

II

(Πράξεις, για την ισχύ των οποίων δεν απαιτείται δημοσίευση)

ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΔΕΥΤΕΡΗ ΟΔΗΓΙΑ ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

της 14ης Μαΐου 1982

περί προσεγγίσεως των νομοθεσιών των Κρατών μελών σχετικά με τις μεθόδους αναλύσεως που είναι απαραίτητες για τον έλεγχο της συστάσεως των καλλυντικών

(82/434/ΕΟΚ)

Η ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΤΩΝ ΕΥΡΩΠΑΪΚΩΝ ΚΟΙΝΟΤΗΤΩΝ,

Έχοντας υπόψη:

τή συνθήκη περί ιδρύσεως της Ευρωπαϊκής Οικονομικής Κοινότητας,

τήν οδηγία του Συμβουλίου 76/768/ΕΟΚ της 27ης Ιουλίου 1976 περί προσεγγίσεως των νομοθεσιών των Κρατών μελών σχετικά με τα καλλυντικά ⁽¹⁾, όπως τροποποιήθηκε από την οδηγία 79/661/ΕΟΚ ⁽²⁾, και ιδίως το άρθρο 8 παράγραφος 1,

Έκτιμώντας:

ότι η οδηγία 76/768/ΕΟΚ προβλέπει επίσημους ελέγχους των καλλυντικών οι οποίοι αποβλέπουν στην εξακρίβωση της τηρήσεως των προϋποθέσεων που προβλέπονται υπό των κοινοτικών διατάξεων των σχετικών με τη σύσταση των καλλυντικών

ότι πρέπει να καθιερωθούν, το ταχύτερο δυνατό, όλες οι απαραίτητες μέθοδοι αναλύσεως και, δεδομένου, ότι το πρώτο στάδιο για την επίτευξη του σκοπού αυτού πραγματοποιήθηκε με τον καθορισμό ορισμένων μεθόδων στην οδηγία 80/1335/ΕΟΚ της Έπιτροπής ⁽³⁾ ότι η θέσπιση μεθόδων ανίχνευσεως οξειδωτικών παραγόντων και προσδιορισμού του υπεροξειδίου του υδρογόνου στα

προϊόντα που προορίζονται για την κόμη, ανιχνεύσεως και ήμι-ποσοτικού προσδιορισμού ορισμένων χρωστικών οξειδώσεως στίς τριχοβαφές, ανιχνεύσεως και προσδιορισμού των νιτρωδών, ανιχνεύσεως και προσδιορισμού της ελεύθερης φαρμαλδεύδης, προσδιορισμού της ρεσορκίνης στα υγρά παρασκευάσματα λούσεως και περιποιήσεως της κόμης, προσδιορισμού της μεθανόλης σε σχέση με την αιθανόλη ή την 2-προπανόλη, συνιστούν, ένα δεύτερο στάδιο

ότι τα μέτρα που προβλέπονται στην παρούσα οδηγία είναι σύμφωνα με τη γνώμη της επιτροπής για την προσαρμογή στην τεχνική πρόοδο την οδηγία 76/768/ΕΟΚ,

ΕΞΕΔΩΣΕ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΑ ΟΔΗΓΙΑ:

Άρθρο 1

Τα Κράτη μέλη λαμβάνουν όλα τα μέτρα που ενδείκνυνται ώστε, κατά τούς επίσημους ελέγχους των καλλυντικών,

- η ανίχνευση οξειδωτικών παραγόντων και ο προσδιορισμός του υπεροξειδίου του υδρογόνου στα προϊόντα που προορίζονται για την κόμη,
- η ανίχνευση και ο ήμι-ποσοτικός προσδιορισμός ορισμένων χρωστικών οξειδώσεως στίς τριχοβαφές,
- η ανίχνευση και ο προσδιορισμός των νιτρωδών,
- η ανίχνευση και ο προσδιορισμός της ελεύθερης φαρμαλδεύδης,

(1) ΕΕ αριθ. L 262 της 27. 9. 1976, σ. 169.

(2) ΕΕ αριθ. L 192 της 31. 7. 1979, σ. 35.

(3) ΕΕ αριθ. L 383 της 31. 12. 1980, σ. 27.

- ό προσδιορισμός της ρεσορκίνης στα ύγρά παρασκευάσματα λούσεως καί περιποιήσεως της κόμης,
- ό προσδιορισμός της μεθανόλης σε σχέση με την αιθανόλη ή των 2-προπανόλη,

νά πραγματοποιούνται σύμφωνα με τις μεθόδους που περιγράφονται στο παράρτημα.

Άρθρο 2

Τά Κράτη μέλη θέτουν σε εφαρμογή τις νομοθετικές, κανονιστικές ή διοικητικές διατάξεις, που είναι αναγκαίες για να συμμορφωθούν προς τις διατάξεις της

παρούσας οδηγίας, τό αργότερο στις 31 Δεκεμβρίου 1983, καί πληροφορούν άμέσως σχετικά την Έπιτροπή.

Άρθρο 3

Η παρούσα οδηγία άπευθύνεται στα Κράτη μέλη.

Έγινε στις Βρυξέλλες, στις 14 Μαΐου 1982.

Γιά την Έπιτροπή

Karl-Heinz NARJES

Μέλος της Έπιτροπής

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

I. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΟΜΗ

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Ο ιωδιομετρικός προσδιορισμός του υπεροξειδίου του υδρογόνου στα καλλυντικά είναι έφικτος, απουσία κάθε άλλου παράγοντα οξειδώσεως που αντιδρά με τα ιωδιούχα προς σχηματισμό ιωδίου. Πρίν, λοιπόν, επιχειρηθεί ο ιωδιομετρικός προσδιορισμός του υπεροξειδίου του υδρογόνου, πρέπει απαραίτητα να ανιχνευθούν και να πιστοποιηθούν οι άλλοι παράγοντες οξειδώσεως που ενδεχομένως παρευρίσκονται. Η πιστοποίηση αυτή πραγματοποιείται με δύο χειρισμούς, ο πρώτος αφορά τα υπερθευικά, τα βρωμικά και το υπεροξείδιο του υδρογόνου, ο δεύτερος το υπεροξείδιο του βαρίου.

A. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΤΩΝ ΥΠΕΡΘΕΙΚΩΝ, ΤΩΝ ΒΡΩΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΟΥ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

1. ΑΡΧΗ

Τό υπερθευικό νάτριο, κάλιο και άμμώνιο, τό βρωμικό κάλιο και νάτριο και τό υπεροξείδιο του υδρογόνου, ανεξάρτητα αν προέρχεται ή όχι από υπεροξείδιο του βαρίου, ανιχνεύονται με κατιούσα χρωματογραφία επί χάρτου, με τη βοήθεια δύο διαλυτών αναπτύξεως.

2. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

2.1. Ύδατικά διαλύματα αναφοράς 0,5 % (m/v) των ακόλουθων ενώσεων:

2.1.1. υπερθευικό νάτριο

2.1.2. υπερθευικό κάλιο

2.1.3. υπερθευικό άμμώνιο

2.1.4. βρωμικό κάλιο

2.1.5. βρωμικό νάτριο

2.1.6. υπεροξείδιο του υδρογόνου

2.2. Διαλύτης αναπτύξεως Α, αιθανόλη 80 % (v/v)

2.3. Διαλύτης αναπτύξεως Β, βενζόλιο-μεθανόλη-ισοαμυλική αλκοόλη — νερό (34-38-18-10 v)

2.4. Αντιδραστήριο Α, ύδατικό διάλυμα ιωδιούχου καλίου 10 % (m/v)

2.5. Αντιδραστήριο Β, ύδατικό διάλυμα άμύλου 1 % (m/v)

2.6. Αντιδραστήριο Γ, υδροχλωρικό όξύ (m/m)

2.7. Υδροχλωρικό όξύ 4 N

3. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

3.1. Χάρτης χρωματογραφίας (Whatman N° 3 και N° 4 ή ισοδύναμος)

3.2. Μικροσιφώνιο ενός ml

3.3. Όγκομετρικές φιάλες των 10 ml

3.4. Πτυχωτοί ήθμοι

3.5. Συνήθης κατασκευή για κατιούσα χρωματογραφία επί χάρτου

4. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

4.1. Προϊόντα διαλυτά στο νερό

Ετοιμάζονται δύο διαλύματα δείγματος, για διάλυση αντίστοιχα 1 και 5 g του προϊόντος σε 100 ml νερού. Για την πραγματοποίηση της χρωματογραφίας επί χάρτου, που περιγράφεται στο 5, χρησιμοποιείται 1 ml από καθένα από τα δύο αυτά διαλύματα.

4.2. Προϊόντα μερικώς διαλυτά στο νερό

4.2.1. Ζυγίζονται 1 και 5 g δείγματος, φέρονται σε αιώρηση σε 50 ml νερού, ο όγκος συμπληρώνεται ανά 100 ml και ακολουθεί ανάμιξη. Διηθούνται τα δύο αιωρήματα με πτυχωτό ήθμο (3.4) και χρησιμοποιείται 1 ml από καθένα από τα δύο διηθήματα για την πραγματοποίηση της χρωματογραφίας επί χάρτου, που περιγράφεται στο 5.

4.2.2. Ετοιμάζονται δύο νέα αιωρήματα από 1 και 5 g δείγματος σε 50 ml νερού, δξινίζονται με αραιό υδροχλωρικό όξύ (2,7), ο όγκος τους συμπληρώνεται στα 100 ml με νερό και ακολουθεί ανάμιξη. Διηθούνται τα αιωρήματα με πτυχωτό ήθμο (3.4) και χρησιμοποιείται 1 ml από καθένα από τα δύο διηθήματα για την πραγματοποίηση της χρωματογραφίας επί χάρτου, που περιγράφεται στο 5.

4.3. Κρέμες

Όμοιογενοποιούνται χωριστά 5 και 20 g προϊόντος σε 100 ml νερού, και χρησιμοποιούνται τα προϊόντα της διασποράς για την πραγματοποίηση της χρωματογραφίας επί χάρτου, που περιγράφεται στο 5.

5. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

5.1. Μέσα σε δύο θαλάμους, για κατιούσα χρωματογραφία επί χάρτου, τοποθετείται ορισμένη ποσότητα των διαλυτών αναπτύξεως A (2.2) και B (2.3) και κορέννυνται οι θάλαμοι με τούς ατμούς των διαλυτών τουλάχιστον επί 24 ώρες.

5.2. Σε ταινία χάρτου για χρωματογραφία (Whatman No 3 ή ισοδύναμο) μήκους 40 cm και πλάτους 20 cm (3.1.) ή άλλου κατάλληλου σχήματος, αποτίθεται σε έκαστο σημείο εκκινήσεως 1 ml από ένα από τα διηθημένα διαλύματα δείγματος και αναφοράς, που έχουν παρασκευαστεί όπως αναφέρονται στα σημεία 4. και 2.1, και εξατμίζεται ο διαλύτης στον αέρα.

5.3. Τοποθετείται ή ταινία (5.2) μέσα στο θάλαμο, που έχει πληρωθεί με το διαλύτη A (5.1), και αφήνεται το χρωματογράφημα προς ανάπτυξη, μέχρις ότου το μέτωπο του διαλύτη διανύσει 35 cm (περίπου 15 ώρες).

5.4. Επαναλαμβάνονται οι χειρισμοί, που περιγράφονται στα 5.2 και 5.3, με χάρτη χρωματογραφίας (Whatman No 4 ή ισοδύναμο) (3.1) και το διαλύτη B. Αφήνεται το χρωματογράφημα προς ανάπτυξη, μέχρις ότου ο διαλύτης αναπτύξεως διανύσει 35 cm (περίπου 5 ώρες).

5.5. Έπειτα από την ανάπτυξη αποσύρονται οι ταινίες χάρτου από τούς θαλάμους και ξηραίνονται στον αέρα.

5.6. Έμφάνιση των κηλίδων με ψεκασμό:

5.6.1. Με το αντιδραστήριο A (2.4) και άμεσα μετά με το αντιδραστήριο B (2.5). Οι κηλίδες των υπερθευκών εμφανίζονται πρώτα στο χρωματογράφημα, ακολουθούμενες από τις κηλίδες του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Οι κηλίδες αυτές επισημαίνονται με γραφίδα.

