

II

(Nicht veröffentlichungsbedürftige Rechtsakte)

KOMMISSION

FÜNFTE RICHTLINIE 93/73/EWG DER KOMMISSION

vom 9. September 1993

über Analysemethoden zur Kontrolle der Zusammensetzung kosmetischer Mittel

DIE KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN
GEMEINSCHAFTEN —gestützt auf den Vertrag zur Gründung der Europäischen
Wirtschaftsgemeinschaft,gestützt auf die Richtlinie 76/768/EWG des Rates vom
27. Juli 1976 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der
Mitgliedstaaten über kosmetische Mittel⁽¹⁾, zuletzt geän-
dert durch die Richtlinie 93/35/EWG der Kommission⁽²⁾,
insbesondere auf Artikel 8 Absatz 1,

in Erwägung nachstehender Gründe :

Die Richtlinie 76/768/EWG sieht amtliche Kontrollen
der kosmetischen Mittel vor, mit denen festgestellt
werden soll, ob die in den Gemeinschaftsbestimmungen
über die Zusammensetzung der kosmetischen Mittel
vorgeschriebenen Bedingungen erfüllt sind.Hierzu müssen so rasch wie möglich alle erforderlichen
Analysemethoden festgelegt werden. Zu diesem Zweck
wurden bereits in vier Etappen verschiedene Methoden
mit der Richtlinie 80/135/EWG der Kommission⁽³⁾,
geändert durch die Richtlinie 87/143/EWG⁽⁴⁾, der Richt-
linie 82/434/EWG der Kommission⁽⁵⁾, geändert durch
die Richtlinie 90/207/EWG⁽⁶⁾, und den Richtlinien
83/514/EWG⁽⁷⁾ und 85/490/EWG⁽⁸⁾ der Kommission
festgelegt.Die Methoden zum Nachweis und zur quantitativen
Bestimmung von Silbernitrat, zum Nachweis und zur
quantitativen Bestimmung von Selendisulfid in Anti-
schuppen-Shampoos, zur quantitativen Bestimmung von
löslichem Barium und Strontium in Farbpigmenten in
Form von Salzen oder Lacken, zum Nachweis und zurBestimmung von Benzylalkohol, zum Nachweis von
Zirkonium und Bestimmung von Zirkonium, Aluminium
und Chlor in nichtaerosolförmigen Antitranspirantien,
sowie zum Nachweis und Bestimmung von Hexamidin,
Dibromhexamidin, Dibrompropamidin und Chlorhexidin
stellen eine fünfte Etappe dar.Die in dieser Richtlinie vorgesehenen Maßnahmen
entsprechen der Stellungnahme des Ausschusses für die
Anpassung der Richtlinie 76/768/EWG an den techni-
schen Fortschritt —

HAT FOLGENDE RICHTLINIE ERLASSEN :

*Artikel 1*Die Mitgliedstaaten treffen alle zweckdienlichen
Maßnahmen, damit bei der amtlichen Kontrolle der
kosmetischen Mittel

- der Nachweis und die quantitative Bestimmung von Silbernitrat,
- der Nachweis und die quantitative Bestimmung von Selendisulfid in Antischuppen-Shampoos,
- die quantitative Bestimmung von löslichem Barium und Strontium in Farbpigmenten in Form von Salzen oder Lacken,
- der Nachweis und die Bestimmung von Benzylalkohol,
- der Nachweis von Zirkonium und Bestimmung von Zirkonium, Aluminium und Chlor in nichtaerosolförmigen Antitranspirantien,
- der Nachweis und Bestimmung von Hexamidin, Dibromhexamidin, Dibrompropamidin und Chlorhexidin

nach den im Anhang beschriebenen Methoden durchge-
führt werden.⁽¹⁾ ABl. Nr. L 262 vom 27. 9. 1976, S. 169.⁽²⁾ ABl. Nr. L 151 vom 23. 6. 1993, S. 32.⁽³⁾ ABl. Nr. L 383 vom 31. 12. 1980, S. 27.⁽⁴⁾ ABl. Nr. L 57 vom 27. 2. 1987, S. 56.⁽⁵⁾ ABl. Nr. L 185 vom 30. 6. 1982, S. 1.⁽⁶⁾ ABl. Nr. L 108 vom 28. 4. 1990, S. 92.⁽⁷⁾ ABl. Nr. L 291 vom 24. 10. 1983, S. 9.⁽⁸⁾ ABl. Nr. L 295 vom 7. 11. 1985, S. 30.

Artikel 2

(1) Die Mitgliedstaaten erlassen die erforderlichen Rechts- und Verwaltungsvorschriften, um dieser Richtlinie spätestens am 30. September 1994 nachzukommen. Sie setzen die Kommission unverzüglich davon in Kenntnis.

Wenn die Mitgliedstaaten die Vorschriften nach Absatz 1 erlassen, nehmen sie in diesen Vorschriften selbst oder durch einen Hinweis bei der amtlichen Veröffentlichung auf diese Richtlinie Bezug. Die Mitgliedstaaten regeln die Einzelheiten dieser Bezugnahme.

(2) Die Mitgliedstaaten teilen der Kommission den Wortlaut der innerstaatlichen Rechtsvorschriften mit, die sie auf dem unter diese Richtlinie fallenden Gebiet erlassen.

Artikel 3

Diese Richtlinie ist an alle Mitgliedstaaten gerichtet.

Brüssel, den 9. September 1993

Für die Kommission

Christiane SCRIVENER

Mitglied der Kommission

ANHANG

NACHWEIS UND BESTIMMUNG VON SILBERNITRAT IN KOSMETISCHEN MITTELN

A. Nachweis

1. *Zweck und Anwendungsbereich*

Diese Methode beschreibt ein Verfahren zum Nachweis von Silbernitrat in wäßrigen kosmetischen Mitteln.

2. *Kurzbeschreibung*

Silber wird durch den mit Chloridionen gebildeten charakteristischen weißen Niederschlag nachgewiesen.

3. *Reagenzien*

Alle Reagenzien müssen analysenrein sein.

3.1. Salzsäure, 2 M.

3.2. Ammoniaklösung: konzentrierte Ammoniaklösung ($d_{20} = 0,88 \text{ g/ml}$) wird mit der gleichen Menge Wasser gemischt.

3.3. Salpetersäure, 2 M.

4. *Geräte*

4.1. Normale Laborausstattung.

4.2. Zentrifuge.

5. *Durchführung*

5.1. In einem Zentrifugenglas wird zu ungefähr 1 g Probe tropfenweise Salzsäure (3.1) gegeben, bis die Ausfällung abgeschlossen ist. Die Mischung wird anschließend zentrifugiert.

5.2. Die überstehende Flüssigkeit wird dekantiert und der Rückstand einmal mit fünf Tropfen kaltem Wasser gewaschen. Die Waschflüssigkeit wird verworfen.

5.3. Der Rückstand im Zentrifugenglas wird mit der gleichen Menge Wasser versetzt und unter Rühren zum Sieden erhitzt.

5.4. Die Mischung wird heiß zentrifugiert und die überstehende Flüssigkeit verworfen.

5.5. Der Niederschlag wird mit einigen Tropfen Ammoniaklösung (3.2) versetzt, gemischt und anschließend zentrifugiert.

5.6. Ein Tropfen der überstehenden Lösung wird auf einen Objektträger gebracht und mit wenigen Tropfen Salpetersäure (3.3) versetzt.

5.7. Ein weißer Niederschlag zeigt die Anwesenheit von Silber an.

B. Bestimmung

1. *Zweck und Anwendungsbereich*

Diese Methode beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung von Silbernitrat als Silber in kosmetischen Mitteln zum Färben von Wimpern und Augenbrauen.

2. *Kurzbeschreibung*

Silber wird im Erzeugnis durch Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt.

3. *Reagenzien*

Alle Reagenzien müssen analysenrein sein.

