

## II

(Πράξεις για την ισχύ των οποίων δεν απαιτείται δημοσίευση)

## ΕΠΙΤΡΟΠΗ

## ΠΕΜΠΤΗ ΟΔΗΓΙΑ 93/73/ΕΟΚ ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

της 9ης Σεπτεμβρίου 1993

σχετικά με τις μεθόδους ανάλυσης που είναι αναγκαίες για τους ελέγχους της σύνθεσης των καλλυντικών προϊόντων

Η ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΤΩΝ ΕΥΡΩΠΑΪΚΩΝ ΚΟΙΝΟΤΗΤΩΝ,

Έχοντας υπόψη:

τη συνθήκη για την ίδρυση της Ευρωπαϊκής Οικονομικής Κοινότητας,

την οδηγία 76/768/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 27ης Ιουλίου 1976 περί προσεγγίσεως των νομοθεσιών των κρατών μελών των αναφερομένων στα καλλυντικά προϊόντα<sup>(1)</sup>, όπως τροποποιήθηκε τελευταία από την οδηγία 93/35/ΕΟΚ<sup>(2)</sup>, και ιδίως το άρθρο 8 παράγραφος 1,

Εκτιμώντας:

ότι η οδηγία 76/768/ΕΟΚ προβλέπει επίσημους ελέγχους των καλλυντικών προϊόντων που αποσκοπούν στο να διαπιστώνουν ότι τηρούνται οι όροι που προβλέπονται από τις κοινοτικές διατάξεις περί της σύνθεσης των καλλυντικών προϊόντων·

ότι χρειάζεται να οριστούν το συντομότερο δυνατόν όλες οι αναγκαίες μέθοδοι ανάλυσης και ότι, για να επιτευχθεί ο στόχος αυτός, ορισμένες μέθοδοι προσδιορίστηκαν σε τέσσερα στάδια από την οδηγία 80/1335/ΕΟΚ της Επιτροπής<sup>(3)</sup>, όπως τροποποιήθηκε από την οδηγία 87/143/ΕΟΚ<sup>(4)</sup>, την οδηγία 82/434/ΕΟΚ της Επιτροπής<sup>(5)</sup>, όπως τροποποιήθηκε από την οδηγία 90/207/ΕΟΚ<sup>(6)</sup>, την οδηγία 83/514/ΕΟΚ της Επιτροπής<sup>(7)</sup> και την οδηγία 85/490/ΕΟΚ της Επιτροπής<sup>(8)</sup>·

ότι η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός του νιτρικού αργύρου, η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός του θειούχου σεληνίου στα σαμπουάν κατά της πιτυρίδας, ο ποσοτικός προσδιορισμός του θαρίου και του στροντίου

στις λακ και στις χρωστικές ουσίες, η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός της βενζυλικής αλκοόλης, η ανίχνευση του ζirkονίου, του αλουμινίου και του χλωρίου στα μη αεροζόλ αποσμητικά σώματος εκτός των αεροζόλ καθώς και η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός της εξαμιδίνης, της διβρωμοεξαμιδίνης, της διβρωμοπροπαμιδίνης και της χλωροεξιδίνης αποτελούν ένα πέμπτο στάδιο·

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

ΕΞΕΔΩΣΕ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΑ ΟΔΗΓΙΑ:

## Άρθρο 1

Τα κράτη μέλη λαμβάνουν όλα τα αναγκαία μέτρα ώστε, κατά τη διάρκεια των επίσημων ελέγχων των καλλυντικών προϊόντων:

- η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός του νιτρικού αργύρου,
- η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός του θειούχου σεληνίου στα σαμπουάν κατά της πιτυρίδας,
- ο ποσοτικός προσδιορισμός του θαρίου και του στροντίου στις λακ και στις χρωστικές ουσίες,
- η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός της βενζυλικής αλκοόλης,
- η ανίχνευση του ζirkονίου, του αλουμινίου και του χλωρίου στα μη αεροζόλ αποσμητικά σώματος,
- η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός της εξαμιδίνης, της διβρωμοεξαμιδίνης, της διβρωμοπροπαμιδίνης και της χλωροεξιδίνης,

να πραγματοποιούνται σύμφωνα με τις μεθόδους που περιγράφονται στο παράρτημα.

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

(2) ΕΕ αριθ. L 151 της 23. 6. 1993, σ. 32.

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

(4) ΕΕ αριθ. L 57 της 27. 2. 1987, σ. 56.

(5) ΕΕ αριθ. L 185 της 30. 6. 1982, σ. 1.

(6) ΕΕ αριθ. L 108 της 28. 4. 1990, σ. 92.

(7) ΕΕ αριθ. L 291 της 24. 10. 1983, σ. 9.

(8) ΕΕ αριθ. L 295 της 7. 11. 1985, σ. 30.

*Άρθρο 2*

1. Τα κράτη μέλη θέτουν σε ισχύ τις αναγκαίες νομοθετικές, κανονιστικές και διοικητικές διατάξεις για να συμμορφωθούν προς την παρούσα οδηγία, το αργότερο στις 30 Σεπτεμβρίου 1994. Ενημερώνουν αμέσως την Επιτροπή σχετικά.

Όταν τα κράτη μέλη θεσπίζουν τις εν λόγω διατάξεις, οι τελευταίες αυτές περιέχουν παραπομπή στην παρούσα οδηγία ή συνοδεύονται από παρόμοια παραπομπή κατά την επίσημη δημοσίευσή τους. Ο τρόπος της παραπομπής καθορίζεται από τα κράτη μέλη.

2. Τα κράτη μέλη ανακοινώνουν στην Επιτροπή το κείμενο των διατάξεων εσωτερικού δικαίου τις οποίες θεσπίζουν στον τομέα που διέπεται από την παρούσα οδηγία.

*Άρθρο 3*

Η παρούσα οδηγία απευθύνεται στα κράτη μέλη.

Βρυξέλλες, 9 Σεπτεμβρίου 1993.

*Για την Επιτροπή*  
Christiane SCRIVENER  
*Μέλος της Επιτροπής*

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

## ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΝΙΤΡΙΚΟΥ ΑΡΓΥΡΟΥ ΣΤΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ

## Α. Ανίχνευση

1. *Αντικείμενο και πεδίο εφαρμογής*  
Η παρούσα μέθοδος περιγράφει την ανίχνευση του νιτρικού αργύρου ως αργύρου σε υδατικά καλλυντικά προϊόντα.
2. *Αρχή της μεθόδου*  
Ο άργυρος ανιχνεύεται από το χαρακτηριστικό λευκό ίζημα που σχηματίζει με χλωριούχα ιόντα.
3. *Αντιδραστήρια*  
Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.
  - 3.1. Διάλυμα υδροχλωρικού οξέος: 2 M
  - 3.2. Διάλυμα αμμωνίας: αραιώση πυκνού διαλύματος αμμωνίας ( $d_{20} = 0,88 \text{ g/ml}$ ) με ίση ποσότητα νερού και ανάμειξη.
  - 3.3. Διάλυμα νιτρικού οξέος (2 M).
4. *Εξοπλισμός*
  - 4.1. Συνήθης εργαστηριακός εξοπλισμός.
  - 4.2. Φυγόκεντρος.
5. *Τρόπος εργασίας*
  - 5.1. Σε 1 g περίπου δείγματος, που έχει τοποθετηθεί σε σωλήνα φυγοκέντρισης, προστίθεται διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 2 M (3.1) στάγδην μέχρις ότου η καθίζηση ολοκληρωθεί· ακολουθεί ανάμειξη και φυγοκέντριση.
  - 5.2. Απομακρύνεται το υπερκείμενο υγρό και το ίζημα εκπλύνεται μία φορά με 5 σταγόνες κρύου νερού. Τα υγρά της έκπλυσης απορρίπτονται.
  - 5.3. Στο σωλήνα προστίθεται ίσος όγκος νερού με τον όγκο του ιζήματος. Το υγρό θερμαίνεται μέχρι βρασμού και αναδεύεται.
  - 5.4. Το μείγμα φυγοκεντρείται εν θερμώ και απομακρύνεται το υπερκείμενο υγρό.
  - 5.5. Στο ίζημα προστίθενται μερικές σταγόνες διαλύματος αμμωνίας (3.2) και ακολουθεί ανάμειξη και φυγοκέντριση.
  - 5.6. Μία σταγόνα του υπερκείμενου υγρού φέρεται σε γυάλινη αντικειμενοφόρο πλάκα και προστίθενται μερικές σταγόνες διαλύματος νιτρικού οξέος 2 M (3.3).
  - 5.7. Η εμφάνιση λευκού ιζήματος δείχνει την παρουσία αργύρου.

## Β. Προσδιορισμός

1. *Αντικείμενο και πεδίο εφαρμογής*  
Η παρούσα μέθοδος είναι κατάλληλη για τον προσδιορισμό του νιτρικού αργύρου ως αργύρου σε καλλυντικά προϊόντα που προορίζονται για τη βαφή των βλεφαρίδων ή των φρυδιών.
2. *Αρχή της μεθόδου*  
Ο άργυρος προσδιορίζεται στο προϊόν με φασματοφωτομερία ατομικής απορρόφησης.
3. *Αντιδραστήρια*  
Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.
  - 3.1. Διάλυμα νιτρικού οξέος (0,02 M)
  - 3.2. Πρότυπα διαλύματα αργύρου.
    - 3.2.1. Μητρικό διάλυμα αργύρου 1 000  $\mu\text{g/ml}$  σε διάλυμα νιτρικού οξέος, 0,05 M (Spectrosol ή ισοδύναμο).