5.6.2. Με το αντιδραστήριο Γ (2.6) στα χρωματογραφήματα που λαμβάνονται στο 5.6.1. Έμφανίζονται κηλίδες τεφρο-κυανές, που υποδηλώνουν την παρουσία βρωμικών.

5.7. Υπό τις συνθήκες που αναφέρονται ανωτέρω, για τούς διαλύτες A (2.2) και B (2.3), οι τιμές R_f των διαλυμάτων αναφοράς (2.1) είναι οι ακόλουθες:

	Διαλύτης A (2.2.)	Διαλύτης B (2.3)
Υπερθευκό νάτριο	0,40	0,10
Υπερθευκό κάλιο	0,40	0,02 + 0,05
Υπερθευκό άμμωνιο	0,50	0,10 + 0,20
Βρωμικό νάτριο	0,40	0,20
Βρωμικό κάλιο	0,40	0,10 + 0,20
Υπεροξείδιο του υδρογόνου	0,80	0,80

B. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΤΟΥ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΒΑΡΙΟΥ

1. ΑΡΧΗ

Η παρουσία υπεροξειδίου του βαρίου καταδεικνύεται:

- άφενός με σχηματισμό υπεροξειδίου του υδρογόνου, έπειτα από όξίνιση του δείγματος (Α, 4.2),
- αφετέρου με την πιστοποίηση ιόντων βαρίου.

Άπουσία υπερθεικών (Α): Προστίθεται αραιό θεικό όξύ σέ ένα μέρος του διαλύματος του όξινου δείγματος (Β, 4.1), όποτε σχηματίζεται λευκό ίζημα θεικού βαρίου. Η παρουσία ιόντων βαρίου μέσα στό διάλυμα δείγματος (4.1) επιβεβαιώνεται μέ χρωματογραφία επί χάρτου, όπως αναφέρεται κατωτέρω στό 5.

Σέ περίπτωση ταυτόχρονης παρουσίας υπεροξειδίου του βαρίου καί υπερθεικών (Β, 4.2), έπειτα από αλκαλική τήξη του αδιάλυτου καί διάλυση σέ υδροχλωρικό όξύ, καταδεικνύεται ή παρουσία ιόντων βαρίου μέ χρωματογραφία καί/ή μέ καταβύθιση υπό μορφή θεικών.

2. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

- 2.1. Μεθανόλη
- 2.2. Πυκνό υδροχλωρικό όξύ 36 % (m/m)
- 2.3. Ύδροχλωρικό όξύ 6 N
- 2.4. Θεικό όξύ 4 N
- 2.5. Rhodizionate disodique
- 2.6. Χλωριούχο βάριο ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- 2.7. Άνυδρο άνθρακικό νάτριο
- 2.8. Ύδατικό διάλυμα χλωριούχου βαρίου 1 % (m/v)
- 2.9. Διαλύτης άναπτύξεως, μεθανόλη — υδροχλωρικό όξύ πυκνότητας 36 % — νερό (80 + 10 + 10 v)
- 2.10. Άντιδραστήριο, ύδατικό διάλυμα rhodizionate disodique 0,1 % (m/v) τό διάλυμα παρασκευάζεται μόλις πριν από τή χρήση του

3. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

- 3.1. Μικροσιφώνιο των 5 μl
- 3.2. Χωνευτήρια από λευκόχρυσο
- 3.3. Όγκομετρικές φιάλες των 100 ml
- 3.4. Χάρτης χρωματογραφίας (Schleicher καί Schüll 2043b ή ίσοδύναμος). Τοποθετείται επί μία νύκτα μέσα στό θάλαμο χρωματογραφίας (Α, 3.5) πού περιέχει τό διαλύτη (Β, 2.9) καί ξηραίνεται
- 3.5. Πτυχωτοί ήθμοί
- 3.6. Συνήθης συσκευή γιά άνιούσα χρωματογραφία επί χάρτου

4. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

4.1. Προϊόντα πού δέν περιέχουν υπερθεικά

- 4.1.1. Όμοιογενοποιούνται ή διαλύονται 2 g του προϊόντος μέσα σέ 50 ml νερού, καί μέ υδροχλωρικό όξύ (Β, 2.3) φέρεται τό ΡΗ του διαλύματος περίπου στό 1.

- 4.1.2. Μεταγγίζεται το διάλυμα (αιώρημα) μέσα σε όγκομετρική φιάλη των 10 ml. Προστίθεται νερό μέχρι της χαραγής και το σύνολο αναμιγνύεται. Το διάλυμα αυτό χρησιμοποιείται για να πραγματοποιηθεί ή χρωματογραφία επί χάρτου, που περιγράφεται στο 5, και για την ανίχνευση του βαρίου, με καθίζηση, ως θετικού.
- 4.2. **Προϊόντα που περιέχουν υπερθευκά**
- 4.2.1. Όμοιογενοποιούνται ή διαλύονται 2 g του προϊόντος σε 10 ml νερού και διηθούνται.
- 4.2.2. Προστίθεται στο ξηρανθέν υπόλειμμα άνθρακικό νάτριο (B, 2.7) στο 7 πλαίσιο έως 10 πλαίσιο του βάρους του, αναμιγνύεται και τίθεται το μίγμα σε χωνευτήριο στο λευκόχρυσο (B, 3.2) επί μισή ώρα.
- 4.2.3. Ακολουθεί ψύξη στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, και το προϊόν της πήξεως φέρεται σε αιώρηση μέσα σε 50 ml νερού και διηθείται (B, 3.5).
- 4.2.4. Ακολουθεί διάλυση σε υδροχλωρικό οξύ 6 N (B, 2.3.) και ο όγκος φέρεται στα 10 ml με νερό. Το διάλυμα αυτό χρησιμοποιείται για την πραγματοποίηση της χρωματογραφίας επί χάρτου, που περιγράφεται στο 5, και για την ανίχνευση του βαρίου, με καθίζηση, ως θετικού.

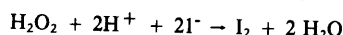
5. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

- 5.1. Μέσα σε θάλαμο, για ανιούσα χρωματογραφία επί χάρτου, τοποθετείται δρισμένη ποσότητα διαλύτη (B, 2.9) και κορέννται ο θάλαμος τουλάχιστον επί 15 ώρες.
- 5.2. Σε φύλλο χάρτου χρωματογραφίας, επεξεργασμένου προηγουμένως όπως υποδεικνύεται στο (B, 3.4), αποτίθενται αντίστοιχα σε τρία σημεία εκκινήσεως, 5 μl από καθένα από τα παρασκευασμένα διαλύματα (B, 4.1.2) και (B, 4.2.4), και από το διάλυμα αναφοράς (B, 2.8).
- 5.3. Έξατμίζεται ο διαλύτης στον αέρα και αφήνεται το χρωματογράφημα να αναπτυχθεί καθέτως, μέχρις ότου ο διαλύτης αναπτύξεως διατρέξει 30 cm.
- 5.4. Εξάγεται το χρωματογράφημα από το θάλαμο και ξηραίνεται στον αέρα.
- 5.5. Οι κηλίδες στο χρωματογράφημα εμφανίζονται με ψεκασμό με το αντιδραστήριο B, 2.10.
- Εμφανίζονται παρουσία βαρίου, έρυθρές κηλίδες με R_f περίπου 0,10.

Γ. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

1. ΑΡΧΗ

Ο ιωδιομετρικός προσδιορισμός του υπεροξειδίου του υδρογόνου βασίζεται στην ακόλουθη αντίδραση:



Πρόκειται για μία βραδεία αντίδραση, αλλά είναι δυνατό να επιταχυνθεί με προσθήκη μολυβδαινικού άμμωνίου. Το σχηματιζόμενο ιώδιο, προσδιορίζομενο με μεθόδους τιτλοδοτήσεως με διάλυμα θειοθειικού νατρίου, επιτρέπει τον υπολογισμό της περιεκτικότητας σε υπεροξείδιο του υδρογόνου.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε υπεροξείδιο του υδρογόνου, προσδιοριζόμενη σύμφωνα με την παρούσα μέθοδο, εκφράζεται σε εκατοστιαίο ποσοστό της μάζας του προϊόντος.

3. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

- 3.1. Θειικό οξύ 2 N
- 3.2. Ίωδιούχο κάλιο
- 3.3. Μολυβδαινικό άμμωνιο
- 3.4. Διάλυμα θειοθειικού νατρίου 0,1 N

- 3.5. Διάλυμα ιωδιούχου καλίου 10 % (m/v). Το διάλυμα παρασκευάζεται μόλις πριν από τη χρήση του.
- 3.6. Διάλυμα μολυβδαινικού άμμωνίου 20 % (m/v)
- 3.7. Διάλυμα άμύλου 1 % (m/v)
4. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ
- 4.1. Ύαλινα ποτήρια των 100 ml
- 4.2. Προχοΐδα των 50 ml
- 4.3. Όγκομετρικές φιάλες των 250 ml
- 4.4. Όγκομετρικοί κύλινδροι των 25 και 100 ml
- 4.5. Βαθμολογημένα σιφώνια των 10 ml
- 4.6. Κωνικές φιάλες των 250 ml

5. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

- 5.1. Σε ποτήρια των 100 ml, ζυγίζεται ποσότητα (m γραμμάρια) του προϊόντος, που αντιστοιχεί σε 0,6 g περίπου υπεροξειδίου του υδρογόνου. Μεταφέρεται ποσοτικά σε όγκομετρική φιάλη των 250 ml με τη βοήθεια μικρής ποσότητας νερού, συμπληρώνεται μέχρι της χαραγής με νερό και αναμιγνύεται.
- 5.2. Μεταφέρονται με σιφώνιο, 10 ml του διαλύματος του δείγματος (5.1), σε κωνική φιάλη των 250 ml (4.6) και προστίθενται διαδοχικά 100 ml θειικού οξέος 2 N (3.1), 20 ml διαλύματος ιωδιούχου καλίου (3.5) και 3 σταγόνες διαλύματος μολυβδαινικού άμμωνίου (3.6).
- 5.3. Τитλοδοτείται άμέσως το σχηματιζόμενο ιώδιο με τη βοήθεια του διαλύματος του θειοθειικού νατρίου 0,1 (3.4) και, ακριβώς πριν από την προσέγγιση του ισοδύναμου σημείου, προστίθενται μερικά ml του διαλύματος του άμύλου, ως δείκτης. Σημειώνεται η ποσότητα, σε ml, του θειοθειικού νατρίου 0,1 N που χρησιμοποιήθηκε (V).
- 5.4. Σύμφωνα με τη διαδικασία που υποδεικνύεται στα 5.2 και 5.3 πραγματοποιείται λευκός προσδιορισμός, αντικαθιστώντας τα 10 ml διαλύματος του δείγματος με 10 ml νερού. Σημειώνεται η ποσότητα, σε ml, του θειοθειικού νατρίου 0,1 N που χρησιμοποιήθηκε (V₀).

6. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

Υπολογίζεται η περιεκτικότητα του προϊόντος σε υπεροξείδιο υδρογόνου σε εκατοστιαίο ποσοστό της μάζας (% m/m), σύμφωνα με τον τύπο:

$$\begin{aligned} \% \text{ υπεροξείδιο του υδρογόνου} &= \frac{(V - V_0) \times 1,7008 \times 250 \times 100}{m \times 10 \times 1\,000} \\ &= \frac{(V - V_0) \times 4,252}{m} \end{aligned}$$

m = η ποσότητα σε γραμμάρια του εξεταζόμενου προϊόντος (5.1).

V₀ = η ποσότητα, σε ml, του διαλύματος θειοθειικού 0,1 N που χρησιμοποιήθηκε για το λευκό προσδιορισμό (5.4).

V = η ποσότητα, σε ml, του διαλύματος θειοθειικού 0,1 N που χρησιμοποιήθηκε κατά την τιτλοδότηση του διαλύματος του δείγματος (5.3).

7. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (1)

Για περιεκτικότητα, σε υπεροξείδιο του υδρογόνου, της τάξεως του 6 % (m/m), η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων 2 παραλλήλων προσδιορισμών, που πραγματοποιήθηκαν στο ίδιο δείγμα, δεν πρέπει να υπερβαίνει 0,2 %.

