

31983L0514

24.10.1983

EUROOPA ÜHENDUSTE TEATAJA

L 291/9

KOLMAS KOMISJONI DIREKTIIV,**27. september 1983,****kosmeetikatoodete koostise kontrolliks vajalikke analüüsimeetodeid käsitlevate liikmesriikide õigusaktide ühtlustamise kohta**

(83/514/EMÜ)

EUROOPA ÜHENDUSTE KOMISJON,

käsiolevas direktiivis sätestatud meetmed on kooskõlas direktiivi 76/768/EMÜ kohandamist tehnika arenguga käsitleva komitee arvamusega,

võttes arvesse Euroopa Majandusühenduse asutamislepingut,

ON VASTU VÕTNUD KÄESOLEVA DIREKTIIVI:

võttes arvesse nõukogu 27. juuli 1976. aasta direktiivi 76/768/EMÜ liikmesriikides kosmeetikatoodete kohta vastuvõetud õigusaktide ühtlustamise kohta, (1) viimati muudetud direktiiviga 83/341/EMÜ, (2) eriti selle artikli 8 lõiget 1,

Artikkel 1

Liikmesriigid võtavad kõik vajalikud meetmed tagamaks, et kosmeetikatoodete ametliku katsetamise käigus:

ning arvestades, et:

— diklorometaani ja 1,1,1-trikloroetaani määramine,

direktiiviga 76/768/EMÜ on ette nähtud kosmeetikatoodete ametlik katsetamine, et tagada kosmeetikatoodete koostist käsitlevate ühenduse õigusnormidega ettenähtud tingimuste täitmine;

— kinoliin-8-ooli ja bis(hüdroksükinoliin)sulfaadi identifitseerimine ja määramine,

— ammoniaagi määramine,

kõik vajalikud analüüsimeetodid tuleks sätestada niipea kui võimalik; kõnealuse eesmärgi saavutamiseks on juba astunud kaks esimest sammu, määratledes teatavad meetodid komisjoni direktiivides 80/1335/EMÜ (3) ja 82/434/EMÜ (4) ning kolmanda sammuna tuleks määratleda meetodid, mis käsitlevad diklorometaani ja 1,1,1-trikloroetaani määramist, kinoliin-8-ooli ja bis(8-hüdroksükinoliin)sulfaadi identifitseerimist ja määramist, ammoniaagi määramist, nitrometaani identifitseerimist ja määramist, merkaptotäädikhappe identifitseerimist ja määramist juuksekoostis- ja -tugevdusvahendites ning depilaatorites, heksaklorofeeni identifitseerimist ja määramist, tosüülklooramiidnaatriumi (kloramiin-T) kvantitatiivset määramist, üldfluori määramist hambapastades, elavhõbeorgaaniliste ühendite identifitseerimist ja määramist ning leelis- ja leelismuldsulfiidide määramist;

— nitrometaani identifitseerimine ja määramine,

— merkaptotäädikhappe identifitseerimine ja määramine juuksekoostis- ja -tugevdusvahendites ning depilaatorites,

— heksaklorofeeni identifitseerimine ja määramine,

— tosüülklooramiidnaatriumi määramine,

— üldfluori määramine hambapastades,

(1) EÜT L 262, 27.9.1976, lk 169.

(2) EÜT L 188, 13.7.1983, lk 15.

(3) EÜT L 383, 31.12.1980, lk 27.

(4) EÜT L 185, 30.6.1982, lk 1.

— elavhõbeorgaaniliste ühendite identifitseerimine ja määramine,

— leelis- ja leelismuldsulfiidide määramine

Artikkel 3

viiakse läbi kooskõlas käesoleva direktiivi lisas kirjeldatud meetoditega.

Käesolev direktiiv on adresseeritud liikmesriikidele.

Artikkel 2

Brüssel, 27. september 1983

Liikmesriigid jõustavad käesoleva direktiivi järgimiseks vajalikud õigus- ja haldusnormid hiljemalt 31. detsembriks 1984.

Komisjoni nimel

komisjoni liige

Liikmesriigid teatavad nendest viivitamata komisjonile.

Frans ANDRIESEN

LISA

DIKLOROMETAANI JA 1,1,1-TRIKLOROETAANI MÄÄRAMINE

1. RAKENDATAVUS JA RAKENDUSALA

Käesolev meetod kirjeldab diklorometaani (metüleenkloriidi) ja 1,1,1-trikloroetaani (metüülkloroformi) määramist kõigis kõnealuseid lahusteid sisaldada võivates kosmeetikatoodetes.

2. MÄÄRATLUS

Käesoleva meetodiga määratud diklorometaani ja 1,1,1-trikloroetaani sisaldust proovis väljendatakse massiprotsentides.

3. PÕHIMÕTE

Meetodi puhul kasutatakse gaasikromatograafiat, kus sisestandardiks on kloroform.

4. REAKTIIVID

Kõik reaktiivid peavad olema analüütiliselt puhtad.

4.1. Kloroform (CHCl_3).4.2. Tetrakloorsüsinik (CCl_4).4.3. Diklorometaan (CH_2Cl_2).4.4. 1,1,1-trikloroetaan (CH_3CCl_3).

4.5. Atsetoon.

4.6. Lämmastik.

5. SEADMED

5.1. Tavalised laboriseadmed.

5.2. Gaasikromatograaf, varustatud soojusjuhtivusdetektoriga.

5.3. Vahepudel, 50–100 ml (vt proovivõtumeetod 5.3).⁽¹⁾5.4. Survegaasisüstal, 25 või 50 µl (vt proovivõtumeetod 5.4.2.2).⁽¹⁾

6. ANALÜÜSI KÄIK

6.1. Proov, mis ei ole surve all: suletavasse koonilisse kolbi kaalutakse täpne kogus proovi. Sisestandardina kaalutakse lisaks kloroformi (4.1) täpselt sellises koguses, mis on samaväärne proovi eeldatavale diklorometaani ja 1,1,1-trikloroetaani sisaldusele. Segatakse hoolikalt.

⁽¹⁾ EÜT L 383, 31.12.1980, lk 27.

- 6.2. Survepakendis proov: kasutatakse proovivõttu käsitlevas peatükis kirjeldatud proovivõtumeetodit, kuid arvestades järgmisi täpsustusi:
- 6.2.1. Pärast proovi viimist vahepudelisse (5.3) viiakse sinna sisestandardina kloroformi (4.1) sellises mahus, mis oleks samaväärne proovi eeldatavale diklorometaaniga ja/või 1,1,1-trikloroetaaniga sisaldusele. Segatakse hoolikalt. Ventiili tühimaht loputatakse 0,5 ml tetrakloorüsünikuga (4.2). Pärast kuivatamist määratakse täpselt lisatud sisestandardi mass kaalumiste vahena.
- 6.2.2. Pärast süstla täitmist prooviga tuleb süstla otsik läbi puhuda lämmastikuga (4.6) nii, et sinna ei jääks jääke enne kromatograafi süstimist.
- 6.2.3. Pärast iga proovi võtmist tuleb ventiili ja ülekandedetaili pind loputada mitu korda atsetooniga (4.5) (kasutades nõuetekohaselt hüpodermilist süstalt) ja seejärel hoolikalt lämmastikuga (4.6) kuivatada.
- 6.2.4. Iga analüüsi korral tehakse mõõtmisi kahe eri vahepudeliga, viis mõõtmist pudeli kohta.

7. KROMATOGRAFEERIMISTINGIMUSED

7.1. **Eelkolonn**

Torud: roostevaba teras.

Pikkus: 300 mm.

Läbimõõt: 3 või 6 mm.

Kolonnitüüp: sama, mis analüütilises kolonnis.