- 3.2.2. Πρότυπο διάλυμα αργύρου (100 µg/ml): 10 ml μητρικού διαλύματος αργύρου (3.2.1) μεταφέρονται με σιφόνιο σε ογκομετρική φιάλη 100 ml. Ο όγκος συμπληρώνεται με διάλυμα νιτρικού οξέος 0,02 M (3.1) και γίνεται ανάμειξη. Αυτό το πρότυπο διάλυμα θα πρέπει να είναι πρόσφατα παρασκευασμένο και αποθηκευμένο σε γυάλινη φιάλη σκούρου χρώματος.
4. *Εξοπλισμός*
- 4.1. Συνθήκες εργαστηριακός εξοπλισμός.
- 4.2. Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης εφοδιασμένο με λυχνία αργύρου κοίλης καθόδου.
5. *Τρόπος εργασίας*
- 5.1. Παρασκευή δείγματος  
Ζυγίζονται με ακρίβεια περίπου 0,1 g (m gram) ομοιογενούς δείγματος του προϊόντος, μεταφέρονται σε ογκομετρική φιάλη του 1 λίτρου και συμπληρώνεται ο όγκος με διάλυμα νιτρικού οξέος 0,02 M (3.1) και ακολουθεί ανάμειξη.
- 5.2. Συνθήκες για την ατομική απορρόφηση  
Μήκος κύματος: 338,3 nm  
Φλόγα: αέρας/ακετυλένιο  
Υποβιβασμός στάθμης θορύβου (background correction): ναί  
Συνθήκες καυσίμου: χαμηλή περιεκτικότητα σε καύσιμο· για την επίτευξη της μέγιστης απορρόφησης είναι απαραίτητη η βελτιστοποίηση του ύψους του καυστήρα και των συνθηκών του καυσίμου.
- 5.3. Βαθμονόμηση
- 5.3.1. Σε σειρά ογκομετρικών φιαλών των 100 ml φέρονται με σιφόνιο 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 και 5,0 ml από το πρότυπο διάλυμα αργύρου (3.2.2). Ο όγκος σε κάθε φιάλη συμπληρώνεται με διάλυμα νιτρικού οξέος 0,02 M (3.1) και ακολουθεί ανάμειξη. Τα διαλύματα που λαμβάνονται με τον τρόπο αυτό, περιέχουν 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 και 5,0 µg αργύρου ανά ml αντίστοιχα.
- 5.3.2. Μετράται η απορρόφηση ποσότητας διαλύματος νιτρικού οξέος 0,02 M (3.1) και χρησιμοποιείται η λαμβανόμενη τιμή ως μηδενική συγκέντρωση αργύρου για την καμπύλη βαθμονόμησης.  
Στη συνέχεια μετράται η απορρόφηση καθενός από τα πρότυπα διαλύματα αργύρου (5.3.1) και καταγράφονται οι τιμές. Χαράσσεται η καμπύλη βαθμονόμησης, η οποία παριστάνει τη σχέση τιμών απορρόφησης ως προς τη συγκέντρωση αργύρου.
- 5.4. Προσδιορισμός  
Μετράται η απορρόφηση του διαλύματος δείγματος (5.1) και καταγράφεται η τιμή. Από την καμπύλη βαθμονόμησης υπολογίζεται η συγκέντρωση αργύρου που αντιστοιχεί στην τιμή απορρόφησης του διαλύματος δείγματος.
6. *Υπολογισμός*  
Υπολογίζεται η περιεκτικότητα σε νιτρικό άργυρο, ως ποσοστό επί τις εκατό κατά μάζα (% m/m), με τη βοήθεια του τύπου:

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

όπου:

m = μάζα σε γραμμάρια δείγματος (5.1) που υποβάλλεται σε ανάλυση και

c = συγκέντρωση αργύρου στο διάλυμα δείγματος (5.1) σε μικρογραμμάρια ανά χιλιοστόλιτρο, που λαμβάνεται από την καμπύλη βαθμονόμησης.

7. *Επαναληψιμότητα*<sup>(1)</sup>

Για περιεκτικότητα νιτρικού οξέος 4 % (m/m) η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο προσδιορισμών, που έχουν εκτελεστεί παράλληλα στο ίδιο δείγμα, δεν θα πρέπει να υπερβαίνει το 0,05 % (m/m).

**ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΔΙΘΕΙΟΥΧΟΥ ΣΕΛΗΝΙΟΥ ΣΤΑ ΣΑΜΠΟΥΑΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗ ΤΗΣ ΠΙΤΥΡΙΔΑΣ**

**A. Ανίχνευση**

1. *Αντικείμενο και πεδίο εφαρμογής*

Η παρούσα μέθοδος περιγράφει την ανίχνευση του διθειούχου σεληνίου ως σεληνίου στα σαμπουάν για την καταπολέμηση της πιτυρίδας.

2. *Αρχή της μεθόδου*

Το σελήνιο ανιχνεύεται από το χαρακτηριστικό κίτρινο χρωματισμό που εμφανίζεται κατά την αντίδραση με ουρία και ιωδιούχο κάλιο.

<sup>(1)</sup> ISO 5725

3. *Αντιδραστήρια*

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

  - 3.1. Πυκνό νιτρικό οξύ ( $d_{20} = 1,42 \text{ g/ml}$ )
  - 3.2. Ουρία
  - 3.3. Διάλυμα ιωδιούχου καλίου 10% (m/v): διαλύονται σε 10 g ιωδιούχου καλίου σε 100 ml νερού.
4. *Εξοπλισμός*
  - 4.1. Συνήθης εργαστηριακός εξοπλισμός
  - 4.2. Δοκιμαστικός σωλήνας διάσπασης χωρητικότητας 100 ml.
  - 4.3. Θερμαινόμενη διάταξη διάσπασης
  - 4.4. Διηθητικό χαρτί (Whatman n° 42 ή διηθητική μεμβράνη 0,45  $\mu\text{m}$ )
5. *Τρόπος εργασίας*
  - 5.1. Σε 1 g περίπου σαμπουάν, μέσα σε σωλήνα διάσπασης (4.2), προστίθενται 2,5 ml νιτρικού οξέος (3.1) και το σύνολο αφήνεται για διάσπαση στους 150 °C επί 30 λεπτά, στη θερμαινόμενη διάταξη διάσπασης (4.3).
  - 5.2. Το διασπασμένο δείγμα αραιώνεται μέχρι τα 25 ml με νερό και διηθείται με ηθμό ή διηθητική μεμβράνη των 0,45  $\mu\text{m}$  (4.4).
  - 5.3. Στα 2,5 ml του διηθήματος προστίθενται 5 ml νερού, 2,5 g ουρίας (3.2) και το μείγμα θράζεται. Στη συνέχεια ψύχεται και προστίθεται σ' αυτό 1 ml διαλύματος ιωδιούχου καλίου (3.3).
  - 5.4. Η παρουσία σεληνίου πιστοποιείται με την εμφάνιση χρώματος κίτρινου έως πορτοκαλί, που σκουραίνει γρήγορα με την παραμονή.

## B. Ποσοτικός προσδιορισμός

1. *Αντικείμενο και πεδίο εφαρμογής*

Η παρούσα μέθοδος είναι κατάλληλη για τον ποσοτικό προσδιορισμό του διθειούχου σεληνίου ως σεληνίου στα σαμπουάν για την καταπολέμηση της πιτυρίδας, που περιέχουν μέχρι 4,5% (m/m) διθειούχου σεληνίου.
2. *Αρχή της μεθόδου*

Το δείγμα διασπάται εν θερμώ με νιτρικό οξύ και το σελήνιο προσδιορίζεται ποσοτικά στο προκύπτον προϊόν της διάσπασης με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης.
3. *Αντιδραστήρια*

Όλα τα αντιδραστήρια θα πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

  - 3.1. Πυκνό νιτρικό οξύ ( $d_{20} = 1,42 \text{ g/ml}$ ).
  - 3.2. Διάλυμα νιτρικού οξέος 5% (v/v): προστίθενται 50 ml νιτρικού οξέος (3.1) σε 500 ml νερού σε ποτήρι ζέσεως υπό συνεχή ανάδευση. Το διάλυμα αυτό μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη του 1 λίτρου και συμπληρώνεται με νερό.
  - 3.3. Μητρικό διάλυμα σεληνίου συγκεντρώσεως 1 000  $\mu\text{g/ml}$  σε διάλυμα νιτρικού οξέος 0,5 M (Spectrosol ή ισοδύναμο).
4. *Εξοπλισμός*
  - 4.1. Συνήθης εργαστηριακός εξοπλισμός.
  - 4.2. Δοκιμαστικός σωλήνας διάσπασης χωρητικότητας 100 ml
  - 4.3. Θερμαινόμενη διάταξη διάσπασης
  - 4.4. Διηθητικό χαρτί (Whatman n° 42 ή αντίστοιχο) ή διηθητική μεμβράνη 0,45  $\mu\text{m}$ .
  - 4.5. Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης εφοδιασμένο με λυχνία σεληνίου κοίλης καθόδου.

5. *Τρόπος εργασίας*
- 5.1. Παρασκευή δείγματος
- 5.1.1. Μέσα σε σωλήνα διάσπασης (4.2) ζυγίζονται με ακρίβεια περίπου 0,2 g (m gram) ομοιογενούς δείγματος σαμπουάν.
- 5.1.2. Προστίθενται 5 ml πυκνού νιτρικού οξέος (3.1) και το μείγμα αφήνεται για διάσπαση στους 150 °C επί 1 ώρα σε θερμαινόμενη διάταξη διάσπασης (4.3).
- 5.1.3. Το μείγμα αφήνεται να ψυχθεί και αραιώνεται μέχρι τα 100 ml με νερό. Το αραιωμένο δείγμα διηθείται με ηθμό ή με διηθητική μεμβράνη 0,45 μm (4.4). Το διάλυμα αυτό φυλάσσεται για τον προσδιορισμό.
- 5.2. Συνθήκες για την ατομική απορρόφηση  
Μήκος κύματος: 196,0 nm  
Φλόγα: αέρας/ακετυλένιο  
Υποβιδασμός στάθμης θορύβου (background correction): ναί  
Συνθήκες καυσίμου: χαμηλή περιεκτικότητα σε καύσιμο· για την επίτευξη της μέγιστης απορρόφησης είναι απαραίτητη η βελτιστοποίηση του ύψους του καυστήρα και των συνθηκών του καυσίμου.
- 5.3. Βαθμονόμηση
- 5.3.1. Σε σειρά ογκομετρικών φιαλών των 100 ml φέρονται με σιφώνιο 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 και 5,0 ml μητρικού διαλύματος σεληνίου (3.3). Ο όγκος κάθε διαλύματος συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με πυκνό νιτρικό οξύ 5% (v/v) (3.2) και το σύνολο αναμειγνύεται. Τα διαλύματα αυτά περιέχουν 10, 20, 30, 40 και 50 μg/ml σεληνίου αντίστοιχα.
- 5.3.2. Μετράται η απορρόφηση του διαλύματος νιτρικού οξέος 5% (v/v) (3.2) και η λαμβανομένη τιμή χρησιμοποιείται ως απορρόφηση που αντιστοιχεί σε μηδενική συγκέντρωση σεληνίου για την καμπύλη αναφοράς. Μετράται η απορρόφηση κάθε προτύπου διαλύματος σεληνίου (5.3.1). Χαράσσεται η καμπύλη βαθμονόμησης, που συνδέει τις τιμές απορρόφησης με τις συγκεντρώσεις σεληνίου.
- 5.4. Προσδιορισμός
- Μετράται η απορρόφηση του διαλύματος δείγματος (5.1.3) και καταγράφεται η τιμή. Από την καμπύλη βαθμονόμησης υπολογίζεται η συγκέντρωση σεληνίου που αντιστοιχεί στην τιμή απορρόφησης του διαλύματος του δείγματος.
6. *Υπολογισμός*
- Υπολογίζεται η περιεκτικότητα σε διθειούχο σελήνιο, ως ποσοστό επί τις εκατό κατά μάζα (% m/m), με τη βοήθεια του τύπου:

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

όπου:

m = μάζα σε γραμμάρια του δείγματος (5.1.1) που υποβάλλεται σε ανάλυση

και

c = συγκέντρωση σεληνίου στο διάλυμα δείγματος (5.1.3) σε μg/ml όπως προκύπτει από την καμπύλη βαθμονόμησης.

