31993L0073

14.9.1993 ОФИЦИАЛЕН ВЕСТНИК НА ЕВРОПЕЙСКИТЕ ОБЩНОСТИ L 231/34

ПЕТА ДИРЕКТИВА 93/73/ЕИО НА КОМИСИЯТА
от 9 септември 1993 година
относно методите за анализ, необходими за проверките на състава на козметичните продукти

КОМИСИЯТА НА ЕВРОПЕЙСКИТЕ ОБЩНОСТИ,

като взе предвид Договора за създаването на Европейската икономическа общност,

като взе предвид Директива 76/768/ЕИО на Съвета от 27 юли 1976 г. за сближаване на законодателствата на държавите-членки относно козметичните продукти ([1]), последно изменена с Директива 93/35/ЕИО ([2]), и по-специално член 8, параграф 1 от нея,

като има предвид, че Директива 76/768/ЕИО предвижда официални проверки на козметичните продукти, с цел да се установи спазването на условията, предвидени в общностните разпоредби относно състава на козметичните продукти;

като има предвид, че всички необходими методи за анализ трябва да бъдат определени в най-кратък срок; като има предвид, че вече са предприети четири мерки по силата на Директива 80/1335/ЕИО на Комисията ([3]), изменена с Директива 87/143/ЕИО ([4]), Директива 82/434/ЕИО на Комисията ([5]), изменена с Директива 90/207/ЕИО ([6]) и Директиви 83/514/ЕИО ([7]) и 85/490/ЕИО ([8]) на Комисията; като има предвид, че идентификацията и дозировката на сребърен нитрат, идентификацията и дозировката на селенов дисулфид в шампоаните против пърхут, дозировката на разтворими барий и стронций в пигменти под формата на соли и цветни лакове, идентификацията и дозировката на бензил алкохол, идентификацията на цирконий и дозировката на цирконий, алуминий и хлор в неаерозолни антиперспиранти и идентификацията и дозировката на хексамидин, дибромохексамидин, дибромопропадимин и хлорхексидин представляват пети етап;

като има предвид, че мерките, предвидени в настоящата директива, са в съответствие със становището на Комитета по привеждане в съответствие с техническия прогрес на Директива 76/768/ЕИО,

ПРИЕ НАСТОЯЩАТА ДИРЕКТИВА:

Член 1

Държавите-членки приемат всички необходими мерки, за да гарантират, че по време на официалните проверки на козметичните продукти:

— идентификацията и дозировката на сребърен нитрат,

— идентификацията и определянето на селенов дисулфид в шампоаните против пърхот,

— идентификацията и дозировката на разтворими барий и стронций в пигменти под формата на соли и цветни лакове;

— идентификацията и дозировката съдържанието на бензил алкохол,

— идентификацията и дозировката на цирконий и определянето на цирконий, алуминий и хлор в неаерозолни антиперспиранти,

— идентификацията и дозировката съдържанието на хексамидин, дибромохексамидин, дибромопропамидин и хлорхексадин,

се провеждат съгласно описаните в приложението методи.

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

Член 2

1. Държавите-членки въвеждат в сила законовите, подзаконовите и административните разпоредби, необходими за да се съобразят с настоящата директива, най-късно на 30 септември 1994 г. Те незабавно уведомяват за това Комисията.

Когато държавите-членки приемат тези разпоредби, в тях се съдържапозоваване на настоящата директива или то се извършва в момента на официалното им публикуване. Условията и редът на позоваване се определят от държавите-членки.

2. Държавите-членки съобщават на Комисията текстовете на основните разпоредби от националното законодателство, които те приемат в областта, уредена с настоящата директива.

Член 3

Адресати на настоящата директива са държавите-членки.

Съставено в Брюксел на 9 септември 1993 година.

За Комисията

Christiane SCRIVENER

Член на Комисията

ПРИЛОЖЕНИЕ

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СРЕБЪРЕН НИТРАТ В КОЗМЕТИЧНИ ПРОДУКТИ

А. **Идентификация**

1. *Цел и приложно поле*

Този метод описва идентификацията на сребърния нитрат като сребро във водни козметични продукти.

2. *Принцип*

Среброто се идентифицира с характерната бяла утайка, образувана с хлорните йони.

3. *Реактиви*

Всички реактиви трябва да са с аналитична чистота.

3.1. Разтвор на солна киселина, 2 M

3.2. Амоняк: концентриран разтвор на амониев хидроксид (d_{20} = 0,88 г/см^3 (мл) се разрежда с равен обем вода и се разбърква.

3.3. Разтвор на азотна киселина, 2 M

4. *Апаратура*

4.1. Стандартно лабораторно оборудване

4.2. Центрофуга

5. *Процедура*

5.1. В центрофужна епруветка се към около 1 г от пробата се добавят няколко капки 2 M разтвор на солна киселина (точка 3.1) до пълно утаяване. Разбърква се и се центрофугира.

5.2. Повърхностният слой се отстранява и утайката се промива еднократно с пет капки студена вода. Промивната вода се изхвърля.

5.3. В центрофужната епруветка се добавя количество вода, равно на обема на утайката. Нагрява се до кипване и се разбърква.

5.4. Горещата смес се центрофугира; отстранява се бистрият разтвор.

5.5. Към утайката се прибавят няколко капки амонячен разтвор (точка 3.2), разбърква се и се центрофугира.

5.6. Върху стъклена плочка се поставя една капка от бистрия разтвор и към нея се прибавят няколко капки азотна киселина (точка 3.3).

5.7. Бялата утайка показва наличието на сребро.

Б. **Дозировка**

1. *Цел и приложно поле*

Този метод описва дозировката на сребърен нитрат като сребро в козметични продукти, предназначени за оцветяване на мигли и вежди.

2. *Принцип*

Среброто в продукта се определя чрез атомно-абсорбционна спектрометрия.

3. *Реактиви*

Всички реактиви трябва да са с аналитична чистота.

3.1. Разтвор на азотна киселина, 0,02 M

3.2. Стандартни разтвори на сребро

3.2.1. Основен стандартен разтвор на сребро: 1000 мкг/см^3 (мл) в 0,5 M разтвор на азотна киселина („SpectrosoL“ или еквивалентен).

3.2.2. Разреден стандартен разтвор на сребро: 100 мкг/см^3 (мл): в пикнометър от 100 см^3 (мл) с пипета се прехвърлят 10 см^3 (мл) от основния стандартен разтвор на сребро (точка 3.2.1). Долива се до марката с 0,02 М разтвор на азотна киселина (точка 3.1) и се разбърква. Този стандартен разтвор трябва да е приготвен непосредствено преди употреба и да се съхранява в бутилка от тъмно стъкло.

4. *Апаратура*

4.1. Стандартно лабораторно оборудване

4.2. Атомно-абсорбционен спектрометър със сребърна лампа (кухокатодна)

5. *Процедура*

5.1. Приготвяне на пробата

Претегля се около 0,1 г (м грам) с точност до 0,001 г от хомогенна проба на продукта. Прехвърля се количествено в пикнометър от 1 дм^3 (л), долива се до марката с 0,02 М разтвор на азотна киселина (точка 3.1) и се разбърква.

5.2. Условия за атомно-абсорбционна спектрометрия

Пламък: въздух — ацетилен

Дължина на вълната: 338,3 nm

Корекция на фона: да

Условия на горене: слаб окислителен пламък; за постигане на максимална абсорбция е необходимо височината на горелката и подаването на газовата смес да се оптимизират.

5.3. Калибриране

5.3.1. В пикнометри от 100 см^3 (мл) с пипета се поставят съответно: 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см^3 (мл) от разредения стандартен разтвор на сребро (точка 3.2.2). Всяка колба се долива до марката с 0,02 М разтвор на азотна киселина (точка 3.1) и се разбърква. Тези разтвори съдържат съответно 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мкг/см^3 (мл) сребро.