7.2. **Kolonn**

Statsionaarseks faasiks on *Hallcomid M 18 Chromosorb*'il. Kolonnitüüp R peab olema vähemalt 1,5, kus:

$$R = 2 \frac{d'(r_2 - r_1)}{W_1 + W_2}$$

arvestades, et:

r_1 ja r_2 = retentsiooniaeg minutites,

W_1 ja W_2 = piikide laiused millimeetrites poolkõrgusel,

d' = lindi kiirus millimeetrites minutis.

7.3. Näiteks järgmised kolonnid annavad otsitavad tulemused:

Kolonn	I	II
Materjal:	Roostevabast terasest torud	Roostevabast terasest torud
Pikkus:	350 cm	400 cm
Läbimõõt:	3 mm	6 mm
Kandja:		
chromosorb:	WAW	WAW-DMCS-HP
sõelanalüüs:	100–120 mešši	60–80 mešši
Statsionaarne faas:	<i>Hallcomid M 18</i> , 10 %	<i>Hallcomid M 18</i> , 20 %

Temperatuuritingimused võivad erineda sõltuvalt seadme funktsioonist. Näidetes on need järgmised:

Kolonn	I	II
Temperatuurid:		
kolonn:	65 °C	75 °C
aurusti:	150 °C	125 °C
detektor:	150 °C	200 °C
Kandegaas:		
heliumi voolukiirus	45 ml minutis	60 ml minutis
sisselaskerõhk:	2,5 baari	2 baari
Süstitava kogus:	15 µl	15 µl

8. KALIBREERIMISTEGURITE MÄÄRAMISE SEGU

Suletavasse koonilisse kolbi tehakse segu järgmistest täpselt kaalutud ainetest:

diklorometaan (4.3), 30 massiprotsenti;
1,1,1-trikloroetaan (4.4), 35 massiprotsenti;
kloroform (4.1), 35 massiprotsenti.

9. ARVUTAMINE

9.1. *Aine p kalibreerimisteguri arvutamine sisestandardiks valitud aine a suhtes*

Arvestades, et esimene aine on p, kus:

k_p = selle kalibreerimistegur,

m_p = selle mass segus,

A_p = selle piigi pindala.

Arvestades, et teine aine on a, kus:

k_a = selle kalibreerimistegur (võrdne 1ga),

M_a = selle mass segus,

A_a = selle piigi pindala,

siis:

$$k_p = \frac{m_p \times A_a}{M_a \times A_p}$$

Näiteks on saadud järgmised kalibreerimistegurid (kloroformi suhtes: $k = 1$):

diklorometaan: $k_1 = 0,78 \pm 0,03$

1,1,1-trikloroetaan: $k_2 = 1,00 \pm 0,03$

9.2. *Analüüsitavas proovis esineva diklorometaani ja 1,1,1-trikloroetaani massiprotsendi arvutamine*

Arvestades, et:

m_a = sisseviidud kloroformi mass grammides,

M_s = analüüsitava proovi mass grammides,

A_a = kloroformi piigi pindala,

A_1 = diklorometaani piigi pindala,

A_2 = 1,1,1-trikloroetaani piigi pindala,

siis:

$$\text{CH}_2\text{Cl}_2 \text{ sisaldus massiprotsentides} = \frac{m_p \times A_1 \times k_1 \times 100}{A_a \times M_s}$$

$$\text{CH}_3\text{CCl}_3 \text{ sisaldus massiprotsentides} = \frac{m_p \times A_2 \times k_2 \times 100}{A_a \times M_s}$$

10. KORRATAVUS (!)

Kui diklorometaani- ja/või 1,1,1-trikloroetaanisaldus on 25 massiprotsenti, ei tohiks ühest ja samast proovist samaaegselt tehtud kahe määramise tulemuste vahe absoluutväärtuses ületada 2,5 massiprotsenti.

(!) Standard ISO 5725.

KINOLIIN-8-OOLI JA BIS(8-HÜDROKSÜKINOLIIN)SULFAADI IDENTIFITSEERIMINE JA MÄÄRAMINE

1. RAKENDATAVUS JA RAKENDUSALA

Käesolev meetod kirjeldab kinoliin-8-ooli (8-hüdroksükinoliin) ja selle sulfaadi identifitseerimist ja kvantitatiivset määramist.

2. MÄÄRATLUS

Käesoleva meetodi kohaselt määratud kinoliin-8-ooli ja bis(8-hüdroksükinoliin)sulfaadi sisaldust proovis väljendatakse kinoliin-8-ooli massiprotsentides.

3. PÕHIMÕTE

3.1. **Identifitseerimine**

Identifitseeritakse õhekihikromatograafia (ÖKK) abil.

3.2. **Määramine**

Spektrofotomeetriliselt määratakse 410 nm juures kompleks, mis saadakse reaktsioonil Fehlingi lahusega.

4. REAKTIIVID

Kõik reaktiivid peaksid olema analüütiliselt puhtad.

4.1. Kinoliin-8-ool.

4.2. Benseen. Arvestades benseeni toksilisust, tuleb sellega töötades olla väga ettevaatlik.

4.3. Kloroform.

4.4. Naatriumhüdroksiidi 50massiprotsendiline vesilahus.

4.5. Vasksulfaatpentahüdraat.

4.6. Kaaliumnaatriumtartraat.

4.7. Soolhape, 1 M.

4.8. Väävelhape, 0,5 M.

4.9. Naatriumhüdroksiidi lahus, 1 M.

4.10. Etanool.

4.11. 1-butanool.

4.12. Jää-äädikas.

- 4.13. Soolhape, 0,1 N.
- 4.14. *Celite 545* või samaväärne.
- 4.15. **Standardlahused**
- 4.15.1. 100 mg kinoliin-8-ooli (4.1) kaalutakse 100 ml mõõtekolbi. Lahustatakse väikse koguse väävelhappega (4.8). Täiendatakse väävelhappega (4.8) märgini.
- 4.15.2. 100 mg kinoliin-8-ooli kaalutakse 100 ml mõõtekolbi. Lahustatakse etanoolis (4.10). Täiendatakse etanooliga (4.10) märgini ja segatakse.
- 4.16. **Fehlingi lahus**
- Lahus A*
- 7 g vasksulfaatpentahüdraati (4.5) kaalutakse 100 ml mõõtekolbi. Lahustatakse väikses koguses vees. Kolb täidetakse veega märgini ja segatakse.
- Lahus B*
- 35 g kaaliumnaatriumtartraati (4.6) kaalutakse 100 ml mõõtekolbi. Lahustatakse 50 ml vees. Lisatakse 20 ml naatriumhüdroksiidi (4.4). Kolb täidetakse veega märgini ja segatakse. Vahtetult enne kasutamist pipeteeritakse 100 ml mõõtekolbi 10 ml lahust A ja 10 ml lahust B. Täiendatakse märgini ja segatakse.
- 4.17. **Eluendid õhekihikromatograafia (ÕKK) jaoks**
- I: 1-butanool (4.11)/äädikhape (4.12)/vesi (mahuvahekorras 80:20:20).
- II: Kloroform (4.13)/äädikhape (4.12) (mahuvahekorras 95:5)
- 4.18. 2,6-dikloro-4-(kloroimino)tsükloheksa-2,5-dienoon, 1(massi/mahu)protsendiline lahus etanoolis (4.10).
- 4.19. Naatriumkarbonaat, 1(massi/mahu)protsendiline vesilahus.
- 4.20. Etanool (4.10), 30mahuprotsendiline vesilahus.
- 4.21. Dinaatriumdivesiniketüleendiamiintetraatsetaat, 5(massi/mahu)protsendiline vesilahus.
- 4.22. **Puhverlahus, pH 7**
- 27 g veevaba kaaliumdivesinikortofosfaati ja 70 g dikaaliumdivesinikortofosfaadi trihüdraati kaalutakse 1 l mõõtekolbi. Kolb täidetakse veega märgini.
- 4.23. **Ettevalmistatud ÕKK-plaadid**
- Valmis ÕKK-plaadid, paksusega 0,25 mm (nt *Merck Kieselgel 60* või samaväärsed). Enne kasutamist pihustatakse neile 10 ml reaktiivi (4.21) ja kuivatatakse temperatuuril 80 °C.
5. SEADMED
- 5.1. Klaaslihviga ümarkolb, 100 ml.
- 5.2. Mõõtekolvid.
- 5.3. Mõõtepipetid, 10 ja 5 ml.