(1) Σύμφωνα με το πρότυπο ISO 5 725.

**II. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΗΜΙ-ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΡΙΣΜΕΝΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ
ΟΞΕΙΔΩΣΕΩΣ ΣΤΙΣ ΤΡΙΧΟΒΑΦΕΣ**

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή επιτρέπει, στίς τριχοβαφές με μορφή κρέμας καί υγρού, την ανίχνευση καί τόν ήμι-ποσοτικό προσδιορισμό των ακόλουθων ουσιών:

Όνομασία των ουσιών	Σύμβολο
<i>Διαμινοβενζόλια</i>	
1-2-διαμινοβενζόλιο (ο-φαινυλενοδιαμίνη)	(OPD)
1-3-διαμινοβενζόλιο (μ-φαινυλενοδιαμίνη)	(MPD)
1-4-διαμινοβενζόλιο (π-φαινυλενοδιαμίνη)	(PPD)
<i>Διαμινοτολουόλια</i>	
3-4-διαμινοτολουόλιο (ο-τολουλενοδιαμίνη)	(OTD)
2-4-διαμινοτολουόλιο (μ-τολουλενοδιαμίνη)	(MTD)
2-5-διαμινοτολουόλιο (π-τολουλενοδιαμίνη)	(PTD)
<i>Διαμινοφαινόλες</i>	
2-4-διαμινοφαινόλη	(DAP)
<i>Υδροκινόνη</i>	
1-4-διυδροξυβενζόλιο	(H)
<i>α-ναφθόλη</i>	(αN)
<i>Πυρογαλλόλη</i>	
1-2-3-τριυδροξυβενζόλιο	(P)
<i>Ρεσορκίνη</i>	
1-3-διυδροξυβενζόλιο	(R)

2. ΑΡΧΗ

Οί χρωστικές οξειδώσεως εκχυλίζονται, σέ PH 10, από τίς βαφές με μορφή κρέμας ή υγρού, μέ τη βοήθεια αιθανόλης 96 % καί ανιχνεύονται με μονοδιάστατη (5) ή/καί διδιάστατη (6) χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας.

Προκειμένου νά πραγματοποιηθεί ό ήμιποσοτικός προσδιορισμός των ουσιών, συγκρίνεται ή χρωματογραφική εικόνα των δειγμάτων, πού λαμβάνεται με τέσσαρα συστήματα αναπτύξεως, πρὸς εκείνη των διαλυμάτων των προϊόντων αναφοράς πού έχουν υποβληθεί σέ χρωματογραφία.

3. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τά αντιδραστήρια πρέπει νά είναι αναλυτικής καθαρότητας.

3.1. Άπόλυτη αιθανύλη

3.2. Άκετόνη

3.3. Αιθανόλη 96 % (v/v)

3.4. Άμμωνία 25 % ($d_4^{20} = 0,91$)

- 3.5. L (+) άσκορβικό όξύ
- 3.6. Χλωροφόρμιο
- 3.7. Κυκλοεξάνιο
- 3.8. Άζωτο τεχνικό
- 3.9. Τολουόλιο
- 3.10. Βενζόλιο
- 3.11. 1-βουτανόλη
- 3.12. 2-βουτανόλη
- 3.13. Υποφωσφορώδες όξύ 50 %
- 3.14. Αντιδραστήριο διαζωνιακό:
δύναται νά χρησιμοποιείται:
— είτε τό 4 νιτρο-1-βενζυλο-διαζωνιακό άλας σταθεροποιημένο από ίόν σουλφονωμένου χλωροβενζολίου π.χ. (έρυθρό 2 JN Francolor ή ίσοδύναμο),
— είτε τό 2-χλωρο-4-νιτρο-1-βενζολο-διαζωνιακό άλας σταθεροποιημένο από τό ναφθαλενο-βενζοϊκό ίόν π.χ. (NNCD αντίδραστήριο — Ref No 74150 FLUKA ή ίσοδύναμο).
- 3.15. Νιτρικός άργυρος
- 3.16. Π-διμεθυλαμινοβενζαλδεύδη
- 3.17. 2-5 διμεθυλοφαινόλη
- 3.18. Χλωριούχος σίδηρος (III) 6 H₂O
- 3.19. Υδροχλωρικό όξύ 10 % m/v
- 3.20. Ούσιες άναφοράς
Οί ούσιες άναφοράς είναι εκείνες πού ύποδεικνύονται στην παράγραφο 1. «άντικείμενο και πεδίο έφαρμογής».
Στήν περίπτωση άμινοπαραγώγων, ή ούσία άναφοράς πρέπει νά συνίσταται άποκλειστικά από τήν ύδροχλωρική μορφή (μόνο ή δι-) ή από τή μορφή βάσεως.
- 3.21. Διαλύματα άναφοράς 0,5 % (m/v)
Παρασκευάζεται διάλυμα 0,5 % (m/v) από κάθε μία από τίς ούσιες άναφοράς (3.20).
Ζυγίζονται 50 g + 1 mg ούσιες άναφοράς σέ όγκομετρική φιάλη τών 10 ml.
Προστίθενται 5 ml αιθανόλης 96 % (3.3).
Προστίθενται 250 mg άσκορβικού όξέος (3.5).
Καθίσταται άλκαλικό μέ τό άμμωνιακό διάλυμα (3.4) μέχρι φαινομένου pH 10.
Συμπληρώνεται στά 10 ml μέ αιθανόλη 96 % και άναμιγνύεται.
Τά διαλύματα μπορούν νά διατηρηθοϋν επί μία έβδομάδα σέ δροσερό μέρος, προστατευμένα από τό φώς.
Σέ όρισμένες περιπτώσεις, κατά τήν προσθήκη του άσκορβικού όξέος και τής άμμωνίας, είναι δυνατό νά παραχθεί ίζημα. Πρέπει, τότε, νά άφεθεί πρós καταστάλαξη πρίν γίνει άνάληψη.
- 3.22. Διαλύτης άναπτύξεως
- 3.22.1. Άκετόνη — χλωροφόρμιο — τολουόλιο: 35-25-40 (v/v)
- 3.22.2. Χλωροφόρμιο — κυκλοεξάνιο — άπόλυτη αιθανόλη — άμμωνία 25 % 80-10-10-1 (v/v)
- 3.22.3. Βενζόλιο — δευτεροταγής βουτανόλη — νερό: 50-25-25 (v/v). Άναδεύεται καλά τό μίγμα και λαμβάνεται ή ύπερκείμενη φάση έπειτα από καταστάλαξη στή θερμοκρασία του έργαστηρίου (μεταξύ 20 και 25 °C)
- 3.22.4. 1-βουτανόλη — χλωροφόρμιο και αντίδραστήριο M: 7-70-23 (v/v). Άφήνεται νά κατασταλάξει προσεκτικά στους 20—25 °C και παραλαμβάνεται ή ύποκείμενη φάση.

Παρασκευή του αντιδραστήριου Μ

NH ₄ OH 25 % (v/v) (3.4)	24 δγκος
Υποφωσφορῶδες ὀξύ 50 % (3.13)	1 δγκος
H ₂ O	75 δγκος

Παρατήρηση

Οἱ διαλύτες ἀναπτύξεως, πού περιέχουν ἀμμωνία, πρέπει νά ἀναδεύονται καλά μόλις πρὶν ἀπὸ τὴ χρήση.

3.23. Ἐμφανιστές

3.23.1. Ἀντιδραστήριο διαζωνιακό

Παρασκευάζεται ὕδατικό διάλυμα 5 % (m/v) τοῦ ἀντιδραστήριου (3.14) πού ἔχει ἐπιλεγεί. Τό διάλυμα αὐτό ἐτοιμάζεται τὴ στιγμή πού θά χρησιμοποιηθεῖ.

3.23.2. Ἀντιδραστήριο Ehrlich

Διαλύονται 2 g n-διμεθυλαμινοβενζαλδεΐδης (3.16) σέ 100 ml ὕδατικοῦ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος 10 % (m/v) (3.19).

3.23.3. 2-5 διμεθυλοφαινόλη-χλωριούχος σίδηρος (III) 6H₂O*Διάλυμα 1:*

διαλύεται 1 g διμεθυλοφαινόλης (3.17) σέ 100 ml αἰθανόλης 96 % (3.3)

Διάλυμα 2:

διαλύονται 4 g χλωριούχου σιδήρου (III) 6H₂O (3.18) σέ 100 ml αἰθανόλης 96 % (3.3)

Κατὰ τὴ διάρκεια τῆς ἐμφάνσεως ψεκάζεται χωριστὰ πρῶτα τό διάλυμα 1, ἔπειτα τό διάλυμα 2.

3.23.4. Ἀμμωνιακός νιτρικός ἀργυρος

Σέ ὕδατικό διάλυμα 5 % (m/v) νιτρικοῦ ἀργύρου (3.15) προστίθεται ἀμμωνία 25 % (3.4) μέχρι διαλύσεως τοῦ ἰζήματος.

Τό ἀντιδραστήριο αὐτό παρασκευάζεται τὴ στιγμή τῆς χρησιμοποίησέως του. Δέν διατηρεῖται.

4. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

4.1. Ἐξοπλισμός ἐργαστηρίου γιά χρωματογραφία λεπτῆς στοιβάδας.

4.1.1. Περιβλήμα ἀπὸ πλαστικό ἢ γυαλί πού ἐπιτρέπει τὴ διατήρηση τῆς πλάκας χρωματογραφίας σέ ἀτμόσφαιρα ἄζωτου κατὰ τὴ διάρκεια τῆς ἀποθέσεως καὶ μέχρι τὴν ἀνάπτυξη. Ἡ προφύλαξη αὐτὴ εἶναι ἀναγκαία, λαμβανομένης ὑπόψης τῆς μεγάλης ὀξειδωσιμότητας ὁρισμένων χρωστικῶν.

4.1.2. Σύριγγα τῶν 10 μl, βαθμολογημένη ἀνὰ 0,2 μl μέ βελόνα εὐθέως τμήματος ἢ καλύτερα «repeating dispenser», 50 μl, προσαρμοσμένη σέ διάταξη ὥστε νά εἶναι δυνατὴ ἡ διατήρηση τῆς πλάκας ὑπὸ ἄζωτο.

4.1.3. Λεπτές στοιβάδες διοξειδίου τοῦ πυριτίου ἑτοιμες γιά χρήση, πάχους 0,25 mm διαστάσεων 20 × 20 cm (Macherey καὶ Nagel Silice G-HR ἢ ἰσοδύναμες).

4.2. Φυγόκεντρος 4 000 στροφῶν /min.

4.3. Σωλήνες φυγοκέντρου τῶν 10 ml κλειόμενοι μέ ἐλικωτό βύσμα.

5. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

5.1. Ἐπεξεργασία τῶν δειγμάτων

Κατὰ τό ἄνοιγμα τοῦ σωλήνα ἀπορρίπτονται τὰ δύο ἢ τρία πρῶτα cm κρέμας.

Σέ σωλήνα φυγοκέντρου (4.3), στόν ὁποῖο προηγουμένως διαβιβάστηκε ἄζωτο, εἰσάγονται:

300 mg ἀσκορβικοῦ ὀξέος

3 g κρέμας ἢ 3 g ὁμοιογενοποιημένου ὑγροῦ.

Προστίθενται μερικές σταγόνες ἀμμωνίας (3.4), ἂν τό pH εἶναι κατώτερο τοῦ 10, καὶ ὁ δγκος συμπληρώνεται στὰ 10 ml μέ αἰθανόλη 96 % (3.3).

Ὁμοιογενοποιεῖται τό ὅλο ὑπὸ ἄζωτο, παματίζεται, καὶ ἔπειτα φυγοκεντρεῖται στίς 4 000 στροφές/μν ἐπὶ 10 λεπτά.

Χρησιμοποιεῖται τό διάλυμα πού ἐπιπλέει.

5.2. Χρωματογραφία

5.2.1. Απόθεση

Αποτίθεται υπό άζωτο, σε πλάκα διοξειδίου του πυριτίου (4.1.3) και σε 9 σημεία εκκινήσεως, 1 μl από καθένα από τα 11 διαλύματα αναφοράς.