3.1. Salpetersäure, 0,02 M.

3.2. Silber-Standardlösungen.

3.2.1. Silber-StandardstammLösung, 1 000 $\mu\text{g/ml}$ in 0,5 M Salpetersäure („SpectrosoL“ oder gleichwertiges).

- 3.2.2. Silber-Standardlösung, 100 µg/ml :
10,0 ml der Silber-Standardstamm­lösung (3.2.1) werden in einen 100-ml-Meßkolben pipettiert und mit 0,02 M Salpetersäure (3.1) bis zur Marke aufgefüllt und gemischt. Diese Standardlösung muß frisch hergestellt und in einer dunklen Flasche aufbewahrt werden.
4. *Geräte*
- 4.1. Normale Laborausstattung.
- 4.2. Atomabsorptionsspektrophotometer mit Silber-Hohlkathodenlampe.
5. *Arbeitsvorschrift*
- 5.1. Vorbereitung der Probe
Ungefähr 0,1 g (m Gramm) einer homogenen Probe des Erzeugnisses wird genau abgewogen, quantitativ in einen 1-Liter-Meßkolben übergeführt und mit 0,02 M Salpetersäure (3.1) bis zur Marke aufgefüllt und gemischt.
- 5.2. Bedingungen für die Atomabsorptionsspektrometrie
Flamme : Luft-Acetylen,
Wellenlänge : 338,3,
Untergrundkorrektur : ja,
Brenngasbedingungen : brenngasarm ; für eine maximale Absorption ist eine Optimierung der Brennerhöhe und der Brenngasbedingungen erforderlich.
- 5.3. Eichung
- 5.3.1. Von der Silber-Standardlösung (3.2.2) werden 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 bzw. 5,0 ml in eine Reihe von 100-ml-Meßkolben pipettiert und jeweils mit 0,02 M Salpetersäure (3.1) bis zur Marke aufgefüllt und gemischt. Diese Lösungen enthalten 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 und 5,0 µg Silber je Milliliter.
- 5.3.2. Die Extinktion der 0,02 M Salpetersäure (3.1) wird gemessen und der erhaltene Extinktionswert als Blindwert der Silberkonzentration für die Eichkurve verwendet.
Die Extinktion jeder Silber-Eichlösung (5.3.1) wird gemessen und die Abhängigkeit des Extinktionswertes von der Silberkonzentration in Form der Eichkurve aufgezeichnet.
- 5.4. Bestimmung
Die Extinktion der Prüflösung (5.1) wird gemessen und aus der Eichkurve die dem ermittelten Extinktionswert zugehörige Silberkonzentration abgelesen.
6. *Berechnung*
Der Silbernitratgehalt in Massenprozent (% m/m) der Probe wird nach folgender Formel berechnet :
- $$\% \text{ (m/m) Silbernitrat} = \frac{1,5748 \times c}{10 \times m}$$
- m = Einwaage der untersuchten Probe in Gramm (5.1),
c = aus der Eichkurve abgelesene Silberkonzentration der Prüflösung (5.1) in Mikrogramm je Milliliter.
7. *Wiederholbarkeit*(¹⁾)
Bei einem Silbernitratgehalt von 4 % (m/m) dürfen die Ergebnisse zweier an derselben Probe parallel durchgeführter Bestimmungen um nicht mehr als 0,05 % (m/m) voneinander abweichen.

NACHWEIS UND BESTIMMUNG VON SELENDISULFID IN ANTISCHUPPEN-SHAMPOOS

A. Nachweis

1. *Zweck und Anwendungsbereich*
Diese Methode beschreibt ein Verfahren zum Nachweis von Selendisulfid als Selen in Antischuppen-Shampoos.
2. *Kurzbeschreibung*
Selen wird durch die charakteristische gelbe bis orange Farbe nachgewiesen, die bei der Reaktion mit Harnstoff und Kaliumiodid entsteht.

(¹) ISO 5725.

3. Reagenzien

Alle Reagenzien müssen analysenrein sein.

- 3.1. Konzentrierte Salpetersäure ($d_{20} = 1,42 \text{ g/ml}$).
- 3.2. Harnstoff.
- 3.3. Kaliumiodid-Lösung, 10 % (m/v): 10 g Kaliumiodid werden in 100 ml Wasser gelöst.

4. Geräte

- 4.1. Normale Laborausstattung.
- 4.2. Druckaufschlußbehälter, 100 ml.
- 4.3. Heizblock.
- 4.4. Filterpapier (Whatman Nr. 42 oder gleichwertiges) oder Membranfilter, $0,45 \mu\text{m}$.

5. Durchführung

- 5.1. In einem Druckaufschlußbehälter (4.2) werden zu etwa 1 g Shampoo 2,5 ml konzentrierte Salpetersäure (3.1) gegeben und 30 Minuten lang bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem Heizblock (4.3) aufgeschlossen.
- 5.2. Die digerierte Probe wird mit Wasser auf ein Volumen von 25 ml verdünnt und durch ein Papierfilter oder ein $0,45\text{-}\mu\text{m}$ -Membranfilter (4.4) filtriert.
- 5.3. 2,5 ml des Filtrats werden mit 5 ml Wasser und 2,5 g Harnstoff (3.2) versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird 1 ml Kaliumiodid-Lösung (3.3) hinzugegeben.
- 5.4. Eine gelbe bis orange Farbe, die beim Stehen rasch nachdunkelt, zeigt das Vorhandensein von Selen an.

B. Bestimmung

1. Zweck und Anwendungsbereich

Diese Methode beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung von Selendisulfid als Selen in Antischuppen-Shampoos, die bis zu 4,5 % (m/m) Selendisulfid enthalten.

2. Kurzbeschreibung

Die Probe wird mit Salpetersäure aufgeschlossen und das Selen mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt.

3. Reagenzien

Alle Reagenzien müssen analysenrein sein.

- 3.1. Konzentrierte Salpetersäure ($d_{20} = 1,42 \text{ g/ml}$).
- 3.2. Salpetersäure 5 % (v/v): Zu 500 ml Wasser werden in einem Becherglas unter ständigem Rühren 50 ml konzentrierte Salpetersäure (3.1) gegeben. Die Lösung wird in einen 1-Liter-Meßkolben übergeführt und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt.
- 3.3. Selen-Standardlösung, $1\,000 \mu\text{g/ml}$ in 0,5 M Salpetersäure („Spectrosol“ oder gleichwertiges).

4. Geräte

- 4.1. Normale Laborausstattung.
- 4.2. Druckaufschlußbehälter, 100 ml.
- 4.3. Heizblock.
- 4.4. Filterpapier (Whatman Nr. 42 oder gleichwertiges) oder Membranfilter, $0,45 \mu\text{m}$.
- 4.5. Atomabsorptionsspektrophotometer mit Selen-Hohlkathodenlampe.

5. *Durchführung*

5.1. Vorbereitung der Probe

- 5.1.1. Ungefähr 0,2 g (m Gramm) einer homogenen Probe Shampoo werden in einen Druckaufschlußbehälter (4.2) genau eingewogen.
- 5.1.2. Nach Zusatz von 5 ml konzentrierter Salpetersäure (3.1) wird die Mischung im Heizblock (4.3) bei 150 °C 1 Stunde lang aufgeschlossen.
- 5.1.3. Nach dem Abkühlen wird die Mischung mit Wasser zu 100 ml verdünnt und über ein Papierfilter oder ein 0,45-µm-Membranfilter (4.4) filtriert. Das Filtrat dient als Prüflösung.

5.2. Bedingungen für die Atomabsorptionsspektrometrie

Flamme : Luft-Acetylen,
Wellenlänge : 196,0 nm,
Untergrundkorrektur : ja,
Brennstoff : arm ; für maximale Absorption müssen Brennerhöhe und Brennstoff optimiert werden.

5.3. Eichung

- 5.3.1. Von der Selen-Standardlösung (3.3) werden 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 und 5,0 ml in einer Reihe von 100-ml-Meßkolben pipettiert und jeweils mit 5%iger (v/v) Salpetersäure (3.2) zur Marke aufgefüllt und gemischt. Diese Eichlösungen enthalten 10, 20, 30, 40 bzw. 50 µg Selen je Milliliter.
- 5.3.2. Die Extinktion der 5%igen (v/v) Salpetersäure (3.2) wird gemessen und der erhaltene Extinktionswert als Blindwert der Selenkonzentration für die Eichkurve verwendet.
Die Extinktion jeder Selen-Eichlösung (5.3.1) wird gemessen und die Abhängigkeit des Extinktionswertes von der Selenkonzentration in Form der Eichkurve aufgezeichnet.

5.4. Bestimmung

Die Extinktion der Prüflösung (5.1.3) wird gemessen und aus der Eichkurve die dem ermittelten Extinktionswert zugehörige Selenkonzentration abgelesen.

6. *Berechnung*

Der Gehalt an Selendisulfid in Massenprozent (% m/m) der Probe wird nach folgender Formel berechnet :

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

m = Einwaage der untersuchten Probe (5.1.1) in Gramm,

c = aus der Eichkurve abgelesene Selenkonzentration der Prüflösung (5.1.3) in Mikrogramm je Milliliter.