- 5.4. Mahtpipetid, 20, 15, 10 ja 5 ml.
- 5.5. Jaotuslehtrid, 100, 50 ja 25 ml.
- 5.6. Kurdfilter, läbimõõt 90 mm.
- 5.7. Pöördaurusti.
- 5.8. Klaaslihviga püstjahuti.
- 5.9. Spektrofotomeeter.
- 5.10. Kütetid optilise tee pikkusega 10 mm.
- 5.11. Küttega magnetsegaja.
- 5.12. Klaasist kromatograafiakoloni mõõtmed: pikkus 160 mm, läbimõõt 8 mm, allosa kitsenev, kuhu pannakse klaasvillast tropp, ülaosas adapter rõhu rakendamiseks.
6. ANALÜÜSI KÄIK
- 6.1. **Identifitseerimine**
- 6.1.1. *Vedelad proovid*
- 6.1.1.1. Uuritava proovi ühe osa pH viiakse 7,5ni ja 10 µl kantakse eelnevalt töödeldud silikageeliga ÖKK-plaadi (4.23) stardijoonele.
- 6.1.1.2. 10 ja 30 µl standardlahust (4.15.2) kantakse stardijoonele kahte teise punkti, misjärel elueeritakse plaati ühes kahest eluendist (4.17).
- 6.1.1.3. Kui lahusti piir on tõusnud 150 mm, kuivatatakse plaat temperatuuril 110 °C (15 minutit). UV-lambi (366 nm) all fluorestseeruvad kinoliin-8-ooli laigud kollaselt.
- 6.1.1.4. Plaadile pihustatakse naatriumkarbonaadi lahust (4.19). Kuivatatakse ja pihustatakse 2,6-dikloro-4-(kloroimino)tsükloheksa-2,5-dienooni lahust (4.18). Kinoliin-8-ool muutub nähtavaks sinise laiguna.
- 6.1.2. *Tahked proovid või kreemid*
- 6.1.2.1. 1 g proovi disperseeritakse 5 ml puhverlahuses (4.22). Seejärel viiakse koos 10 ml kloroformiga (4.3) jaotuslehtrisse ja loksutatakse. Pärast kloroformikihi eraldamist ekstraheeritakse veeikihti veel kaks korda 10 ml kloroformiga (4.3). Ühendatud ja filtreeritud kloroformiekstraktid aurutatakse 100 ml ümarkolvis (5.1) pöördaurustis (5.7) peaaegu kuivaks. Jääk lahustatakse 2 ml kloroformis (4.3) ning 10 ja 30 µl saadud lahust kantakse silikageeliga ÖKK-plaadile (4.23) eespool toodud punktis 6.1.1.1 kirjeldatud meetodil.
- 6.1.2.2. 10 ja 30 µl standardlahust (4.15.2) kantakse plaadile ja jätkatakse punktides 6.1.1.2–6.1.1.4 kirjeldatud viisil.
- 6.2. **Määramine**
- 6.2.1. *Vedelad proovid*
- 6.2.1.1. 5 g proovi kaalutakse 100 ml ümarkolbi. Lisatakse 1 ml väävelhappe lahust (4.8) ja aurutatakse segu peaaegu kuivaks vaakumis temperatuuril 50 °C.

- 6.2.1.2. Jääk lahustatakse 20 ml soojas vees. Kantakse 100 ml mõõtekolbi. Loputatakse kolm korda 20 ml veega. Täiendatakse veega 100 milliliitriini ja segatakse.
- 6.2.1.3. 5 ml kõnealust lahust pipeteeritakse 50 ml jaotuslehtrisse (5.5). Lisatakse 10 ml Fehlingi lahust (4.16). Saadud kinoliin-8-ool-vaskkompleksi [oksiinvask (ISO)] ekstraheeritakse kolm korda 8 ml kloroformiga (4.3).
- 6.2.1.4. Kloroformikihid filtreeritakse ja kogutakse 25 ml mõõtekolbi (5.2). Täiendatakse kloroformiga (4.3) määrgini ja loksutatakse. Mõõdetakse kollase lahuse optiline tihedus 410 nm juures kloroformi suhtes.
- 6.2.2. *Tahked proovid või kreemid*
- 6.2.2.1. 0,500 g proovi kaalutakse 100 ml ümarkolbi (4.1). Lisatakse 30 ml benseeni (4.2) ja 20 ml soolhapet (4.7). Kolvi sisu keedetakse püstjahuti all segades 30 minutit.
- 6.2.2.2. Kolvi sisu viiakse 100 ml jaotuslehtrisse (5.5). Loputatakse 5 ml 1 N soolhappes (4.7). Vesifaas viiakse ümarkolbi (5.1) ja benseenifaasi pestakse 5 ml soolhappes (4.7).
- 6.2.2.3. Edasist töötlemist takistava emulsiooni puhul segatakse 0,500 g proovi 2 g *Celite 545*ga (4.14), et tekiks vabalt liikuv pulber. Segu viiakse väikeste koguste kaupa klaasist kromatograafiakoloni (5.12).
- Pärast iga lisamist tambitakse koloni täidis kinni. Kohe pärast segu viimist koloni elueeritakse soolhappes (4.13) nii, et 10 ml eluaati saadakse umbes 10 minuti jooksul (vajaduse korral võib elueerida kerge lämmastikurõhu all). Elueerimisel tuleb jälgida, et koloni täidis oleks kogu aeg kaetud soolhappes. Esimest 10 ml eluaati töödeldakse edasi punktis 6.2.2.4 kirjeldatud viisil.
- 6.2.2.4. Kogutud vesifaasid (6.2.2.2) või eluaat (6.2.2.3) aurutatakse pöördaurustis vaakumi all peaaegu kuivaks.
- 6.2.2.5. Jääk lahustatakse 6 ml naatriumhüdrosiidilahuses (4.9). Lisatakse 20 ml Fehlingi lahust (4.16) ja kolvi sisu viiakse 50 ml jaotuslehtrisse (5.5). Kolb loputatakse 8 ml kloroformiga (4.3). Loksutatakse ja kloroformifaas filtreeritakse 50 ml mõõtekolbi (5.2).
- 6.2.2.6. Ekstraheerimist korratakse kolm korda 8 ml kloroformiga (4.3). Kloroformifaasid filtreeritakse ja kogutakse 50 ml kolbi. Täiendatakse kloroformiga (4.3) määrgini ja loksutatakse. Mõõdetakse kollase lahuse optiline tihedus 410 nm juures kloroformi (4.3) suhtes.

7. STANDARDKÕVER

Nelja 100 ml ümarkolbi (5.1), milles igaihes on 3 ml 30 % etanooli vesilahust, pipeteeritakse 5, 10, 15 ja 20 ml standardlahust (4.15.1), mis vastab 5, 10, 15 ja 20 mg kinoliin-8-oolile. Analüüsi jätkatakse punkti 6.2.1 kohaselt.

8. ARVUTAMINE

8.1. *Vedelad proovid*

$$\text{Kinoliin-8-ooli sisaldus massiprotsentides} = \frac{a}{m} \times 100$$

kus:

a = kinoliin-8-ooli sisaldus milligrammides standardkõveral (7),

m = katsekoguse mass milligrammides (6.2.1.1).

8.2. **Tahked proovid või kreemid**

$$\text{Kinoliin-8-ooli sisaldus massiprotsentides} = \frac{2a}{m} \times 100$$

kus:

a = kinoliin-8-ooli sisaldus milligrammides standardkõveral (7),

m = katsekoguse mass milligrammides (6.2.2.1).