5.3.2. Измерва се абсорбцията на 0,02 М разтвор на азотна киселина (точка 3.1) и тази стойност се използва като нулева концентрация на сребро за стандартната крива. Измерва се абсорбцията на всеки стандартен разтвор на сребро (точка 5.3.1). Построява се стандартна крива, като се нанасят стойностите на абсорбцията спрямо концентрацията на сребро.

5.4. Дозировка

Измерва се абсорбцията на пробата (точка 5.1). От стандартната крива се отчита концентрацията на сребро, съответстваща на абсорбцията, получена за разтвора на пробата.

6. *Изчисления*

Съдържанието на сребърен нитрат в пробата се изчислява в % от масата (m/m) по формулата:

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

където:

m = е масата в г на пробата, взета за анализ (точка 5.1);

и

c = концентрацията на сребро в разтвора на пробата (точка 5.1), отчетена от стандартната крива, в мкг/см^3 (мл).

7. *Повторяемост* ([1])

За съдържание на сребърен нитрат от 4 % (m/m) разликата между резултатите от две успоредни дозировки, извършени на една и съща проба, не трябва да надвишава 0,05 % (m/m).

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ДОЗИРОВКА НА СЕЛЕНОВ ДИСУЛФИД В ШАМПОАНИ ПРОТИВ ПЪРХОТ

А. **Идентификация**

1. *Цел и приложно поле*

Този метод се отнася за идентификацията на селенов дисулфид като селен в шампоани против пърхот.

2. *Принцип*

Селенът се идентифицира с характерното жълто до оранжево оцветяване, което се получава при реакция с карбамид и калиев йодид.

([1]) ISO 5725.

3. *Реактиви*

Всички реактиви трябва да са с аналитична чистота (ч.з.а.).

3.1. Концентрирана азотна киселина - (d_{20} = 1,42 г/см^3 (мл)

3.2. Карбамид

3.3. Разтвор на калиев йодид, 10 % (m/v): разтварят се 10 г калиев йодид в 100 см^3 (мл) вода

4. *Апаратура*

4.1. Стандартно лабораторно оборудване

4.2. Епруветка за разлагане с обем 100 см^3 (мл)

4.3. Нагревателен блок за разлагане

4.4. Филтърна хартия (Whatman № 42 или еквивалентна) или мембранен филтър 0,45 мкм.

5. *Процедура*

5.1. Около 1 г от шампоана се поставят в епруветка за разлагане (точка 4.2), прибавят се 2,5 см^3 (мл) концентрирана азотна киселина (точка 3.1) и се разлагат в блока (точка 4.3) при температура 150 °C в продължение на 30 мин.

5.2. Разложената проба се разрежда до 25 см^3 (мл) с вода и се филтрува през филтърна хартия или мембранен филтър (точка 4.4).

5.3. Към 2,5 см^3 (мл) от филтрата, се прибавят 1 см^3 (мл) вода, 2,5 г карбамид и се кипва. Охлажда се и се прибавя 1 см^3 (мл) разтвор на калиев йодид (точка 3.3).

5.4. Жълтото до оранжево оцветяване, което бързо потъмнява при престояване, показва наличието на селен.

Б. **Дозировка**

1. *Цел и приложно поле*

Този метод се прилага за дозировката на селенов дисулфид като селен в шампоани против пърхот, съдържащи до 4,5 % (m/m) селенов дисулфид.

2. *Принцип*

Пробата се разлага с азотна киселина и селенът се определя чрез атомно-абсорбционна спектрометрия.

3. *Реактиви*

Всички реактиви трябва да са с аналитична чистота (ч.з.а.).

3.1. Концентрирана азотна киселина (d_{20} = 1,42 г/см^3 (мл)

3.2. Разтвор на азотна киселина, 5 % (v/v): 50 см^3 (мл) концентрирана азотна киселина се прибавят към 500 см^3 (мл) вода в стъклена чаша при непрекъснато разбъркване. Този разтвор се прехвърля в пикнометър от 1 дм^3 (л) и се долива до марката с вода.

3.3. Основен стандартен разтвор на селен, 1000 мкг/см^3 (мл) в 0,5 M азотна киселина („SpectrosoL“ или еквивалентна)

4. *Апаратура*

4.1. Стандартно лабораторно оборудване

4.2. Епруветка за разлагане с обем 100 см^3 (мл)

4.3. Нагревателен блок за разлагане

4.4. Филтърна хартия (Whatman № 42 или еквивалентна) или мембранен филтър 0,45 мкм

4.5. Атомно-абсорбционен спектрометър със селенова лампа (безелектродна)

5. *Процедура*

5.1. Приготвяне на пробата

5.1.1. Претегля се около 0,2 г (M) с точност до 0,001 г от хомогенна проба на продукта в епруветката за разлагане (точка 4.2).

5.1.2. Прибавят се 5 $см^3$ (мл) концентрирана азотна киселина (точка 3.1) и се разлага в блока (точка 4.3) при температура 150 °C в продължение на 1 час.

5.1.3. Разтворът се оставя да се охлади и се разрежда с вода до 100 $см^3$ (мл) вода. Филтрува се през филтърна хартия или през мембранен филтър 0,45 мкм (точка 4.4) и филтрираният разтвор се запазва за определянето.

5.2. Условия за атомно-абсорбционна спектрометрия

Пламък: въздух — ацетилен

Дължина на вълната: 196,0 nm

Корекция на фона – да

Условия на горене: слаб окислителен пламък; за постигането на максимална абсорбция е необходимо височината на горелката и газовата смес да бъдат оптимизирани.

5.3. Калибриране

5.3.1. В пикнометри от 100 мл, с пипета се поставят съответно: 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл от основния стандартен разтвор на селен (точка 3.3). Всяка колба се долива до марката с 5 % (v/v) разтвор на азотна киселина (точка 3.2) и се разбърква. Тези разтвори съдържат съответно: 10, 20, 30, 40 и 50 мкг/$см^3$ (мл) селен.

5.3.2. Измерва се абсорбцията на 5 % (v/v) разтвор на азотна киселина (точка 3.2) и тази стойност се използва като нулева концентрация на селен за стандартната крива. Измерва се абсорбцията на всеки стандартен разтвор на селен (точка 5.3.1). Построява се стандартна крива, като се нанасят стойностите на абсорбцията спрямо концентрацията на селен.

5.4. Дозировка

Измерва се абсорбцията на пробата (точка 5.1.3). От стандартната крива се отчита концентрацията на селен, съответстваща на абсорбцията, получена за разтвора на пробата.

6. *Изчисления*

Съдържанието на селенов дисулфид в пробата се изчислява в % от масата (m/m) по формулата:

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

където:

m = масата в г на пробата, взета за анализ (точка 5.1.1);

и

c = концентрацията на селен в разтвора на пробата (точка 5.1.3), отчетена от стандартната крива, в микрограма/мл.

7. *Повторяемост* ([1])

За съдържание на селенов дисулфид от 1 % (m/m) разликата между резултатите от две успоредни дозировки, извършени на една и съща проба, не трябва да надвишава 0,05 % (m/m).

ДОЗИРОВКА НА РАЗТВОРИМИ БАРИЙ И СТРОНЦИЙ В ПИГМЕНТИ, ПОД ФОРМАТА НА СОЛИ ИЛИ ЦВЕТНИ ЛАКОВЕ

A. **Дозировка на разтворим барий**

1. *Цел и приложно поле*

Този метод описва извличането и дозировката на разтворим барий в пигменти под формата на соли или цветни лакове.

2. *Принцип*

Пигментът се екстрахира с 0,07 M разтвор на солна киселина при определени условия и количеството на бария в екстракта се определя чрез атомно-абсорбционна спектрометрия.

