6.1.3. Schłodzić, następnie wirować próbkę przy 3500 obr./min w ciągu pięciu minut.

6.1.4. Przenieść ciecz znajdującą się na wierzchu do 25-mililitrowej kolby miarowej.

6.1.5. Ponownie ekstrahować próbkę dalszymi 5 ml metanolu (4.1). Połączyć ekstrakty w 25-mililitrowej kolbie miarowej.

6.1.6. Przenieść pipetą do 25-mililitrowej kolby miarowej 2,0 ml bazowego wewnętrznego roztworu mianowanego (4.6). Uzupełnić objętość metanolem (4.1) do kreski i wymieszać. Ten roztwór jest używany w etapie oznaczania analizy opisanym w ppkt 6.4.

6.2. Chromatografia

6.2.1. Przygotować zestaw do wysokosprawnej chromatografii cieczowej (5.2) w zwykły sposób. Nastawić szybkość przepływu fazy ruchomej (4.4) na 2,0 ml na minutę.

6.2.2. Nastawić długość fali w detektorze w zakresie fal ultrafioletowych (5.2) na 210 nm.

6.3. Kalibrowanie

6.3.1. Wprowadzić strzykawką kolejno po 10 µl wszystkich mianowanych roztworów alkoholu benzylowego (4.7) i zmierzyć powierzchnie pików alkoholu benzylowego i 4-etoksyfenolu.

6.3.2. Dla każdego roztworu mianowanego alkoholu benzylowego (4.7) obliczyć stosunek powierzchni pików alkoholu benzylowego do powierzchni pików 4-etoksyfenolu. Wykreślić krzywą odwzorowania oznaczając te stosunki na osi rzędnych i odpowiadające im stężenia alkoholu w mg na mililitr na osi odciętych.

6.4. Oznaczanie

6.4.1. Wprowadzić strzykawką 10 µl roztworu próbki (6.1.6) i zmierzyć powierzchnie pików alkoholu benzylowego i 4-etoksyfenolu. Obliczyć stosunek powierzchni pików alkoholu benzylowego do powierzchni pików 4-etoksyfenolu. Powtórzyć ten proces z dalszymi porcjami po 10 µl roztworów próbki aż do otrzymania zgodnych wyników.

6.4.2. Z krzywej odwzorowania (6.3.2) odczytać stężenie alkoholu benzylowego odpowiadające stosunki powierzchni pików alkoholu benzylowego do powierzchni pików 4-etoksyfenolu.

7. *Obliczyć*

Obliczyć zawartość alkoholu benzylowego w próbce w procentach masowych, stosując wzór:

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

w którym:

m = masa w gramach próbki pobranej do analizy (6.1.1)

c = stężenie alkoholu benzylowego w roztworze próbki (6.1.6) w mikrogramach na mililitr, otrzymane z krzywej odwzorowania.

8. *Powtarzalność* ([1])

Dla zawartości alkoholu benzylowego 1 % (m/m) różnica miedzy wynikami dwóch równoległych oznaczeń wykonanych dla tej samej próbki nie powinna przekroczyć 0,10 %.

([1]) ISO 5725

**IDENTYFIKOWANIE CYRKONU I OZNACZANIE CYRKONU, GLINU I CHLORU W NIEAEROZOLOWYCH PRODUKTACH KOSMETYCZNYCH PRZECIWPOTNYCH**

Przedstawiono pięć procedur analitycznych

A. Identyfikowanie cyrkonu

B. Oznaczanie cyrkonu

C. Oznaczanie glinu

D. Oznaczanie chloru

E. Obliczenie stosunków atomów glinu do atomów cyrkonu i sumy atomów glinu i cyrkonu do atomów chloru

A. **Identyfikowanie cyrkonu**

1. *Cel i zakres stosowania*

Celem metody jest identyfikowanie cyrkonu w nieaerozolowych produktach kosmetycznych przeciwpotnych. Nie usiłowano opisać metod odpowiednich do identyfikowania kompleksu glinowo-cyrkonowo-chlorowo-wodorotlenowego $[Al_xZr(OH)_y\ Cl_z \cdot nH_2O]$.