9. KORRATAVUS (1)

Kui kinoliin-8-ooli sisaldus on umbes 0,3 %, ei tohiks ühest ja samast proovist samaaegselt tehtud kahe määramise tulemuste vahe absoluutväärtuses ületada 0,02 %.

AMMONIAAGI MÄÄRAMINE

1. RAKENDATAVUS JA RAKENDUSALA

Käesolev meetod kirjeldab ammoniaagi määramist kosmeetikatoodes.

2. MÄÄRATLUS

Käesoleva meetodiga määratud ammoniaagisisaldust proovis väljendatakse ammoniaagi massiprotsendina.

3. PÕHIMÕTE

Metanooli vesilahusega lahjendatud kosmeetikatoote katsekogusele lisatakse baariumkloriidi lahust. Võimalik sade filtreeritakse või tsentrifuugitakse välja. Sellega välditakse ammoniaagi kadu veeauruga destilleerimisel teatavatest ammoniumisooladest, näiteks karbonaatidest ja vesinikkarbonaatidest, ning rasvhapete ammoniumisooladest, v.a ammoniumatsetaadi puhul.

Ammoniaak destilleeritakse veeauruga filtraadist või supernatandist ning määratakse potentsiomeetriliselt või muu tiitrimismeetodiga.

4. REAKTIIVID

Kõik reaktiivid peaksid olema analüütiliselt puhtad.

4.1. Metanool.

4.2. Baariumkloriidihüdraat, 25(massi/mahu)protsendiline lahus.

4.3. Ortboorhape, 4(massi/mahu)protsendiline lahus.

4.4. Väävelhape 0,25 M standardlahus.

4.5. Vahutamistvastane vedelik.

4.6. Naatriumhüdrosiidi 0,5 M standardlahus.

4.7. Indikaator, vajaduse korral: 5 ml 0,1(massi/mahu)protsendilist metüülpunase etanoolilahust segatakse 2 ml 0,1(massi/mahu)protsendilise metüleensinise vesilahusega.

(1) Standard ISO 5725.

5. SEADMED
- 5.1. Tavalised laboriseadmed.
- 5.2. Tsentrifuug koos 100 ml korgiga tsentrifuugiklaasidega.
- 5.3. Veeaurdestillatsiooniparaat.
- 5.4. Potentsiomeeter.
- 5.5. Klaasist indikaatorelektrood ja kalomelvõrdluselektrood.
6. ANALÜÜSI KÄIK
- 6.1. 100 ml mõõtekolbi kaalutakse proovi koguses (m), mis vastab maksimaalselt 150 mg ammoniaagile.
- 6.2. Lisatakse 10 ml vett, 10 ml metanooli (4.1) ja 10 ml baariumkloriidi lahust (4.2). Täiendatakse metanooliga (4.1) 100 milliliitriini.
- 6.3. Segatakse ja jäetakse ööseks külmkappi seisma (temperatuurile 5 °C).
- 6.4. Seejärel filtreeritakse või tsentrifugeeritakse külma lahust suletud katseklaasides 10 minutit, et saada selge filtraat või supernatandikiht.
- 6.5. Veeaurdestillatsiooniparaati (5.3) pipeteeritakse 40 ml kõnealust selget lahust, seejärel lisatakse vajaduse korral 0,5 ml vahutamistvastast vahendit (4.5).
- 6.6. Destilleeritakse ja 200 ml destillaati kogutakse 250 ml keeduklaasi, mis sisaldab 10 ml väävelhappe standardlahust (4.4) ja 0,1 ml indikaatorit (4.7).
- 6.7. Happe liig tiitritakse tagasi naatriumhüdroksiidi standardlahusega (4.6).
- 6.8. NB: Potentsiomeetrisel määramisel jaoks kogutakse 200 ml destillaati 250 ml keeduklaasi, mis sisaldab 25 ml ortoboorhappe lahust (4.3) ja tiitritakse väävelhappe standardlahusega (4.4), registreerides neutraliseerimiskõvera.

7. ARVUTAMINE

7.1. Arvutamine tagasitiitrimise korral

Arvestades, et:

V_1 = analüüsiks kulunud naatriumhüdroksiidi lahuse (4.6) maht milliliitrites,

M_1 = selle tegelik molaarsus (4.6),

M_2 = väävelhappe lahuse (4.4) tegelik molaarsustegur,

m = võetud katsekoguse (6.1) mass milligrammides,

siis:

$$\text{ammoniaagisisaldus massiprotsentides} = \frac{(20 M_2 - V_1 M_1) \times 17 \times 100}{0,4 m} = \frac{(20 M_2 - V_1 M_1) \times 4250}{m}$$

7.2. **Arvutamine otsese potentsiomeetrilise tiitrimise korral**

Arvestades, et:

V_2 = analüüsiks kulunud väävelhappe lahuse (4.4) maht milliliitrites,

M_2 = selle tegelik molaarsus (4.4),

m = võetud katsekoguse (6.1) mass milligrammides,

siis:

$$\text{ammoniaagisisaldus massiprotsentides} = \frac{V_2 \times M_2 \times 17 \times 100}{0,4 m} = \frac{4250 V_2 \times M_2}{m}$$

8. KORRATAVUS (1)

Kui ammoniaagisisaldus on umbes 6 %, ei tohiks ühest ja samast proovist samaaegselt tehtud kahe määramise tulemuste vahe absoluutväärtuses ületada 0,6 %.

NITROMETAANI IDENTIFITSEERIMINE JA MÄÄRAMINE

1. RAKENDATAVUS JA RAKENDUSALA

Käesolev meetod sobib kuni 0,3 % nitrometaani identifitseerimiseks ja määramiseks aerosoolilalloonidesse pakendatud kosmeetikatoodetes.

2. MÄÄRATLUS

Käesoleva meetodi kohaselt määratud nitrometaanisisaldust proovis väljendatakse nitrometaani massiprotsendina kogu aerosoolilalloonis sisu kohta.

3. PÕHIMÕTE

Nitrometaan identifitseeritakse värvusreaktsiooni abil. Nitrometaan määratakse gaasikromatograafiliselt pärast sisestandardi lisamist.

4. IDENTIFITSEERIMINE

4.1. **Reaktiivid**

Kõik reaktiivid peaksid olema analüütiliselt puhtad.

4.1.1. Naatriumhüdrosiid, 0,5 M lahus.

4.1.2. *Folini reaktiiv*

0,1 g naatrium-3,4-dihüdro-3,4-dioksonaftaleen-1-sulfonaati lahustatakse vees ja lahjendatakse 100 milliliitri ni.

4.2. **Analüüsi käik**

1 ml proovile lisatakse 10 ml punktis 4.1.1 nimetatud lahust ja 1 ml punktis 4.1.2 nimetatud lahust. Violetne värvus osutab nitrometaani olemasolule.

5. MÄÄRAMINE

5.1. **Reaktiivid**

Kõik reaktiivid peavad olema analüütiliselt puhtad.

(1) Standard ISO 5725.

5.1.1. Kloroform (sisestandard 1).

5.1.2. 2,4-dimetüülheptaan (sisestandard 2).

5.1.3. Etanool, 95 %.

5.1.4. Nitrometaan.

5.1.5. *Kloroformi võrdluslahus*

25 ml tareeritud mõõtekolbi viiakse 650 mg kloroformi (5.1.1). Kolb ja selle sisu kaalutakse uuesti hoolikalt. Täidetakse 95 % etanooliga (5.1.3) 25 milliliitri. Kaalutakse ja arvutatakse kloroformi massiprotsent kõnealusel lahuses.

5.1.6. *2,4-dimetüülheptaani võrdluslahus*

Toimitakse analoogselt kloroformi võrdluslahusega, kuid 25 ml mõõtekolbi kaalutakse 270 mg 2,4-dimetüülheptaani (5.1.2).