([1]) ISO 5725.

3. *Реактиви*

Всички реактиви трябва да са с аналитична чистота.

3.1. Етанол, абсолютен

3.2. Разтвор на солна киселина — 0,07 M

3.3. Разтвор на солна киселина — 0,5 M

3.4. Разтвор на калиев хлорид, 8 % (m/v): 16 г калиев хлорид се разтварят в 200 $см^3$ (мл) 0,07 M солна киселина (точка 3.2).

3.5. Стандартни разтвори на барий

3.5.1. Основен стандартен разтвор на барий, 1000 мкг/$см^3$ (мл) в 0,5 M азотна киселина („SpectrosoL“ или равностоен)

3.5.2. Работен стандартен разтвор на барий, 200 мкг/$см^3$ (мл): в мерителна колба от 100 $см^3$ (мл) се прехвърлят с пипета 20,0 $см^3$ (мл) от основния стандартен разтвор на барий (точка 3.5.1). Долива се до марката с 0,07 M разтвор на солна киселина (точка 3.2) и се разбърква.

4. *Апаратура*

4.1. Стандартно лабораторно оборудване

4.2. pH-метър с точност до ± 0,02 единици

4.3. Клатачна машина за колби

4.4. Мембранен филтър с големина на порите 0,45 мкм

4.5. Атомно-абсорбционен спектрометър с бариева лампа (кухокатодна)

5. *Процедура*

5.1. Приготвяне на пробата

5.1.1. С точност до 0,001 г се претегля около 0,5 г (M) от пигмента в конична колба. За да се осигури достатъчен обем за ефективно разбъркване, не трябва да се използва колба с обем, по-малък от 150 $см^3$ (мл).

5.1.2. С пипета се прибавя 1,0 $см^3$ (мл) етанол (точка 3.1) и колбата се разклаща с кръгови движения така, че да се получи пълно омокряне на пигмента. С бюрета се прибавя необходимото количество 0,07 M солна киселина (точка 3.2) за получаване на съотношение между обема на киселината и масата на пигмента от точно 50 $см^3$ (мл)/г. Общият обем на сместа, включително етанолът, е V $см^3$ (мл). Съдържанието на колбата се разклаща за 5 сек, за да се осигури пълно смесване на компонентите.

5.1.3. Измерва се pH на получената суспензия с помощта на pH-метър (точка 4.2) и ако е над 1,5, се прибавя на капки 0,5 M солна киселина (точка 3.3) до постигането на pH в интервала 1,4 до 1,5.

5.1.4. Колбата се запушва и незабавно се поставя на клатачна машина (точка 4.3) за разклащане в продължение на 60 мин. Клатачната машина трябва да работи с достатъчна скорост така, че да се образува пяна. Филтрува се през мембранен филтър с размер на порите 0,45 мкм (точка 4.4) и филтратът се събира. Екстрактът преди филтруването не се центрофугира. С пипета се прехвърлят 5 $см^3$ (мл) от филтрата в мерителна колба от 50 $см^3$ (мл); обемът се довежда до марката с 0,07 M солна киселина (точка 3.2) и се разбърква. Този разтвор се използва и за определянето на стронций (част Б).

5.1.5. С пипета се прехвърлят 5,0 $см^3$ (мл) разтвор на калиев хлорид (точка 3.4) в пикнометър от 100 $см^3$ (мл) и аликвотно количество (W_{Ba} $см^3$ (мл)) от разредения филтрат (точка 5.1.4) така, че да се получи предполагаема концентрация на барий между 3 и 10 мкг/$см^3$ (мл) (аликвотна част от 10 $см^3$ (мл) е добра отправна точка). Долива се до марката с 0,07 M солна киселина (точка 3.2) и се разбърква.

5.1.6. Концентрацията на барий в разтвора (точка 5.1.5) се определя чрез атомно-абсорбционна спектрометрия в деня на анализа.

5.2. Условия за атомно-абсорбционна спектрометрия

Пламък: азотен оксид/ацетилен

Дължина на вълната: 553,5 nm

Корекция на фона — не

Условия на горене: редукционен пламък; за максимална абсорбция е необходимо оптимизиране на височината на горелката и газовата смес.

5.3. Калибриране

5.3.1. В мерителни колби 100 $см^3$ (мл) се поставят с пипета 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 $см^3$ (мл) от разредения стандартен разтвор на барий (точка 3.5.2). Във всяка колба с пипета се прибавят 5,0 $см^3$ (мл) разтвор на калиев хлорид (точка 3.4), обемът се долива до марката с 0,07 M солна киселина (точка 3.2) и се разбърква. Тези разтвори съдържат съответно 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 $мкг/см^3$ (мл) барий.

По същия начин се приготвя празна проба, без да се използва стандартен разтвор на барий.

5.3.2. Измерва се абсорбцията на празната проба (точка 5.3.1) и получената стойност се използва като нулева концентрация на барий за стандартната крива. Измерва се абсорбцията на всеки стандартен разтвор на барий (точка 5.3.1). Построява се стандартна крива, като се нанасят стойностите на абсорбцията спрямо концентрацията на барий.

5.4. Дозировка

Измерва се абсорбцията на пробата (точка 5.1.5). От стандартната крива се отчита концентрацията на барий, съответстваща на абсорбцията, получена за разтвора на пробата.

6. *Изчисления*

Съдържанието на разтворим барий в пигмента се изчислява в % от масата (m/m) по формулата:

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

където:

m = масата на пробата, взета за анализ (точка 5.1.1), в г;

c = концентрацията на барий в разтвора на пробата (точка 5.1.5), отчетена от стандартната крива, в $мкг/см^3$ (мл);

V = общият обем на извлека (точка 5.1.2) в $см^3$ (мл);

и

W_{Ba} = обемът на екстракта, взет в точка 5.1.5, в $см^3$ (мл).

7. *Повторяемост*

Най-добрата възможна повторяемост за този метод е 0,3 % при съдържание на разтворим барий от 2 % (m/m).

8. *Забележки*

8.1. При определени условия абсорбцията на бария може да бъде завишена от присъствието на калций. Това може да бъде предотвратено чрез прибавяне на магнезиев йон с концентрация от 5 $г/дм^3$ (л) [1].

8.2. Като алтернативен метод на пламъковата атомно-абсорбционна спектрометрия се допуска атомно-емисионна спектрометрия с индуктивно свързана плазма.

Б. **Определяне на разтворим стронций**

1. *Цел и приложно поле*

Този метод описва процедурата за екстрахиране и дозировка на разтворим стронций в пигменти под формата на соли или цветни лакове.

2. *Принцип*

Пигментът се екстрахира с 0,07 M разтвор на солна киселина при определени условия и количеството на стронция в екстракта се определя чрез атомно-абсорбционна спектрометрия.

3. *Реактиви*

Всички реактиви трябва да са с аналитична чистота.

3.1. Етанол, абсолютен

3.2. Разтвор на солна киселина, 0,07 M

3.3. Разтвор на калиев хлорид, 8 % (m/v): 16 г калиев хлорид се разтварят в 200 $см^3$ (мл) 0,07 M разтвор на солна киселина (точка 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. Стандартни разтвори на стронций

3.4.1. Основен стандартен разтвор на стронций, 1000 мкг/см^3 (мл) в 0,5 М разтвор на азотна киселина („SpectrosoL“ или еквивалентен).

3.4.2. Разреден стандартен разтвор на стронций, 100 мкг/см^3 (мл): в пикнометър от 100 см^3 (мл) се прехвърлят с пипета 10,0 см^3 (мл) от основния стандартен разтвор на стронций (точка 3.4.1). Долива се до марката с 0,07 М разтвор на солна киселина (точка 3.2) и се разбърква.