7. *Wiederholbarkeit*(¹⁾)

Bei einem Selendisulfid-Gehalt von 1 % (m/m) dürfen die Ergebnisse zweier an derselben Probe parallel durchgeführter Bestimmungen um nicht mehr als 0,05 % (m/m) voneinander abweichen.

BESTIMMUNG VON LÖSLICHEM BARIUM UND STRONTIUM IN FARBPIGMENTEN IN FORM VON SALZEN ODER LACKEN

A. Bestimmung von löslichem Barium

1. *Zweck und Anwendungsbereich*

Diese Methode beschreibt ein Verfahren zur Extraktion und Bestimmung von löslichem Barium aus Farbpigmenten in Form von Salzen oder Lacken.

2. *Kurzbeschreibung*

Das Farbpigment wird mit 0,07 M Salzsäure unter definierten Bedingungen extrahiert ; die Menge des löslichen Bariums im Extrakt wird danach durch Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt.

(¹) ISO 5725.

3. Reagenzien

Alle Reagenzien müssen analysenrein sein.

- 3.1. Absolutes Ethanol.
- 3.2. Salzsäure, 0,07 M.
- 3.3. Salzsäure, 0,5 M.
- 3.4. Kaliumchloridlösung, 8 % (m/v) : 16 g Kaliumchlorid werden in 200 ml 0,07 M Salzsäure (3.2) gelöst.
- 3.5. Barium-Standardlösungen
 - 3.5.1. Barium-StandardstammLösung, 1 000 µg/ml in 0,5 M Salpetersäure („SpectrosoL“ oder gleichwertiges).
 - 3.5.2. Barium-Standardlösung, 200 µg/ml : 20,0 ml der Barium-StandardstammLösung (3.5.1) werden in einen 100-ml-Meßkolben pipettiert und mit 0,07 M Salzsäure (3.2) bis zur Marke aufgefüllt und gemischt.

4. Geräte

- 4.1. Normale Laborausstattung.
- 4.2. pH-Meter mit einer Genauigkeit von $\pm 0,02$ Einheiten.
- 4.3. Schüttelmaschine.
- 4.4. Membranfilter, 0,45 µm.
- 4.5. Atomabsorptionsspektrophotometer mit Barium-Hohlkathodenlampe.

5. Durchführung

- 5.1. Vorbereitung der Probe
 - 5.1.1. Ungefähr 0,5 g (m Gramm) Farbpigment werden genau in einen Erlenmeyerkolben eingewogen, dessen Fassungsvermögen mindestens 150 ml betragen sollte, um ein wirkungsvolles Schütteln zu gewährleisten.
 - 5.1.2. Nach Zusatz von 1,0 ml Ethanol (3.1) mittels Pipette wird der Kolben vorsichtig geschwenkt, bis das Pigment vollständig durchtränkt ist. Aus einer Bürette wird genau so viel 0,07 M Salzsäure (3.2) zugeetzt, daß ein Verhältnis Volumen der Säure zu Masse des Pigments von genau 50 Milliliter je Gramm erhalten wird. Das gesamte Volumen des Extraktionsmittels einschließlich Ethanol beträgt dann V ml. Der Inhalt des Kolbens wird 5 Sekunden lang geschüttelt, um eine vollkommene Durchmischung zu gewährleisten.
 - 5.1.3. Der pH-Wert der entstandenen Suspension wird mit dem pH-Meter (4.2) gemessen. Liegt der Wert über 1,5, wird tropfenweise 0,5 M Salzsäure (3.3) hinzugefügt, bis er in den Bereich von 1,4 bis 1,5 fällt.
 - 5.1.4. Der Kolben wird verschlossen und anschließend sofort 60 Minuten lang in der Schüttelmaschine (4.3) geschüttelt, wobei eine ausreichend hohe Geschwindigkeit einzustellen ist, damit ein Schaum entsteht. Danach wird die Mischung durch ein 0,45-µm-Membranfilter (4.4) filtriert. Die Mischung darf vor der Filtration nicht zentrifugiert werden. 5,0 ml des Filtrats werden in einen 50-ml-Meßkolben pipettiert, mit 0,07 M Salzsäure (3.2) bis zur Marke aufgefüllt und gemischt.

Diese Lösung wird auch für die Strontiumbestimmung benötigt (Teil B).
 - 5.1.5. In einen 100-ml-Meßkolben werden 5,0 ml Kaliumchloridlösung (3.4) und ein aliquoter Teil (W_{Ba} ml) des verdünnten Filtrats (5.1.4) pipettiert, so daß die erwartete Konzentration zwischen 3 und 10 µg Barium je Milliliter liegt. (Ein aliquoter Teil von 10 ml ist ein guter Anfangswert). Die Lösung wird mit 0,07 M Salzsäure (3.2) bis zur Marke aufgefüllt und gemischt.
 - 5.1.6. Die atomabsorptionsspektrometrische Bestimmung des Bariumgehaltes der Prüflösung (5.1.5) ist am selben Tag durchzuführen.

5.2. Bedingungen für die Atomabsorptionsspektrometrie

Flamme : Distickstoffoxid-Acetylen,

Wellenlänge : 553,5 nm,

Untergrundkorrektur : keine,

Brennstoff : arm ; für maximale Absorption müssen Brennerhöhe und Brennstoff optimiert werden.

5.3. Eichung

5.3.1. Von der Barium-Standardlösung (3.5.2) werden 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 und 5,0 ml in einer Reihe von 100-ml-Meßkolben pipettiert. Nach Zusatz von jeweils 5,0 ml Kaliumchloridlösung (3.4) mittels Pipette wird mit 0,07 M Salzsäure (3.2) bis zur Marke aufgefüllt und gemischt.

Diese Eichlösungen enthalten 2,0, 4,0, 6,0, 8,0 bzw. 10,0 µg Barium je Milliliter.

Entsprechend wird eine Blindlösung ohne Zugabe der Barium-Standardlösung hergestellt.

5.3.2. Die Extinktion der Blindlösung (5.3.1) wird gemessen und der erhaltene Extinktionswert als Blindwert der Bariumkonzentration für die Eichkurve verwendet.

Die Extinktion jeder Barium-Eichlösung (5.3.1) wird gemessen und die Abhängigkeit des Extinktionswertes von der Bariumkonzentration in Form der Eichkurve aufgezeichnet oder es wird die Regressionsgerade berechnet.

5.4. Bestimmung

Die Extinktion der Prüflösung (5.1.5) wird gemessen und aus der Eichkurve die dem ermittelten Extinktionswert zugehörige Bariumkonzentration abgelesen bzw. aus der Gleichung für die Regressionsgerade berechnet.

6. Berechnung

Der Gehalt an löslichem Barium in Massenprozent (% m/m) des Pigments wird nach folgender Formel berechnet:

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

m = Einwaage der untersuchten Probe (5.1.1) in Gramm,

c = aus der Eichkurve abgelesene Bariumkonzentration der Prüflösung (5.1.5) in Mikrogramm je Milliliter bzw. der aus der Gleichung für die Regressionsgerade berechnete Wert,

V = Gesamtvolumen des Extraktionsmittels (5.1.2) in Milliliter,

W_{Ba} = aliquoter Teil des Extrakts aus 5.1.5 in Milliliter.

7. Wiederholbarkeit

Die beste vorliegende Schätzung für die Wiederholbarkeit (ISO 5725) dieser Methode für einen Gehalt an löslichem Barium von 2 % (m/m) beträgt 0,3 % (m/m).

8. Bemerkungen

8.1. Unter bestimmten Bedingungen kann bei Anwesenheit von Calcium die Barium-Absorption erhöht werden. Dies kann durch Zusatz von Magnesium-Ionen in einer Konzentration von 5 g/l verhindert werden⁽¹⁾.

8.2. Die Anwendung der ICP-Atomemissionsspektrometrie ist als Alternativmethode zur Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie zugelassen.

B. Bestimmung von löslichem Strontium

1. Zweck und Anwendungsbereich

Diese Methode beschreibt ein Verfahren zur Extraktion und Bestimmung von löslichem Strontium aus Farbpigmenten in Form von Salzen oder Lacken.

2. Kurzbeschreibung

Das Farbpigment wird mit 0,07 M Salzsäure unter definierten Bedingungen extrahiert; die Menge des löslichen Strontiums im Extrakt wird danach durch Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt.

3. Reagenzien

Alle Reagenzien müssen analysenrein sein.