2. *Zasada*

Cyrkon identyfikuje się dzięki tworzeniu z czerwienią alizarynową S charakterystycznego czerwono-fioletowego osadu w środowisku silnie kwaśnym.

3. *Odczynniki*

Wszystkie odczynniki muszą być czystości analitycznej.

3.1 Kwas solny stężony, $d_{20}$ =1,18 g/ml

3.2. Czerwień alizarynową S (C.1.58005); 2 % (m/v) wodny roztwór soli sodowej kwasu alizarynosulfonowego.

4. *Aparatura*

4.1. Zwykły sprzęt laboratoryjny

5. *Procedura*

5.1. Do około 1 g próbki w probówce dodać 2 ml wody. Zamknąć probówkę i wytrząsnąć.

5.2. Dodać trzy krople czerwieni alizarynowej S (3.2) i następnie 2 ml stężonego kwasu solnego (3.1), zamknąć i wytrząsnąć.

5.3. Pozostawić do odstania na około dwie minuty.

5.4. Czerwono-fioletowe zabarwienie cieczy i osadu znajdujące się na wierzchu wskazuje na obecność cyrkonu.

B. **Oznaczanie cyrkonu**

1. *Cel i zakres stosowania*

Metoda jest odpowiednia do oznaczania cyrkonu w kompleksach glinowo-cyrkonowo-chlorkowo-wodorotlenowych do maksymalnego stężenia 7,5 % (m/m) cyrkonu w nieaerozolowych środkach przeciwpotnych.

2. *Zasada*

Cyrkon ekstrahuje się z produktu w kwaśnym środowisku i oznacza metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

3. *Odczynniki*

Wszystkie odczynniki muszą być czystością analitycznej.

3.1. Kwas solny, stężony, $d_{20}$ =1,18 g/ml

3.2. Kwas solny, roztwór 10 % (v/v): do 500 ml wody w zlewce dodać 100 ml stężonego kwasu solnego (3.1), dokładnie wymieszać. Przenieść roztwór do jednoliterowej kolby miarowej i uzupełnić wodą do kreski.

3.3. Bazowy mianowany roztwór cyrkonu zawierający 1000 mg/ml w 0,5M roztworze kwasu solnego („SpectrosoL" lub równoważny).

3.4. 6-hydrat chlorku glinu [$AlCl_3 \cdot 6H_2O$]: odczynnik: rozpuścić 22,6 g 6-hydratu chloru glinu w 250 ml 10-procentowego (v/v) roztworu kwasu solnego (3.2).

3.5. Odczynnik chlorku amonu: rozpuścić 5,0 g chlorku amonu w 250 ml 10-procentowego (v/v) roztworu kwasu solnego (3.2).

4. *Aparatura*

4.1. Zwykły sprzęt laboratoryjny

4.2. Mieszadło magnetyczne z ogrzewaniem

4.3. Bibuła filtracyjna (Whatman nr 41 lub równoważna)

4.4. Spektrofotometr absorpcji atomowej wyposażony w lampę z katodą wnękową do oznaczania cyrkonu.

5. *Procedura*

5.1. Przygotowanie próbki.

5.1.1. Odważyć dokładnie około 1,0 g (m gramów) jednorodnej próbki produktu w 150-mililitrowej zlewce. Dodać 40 ml wody i 10 ml kwasu solnego (3.1).

5.1.2. Umieścić zlewkę w mieszadle magnetycznym z ogrzewaniem (4.2) Rozpocząć mieszanie i ogrzewać do wrzenia. Umieścić szkiełko zegarkowe na zlewce, aby zapobiec szybkiemu wysychaniu. Ogrzewać do wrzenia w ciągu pięciu minut, zdjąć zlewkę z mieszadła i schłodzić do temperatury pokojowej.