Αυτά τα διαλύματα αναφοράς κατανέμονται ως εξής:

1	2	3	4	5	6	7	8	9
R	P	H	PPD	DAP	PTD	OPD	OTD	MPD
MTD	αΝ							

Εξάλλου αποτίθενται, σε κάθε ένα από τα σημεία 10 και 11, 2 ml των διαλυμάτων δειγμάτων που λαμβάνονται όπως περιγράφεται στο 5.1.

Η πλάκα διατηρείται υπό άζωτο, μέχρις ότου υποβληθεί σε ανάπτυξη.

5.2.2. Ανάπτυξη

Εισάγεται η πλάκα σε θάλαμο, στον οποίο προηγουμένως διαβιβάστηκε άζωτο και είναι κορεσμένος με έναν από τους 4 κατάλληλους διαλύτες (3.22), και αφήνεται προς ανάπτυξη, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (20 έως 25 °C) και στο σκότος, μέχρις ότου το μέτωπο του διαλύτη διανύσει περίπου 15 cm από τη γραμμή εκκινήσεως.

Εξάγεται η πλάκα και ξηραίνεται, υπό άζωτο, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

5.2.3. Εμφάνιση

Ψεκάζεται άμεσα η πλάκα με έναν από τους 4 εμφανιστές που παρατίθενται στο 3.23.

5.2.4. Ανίχνευση

Συγκρίνονται τα R_f, και οι ληφθέντες χρωματισμοί για το δείγμα, με εκείνα των αποτεθειμένων ουσιών αναφοράς. Ο πίνακας 1 δείνει ενδεικτικά τα R_f και τους ληφθέντες χρωματισμούς, για κάθε ουσία αναφοράς, σε σχέση με το διαλύτη αναπτύξεως και τους εμφανιστές. Σε περίπτωση αμφίβολης ανίχνευσης, είναι δυνατό μερικές φορές να υπάρξει επιβεβαίωση προσθέτοντας στο δείγμα την αντίστοιχη ουσία αναφοράς.

5.2.5. Ημι-ποσοτικός προσδιορισμός

Συγκρίνεται οπτικά ή ένταση των κηλίδων, που αντιστοιχεί σε κάθε ανιχνευμένη ουσία κατά το 5.2.4 με πρότυπη σειρά γνωστής και κατάλληλης συγκεντρώσεως, που λαμβάνεται από την αντίστοιχη ουσία αναφοράς.

Όταν η συγκέντρωση του συστατικού του διαλύματος είναι πολύ υψηλή, αραιούται το προς απόθεση διάλυμα και διεξάγεται νέος προσδιορισμός.

ΠΙΝΑΚΑΣ I

Τιμές Rf και χρωματισμοί που λαμβάνονται άμέσως μετά την εμφάνιση

Προϊόντα αναφοράς (3.20)	Διαλύτες ανάπτυξεως				Έμφανιστές			
	Rf				Χρωματισμοί			
	3.22.1	3.22.2	3.22.3	3.22.4	Αντιδραστήριο διαζωνιακό (3.23.1)	Αντιδραστήριο Ehrlich (3.23.2)	Αντιδραστήριο διμεθυλοφαινόλης (3.23.3)	Αντιδραστήριο νιτρικού αργύρου (3.23.4)
OPD	0,62	0,60	0,30	0,57	καστανό ασθενές	—	—	καστανό ασθενές
MPD	0,40	0,60	0,47	0,48	καστανοϊώδες *	κίτρινο	καστανό ασθενές	καστανό ασθενές
PPD	0,20	0,50	0,30	0,48	καστανό	ερυθρό έντονο *	ιώδες	τεφρό
OTD	0,60	0,60	0,53	0,60	καστανό *	πορτοκαλί ασθενές	καστανό ασθενές	καστανό-τεφρό
MTD	0,40	0,67	0,45	0,60	καστανέρυθρο *	κίτρινο	καστανό	μαύρο
PTD	0,33	0,65	0,37	0,70	καστανό	πορτοκαλί	ιώδες *	τεφρό
DAP	0,07	—	0	0,05	καστανό *	πορτοκαλί	ιώδες	καστανό
H	0,50	0,35	0,80	0,20	—	πορτοκαλί	ιώδες	μαύρο *
αN	0,90	0,80	0,90	0,75	καστανοπορτοκαλί	—	ιώδες *	μαύρο
P	0,37	—	0,67	0,05	καστανό	ιώδες, πολύ ασθενές	καστανό πολύ ασθενές	καστανό *
R	0,50	0,37	0,80	0,17	πορτοκαλί *	ιώδες ασθενές	καστανό πολύ ασθενές	καστανό ασθενές

Σημειώσεις: 1. Η OPD εμφανίζεται ασθενώς, ο διαλύτης (3.22.3) πρέπει να χρησιμοποιείται για σαφή διαχωρισμό της από την OTD.

2. * Υποδηλώνει την καλύτερη εμφάνιση.

6. ΕΞΕΤΑΣΗ ΜΕ ΔΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΛΕΠΤΗΣ ΣΤΟΙΒΑΔΑΣ

Για τη διασδιάστατη χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας, που περιγράφεται κατωτέρω, απαιτούνται τα ακόλουθα αντιδραστήρια:

6.1. Ουσίες και διαλύματα αναφοράς

6.1.1. β-ναφθόλη (β-N)

6.1.2. 2-αμινοφαινόλη (DAP)

6.1.3. 3-αμινοφαινόλη (MAP)

6.1.4. 4-αμινοφαινόλη (PAP)

6.1.5. 2-νιτρο-π-φαινυλενοδιαμίνη (2 NPPD)

6.1.6. 4-νιτρο-ο-φαινυλενοδιαμίνη (4 NOPD)

Ετοιμάζεται διάλυμα 0,5 % (m/v) από κάθε μία από τις επί πλέον ουσίες αναφοράς, όπως υποδεικνύεται στο 3.2.1

6.2. Διαλύτης ανάπτυξεως

6.2.1. Όξικό αιθύλιο-κυκλοεξάνιο-άμμωνία 25 % (65-35-0,5 V)

6.3. Έμφανιστής

Σε θάλαμο ανάπτυξεως, για χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας, τοποθετείται ύαλινο δοχείο. Μέσα στο δοχείο τοποθετούνται περίπου 2 g κρυσταλλικού ιωδίου και κλείνεται ο θάλαμος.

6.4. Χρωματογραφία

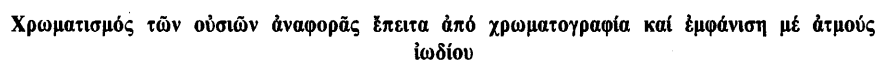
- 6.4.1. Χαράσσονται δύο γραμμές, όπως υποδεικνύεται στο σχήμα 1 επί της απορροφητικής στοιβάδας πλάκας χρωματογραφίας λεπτής στοιβάδας (4.1.3).
- 6.4.2. Αποτίθενται, υπό άζωτο, στο σημείο εκκινήσεως 1 (σχήμα 1), 1 έως 4 μl εκχυλίσματος (5.1). Η ποσότητα εξαρτάται από την ένταση των κηλίδων, που λαμβάνονται στο χρωματογράφημα (5.2).
- 6.4.3. Αποτίθενται, διανεμημένες μεταξύ των σημείων 2 και 3 (σχήμα 1) οι χρωστικές οξειδώσεως που ανιχνεύθηκαν (ή θεωρείται ότι ανιχνεύθηκαν) στο 5.2. Απόσταση μεταξύ των σημείων: 1,5 cm. Αποτίθενται 2 μl από καθένα από τα διαλύματα αναφοράς, εξαιρέσει της DAP, από την οποία πρέπει να αποτεθούν 6 μl. Οι χειρισμοί διεξάγονται υπό άζωτο.
- 6.4.4. Επαναλαμβάνονται οι χειρισμοί, που περιγράφονται στο 6.4.3 για τα σημεία εκκινήσεως 4 και 5 (σχήμα 1), και η πλάκα διατηρείται υπό άζωτο μέχρι τη χρωματογραφία.
- 6.4.5. Σέ θάλαμο χρωματογραφίας διαβιβάζεται άζωτο και εισάγεται κατάλληλη ποσότητα διαλύτη αναπτύξεως 3.22.2. Η πλάκα (6.4.4) τοποθετείται μέσα στο θάλαμο και υποβάλλεται σε χρωματογραφία, κατά την πρώτη κατεύθυνση εκλούσεως (σχήμα 1), στο σκότος. Η χρωματογραφία διαρκεί μέχρις ότου το μέτωπο του διαλύτη διανύσει τουλάχιστον 13 cm.
- 6.4.6. Η πλάκα εξάγεται από τον εν λόγω θάλαμο και τοποθετείται στο θάλαμο (4.1), από τον οποίο προηγουμένως έχει διέλθει ρεύμα αζώτου για να εξατμιστούν τα υπολείμματα διαλύτη (τουλάχιστον επί 60 λεπτά).
- 6.4.7. Με βαθμολογημένο σιφόνιο εισάγεται κατάλληλη ποσότητα του διαλύτη 6.2.1 σε θάλαμο, στον οποίο έχει διοχετευθεί άζωτο. Στο θάλαμο αυτό τοποθετείται η πλάκα στραμμένη κατά 90° σε σχέση με την πρώτη κατεύθυνση εκλούσεως (6.4.6), και υποβάλλεται σε χρωματογραφία κατά τη δεύτερη κατεύθυνση, στο σκότος, μέχρις ότου το μέτωπο του διαλύτη εγγίσει τη γραμμή που είναι χαραγμένη επί της απορροφητικής στοιβάδας. Εξάγεται η πλάκα από το θάλαμο και εξατμίζεται ο διαλύτης στον αέρα.
- 6.4.8. Εκτίθεται η πλάκα επί 10 λεπτά μέσα στο θάλαμο χρωματογραφίας με τους ατμούς ιωδίου (6.3) και ερμηνεύεται το διδιάστατο χρωματογράφημα βάσει των ούσιων αναφοράς, που υποβλήθηκαν ταυτόχρονα σε χρωματογραφία (πίνακας II).

Παρατήρηση

Για να επιτευχθεί ο μέγιστος χρωματισμός των κηλίδων, το χρωματογράφημα μετά από την εμφάνιση αφήνεται στον αέρα επί μισή ώρα.

- 6.4.9. Η παρουσία των χρωστικών οξειδώσεως, που παρατηρήθηκε στο 6.4.8, μπορεί να επιβεβαιωθεί κατά τρόπο αναμφισβήτητο με επανάληψη των χειρισμών, που περιγράφονται στα 6.4.1 μέχρις 6.4.8 περιλαμβανομένου, φροντίζοντας να προστεθεί στο σημείο εκκινήσεως 1, κοντά στην ποσότητα εκχυλίσματος που ορίζεται στο 6.4.2, 1 μl των ούσιων αναφοράς που ανιχνεύθηκαν στο 6.4.8.

*Αν δεν ανευρεθεί καμιά άλλη κηλίδα ή ερμηνεία του αρχικού χρωματογραφήματος είναι σωστή.



III. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΝΙΤΡΩΔΩΝ

A. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή ενδείκνυται για την ανίχνευση των νιτρωδών στα καλλυντικά. Εφαρμόζεται ιδίως στις κρέμες, τα προϊόντα σε μορφή πάστας και στις δοντόκρεμες.

2. ΑΡΧΗ

Ο χαρακτηρισμός των νιτρωδών πραγματοποιείται με τη βοήθεια της φαινυλοδραζόνης της 2-άμινοβενζαλδεΐδης.

3. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

3.1. Άραιό θειικό όξύ: αραιώνονται 2 ml πυκνού θειικού όξέος ($d_4^{20} = 1,84$) σε 11 ml άπεσταγμένου νερού.

3.2. Άραιό υδροχλωρικό όξύ: αραιώνεται 1 ml πυκνού υδροχλωρικού όξέος ($d_4^{20} = 1,19$) σε 11 ml άπεσταγμένου νερού.