3.1. Absolutes Ethanol.

3.2. Salzsäure, 0,07 M.

3.3. Kaliumchloridlösung, 8 % (m/v): 16 g Kaliumchlorid werden in 200 ml 0,07 M Salzsäure (3.2) gelöst.

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

- 3.4. Strontium-Standardlösungen
- 3.4.1. Strontium-Standardstammlösung, 1 000 µg/ml in 0,5 M Salpetersäure („Spectrosol“ oder gleichwertiges).
- 3.4.2. Strontium-Standardlösung, 100 µg/ml :
10,0 ml der Strontium-Standardstammlösung (3.4.1) werden in einen 100-ml-Meßkolben pipettiert und mit 0,07 M Salzsäure (3.2) bis zur Marke aufgefüllt und gemischt.
4. *Geräte*
- 4.1. Normale Laborausstattung.
- 4.2. Membranfilter, 0,45 µm.
- 4.3. Atomabsorptionsspektrophotometer mit Strontium-Hohlkathodenlampe.
5. *Durchführung*
- 5.1. *Vorbereitung der Probe*
Zur Bestimmung des Strontiumgehaltes wird die im Teil A Abschnitt 5.1.4 hergestellte Lösung verwendet.
- 5.1.1. In einen 100-ml-Meßkolben werden 5,0 ml Kaliumchloridlösung (3.3) und ein aliquoter Teil (W_{sr} , ml) des verdünnten Filtrates (A. 5.1.4) pipettiert, so daß die erwartete Konzentration zwischen 2 und 5 µg Strontium je Milliliter liegt. (Ein aliquoter Teil von 25 ml ist ein guter Anfangswert). Die Lösung wird mit 0,07 M Salzsäure (3.2) bis zur Marke aufgefüllt und gemischt.
- 5.1.2. Die atomabsorptionsspektrometrische Bestimmung des Strontiumgehaltes der Prüflösung (5.1.1) ist am selben Tag durchzuführen.
- 5.2. *Bedingungen für die Atomabsorptionsspektrometrie*
Flamme : Distickstoffoxid-Acetylen,
Wellenlänge : 460,7 nm,
Untergrundkorrektur : keine,
Brennstoff : arm ; für maximale Absorption müssen Brennerhöhe und Brennstoff optimiert werden.
- 5.3. *Eichung*
- 5.3.1. Von der Strontium-Standardlösung (3.4.2) werden 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 und 5,0 ml in eine Reihe von 100-ml-Meßkolben pipettiert. Nach Zusatz von jeweils 5,0 ml Kaliumchloridlösung (3.3) mittels Pipette wird mit 0,07 M Salzsäure (3.2) bis zur Marke aufgefüllt und gemischt.
Die Eichlösungen enthalten 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 bzw. 5,0 µg Strontium je Milliliter.
Entsprechend wird eine Blindlösung ohne Zugabe der Strontium-Standardlösung hergestellt.
- 5.3.2. Die Extinktion der Blindlösung (5.3.1) wird gemessen und der erhaltene Extinktionswert als Blindwert der Strontiumkonzentration für die Eichkurve verwendet. Die Extinktion jeder Strontium-Eichlösung (5.3.1) wird gemessen und die Abhängigkeit des Extinktionswertes von der Strontiumkonzentration in Form der Eichkurve aufgezeichnet.
- 5.4. *Bestimmung*
Die Extinktion der Prüflösung (5.1.1) wird gemessen und aus der Eichkurve die dem ermittelten Extinktionswert zugehörige Strontiumkonzentration abgelesen.
6. *Berechnung*
Der Gehalt an löslichem Strontium in Massenprozent (% m/m) des Pigments wird nach folgender Formel berechnet :
- $$\% \text{ (m/m) lösliches Strontium} = \frac{c \times V}{10 W_{sr} \times m}$$
- m = Einwaage der untersuchten Probe (A. 5.1.1) in Gramm,
 c = aus der Eichkurve abgelesene Strontiumkonzentration der Prüflösung (5.1.1) in Mikrogramm je Milliliter,
 V = Gesamtvolumen des Extraktionsmittels (A. 5.1.2) in Milliliter,
 W_{sr} = aliquoter Teil des Extrakts aus 5.1.1 in Milliliter.
7. *Wiederholbarkeit*
Die beste vorliegende Schätzung für die Wiederholbarkeit (ISO 5725) dieser Methode für einen Gehalt an löslichem Strontium von 0,6 % (m/m) beträgt 0,09 % (m/m).

8. *Bemerkungen*

Die Anwendung der ICP-Atomemissionsspektrometrie ist als Alternativmethode zur Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie zugelassen.

NACHWEIS UND BESTIMMUNG VON BENZYLALKOHOL IN KOSMETISCHEN MITTELN

A. Nachweis

1. *Zweck und Anwendungsbereich*

Diese Methode beschreibt ein Verfahren zum Nachweis von Benzylalkohol in kosmetischen Mitteln.

2. *Kurzbeschreibung*

Die Identifizierung erfolgt durch Dünnschichtchromatographie auf Kieselgelplatten.

3. *Reagenzien*

Alle Reagenzien müssen analysenrein sein.

3.1. Benzylalkohol.

3.2. Chloroform.

3.3. Absolutes Ethanol.

3.4. n-Pentan.

3.5. Fließmittel: Diethylether.

3.6. Benzylalkohol-Standardlösung: 0,1 g Benzylalkohol (3.1) wird in einen 100-ml-Meßkolben eingewogen, mit Ethanol (3.3) bis zur Marke aufgefüllt und gemischt.

3.7. DC-Fertigplatten (Glas, 200 mm × 200 mm oder 100 mm × 200 mm).

Adsorbenschicht: Kieselgel 60 F₂₅₄.

Schichtdicke: 0,25 mm.

3.8. Sprühreagenz: 12-Molybdato-phosphorsäure, 10 % (m/v) in Ethanol (3.3).

4. *Geräte:*

4.1. Übliche Ausrüstung zur Dünnschichtchromatographie.

4.2. Doppeltröglkammer, Gesamtmaße ungefähr 80 × 230 × 240 mm.

4.3. Chromatographiepapier: Whatman oder gleichwertiges.

4.4. UV-Lampe, Wellenlänge 254 nm.

5. *Durchführung*

5.1. Vorbereitung der Probe

1,0 g der zu untersuchenden Probe wird in einen 10-ml-Meßkolben eingewogen. Nach Zusatz von 3 ml Chloroform (3.2) wird bis zur gleichmäßigen Verteilung der Probe geschüttelt. Die Mischung wird mit Ethanol (3.3) bis zur Marke aufgefüllt und kräftig geschüttelt, bis sich eine klare oder nahezu klare Lösung ergibt.

5.2. Dünnschichtchromatographie

5.2.1. Die Doppeltröglkammer (4.2) wird mit n-Pentan (3.4) wie folgt gesättigt: Die Kammerwand des hinteren Troges wird mit Chromatographiepapier (4.3) ausgelegt, wobei der untere Rand des Papiers in den Trogl hineinreicht. 25 ml n-Pentan (3.4) werden durch Gießen über die sichtbare Oberfläche des Chromatographiepapiers in den hinteren Trogl eingefüllt. Anschließend wird die Kammer sofort mit dem Deckel verschlossen und 15 Minuten stehengelassen.

5.2.2. 10 µl der Probelösung (5.1) und 10 µl Benzylalkohol-Standardlösung (3.6) werden auf die Dünnschichtplatte an geeigneten Punkten entlang der Startlinie aufgetragen.

5.2.3. In den vorderen Trogl der Kammer werden 10 ml Fließmittel (3.5) pipettiert und anschließend sofort die Dünnschichtplatte (5.2.2) in denselben Trogl hineingestellt. Der Kammerdeckel wird sofort wieder aufgesetzt und die Dünnschichtplatte bis zu einer Höhe von 150 mm entwickelt. Die Dünnschichtplatte wird der Kammer entnommen und bei Raumtemperatur aufbewahrt, bis das Fließmittel verdunstet ist.

- 5.2.4. Die Dünnschichtplatte (5.2.3) wird im ultravioletten Licht der Wellenlänge 254 nm betrachtet; die violetten Flecke werden markiert. Anschließend wird die Dünnschichtplatte mit dem Sprühreagenz (3.8) besprüht und danach ungefähr 15 Minuten lang bei 120 °C erhitzt. Benzylalkohol erscheint als dunkelblauer Fleck.
- 5.2.5. Der R_f -Wert des Benzylalkohol-Standards wird berechnet. Das Chromatogramm zeigt bei Vorhandensein von Benzylalkohol in der Probelösung einen dunkelblauen Fleck mit dem R_f -Wert und der Farbe des Fleckes der Benzylalkohol-Standardlösung.
- Nachweisgrenze : 0,1 µg Benzylalkohol.