5.2. **Seadmed**

5.2.1. Leekionisatsioonidetektoriga gaasikromatograaf.

5.2.2. Aerosoolidest proovide võtmise seadmed (vahepudel, mikrosüstlad jne), nagu on kirjeldatud komisjoni 22. detsembri 1980. aasta direktiivi 80/1335/EMÜ⁽¹⁾ lisa II peatükis.

5.2.3. Tavalised laboriseadmed.

5.3. **Analüüsi käik**

5.3.1. *Proovi ettevalmistamine*

100 ml tareeritud vahepudelis, mis on läbi puhutud või tühjendatud eespool nimetatud direktiivi II peatüki punktis 5.4 kirjeldatud viisil, viiakse umbes 5 ml üht sisestandardi lahust (5.1.5 või 5.1.6). Kasutatakse 10 või 20 ml nõelata klaassüstalt, mis on kinnitatud ülekandelüli külge eespool nimetatud komisjoni direktiivi II peatüki punktis 5 kirjeldatud viisil. Sisestatud koguse määramiseks kaalutakse uuesti. Samal viisil viiakse sellesse pudelisse umbes 50 g aerosooliballoonist pärineva proovi sisu. Vahepudel kaalutakse uuesti, et määrata sinna kantud proovi kogus. Segatakse hästi.

Kindlaksmääratud mikrosüstla (5.2.2) abil süstitakse umbes 10 µl. Süstitakse viis korda.

5.3.2. *Standardi ettevalmistamine*

50 ml mõõtekolbi kaalutakse täpselt 500 mg nitrometaani (5.1.4) ning 500 mg kloroformi (5.1.1) või 210 mg 2,4-dimetüülheptaani (5.1.2). Täiendatakse kuni märgini 95 % etanooliga (5.1.3). Segatakse hästi. 5 ml kõnealust lahust viiakse 20 ml mõõtekolbi. Täiendatakse kuni märgini 95 % etanooliga (5.1.3).

Kindlaksmääratud mikrosüstla (5.2.2) abil süstitakse umbes 10 µl. Süstitakse viis korda.

5.3.3. *Gaasikromatograafia tingimused*

5.3.3.1. Kolonn

Kolonn koosneb kahest osast, millest esimese täidiseks on didetsüülftaal *Gas Chrom Q-1* ja teisel *Ucon 50 HB 280X Gas Chrom Q-1*. Ettevalmistatud kombineeritud kolonni lahutusvõime R peab olema vähemalt 1,5, kus:

⁽¹⁾ EÜT L 383, 31.12.1980, lk 27.

$$R = 2 \frac{d' (r_2 - r_1)}{W_1 + W_2}$$

arvestades, et:

r_1 ja r_2 = retentsiooniaeg minutites,

W_1 ja W_2 = piikide laiused millimeetrites poolkõrgusel,

d' = lindi kiirus millimeetrites minutis.

Ettenähtud lahutusvõime annavad näiteks kaks järgmist osa:

Kolonn A:

Materjal: roostevaba teras.

Pikkus: 1,5 m.

Läbimõõt: 3 mm.

Kolonn täidis: 20 % didetsüülfalaat *Gas Chrom Q-1* (100–120 mešši).

Kolonn B:

Materjal: roostevaba teras.

Pikkus: 1,5 m.

Läbimõõt: 3 mm.

Kolonn täidis: 20 % *Ucon 50 HB 280X Gas Chrom Q-1* (100–120 mešši).

5.3.3.2. Detektor

Leekionisatsioonidetektori elektromeetri sobivaks tundlikkuseks on 8×10^{-10} A.

5.3.3.3. Temperatuuritingimused

Sobivaks peetakse järgmisi temperatuure:

aurusti: 150 °C,

detektor: 150 °C,

kolonn: 50–80 °C sõltuvalt kolonnide ja seadmete iseärasustest.

5.3.3.4. Sobivad gaasid

Kandegaas: lämmastik.

Rõhk: 2,1 baari.

Voolukiirus: 40 ml/min.

Detektori gaas: vastavalt detektori valmistaja ettekirjutusele.

6. ARVUTAMINE

6.1. **Nitrometaani kalibreerimistegur arvutatuna kasutatud sisestandardi suhtes**

Kui n tähistab nitrometaani:

arvestades, et:

k_n = selle kalibreerimistegur,

m'_n = selle mass segus (grammides),

S'_n = selle piigi pindala.

Kui c tähistab sisestandardit, kloroformi või 2,4-dimetüülheptaani:

arvestades, et:

m'_c = selle mass segus (grammides),

S'_c = selle piigi pindala,

siis:

$$kr_n = \frac{m'_n}{m'_c} \times \frac{S'_c}{S'_n}$$

(k_n on seadme funktsioon).

6.2. **Nitrometaani sisaldus proovis**

Kui n tähistab nitrometaani:

arvestades, et:

k_n = selle kalibreerimistegur,

S_n = selle piigi pindala.

Kui c tähistab sisestandardit, kloroformi või 2,4-dimetüülheptaani:

arvestades, et:

m_c = selle mass segus (grammides),

S_c = selle piigi pindala,

M = ülekantud aerosooli mass grammides,

siis proovi nitrometaanisaldus massiprotsentides on:

$$\frac{m_c}{M} \times \frac{k_n \times S_n}{S_c} \times 100$$

7. KORRATAVUS (¹)

Kui nitrometaanisaldus on umbes 0,3 massiprotsenti, ei tohiks ühest ja samast proovist samaaegselt tehtud kahe määramise tulemuste vahe absoluutväärtuses ületada 0,03 massiprotsenti.

MERKAPTOÄÄDIKHAPPE IDENTIFITSEERIMINE JA MÄÄRAMINE JUUKSEKOOLUTUS- JA -TUGEVDUS-VAHENDITES NING DEPILAATORITES

1. RAKENDATAVUS JA RAKENDUSALA

Käesolev meetod kirjeldab merkaptotäädikhappe identifitseerimist ja määramist juuksekoolutus- ja -tugevdusvahendites ning depilaatorites, milles võib olla ka muid redutseerijaid.

2. MÄÄRATLUS

Käesoleva meetodiga määratud merkaptotäädikhappe sisaldust proovis väljendatakse merkaptotäädikhappe massiprotsendina.

3. PÕHIMÕTE

Merkaptotäädikhappe identifitseeritakse tilkanaliüsidega ja õhekihikromatograafia (ÕKK) abil ning määratakse jodomeetriselt või gaasikromatograafiliselt.

4. IDENTIFITSEERIMINE

4.1. *Identifitseerimine tilkanaliüsidega*

4.1.1. *Reaktiivid*

Kõik reaktiivid peaksid olema analüütiliselt puhtad.

4.1.1.1. Pliidi(atsetaat)paber.

4.1.1.2. Soolhappe lahus (üks osa kontsentreeritud soolhapet ja üks osa vett).

4.1.2. *Analüüsi käik*

4.1.2.1. Merkaptotäädikhappe identifitseerimine värvusreaktsiooni abil pliidi(atsetaadiga)

Tilk analüüsitava proovi asetatakse pliidi(atsetaat)paberile (4.1.1.1). Kui ilmneb erekollane värvus, siis on proovis tõenäoliselt merkaptotäädikhapet.

Tundlikkus: 0,5 %.

4.1.2.2. Anorgaaniliste sulfiidide tõendamine hapestamisel tekkiva vesiniksulfiidi abil

Katseklaasi viiakse mõned milligrammid uuritavat proovi. Lisatakse 2 ml destilleeritud vett ja 1 ml soolhapet (4.1.1.2). Eraldub lõhna järgi äratuntav vesiniksulfiid ja pliidi(atsetaat)paberil (4.1.1.1) moodustub must pliisulfiidi sade.

(¹) Standard ISO 5725.