#### 7. *Επαναληψιμότητα*(<sup>1)</sup>)

Για την περιεκτικότητα σε διθειούχο σελήνιο 1% (m/m) η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο προσδιορισμών, που έχουν εκτελεστεί παράλληλα στο ίδιο δείγμα, δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,05% (m/m).

### ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΥ ΒΑΡΙΟΥ ΚΑΙ ΣΤΡΟΝΤΙΟΥ ΣΤΙΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ (ΠΙΓΜΕΝΤΑ) ΠΟΥ ΒΡΙΣΚΟΝΤΑΙ ΥΠΟ ΜΟΡΦΗ ΑΛΑΤΩΝ Ή ΛΑΚΩΝ

#### A. Προσδιορισμός του διαλυτού βαρίου

##### 1. *Αντικείμενο και πεδίο εφαρμογής*

Η μέθοδος περιγράφει τη διαδικασία για την εκχύλιση και τον προσδιορισμό του διαλυτού βαρίου στις χρωστικές ουσίες που βρίσκονται υπό τη μορφή αλάτων ή λακών.

##### 2. *Αρχή*

Η χρωστική ουσία εκχυλίζεται με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,07 M υπό καθορισμένες συνθήκες και η ποσότητα του διαλυτού βαρίου στο εκχύλισμα προσδιορίζεται με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης.

(<sup>1</sup>) ISO 5725

### 3. Αντιδραστήρια

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

#### 3.1. Αιθανόλη, απόλυτη

#### 3.2. Διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,07 M

#### 3.3. Διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,5 M

#### 3.4. Διάλυμα χλωριούχου καλίου, 8 % (m/v): διαλύονται 16 g χλωριούχου καλίου σε 200 ml διαλύματος υδροχλωρικού οξέος 0,07 M (3.2).

#### 3.5. Πρότυπα διαλύματα θαρίου

##### 3.5.1. Μητρικό πρότυπο διάλυμα θαρίου 1 000 µg/ml σε διάλυμα νιτρικού οξέος 0,5 M (Spectrosol ή ισοδύναμο)

##### 3.5.2. Πρότυπο διάλυμα θαρίου, 200 µg/ml: μεταφέρονται με σιφόνιο 20,0 ml μητρικού προτύπου διαλύματος (3.5.1) σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml. Συμπληρώνεται ο όγκος με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,07 M (3.2) και αναμειγνύεται.

### 4. Εξοπλισμός

#### 4.1. Συνήθης εργαστηριακός εξοπλισμός

#### 4.2. Πεχάμετρο με ακρίβεια $\pm 0,02$ μονάδων

#### 4.3. Συσκευή ανακίνησης της φιάλης

#### 4.4. Διηθητική μεμβράνη με μέγεθος πόρων 0,45 µm

#### 4.5. Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης εφοδιασμένο με λυχνία θαρίου κοίλης καθόδου.

### 5. Τόπος εργασίας

#### 5.1. Παρασκευή του δείγματος

##### 5.1.1. Ζυγίζονται με ακρίβεια περίπου 0,5 g (m gram) χρωστικής ουσίας μέσα σε κωνική φιάλη των 250 ml. Δεν πρέπει να χρησιμοποιείται φιάλη μικρότερη των 150 ml, ώστε ο όγκος να είναι επαρκής για αποτελεσματική ανάδευση.

##### 5.1.2. Προστίθεται με σιφόνιο 1,0 ml αιθανόλης (3.1) και η φιάλη περιστρέφεται ώστε να εξασφαλισθεί πλήρης διαβροχή της χρωστικής ουσίας. Προστίθεται με προχοΐδα η ακριβής ποσότητα διαλύματος υδροχλωρικού οξέος 0,07 M (3.2) η οποία απαιτείται για να επιτευχθεί αναλογία όγκου οξέος προς μάζα χρωστικής ουσίας ακριβώς 50 ml/g. Εστω ότι ο συνολικός όγκος του εκχυλίσματος, συμπεριλαμβανομένης της αιθανόλης, είναι V ml. Το περιεχόμενο της φιάλης αναδεύεται επί 5 δευτερόλεπτα ώστε να εξασφαλισθεί πλήρης ανάμιξη.

##### 5.1.3. Με το πεχάμετρο (4.2) μετράται το pH του προκύπτοντος εναιωρήματος και, αν υπερβαίνει το 1,5, προστίθεται διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,5 M (3.3) στάγδην μέχρι να φθάσει την τιμή 1,4 έως 1,5.

##### 5.1.4. Η φιάλη πωματίζεται και ανακινείται αμέσως επί 60 λεπτά με τη συσκευή ανακίνησης (4.3). Η ανάδευση πρέπει να γίνει με αρκετά μεγάλη ταχύτητα, ώστε να παραχθεί αφρός. Γίνεται διήθηση μέσω διηθητικής μεμβράνης 0,45 µm (4.4) και το διήθημα συλλέγεται. Δεν πρέπει να φυγοκεντρείται το διάλυμα πριν από τη διήθηση. Μεταφέρονται με σιφόνιο 5,0 ml διηθήματος σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml, συμπληρώνεται ο όγκος με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,07 M (3.2) και αναμειγνύεται. Το διάλυμα αυτό χρησιμοποιείται επίσης για τον προσδιορισμό του στροντίου (Μέρος Β).

##### 5.1.5. Σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml μεταφέρονται με σιφόνιο 5,0 ml διαλύματος χλωριούχου καλίου (3.4) και μία ποσότητα ( $W_{ba}$ , ml) του αραιουμένου διηθήματος (5.1.4), ώστε η συγκέντρωση που θα προκύψει να είναι μεταξύ 3 και 10 µg θαρίου/ml. Μία ποσότητα 10 ml κρίνεται ότι αποτελεί ικανοποιητικό σημείο εκκίνησης. Συμπληρώνεται ο όγκος με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,07 M (3.2) και αναμειγνύεται.

##### 5.1.6. Προσδιορίζεται η συγκέντρωση του θαρίου στο διήθημα (5.1.5) με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης την ίδια ημέρα.

#### 5.2. Συνθήκες για την ατομική απορρόφηση

Φλόγα: οξειδίο του αζώτου/ακετυλένιο

Μήκος κύματος: 553,5 nm

Υποδιασμός στάθμης θορύβου (background correction): όχι

Συνθήκες καυσίμου: χαμηλή περιεκτικότητα σε καύσιμο· για την επίτευξη της μέγιστης απορρόφησης είναι απαραίτητη η βελτιστοποίηση του ύψους του καυστήρα και των συνθηκών του καυσίμου.

## 5.3. Βαθμονόμηση

- 5.3.1. Σε μία σειρά φιαλών των 100 ml μεταφέρονται με σιφόνιο 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 και 5,0 ml προτύπου διαλύματος βαρίου (3.5.2). Σε κάθε φιάλη μεταφέρονται με σιφόνιο 5,0 ml διαλύματος χλωριούχου καλίου (3.4) και ο όγκος συμπληρώνεται με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,07 M (3.2) και αναμειγνύεται. Τα διαλύματα αυτά περιέχουν 2,0, 4,0, 6,0, 8,0 και 10,0 µg βαρίου/ml αντίστοιχα.

Με τον ίδιο τρόπο παρασκευάζεται τυφλό διάλυμα, παραλείποντας το πρότυπο διάλυμα βαρίου.

- 5.3.2. Μετράται η απορρόφηση του τυφλού διαλύματος (5.3.1) και η τιμή που λαμβάνεται χρησιμοποιείται ως η μηδενική συγκέντρωση βαρίου για την καμπύλη βαθμονόμησης. Στη συνέχεια μετράται κάθε ένα από τα πρότυπα διαλύματα βαρίου (5.3.1). Χαράσσεται η καμπύλη βαθμονόμησης που συνδέει τις τιμές απορρόφησης με τη συγκέντρωση βαρίου.

## 5.4. Προσδιορισμός

Μετράται η απορρόφηση του διαλύματος δείγματος (5.1.5). Από την καμπύλη βαθμονόμησης υπολογίζεται η συγκέντρωση βαρίου που αντιστοιχεί στην τιμή απορρόφησης που λαμβάνεται για το διάλυμα δείγματος.

## 6. Υπολογισμός

Η περιεκτικότητα (% m/m) της χρωστικής ουσίας σε διαλυτό θάριο υπολογίζεται με τη βοήθεια του τύπου:

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

όπου:

- m = μάζα σε γραμμάρια του δείγματος που λαμβάνεται για ανάλυση (5.1.1),  
 c = συγκέντρωση βαρίου στο διάλυμα δείγματος (5.1.5), σε µg/ml, που προκύπτει από την καμπύλη βαθμονόμησης,  
 V = συνολικός όγκος του εκχυλίσματος σε ml (5.1.2) και  
 W<sub>Ba</sub> = όγκος του εκχυλίσματος σε ml που λαμβάνεται στο σημείο 5.1.5.

## 7. Επαναληψιμότητα

Η καλύτερη επαναληψιμότητα (ISO 5725) για τη μέθοδο αυτή είναι 0,3 % για περιεκτικότητα σε διαλυτό θάριο 2 % (m/m).

## 8. Παρατηρήσεις

- 8.1. Υπό ορισμένες συνθήκες, η απορρόφηση του βαρίου μπορεί να παρεμποδισθεί από την παρουσία ασβεστίου. Η παρεμπόδιση μπορεί να ελεγχθεί με προσθήκη ιόντος μαγνησίου σε συγκέντρωση 5 g ανά λίτρο (1).
- 8.2. Η μέτρηση της εκπομπής με τη μέθοδο πλάσματος (inductively coupled plasma optical emission) μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν εναλλακτική τεχνική της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης.

**B. Προσδιορισμός του διαλυτού στροντίου**

## 1. Αντικείμενο και πεδίο εφαρμογής

Η μέθοδος περιγράφει τη διαδικασία για την εκχύλιση και τον προσδιορισμό του διαλυτού στροντίου στις χρωστικές ουσίες που βρίσκονται υπό την μορφή αλάτων ή λακών.

## 2. Αρχή

Η χρωστική ουσία εκχυλίζεται με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,07 M υπό καθορισμένες συνθήκες και η ποσότητα του στροντίου στο εκχύλισμα προσδιορίζεται με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης.