4. *Апаратура*

4.1. Стандартно лабораторно оборудване

4.2. Мембранен филтър с големина на порите 0,45 мкм

4.3. Атомно-абсорбционен спектрометър със стронциева лампа (кухокатодна)

5. *Процедура*

5.1. Приготвяне на пробата

Разтворът, получен в А.5.1.4, се използва за определянето на разтворим стронций.

5.1.1. В пикнометър от 100 см^3 (мл) с пипета се прехвърлят 5,0 см^3 (мл) разтвор на калиев хлорид (точка 3.3) и аликвотно количество (W_{Sr} см^3 (мл) от разредения филтрат (А.5.1.4) така, че да се получи предполагаема концентрация на стронций между 2 и 5 мкг/см^3 (мл) (аликвотна част от 25 см^3 (мл) е добра отправна точка). Долива се до марката с 0,07 М разтвор на солна киселина (точка 3.2) и се разбърква.

5.1.2. Концентрацията на стронций в разтвора (точка 5.1.1) се определя чрез атомно-абсорбционна спектрометрия същия ден.

5.2. Условия за атомно-абсорбционна спектрометрия

Пламък: азотен оксид/ацетилен

Дължина на вълната: 460,7 nm

Корекция на фона: не

Условия на горене: редукционен пламък; за постигането на максимална абсорбция е необходимо височината на горелката и газовата смес да бъдат оптимизирани.

5.3. Калибриране

5.3.1. В мерителни колби 100 см^3 (мл) с пипета се поставят съответно: 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см^3 (мл) от работния стандартен разтвор на стронций (точка 3.4.2). Във всяка колба с пипета се прибавят 5,0 см^3 (мл) разтвор на калиев хлорид (точка 3.3), обемът се долива до марката с 0,07 М разтвор на солна киселина (точка 3.2) и се разбърква. Тези разтвори съдържат съответно: 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мкг/см^3 (мл) стронций.

По същия начин се приготвя празна проба, без да се прибавя стандартен разтвор на стронций.

5.3.2. Измерва се абсорбцията на празната проба (точка 5.3.1) и получената стойност се използва като нулева концентрация на стронций за стандартната крива. Измерва се абсорбцията на всеки стандартен разтвор на стронций (точка 5.3.1). Построява се стандартна крива, като се нанасят стойностите на абсорбцията спрямо концентрацията на стронций.

5.4. Дозировка

Измерва се абсорбцията на пробата (точка 5.1.1). От стандартната крива се отчита концентрацията на стронций, съответстваща на абсорбцията, получена за разтвора на пробата.

6. *Изчисления*

Съдържанието на разтворим стронций в пигмента се изчислява в % от масата (m/m) по формулата:

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

където:

m = масата в г на пробата, взета за анализ (А.5.1.1);

c = концентрацията на стронций в разтвора на пробата (точка 5.1.1), отчетена от стандартната крива, в мкг/см^3 (мл);

V = общият обем на извлека (А.5.1.2) в см^3 (мл);

и

W_{Sr} = обемът на екстракта (взет в Б.5.1.1) в см^3 (мл).

7. *Повторяемост*

Най-добрата възможна повторяемост за този метод е 0,09 % при съдържание на разтворим стронций от 0,6 % (m/m).

8. *Забележка*

Като алтернативен метод на пламъковата атомно-абсорбционна спектрометрия се допуска атомно-емисионна спектрометрия с индуктивно свързана плазма.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЯНЕ НА БЕНЗИЛОВ АЛКОХОЛ В КОЗМЕТИЧНИТЕ ПРОДУКТИ

А. **Идентификация**

1. *Цел и приложно поле*

Методът описва идентификацията на бензилов алкохол в козметични продукти.

2. *Принцип*

Бензиловият алкохол се установява чрез тънкослойна хроматография на плаки със силикагел.

3. *Реактиви*

Всички реактиви трябва да са с аналитична чистота (ч.з.а.).

3.1. Бензилов алкохол

3.2. Хлороформ

3.3. Етанол, абсолютен

3.4. n-пентан.

3.5. Подвижна фаза: диетилов етер

3.6. Стандартен разтвор на бензилов алкохол: в мерителна колба 100 $см^3$ (мл) се претегля 0,1 г бензилов алкохол (точка 3.1) и се долива до марката с етанол (точка 3.3). Разбърква се.

3.7. Плаки за тънкослойна хроматография, стъклени, 100 мм × 200 мм или 200 мм × 200 мм, покрити със слой от силикагел 60 F_{254} с дебелина 0,25 мм.

3.8. Реактив за проявяване на петната: 12-молибденофосфорна киселина, 10 % (m/v) в етанол (точка 3.3).

4. *Апаратура*

4.1. Стандартно оборудване за тънкослойна хроматография

4.2. Хроматографска вана с две отделения, с размери приблизително 80 × 230 × 240 мм

4.3. Хроматографска хартия Whatman или еквивалентна

4.4. УВ лампа с дължина на вълната 254 nm.

5. *Процедура*

5.1. Приготвяне на пробата

В пикнометър от 100 $см^3$ (мл), се претегля 1,0 г от продукта за анализ. Прибавят се 3 $см^3$ (мл) хлороформ (точка 3.2) и се разклаща енергично за диспергиране на продукта. Долива се до марката с етанол (точка 3.3) и се разклаща енергично до получаване на бистър или почти бистър разтвор.

5.2. Тънкослойна хроматография

5.2.1. Хроматографската вана (точка 4.2) се насища с n-пентан (точка 3.4), както следва: стената на ваната, съседна на задното отделение, се облицова с хроматографска хартия (точка 4.3) така, че долният край на хартията да влиза в това отделение. В задното отделение се наливат 25 $см^3$ (мл) n-пентан (точка 3.4), като последният се сипва по откритата повърхност на облицоващата хроматографска хартия. Веднага се поставя капакът и ваната се оставя да престои 15 мин.

5.2.2. На подходящи точки на стартовата линия на хроматографската плака (точка 3.7) се нанасят 10 мкл от разтвора на пробата (точка 5.1) и 10 мкл от стандартния разтвор на бензилов алкохол (точка 3.6). Оставя се да изсъхне.

5.2.3. В предното отделение на ваната с пипета се поставят 10 $см^3$ (мл) диетилов етер (точка 3.5) и веднага след това в същото отделение се поставя плаката. Бързо се поставя капакът и хроматограмата се проявява на разстояние 15 см от стартовата линия. Плаката се изважда от хроматографската вана и се суши при стайна температура.

5.2.4. Плаката (точка 5.2.3) се изследва на ултравиолетова светлина и се отбелязват местата на виолетовите петна. Плаката се напръсква с проявяващ реактив (точка 3.8) и след това се нагрява в продължение на 15 мин при 120 °C. Бензиловият алкохол се появява като тъмносиньо петно.

5.2.5. Изчислява се получената R_f-стойност за стандартния разтвор на бензилов алкохол. Тъмносиньо петно със същата R_f-стойност, получено от разтвора на пробата, показва присъствие на бензилов алкохол.

Пределна стойност на откриване: 0,1 мкг бензилов алкохол.

Б. **Дозировка**

1. *Цел и приложно поле*

Този метод се прилага за определянето на бензилов алкохол в козметични продукти.

2. *Дефиниция*

Количеството на бензиловия алкохол, определено по този метод, се изразява в % от масата (% m/m).

3. *Принцип*

Пробата се екстрахира с метанол и количеството на бензиловия алкохол в екстракта се определя чрез високоефективна течна хроматография (ВЕТХ).

4. *Реактиви*

Всички реактиви трябва да са с аналитична чистота и да подхождат на ВЕТХ, където е възможно.

4.1. Метанол

4.2. 4-етоксифенол

4.3. Бензилов алкохол

4.4. Подвижна фаза: метанол (точка 4.1)/вода = 45: 55 (v/v)

4.5. Основен разтвор на бензилов алкохол: в пикнометър от 100 $см^3$ (мл) се претеглят около 0,1г бензилов алкохол (точка 4.3). Долива се до марката с метанол (4.1) и се разбърква.