B. Bestimmung

1. *Zweck und Anwendungsbereich*
Diese Methode beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung von Benzylalkohol in kosmetischen Mitteln.
2. *Definition*
Der nach diesem Verfahren bestimmte Gehalt an Benzylalkohol wird in Massenprozent (% m/m) ausgedrückt.
3. *Kurzbeschreibung*
Die Probe wird mit Methanol extrahiert und der Gehalt an Benzylalkohol im Extrakt durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) bestimmt.
4. *Reagenzien*
Alle Reagenzien müssen analysenrein und, wo erforderlich, für die HPLC geeignet sein.
- 4.1. Methanol.
- 4.2. 4-Ethoxyphenol.
- 4.3. Benzylalkohol.
- 4.4. Fließmittel (Mobile Phase): Methanol (4.1)/Wasser (45 : 55 ; v/v).
- 4.5. Benzylalkohol-Stammlösung: Ungefähr 0,1 g Benzylalkohol (4.3) wird genau in einen 100-ml-Meßkolben eingewogen, mit Methanol (4.1) gelöst, zur Marke aufgefüllt und gemischt.
- 4.6. Stammlösung des inneren Standards: Ungefähr 0,1 g 4-Ethoxyphenol (4.2) wird genau in einen 100-ml-Meßkolben eingewogen, mit Methanol (4.1) gelöst, bis zur Marke aufgefüllt und gemischt.
- 4.7. Standardlösungen: Gemäß nachstehender Tabelle werden die entsprechenden Volumina der Benzylalkohol-Stammlösung (4.5) und der Stammlösung des inneren Standards (4.6) in eine Serie von 25-ml-Meßkolben einpipettiert und mit Methanol (4.1) bis zur Marke aufgefüllt und gemischt.

Standard- lösung	Benzylalkohol		4-Ethoxyphenol	
	(4.5) (ml)	µg/ml (*)	(4.6) (ml)	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

(*) Diese Werte sind richtungsweisend und entsprechen den Konzentrationen in den bereiteten Standardlösungen, wenn Lösungen von Benzylalkohol (4.5) und 4-Ethoxyphenol (4.6) verwendet werden, die genau 0,1 % (m/v) Benzylalkohol bzw. genau 0,1 % (m/v) 4-Ethoxyphenol enthalten.

5. *Geräte*
- 5.1. Normale Laborausstattung.
- 5.2. Hochleistungsflüssigkeitschromatograph (HPLC) mit Ultra-violett-Detektor mit variabler Wellenlänge und mit 10 µl Probenschleife.
- 5.3. Analytische Trennsäule :
Material : Edelstahl,
Länge : 25 cm,
Innendurchmesser : 4,6 mm,
Aktiver Festkörper : 5 µm Spherisorb ODS oder gleichwertiges Erzeugnis.

- 5.4. Wasserbad.
- 5.5. Ultraschallbad.
- 5.6. Zentrifuge.
- 5.7. Zentrifugengläser mit 15 ml Fassungsvermögen.
6. *Durchführung*
- 6.1. Vorbereitung der Probe
- 6.1.1. Ungefähr 0,1 g (m Gramm) der Probe wird genau in ein Zentrifugenglas (5.7) eingewogen und mit 5 ml Methanol (4.1) versetzt.
- 6.1.2. Die Mischung wird 10 Minuten im 50 °C warmen Wasserbad (5.4) erwärmt und anschließend in ein Ultraschallbad (5.5) bis zur homogenen Verteilung gestellt.
- 6.1.3. Nach dem Abkühlen wird die Mischung 5 Minuten bei 3 500 U/min zentrifugiert.
- 6.1.4. Die überstehende Flüssigkeit wird in einen 25-ml-Meßkolben übergeführt.
- 6.1.5. Der Rückstand wird mit weiteren 5 ml Methanol (4.1) extrahiert. Die Extrakte werden im 25-ml-Meßkolben vereinigt.
- 6.1.6. Nach Zusatz von 2,0 ml Stammlösung des inneren Standards (4.6) mittels Pipette wird mit Methanol (4.1) zur Marke aufgefüllt und gemischt. Diese Lösung wird, wie im Abschnitt 6.4 beschrieben, chromatographiert.
- 6.2. Bedingungen für die Chromatographie
- 6.2.1. Volumenstrom der mobilen Phase: 2 ml/min.
- 6.2.2. Detektionswellenlänge: 210 nm.
- 6.3. Eichung
- 6.3.1. 10 µl jeder der fünf Benzylalkohol-Standardlösungen (4.7) werden chromatographiert und die Peakflächen des Benzylalkohols und des 4-Ethoxyphenols gemessen.
- 6.3.2. Für jede Konzentration der Benzylalkohol-Standardlösungen (4.7) wird das Verhältnis zwischen der Peakfläche des Benzylalkohols und der Peakfläche des 4-Ethoxyphenols ermittelt. Es wird eine Eichkurve gezeichnet, indem die Peakflächenverhältnisse als Ordinate und die entsprechenden Konzentrationen des Benzylalkohols in Mikrogramm je Milliliter als Abszisse aufgetragen werden.
- 6.4. Bestimmung
- 6.4.1. 10 µl der Probelösung (6.1.6) werden chromatographiert, die Peakflächen des Benzylalkohols und des 4-Ethoxyphenols gemessen und das Peakflächenverhältnis von Benzylalkohol zu 4-Ethoxyphenol ermittelt. Die Wiederholbarkeit des Meßsignals wird durch wiederholtes Chromatographieren überprüft.
- 6.4.2. Aus der Eichkurve (6.3.2) wird die Konzentration des Benzylalkohols abgelesen, die dem Peakflächenverhältnis von Benzylalkohol zu 4-Ethoxyphenol entspricht.

7. *Berechnung*

Der Benzylalkoholgehalt in Massenprozent (% m/m) der Probe wird nach folgender Formel berechnet:

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

m = Einwaage der untersuchten Probe im Gramm (6.1.1),

c = aus der Eichkurve abgelesene Konzentration an Benzylalkohol der Probelösung (6.1.6) in Mikrogramm je Milliliter.

8. *Wiederholbarkeit*(¹⁾)

Bei einem Benzylalkoholgehalt von 1 % (m/m) dürfen die Ergebnisse zweier an derselben Probe parallel durchgeführter Bestimmungen um nicht mehr als 0,10 % (m/m) voneinander abweichen.

(¹) ISO 5725.

NACHWEIS VON ZIRKONIUM UND BESTIMMUNG VON ZIRKONIUM, ALUMINIUM UND CHLOR IN NICHTAEROSOLFÖRMIGEN ANTITRANSPIRANTEN

Die Methode umfaßt fünf Schritte :

- A. Nachweis von Zirkonium,
- B. Bestimmung von Zirkonium,
- C. Bestimmung von Aluminium,
- D. Bestimmung von Chlor,
- E. Berechnung des Verhältnisses von Aluminiumatomen zu Zirkoniumatomen sowie von Aluminium- und Zirkoniumatomen zu Chloratomen.

A. Nachweis von Zirkonium**1. Zweck und Anwendungsbereich**

Diese Methode eignet sich zum Nachweis von Zirkonium in nichtaerosolförmigen Antitranspirantien. Es werden keine Methoden beschrieben, die für den Nachweis des Aluminium-Zirkonium-Chlorid-Hydroxid-Komplexes $[Al_2ZR(OH)_2Cl \cdot nH_2O]$ geeignet sind.

2. Kurzbeschreibung

Zirkonium wird durch den charakteristischen rot-violetten Niederschlag nachgewiesen, der mit Alizarinrot S unter stark sauren Bedingungen entsteht.

3. Reagenzien

Alle Reagenzien müssen analysenrein sein.

- 3.1. Salzsäure, konzentriert ($d_{20} = 1,18$ g/ml).
- 3.2. Alizarinrot-S-Lösung (Cl. 58005): 2%iges (m/v) wäßriges Natrium-Alizarinsulphonat.

4. Geräte

- 4.1. Normale Laborausstattung.

5. Arbeitsvorschrift

- 5.1. In einem Reagenzglas werden zu ca. 1 g Probe 2 ml Wasser gegeben. Das Reagenzglas wird verschlossen und geschüttelt.
- 5.2. Es werden 3 Tropfen Alizarinrot-S-Lösung (3.2) und dann 2 ml konzentrierte Salzsäure (3.1) zugegeben. Das Reagenzglas wird verschlossen und geschüttelt.
- 5.3. Das Reagenzglas wird etwa 2 Minuten stehengelassen.
- 5.4. Eine Lösung und ein Niederschlag von rotvioletter Farbe zeigen das Vorhandensein von Zirkonium.