## 3. Αντιδραστήρια

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

## 3.1. Αιθανόλη, απόλυτη

## 3.2. Διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,07 M

## 3.3. Διάλυμα χλωριούχου καλίου 8 % (m/v): 16 g χλωριούχου καλίου διαλύονται σε 200 ml υδροχλωρικού οξέος 0,07 M (3.2)

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



- 3.4. Πρότυπα διαλύματα στρόντιου
- 3.4.1. Μητρικό πρότυπο διάλυμα στρόντιου 1 000 µg/ml σε διάλυμα νιτρικού οξέος 0,5 M (Spectrosol η ισοδύναμο).
- 3.4.2. Πρότυπο διάλυμα στρόντιου, 100 µg/ml: μεταφέρονται με σιφόνιο 10,0 ml μητρικού πρότυπου διαλύματος στρόντιου (3.4.1) σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml. Συμπληρώνεται ο όγκος με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,07 M (3.2) και αναμειγνύεται.
4. *Εξοπλισμός*
- 4.1. Συνήθης εργαστηριακός εξοπλισμός
- 4.2. Διηθητική μεμβράνη με μέγεθος πόρων 0,45 µm
- 4.3. Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης εξοπλισμένο με λυχνία στρόντιου κοίλης καθόδου.
5. *Τόπος εργασίας*
- 5.1. Παρασκευή δείγματος  
Το διάλυμα που παρασκευάζεται στο σημείο Α 5.1.4, χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε διαλυτό στρόντιο.
- 5.1.1. Σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml, μεταφέρονται με σιφόνιο 5,0 ml διαλύματος χλωριούχου καλίου (3.3) και μία ποσότητα ( $W_s$ , ml) του αραιωμένου διηθήματος (Α 5.1.4), ώστε η συγκέντρωση που θα προκύψει να είναι μεταξύ 2 και 5 µg στρόντιου/ml. (Μία ποσότητα 25 ml κρίνεται ότι αποτελεί ικανοποιητικό σημείο εκκίνησης). Συμπληρώνεται ο όγκος με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,07 M (3.2) και αναμειγνύεται.
- 5.1.2. Προσδιορίζεται η συγκέντρωση του στρόντιου στο διήθημα (5.1.1) με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης την ίδια ημέρα.
- 5.2. Συνθήκες για την ατομική απορρόφηση  
Φλόγα: οξείδιο του αζώτου/ακετυλένιο  
Μήκος κύματος: 460,7 nm  
Υποδιασμός στάθμης θορύβου (background correction): όχι  
Συνθήκες καυσίμου: χαμηλή περιεκτικότητα σε καύσιμο· για την επίτευξη της μέγιστης απορρόφησης είναι απαραίτητη η βελτιστοποίηση του ύψους του καυστήρα και των συνθηκών του καυσίμου.
- 5.3. Βαθμονόμηση
- 5.3.1. Σε μία σειρά ογκομετρικών φιαλών των 100 ml μεταφέρονται με σιφόνιο 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 και 5,0 ml του πρότυπου διαλύματος στρόντιου (3.4.2). Σε κάθε φιάλη μεταφέρονται με σιφόνιο 5 ml διαλύματος χλωριούχου καλίου (3.3). Ο όγκος συμπληρώνεται με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,07 M (3.2) και αναμειγνύεται. Τα διαλύματα αυτά περιέχουν 1,0, 2,0, 4,0 και 5,0 µg στρόντιου/ml αντίστοιχα.  
Με τον ίδιο τρόπο παρασκευάζεται τυφλό διάλυμα παραλείποντας το πρότυπο διάλυμα στρόντιου.
- 5.3.2. Μετράται η απορρόφηση του τυφλού διαλύματος και η τιμή που λαμβάνεται χρησιμοποιείται ως μηδενική συγκέντρωση στρόντιου για την καμπύλη βαθμονόμησης. Στη συνέχεια μετράται κάθε ένα από τα πρότυπα διαλύματα στρόντιου (5.3.1). Χαράσσεται η καμπύλη βαθμονόμησης που συνδέει τις τιμές απορρόφησης με την συγκέντρωση στρόντιου.
- 5.4. Προσδιορισμός  
Μετράται η απορρόφηση του διαλύματος δείγματος (5.1.1). Από την καμπύλη βαθμονόμησης υπολογίζεται η συγκέντρωση στρόντιου που αντιστοιχεί στην τιμή απορρόφησης που λαμβάνεται για το διάλυμα δείγματος.
6. *Υπολογισμός*  
Η περιεκτικότητα (% m/m) της χρωστικής ουσίας σε διαλυτό στρόντιο, υπολογίζεται με τη βοήθεια του τύπου:
- $$\% \text{ (m/m) διαλυτού στρόντιου} = \frac{c \times V}{10W_s \times m}$$
- όπου:
- m = μάζα σε γραμμάρια του δείγματος (Α 5.1.1) που υποβάλλεται σε ανάλυση,
- c = συγκέντρωση στρόντιου στο διάλυμα δείγματος (5.1.1) σε µg/ml, που προκύπτει από την καμπύλη βαθμονόμησης,
- V = συνολικός όγκος του εκχυλίσματος σε ml (Α5.1.2) και
- $W_s$  = όγκος του εκχυλίσματος σε ml που λαμβάνεται στο σημείο 5.1.1.
7. *Επαναληψιμότητα*  
Η καλύτερη επαναληψιμότητα (ISO 5725) για τη μέθοδο αυτή, είναι 0,09 % για περιεκτικότητα σε διαλυτό στρόντιο 0,6 % (m/m)

## 8. Παρατηρήσεις

Η μέτρηση της εκπομπής με τη μέθοδο πλάσματος (inductively coupled plasma optical emission) μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν εναλλακτική τεχνική της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης.

**ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΒΕΝΖΥΛΙΚΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ ΣΤΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ****A. Ανίχνευση**

## 1. Αντικείμενο και πεδίο εφαρμογής

Η μέθοδος αυτή περιγράφει την ανίχνευση της βενζυλικής αλκοόλης στα καλλυντικά προϊόντα.

## 2. Αρχή

Η βενζυλική αλκοόλη ανιχνεύεται με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδος σε πλάκες silica gel.

## 3. Αντιδραστήρια

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

## 3.1. Βενζυλική αλκοόλη

## 3.2. Χλωροφόρμιο

## 3.3. Αιθανόλη (απόλυτη)

## 3.4. Κ-πεντάνιο

## 3.5. Διαλύτης ανάπτυξης: διαιθυλαιθέρας

3.6. Πρότυπο διάλυμα βενζυλικής αλκοόλης: ζυγίζονται 0,1 g βενζυλικής αλκοόλης (3.1) σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml, συμπληρώνεται ο όγκος με αιθανόλη (3.3) και αναμειγνύεται.

3.7. Πλάκες χρωματογραφίας λεπτής στοιβάδος, γυαλί 100 mm × 200 mm ή 200 mm × 200 mm, επιστρωμένες με στοιβάδα 0,25mm κολλοειδούς πυριτίου silica gel 60 F254.

3.8. Μέσο εμφάνισης: 12μολυβδοφωσφορικό οξύ, 10 % (m/V) σε αιθανόλη (3.3).

## 4. Εξοπλισμός

4.1. Συνθήκης εξοπλισμός για χρωματογραφία λεπτής στοιβάδος.

4.2. Θάλαμος χρωματογραφίας, διπλού καψιδίου με διαστάσεις περίπου 80 mm × 230 mm × 240 mm

4.3. Χρωματογραφικό χαρτί: Whatman, ή αντίστοιχο

4.4. Λάμπα υπεριώδους, μήκους κύματος 254 nm.

## 5. Τρόπος εργασίας

## 5.1. Παρασκευή δείγματος

Σε ογκομετρική φιάλη των 10 ml ζυγίζεται 1,0 g του προς ανάλυση προϊόντος. Προστίθενται 3 ml χλωροφόρμιου (3.2) και η φιάλη ανακινείται ζωηρά μέχρι την πλήρη διασπορά του προϊόντος. Συμπληρώνεται ο όγκος με αιθανόλη (3.3) και ανακινείται ζωηρά ώστε να δώσει ένα διαυγές, ή σχεδόν διαυγές, διάλυμα.

## 5.2. Χρωματογραφία λεπτής στοιβάδος.

5.2.1. Ο θάλαμος χρωματογραφίας (4.2) κορένεται με κ-πεντάνιο (3.4) ως εξής: το τοίχωμα του θαλάμου που βρίσκεται δίπλα στο πίσω καψίδιο καλύπτεται με χρωματογραφικό χαρτί (4.3) έτσι ώστε το κάτω άκρο του χαρτιού να βρίσκεται μέσα στο καψίδιο. Μεταφέρονται 25 ml του κ-πεντάνιου (3.4) στο πίσω καψίδιο χύνοντας με ήπια ροή τον διαλύτη αυτόν επάνω στην εκτεθειμένη επιφάνεια του χρωματογραφικού χαρτιού. Επανατοποθετείται αμέσως το κάλυμα και αφήνεται ο θάλαμος σε ηρεμία επί 15 λεπτά.

5.2.2. Σε κατάλληλα σημεία κατά μήκος της γραμμής εκκίνησης της πλάκας (3.7) εναποτίθενται 10 μl του δείγματος (5.1) και 10 μl του πρότυπου διαλύματος βενζυλικής αλκοόλης (3.6). Αφήνεται να στεγνώσει.

5.2.3. Μεταφέρονται με σιφόνιο 10 ml διαιθυλαιθέρα (3.5) στο μπροστινό καψίδιο του θαλάμου και αμέσως μετά τοποθετείται η πλάκα (5.2.2) στο ίδιο καψίδιο. Αμέσως επανατοποθετείται το κάλυμα του θαλάμου και η πλάκα αναπτύσσεται μέχρι ύψους 150 mm. Απομακρύνεται η πλάκα από το θάλαμο χρωματογραφίας και αφήνεται να στεγνώσει σε θερμοκρασία δωματίου.

- 5.2.4. Παρατηρείται η πλάκα (5.2.3) σε υπεριώδες φως και σημειώνονται οι θέσεις των ιωδών κηλίδων. Η πλάκα ψεκάζεται με το αντιδραστήριο εμφάνισης (3.8) και στη συνέχεια θερμαίνεται στους 120 °C επί 15 λεπτά περίπου. Η βενζυλική αλκοόλη εμφανίζεται ως σκούρα μπλε κηλίδα.
- 5.2.5. Υπολογίζεται η τιμή Rf που προκύπτει από το πρότυπο διάλυμα βενζυλικής αλκοόλης. Η σκούρα μπλε κηλίδα με την ίδια τιμή Rf που εμφανίζεται από το δείγμα υποδηλώνει την παρουσία βενζυλικής αλκοόλης σε αυτό.
- Όριο ανίχνευσης: 0,1 µg βενζυλικής αλκοόλης.