5.1.3. Przesączyć zawartość zlewki przez bibułę filtracyjną (4.3) do 100-mililitrowej kolby miarowej. Przepłukać zlewkę dwoma 10-mililitrowymi porcjami wody i dodać przemywki po przesączeniu do kolby miarowej. Uzupełnić objętość wodą do kreski i wymieszać. Ten roztwór używa się również do oznaczania glinu (dział C).

5.1.4. Przenieść pipetą 20,00 ml roztworu próbki (5.1.3), 5,00 ml odczynnika chlorku glinu (3.4) i 5,00 ml odczynnika chlorku amonu (3.5) do 50-mililitrowej kolby miarowej. Uzupełnić objętość 10-procentowym (v/v) roztworem kwasu solnego (3.2) do kreski i wymieszać.

5.2. Warunki analizy metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej:

płomień: podtlenek azotu/acetylen

długość fali: 360,1 nm

korekcja tła: nie stosuje się

własności płomienia: bogaty, dla uzyskania maksymalnej absorbancji konieczna będzie optymalizacja wysokości palnika i warunków spalania.

5.3. Kalibrowanie

5.3.1. Przenieść pipetą po 5,00, 10,00, 15,00, 20,00 i 25,00 ml bazowego roztworu mianowanego cyrkonu (3.3) do serii 50-militrowych kolb miarowych. Do wszystkich kolb miarowych dodać pipetą po 5,00 ml odczynnika chlorku glinu (3.4) i 5,00 ml odczynnika chlorku amonu (3.5). Uzupełnić objętość 10-procentowym (v/v) roztworem kwasu solnego (3.2) do kreski i wymieszać. Te roztwory zawierają odpowiednio po 100, 200, 300, 400 i 500 mg cyrkonu w mililitrze.

Podobnie przygotować roztwór ślepej próby niezawierający roztworu mianowanego cyrkonu.

5.3.2. Zmierzyć absorbancję roztworu ślepej próby (5.3.1) i stosować uzyskaną wartość jako odpowiadającą zerowemu stężeniu cyrkonu dla krzywej odwzorowania. Zmierzyć absorbancję wszystkich mianowanych roztworów cyrkonu do kalibrowania (5.3.1). Wykreślić krzywą odwzorowania odpowiadającą stosunkom wartości absorbancji do stężenia cyrkonu.

5.4. Oznaczanie

Zmierzyć absorbancję roztworu próbki (5.1.4). Z krzywej odwzorowania odczytać stężenie cyrkonu odpowiadające wartości absorbancji otrzymanej dla roztworu próbki.

6. *Obliczenie*

Obliczyć zawartość cyrkonu w próbce w procentach masowych stosując wzór:

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

w którym:

m = masa w gramach próbki pobranej do analizy (5.1.1),

c = stężenie cyrkonu w roztworze próbki (5.1.4) w mikrogramach na milimetr, otrzymane z kalibrowania.

7. *Powtarzalność* ([1])

Dla zawartości cyrkonu 3,0 % (m/m) różnica między wynikami dwóch równoległych oznaczeń wykonanych dla tej samej próbki nie powinna przekraczać 0,10 % (m/m).

8. *Uwaga*

Zastosowanie metody plazmy sprzężonej indukcyjnie - emisyjnej spektometrii atomowej jest dozwolone jako metody alternatywnej w stosunku do płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

## C. **Oznaczanie glinu**

1. *Cel i zakres stosowania*

Celem metody jest oznaczanie glinu znajdującego się w kompleksach glinowo-cyrkonowo-chlorkowo-wodorotlenowych do maksymalnego stężenia 12 % (m/m) glinu w nieaerozolowych środkach przeciwpotnych.

2. *Zasada*

Glin ekstrahuje się z produktu w środowisku kwaśnym i oznacza metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

3. *Odczynniki*

Wszystkie odczynniki muszą być czystości analitycznej.