Tundlikkus: 50 ppm.

4.1.2.3. Sulfitite tõendamine hapestamisel tekkiva vääveldioksiidi abil

Analüüs tehakse punktis 4.1.2.2 kirjeldatud viisil. Segu lastakse keema. Vääveldioksiid on äratuntav lõhna järgi ja redutseerivate omaduste järgi näiteks permanganaatioonide suhtes.

4.2. **Identifitseerimine õhekihikromatograafia (ÕKK) abil**

4.2.1. *Reaktiivid*

Kõik reaktiivid peaksid olema analüütiliselt puhtad, kui ei ole teisiti märgitud.

4.2.1.1. Merkaptotäädikhape (tioglükoolhape), miinimumpuhtus 98 % jodomeetriliselt analüüsituna.

4.2.1.2. 2,2'-ditiodi(äädikhape), miinimumpuhtus 98 % jodomeetriliselt analüüsituna.

4.2.1.3. 2-merkaptopropioonhape (tiopiimhape), miinimumpuhtus 95 % jodomeetriliselt analüüsituna.

4.2.1.4. 3-merkaptopropioonhape, miinimumpuhtus 98 % jodomeetriliselt analüüsituna.

4.2.1.5. 3-merkaptopropaan-1,2-diool (1-tioglütserool), miinimumpuhtus 98 % jodomeetriliselt analüüsituna.

4.2.1.6. Kasutusvalmis ÕKK-plaadid, silikageeli kihi paksus 0,25 mm.

4.2.1.7. ÕKK-plaadid, alumiiniumoksiid, Merck F 254E või samaväärne.

4.2.1.8. Kontsentreeritud soolhape, $d_4^{20} = 1,19$ g/ml.

4.2.1.9. Etüülatsetaat.

4.2.1.10. Kloroform.

4.2.1.11. Diisopropüüleeter.

4.2.1.12. Süsiniktetrakloriid.

4.2.1.13. Jää-äädikhape.

4.2.1.14. Kaaliumjodiid, 1(massi/mahu)protsendiline vesilahus.

4.2.1.15. Plaatinatetrakloriid, 0,1(massi/mahu)protsendiline vesilahus.

4.2.1.16. Eluendid

4.2.1.16.1. Etüülatsetaat (4.2.1.9), kloroform (4.2.1.10), diisopropüüleeter (4.2.1.11), äädikhape (4.2.1.13) (mahuvahekorras 20:20:10:10).

4.2.1.16.2. Kloroform (4.2.1.10), äädikhape (4.2.1.13) (mahuvahekorras 90:20).

4.2.1.17. Ilmutid

4.2.1.17.1. Vahetult enne kasutamist segatakse võrdses koguses punktides 4.2.1.14 ja 4.2.1.15 toodud lahuseid.

4.2.1.17.2. Broomi lahus, 5 (massi/mahu) protsenti: 5 g broomi lahustatakse 100 ml süsiniktetrakloriidis (4.2.1.12).

4.2.1.17.3. Fluorestsiniilahus, 0,1 (massi/mahu) protsenti: 100 mg fluorestsini lahustatakse 100 ml etanoolis.

4.2.1.17.4. Heksaammooniumheptamolüüdaat, 1(massi/mahu)protsendiline vesilahus.

4.2.1.18. Võrdluslahused

4.2.1.18.1. Merkaptotäädikhape (4.2.1.1), 0,4(massi/mahu)protsendiline vesilahus.

4.2.1.18.2. 2,2'-ditiodiäädikhape (4.2.1.2), 0,4(massi/mahu)protsendiline vesilahus.

4.2.1.18.3. 2-merkaptopropioonhape (4.2.1.3), 0,4(massi/mahu)protsendiline vesilahus.

4.2.1.18.4. 3-merkaptopropioonhape (4.2.1.4), 0,4(massi/mahu)protsendiline vesilahus.

4.2.1.18.5. 3-merkaptopropaan-1,2-diool (4.2.1.5), 0,4(massi/mahu)protsendiline vesilahus.

4.2.2. *Seadmed*

Tavalised ÖKK-seadmed.

4.2.3. *Analüüsi käik*4.2.3.1. *Proovide töötlemine*

Katsekogus hapestatakse pH-ni 1 mõne tilga soolhappega (4.2.1.8) ja vajaduse korral filtreeritakse.

Teatavatel juhtudel võib olla soovitatav proovi lahjendada. Sel juhul hapestatakse seda enne lahjendamist.

4.2.3.2. *Elueerimine*

Plaadile kantakse 1 µl proovi (4.2.3.1) ja üks liiter kõiki viit võrdluslahust (4.2.1.18). Plaat kuivatatakse hoolikalt kerges lämmastikuvoolus ja elueeritakse lahustitega (4.2.1.16.1 või 4.2.1.16.2). Plaat kuivatatakse võimalikult kiiresti, et vähendada tiolide oksüdeerumist miinimumini.

4.2.3.3. *Määramine*

Plaadile pihustatakse üht kolmest reaktiivist (4.2.1.17.1, 4.2.1.17.3 või 4.2.1.17.4). Kui plaadile pihustatakse punktis 4.2.1.17.3 nimetatud reaktiivi, töödeldakse seda broomiaurudega (nt kambris, milles on väike punktis 4.2.1.17.2 nimetatud reaktiivi sisaldav keeduklaas) seni, kuni laigud muutuvad nähtavaks. Pihustatava reaktiiviga (4.2.1.17.4) määramine on otstarbekas ainult sel juhul, kui ÖKK-plaadi kuivamisae ei ületa 30 minutit.

4.2.3.4. *Tõlgendamine*

Võrdluslahuste R_f väärtusi ja värvust võrreldakse standardlahuste omadega. Allpool on R_f keskvaartused esitatud ainult ligikaudseks võrdluseks. Need sõltuvad järgmistest asjaoludest:

- ÖKK-plaadi aktiveeritus kromatografeerimise ajal,
- kromatograafiakambri temperatuur.

Silikageelikihil saadud R_f väärtuste näited

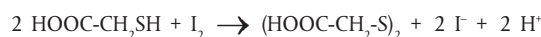
	Eluendid	
	4.2.1.16.1	4.2.1.16.2
Merkaptoäädikhape	0,25	0,80
2-merkaptopropioonhape	0,40	0,95
2,2'-ditiidiäädikhape	0,00	0,35
3-merkaptopropioonhape	0,45	0,95
3-merkaptopropaan-1,2-diool	0,45	0,35

5. **MÄÄRAMINE** (vt joonealust märkust NB)

Määramist tuleks alati alustada jodomeetriliselt.

5.1. **Jodomeetria**5.1.1. *Põhimõte*

Määramiseks oksüdeeritakse -SH-rühma joodiga happelises keskkonnas vastavalt järgmisele võrrandile:

5.1.2. *Reaktiivid*

Jood, 0,05 M standardlahus.

NB: Oksüdeerimise vältimiseks tuleb merkaptoäädikhape määrata kasutamata tootes, mis on võetud vahetult enne analüüsi avatud tootepakendist.

5.1.3. *Seadmed*

Tavalised laboriseadmed.

5.1.4. *Analüüsi käik*

Täpne kogus (0,5–1 g) proovi kaalutakse 150 ml suletavasse koonilisse kolbi, milles on 50 ml destilleeritud vett. Lisatakse 5 ml soolhapet (4.1.1.2) (lahuse pH on umbes 0) ja tiitritakse joodilahusega (5.1.2) kuni kollase värvuse ilmumiseni. Soovi korral kasutatakse indikaatorit (nt tärgliselahust või süsiniktetrakloriidi).

5.1.5. *Arvutamine*

Merkaptoäädikhappe sisaldus arvutatakse järgmise valemi abil:

$$\text{sisaldus massiprotsentides} = \frac{90 \times n \times 100}{1000 \times 10 \times m} = \frac{0,92 n}{m}$$

kus:

m = katsekoguse mass grammides,

n = kasutatud joodilahuse (5.1.2) maht.