### B. Ποσοτικός προσδιορισμός

1. *Αντικείμενο και πεδίο εφαρμογής*  
Η μέθοδος περιγράφει τον προσδιορισμό βενζυλικής αλκοόλης σε καλλυντικά προϊόντα.
2. *Ορισμός*  
Η ποσότητα της βενζυλικής αλκοόλης που προσδιορίζεται με τη μέθοδο αυτή εκφράζεται ως ποσοστό επί τοις εκατό κατά μάζα (m/m).
3. *Αρχή*  
Το δείγμα εκχυλίζεται με μεθανόλη και η ποσότητα της βενζυλικής αλκοόλης στο εκχύλισμα προσδιορίζεται με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC).
4. *Αντιδραστήρια*  
Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας και κατάλληλα για HPLC όπου χρειάζεται.
- 4.1. Μεθανόλη
- 4.2.4. 4-αιθοξυφαινόλη
- 4.3. Βενζυλική αλκοόλη
- 4.4. Κινητή φάση: μεθανόλη (4.1)/νερό (45: 55 v/v)
- 4.5. Μητρικό διάλυμα βενζυλικής αλκοόλης: ζυγίζονται με ακρίβεια περίπου 0,1 g βενζυλικής αλκοόλης (4.3) μέσα σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml. Συμπληρώνεται ο όγκος με μεθανόλη (4.1) και αναμειγνύεται.
- 4.6. Μητρικό διάλυμα εσωτερικού προτύπου: ζυγίζονται με ακρίβεια περίπου 0,1 g 4-αιθοξυφαινόλης (4.2) μέσα σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml. Συμπληρώνεται ο όγκος με μεθανόλη (4.1) και αναμειγνύεται.
- 4.7. Πρότυπα διαλύματα: σε μία σειρά ογκομετρικών φιαλών των 25 ml μεταφέρονται με σιφόνιο οι κατάλληλοι όγκοι μητρικού διαλύματος βενζυλικής αλκοόλης (4.5) και μητρικού διαλύματος εσωτερικού προτύπου (4.6) σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα. Συμπληρώνεται ο όγκος με μεθανόλη (4.1) και αναμειγνύεται.

Πρότυπο διάλυμα	Συγκέντρωση βενζυλικής αλκοόλης		Συγκέντρωση 4-αιθοξυφαινόλης	
	ml (4.5) που προστίθεται	µg/ml (*)	ml (4.6) που προστίθεται	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

(\*) Οι τιμές αυτές δίνονται ενδεικτικά και αντιστοιχούν στις συγκεντρώσεις των προτύπων διαλυμάτων που παρασκευάζονται με διαλύματα βενζυλικής αλκοόλης (4.5) και 4-αιθοξυφαινόλης (4.6) και τα οποία περιέχουν ακριβώς 0,1% (m/v) βενζυλικής αλκοόλης και ακριβώς 0,1% (m/v) 4-αιθοξυφαινόλης αντίστοιχα.

5. *Εξοπλισμός*
  - 5.1. Συνήθης εργαστηριακός εξοπλισμός
  - 5.2. Συσκευή χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης με ανιχνευτή υπεριώδους ακτινοβολίας μεταβλητού μήκους κύματος και με θρόγχο εισαγωγής δείγματος 10 µl
  - 5.3. Αναλυτική στήλη: στήλη από ανοξειδωτο χάλυβα 250 mm × 4,6 mm γεμισμένη με 5 µm Spherisorb ODS, ή ισοδύναμο

- 5.4. Υδατόλουτρο
- 5.5. Λουτρό υπερήχων
- 5.6. Φυγόκεντρος
- 5.7. Φυγόκεντρικοί σωλήνες, χωρητικότητας 15 ml
6. *Τρόπος εργασίας*
- 6.1. Παρασκευή δείγματος
- 6.1.1. Σε φυγόκεντρικό σωλήνα (5.7) ζυγίζονται με ακρίβεια περίπου 0,1 g (m gram) δείγματος και προστίθενται 5 ml μεθανόλης (4.1).
- 6.1.2. Ο σωλήνας θερμαίνεται επί 10 λεπτά σε υδατόλουτρο (5.4) που διατηρείται στους 50 °C και τοποθετείται μέσα σε λουτρό υπερήχων (5.5) μέχρι την πλήρη διασπορά του δείγματος.
- 6.1.3. Ψύχεται, και στη συνέχεια υποβάλλεται σε φυγόκέντρωση σε 3 500 rpm επί 5 λεπτά
- 6.1.4. Το υπερκείμενο υγρό μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 25 ml.
- 6.1.5. Το δείγμα επανεκχυλίζεται με άλλα 5 ml μεθανόλης (4.1). Τα εκχυλίσματα συγκεντρώνονται στην ογκομετρική φιάλη των 25 ml.
- 6.1.6. Μεταφέρονται με σιφόνιο 2,0 ml μητρικού διαλύματος εσωτερικού πρότυπου (4.6) στην ογκομετρική φιάλη των 25 ml. Ο όγκος συμπληρώνεται με μεθανόλη (4.1) και αναμειγνύεται. Το διάλυμα αυτό χρησιμοποιείται κατά το στάδιο του προσδιορισμού που περιγράφεται στο σημείο 6.4.
- 6.2. Χρωματογραφία
- 6.2.1. Η συσκευή υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (5.2) συνδέεται κατά τον συνήθη τρόπο. Η ροή της κινητής φάσης (4.4) ρυθμίζεται σε 2,0 ml ανά λεπτό.
- 6.2.2. Το μήκος κύματος του ανιχνευτή υπεριώδους (5.2) ρυθμίζεται στα 210 nm.
- 6.3. Βαθμονόμηση
- 6.3.1. Ενίενται 10 μl από κάθε πρότυπο διάλυμα βενζυλικής αλκοόλης (4.7) και μετρώνται τα εμβαδά των κορυφών της βενζυλικής αλκοόλης και της 4-αιθοξυφαινόλης.
- 6.3.2. Για κάθε συγκέντρωση προτύπου διαλύματος (4.7) υπολογίζεται η αναλογία των εμβαδών των κορυφών για τη βενζυλική αλκοόλη και την 4-αιθοξυφαινόλη. Χαράσσεται μια καμπύλη βαθμονόμησης τοποθετώντας αυτές τις αναλογίες στον άξονα των τεταγμένων και τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις βενζυλικής αλκοόλης σε μg/ml στον άξονα των τετημένων.
- 6.4. Προσδιορισμός
- 6.4.1. Ενίενται 10 μl του διαλύματος δείγματος (6.1.6) και μετρώνται τα εμβαδά των κορυφών της βενζυλικής αλκοόλης και της 4-αιθοξυφαινόλης. Υπολογίζεται η αναλογία των εμβαδών των κορυφών για τη βενζυλική αλκοόλη και την 4-αιθοξυφαινόλη. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται με ποσότητες 10 μl δείγματος μέχρι να ληφθούν σταθερά αποτελέσματα.
- 6.4.2. Από την καμπύλη βαθμονόμησης (6.3.2) διαβάζεται η συγκέντρωση βενζυλικής αλκοόλης που αντιστοιχεί στην αναλογία εμβαδών κορυφών βενζυλικής αλκοόλης προς 4-αιθοξυφαινόλης.
7. *Υπολογισμός*
- Η περιεκτικότητα του δείγματος σε βενζυλική αλκοόλη ως ποσοστό επί τοις εκατό ανά μάζα υπολογίζεται από τον τύπο:
- $$\% \text{ (m/m) βενζυλικής αλκοόλης} = \frac{c}{400 \times m}$$
- όπου
- m = μάζα σε g του δείγματος που λαμβάνεται για ανάλυση (6.1.1),
- c = συγκέντρωση βενζυλικής αλκοόλης στο διάλυμα δείγματος (6.1.6) που προκύπτει από την καμπύλη βαθμονόμησης
8. *Επαναληψιμότητα*(<sup>1)</sup>)
- Για περιεκτικότητα σε βενζυλική αλκοόλη ίση με 1 % (m/m) η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο προσδιορισμών που εκτελούνται παράλληλα στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,10 %.

(<sup>1</sup>) ISO 5725.

**ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΤΟΥ ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ, ΤΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΧΛΩΡΙΟΥ ΣΤΑ ΜΗ ΑΕΡΟΖΟΛ ΑΠΟΣΜΗΤΙΚΑ**

Η μέθοδος περιλαμβάνει πέντε στάδια:

- A. Ανίχνευση του ζirkονίου
- B. Ποσοτικός προσδιορισμός του ζirkονίου
- Γ. Ποσοτικός προσδιορισμός του αλουμινίου
- Δ. Ποσοτικός προσδιορισμός του χλωρίου
- E. Υπολογισμός των λόγων των ατόμων αλουμινίου προς άτομα ζirkονίου, και των ατόμων αλουμινίου συν ζirkονίου προς τα άτομα χλωρίου

**A. Ανίχνευση του ζirkονίου****1. Αντικείμενο και πεδίο εφαρμογής**

Η μέθοδος περιγράφει την ανίχνευση του ζirkονίου στα μη αεροζόλ αποσμητικά. Δεν θίγεται το θέμα της περιγραφής μεθόδων κατάλληλων για την ανίχνευση του σύμπλοκου άλατος του βασικού χλωριούχου αλοουμινίου-ζirkονίου  $[Al_2ZR(OH)Cl_n \cdot nH_2O]$ .

**2. Αρχή της μεθόδου**

Το ζirkόνιο ανιχνεύεται με το χαρακτηριστικό, ερυθρό-ιώδες ίζημα που παράγεται με το ερυθρό της αλιζαρίνης S υπό πολύ όξινες συνθήκες.

**3. Αντιδραστήρια**

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

- 3.1. Πυκνό υδροχλωρικό οξύ ( $d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$ )
- 3.2. Διάλυμα ερυθρού της αλιζαρίνης S (Cl. 58005): υδατικό διάλυμα του μετά νατρίου άλατος της σουλφονικής αλιζαρίνης 2% (m/v).

**4. Εξοπλισμός**

- 4.1. Συνήθης εργαστηριακός εξοπλισμός

**5. Τρόπος εργασίας**

- 5.1. Σε δοκιμαστικό σωλήνα εισάγουμε 1 g δείγματος και 2 ml νερού. Πωματίζουμε και ανακινούμε.
- 5.2. Προσθέτουμε 3 σταγόνες διαλύματος ερυθρού της αλιζαρίνης S (3.2) και κατόπιν 2 ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος (3.1). Πωματίζουμε και ανακινούμε.
- 5.3. Αφήνουμε το διάλυμα να ηρεμήσει επί 2 λεπτά περίπου.
- 5.4. Η παρουσία ζirkονίου καταδεικνύεται με την εμφάνιση ερυθροϊωδούς υπερκειμένου υγρού και ιζήματος.

**B. Ποσοτικός προσδιορισμός ζirkονίου****1. Αντικείμενο και πεδίο εφαρμογής**

Η παρούσα μέθοδος είναι κατάλληλη για τον προσδιορισμό του ζirkονίου σε σύμπλοκα άλατα του βασικού χλωριούχου αλουμινίου-ζirkονίου, με μέγιστη συγκέντρωση ζirkονίου 7,5% (m/m) σε μη αεροζόλ αποσμητικά.

**2. Αρχή της μεθόδου**

Το ζirkόνιο εκχυλίζεται από το προϊόν υπό όξινες συνθήκες και προσδιορίζεται με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης.