3.1. Kwas solny, stężony, $d_{20}$ =1,18 g/ml

3.2. Kwas solny, 1 % (v/v): do 50 ml wody w zlewce dodać 10 ml stężonego kwasu solnego (3.1), dokładnie wymieszać. Przenieść roztwór do jednolitrowej kolby miarowej i uzupełnić objętość wodą do kreski.

3.3. Bazowy mianowany roztwór glinu zawierający 1000 mg/ml w 0,5M roztworze kwasu azotowego (V) („SpectrosoL" lub równoważny).

3.4. Odczynnik chlorku potasu: rozpuścić 10,0 g chlorku potasu w 250 ml 1 % (v/v) roztworu kwasu solnego (3.2).

4. *Aparatura*

4.1. Zwykły sprzęt laboratoryjny

4.2. Spektrometr absorpcji atomowej wyposażony w lampę z katodą wnękową do oznaczania glinu

5. *Procedura*

5.1. Przygotowanie próbki.

Do oznaczania zawartości glinu używa się roztworu przygotowanego w B.5.1.3.

5.1.1. Przenieść pipetą 5,00 ml roztworu próbki (B.5.1.3) i 10,00 ml odczynnika chlorku potasu (3.4) do 100-mililitrowej kolby miarowej. Uzupełnić objętość 1-procentowym (v/v) roztworem kwasu solnego (3.2) do kreski i wymieszać.

5.2. Warunki analizy metodą absorbcyjnej spektometrii atomowej:

płomień: podtlenek azotu/acetylen

długość fali: 309,3

korekcja tła: nie stosuje się

własności płomienia: bogaty, dla uzyskania maksymalnej absorbancji konieczna jest optymalizacja wysokości palnika i warunków spalania.

5.3. Kalibrowanie

5.3.1. Przenieść pipetą po 1,00, 2,00, 3,00, 4,00 i 5,00 ml bazowego mianowanego roztworu glinu (3.3) do serii 100-mililitrowych kolb miarowych. Do wszystkich kolb miarowych przenieść pipetą po 1,00 ml odczynnika chlorku potasu (3.4) i uzupełnić objętość 1-procentowym (v/v) roztworem kwasu solnego (3.2) i wymieszać. Te roztwory zawierają po 10, 20, 30, 40 i 50 µg glinu w mililitrze.

Podobnie przygotować roztwór ślepej próby niezawierający roztworu mianowanego glinu.

([1]) ISO 5725

5.3.2. Zmierzyć absorbancję roztworu ślepej próby (5.3.1) i stosować uzyskaną wartość jako odpowiadającą zerowemu stężeniu glinu dla krzywej odwzorowania. Zmierzyć absorbancję wszystkich mianowanych roztworów glinu do kalibrowania. Wykreślić krzywą odwzorowania odpowiadającą stosunkom wartości absorbancji do zawartości glinu.

5.4. Oznaczenie

Zmierzyć absorbancję roztworu próbki (5.1.1). Z krzywej odwzorowania odczytać stężenie glinu odpowiadające wartości absorbancji otrzymanej dla roztworu próbki.

6. *Obliczenie*

Obliczyć zawartość glinu w próbce w procentach masowych stosując wzór

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

w którym:

m = masa w gramach próbki pobranej do analizy (B.5.1.1),

c = stężenie glinu w roztworze próbki (5.1.1) w mikrogramach na mililitr, otrzymane z krzywej odwzorowania.

7. *Powtarzalność* ([1])

Dla zawartości glinu 3,5 % (m/m) różnica miedzy wynikami dwóch równoległych oznaczeń wykonanych dla tej samej próbki nie powinna przekraczać 0,10 % (m/m).