5.1.6. *Märkused*

Kui arvutuse tulemusena on markaptoäädikhappe sisaldus lubatud maksimaalsest sisaldusest väiksem 0,1 % või rohkem, ei ole vaja määramist jätkata. Kui tulemus on võrdne maksimaalse lubatud sisaldusega või sellest suurem ja kui identifitseerimise käigus on avastatud mitmeid redutseerijaid, on vaja läbi viia gaasikromatograafiline määramine.

5.2. ***Gaasikromatograafia***5.2.1. *Põhimõte*

Merkaptoäädikhape eraldatakse abiainest kaadmiumdiatsetaadi lahusega sadestamise teel. Pärast metüleerimist diasomeetaniga, mis valmistatakse kohapeal või varem dietüüleetri lahuses, mõõdetakse merkaptoäädikhappe metüülderivaat gaasi-/vedelikkromatograafiliselt, kusjuures sise-standardina kasutatakse metüüloktanoati.

5.2.2. *Reaktiivid*

Kõik reaktiivid peavad olema analüütiliselt puhtad.

5.2.2.1. Merkaptoäädikhape, 98 %.

5.2.2.2. Soolhape, $d_4^{20} = 1,19$ g/ml.

5.2.2.3. Metanool.

5.2.2.4. Kaadmiumdiatsetaatdihüdraadi vesilahus, 10 (massi/mahu) protsenti.

5.2.2.5. Metüüloktanoaat, 2(massi/mahu)protsendiline lahus metanoolis.

5.2.2.6. Atsetaathüdroksiid (pH 5):

Naatriumatsetaatrihüdraat, 77 g.

Jää-äädikhape, 27,5 g.

Demineraliseeritud vesi, et viia lõppmaht ühe liitrini.

5.2.2.7. Soolhape, 3 M lahus metanoolis (5.2.2.3), värskelt valmistatud.

5.2.2.8. 1-metüül-3-nitro-1-nitrosoguanidiin.

5.2.2.9. Naatriumhüdroksiid, 5 M lahus.

5.2.2.10. Jood, 0,05 M standardlahus.

5.2.2.11. Dietüüleeter.

5.2.2.12. Diasometaani lahus, mis on valmistatud N-metüül-N-nitrosotolueen-4-sulfooniidist (Fieser, Reagents for Organic Synthesis (Wiley), 1967).

Saadud lahus sisaldab umbes 1,5 g diasometaani 100 ml dietüüleetris. Et diasometaan on toksiline ja väga ebapüsiv gaas, tuleb kõiki katseid teha võimsas tõmbekapis ja vältida tuleb lihvklasseadmeid (selleks otstarbeks on spetsiaalsed komplektid).

5.2.3. Seadmed

5.2.3.1. Tavalised laboriseadmed.

5.2.3.2. Seadmed diasometaani valmistamiseks kohapealse metüleerimise jaoks (vt Fales, H.M., Jaouni, T.M. and Babashak, J.F., *Analyt. Chem.* 1973, 45, 2302)

5.2.3.3. Seadmed diasometaani eelnevaks valmistamiseks (Fieser).

5.2.4. Proovi ettevalmistamine

50 ml tsentrifuugiküveti kaalutakse piisav kogus proovi, mis sisaldab eeldatavalt 50–70 mg merkaptoäädikhapet. Hapestatakse mõne tilga soolhappega (5.2.2.2), et pH oleks umbes 3.

Lisatakse 5 ml demineraliseeritud vett ja 10 ml atsetaathapetlahust (5.2.2.6).

pH-paberiga kontrollitakse, et pH oleks umbes 5. Seejärel lisatakse 5 ml kaadmiumdiatsetaadi lahust (5.2.2.4).

Oodatakse 10 minutit ja seejärel tsentrifuugitakse vähemalt 15 minutit 4 000 g juures. Eemaldatakse supernatant, mis võib sisaldada lahustumatut rasva (kreemide puhul). Seda rasva ei tohi segi ajada tioolidega, mis kogunevad ühtse massina katseklaasi põhja. Kontrollitakse, et mõne tilga kaadmiumdiatsetaadi lahuse (5.2.2.4) lisamisel supernatandile ei tekiks sadet.

Kui varasema identifitseerimise käigus ei ilmnenud muid redutseerijaid kui tioolid, kontrollitakse jodomeetriliselt, et tioolide sisaldus supernatandis ei oleks suurem kui 6–8 % esialgsest kogusest.

10 ml metanooli (5.2.2.3) viiakse sadet sisaldavasse tsentrifuugiküveti ja sade disperseeritakse pulgaga segades. Tsentrifugeeritakse uuesti vähemalt 15 minutit 4 000 g juures. Supernatant valatakse välja ja kontrollitakse, et see ei sisaldaks tiole.

Sadet pestakse teist korda eespool kirjeldatud viisil.

Samasse tsentrifuugiküveti lisatakse:

— 2 ml metüüloktanoaadi lahust (5.2.2.5),

— 5 ml soolhappe lahust metanoolis (5.2.2.7).

Tioolid lahustatakse täielikult (väike kogus lahustumatuid aineid võib jääda abiainest). Kõnealune lahus tähistatakse tähega S.

Kõnealuse lahuse alikvoodiga kontrollitakse jodomeetriliselt, et tioolide sisaldus oleks vähemalt 90 % punkti 5.1 kohaselt määratud sisaldusest.

5.2.5. Metüleerimine

Metüleeritakse kohapeal valmistatud lahusega (5.2.5.1) või varem valmistatud diasometaani lahusega (5.2.5.2).

5.2.5.1. Metüleerimine kohapeal valmistatud lahusega

Metüleerimisseadmesse (5.2.3.2), milles on 1 ml eetrit (5.2.2.11), viiakse 50 µg lahust S ja metüleeritakse punktis 5.2.3.2 esitatud meetodil umbes 300 mg 1-metüül-3-nitro-1-nitrosoguanidiiniga (5.2.2.8). 15 minuti pärast (eetrilahus peaks olema kollane, mis osutab diasometaani liiale) viiakse proovilahus 2 ml õhukindla korgiga pudelisse. Pannakse ööseks külmikusse. Korraga metüleeritakse kaks proovi.

- 5.2.5.2. Metüleerimine varem valmistatud diasometaani lahusega
5 ml suletavasse kolbi viiakse 1 ml diasometaani lahust (5.2.2.12) ja siis 50 µg lahust S. Jätetakse ööseks külmikusse seisma.
- 5.2.6. *Standardi valmistamine*
Valmistatakse teadaoleva kontsentratsiooniga merkaptoäädikhappe (5.2.2.1) standardlahus, mis sisaldab umbes 60 mg puhast merkaptoäädikhapet (5.2.2.1) 2 ml kohta.
Kõnealune lahus tähistatakse tähega E.
Sadestatakse, analüüsitakse ja metüleeritakse punktides 5.2.4 ja 5.2.5 kirjeldatud viisil.
- 5.2.7. *Gaasikromatograafia tingimused*
- 5.2.7.1. Kolonn
Tüüp: roostevaba teras.
Pikkus: 2 m.
Läbimõõt: 3 mm.
- 5.2.7.2. Kolonni täidis
20 % didetsüülftaal/*chromosorb*, WAW, 80–100 mešši.
- 5.2.7.3. Detektor
Leekionisatsioonidetektor. Leekionisatsioonidetektori elektromeetri sobivaks tundlikkuseks on 8×10^{-10} A.
- 5.2.7.4. Kasutatavad gaasid
Kandegaas: lämmastik;
rõhk: 2,2 baari,
voolukiirus: 35 ml/min.
Abigaas: vesinik;
rõhk: 1,8 baari,
voolukiirus: 15 ml/min.
Detektori gaas: vastavalt seadme valmistaja ettekirjutusele.
- 5.2.7.5. Temperatuuritingimused
Aurusti: 200 °C.
Detektor: 200 °C.
Kolonn: 90 °C.
- 5.2.7.6. Isekirjutaja lindi liikumiskiirus
5 mm/min.
- 5.2.7.7. Süstitav kogus
3 µl. Süstitakse viis korda.
- 5.2.7.8. Kromatograferimistingimused on soovituslikud. Need võimaldavad saavutada lahutusvõime R, mis on vähemalt 1,5, kus:

$$R = 2 \frac{d'(r_2 - r_1)}{W_1 + W_2}$$

arvestades, et:

r_1 ja r_2 = retentsiooniaeg minutites,

W_1 ja W_2 = piikide laiused millimeetrites poolkõrgusel,

d' = lindi kiirus millimeetrites minutis.