**3. Αντιδραστήρια**

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

- 3.1. Πυκνό υδροχλωρικό οξύ ( $d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$ )
- 3.2. Διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 10% (v/v): σε ποτήρι ζέσεως, που περιέχει 500 ml νερού προσθέτουμε 100 ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος (3.1) υπό συνεχή ανάδευση. Μεταφέρουμε αυτό το διάλυμα σε ογκομετρική φιάλη ενός λίτρου και συμπληρώνουμε με νερό.
- 3.3. Μητρικό πρότυπο διάλυμα ζirkονίου, 1 000  $\mu\text{g/ml}$  σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,5 M (Spectrosol ή αντίστοιχο).

- 3.4. Αντιδραστήριο ενύδρου χλωριούχου αλουμινίου  $[AlCl_3 \cdot 6H_2O]$ : διαλύουμε 22,6 g εξαϋδρικού χλωριούχου αλουμινίου σε 250 ml διαλύματος υδροχλωρικού οξέος 10 % (v/v) (3.2).
- 3.5. Αντιδραστήριο χλωριούχου αμμωνίου: διαλύουμε 5,0 g χλωριούχου αμμωνίου σε 250 ml διαλύματος υδροχλωρικού οξέος 10 % (v/v) (3.2).

#### 4. Εξοπλισμός

- 4.1. Συνήθης εργαστηριακός εξοπλισμός
- 4.2. Θερμαντήρας με μαγνητικό αναδευτήρα
- 4.3. Διηθητικό χαρτί (Whatman n° 41 ή ισοδύναμο)
- 4.4. Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης εφοδιασμένο με λυχνία ζirkονίου κοίλης καθόδου

#### 5. Τρόπος εργασίας

##### 5.1. Προετοιμασία του δείγματος

- 5.1.1. Ζυγίζουμε επακριβώς περίπου 1,0 g (m gram) ομογενούς δείγματος του προϊόντος μέσα σε ποτήρι ζέσεως των 150 ml. Προσθέτουμε 40 ml νερού και 10 ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος (3.1).
- 5.1.2. Τοποθετούμε το ποτήρι σε θερμαντήρα με μαγνητικό αναδευτήρα (4.2). Αναδεύουμε και θερμαίνουμε μέχρι βρασμού. Για να παρεμποδίσουμε τη γρήγορη ξήρανση τοποθετούμε ύαλο ωρολογίου πάνω στο ποτήρι. Βράζουμε επί 5 λεπτά, απομακρύνουμε το ποτήρι από το θερμαντήρα και ψύχουμε σε θερμοκρασία δωματίου.
- 5.1.3. Χρησιμοποιώντας το διηθητικό χαρτί (4.3), διηθούμε το περιεχόμενο του ποτηρίου ζέσεως σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml. Εκπλύνουμε το ποτήρι δύο φορές με 10 ml νερού και προσθέτουμε τα εκπλύματα στη φιάλη μετά από διήθηση. Συμπληρώνουμε με νερό και αναμειγνύουμε. Αυτό το διάλυμα χρησιμοποιείται επίσης για τον προσδιορισμό του αλουμινίου (μέρος Γ).
- 5.1.4. Σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml μεταφέρουμε με σιφόνιο 20 ml του διαλύματος δείγματος (5.1.3), 5,00 ml του αντιδραστήριου χλωριούχου αλουμινίου (3.4), και 5,00 ml του αντιδραστήριου χλωριούχου αμμωνίου (3.5). Συμπληρώνουμε με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 10 % (v/v) (3.2) και αναμειγνύουμε.

##### 5.2. Συνθήκες φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης

Φλόγα: πρωτοξειδίου του αζώτου/ακετυλένιο

Μήκος κύματος: 360,1 nm

Υποβασμός στάθμης θορύβου (background correction): όχι

Συνθήκες καυσίμου: υψηλή περιεκτικότητα σε καύσιμο· για την επίτευξη μέγιστης απόρροφησης είναι απαραίτητη η δελταστοποίηση του ύψους του καυστήρα και των συνθηκών του καυσίμου.

##### 5.3. Βαθμονόμηση

- 5.3.1. Σε μια σειρά ογκομετρικών φιαλών των 50 ml μεταφέρουμε με σιφόνιο 5,00, 10,00, 15,00, 20,00 και 25,00 ml του μητρικού πρότυπου διαλύματος ζirkονίου (3.3). Σε κάθε ογκομετρική φιάλη μεταφέρουμε με σιφόνιο 5,00 ml του αντιδραστήριου χλωριούχου αλουμινίου (3.4) και 5,00 ml του αντιδραστήριου χλωριούχου αμμωνίου (3.5). Συμπληρώνουμε μέχρι τη χαραγή με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 10 % (v/v) και αναμειγνύουμε. Τα διαλύματα αυτά περιέχουν 100, 200, 300, 400 και 500 μg ζirkονίου ανά χιλιοστόλιτρο (μg/ml) αντίστοιχα.

Ομοίως, παρασκευάζουμε τυφλό διάλυμα παραλείποντας το πρότυπο διάλυμα ζirkονίου.

- 5.3.2. Μετράται η απορρόφηση του τυφλού διαλύματος (5.3.1) και η λαμβανόμενη τιμή χρησιμοποιείται ως απορρόφηση, που αντιστοιχεί σε μηδενική συγκέντρωση ζirkονίου, για την καμπύλη βαθμονόμησης. Μετράται η απορρόφηση κάθε πρότυπου διαλύματος του ζirkονίου (5.3.1). Χαράσσεται η καμπύλη βαθμονόμησης που συσχετίζει τις τιμές απορρόφησης με τις συγκεντρώσεις ζirkονίου.

##### 5.4. Προσδιορισμός

Μετράται η απορρόφηση του διαλύματος δείγματος (5.1.4). Από την καμπύλη βαθμονόμησης υπολογίζεται η συγκέντρωση του ζirkονίου που αντιστοιχεί στην τιμή απορρόφησης του διαλύματος του δείγματος.

#### 6. Υπολογισμός

Υπολογίζεται η περιεκτικότητα ζirkονίου στο δείγμα σε ποσοστό επί τοις εκατό κατά μάζα, με τη βοήθεια του τύπου:

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

όπου:

m = μάζα σε γραμμάρια του δείγματος που υποβλήθηκε σε ανάλυση (5.1.1)

και

c = συγκέντρωση του ζirkονίου στο διάλυμα δείγματος (5.1.4) σε μg/ml που προκύπτει από την καμπύλη βαθμονόμησης.

7. *Επαναληψιμότητα*(<sup>1)</sup>  
Για περιεκτικότητα σε ζιρκόνιο 3,00 % (m/m) η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δυο προσδιορισμών που εκτελούνται παράλληλα στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,10 % (m/m).
8. *Παρατηρήσεις*  
Η χρήση φασματοφωτομετρίας οπτικής εκπομπής πλάσματος με επαγωγική σύζευξη (ICP) επιτρέπεται εναλλακτικά αντί της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης (φλόγας).

### Γ. Ποσοτικός προσδιορισμός του αλουμινίου

1. *Αντικείμενο και πεδίο εφαρμογής*  
Η παρούσα μέθοδος είναι κατάλληλη για τον ποσοτικό προσδιορισμό του αλουμινίου σε σύμπλοκα άλατα του βασικού χλωριούχου αλουμινίου-ζιρκονίου με μέγιστη συγκέντρωση αλουμινίου 12 % (m/m), σε μη αεροζόλ αποσμητικά.
2. *Αρχή της μεθόδου*  
Το αλουμίνιο εκχυλίζεται από το προϊόν υπό όξινες συνθήκες και προσδιορίζεται με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης.
3. *Αντιδραστήρια*  
Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.
- 3.1. Πυκνό υδροχλωρικό οξύ ( $d_{20} = 1,18$  g/ml)
- 3.2. Διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 1 % (v/v): σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει 500ml, νερού προστίθενται 10 ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος (3.1) υπό συνεχή ανάδευση. Μεταφέρουμε αυτό το διάλυμα σε ογκομετρική φιάλη του ενός λίτρου και συμπληρώνουμε με νερό.
- 3.3. Μητρικό πρότυπο διάλυμα αλουμινίου, 1 000 μg/ml σε διάλυμα νιτρικού οξέος 0,5 M (SpectrosoL ή ισοδύναμο).
- 3.4. Αντιδραστήριο χλωριούχου καλίου: διαλύουμε 10,0 g χλωριούχου καλίου σε 250 ml διαλύματος υδροχλωρικού οξέος 1 % (v/v) (3.2).
4. *Εξοπλισμός*
- 4.1. Συνήθης εργαστηριακός εξοπλισμός
- 4.2. Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης εφοδιασμένο με λυχνία ζιρκονίου κοίλης καθόδου.
5. *Τρόπος εργασίας*
- 5.1. Προετοιμασία του δείγματος  
Το διάλυμα που προετοιμάστηκε στο σημείο B.5.1.3 χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε αλουμίνιο.
- 5.1.1. Σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml, μεταφέρονται με σιφόνιο 5,00 ml του διαλύματος δείγματος (B.5.1.3) και 10,00 ml του αντιδραστηρίου χλωριούχου καλίου (3.4) συμπληρώνουμε έως τη χαραγή με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 1 % (v/v) (3.2) και αναμειγνύουμε.
- 5.2. Συνθήκες για την φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης  
Φλόγα: Πρωτοξείδιο του αζώτου/ακετυλένιο  
Μήκος κύματος: 309,3 nm  
Υποβιβασμός στάθμης θορύβου (background correction): όχι  
Συνθήκες καυσίμου: υψηλή περιεκτικότητα σε καύσιμο για την επίτευξη της μέγιστης απορρόφησης είναι απαραίτητη η βελτιστοποίηση του ύψους του καυστήρα και των συνθηκών του καυσίμου.
- 5.3. Βαθμονόμηση
- 5.3.1. Σε μια σειρά ογκομετρικών φιαλών των 100 ml, μεταφέρονται με σιφόνιο 1,00, 2,00, 3,00, 4,00 και 5,00 ml του μητρικού πρότυπου διαλύματος αλουμινίου (3.3). Σε κάθε ογκομετρική φιάλη μεταφέρονται με σιφόνιο 10,00 ml του αντιδραστηρίου χλωριούχου καλίου (3.4) συμπληρώνουμε έως τη χαραγή με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 1 % (v/v) (3.2) και αναμειγνύουμε. Αυτά τα διαλύματα περιέχουν 10, 20, 30, 40 και 50 μg αλουμινίου ανά χιλιοστόλιτρο (μg/ml).  
Ομοίως, προετοιμάζουμε τυφλό διάλυμα παραλείποντας το πρότυπο διάλυμα αλουμινίου.

(<sup>1</sup>) ISO 5725.