8. *Uwaga*

Zastosowanie metody plazmy sprzężonej indukcyjnie - emisyjnej spektometrii atomowej jest dozwolone jako metody alternatywnej w stosunku do płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

## D. **Oznaczanie chloru**

1. *Cel i zakres stosowania*

Celem metody jest oznaczanie chloru obecnego w postaci jonu chlorkowego w kompleksie glinowo-cyrkonowo-chlorkowo-wodorotlenowym w nieaerozolowych środkach przeciwpotnych.

2. *Zasada*

Jon chlorkowy w produkcie oznacza się przez miareczkowanie potencjometryczne mianowanym roztworem azotanu (V) srebra.

3. *Odczynniki*

Wszystkie odczynniki muszą być czystości analitycznej.

3.1. Kwas azotowy (V) stężony, $d_{20}$ -= l,42 g/ml

3.2. Kwas azotowy (V), 5 % (v/v), roztwór: do 250 ml wody w zlewce dodać 25 ml stężonego kwasu azotowego (V) (3.1), starannie wymieszać. Przenieść ten roztwór do 500 ml kolby miarowej, uzupełnić wodą do kreski.

3.3. Aceton

3.4. Azotan (V) srebra, 0,1M roztwór mianowany („AnalaR" lub równoważny)

4. *Aparatura*

4.1. Zwykły sprzęt laboratoryjny

4.2. Mieszadło magnetyczne z ogrzewaniem

4.3. Elektroda srebrna

4.4. Kalomelowa elektroda odniesienia

4.5. Miernik pH/miliwolt odpowiedni do miareczkowania potencjometrycznego

([1]) ISO 5725

5. *Procedura*

5.1. Przygotowanie próbki

5.1.1. W 250-mililitrowej zlewce odważyć dokładnie około 1,0 g (m gramów) jednorodnej próbki produktu. Dodać 80 ml wody i 20 ml 5-procentowego (v/v) roztworu kwasu azotowego (V) (3.2).

5.1.2. Umieścić zlewkę na ogrzewanym mieszadle magnetycznym (4.2). Rozpocząć mieszanie i ogrzewać do wrzenia. Umieścić szkiełko zegarkowe na wierzchu zlewki, aby zapobiec szybkiemu wysychaniu. Ogrzewać do wrzenia w ciągu pięciu minut, zdjąć zlewkę z ogrzewacza i schłodzić do temperatury pokojowej.

5.1.3. Dodać 10 ml acetonu (3.3), zanurzyć elektrody (4.3. i 4.4) poniżej powierzchni roztworu i rozpocząć mieszanie. Miareczkować potencjometrycznie 0,1M roztworem azotanu (V) srebra (3.4) i wykreślić krzywą różniczkową do oznaczania punktu końcowego (V ml).

6. *Obliczenie*

Obliczyć zawartość chloru w próbce w procentach masowych stosując wzór:

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

w którym

m = masa próbki pobranej do analizy (5.1.1) w gramach,

V = objętość 0,1M roztworu azotanu (V) srebra w mililitrach, zużyte do miareczkowania w punkcie końcowym (5.1.3).

7. *Powtarzalność* ([1])

Dla zawartości chloru 4 % (m/m) różnica między wynikami dwóch równoległych oznaczeń wykonanych dla tej samej próbki nie powinna przekraczać 0,10 % (m/m).

E. **Obliczenie stosunku atomów glinu do atomów cyrkonu oraz sumy atomów glinu i cyrkonu do atomów chloru**

1. *Obliczenie stosunku atomów glinu do atomów cyrkonu*

Obliczyć stosunek Al:Zr, stosując wzór:

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

2. *Obliczenie stosunku sumy atomów glinu i cyrkonu do atomów chloru*

Obliczyć stosunek (Al + Zr):Cl, stosując wzór:

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

**IDENTYFIKOWANIE I OZNACZAMIE HEKSAMIDYNY, DIBROMOHEKSAMIDYNY, DIBROMOPROPAMIDYNY I CHLOROHEKSYDYNY**

1. *Cel i zakres stosowania*

Celem metody jest jakościowe i ilościowe oznaczanie:

— heksamidyny i jej soli, łącznie z izetionianem i 4-hydroksybenzoesanem,

— dibromoheksamidyny i jej soli, łącznie z izetionianem,

— dibromopropamidyny i jej soli, łącznie z izetionianem,

— dioctanu, diglukonianu i chlorowodorku chloroheksydyny w produktach kosmetycznych.