3.3. Μεθανόλη

3.4. Διάλυμα φαινυλοδραζόνης της 2-άμινοβενζαλδεΐδης (αντιδραστήριο Nitrine ®) σε μεθανόλη.

Ζυγίζονται 2 g Nitrine ® και εισάγονται σε όγκομετρική φιάλη των 100 ml. Προστίθενται, σε σταγόνες 4 ml άραιου υδροχλωρικού όξέος (3.2) και ακολουθεί ανάδευση. Συμπληρώνεται ο όγκος με μεθανόλη και ακολουθεί ανάμιξη μέχρις ότου το διάλυμα καταστεί τελείως διαυγές. Το διάλυμα διατηρείται σε φιάλη, καστανής ύαλου (4.3)

4. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

4.1. Ποτήρια των 50 ml

4.2. Όγκομετρική φιάλη των 100 ml

4.3. Φιάλη καστανής ύαλου των 125 ml

4.4. Υάλινες πλάκες των 10×10 cm

4.5. Σπάτουλα από πλαστική ύλη

4.6. Διηθητικός χάρτης των 10×10 cm

5. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

5.1. Μέρος του προς εξέταση δείγματος κατανέμεται ομοιόμορφα πάνω στην υάλινη πλάκα (4.4), σε τρόπο ώστε το πάχος της στοιβάδας να μην υπερβαίνει το 1 cm.

5.2. Φύλλο διηθητικού χάρτου εμβαπτίζεται σε άπεσταγμένο νερό (4.6) και αποτίθεται κατάλληλα πάνω στο δείγμα, με τη βοήθεια της σπάτουλας (4.5).

5.3. Έπειτα από 1 min περίπου, προστίθενται στο κέντρο του διηθητικού χάρτου:

— 2 σταγόνες άραιου θειικού όξέος (3.1), και κατόπιν

— 2 σταγόνες του διαλύματος Nitrine (3.4).

5.4. Μετά από 5 έως 10 sec, ανασύρεται ο διηθητικός χάρτης και εξετάζεται στο διάχυτο φως. Έρυθροϊώδης χρωματισμός καταδεικνύει την παρουσία νιτρωδών.

Όταν η περιεκτικότητα σε νιτρώδη είναι χαμηλή, ο ιώδης χρωματισμός μετατρέπεται σε κίτρινο, σε διάστημα 5 έως 15 sec. Σε περίπτωση μεγαλύτερων ποσοτήτων νιτρώδων ή μετατροπή αυτή επέρχεται μόνον έπειτα από 1 έως 2 λεπτά.

6. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ:

Η ένταση του ιώδους χρωματισμού, καθώς και η διάρκεια της μετατροπής σε κίτρινο, μπορεί να παρέχει ένδειξη για την περιεκτικότητα του δείγματος σε νιτρώδη.

B. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος, που περιγράφεται κατωτέρω, έχει προσαρμοστεί για τον προσδιορισμό των νιτρώδων στα καλλυντικά.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε νιτρώδη, που προσδιορίζονται με την παρούσα μέθοδο εκφράζεται σε εκατοστιαίο ποσοστό της μάζας του νιτρώδους νατρίου.

3. ΑΡΧΗ

Έπειτα από διάλυση και διαύγαση του δείγματος, πραγματοποιείται χρωματομετρική αντίδραση με την N (α-ναφθυλ-αιθυλενο-διαμίνη) και η ένταση του χρωματισμού που λαμβάνεται μετράται στα 538 nm.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. Αντιδραστήρια διαυγάσεως (τα αντιδραστήρια αυτά δεν δύνανται να χρησιμοποιούνται περισσότερο από μία εβδομάδα μετά την παρασκευή τους).

4.1.1. Αντιδραστήριο I (Carrez I): διαλύονται σε άπεσταγμένο νερό 106 g σιδηροκυανιούχου καλίου $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ και ο όγκος συμπληρώνεται στα 1 000 ml.

4.1.2. Αντιδραστήριο II (Carrez II): διαλύονται σε άπεσταγμένο νερό 219,5 όξιου ψευδαργύρου Z n $(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ και 30 ml κρυσταλλικού όξιου όξeos και ο όγκος συμπληρώνεται στα 1 000 ml.

4.2. Διάλυμα νιτρώδους νατρίου: σε όγκομετρική φιάλη των 1 000 ml, διαλύονται 0,500 g νιτρώδους νατρίου σε άπεσταγμένο νερό, και συμπληρώνεται ο όγκος μέχρι της χαραγής. Αραιώνονται 10,0 ml από το μητρικό αυτό διάλυμα, σε όγκο 500 ml. 1 ml του τελευταίου αυτού διαλύματος = 10 μg $NaNO_2$.

4.3. Κανονικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου.

4.4. Διάλυμα 0,2 % υδροχλωρικού σουλφανιλαμιδίου: διαλύονται 2 g σουλφανιλαμιδίου σε 800 ml νερού, υπό θέρμανση. Ψύχονται και προστίθενται 100 ml πυκνού HCl υπό ανάδευση. Συμπλήρωση του όγκου στα 1 000 ml.

4.5. Υδροχλωρικό όξύ 5 N.

4.6. Αντιδραστήριο N-(α-ναφθυλίου): το διάλυμα αυτό παρασκευάζεται την ημέρα της χρησιμοποίησης του.

Διαλύονται σε νερό 0,1g δι-υδροχλωρικής N-(α-ναφθύλ-αιθυλενο-διαμίνης) και συμπληρώνεται ο όγκος στα 100 ml.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Αναλυτικός ζυγός

5.2. Όγκομετρικές φιάλες των 100, 250, 500 και 1 000 ml

5.3. Βαθμολογημένα σιφόνια

- 5.4. Όγκομετρικοί κύλινδροι των 100 ml
- 5.5. Πτυχωτός ήθμός απηλλαγμένος νιτρώδων, διαμέτρου 15 cm
- 5.6. Ύδρόλουτρο
- 5.7. Φασματοφωτόμετρο με κυψελίδες οπτικής διαδρομής 1 cm
- 5.8. Πεχάμετρο
- 5.9. Μικροπροχοίδα των 10 ml
- 5.10. Ποτήρι των 250 ml

6. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

- 6.1. Ζυγίζονται, με ακρίβεια 0,1 mg, περίπου 0,5 (m) όμοιογενοποιημένου δείγματος και εισάγονται σε ποτήρι των 250 ml. Άραιούνται μέχρις όγκου περίπου 150 ml, με θερμό άπεσταγμένο νερό. Τοποθετείται τό ποτήρι, επί μισή ώρα, σε ύδρόλουτρο στους 80° C, και αναδεύεται από καιρό σε καιρό.
- 6.2. Ψύχεται τό περιεχόμενο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και προστίθενται διαδοχικά υπό ανάδευση, 2 ml από τό αντιδραστήριο Carrez I (4.1.1) και 2 ml από τό αντιδραστήριο Carrez II (4.1.2).
- 6.3. Ρυθμίζεται τό pH σε 8,3 με τό πεχάμετρο, με τη βοήθεια διαλύματος N ύδροξειδίου του νατρίου. Μεταγγίζεται τό όλο ποσοτικά σε όγκομετρική φιάλη των 250 ml και συμπληρώνεται, ό όγκος μέχρι της χαραγής, με άπεσταγμένο νερό.
- 6.4. Άναμιγνύεται και διηθείται σε πτυχωτό ήθμό (5.5).
- 6.5. Σε όγκομετρική φιάλη των 100 ml φέρεται με σιφώνιο κατάλληλη ποσότητα (V ml) του διαυγούς διηθήματος, όχι άνω των 25 ml και άραιώνεται με άπεσταγμένο νερό στά 60 ml.
- 6.6. Άναμιγνύεται και προστίθενται 10,0 ml ύδροχλωρικού σουλφανιλαμιδίου (4.4) και κατόπιν 6,0 ml ύδροχλωρικού όξέος 5N (4.5). Άναμιγνύεται και άφήνεται σε ήρεμία επί 5 min. Προστίθενται 2,0 ml του αντιδραστηρίου N-(α-ναφθυλίου) (4.6), άκολουθεί ανάδευση και άφήνεται σε ήρεμία επί 3 min. Συμπληρώνεται ό όγκος στά 10 ml και άναμιγνύεται.
- 6.7. Έτοιμάζεται λευκός προσδιορισμός, έπαναλαμβάνοντας τούς χειρισμούς που έγιναν στά 6.5 και 6.6, χωρίς προσθήκη του αντιδραστηρίου N-(α-ναφθυλίου) (4.6).
- 6.8. Μετράται (5.7) ή όπτική πυκνότητα του διαλύματος του δείγματος (6.6), σε 538 nm, σε σχέση με τό λευκό προσδιορισμό (6.7).
- 6.9. Άναγιγνώσκεται επί της καμπύλης άναφοράς (6.10) πραγματοποιείται ή άνάγνωση της περιεκτικότητας σε νιτρώδες νάτριο, σε μg ανά 100 ml διαλύματος (m_1), που άντιστοιχεί στην όπτική πυκνότητα του δείγματος (6.8).
- 6.10. Καμπύλη άναφοράς. Με τη βοήθεια του διαλύματος νιτρώδους νατρίου (4.2) συντάσσεται καμπύλη άναφοράς στην περιοχή των 0-20-40-60-80-100 μg νιτρώδους νατρίου ανά 100 ml.

7. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε νιτρώδες νάτριο, ύπολογίζεται σε έκατοστιαίο ποσοστό μάζας, με τη βοήθεια του κατωτέρω τύπου:

$$\% \text{NaNO}_2 = \frac{250}{V} \times m_1 \times 10^{-6} \times \frac{100}{m} = \frac{m_1}{V \times m \times 40}$$

όπου:

m = ή μάζα, σε g, του δείγματος που υποβλήθηκε σε ανάλυση (6.1).

m_1 = ή περιεκτικότητα σε νιτρώδες νάτριο, σε μg, που βρέθηκε σύμφωνα με τις υποδείξεις της παραγράφου 6.9.

V = ό αριθμός των ml του διηθήματος, που χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση (6.5).

8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (1)

Για περιεκτικότητα σε νιτρικό νάτριο 0,2 %, ή διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων 2 παραλλήλων προσδιορισμών, που πραγματοποιήθηκαν στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει 0,005 %.

IV. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΛΕΥΘΕΡΗΣ ΦΟΡΜΑΛΔΕΥΔΗΣ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΕΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος περιγράφει την ανίχνευση και τον προσδιορισμό της ελεύθερης φορμαλδεύδης. Εφαρμόζεται σε όλα τα καλλυντικά και περιλαμβάνει τρία μέρη:

1.1. Ανίχνευση

1.2. Χρωματομετρικός προσδιορισμός με άκετυλακετόνη

Η μέθοδος αυτή δεν εφαρμόζεται όταν η φορμαλδεύδη είναι χημικά ενωμένη ή πολυμερισμένη, στην περίπτωση των προϊόντων που αποδίδουν φορμόλη.

Αν το αποτέλεσμα υπερβαίνει την ανώτατη επιτρεπόμενη συγκέντρωση στο τελικό προϊόν, τότε χρησιμοποιείται ή ακόλουθη μέθοδος.

1.3. Προσδιορισμός με δξίνο θειώδες

Ο προσδιορισμός αυτός δεν λαμβάνει υπόψη τη χημικά ενωμένη ή πολυμερισμένη φορμαλδεύδη, στην περίπτωση των προϊόντων που αποδίδουν φορμόλη.

Εν τούτοις προσδιορίζονται όρισμένες χαλαρές ενώσεις (π.χ. ή εξαμεθυλενοτετραμίνη). Επί πλέον, παρουσία ρυθμιστικού διαλύματος, ή μέτρηση της αλκαλικότητας είναι ευαίσθητη.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε ελεύθερη φορμαλδεύδη που προσδιορίζεται με την παρούσα μέθοδο, εκφράζεται σε εκατοστιαίο ποσοστό της μάζας της φορμαλδεύδης.

3. ΑΡΧΗ

3.1. Μέρος I

Η φορμαλδεύδη, σε περιβάλλον θεικών, παρέχει ρόζ ή μώβ χρωματισμό, παρουσία του αντιδραστηρίου Schiff.