4.6. Основен разтвор на вътрешен стандарт: в пикнометър от 100 $см^3$ (мл) се претеглят около 0,1 г 4-етоксифенол (точка 4.2). Долива се до марката с метанол (4.1) и се разбърква.

4.7. Стандартни разтвори: в серия от пикнометри от 25 $см^3$ (мл) се поставят съответни количества от основния разтвор на бензилов алкохол (точка 4.5) и от основния разтвор на вътрешен стандарт (точка 4.6) съгласно таблицата, дадена по-долу. Доливат се до марката с метанол (точка 4.1) и разтворите се разбъркват.

Стандартен разтвор	Концентрация на бензилов алкохол		Концентрация на 4-етоксифенол	
	добавени мл (4.5)	мкг/мл (*)	добавени мл (4.6)	мкг/мл (*)
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

(*) Тези стойности са дадени за информация и съответстват на концентрациите на стандартните разтвори, приготвени с използване на разтвори на бензилов алкохол (точка 4.5) и на 4-етоксифенол (точка 4.6), които съдържат съответно точно 0,1 % (m/v) бензилов алкохол и 0,1 % (m/v) 4-етоксифенол.

5. *Апаратура.*

5.1. Стандартно лабораторно оборудване

5.2. Течен хроматограф (ВЕТХ) с УВ детектор с променлива дължина на вълната и 10 мкл дозаторна капиляра

5.3. Аналитична колона: 250 мм × 4,6 мм, от неръждаема стомана, с пълнеж Spherisorb ODS 5 мкм или еквивалентен.

5.4. Водна баня

5.5. Ултразвукова вана

5.6. Центрофуга

5.7. Центрофужни епруветки с обем 15 $см^3$ (мл)

6. *Процедура*

6.1. Приготвяне на пробата

6.1.1. В центрофужна епруветка (точка 5.7) се претегля около 0,1 г (M) с точност до 0,001 г от пробата и се прибавят 5 $см^3$ (мл) метанол (точка 4.1).

6.1.2. Загрява се за 10 мин на водна баня (точка 5.4) при температура 50 °C, след което епруветката се поставя в ултразвукова вана (точка 5.5), където престоява до пълно диспергиране на пробата.

6.1.3. Охлажда се и след това се центрофугира при 3500 rpm в продължение на 5 мин.

6.1.4. Бистрата течност се прехвърля в мерителна колба от 25 $см^3$ (мл).

6.1.5. Пробата се екстрахира повторно с 5 $см^3$ (мл) метанол (точка 4.1). Екстрактите се обединяват в мерителната колба от 25 $см^3$ (мл).

6.1.6. В пикнометър от 25 $см^3$ (мл) се прибавят с пипета 2,0 $см^3$ (мл) от основния разтвор на вътрешен стандарт (точка 4.6). Долива се до марката с метанол (точка 4.1) и се разбърква. Този разтвор се използва за описаната в точка 6.4 дозировка.

6.2. Хроматография

6.2.1. Течният хроматограф (точка 5.2) се настройва по обичайния начин. Потокът на подвижната фаза (точка 4.4) се нагласява на 2,0 $см^3$ (мл)/мин.

6.2.2. Дължината на вълната на УВ детектора (точка 5.2) се нагласява на 210 nm.

6.3. Калибриране

6.3.1. Дозират се по 10 мкл от всеки от стандартните разтвори на бензилов алкохол (точка 4.7) и се измерват площите на пиковете на бензиловия алкохол и на 4-етоксифенола.

6.3.2. За всеки от стандартните разтвори на бензилов алкохол (точка 4.7) се изчислява отношението на площта на пика на бензиловия алкохол към този на 4-етоксифенола. Построява се стандартна крива, като тези отношения се нанасят по ординатата, а съответните концентрации на бензилов алкохол в мкг/$см^3$ (мл) — по абсцисата.

6.4. Дозировка

6.4.1. Инжектират се 10 мкл от разтвора на пробата (точка 6.1.6) и се измерват площите на пиковете на бензиловия алкохол и на 4-етоксифенола. Изчислява се отношението между площите на пиковете на бензиловия алкохол и на 4-етоксифенола. Тази процедура се повтаря с нови 10 мкл порции от разтвора на пробата, докато се получат стабилни резултати.

6.4.2. От стандартната крива (точка 6.3.2) се отчита концентрацията на бензиловия алкохол, съответстваща на полученото отношение на площите на бензиловия алкохол към 4-етоксифенола.

7. *Изчисления*

Съдържанието на бензилов алкохол в пробата, като % (m/m), се изчислява по следната формула:

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

където:

m = масата в г на пробата, взета за анализ (точка 6.1.1);

и

c = концентрацията на бензилов алкохол в разтвора на пробата (точка 6.1.6), определена по стандартната крива, в мкг/$см^3$ (мл).

8. *Повторяемост* [1]

За съдържание на бензилов алкохол от 1 % (m/m) разликата между две успоредни определяния на една и съща проба не трябва да надвишава 0,10 %.

[1] ISO 5725.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ НА ЦИРКОНИЙ И ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ЦИРКОНИЙ, АЛУМИНИЙ И ХЛОР В НЕАЕРОЗОЛНИ АНТИПЕРСПИРАНТИ

Методът включва пет етапа:

А. Идентификация на цирконий

Б. Определяне на цирконий

В. Определяне на алуминий

Г. Определяне на хлор

Д. Изчисляване на съотношенията на алуминиеви към циркониеви атоми и алуминиеви плюс циркониеви атоми към хлорни атоми.

А. **Идентификация на цирконий**

1. *Цел и приложно поле*

Този метод се отнася за идентификацията на цирконий в неаерозолни антиперспиранти. Не е направен опит за описване на методи, подходящи за идентификация на алуминиево-циркониевия хлоридно-хидроксиден комплекс $[Al_XZr(OH)_YCl_Z.nH_2O]$.

2. *Принцип*

Цирконият се идентифицира с характерната червено-виолетова утайка, която се образува с ализариново червено S в силно кисела среда.

3. *Реактиви*

Всички реактиви трябва да са с аналитична чистота.

3.1. Концентрирана солна киселина (d_{20} = 1,18 г/см^3 (мл)

3.2. Разтвор на ализариново червено S (Cl. 58005): 2 % (m/v) воден разтвор на натриев ализарин сулфонат.

4. *Апаратура*

4.1. Стандартно лабораторно оборудване

5. *Процедура*

5.1. Към около 1 г от пробата се прибавят 2 см^3 (мл) вода в епруветка. Епруветката се запушва и се разклаща.

5.2. Прибавят се три капки разтвор на ализариново червено S (точка 3.2) и след това — 2 см^3 (мл) концентрирана солна киселина (точка 3.1). Епруветката се запушва и се разклаща.

5.3. Оставя се да престои около 2 мин.

5.4. Червено-виолетовото оцветяване на разтвора и утайката показва присъствие нацирконий.

Б. **Определяне на цирконий**

1. *Цел и приложно поле*

Този метод е подходящ за определяне на цирконий в алуминиево-циркониеви хлоридно-хидроксидни комплекси до максимална концентрация на цирконий в неаерозолни антиперспиранти от 7,5 % (m/m).

2. *Принцип*

Цирконият се екстрахира от продукта в силно кисела среда и се определя чрез атомно-абсорбционна спектрометрия.

3. *Реактиви*

Всички реактиви трябва да са с аналитична чистота.