B. Bestimmung von Zirkonium**1. Zweck und Anwendungsbereich**

Diese Methode eignet sich zur Bestimmung von Zirkonium in Aluminium-Zirkonium-Chlorid-Hydroxid-Komplexen bis zu einer Höchstkonzentration von 7,5 % (m/m) Zirkonium in nichtaerosolförmigen Antitranspirantien.

3. Kurzbeschreibung

Zirkonium wird unter sauren Bedingungen aus dem Produkt extrahiert und durch Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt.

3. Reagenzien

Alle Reagenzien müssen analysenrein sein.

- 3.1. Salzsäure, konzentriert ($d_{20} = 1,18$ g/ml).
- 3.2. Salzsäurelösung, 10 % (v/v) : zu 500 ml Wasser werden in einem Becherglas unter ständigem Rühren 100 ml konzentrierte Salzsäure (3.1) gegeben. Diese Lösung wird in einen 1-l-Meßkolben geschüttelt und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt.
- 3.3. Zirkonium-Maßlösung, 1 000 µg/ml in 0,5 M Salzsäurelösung („Spektrosol“ oder gleichwertiges).

3.4. Aluminiumchlorid-Reagenz (hydriert) $[\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$: 22,6 g Aluminiumchloridhexahydrat werden in 250 ml 10%iger (v/v) Salzsäurelösung (3.2) gelöst.

3.5. Ammoniumchloridreagenz: 5,0 g Ammoniumchlorid werden in 250 ml 10%iger (v/v) Salzsäurelösung (3.2) gelöst.

4. Geräte

4.1. Normale Laborausstattung.

4.2. Heizplatte mit Magnetrührer.

4.3. Filterpapier (Whatman Nr. 41 oder gleichwertiges).

4.4. Atomabsorptionsspektrometer mit Zirkonium-Hohlkathodenlampe.

5. Arbeitsvorschrift

5.1. Vorbereitung der Probe

5.1.1. Ungefähr 1,0 g (m Gramm) einer homogenen Probe des Produkts werden in ein 150-ml-Becherglas sorgfältig eingewogen. Man fügt 40 ml Wasser und 10 ml konzentrierte Salzsäure (3.1) hinzu.

5.1.2. Das Becherglas wird auf eine Heizplatte mit Magnetrührer (4.2) gestellt. Der Inhalt wird unter Rühren zum Kochen gebracht. Um rasches Verdunsten zu verhindern, wird das Becherglas mit einem Uhrglas abgedeckt. Nach 5minütigem Kochen wird das Becherglas von der Heizplatte genommen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

5.1.3. Mit Hilfe des Filterpapiers (4.3) wird der Inhalt des Becherglases in einen 100-ml-Meßkolben filtriert. Das Becherglas wird zweimal mit je 10 ml Wasser gespült, und das Spülwasser wird nach Filtration in den Meßkolben gegeben. Der Meßkolben wird bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und der Inhalt vermischt. Diese Lösung wird auch für die Aluminiumbestimmung verwendet (Teil C).

5.1.4. In einen 50-ml-Meßkolben werden 20,00 ml der Probenlösung (5.1.3), 5,00 ml Aluminiumchloridreagenz (3.4) und 5,00 ml Ammoniumchloridreagenz (3.5) pipettiert. Die Lösung wird mit 10%iger (v/v) Salzsäurelösung (3.2) bis zur Marke aufgefüllt und vermischt.

5.2. Bedingungen für die Atomabsorptionsspektroskopie

Flamme: Distickstoffoxid/Acetylen,

Wellenlänge: 360,1 nm,

Untergrundkorrektur: nein,

Brennstoff: reich; für maximale Absorption müssen Brennerhöhe und Brennstoff optimiert werden.

5.3. Eichung

5.3.1. Von der Zirkonium-Maßlösung (3.3) werden 5,00, 10,00, 15,00, 20,00 und 25,00 ml in eine Reihe von 50-ml-Meßkolben pipettiert. In jeden Meßkolben werden 5,00 ml Aluminiumchloridreagenz (3.4) und 5,00 ml Ammoniumchloridreagenz (3.5) pipettiert. Die Lösungen werden mit 10%iger (v/v) Salzsäurelösung (3.2) zur Marke aufgefüllt und vermischt. Sie enthalten 100, 200, 300, 400 bzw. 500 µg Zirkonium je Milliliter.

Auf die gleiche Weise wird eine Blindlösung ohne Zirkonium-Maßlösung zubereitet.

5.3.2. Die Absorption der Blindlösung (5.3.1) wird gemessen und der erhaltene Wert als Nullpunkt der Zirkoniumkonzentration für die Eichkurve gesetzt. Die Absorption jeder Zirkonium-Eichlösung (5.3.1) wird gemessen. Man zeichnet eine Eichkurve, die den Zusammenhang zwischen Absorptionswerten und Zirkoniumkonzentration aufzeigt.

5.4. Bestimmung

Die Absorption der Probenlösung (5.1.4) wird gemessen. Aus der Eichkurve liest man die zugehörige Zirkoniumkonzentration ab.

Berechnung

Der Zirkoniumgehalt der Probe in Massenprozent wird nach folgender Formel berechnet:

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

Dabei ist:

m = Masse der zu analysierenden Probe (5.1.1) in Gramm;

und

c = die aus der Eichkurve abgelesene Zirkoniumkonzentration in der Probenlösung (5.1.4) in Mikrogramm je Milliliter.

7. *Wiederholbarkeit* (1)

Bei einem Zirkoniumgehalt von 3,00 % (m/m) dürfen die Ergebnisse zweier parallel laufender Bestimmungen an derselben Probe nicht mehr als 0,10 % (m/m) voneinander abweichen.

8. *Anmerkungen*

Statt der Atomabsorptionsspektroskopie kann auch eine ICP-Emissionsspektroskopie durchgeführt werden.

C. Bestimmung von Aluminium1. *Zweck und Anwendungsbereich*

Diese Methode eignet sich zur Bestimmung von Aluminium in Aluminium-Zirkonium-Chlorid-Hydroxid-Komplexen bis zu einer Höchstkonzentration von 12 % (m/m) Aluminium in nichtaerosolförmigen Antitranspirantien.

2. *Kurzbeschreibung*

Aluminium wird unter sauren Bedingungen aus dem Produkt extrahiert und mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt.

3. *Reagenzien*

Alle Reagenzien müssen analysenrein sein.

3.1. Salzsäure, konzentriert ($d_{20} = 1,18$ g/ml).

3.2. Salzsäurelösung 1 % (v/v): zu 500 ml Wasser werden in einem Becherglas unter ständigem Rühren 10 ml konzentrierte Salzsäure (3.1) gegeben. Die Lösung wird in einen 1-l-Meßkolben geschüttet und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt.

3.3. Aluminium-Maßlösung, 1 000 µg/ml in 0,5 M Salpetersäurelösung („Spektrosol“ oder gleichwertiges).

3.4. Kaliumchloridreagenz: 10,0 g Kaliumchlorid werden in 250 ml 1%iger (v/v) Salzsäurelösung (3.2) gelöst.

4. *Geräte*

4.1. Normale Laborausstattung.

4.2. Atomabsorptionsspektrometer mit Aluminium-Hohlkathodenlampe.

5. *Arbeitsvorschrift*5.1. *Vorbereitung der Probe*

Zur Bestimmung des Aluminiumgehalts wird die gemäß B. 5.1.3 zubereitete Lösung verwendet.

5.1.1. In einen 100-ml-Meßkolben werden 5,00 ml der Probenlösung (B. 5.1.3) und 10,00 ml Kaliumchloridreagenz (3.4) pipettiert. Die Lösung wird mit 1%iger (v/v) Salzsäurelösung (3.2) bis zur Marke aufgefüllt und vermischt.

5.2. *Bedingungen für die Atomabsorptionsspektroskopie*

Flamme: Distickstoffoxid/Acetylen,

Wellenlänge: 309,3 nm

Untergundkorrektur: nein,

Brennstoff: reich; für maximale Absorption müssen Brennerhöhe und Brennstoff optimiert werden.

5.3. *Eichung*

5.3.1. Von der Aluminium-Maßlösung (3.3) werden 1,00, 2,00, 3,00, 4,00 und 5,00 ml in eine Reihe von 100-ml-Meßkolben pipettiert. In jeden Meßkolben werden 10,00 ml Kaliumchloridreagenz (3.4) pipettiert. Die Lösungen werden mit 1%iger (v/v) Salzsäurelösung (3.2) zur Marke aufgefüllt und vermischt. Sie enthalten 10, 20, 30, 40 und 50 µg Aluminium je Milliliter.