3.2. Μέρος II

Η φορμαλδεύδη αντιδρά με την άκετυλακετόνη, παρουσία όξικού άμμωνίου προς σχηματισμό της 3-5 διακετυλο-1-4-διδρόλουτιδίνης. Η τελευταία αυτή εκχυλίζεται με 1-βουτανόλη. Η όπτική πυκνότητα του εκχυλίσματος μετράται στα 410 nm.

(1) Σύμφωνα με τό πρότυπο ISO 5725.

3.3. Μέρος III

Η φορμαλδεΐδη αντιδρά με τόθειώδες, σε δξίνο περιβάλλον σε 0 °C, πρὸς σχηματισμό ἐνώσεως προσθήκης. Τά πλεονάζοντα πρῶτόνια τιτλοδοτοῦνται με ὕδροξειδίο τοῦ νατρίου. Τά ἀναλωθέντα πρῶτόνια συνιστοῦν τή βάση γιά τόν ὑπολογισμό τῆς ποσότητας τῆς φορμαλδεΐδης. Λευκός προσδιορισμός, χωρίς θειώδες, ἐπιτρέπει τή μέτρηση τῆς ἀλκαλικότητας ἢ δξύτητας τοῦ μέσου.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τά ἀντιδραστήρια πρέπει νά εἶναι ἀναλυτικῆς καθαρότητας.

4.1. Πυκνό ὀξικό ὀξύ

4.2. Ἄνυδρο ὀξικό ἀμμώνιο

4.3. 1-βουτανόλη

4.4. Θεϊκό ὀξύ περίπου 2N

4.5. Διάλυμα θειώδους νατρίου 0,1 M πρόσφατα παρασκευασμένο

4.6. Ἀντιδραστήριο Schiff

Μέσα σε ποτήρι ζυγίζονται 100 mg φουξίνης.

Διαλύονται σε 75 ml νερού σε 80 °C.

Ἀφού ψυχθοῦν, προστίθενται 2,5 g ἐνύδρου (7 H₂O) θειώδους νατρίου καί 1,5 ml πυκνοῦ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέως ($d_4^{20} \geq 1,19$).

Συμπληρώνεται ὁ ὄγκος στά 100 ml (διατηρεῖται ἐπὶ 2 εβδομάδες).

4.7. Ἀντιδραστήριο ἀκετυλακετόνης

Σε ὀγκομετρική φιάλη τῶν 1 000 ml διαλύονται:

150 g ὀξικοῦ ἀμμωνίου

2 ml ἀκετυλακετόνης, πρόσφατα ἀποσταγμένης ὑπὸ μειωμένη πίεση, καί πού δέν παρουσιάζει καμιά ἀπορρόφηση στά 410 nm

3 ml πυκνοῦ ὀξικοῦ ὀξέος (4.1). Συμπληρώνεται ὁ ὄγκος στά 1 000 ml με νερό (pH τοῦ διαλύματος περίπου 6,4). Τό ἀντιδραστήριο αὐτό πρέπει νά ἔχει παρασκευαστεῖ πρόσφατα.

4.8. Τιτλοδοτημένο διάλυμα θεικοῦ ὀξέος 0,1 N

4.9. Τιτλοδοτημένο διάλυμα ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου 0,1 N

4.10. Τιτλοδοτημένο διάλυμα ἰωδίου 0,1 N

4.11. Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειοθεικοῦ νατρίου 0,1 N

4.12. Πρότυπο φορμαλδεΐδης: μητρικό διάλυμα

Σε ὀγκομετρική φιάλη τῶν 1 000 ml, εἰσάγονται 5 g φορμαλδεΐδης 37 ἔως 40 % καί συμπληρώνεται ὁ ὄγκος στά 1 000 ml.

Τιτλοδότηση τοῦ μητρικοῦ διαλύματος: Λαμβάνονται 10,00 ml προστίθενται 25,00 ml τιτλοδοτημένου διαλύματος ἰωδίου 0,1 N καί 10 ml διαλύματος ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου N. Ἀφήνεται σε ἡρεμία 5 min.

Ὁξινίζεται σε 11 ml HCl καί ὑπολογίζεται τό πλεονάζον ἰώδιο με τιτλοδοτημένο διάλυμα θειοθεικοῦ νατρίου 0,1 N παρουσία ἀμυλόκολλας ὡς δείκτη. 1 ml καταναλούμενου διαλύματος ἰωδίου 0,1 N, ἀντιστοιχεῖ σε 1,5 mg φορμαλδεΐδης.

4.13. Πρότυπο φορμαλδεΐδης: ἀραιωμένο διάλυμα

Παρασκευάζοντας διαδοχικά μία διάλυση 1/20 καί μία διάλυση 1/100 τοῦ μητρικοῦ διαλύματος σε ἀπιονισμένο νερό.

1 ml αὐτοῦ τοῦ διαλύματος περιέχει περίπου 1 μg φορμαλδεΐδης. Ὑπολογίζεται ἡ ἀκριβῆς περιεκτικότητα.

4.14. Διάλυμα θυμολοφθαλεΐνης

0,1 g ἀνά 100 ml αἰθανόλης 50 % (v/v)

4.15. Ἀντιδραστήριο 4.7. χωρίς ἀκετυλακετόνη

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Συνήθης ἐξοπλισμός ἐργαστηρίου

5.2. Ἡθμός «διαχωριστικός φάσεων» REF. WHATMAN 1 PS (ἡ ἰσοδύναμος)

5.3. Φυγόκεντρος

- 5.4. Φασματοφωτόμετρο
- 5.5. Κυψελίδες ύαλου οπτικής διαδρομής 1 cm
- 5.6. Ποτενσιόμετρο
- 5.7. Ήλεκτροδια ύαλος/καλομέλας (συνιστάται ή χρησιμοποίηση ειδικών ηλεκτροδίων χαμηλής θερμοκρασίας).

6. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

6.1. Άνιχνεύση

- 6.1.1. Σε ποτήρι των 10 ml εισάγονται περίπου 2 g δείγματος
- 6.1.2. Προστίθενται 2 σταγόνες H_2SO_4 2 N (4.4) και 2 ml αντιδραστηρίου Schiff (4.6) (Τό αντιδραστήριο αυτό πρέπει να είναι απόλυτα άχρωμο τη στιγμή της χρησιμοποίησης). Αναδεύεται και αφήνεται σε επαφή επί 5 min
- 6.1.3. "Αν σε διάστημα 5 min παρατηρηθεί χρωματισμός ρόζ ή μώβ, ή ποσότητα της υπάρχουσας φορμαλδεΐδης είναι ανώτερη από 0,01 %. Τότε πραγματοποιείται προσδιορισμός κατά τό (6.2) και, αν χρειάζεται, κατά τό (6.3)

6.2. Χρωματομετρικός προσδιορισμός με άκετυλακετόνη

6.2.1. Διάλυμα δείγματος

- 6.2.1.1. Σε όγκομετρική φιάλη των 100 ml ζυγίζεται, με ακρίβεια 0,001 g μάζα δοκιμίου (σε g), που αντιστοιχεί σε κατ'έκτιμηση ποσότητα φορμαλδεΐδης περίπου 150 μg
- 6.2.1.2. Συμπληρώνεται ο όγκος στα 100 ml με νερό, και αναμιγνύεται (διάλυμα S)
- 6.2.1.3. Σε κωνική φιάλη των 50 ml προστίθενται:
 - 10,00 ml διαλύματος S (6.2.1.2)
 - 5,00 ml αντιδραστηρίου άκετυλακετόνης (4.7)
 - Άπιονισμένο νερό για να ληφθεί όγκος 30 ml

6.2.2. Διάλυμα αναφοράς

Η ένδεχόμενη παρεμβολή χρωματισμού βάσεως στο δοκίμιο απαλείφεται ως εξής:

Σε κωνική φιάλη των 50 ml προστίθενται:

10,0 ml διαλύματος S (6.2.1.2)

5,0 ml αντιδραστηρίου (4.13)

Άπιονισμένο νερό για να ληφθεί όγκος 30 ml

6.2.3. Λευκός προσδιορισμός

Σε κωνική φιάλη των 50 ml προστίθενται:

5,0 ml αντιδραστηρίου άκετυλακετόνης (4.7)

Άπιονισμένο νερό για να ληφθεί όγκος 30 ml

6.2.4. Προσδιορισμός

- 6.2.4.1. Αναδεύονται τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν στα 6.2.1.3., 6.2.2. και 6.2.3.

Βυθίζονται οι κωνικές φιάλες σε υδρόλουτρο, σε 60 °C, επί 10 min ακριβώς.

Ψύχονται επί 2 min σε παγόλουτρο.

6.2.4.2. Μεταγγίζονται σε διαχωριστική χοάνη των 50 ml πού περιέχει 10,0 ml 1-βουτανόλης (4.3). Έκπλύνονται με 3 έως 5 ml νερού. Αναδεύεται ισχυρά το μίγμα επί 30 sec ακριβώς. Αφήνεται προς καταστάλαξη.

6.2.4.3. Διηθείται με ήθμο «διαχωρισμού φάσεων» (5.2), στις κυψελίδες μετρήσεως.
Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί φυγοκέντριση (5 000 στροφές/min επί 5 min).

6.2.4.4. Μετράται η οπτική πυκνότητα A₁, στά 410 nm, του εκχυλίσματος του διαλύματος δείγματος, πού ελήφθη στά (6.2.1.3), έναντι του εκχυλίσματος του διαλύματος αναφοράς (6.2.2).

6.2.4.5. Κατά τον ίδιο τρόπο μετράται το εκχύλισμα του λευκού προσδιορισμού πού ελήφθη στο 6.2.3 έναντι 1-βουτανόλης (A₂).

Σημείωση:

Όλοι οι εν λόγω χειρισμοί πρέπει να πραγματοποιηθούν σε διάστημα 25 min από τη στιγμή πού η κωνική φιάλη τοποθετήθηκε στο υδρόλουτρο σε 60 °C.

6.2.5. *Καμπύλη αναφοράς*

6.2.5.1. Σε κωνική φιάλη των 50 ml εισάγονται:

5,00 ml αραιωμένου προτύπου διαλύματος (4.13)

5,00 ml αντιδραστηρίου άκετυλακετόνης (4.7)

Απιονισμένα νερό για να ληφθεί τελικός όγκος 30 ml.

6.2.5.2. Η εργασία συνεχίζεται σύμφωνα με τα υποδεικνυόμενα στο (6.2.4.5) και μετράται η οπτική πυκνότητα έναντι 1-βουτανόλης (4.3).

6.2.5.3. Επαναλαμβάνεται η διαδικασία με 10, 15, 20, 25 ml αραιωμένου προτύπου διαλύματος (4.13).

6.2.5.4. Για να ληφθεί η τιμή του σημείου 0 (πού αντιστοιχεί στο χρωματισμό των αντιδραστηρίων) ακολουθείται η διαδικασία του (6.2.4.5).

6.2.5.5. Καταstrώνεται η καμπύλη αναφοράς, αφού αφαιρεθεί η τιμή του σημείου 0 από κάθε μία από τις οπτικές πυκνότητες πού ελήφθησαν στά (6.2.5.1) και (6.2.5.3)

Ο νόμος του Beer πρέπει να τηρείται μέχρι 30 μg φορμαλδεύδης.

6.3. **Προσδιορισμός με δξίνο θειώδες**

6.3.1. *Δοκίμιο*

6.3.1.1. Για τη δοκιμασία:

Σε προζυγισμένο ποτήρι ζυγίζεται, με ακρίβεια 0,001 g, μάζα του δείγματος (m γραμμάρια), πού αντιστοιχεί σε κατ'έκτιμηση ποσότητα φορμαλδεύδης μεταξύ 3 και 20 mg.

6.3.1.2. Για τη δοκιμασία αναφοράς:

Σε προζυγισμένο ποτήρι ζυγίζεται, με ακρίβεια 0,001 g αντίστοιχη ποσότητα δείγματος (m' γραμμάρια).

6.3.2. *Προσδιορισμός*

6.3.2.1. Σε προζυγισμένο ποτήρι ζυγίζεται, με ακρίβεια 0,001 g αντίστοιχη ποσότητα δείγματος (m' γραμμάρια).