3.1. Концентрирана солна киселина (d_{20} = 1,18 г/см^3 (мл))

3.2. Разтвор на солна киселина, 10 % (v/v): в стъклена чаша се наливат 500 см^3 (мл) вода и се прибавят 100 см^3 (мл) концентрирана солна киселина (точка 3.1) при непрекъснато разбъркване. Този разтвор се прехвърля в пикнометър от 1 дм^3 (л) и се долива до марката с вода.

3.3. Основен стандартен разтвор на цирконий, 1000 мкг/см^3 (мл) в 0,5 M разтвор на солна киселина („SpectrosoL“ или еквивалентен).

3.4. Разтвор на алуминиев хлорид (хидратиран) ($AlCl_3.6H_2O$): 22,6 г алуминиев хлорид хексахидрат се разтварят в 250 $см^3$ (мл) 10 % (v/v) разтвор на солна киселина (точка 3.2).

3.5. Разтвор на амониев хлорид: 5,0 г амониев хлорид се разтварят в 250 $см^3$ (мл) 10 % (v/v) разтвор на солна киселина (точка 3.2).

4. *Апаратура*

4.1. Стандартно лабораторно оборудване

4.2. Магнитна бъркалка с нагревател

4.3. Филтърна хартия (Whatman № 41 или еквивалентна)

4.4. Атомно-абсорбционен спектрометър с циркониева лампа (кухокатодна)

5. *Процедура*

5.1. Приготвяне на пробата

5.1.1. В стъклена чаша от 150 $см^3$ (мл), с точност до 0,001г се претегля около 1,0 г (M) от хомогенизираната проба от продукта. Прибавят се 40 $см^3$ (мл) вода и 10 $см^3$ (мл) концентрирана солна киселина (точка 3.1).

5.1.2. Чашата се поставя на магнитната бъркалка (точка 4.2) и започва разбъркване и нагряване до кипене. За да се избегне бързото изсушаване, чашата се покрива с часовниково стъкло. След кипене 5 мин, чашата се сваля от бъркалката и се охлажда до стайна температура.

5.1.3. Съдържанието на чашата се филтрува през филтърна хартия (точка 4.3) в мерителна колба 100 $см^3$ (мл). Чашата се промива два пъти с по 10 $см^3$ (мл) вода и промивните води след филтруване се прибавят в колбата. Долива се до марката с вода и се разбърква. Този разтвор се използва и за определяне на алуминий (част B).

5.1.4. 20,00 $см^3$ (мл) от разтвора на пробата (точка 5.1.3) се прехвърлят с пипета в мерителна колба 50 $см^3$ (мл). Прибавят се 5,00 $см^3$ (мл) разтвор на алуминиев хлорид (3.4) и 5,00 $см^3$ (мл) разтвор на амониев хлорид (точка 3.5). Долива се до марката с 10 % (V/V) разтвор на солна киселина (точка 3.2) и се разбърква.

5.2. Условия за атомно-абсорбционна спектрометрия

Пламък: азотен оксид/ацетилен;

Дължина на вълната: 360,1 nm;

Корекция на фона: не.

Условия на горене: силен пламък; за постигането на максимална абсорбция е необходимо да се оптимизират височината на горелката и газовата смес.

5.3. Калибриране

5.3.1. В серия мерителни колби 50 $см^3$ (мл) се поставят с пипета 5,00; 10,00; 15,00; 20,00 и 25,00 $см^3$ (мл) от основния стандартен разтвор на цирконий (точка 3.3). Във всяка колба с пипета се прибавят 5,0 $см^3$ (мл) разтвор на алуминиев хлорид (точка 3.4) и 5,00 $см^3$ (мл) разтвор на амониев хлорид (точка 3.5). Долива се до марката с 10 % (v/v) разтвор на солна киселина (точка 3.2) и се разбърква. Тези разтвори съдържат съответно: 100, 200, 300, 400 и 500 $мкг/см^3$ (мл) цирконий.

По същия начин се приготвя празна проба, без да се прибавя стандартен разтвор на цирконий.

5.3.2. Измерва се абсорбцията на празната проба (точка 5.3.1) и получената стойност се използва като нулева концентрация на цирконий за стандартната крива. Измерва се абсорбцията на всеки стандартен разтвор на цирконий (точка 5.3.1). Построява се стандартна крива, като се нанасят стойностите на абсорбцията спрямо концентрацията на цирконий.

5.4. Определяне

Измерва се абсорбцията на пробата (точка 5.1.4). От стандартната крива се отчита концентрацията на цирконий, съответстваща на абсорбцията, получена за разтвора на пробата.

6. *Изчисления*

Съдържанието на цирконий в пробата се изчислява в % от масата (m/m) по формулата:

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

където:

m = масата в г на пробата, взета за анализ (точка 5.1.1);

и

c = концентрацията на цирконий в разтвора на пробата (точка 5.1.4), отчетена от стандартната крива, в $мкг/см^3$ (мл).

7. *Повторяемост* (1)

За съдържание на цирконий от 3,00 % (m/m) разликата между две успоредни определяния на една и съща проба не трябва да надвишава 0,10 % (m/m).

8. *Забележка*

Като алтернативен метод на пламъковата атомно-абсорбционна спектрометрия се допуска атомно-емисионна спектрометрия с индуктивно свързана плазма.

B. **Определяне на алуминий**

1. *Цел и приложно поле*

Настоящият метод е подходящ за определяне на алуминий в алуминиево-циркониеви хлоридно-хидроксидни комплекси до максимална концентрация на алуминий в неаерозолни антиперспиранти от 12 % (m/m).

2. *Принцип*

Алуминият се екстрахира от продукта в силно кисела среда и се определя чрез пламъкова атомно-абсорбционна спектрометрия.

3. *Реактиви*

Всички реактиви трябва да са с аналитична чистота.

3.1. Концентрирана солна киселина (d_{20} = 1,18 г/см^3 (мл)

3.2. Разтвор на солна киселина, 1 % (v/v): в стъклена чаша се наливат 500 см^3 (мл) вода и се прибавят 10 см^3 (мл) концентрирана солна киселина (точка 3.1) при непрекъснато разбъркване. Този разтвор се прехвърля в пикнометър от един литър и се долива до марката с вода.

3.3. Основен стандартен разтвор на алуминий, 1000 мкг/см^3 (мл) в 0,5 M разтвор на солна киселина („SpectrosoL“ или еквивалентен).

3.4. Реактив калиев хлорид: 10,0 г калиев хлорид се разтварят в 250 см^3 (мл) 1 % (V/V) разтвор на солна киселина (точка 3.2).

4. *Апаратура*

4.1. Стандартно лабораторно оборудване

4.2. Атомно-абсорбционен спектрометър с алуминиева лампа (кухокатодна).

5. *Процедура*

5.1. Приготвяне на пробата

Разтворът, приготвен във Б.5.1.3, се използва за определяне съдържанието на алуминий.

5.1.1. 5,00 см^3 (мл) от разтвора на пробата (B.5.1.3) се прехвърлят с пипета в мерителна колба 100 см^3 (мл) и се прибавят 10,00 см^3 (мл) реактив калиев хлорид (точка 3.4). Долива се до марката с 1 % (v/v) разтвор на солна киселина (точка 3.2) и се разбърква.

5.2. Условия за атомно-абсорбционна спектрометрия

Пламък: азотен оксид/ацетилен

Дължина на вълната - 309,3 nm

Корекция на фона – не

Условия на горене: силен пламък; за постигането на максимална абсорбция е необходимо да се оптимизират височината на горелката и подаването на газовата смес.

5.3. Калибриране

5.3.1. В серия мерителни колби от 100 см^3 (мл) се поставят с пипета 1,00; 2,00; 3,00; 4,00 и 5,00 см^3 (мл) от основния стандартен разтвор на алуминий (точка 3.3). Във всяка колба с пипета се прибавят по 10,00 см^3 (мл) реактив калиев хлорид (точка 3.4), долива се до марката с 1 % (v/v) разтвор на солна киселина (точка 3.2) и се разбърква. Тези разтвори съдържат съответно 10, 20, 30, 40 и 50 мкг/см^3 (мл) алуминий.