Auf die gleiche Weise wird eine Blindlösung ohne Aluminium-Maßlösung zubereitet.

(1) ISO 5725.

5.3.2. Die Absorption der Blindlösung (5.3.1) wird gemessen und der erhaltene Wert als Nullpunkt der Aluminiumkonzentration für die Eichkurve gesetzt. Die Absorption jeder Aluminiumeichlösung wird gemessen. Man zeichnet eine Eichkurve, die den Zusammenhang zwischen Absorptionswerten und Aluminiumkonzentration aufzeigt.

5.4. Bestimmung

Die Absorption der Probenlösung (5.1.1) wird gemessen. Aus der Eichkurve liest man die zugehörige Aluminiumkonzentration ab.

6. Berechnung

Der Aluminiumgehalt der Probe in Massenprozent wird nach folgender Formel berechnet:

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

Dabei ist:

m = Masse der zu analysierenden Probe (B. 5.1.1) in Gramm;
und

c = die aus der Eichkurve abgelesene Aluminiumkonzentration in der Probenlösung (5.1.1) in Mikrogramm je Milliliter.

7. Wiederholbarkeit (1)

Bei einem Aluminiumgehalt von 3,5 % (m/m) dürfen die Ergebnisse zweier parallel laufender Bestimmungen an derselben Probe nicht mehr als 0,10 % (m/m) voneinander abweichen.

8. Anmerkungen

Statt der Atomabsorptionsspektroskopie kann auch eine ICP-Emissionsspektroskopie durchgeführt werden.

D. Bestimmung von Chlor

1. Zweck und Anwendungsbereich

Diese Methode eignet sich zur Bestimmung von Chlor, das als Chlorid-Ion in Aluminium-Zirkonium-Chlorid-Hydroxid-Komplexen in nichtaerosolförmigen Antitranspirantien vorliegt.

2. Kurzbeschreibung

Der Chloridgehalt im Produkt wird durch potentiometrische Titration mit Hilfe von Silbernitrat-Maßlösung bestimmt.

3. Reagenzien

Alle Reagenzien müssen analysenrein sein.

3.1. Salpetersäure, konzentriert ($d_{20} = 1,42 \text{ g/ml}$).

3.2. Salpetersäurelösung, 5 % (v/v): zu 250 ml Wasser werden in einem Becherglas unter ständigem Rühren 25 ml konzentrierte Salpetersäure (3.1) gegeben. Die Lösung wird in einen 500-ml-Meßkolben geschüttet und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt.

3.3. Aceton.

3.4. Silbernitrat, 0,1 M Maßlösung („AnalaR“ oder gleichwertiges).

4. Geräte

4.1. Normale Laborausstattung.

4.2. Heizplatte mit Magnetrührer.

4.3. Silberelektrode.

4.4. Calomel-Bezugselektrode.

4.5. pH/Millivoltmeter, das für potentiometrische Titration geeignet ist.

(1) ISO 5725.

5. *Arbeitsvorschrift*
- 5.1. *Vorbereitung der Probe*
- 5.1.1. Ungefähr 1,0 g (m Gramm) einer homogenen Probe des Produkts werden in ein 250-ml-Becherglas sorgfältig eingewogen. Man fügt 80 ml Wasser und 20 ml 5%ige (v/v) Salpetersäurelösung (3.2) hinzu.
- 5.1.2. Das Becherglas wird auf eine Heizplatte mit Magnetführer (4.2) gestellt. Der Inhalt wird unter Rühren zum Kochen gebracht. Um schnelles Austrocknen zu verhindern, wird das Becherglas mit einem Uhrglas abgedeckt. Nach 5minütigem Kochen wird das Becherglas von der Heizplatte genommen und auf Raumtemperatur abgekühlt.
- 5.1.3. Man fügt 10 ml Aceton (3.3) hinzu, taucht die Elektroden (4.3 und 4.4) in die Lösung und beginnt zu rühren. Man titriert potentiometrisch mit 0,1 M Silbernitratlösung (3.4) und zeichnet eine Differentialkurve zur Bestimmung des Endpunkts (V ml).

6. *Berechnung*

Der Chlorgehalt der Probe in Massenprozent wird nach folgender Formel berechnet:

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

Dabei ist:

m = Masse der zu analysierenden Probe (5.1.1) in Gramm;
und

V = Volumen des bis zum Endpunkt der Titration (5.1.3) verbrauchten 0,1 M Silbernitrats in Milliliter.

Wiederholbarkeit (%)

Bei einem Chlorgehalt von 4 % (m/m) dürfen die Ergebnisse zweier parallel laufender Bestimmungen an derselben Probe nicht mehr als 0,10 % (m/m) voneinander abweichen.

E. Berechnung des Verhältnisses von Aluminiumatomen zu Zirkoniumatomen sowie von Aluminium- und Zirkoniumatomen zu Chloratomen

1. *Berechnung des Verhältnisses von Aluminiumatomen zu Zirkoniumatomen*

Das Al : Zr-Verhältnis wird nach folgender Formel berechnet:

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

2. *Berechnung des Verhältnisses von Aluminium- und Zirkoniumatomen zu Chloratomen*

Das (Al + Zr) : Cl-Verhältnis wird nach folgender Formel berechnet:

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

NACHWEIS UND BESTIMMUNG VON HEXAMIDEN, DIBROMHEXAMIDIN, DIBROMPROPAMIDIN UND CHLORHEXIDIN

1. *Zweck und Anwendungsbereich*

Diese Methode beschreibt ein Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung von

- Hexamidin und dessen Salzen einschließlich Isethionat und p-Hydroxybenzoat,
 - Dibromhexamidin und dessen Salzen einschließlich Isethionat,
 - Dibrompropamidin und dessen Salzen einschließlich Isethionat,
 - Chlorhexidindiacetat, -digluconat und -dihydrochlorid
- in kosmetischen Erzeugnissen.

2. *Definition*

Der nach diesem Verfahren ermittelte Gehalt an Hexamidin, Dibromhexamidin, Dibrompropamidin und Chlorhexidin wird in Massenprozent (% m/m) des Erzeugnisses angegeben.

3. *Kurzbeschreibung*

Die qualitative und quantitative Bestimmung erfolgt mit Hilfe der Ionenpaar-HPLC mit reverser Phase und nachfolgender UV-Spektrophotometrie. Hexamidin, Dibromhexamidin, Dibrompropamidin und Chlorhexidin werden über ihre Retentionszeit nachgewiesen.

(¹) ISO 5725.

4. Reagenzien

Alle Reagenzien müssen analysenrein und, wo erforderlich, für die HPLC geeignet sein.

- 4.1. Methanol.
- 4.2. Natriumsalz der 1-Heptansulfonsäure, Monohydrat.
- 4.3. Essigsäure (Eisessig, $d_{20} = 1,05$ g/ml).
- 4.4. Natriumchlorid.
- 4.5. Fließmittel (Mobile Phase).
- 4.5.1. Eluent I: 0,005 M Lösung des Natriumsalzes der 1-Heptansulfonsäure (4.2) in Methanol (4.1), mit Essigsäure (4.3) auf einen scheinbaren pH-Wert von 3,5 eingestellt.
- 4.5.2. Eluent II: 0,005 M wäßrige Lösung des Natriumsalzes der 1-Heptansulfonsäure (4.2), mit Essigsäure (4.3) auf einen pH-Wert von 3,5 eingestellt.

Bemerkung: Die Eluenten I und II können erforderlichenfalls zur Verbesserung der Peakform modifiziert und wie folgt hergestellt werden:

- Eluent I: 5,84 g Natriumchlorid (4.4) und 1,1013 g des Natriumsalzes der 1-Heptansulfonsäure (4.2) werden in 100 ml Wasser gelöst. Nach Zusatz von 900 ml Methanol (4.1) wird die Mischung mit Essigsäure (4.3) auf einen scheinbaren pH-Wert von 3,5 eingestellt.
- Eluent II: 5,84 g Natriumchlorid (4.4) und 1,1013 g des Natriumsalzes der 1-Heptansulfonsäure (4.2) werden in 1 Liter Wasser gelöst und mit Essigsäure (4.3) auf einen pH-Wert von 3,5 eingestellt.