6.3.2.2. Βυθίζεται το ποτήρι σε μίγμα πάγου και άλατος για να άχθει η θερμοκρασία του διαλύματος (6.3.2.1) σε + 2° C Εισάγεται ποσοτικά ή μάζα του δοκιμίου (6.3.1.1.)

6.3.2.3. Τυτλοδοτείται γρήγορα ποτενσιομετρικά με NaOH 0,1 N (4.9.) υπό συνεχή ανάδευση και με διατήρηση της θερμοκρασίας μεταξύ + 2 και + 4° C (Η περιοχή εξουδετερώσεως εύρσκεται μεταξύ pH 9 και 11). Έστω V₁ ο όγκος NaOH 0,1 N (4.9) πού χρησιμοποιήθηκε.

6.3.3. Λευκός προσδιορισμός

Τιτλοδοτείται το διάλυμα (6.3.2.1) υπό τις συνθήκες που περιγράφονται στο (6.3.2.) Έστω V_2 ο όγκος NaOH 0,1 N (4.9) που χρησιμοποιήθηκε.

6.3.4. Δοκιμασία αναφοράς

Προσδιορίζεται η οξύτητα ή η αλκαλικότητα του δείγματος με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση, με NaOH 0,1 (4.9) ή H_2SO_4 0,1 N (4.8) στο δοκίμιο m' (6.3.1.2.) Έστω v' ο όγκος NaOH 0,1 N ή H_2SO_4 0,1 N, που χρησιμοποιήθηκε το v' μπορεί να είναι ίσο με 0.

6.3.5. Σημείωση: Έχει σημασία να τηρηθούν επακριβώς οι συνθήκες εργασίας. Είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί ο προσδιορισμός, παρουσία θυμολο-φθαλίνης ως δείκτη (4.14).

7. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

7.1. Χρωματομετρικός προσδιορισμός με άκετυλακετόνη

7.1.1. Αφαιρείται το A_2 από το A_1 και διαβάζεται στην καμπύλη αναφοράς (6.2.5.5) ή ποσότητα C, εκφρασμένη σε μg φορμαλδεϋδης, που περιέχεται στο διάλυμα (6.2.1.1).

7.1.2. Η περιεκτικότητα του δείγματος σε φορμαλδεϋδη (% m/m) υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\text{φορμαλδεϋδη \%} = \frac{C}{10^3 \times m}$$

7.2. Προσδιορισμός με δξινο θειώδες

Ο όγκος του NaOH 0,1 N και του H_2SO_4 0,1 N που χρησιμοποιήθηκε στη δοκιμασία αναφοράς (6.3.4) ανάγεται στη μάζα m, σύμφωνα με τον τύπο:

$$v = \frac{v' \cdot m}{m'}$$

Για οξυδένια προϊόντα $v = 0$.

7.2.1. Περίπτωση δξινου προϊόντος

$$\% \text{ HCHO} = \frac{0,30 (V_2 - V_1 + v)}{m}$$

7.2.2. Περίπτωση αλκαλικού προϊόντος

$$\% \text{ HCHO} = \frac{0,30 (V_2 - V_1 - v)}{m}$$

7.3. Αν υπάρχει απόκλιση μεταξύ των αποτελεσμάτων των 2 μεθόδων, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη μόνο το χαμηλότερο αποτέλεσμα.

8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ ⁽¹⁾

Για περιεκτικότητα σε φορμαλδεϋδη 0,2, ή διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων 2 παραλλήλων προσδιορισμών, που πραγματοποιήθηκαν στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει:

0,005 % για το χρωματομετρικό προσδιορισμό με άκετυλακετόνη,

0,05 % για τον προσδιορισμό με δξινο θειώδες.

⁽¹⁾ Σύμφωνα με το πρότυπο ISO 5 725.

V. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΡΕΣΟΡΚΙΝΗΣ ΣΤΑ ΥΓΡΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΑΤΑ ΛΟΥΣΕΩΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΠΟΙΗΣΕΩΣ ΤΗΣ ΚΩΜΗΣ**1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ**

Η μέθοδος αυτή περιγράφει τον προσδιορισμό της ρεσορκίνης στα υγρά παρασκευάσματα λούσεως και περιποίησης της κόμης με άεριο χρωματογραφία.

Εφαρμόζεται σε συγκεντρώσεις 0,1 έως 2,0 % της μάζας του προϊόντος.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα σε ρεσορκίνη, σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή εκφράζεται σε εκατοστιαίο ποσοστό της μάζας ρεσορκίνης.

3. ΑΡΧΗ

Η ρεσορκίνη και το 3,5-διυδροξυτολουόλιο, που χρησιμοποιείται σαν έσωτερικό πρότυπο, διαχωρίζονται από το δείγμα, με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας. Οι δύο ενώσεις απομονώνονται με παραλαβή του υποστρώματος και εκχύλιση με μεθανόλη. Τα υπολείμματα, στη συνέχεια, ξηραίνονται, σιλυλοποιούνται και προσδιορίζονται με άεριο χρωματογραφία.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. Υδροχλωρικό όξύ 25 % (m/m)**4.2. Μεθανόλη****4.3. Αιθανόλη 96 % (v/v)****4.4. Πλάκες από διοξείδιο πυριτίου επάνω σε υπόστρωμα πλαστικό ή από άργιλο με φθορίζοντα δείκτη, έτοιμες για χρησιμοποίηση και απενεργοποιημένες.**

Η έτοιμασία είναι η εξής: οι πλάκες από διοξείδιο του πυριτίου ψεκάζονται με νερό, μέχρις ότου καταστούν στιλπνές, και στη συνέχεια ξηραίνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος επί 1 έως 3 ώρες.

Σημείωση: Αν οι πλάκες δεν έχουν απενεργοποιηθεί μπορεί να επέλθουν απώλειες ρεσορκίνης, από μη αναστρέψιμη εισρόφηση στο διοξείδιο του πυριτίου.

4.5. Διαλύτης αναπτύξεως: άκετόνη- χλωροφόρμιο-οξικό όξύ (20-75-5 v).**4.6. Πρότυπο διάλυμα ρεσορκίνης: διαλύονται 400 mg ρεσορκίνης σε 100 ml αιθανόλης (4.3) 96 % (1 ml αντιστοιχεί σε 4 000 µg ρεσορκίνης).****4.7. Διάλυμα έσωτερικού προτύπου: διαλύονται 400 mg 3,5-διυδροξυτολουολίου (DIT) σε 100 ml αιθανόλης 96 % (1 ml αντιστοιχεί σε 4 000 µg DIT).****4.8. Πρότυπο μίγμα: αναμινύονται 10 ml διαλύματος (4.6) και 10 ml διαλύματος (4.7) σε όγκομετρική φιάλη των 100 ml, συμπληρώνεται ο όγκος μέχρι της χαραγής, με αιθανόλη 96 %, και ακολουθεί ανάμιξη (1 ml αντιστοιχεί σε 400 µg ρεσορκίνης και 400 µg DIT).****4.9. Αντιδραστήρια σιλυλώσεως****4.9.1. N,ο-δισ-(τριμεθυλοσιλυλο)τριφθοριοακεταμίδιο (BSTFA)****4.9.2. Έξαμεθυλοδισιλαζάνιο (HMDS)****4.9.3. Τριμεθυλοχλωροσιλάνιο (TMCS)**

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

- 5.1. Συνήθης εξοπλισμός χρωματογραφίας λεπτής στοιβάδας και αέριας φάσεως
- 5.2. Ύαλινα σκεύη εργαστηρίου

6. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

6.1. Προετοιμασία του δείγματος

- 6.1.1. Σε ποτήρι των 150 ml, ζυγίζεται με ακρίβεια δοκίμιο του προϊόντος (m γραμμάρια), που περιέχει περίπου 20 έως 50 mg ρεσορκίνης.
- 6.1.2. Ακολουθεί όξινιση με υδροχλωρικό οξύ (4.1) (περίπου 2 έως 4 ml). Προστίθενται 10 ml (40 mg DHT) έσωτερικού διαλύματος (4.7) και το δλο αναμειγνύεται.
Γίνεται μετάγγιση σε όγκομετρική φιάλη των 100 ml με τη βοήθεια αϊθανόλης. Συμπληρώνεται ο όγκος μέχρι της χαραγής, με αϊθανόλη (4.3) και ακολουθεί ανάμιξη.
- 6.1.3. Αποτίθενται 250 μl του διαλύματος (6.1.2) σε άπενεργοποιημένη πλάκα διοξειδίου του πυριτίου (4.4) σε συνεχή γραμμή, μήκους περίπου 8 cm. Απαιτείται προσοχή ώστε να ληφθεί μία ταινία όσο το δυνατόν λεπτότερη.
- 6.1.4. Κατά τον ίδιο τρόπο (6.1.3) αποτίθενται στην ίδια πλάκα 250 μl από το πρότυπο μίγμα (4.8).
- 6.1.5. Στη γραμμή εκκινήσεως (6.1.3) και (6.1.4) αποτίθενται 2 κηλίδες των 5 μl από κάθε διάλυμα (4.6) και (4.7), για να διευκολυνθεί η εντόπιση έπειτα από την ανάπτυξη της πλάκας.
- 6.1.6. Σε θάλαμο μη κορεσμένο, αναπτύσσεται η πλάκα με το διαλύτη αναπτύξεως (4.5), μέχρις ότου ο διαλύτης διανύσει 12 cm από τη γραμμή εκκινήσεως (45 min). Η πλάκα ξηραίνεται στον άερα και εντοπίζεται η ζώνη ρεσορκίνη/DIT στο υπεριώδες φως στα 254 nm. Τα δύο προϊόντα έχουν περίπου την ίδια τιμή R_f. Παραλαμβάνονται οι ζώνες, που έχουν επισημανθεί με τον τρόπο αυτό και συγκεντρώνεται το προσρόφημα κάθε μιάς σε φιάλη των 10 ml.
- 6.1.7. Το προσρόφημα που περιέχει το δείγμα και εκείνο που περιέχει το πρότυπο μίγμα εκχυλίζονται κατά τον ακόλουθο τρόπο:
Προστίθενται 2 ml μεθανόλης (4.2) και ακολουθεί εκχύλιση επί 1 ώρα υπό συνεχή ανάδευση. Διηθείται το μίγμα και επαναλαμβάνεται η εκχύλιση επί 15 min με 2 ml μεθανόλης (4.2).
- 6.1.8. Έξατμίζεται ο διαλύτης, από το σύνολο των εκχυλισμάτων με τοποθέτησή τους, επί μία νύκτα, σε ξηραντήρα κενού στον οποίο υπάρχει κατάλληλο ξηραντικό. Η εξάτμιση δεν πρέπει να πραγματοποιηθεί εν θερμώ.
- 6.1.9. Σιλυλιώνονται τα υπολείμματα (6.1.8), όπως υποδεικνύεται είτε στο (6.1.9.1) είτε στο (6.1.9.2).
- 6.1.9.1. Προστίθενται 200 μl BSTFA (4.9.1) και αφήνεται το μίγμα επί 12 ώρες σε κλεισμένο δοχείο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- 6.1.9.2. Προστίθενται διαδοχικά 200 μl HMDS (4.9.2) και 10 μl TMCS (4.9.3) και θερμαίνεται το μίγμα επί 30 min στους 60 °C σε κλεισμένο δοχείο. Ακολουθεί ψύξη.
- 6.2. Αέρια χρωματογραφία
- 6.2.1. Συνθήκες εργασίας
Η στάσιμη φάση πρέπει να δίνει βαθμό διαχωρισμού ίσο ή ανώτερο του 1,5

$$R = \frac{d' R_2 - d' R_1}{W_1 + W_2}$$

όπου:

R₁ και R₂ = χρόνοι κατακρατήσεως σε min για τις 2 κορυφές.

W₁ και W₂ = εύρος των ιδίων κορυφών στο μέσο του υψους.

d' = ταχύτητα εκτυλίζεως του χάρτου σε mm/min.