По същия начин се приготвя празна проба, без да се прибавя стандартен разтвор на алуминий.

(1) ISO 5725.

5.3.2. Измерва се абсорбцията на празната проба (точка 5.3.1) и получената стойност се използва като нулева концентрация на алуминий за стандартната крива. Измерва се абсорбцията на всеки стандартен разтвор на алуминий. Построява се стандартна крива, като се нанасят стойностите на абсорбцията спрямо концентрацията на алуминий.

5.4. Определяне

Измерва се абсорбцията на пробата (точка 5.1.1). От стандартната крива се отчита концентрацията на алуминий, съответстваща на абсорбцията, получена за разтвора на пробата.

6. *Изчисления*

Съдържанието на алуминий в пробата се изчислява в % от масата (m/m) по формулата:

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

където:

m = масата в г на пробата, взета за анализ (Б.5.1.1);

и

c = концентрацията на алуминий в разтвора на пробата (точка 5.1.1), отчетена от стандартната крива, в мкг/см^3 (мл).

7. *Повторяемост* (1)

За съдържание на алуминий от 3,5 % (m/m) разликата между две успоредни определяния на една и съща проба не трябва да надвишава 0,10 % (m/m).

8. *Забележка*

Като алтернативен метод на пламъковата атомно-абсорбционна спектрометрия се допуска атомно-емисионна спектрометрия с индуктивно свързана плазма.

Г. **Определяне на хлор**

1. *Цел и приложно поле*

Настоящият метод е подходящ за определянето на хлор, присъстващ като хлорен йон в алуминиево-циркониеви хлоридно-хидроксидни комплекси в неаерозолни антиперспиранти.

2. *Принцип*

Хлорният йон в продукта се определя чрез потенциометрично титруване със стандартен разтвор на сребърен нитрат.

3. *Реактиви*

Всички реактиви трябва да са с аналитична чистота.

3.1. Концентрирана азотна киселина (d_{20} = 1,42 г/см^3 (мл)

3.2. Разтвор на азотна киселина, 5 % (v/v): 25 см^3 (мл) концентрирана азотна киселина (точка 3.1) се прибавят към 250 см^3 (мл) вода в стъклена чаша при непрекъснато разбъркване. Този разтвор се прехвърля в мерителна колба от 500 см^3 (мл) и се долива до марката с вода.

3.3. Ацетон

3.4. Сребърен нитрат, 0,1 M стандартен разтвор (AnalaR или еквивалентен)

4. *Апаратура*

4.1. Стандартно лабораторно оборудване

4.2. Магнитна бъркалка с нагревател

4.3. Сребърен електрод

4.4. Каломелов сравнителен електрод

4.5. pH-миливолтметър, подходящ за потенциометрично титруване

(1) ISO 5725.

5. *Процедура*

5.1. Приготвяне на пробата

5.1.1. В стъклена чаша 250 $см^3$ (мл) се претегля около 1,0 г (м грам) с точност до 0,001 г от хомогенизираната проба на продукта. Прибавят се 80 $см^3$ (мл) вода и 20 $см^3$ (мл) 5 % (v/v) разтвор на азотна киселина (точка 3.2).

5.1.2. Чашата се поставя на магнитната бъркалка (точка 4.2). Започва разбъркване и нагряване до кипене. За да се избегне бързото изсушаване, чашата се покрива с часовниково стъкло. Кипи се 5 мин, чашата се сваля от бъркалката и се охлажда до стайна температура.

5.1.3. Прибавят се 10 $см^3$ (мл) ацетон (точка 3.3), потапят се електродите (точка 4.3 и точка 4.4) в разтвора и се започва разбъркване. Титрува се потенциометрично с 0,1 M разтвор на сребърен нитрат (точка 3.4) и се построява диференциална крива за определяне на еквивалентния пункт (V $см^3$ (мл)).

6. *Изчисления*

Съдържанието на хлор в пробата в %(M/M) се изчислява по формулата:

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

където:

m = масата в г на пробата, взета за анализ (точка 5.1.1);

и

V = обемът на 0,1 M разтвор на сребърен нитрат, изразходван до еквивалентния пункт (точка 5.1.3), в $см^3$ (мл).

7. *Повторяемост* ([1])

За съдържание на хлор от 4 % (m/m) разликата между две успоредни определяния на една и съща проба не трябва да надвишава 0,10 % (m/m).

Д. **Изчисляване на отношенията на алуминиеви атоми към циркониеви атоми и алуминиеви плюс циркониеви атоми към хлорни атоми**

1. *Изчисляване на отношението алуминиеви атоми към циркониеви атоми*

Отношението Al: Zr се изчислява по формулата:

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

2. *Изчисляване на отношението алуминиеви плюс циркониеви атоми към хлорни атоми*

Отношението (Al + Zr): Cl се изчислява по формулата:

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

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ДОЗИРОВКА НА ХЕКСАМИДИН, ДИБРОМОХЕКСАМИДИН, ДИБРОМОПРОПАМИДИН И ХЛОРХЕКСИДИН

1. *Цел и приложно поле*

Методът се отнася за качественото и количественото определяне на:

— хексамидин и неговите соли, по-специално изетионат и 4-хидрокси бензоата

— дибромохексамидин и негови соли, по-специално изетионата

— дибромопропамидин и негови соли, по-специално изетионата

— хлорхексидин диацетат, диглюконат и дихидрохлорид в козметични продукти.

2. *Определение*

Концентрациите на хексамидин, дибромохексамидин, дибромопропамидин и хлорхексидин, определени по този метод, се изразяват в % от масата (m/m).

3. *Принцип*

Идентификацията и определянето се извършва чрез обратнофазова високо ефективна течна хроматография (ВЕТХ) с УВ детектор. Хексамидин, дибромохексамидин, дибромопропамидин и хлорхексидин се идентифицират по техните времена на задържане в хроматографската колона.

([1]) ISO 5725.

4. *Реактиви*

Всички реактиви трябва да са с аналитична чистота (ч.з.а.) и „за ВЕТХ“, където е възможно.

4.1. Метанол

4.2. 1-хептансулфонова киселина, натриева сол, монохидрат

4.3. Ледена оцетна киселина, (d_{20} = 1,05 г/см^3 (мл)

4.4. Натриев хлорид

4.5. Подвижни фази

4.5.1. Разтворител I: 0,005 M разтвор на 1-хептансулфонова киселина, натриева сол, монохидрат (точка 4.2) в метанол (точка 4.1), доведен до pH 3,5 с ледена оцетна киселина (точка 4.3).

4.5.2. Разтворител II: 0,005 M разтвор на 1-хептансулфонова киселина, натриева сол, монохидрат (точка 4.2) във вода, доведен до pH 3,5 с ледена оцетна киселина (точка 4.3).

Забележка: Ако е необходимо да се подобри формата на пиковете, подвижните фази могат да се модифицират и приготвят, както следва:

— разтворител I: разтварят се 5,84 г натриев хлорид (точка 4.4) и 1,1013 г 1-хептансулфонова киселина, натриева сол, монохидрат (точка 4.2) в 100 см^3 (мл) вода. Прибавят се 900 см^3 (мл) метанол (точка 4.1) и се довежда до pH 3,5 с ледена оцетна киселина (точка 4.3);

— разтворител II: разтварят се 5,84 г натриев хлорид (точка 4.4) и 1,1013 г 1-хептансулфонова киселина, натриева сол, монохидрат (точка 4.2) в 1 дм^3 (л) вода и се довежда до pH 3,5 с ледена оцетна киселина (точка 4.3).