2. *Definicja*

Stężenia heksamidyny, dibromoheksamidyny, dibromopropamidyny i chloroheksydyny oznaczone tą metodą są wyrażone jako procent masowy (% m/m).

3. *Zasada*

Identyfikowanie i oznaczanie wykonuje się metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) na fazie odwróconej, jonów dwubiegowych z następną detekcją spektometryczną w zakresie nadfioletu. Heksamidynę, dibromoheksamidynę, dibromopropamidynę i chloroheksydynę identyfikuje się na podstawie ich czasów retencji po rozdziale na kolumnie chromatograficznej.

([1]) ISO 5725

4. *Odczynniki*

Wszystkie odczynniki muszą być czystości analitycznej.

4.1. Metanol

4.2. Monohydrat heptano-1-sulfonian sodu

4.3. Kwas octowy lodowaty, $d_{20}$ = 1,05 g/ml

4.4. Chlorek sodowy

4.5. Fazy ruchome

4.5.1. Rozpuszczalnik 1:0,005 M roztwór monohydratu i heptano-1-sulfonianu sodu (4.2) w metanolu nastawiony na pH 3,5 kwasem octowym lodowatym (4.3).

4.5.2. Rozpuszczalniki II: 0,005M roztwór monohydratu heptano-1-sulfonianu sodu (4.2) w wodzie nastawiony na pH 3,5 kwasem octowym lodowatym (4.3).

*Uwaga:* Jeśli konieczne jest poprawienie kształtu pików można zmodyfikować fazy ruchome i przygotować je następująco:

— rozpuszczalnik I: rozpuścić 5,84 g chlorku sodowego (4.4) i 1,1013 g monohydratu i heptano-1-sulfonianu sodu (4.2) w 100 ml wody, dodać 900 ml metanolu (4.1) i nastawić na wyraźne pH 3,5 kwasem octowym lodowatym (4.3).

— rozpuszczalnik II: rozpuścić 5,84 g chlorku sodowego (4.4) i 1,1013 g monohydratu 1-heptanosulfonianu sodu (4.2) w jednym litrze wody i nastawić na pH 3,5 kwasem octowym lodowatym (4.3).

4.6. Diizetionian heksamidyny [$C_{20}H_{24}N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$]

4.7. Diizetionian dibromoheksamidyny [$C_{20}H_{24}Br_2N_4O_2 \cdot 2C_2H_4O_4S$]

4.8. Diizetionian dibromopropamidyny [$C_{17}H_{18}Br_2N_4O_2O \cdot 2C_2H_6O_4S$]

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

4.10. Roztwory odniesienia: przygotować 0,05-procentowe (m/v) roztwory wszystkich czterech środków konserwujących (4.6-4.9) w rozpuszczalniku I (4.5.1).

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

4.12. 4,4, =-dichloro-3-(trifluorometylo)-karbanilid (halocarban).

5. *Aparatura*

5.1. Zwykły sprzęt laboratoryjny

5.2. Wysokosprawny chromatograf cieczowy z detektorem w zakresie promieniowania nadfioletowego o zmiennej długości fali

5.3. Kolumna analityczna: stal kwasoodporna, długość 30 cm, średnica wewnętrzna 4 mm, z wypełnieniem, µ-Bondapack Cg, 10 µm lub równoważnym

5.4. Łaźnia ultradźwiękowa

6. *Identyfikowanie*

6.1. Przygotowanie próbki

Odważyć około 0,5 g próbki w 10-mililitrowej kolbie miarowej i uzupełnić objętość do kreski rozpuszczalnikiem I (4.5.1) Umieścić kolbę w łaźni ultradźwiękowej (5.4) na 10 minut. Przesączyć lub odwirować roztwór. Zebrać przesącz lub ciecz znajdującą się na wierzchu do analizy chromatograficznej.