Τό αποτέλεσμα αυτό λαμβάνεται υπό τις ακόλουθες συνθήκες:

στήλη: άνοξειδωτος χάλυβας

μήκος: 200 cm

διάμετρος: ~ 3 mm (1/8")

Πλήρωση: 10 % OV 17 επί chromosorb WAW 100-120 mesh

Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας:

Θερμοκρασίες:

στήλη: 185 °C ισόθερμη

διάταξη εισαγωγής: 250 °C

ανιχνευτής: 250 °C

Αέριο μεταφοράς: άζωτο

παροχή: 45 ml/min.

Γιά τη ρύθμιση της παροχής του υδρογόνου και του αέρα, ακολουθούνται οι οδηγίες του κατασκευαστή.

- 6.2.2. Έγχυνται 1 έως 3 μl των διαλυμάτων που ελήφθησαν στο (6.1.9). Γίνονται 5 έγχυσεις γιά κάθε διάλυμα. Μετράται ή επιφάνεια των κορυφών με ακρίβεια και υπολογίζεται ή σχέση των κορυφών:

$$S = \frac{\text{επιφάνεια κορυφής ρεσορκίνης}}{\text{επιφάνεια κορυφής DIT}}$$

7. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα σε ρεσορκίνη του δείγματος, εκφρασμένη σε εκατοστιαίο ποσοστό μάζας (% n/m), δίνεται από:

$$\% \text{ ρεσορκίνη} = \frac{4}{M} \times \frac{S \text{ δείγματος}}{S \text{ προτύπου δείγματος}}$$

όπου:

M = δοκίμιο σε γραμμάρια (6.1.1).

S δείγματος = μέση σχέση, που ελήφθη γιά τις κορυφές του διαλύματος του δείγματος (6.2.2).

S προτύπου μίγματος = μέση σχέση που ελήφθη γιά τις κορυφές του προτύπου μίγματος, κατά τό (6.2.2).

8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (1)

Γιά περιεκτικότητα σε ρεσορκίνη 0,5 % ή διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων 2 παραλλήλων προσδιορισμών που πραγματοποιήθηκαν στο ίδιο δείγμα, δέν πρέπει νά υπερβαίνει 0,025 %.

VI. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΑΙΘΑΝΟΛΗ Ή ΤΗΝ 2-ΠΡΟΠΑΝΟΛΗ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή περιγράφει τόν προσδιορισμό της μεθανόλης με άερια χρωματογραφία, σε όλους τούς τύπους τών καλλυντικών (περιλαμβανομένων και τών αεροζόλ). Εφαρμόζεται σε σχετικές συγκεντρώσεις από 0 έως 10 %.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα σε μεθανόλη, που προσδιορίζεται με τή μέθοδο αυτή, εκφράζεται σε εκατοστιαίο ποσοστό μάζας μεθανόλης σε σχέση με τή μάζα αιθανόλης ή 2-προπανόλης.

3. ΑΡΧΗ

Ο προσδιορισμός πραγματοποιείται με άερια χρωματογραφία.

(1) Σύμφωνα με τό πρότυπο ISO 5725.

4. ANΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. Μεθανόλη

4.2. Απόλυτη αιθανόλη

4.3. 2-προπανόλη

4.4. Χλωροφόρμιο, εκπλυμένο με νερό για την απομάκρυνση των αλκοολών

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Χρωματογράφος αέριας φάσεως με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (για τα δείγματα προϊόντων με αεροζόλ).

Χρωματογράφος αέριας φάσεως με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (για τα δείγματα λοιπών προϊόντων).

5.2. Όγκομετρικές φιάλες των 100 ml

5.3. Βαθμολογημένα σιφώνια των 1, 2, 20 ml

5.4. Μικροσύριγγες των 0 έως 100 μl και 0 έως 5 μl

Για τα δείγματα σε αεροζόλ μόνο, ειδική σύριγγα με αέριο με παλινδρομική βαλβίδα (βλέπε σχήμα 5 της μεθόδου δειγματοληψίας) (1).

6. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

6.1. Έτοιμασία των δειγμάτων

6.1.1. Τα προϊόντα σε αεροζόλ επεξεργάζονται, όπως υποδεικνύεται στο κεφάλαιο II της οδηγίας 80/1335/ΕΟΚ της Επιτροπής της 22ας Δεκεμβρίου 1980 (1), και αναλύονται με αέρια χρωματογραφία, υπό τις συνθήκες που περιγράφονται στο (6.2.1). Υπολογίζεται η σχέση των επιφανειών των κορυφών (μεθανόλη/αιθανόλη) ή (μεθανόλη/2-προπανόλη). Χρησιμοποιείται καμπύλη αναφοράς για τον προσδιορισμό του εκατοστιαίου ποσοστού της μεθανόλης σε σχέση με την αιθανόλη ή την 2-προπανόλη.

6.1.2. Τα άλλα προϊόντα που έχουν επεξεργαστεί όπως αναφέρεται στο ανωτέρω αναφερθέν κεφάλαιο II, διαλύονται στο νερό μέχρι συγκέντρωσης 1 έως 2 % αιθανόλης ή 2-προπανόλης, και έπειτα αναλύονται με αέρια χρωματογραφία υπό τις συνθήκες που περιγράφονται στο (6.2.2). Εισάγεται κατάλληλη ποσότητα (2 έως 3 μl).

Υπολογίζεται η σχέση των επιφανειών των κορυφών (μεθανόλη/αιθανόλη) ή (μεθανόλη/2-προπανόλη). Χρησιμοποιείται καμπύλη αναφοράς για τον προσδιορισμό του εκατοστιαίου ποσοστού μεθανόλης σε σχέση με την αιθανόλη ή την 2-προπανόλη.

6.2. Συνθήκες αέριας χρωματογραφίας

6.2.1. Για τα δείγματα προϊόντων σε αεροζόλ

6.2.1.1. Χρησιμοποιείται στήλη με 10 % Hallcomid M 18 επί chromosorb WAW 100-120 mesh και ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας

6.2.1.2. Η στάσιμη φάση πρέπει να δίνει βαθμό διαχωρισμού ίσο ή ανώτερο του 1,5

$$R = 2 \frac{d' R_2 - d' R_1}{W_1 + W_2}$$

όπου:

R_1 και R_2 = χρόνος κατακρατήσεως εκφρασμένος σε min για τις δύο κορυφές.

W_1 και W_2 = εύρος των ιδίων κορυφών στο μέσο του ύψους.

d' = ταχύτητα εκτυλίξεως χάρτη σε mm/min.

6.2.1.3. Τα αποτελέσματα αυτά λαμβάνονται υπό τις ακόλουθες συνθήκες:

στήλη: ανοξείδωτος χάλυβας

μήκος: 3,5 m

διάμετρος: 3 mm

Ρεύμα του ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας: 150 m A

(1) ΕΕ αριθ. L 383 της 31. 12. 1980, σ. 27.

Αέριο μεταφοράς: Ήλιο

πίεση:	2,5 bars
παροχή:	45 ml/min
Θερμοκρασίες:	
διάταξη έγχυσεως:	150° C
άνιχνευτής:	150° C
στήλη:	65° C

6.2.2. Για τα δείγματα άλλων προϊόντων.

6.2.2.1. Χρησιμοποιείται στήλη με chrosomorb 105 ή με porapak QS και άνιχνευτής ιονισμού φλόγας.

6.2.2.2. Η στάσιμη φάση πρέπει να δίνει βαθμό διαχωρισμού ίσο ή ανώτερο του 1,5

$$R = \frac{d' R_2 - d' R_1}{W_1 + W_2}$$

όπου:

R_1 και R_2 = χρόνος κατακρατήσεως σε min για τις δύο κορυφές.

W_1 και W_2 = εύρος των ιδίων κορυφών στο μέσο του θύπου.

d' = ταχύτητα έκτυλιξεως χάρτη σε mm/min.

6.2.2.3. Τα αποτελέσματα αυτά λαμβάνονται υπό τις ακόλουθες συνθήκες:

στήλη: άνοξειδωτος χάλυβας

μήκος: 2 m

διάμετρος: 3 mm

Ηλεκτρόμετρο: Ευαισθησία $8 \cdot 10^{-10}$ A

Αέριο μεταφοράς: άζωτο

πίεση: 2,1 bars

παροχή: 40 ml/min

Βηθητικό αέριο: υδρογόνο

πίεση: 1,5 bars

παροχή: 20 ml/min

Θερμοκρασίες:

διάταξη έγχυσεως: 150° C

άνιχνευτής: 230° C

στήλη: 120° C—130° C

7. ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

7.1. Υπό τις συνθήκες που περιγράφονται στο (6.2.1) (στήλη Hallcomid M 18), χρησιμοποιούνται τα πρότυπα μίγματα που καθορίζονται κατωτέρω. Τα μίγματα αυτά ετοιμάζονται με όγκομετρική μέτρηση, αλλά προσδιορίζεται ή ακριβής ποσότητα που αποδόθηκε, ζυγίζοντας άμεσως μετά από κάθε προσθήκη.

Σχετική συγκέντρωση % m/m	Μεθανόλη ml	Αιθανόλη ml (ή 2-προπανόλη)	Χλωροφόρμιο μέχρις όγκου
2,5 % περίπου	0,5	20	100 ml
5,0 % περίπου	1,0	20	100 ml
7,5 % περίπου	1,5	20	100 ml
10,0 % περίπου	2,0	20	100 ml

Έγχυνονται στον χρωματογράφο 2 έως 3 ml σύμφωνα με τις διαδικασίες που περιγράφονται στο (6.2.1).

Υπολογίζεται ή σχέση των επιφανειών των κορυφών (μεθανόλη/αιθανόλη) ή (μεθανόλη/2-προπανόλη) κάθε μίγματος. Χαράσσεται ή καμπύλη αναφοράς χρησιμοποιώντας:

ως άξονα των X: τό εκατοστιαίο ποσοστό της μεθανόλης σε σχέση με την αιθανόλη ή την 2-προπανόλη

ως άξονα των Y: τη σχέση των επιφανειών των κορυφών (μεθανόλη/αιθανόλη) ή (μεθανόλη/2-προπανόλη).

- 7.2. Τά πρότυπα μίγματα που καθορίζονται κατωτέρω χρησιμοποιούνται υπό τις συνθήκες που περιγράφονται στο (6.2.2) (Porapak QS ή Chromosorb 105). Τά μίγματα αυτά ετοιμάζονται με όγκομετρική μέτρηση, αλλά προσδιορίζεται ή ακριβής ποσότητα που αποδόθηκε ζυγίζοντας άμέσως μετά από κάθε προσθήκη.

Σχετική συγκέντρωση % m/m	Μεθανόλη μl	Αιθανόλη (ή 2-προπανόλη) ml	Νερό μέχρις όγκου
2,5 % περίπου	50	2	100 ml
5,0 % περίπου	100	2	100 ml
7,5 % περίπου	150	2	100 ml
10,0 % περίπου	200	2	100 ml

Εισάγονται στον χρωματογράφο 2 έως 3 μl σύμφωνα με τις διαδικασίες που περιγράφονται στο 6.2.2.

Υπολογίζεται ή σχέση των επιφανειών των κορυφών (μεθανόλη/αιθανόλη) ή (μεθανόλη/2-προπανόλη) κάθε μίγματος. Χαράσσεται ή καμπύλη αναφοράς χρησιμοποιώντας:

- ώς άξονα των X: τό εκατοστιαίο ποσοστό της μεθανόλης σε σχέση με την αιθανόλη ή την 2-προπανόλη
 ως άξονα των Y: τη σχέση των επιφανειών των κορυφών (μεθανόλη/αιθανόλη) ή (μεθανόλη/2-προπανόλη).

- 7.3. Καί στίς δύο περιπτώσεις ή καμπύλη αναφοράς πρέπει νά είναι εϋθεία.

8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (1)

Γιά περιεκτικότητα σε μεθανόλη 5 %, σε σχέση με την αιθανόλη ή την 2-προπανόλη, ή διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων 2 παραλλήλων προσδιορισμών, που πραγματοποιήθηκαν στο ίδιο δείγμα δέν πρέπει νά υπερβαίνει 0,25 %.

(1) Σύμφωνα με τό πρότυπο ISO/5725.