5.3.2. Μετράται η απορρόφηση του τυφλού διαλύματος (5.3.1) και η λαμβανόμενη τιμή χρησιμοποιείται ως απορρόφηση που αντιστοιχεί σε μηδενική συγκέντρωση αλουμινίου για την καμπύλη βαθμονόμησης. Μετράται η απορρόφηση κάθε προτύπου διαλύματος αλουμινίου. Χαράσσεται η καμπύλη βαθμονόμησης που συσχετίζει τις τιμές απορρόφησης με τις συγκεντρώσεις αλουμινίου.

#### 5.4. Προσδιορισμός

Μετράται η απορρόφηση του διαλύματος δείγματος (5.1.1). Από την καμπύλη βαθμονόμησης υπολογίζεται η συγκέντρωση του αλουμινίου που αντιστοιχεί στην τιμή απορρόφησης του διαλύματος δείγματος.

#### 6. Υπολογισμός

Υπολογίζεται η περιεκτικότητα αλουμινίου στο δείγμα ως ποσοτικό επί τοις εκατό κατά μάζα με τη βοήθεια του τύπου:

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

όπου:

m = μάζα σε γραμμάρια του δείγματος που υποβλήθηκε σε ανάλυση (B.5.1.1)

και

c = συγκέντρωση του αλουμινίου στο διάλυμα δείγματος (5.1.1) σε mg/ml που προκύπτει από την καμπύλη βαθμονόμησης.

#### 7. Επαναληψιμότητα<sup>(1)</sup>

Για περιεκτικότητα 3,5 % (m/m), η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων των δυο προσδιορισμών που εκτελούνται παράλληλα στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,10 % (m/m).

#### 8. Παρατηρήσεις

8.1. Η χρήση φασματοφωτομετρίας οπτικής εκπομπής πλάσματος με επαγωγική σύζευξη (ICP) επιτρέπεται εναλλακτικά αντί της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης (φλόγας).

### Δ. Ποσοτικός προσδιορισμός του χλωρίου

#### 1. Αντικείμενο και πεδίο εφαρμογής

Η παρούσα μέθοδος είναι κατάλληλη για τον ποσοτικό προσδιορισμό του χλωρίου, που υπάρχει υπό μορφή ιόντος χλωρίου σε σύμπλοκα άλατα βασικού χλωριούχου αλουμινίου-ζirkονίου, σε μη αεροζόλ αποσμητικά.

#### 2. Αρχή της μεθόδου

Το ιόν χλωρίου στο προϊόν προσδιορίζεται με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση με πρότυπο διάλυμα νιτρικού αργύρου.

#### 3. Αντιδραστήρια

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας

3.1. Πυκνό νιτρικό οξύ ( $d_{20} = 1,42 \text{ g/ml}$ )

3.2. Διάλυμα νιτρικού οξέος 5 % (v/v): Σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει 250 ml νερού προσθέτουμε 25 ml πυκνού νιτρικού οξέος (3.1) υπό συνεχή ανάδευση. Μεταφέρουμε αυτό το διάλυμα σε ογκομετρική φιάλη των 500 ml και συμπληρώνουμε ως τη χαραγή με νερό.

3.3. Ακετόνη

3.4. Ογκομετρικό διάλυμα νιτρικού αργύρου 0,1 M (AnalaR ή ισοδύναμο)

#### 4. Εξοπλισμός

4.1. Συνήθης εργαστηριακός εξοπλισμός

4.2. Θερμαντήρας με μαγνητικό αναδευτήρα

4.3. Ηλεκτρόδιο αργύρου

4.4. Ηλεκτρόδιο αναφοράς καλομέλανος

4.5. Πεχάμετρο/μιλλιβολτόμετρο κατάλληλο για ποτενσιομετρική τιτλοδότηση

<sup>(1)</sup> ISO 5725.



5. *Τρόπος εργασίας*
- 5.1. Προετοιμασία του δείγματος
- 5.1.1. Σε ποτήρι ζέσεως των 250 ml ζυγίζονται επακριβώς περίπου 1,0 g (m gram) ομογενούς δείγματος του προϊόντος. Προστίθενται 80 ml νερού και 20 ml διαλύματος νιτρικού οξός 5 % (v/v) (3.2).
- 5.1.2. Τοποθετείται το ποτήρι ζέσεως σε θερμαντήρα με μαγνητικό αναδευτήρα (4.2). Αρχίζουμε την ανάδευση και θερμαίνουμε μέχρι βρασμού. Για να παρεμποδίσουμε τη γρήγορη ξήρανση, τοποθετούμε μια ύαλο ωρολογίου επάνω στο ποτήρι. Βράζουμε επί 5 λεπτά, απομακρύνουμε το ποτήρι από τον θερμαντήρα και ψύχουμε σε θερμοκρασία δωματίου.
- 5.1.3. Προστίθενται 10 ml ακετόνης (3.3), εμβαπτίζονται τα ηλεκτρόδια (4.3 και 4.4) στο διάλυμα και αρχίζει ανάδευση.

Τιτλοδοτούμε ποτενσιομετρικά με πρότυπο διάλυμα νιτρικού αργύρου 0,1 M (3.4) και χαράζουμε διαφορετική καμπύλη για να προσδιορίσουμε το τελικό σημείο (V ml).

6. *Υπολογισμός*
- Υπολογίζεται η περιεκτικότητα σε χλώριο του δείγματος σε ποσοστό επί τοις εκατό κατά μάζα με τη βοήθεια του τύπου:

$$\% \text{ (m/m) χλωρίου} = \frac{0.3545 \times V}{m}$$

όπου:

m = η μάζα σε γραμμάρια του δείγματος που υποβλήθηκε σε ανάλυση (5.1.1)

και

v = όγκος του νιτρικού αργύρου 0,1 M, σε ml που καταναλώθηκε μέχρι το τελικό σημείο της τιτλοδότησης (5.1.3).

7. *Επαναληψιμότητα (1)*

Για περιεκτικότητα σε χλώριο ίση με 4 % (m/m), διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο προσδιορισμών που έχουν εκτελεστεί παράλληλα στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,10 % (m/m).

#### **Ε. Υπολογισμός των λόγων των ατόμων αλουμινίου προς άτομα ζirkονίου, και των ατόμων αλουμινίου συν ζirkονίου προς τα άτομα χλωρίου**

1. *Υπολογισμός του λόγου των ατόμων αλουμινίου προς τα άτομα ζirkονίου*

Υπολογίζεται ο λόγος Al : Zr με τη βοήθεια του τύπου:

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

2. *Υπολογισμός του λόγου των ατόμων αλουμινίου συν ζirkονίου προς τα άτομα χλωρίου*

Υπολογίζεται ο λόγος (Al + Zr) : Cl με τη βοήθεια του τύπου:

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

#### **ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΞΑΜΙΔΙΝΗΣ ΤΗΣ ΔΙΒΡΩΜΟΕΞΑΜΙΔΙΝΗΣ, ΤΗΣ ΔΙΒΡΩΜΟΠΡΟΠΑΜΙΔΙΝΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΧΛΩΡΟΕΞΙΔΙΝΗΣ**

1. *Αντικείμενο και πεδίο εφαρμογής*

Η παρούσα μέθοδος περιγράφει την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό:

- της εξαμιδίνης και των αλάτων της συμπεριλαμβανομένων του ισαιθειονικού και του 4-υδροξυβενζοϊκού,
- της διβρωμοεξαμιδίνης και των αλάτων της συμπεριλαμβανομένου του ισαιθειονικού,
- της διβρωμοπροπαμιδίνης και των αλάτων της συμπεριλαμβανομένου του ισαιθειονικού,
- της διοξικής, της διγλυκονικής και της διυδροχλωρικής χλωροεξιδίνης, στα καλλυντικά προϊόντα.

2. *Ορισμός*

Οι συγκεντρώσεις εξαμιδίνης, διβρωμοεξαμιδίνης, διβρωμοπροπαμιδίνης και χλωροεξιδίνης που υπολογίζονται με τη μέθοδο αυτή εκφράζονται ως ποσοστό επί τοις εκατό κατά μάζα (% m/m).

3. *Αρχή*

Η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός διενεργούνται με γρήγη χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) ανταλλαγής ιόντων σε ανεστραμμένη φάση, που ακολουθείται από φασματοφωτομετρική ανίχνευση σε υπεριώδες μήκος κύματος. Η εξαμιδίνη, η διβρωμοεξαμιδίνη, η διβρωμοπροπαμιδίνη και η χλωροεξιδίνη ανιχνεύονται με βάση τους χρόνους κατακράτησής τους στη χρωματογραφική στήλη.

(1) ISO 5725.

## 4. Αντιδραστήρια

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας και κατάλληλα για την HPLC όπου απαιτείται.

## 4.1. Μεθανόλη

## 4.2. Μονοϋδρικό άλας νατρίου του 1-επτανοσουλφονικού οξέος

4.3. Οξικό οξύ, παγόμορφο ( $d_{20} = 1,05 \text{ g/ml}$ )

## 4.4. Χλωριούχο νάτριο

## 4.5. Κινητές φάσεις

4.5.1. Διαλύτης I: μεθανολικό διάλυμα 0,005 M του μονοϋδρικού άλατος νατρίου του 1-επτανοσουλφονικού οξέος (4.2) του οποίου το φαινόμενο pH έχει ρυθμιστεί σε 3,5 με παγόμορφο οξικό οξύ (4.3).

4.5.2. Διαλύτης II: υδατικό διάλυμα 0,005 M του μονοϋδρικού άλατος νατρίου του 1-επτανοσουλφονικού οξέος (4.2) του οποίου το pH έχει ρυθμιστεί σε 3,5 παγόμορφο οξικό οξύ (4.3).

*Σημείωση:* Αν χρειάζεται να βελτιωθεί η μορφή των κορυφών, οι κινητές φάσεις μπορούν να τροποποιηθούν και να παρασκευαστούν ως εξής:

— Διαλύτης I: διαλύονται 5,84 g χλωριούχου νατρίου (4.4) και 1,1013 g μονοϋδρικού άλατος νατρίου του 1-επτανοσουλφονικού οξέος (4.2) σε 100 ml νερού. Προστίθενται 900 ml μεθανόλης (4.1) και με τη βοήθεια παγόμορφου οξικού οξέος (4.3) ρυθμίζεται το φαινόμενο pH σε 3,5.

— Διαλύτης II: Διαλύονται 5,84 g χλωριούχου νατρίου (4.4) και 1,1013 g μονοϋδρικού άλατος νατρίου του 1-επτανοσουλφονικού οξέος (4.2) σε 1 λίτρο νερού και με τη βοήθεια παγόμορφου οξικού οξέος (4.3) ρυθμίζεται το pH σε 3,5.