- 4.6. Hexamidindiisethionat [$C_{20}H_{26}N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$].
- 4.7. Dibromhexamidindiisethionat [$C_{20}H_{24}Br_2N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$].
- 4.8. Dibrompropamidindiisethionat [$C_{17}H_{18}Br_2N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$].
- 4.9. Chlorhexidindiacetat [$C_{27}H_{30}Cl_2N_{10} \cdot 2C_2H_4O_2$].
- 4.10. Referenzlösungen: 0,05%ige (m/v) Lösungen von jedem der vier Konservierungsmittel (4.6 bis 4.9) in Eluent I (4.5.1).
- 4.11. 3,4,4'-Trichlor-carbanilid (Triclocarban).
- 4.12. 4,4'-Dichlor-3-trifluormethyl-carbanilid (Halocarban).

5. Geräte

- 5.1. Normale Laborausstattung.
- 5.2. Hochleistungsflüssigkeitschromatograph mit UV-Detektor mit variabler Wellenlänge.
- 5.3. Analytische Trennsäule.
Material: Edelstahl,
Länge: 30 cm,
Innendurchmesser: 4 mm,
Aktiver Festkörper: μ -Bondapak C_{18} , 10 μ m, oder gleichwertiges Erzeugnis.
- 5.4. Ultraschallbad.

6. Nachweis

6.1. Vorbereitung der Probe

Ungefähr 0,5 g Probe werden in einen 10-ml-Meßkolben eingewogen und mit Eluent I (4.5.1) zur Marke aufgefüllt. Der Meßkolben wird 10 Minuten lang in ein Ultraschallbad (5.4) gestellt. Die Mischung wird anschließend zentrifugiert oder durch ein Faltenfilter filtriert. Die überstehende Flüssigkeit bzw. das Filtrat wird für den Nachweis verwendet.

6.2. Chromatographie

6.2.1. Gradientenprogramm:

Zeit (Minuten)	Eluent I (4.5.1) (% v/v)	Eluent II (4.5.2) (% v/v)
0	50	50
15	65	35
30	65	35
45	50	50

- 6.2.2. Volumenstrom der mobilen Phase (6.2.1): 1,5 ml/min,
Säulentemperatur: 35 °C.
- 6.2.3. Detektionswellenlänge: 264 nm.
- 6.2.4. 10 µl jeder Referenzlösung (4.10) werden injiziert und die Chromatogramme aufgezeichnet.
- 6.2.5. 10 µl der Probelösung (6.1) werden injiziert und das Chromatogramm aufgezeichnet.
- 6.3. Durch Vergleich der Retentionszeiten der nach 6.2.5 aufgezeichneten Peaks mit den nach 6.2.4 ermittelten Retentionszeiten wird das Vorhandensein von Hexamidin, Dibromhexamidin, Dibrompropamidin bzw. Chlorhexidin nachgewiesen.

7. Bestimmung

7.1. Herstellung der Standardlösungen

Als innerer Standard wird eines der Konservierungsmittel (4.6 bis 4.9), das in der Probe nicht vorhanden ist, verwendet. Ist dies nicht möglich, kann Triclocarban (4.11) oder Halocarban (4.12) verwendet werden.

- 7.1.1. 0,05%ige (m/v) Stammlösung des nach 6.3 identifizierten Konservierungsmittels in Eluent I (4.5.1).
- 7.1.2. 0,05%ige (m/v) Stammlösung des als inneren Standard gewählten Konservierungsmittels in Eluent I (4.5.1).
- 7.1.3. Gemäß nachstehender Tabelle werden für jedes identifizierte Konservierungsmittel vier Standardlösungen hergestellt, indem die entsprechenden Volumina der Stammlösung des identifizierten Konservierungsmittels (7.1.1) und der Stammlösung des inneren Standards (7.1.2) in eine Serie von 10-ml-Meßkolben pipettiert und mit Eluent I (4.5.1) bis zur Marke aufgefüllt und gemischt werden.

Standardlösung	Stammlösung des inneren Standards	Stammlösung des identifizierten Konservierungsmittels	
	ml (7.1.2)	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

(*) Diese Werte sind richtungsweisend und entsprechen den Konzentrationen in den bereiteten Standardlösungen, wenn Stammlösungen verwendet werden, die genau 0,05 % (m/v) des identifizierten Konservierungsmittels enthalten.

7.2. Vorbereitung der Probe

- 7.2.1. Ungefähr 0,5 g der Probe (p Gramm) werden in einen 10-ml-Meßkolben genau eingewogen, mit 1,0 ml der Lösung des inneren Standards (7.1.2) und 6 ml Eluent I (4.5.1) versetzt und gemischt.
- 7.2.2. Die Mischung wird 10 Minuten in ein Ultraschallbad (5.4) gestellt und nach dem Abkühlen mit dem Eluenten I (4.5.1) zur Marke aufgefüllt und gemischt. Die Mischung wird anschließend zentrifugiert oder durch ein Faltenfilter filtriert. Die überstehende Flüssigkeit bzw. das Filtrat wird chromatographiert.

7.3. Chromatographie

- 7.3.1. Der Gradient und der Volumenstrom der mobilen Phase, die Säulentemperatur und die Detektionswellenlänge werden entsprechend den Bedingungen für den Nachweis (6.2.1 bis 6.2.3) eingestellt.
- 7.3.2. 10 µl der Probelösung (7.2.2) werden chromatographiert, die Peakflächen gemessen und das Verhältnis zwischen der Peakfläche des zu bestimmenden Konservierungsmittels und der Peakfläche des inneren Standards ermittelt. Die Wiederholbarkeit des Meßsignals wird durch wiederholtes Chromatographieren überprüft.

7.4. Eichung

- 7.4.1. 10 µl jeder der vier Standardlösungen (7.1.3) werden chromatographiert und die Peakflächen gemessen.
- 7.4.2. Für jede Standardlösung (7.1.3) wird das Verhältnis zwischen der Peakfläche des Hexamidins, des Dibromhexamidins, des Dibrompropamidins bzw. des Chlorhexidins und der Peakfläche des inneren Standards ermittelt.

Es wird eine Eichkurve gezeichnet, indem die Peakflächenverhältnisse als Ordinate und die entsprechenden Konzentrationen des zu bestimmenden Konservierungsmittels in der Standardlösung in Mikrogramm je Milliliter als Abszisse aufgetragen werden.

- 7.4.3. Aus der Eichkurve (7.4.2) wird die Konzentration des zu bestimmenden Konservierungsmittels abgelesen, die dem nach 7.3.2 ermittelten Peakflächenverhältnis entspricht.

8. *Berechnung*

Der Gehalt an Hexamidin, Dibromhexamidin, Dibrompropamidin oder Chlorhexidin in Massenprozent (% m/m) der Probe wird nach folgender Formel berechnet :

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

c = aus der Eichkurve abgelesene Konzentration des zu bestimmenden Konservierungsmittels der Probelösung in Mikrogramm je Milliliter,

p = Einwaage der untersuchten Probe in Gramm (7.2.1),

MW₁ = Molmasse der basischen Form des zu bestimmenden Konservierungsmittels,

MW₂ = Molmasse des entsprechenden Salzes (siehe Abschnitt 10).

9. *Wiederholbarkeit* (1)

Bei einem Gehalt an Hexamidin, Dibromhexamidin, Dibrompropamidin oder Chlorhexidin von 0,1 % (m/m) dürfen die Ergebnisse zweier an derselben Probe parallel durchgeführter Bestimmungen um nicht mehr als 0,005 % (m/m) voneinander abweichen.

10. *Molmassen*

Hexamidin	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₂	354,45
Hexamidindiisethionat	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₂ ·2C ₂ H ₆ O ₄ S	606,72
Hexamidin-bis (p-hydroxybenzoat)	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₂ ·2C ₇ H ₆ O ₃	630,71
Dibromhexamidin	C ₂₀ H ₂₄ Br ₂ N ₄ O ₂	512,24
Dibromhexamidindiisethionat	C ₂₀ H ₂₄ Br ₂ N ₄ O ₂ ·2C ₂ H ₆ O ₄ S	764,51
Dibrompropamidin	C ₁₇ H ₁₈ Br ₂ N ₄ O ₂	470,18
Dibrompropamidindiisethionat	C ₁₇ H ₁₈ Br ₂ N ₄ O ₂ ·2C ₂ H ₆ O ₄ S	722,43
Chlorhexidin	C ₂₂ H ₃₀ Cl ₂ N ₁₀	505,45
Chlorhexidindiacetat	C ₂₂ H ₃₀ Cl ₂ N ₁₀ ·2C ₂ H ₄ O ₂	625,56
Chlorhexidindigluconat	C ₂₂ H ₃₀ Cl ₂ N ₁₀ ·2C ₆ H ₁₂ O ₇	897,76
Chlorhexidindihydrochlorid	C ₂₂ H ₃₀ Cl ₂ N ₁₀ ·2HCl	578,37

(1) ISO 5725.