6.2. Chromatografia

6.2.1. Gradientowy przepływ fazy ruchomej

| Czas, w min | Rozpuszczalnik I, w % v/v (4.5.1) | Rozpuszczalnik II, w % v/v (4.5.2) |
|---|---|---|
| 0 | 50 | 50 |
| 15 | 65 | 35 |
| 30 | 65 | 35 |
| 45 | 50 | 50 |

6.2.2. Nastawić szybkość przepływu fazy ruchomej (6.2.l) na 1,5 ml/min, a temperaturę kolumny na 35 °C.

6.2.3. Nastawić długość fali detektora na 264 nm.

6.2.4. Wprowadzić strzykawką po 10 µl wszystkich roztworów odniesienia (4.10) i zarejestrować ich chromatogramy.

6.2.5. Wprowadzić strzykawką 10 µl roztworu próbki (6.1) i zarejestrować jego chromatogram.

6.3. Zidentyfikować, czy w próbce znajduje się heksamidyna, dibromoheksamidyna, dibromopropamidyna lub chloroheksydyna przez porównanie czasu retencji pików zarejestrowanych w ppkt 6.2.5 z czasami retencji otrzymanymi dla roztworów odniesienia w ppkt 6.2.4.

7. *Oznaczanie*

7.1. Oznaczanie

Przygotowanie roztworów odniesienia. Jako wewnętrzny standard zastosować jeden ze środków konserwujących (4.6-4.9) nieznajdujący się w próbce.

Jeśli nie jest to możliwe, można użyć triclocarbanu (4.11) lub halocarbanu (4.12).

7.1.1. Bazowy 0,05-procentowy (m/v) roztwór środka konserwującego zidentyfikowanego w ppkt 6.3 w rozpuszczalniku I.

7.1.2. Bazowy 0,05-procentowy (m/v) roztwór środka konserwującego wybranego jako wewnętrzny standard w rozpuszczalniku I.

7.1.3. Przygotować cztery mianowane roztwory dla wszystkich zidentyfikowanych środków konserwujących poprzez przeniesienie do serii 10-mililitrowych kolb miarowych objętości roztworów bazowych zidentyfikowanych środków konserwujących (7.1.1) i odpowiednich objętości bazowego wewnętrznego roztworu mianowanego (7.1.2) zgodnie z poniższą tabelą. Uzupełnić objętość we wszystkich kolbach rozpuszczalnikiem (4.5.1) do kreski i wymieszać.

| Mianowany roztwór | Bazowy wewnętrzny roztwór mianowany | Bazowy roztwór zidentyfikowanego środka konserwującego | |
|---|---|---|---|
| | ilość dodanych ml (7.1.2) | ilość dodanych 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 |

(*) Wartości te podano jako wskazówkę i odpowiadają one stężeniom zidentyfikowanych środków konserwujących w roztworach mianowanych przygotowanych z użyciem roztworu bazowego, który zawiera dokładnie 0,05 % zidentyfikowanego środka konserwującego.

7.2. Przygotowanie próbki

7.2.1 W 10-mililitrowej kolbie miarowej odważyć dokładnie około 0,5 g (g gramów) próbki, dodać 1,0 ml wewnętrznego roztworu mianowanego (7.1.2) i 6 ml rozpuszczalnika (4.5.1) i wymieszać.

7.2.2. Umieścić kolbę w łaźni naddźwiękowej (5.4) na 10 minut. Schłodzić. Uzupełnić objętość rozpuszczalnikiem I do kreski i wymieszać. Odwirować lub przesączyć przez karbowany sączek z bibuły filtracyjnej. Zebrać ciecz znajdującą się na wierzchu lub przesącz, zależnie od stosowanego sposobu analizy chromatograficznej.