4.6. Δισαιθειονική εξαμιδίνη [ $C_{20}H_{26}N_4O_2 \cdot 2C_2H_4O_2S$ ]4.7. Δισαιθειονική διβρωμοεξαμιδίνη [ $C_{20}H_{24}Br_2N_4O_2 \cdot 2C_2H_4O_2S$ ]4.8. Δισαιθειονική διβρωμοπροπαμιδίνη [ $C_{17}H_{18}Br_2N_4O_2 \cdot 2C_2H_4O_2S$ ]4.9. Διοξική χλωροεξιδίνη [ $C_{22}H_{30}Cl_2N_{10} \cdot 2C_2H_4O_2$ ]

4.10. Διαλύματα αναφοράς: παρασκευάζονται διαλύματα 0,05 % (m/v) καθενός από τα τέσσερα συντηρητικά (4.6 έως 4.9) στο διαλύτη I (4.5.1).

## 4.11. 3,4,4'-Τριχλωροκαρβανιδίλιο (τρικλοκαρβάνη)

## 4.12. 4,4'-Διχλωρο-3-(τριφθορομέθυλο) καρβαανιδίλιο (αλοκαρβάνη)

## 5. Εξοπλισμός

## 5.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου

5.2. Συσκευή της γρήρης χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης με ανιχνευτή υπεριώδους ακτινοβολίας μεταβλητού μήκους κύματος.

5.3. Αναλυτική στήλη: ανοξειδωτος χάλυβας, μήκος 30 cm, εσωτερική διάμετρος 4 mm, γεμισμένη με  $\mu$ -Bondapak  $C_{18}$ , 10  $\mu$ m, ή ισοδύναμο.

## 5.4. Λουτρό υπερήχων

## 6. Ανίχνευση

## 6.1. Παρασκευή του δείγματος

Σε ογκομετρική φιάλη των 10 ml ζυγίζονται περίπου 0,5 g του δείγματος και συμπληρώνεται ο όγκος με το διαλύτη I (4.5.1). Η ογκομετρική φιάλη τοποθετείται επί 10 λεπτά σε λουτρό υπερήχων (5.4) και ακολουθεί διήθηση ή φυγοκέντρηση. Το διήθημα ή το υπερκείμενο υγρό συλλέγεται προκειμένου να χρησιμοποιηθεί στην χρωματογραφία.

## 6.2. Χρωματογραφία

## 6.2.1. Διαβάθμιση της κινητής φάσης

Χρόνος (min)	Διαλύτης I (% v/v) (4.5.1)	Διαλύτης II (% v/v) (4.5.2)
0	50	50
15	65	35
30	65	35
45	50	50

- 6.2.2. Η ταχύτητα ροής της κινητής φάσης (6.2.1) ρυθμίζεται σε 1,5 ml/min και η θερμοκρασία της στήλης στους 35 °C.
- 6.2.3. Ο ανιχνευτής ρυθμίζεται στα 264 nm.
- 6.2.4. Εισάγονται με ένεση 10 μl από κάθε διάλυμα αναφοράς (4.10) και καταγράφονται τα χρωματογραφήματά τους.
- 6.2.5. Εισάγονται με ένεση 10 μl του διαλύματος δείγματος (6.1.) και καταγράφεται το χρωματογράφημά του.
- 6.3. Ανιχνεύεται η παρουσία εξαμιδίνης, διβρωμοεξαμιδίνης, διβρωμοπροπαμιδίνης και χλωροεξιδίνης συγκρίνοντας τους χρόνους κατακράτησης των κορυφών που καταγράφηκαν στο σημείο 6.2.5 με εκείνους που ελήφθησαν από τα διαλύματα αναφοράς στο σημείο 6.2.4.

## 7. Ποσοτικός προσδιορισμός

### 7.1. Παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων

Ένα από τα συντηρητικά (4.6 έως 4.9) που δεν απαντάται στο δείγμα χρησιμοποιείται ως εσωτερικό πρότυπο. Αν αυτό δεν είναι δυνατό, μπορεί να χρησιμοποιηθεί τρικλοκαρβάνη (4.11) ή αλοκαρβάνη (4.12).

- 7.1.1. Μητρικό διάλυμα 0,05 % (m/v) του συντηρητικού που ανιχνεύτηκε στο σημείο 6.3 στο διαλύτη I (4.5.1).
- 7.1.2. Μητρικό διάλυμα 0,05 % (m/v) του συντηρητικού που επιλέχτηκε ως εσωτερικό πρότυπο στο διαλύτη I (4.5.1).
- 7.1.3. Για κάθε συντηρητικό που ανιχνεύτηκε παρασκευάζονται τέσσερα πρότυπα διαλύματα μεταφέροντας σε μια σειρά ογκομετρικών φιαλών των 10 ml ποσότητες του μητρικού διαλύματος του συντηρητικού που ανιχνεύτηκε (7.1.1) και κατάλληλες ποσότητες του μητρικού διαλύματος του εσωτερικού προτύπου (7.1.2) σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα. Συμπληρώνεται ο όγκος κάθε φιάλης με το διαλύτη I (4.5.1) και αναμειγνύεται.

Πρότυπο διάλυμα	Μητρικό διάλυμα του εσωτερικού προτύπου		
	προστιθέμενα ml (7.1.2)	προστιθέμενα 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

(\*) Οι τιμές αυτές δίνονται ενδεικτικά και αντιστοιχούν στις συγκεντρώσεις του συντηρητικού που ανιχνεύτηκε στα πρότυπα διαλύματα που παρασκευάστηκαν με χρησιμοποίηση μητρικού διαλύματος περιεκτικότητας ακριβώς 0,05 % σε συντηρητικό που ανιχνεύτηκε.

### 7.2. Παρασκευή του δείγματος

- 7.2.1. Σε ογκομετρική φιάλη των 10 ml ζυγίζονται με ακρίβεια περίπου 0,5 (p gram) δείγματος, προστίθεται 1,0 ml του εσωτερικού προτύπου διαλύματος (7.1.2) και 6 ml διαλύτη I (4.5.1) και αναμειγνύονται.
- 7.2.2. Η ογκομετρική φιάλη τοποθετείται επί 10 λεπτά σε λουτρό υπερήχων (5.4). Μετά από ψύξη, συμπληρώνεται ο όγκος με διαλύτη και αναμειγνύεται. Ακολουθεί φυγοκέντρηση ή διήθηση με πτυχωτό ηθμό. Συλλέγεται το υπερκείμενο υγρό ή το διήθημα, ανάλογα με την περίπτωση, για τη χρωματογραφική ανάλυση.

### 7.3. Χρωματογραφία

- 7.3.1. Η διαβάθμιση της κινητής φάσης, η ταχύτητα ροής της, η θερμοκρασία της στήλης και το μήκος κύματος του ανιχνευτή της συσκευής HPLC (5.2) ρυθμίζονται στις συνθήκες που απαιτούνται κατά το στάδιο της ανίχνευσης (6.2.1 ως 6.2.3).
- 7.3.2. Εισάγονται με ένεση 10 μl του διαλύματος δείγματος (7.2.2) και μετρίεται το εμβαδόν των κορυφών. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται με άλλα 10 μl του διαλύματος δείγματος μέχρι να ληφθούν σταθερά αποτελέσματα. Υπολογίζεται και ο λόγος των εμβαδών μεταξύ της κορυφής της προσδιοριζόμενης ένωσης και της κορυφής του εσωτερικού προτύπου.

### 7.4. Βαθμονόμηση

- 7.4.1. Εισάγονται με ένεση 10 μl από κάθε πρότυπο διάλυμα (7.1.3) και μετριοούνται τα εμβαδά των κορυφών.
- 7.4.2. Για κάθε πρότυπο διάλυμα (7.1.3), υπολογίζεται ο λόγος των εμβαδών μεταξύ της κορυφής της εξαμιδίνης ή της διβρωμοεξαμιδίνης ή της διβρωμοπροπαμιδίνης ή της χλωροεξιδίνης και της κορυφής του εσωτερικού προτύπου. Χαράσσεται μια καμπύλη βαθμονόμησης τοποθετώντας τους λόγους των εμβαδών στον άξονα των τεταγμένων και τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις του συντηρητικού που ανιχνεύτηκε στα πρότυπα διαλύματα, σε μικρογραμμάρια ανά ml, στον άξονα των τεταγμένων.
- 7.4.3. Από την καμπύλη βαθμονόμησης (7.4.2) θρίσκεται η συγκέντρωση του ανιχνευθέντος συντηρητικού η οποία αντιστοιχεί στο λόγο των εμβαδών των κορυφών που υπολογίστηκε στο σημείο 7.3.2.

## 8. Υπολογισμός

- 8.1. Υπολογίζεται η περιεκτικότητα σε εξαμιδίνη, διβρωμοεξαμιδίνη, διβρωμοπροπαμιδίνη ή χλωροεξιδίνη του δείγματος, ως ποσοστό μάζας, με τη βοήθεια του τύπου:

$$\% \text{ (m/m)} = \frac{c}{1000 \times p} \times \frac{MB_1}{MB_2}$$

όπου:

$p$  = μάζα σε γραμμάρια του δείγματος που λαμβάνεται για ανάλυση (7.2.1),

$c$  = συγκέντρωση, του συντηρητικού στο διάλυμα δείγματος, σε μικρογραμμάρια ανά ml, η οποία προκύπτει από την καμπύλη βαθμονόμησης,

$MB_1$  = μοριακό βάρος της βασικής μορφής του υπάρχοντος συντηρητικού,

$MB_2$  = μοριακό βάρος του αντίστοιχου άλατος (βλέπε σημείο 10)

## 9. Επαναληψιμότητα (1)

Για περιεκτικότητα εξαμιδίνης, διβρωμοεξαμιδίνης, διβρωμοπροπαμιδίνης ή χλωροεξιδίνης ίση με 0,1 % (m/m), η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο προσδιορισμών που εκτελούνται παράλληλα στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,005 %.

## 10. Πίνακας μοριακών βαρών

Εξαμιδίνη	$C_{20}H_{26}N_4O_2$	354,45
Δισαιθειονική εξαμιδίνη	$C_{20}H_{26}N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$	606,72
Δι-π-υδροξυβενζοϊκή εξαμιδίνη	$C_{20}H_{26}N_4O_2 \cdot 2C_7H_6O_3$	630,71
Διβρωμοεξαμιδίνη	$C_{20}H_{24}Br_2N_4O_2$	512,24
Δισαιθειονική διβρωμοεξαμιδίνη	$C_{20}H_{24}Br_2N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$	764,51
Διβρωμοπροπαμιδίνη	$C_{17}H_{18}Br_2N_4O_2$	470,18
Δισαιθειονική διβρωμοπροπαμιδίνη	$C_{17}H_{18}Br_2N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$	722,43
Χλωροεξιδίνη	$C_{22}H_{30}Cl_2N_{10}$	505,45
Διοξική χλωροεξιδίνη	$C_{22}H_{30}Cl_2N_{10} \cdot 2C_2H_4O_2$	625,56
Διγλουκονική χλωροεξιδίνη	$C_{22}H_{30}Cl_2N_{10} \cdot 2C_6H_{12}O_7$	897,76
Δωδροχλωρική χλωροεξιδίνη	$C_{22}H_{30}Cl_2N_{10} \cdot 2HCl$	578,37

(1) ISO 5725.