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

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

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

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

4.10. Стандартни разтвори: приготвят се 0,05 % (m/v) разтвори на всеки от четирите консерванта (точки 4.6 до 4.9) в разтворител I (точка 4.5.1).

4.11. 3,4,4′-Трихлорокарбанилид (триклокарбан).

4.12. 4,4′-Дихлоро-3-(трифлуорометил)карбанилид (халокарбан).

5. *Апаратура*

5.1. Стандартно лабораторно оборудване.

5.2. Високо ефективен течен хроматограф с УВ детектор с променлива дължина на вълната

5.3. Аналитична колона: неръждаема стомана, дължина 30 см, вътрешен диаметър 4 мм, напълнена с μ-Bondapack C_{18}, 10 мкм или подобен

5.4. Ултразвукова вана

6. *Идентификация*

6.1. Подготовка на пробата

Претеглят се около 0,5 г от пробата в 10 см^3 (мл) мерителна колба и се долива до марката с разтворител I (точка 4.5.1). Колбата се поставя в ултразвукова вана (точка 5.4) за 10 мин. Разтворът се филтрува или центрофугира. Филтратът се отделя за хроматографски анализ.

6.2. Хроматография

6.2.1. Градиент на подвижната фаза

Време (мин)	Разтворител I (% v/v) (точка 4.5.1)	Разтворител II (% v/v) (точка 4.5.2)
0	50	50
15	65	35
30	65	35
45	50	50

6.2.2. Скорост на потока на подвижната фаза (точка 6.2.1) до 1,5 $см^3$ (мл)/мин и температура на колоната до 35 °C.

6.2.3. Дължина на вълната на детектора: 264 nm.

6.2.4. Инжектират се 10 мкл от всеки стандартен разтвор (точка 4.10) и се записват хроматограмите им.

6.2.5. Инжектират се 10 мкл от разтвора на пробата (точка 6.1) и се записва хроматограмата.

6.3. Идентифицира се наличието на хексамидин, дибромохексамидин, дибромопропамидин или хлорхексидин, като се сравнява времето/времената на задържане на записания пик/пикове в 6.2.5 с тези, получени от стандартните разтвори в 6.2.4.

7. *Дозировка*

7.1. Дозировка

Подготовка на стандартни разтвори

Използва се един от консервантите (точки 4.6 до 4.9), който липсва в мострата, като вътрешен стандарт. При липса на такъв е препоръчително да се използва триклокарбан (точка 4.11) или халокарбан (точка 4.12).

7.1.1. Изходен разтвор на консерванта, 0,05 % (m/v), идентифициран в 6.3, в разтворител I (точка 4.5.1).

7.1.2. Изходен разтвор на консерванта, 0,05 % (m/v), избран като вътрешен стандарт, в разтворител I (точка 4.5.1).

7.1.3. За всеки идентифициран консервант се приготвят 4 стандартни разтвора, като се отмерват в серия от 10 $см^3$ (мл) мерителни колби подходящи количества от изходния разтвор на идентифицирания консервант (7.1.1) и подходящи количества от изходния разтвор на вътрешния стандарт (7.1.2) според долната таблица. Всяка колба се долива до необходимия обем с разтворител I (4.5.1) и се разбърква.

Стандартен разтвор	Вътрешен стандартен изходен разтвор	Изходен разтвор на идентифицирания консервант	
	мл (7.1.2) добавени	мл (7.1.1) добавени	мкг/мл (*)
I	1,0	0,5	25
II	1,0	1,0	50
III	1,0	1,5	75
IV	1,0	2,0	100

(*) Тези стойности са дадени като индикация и отговарят на концентрациите на идентифицираните консерванти в приготвените стандартни разтвори, изхождайки от изходния разтвор, съдържащ точно 0,05 % от идентифицирания консервант.

7.2. Подготовка на пробата

7.2.1. Претегля се около 0,5 г (на г) от пробата в мерителна колба 10 $см^3$ (мл), добавят се 1,0 $см^3$ (мл) от вътрешния стандартен разтвор (точка 7.1.2) и 6 $см^3$ (мл) от разтворител I (точка 4.5.1) и се разбърква.

7.2.2. Колбата се поставя в ултразвукова вана (точка 5.4) за 10 мин. Охлажда се. Долива се до необходимия обем с разтворител I и се разбърква. Центрофугира се или се филтрува през нагъната филтърна хартия. Събира се горната фаза или филтратът за хроматографиране.

7.3. Хроматография

7.3.1. Градиентът на подвижната фаза, скоростта на потока, температурата на колоната и дължината на вълната на детектора на BETX (точка 5.2), се регулират, както е препоръчано при етап идентификация (точки 6.2.1 до 6.2.3).

7.3.2. Инжектират се 10 мкл от разтвора на пробата (точка 7.2.2) и се измерват пиковите площи. Повтаря се процесът с инжектиране на 10 мкл от разтвора на пробата, докато се получат постоянни резултати. Изчислява се съотношението на пиковата площ, получена от анализираната проба, с пиковата площ, получена от вътрешния стандарт.

7.4. Калибриране

7.4.1. Инжектират се 10 мкл от всички стандартни разтвори (точка 7.1.3) и се измерват пиковите площи.

7.4.2. За всеки стандартен разтвор (точка 7.1.3) се изчислява съотношението на пиковите площи на хексамидина, дибромохексамидина, дибромопропамидина или хлорхексидина спрямо пиковата площ на вътрешния стандарт. Начертава се стандартна крива, като на ординатата се нанасят тези съотношения, а на абсцисата — съответните концентрации на идентифицираните консерванти в стандартните разтвори в мкг/$см^3$ (мл).

7.4.3. От стандартната крива (точка 7.4.2) се отчитат концентрациите на идентифицираните консерванти, съответстващи на изчислените пикови площи в точка 7.3.2.

8. *Изчисления*

8.1.1. Съдържанието на хексамидин, дибромохексамидин, дибромопропамидин или хлорхексидин в пробата като % от масата (m/m) се изчислява по следната формула:

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

където:

p = масата на анализираната проба (точка 7.2.1) в г;

c = концентрацията на консерванта в разтвора на пробата, отчетена от стандартната крива, в мкг/см^3 (мл);

MW_1 = молекулното тегло на основната форма присъстващ консервант;

и

MW_2 = молекулното тегло на съответната сол (виж точка 10).

9. *Повторяемост* ([1])

За концентрация от 0,1 % (m/m) на хексамидина, дибромохексамидина, дибромопропамидина или хлорхексидина разликата в резултатите от две паралелно проведени определения на една и съща проба не трябва да надвишава 0,005 %.

10. *Таблица на консервантите със съответните формули и молекулни тегла:*

Хексамидин	$C_{20}H_{26}N_4O_2$	354,45
Хексамидин диизетионат	$C_{20}H_{26}N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$	606,72
Хексамидин ди-p-хидроксибензоат	$C_{20}H_{26}N_4O_2 \cdot 2C_7H_6O_3$	630,71
Дибромохексамидин	$C_{20}H_{24}Br_2N_4O_2$	512,24
Дибромохексамидин диизетионат	$C_{20}H_{24}Br_2N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$	764,51
Дибромопропамидин	$C_{17}H_{18}Br_2N_4O_2$	470,18
Дибромопропамидин диизетионат	$C_{17}H_{18}Br_2N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$	722,43
Хлорхексидин	$C_{22}H_{30}Cl_2N_{10}$	505,45
Хлорхексидин диацетат	$C_{22}H_{30}Cl_2N_{10} \cdot 2C_2H_4O_2$	625,56
Хлорхексидин диглюконат	$C_{22}H_{30}Cl_2N_{10} \cdot 2C_6H_{12}O_7$	897,76
Хлорхексидин дихидрохлорид	$C_{22}H_{30}Cl_2N_{10} \cdot 2HCl$	578,37

([1]) ISO 5725.