7.3. Chromatografia

7.3.1. Nastawić gradient fazy ruchomej, szybkość przepływu fazy ruchomej, temperaturę kolumny i długość fali w detektorze UV w aparaturze HPLC (5.2) na warunki takie, jakie są wymagane na etapie identyfikowania (6.2.1 do 6.2.3).

7.3.2. Wprowadzić strzykawką 10 µl roztworu próbki (7.2.2) i zmierzyć powierzchnię pików. Powtórzyć ten proces z dalszymi 10 µl porcjami roztworu próbki aż do uzyskania zgodnych wyników. Obliczyć stosunek powierzchni piku odpowiadającego analizowanemu związkowi do powierzchni piku odpowiadającego wewnętrznemu standardowi.

7.4. Kalibrowanie

7.4.1. Wprowadzić strzykawką po 10 µl roztworów mianowanych (7.1.3) i zmierzyć powierzchnię pików.

7.4.2. Dla każdego roztworu mianowanego (7.1.3) obliczyć stosunek powierzchni piku heksamidyny, dibromoheksamidyny, dibromopropanudyny lub chloroheksydyny do powierzchni piku wewnętrznego standardu. Wykreślić krzywą odwzorowania oznaczając te stosunki na osi rzędnych i odpowiednie stężenia zidentyfikowanych środków konserwujących w roztworach mianowanych, w mikrogramach na mililitr, na osi odciętych.

7.4.3. Z krzywej odwzorowania (7.4.2) odczytać stężenie zidentyfikowanego środka konserwującego odpowiadające stosunkowi powierzchni piku obliczonemu w ppkt 7.3.2.

8. *Obliczenie*

8.1. Obliczyć zawartość heksamidyny, dibromoheksamidyny, dibromopropamidyny lub chloroheksydyny w próbce w procentach masowych, stosując wzór:

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

w którym:

p = masa próbki pobranej do analizy, w gramach (7.2.1),

c = stężenie środka konserwującego w roztworze próbki, w mikrogramach na mililitr, otrzymane z krzywej odwzorowania,

$MW_1$ = ciężar cząsteczkowy podstawowej formy obecnego środka konserwującego

i

$MW_2$ = ciężar cząsteczkowy odpowiedniej soli (patrz pkt 10).

9. *Powtarzalność* ([1])

Dla stężenia heksamidyny, dibromoheksamidyny, dibromopropamidyny lub chloroheksydyny 0,1 % (m/m) różnica między wynikami dwóch równoległych oznaczeń wykonanych dla tej samej próbki nie powinna przekraczać 0,005 %.

10. *Tablica ciężarów cząsteczkowych*

| | | |
|---|---|---|
| Heksamidyna | C20H26N4O2 | 354,45 |
| 2-hydroksyetanosulfonian | C20H26N4O2 · 2C2H6O4S | 606,72 |
| Di-p-hydroksybenzoesan | C20H26N4O2 · 2C7H6O3 | 630,71 |
| dibromoheksamidyna | C20H24Br2N4O2 | 512,24 |
| 2-hydroksyetanosulfonian dibromoheksamidyny | C20H24Br2N4O2 · 2C2H6O4S | 764,51 |
| dibromopropamidyna | C17H18Br2N4O2 | 470,18 |
| 2-hydroksyetanosulfonian dibromopropamidyny | C17H18Br2N4O2 · 2C2H6O4S | 722,43 |
| chlorheksydyna | C22H30Cl2N10 | 505,45 |
| dioctan chlorheksydyny | C22H30Cl2N10 · 2C2H4O2 | 625,56 |
| diglukonian chlorheksydyny | C22H30Cl2N10 · 2C6H12O7 | 897,76 |
| dichlorowodorek chlorheksydyny | C22H30Cl2N10 · 2HCl | 578,37 |

([1]) ISO 5725