Kromatograferimine on soovitatav lõpetada temperatuuri tõstmisega 90 °C-lt 150 °C-ni kiirusel 10 °C minutis, et kõrvaldada ained, mis võivad segada järgmisi mõõtmisi.

5.2.8. *Arvutamine*

5.2.8.1. Merkaptoäädikhappe võrdetegur

See arvutatakse standardsegu põhjal metüüloktanaadi suhtes.

Kui t on merkptoädikhape:

ning arvestades, et:

k_t = selle kalibreerimistegur,

m'_t = selle mass segus (milligrammides),

S'_t = selle piigi pindala.

Kui c on metüüloktanoaat:

ja arvestades, et:

m'_c = selle mass segus (milligrammides),

S'_c = selle piigi pindala,

siis:

$$k_t = \frac{m'_t}{m'_c} \times \frac{S'_c}{S'_t}$$

Tegur erineb sõltuvalt kasutatavast seadmest.

5.2.8.2. Merkptoädikhappe kontsentratsioon proovis

Kui t on merkptoädikhape:

ja arvestades, et:

k_t = selle kalibreerimistegur,

S_t = selle piigi pindala.

Kui c on metüüloktanoaat:

ja arvestades, et:

m_c = selle mass segus (milligrammides),

S_c = selle piigi pindala,

M = esialgse katsekoguse mass milligrammides,

siis proovi merkptoädikhappe sisaldus massiprotsentides on:

$$\frac{m_c}{M} \times \frac{k_t \times S_t}{S_c} \times 100$$

6. KORRATAVUS (1)

Kui merkptoädikhappe sisaldus on 8 massiprotsenti, ei tohiks ühest ja samast proovist samaaegselt tehtud kahe määramise tulemuste vahe absoluutväärtuses ületada 0,8 massiprotsenti.

HEKSAKLOROFEENI IDENTIFITSEERIMINE JA MÄÄRAMINE

A. IDENTIFITSEERIMINE

1. RAKENDATAVUS JA RAKENDUSALA

Käesolev meetod sobib kõigi kosmeetikatoodete puhul.

2. PÕHIMÕTE

Heksaklorofeen ekstraheeritakse proovist etüülatsetaadiga ja identifitseeritakse õhekihikromatograafia (ÖKK) abil.

3. REAKTIIVID

Kõik reaktiivid peaksid olema analüütiliselt puhtad.

3.1. Väävelhape, 4 M lahus.

3.2. Celite AW.

3.3. Etüülatsetaat.

(1) Standard ISO 5725.

- 3.4. Eluent: benseen, mis sisaldab 1 mahuprotsenti jää-äädikhapet.
- 3.5. I ilmutuslahus:
- Rodamiin B-lahus: 100 mg rodamiin B-d lahustatakse segus, mis koosneb 150 ml dietüüleestrist, 70 ml absoluutsest alkoholist ja 16 ml veest.
- 3.6. II ilmutuslahus:
- 2,6-dibroom-4-(kloroimino)tsükloheksa-2,5-dienooni lahus: 400 mg 2,6-dibroom-4-(kloroimino)tsükloheksa-2,5-dienooni lahustatakse 100 ml metanoolis (iga päev valmistatakse värske lahus).
- Naatriumkarbonaadi lahus: 10 g naatriumkarbonaati lahustatakse 100 ml demineraliseeritud vees.
- 3.7. Võrdluslahus:
- Heksaklorofeen, 0,05(massi/mahu)protsendiline lahus etüülatsetaadis.
4. SEADMED
- 4.1. Kiesel gel 254 ÖKK-plaadid, 200 × 200 mm (või samaväärsed).
- 4.2. Tavalised ÖKK-seadmed.
- 4.3. Vann, mis on reguleeritud temperatuurile 26 °C ja millesse asetatakse kromatograafiakamber.
5. UURITAVA PROOVI ETTEVALMISTAMINE
- 5.1. 1 g homogeniseeritud proovi segatakse hoolikalt 1 g *Celite* AW-ga (3.2) ja 1 ml väävelhappega (3.1).
- 5.2. Kuivatatakse temperatuuril 100 °C kaks tundi.
- 5.3. Kuivatatud jääk jahutatakse ja pulbristatakse hoolikalt.
- 5.4. Ekstraheeritakse kaks korda 10 ml etüülatsetaadiga (3.3), pärast kumbagi ekstraheerimist tsentrifuugitakse ja ühendatakse etüülatsetaadikihid.
- 5.5. Aurustatakse temperatuuril 60 °C.
- 5.6. Jääk lahustatakse 2 ml etüülatsetaadis (3.3).
6. ANALÜÜSI KÄIK
- 6.1. 2 µl proovilahust (5.6) ja 2 µl võrdluslahust (3.7) viiakse ÖKK-plaadile (4.1).
- 6.2. Kamber (4.3) küllastatakse eluendiga (3.4).
- 6.3. ÖKK-plaat asetatakse kambrisse ja elueeritakse kuni 150 mm kõrguseni.
- 6.4. ÖKK-plaat võetakse välja ja kuivatatakse ventileeritavas kuivatuskapis temperatuuril umbes 105 °C.
- 6.5. **Ilmutamine**
- Heksaklorofeeni laigud ilmutatakse ÖKK-plaadil punktide 6.5.1 või 6.5.2 kohaselt.

6.5.1. Plaadile pihustatakse ühtlaselt I ilmutuslahust (3.5). 30 minuti pärast uuritakse plaati UV-valguses 254 nm juures.

6.5.2. Plaadile pihustatakse ühtlaselt 2,6-dibroom-4-(kloroimino)tsükloheksa-2,5-dienooni II ilmutuslahust (3.6). Seejärel pihustatakse plaadile naatriumkarbonaadi lahust (3.6). Pärast plaadi kuivatamist toatemperatuuril 10 minutit uuritakse seda päevavalguses.

7. TÕLGENDAMINE

7.1. I ilmutamislahus (3.5):

Heksaklorofeen ilmneb sinaka laiguna kollakasoranžilt fluorestseeruva taustal ja selle R_f on ligikaudu 0,5.

7.2. II ilmutamislahus (3.6):

Heksaklorofeen ilmneb taevasinisest türkiissinise laiguna valgel taustal ja selle R_f on ligikaudu 0,5.

B. MÄÄRAMINE

1. RAKENDATAVUS JA RAKENDUSALA

Käesolevat meetodit kohaldatakse kõigi kosmeetikatoodete suhtes.

2. MÄÄRATLUS

Käesoleva meetodiga määratud heksaklorofeeni sisaldust proovis väljendatakse heksaklorofeeni massiprotsendina.

3. PÕHIMÕTE

Heksaklorofeen määratakse pärast selle muundamist metüül derivaadiks gaasikromatograafiliselt elektronihaardedetektoriga.

4. REAKTIIVID

Kõik reaktiivid peaksid olema analüütiliselt puhtad.

4.1. Etüülatsetaat.

4.2. N-metüül-N-nitroso-p-tolueensulfoonamiid (diazald).

4.3. Dietüüleeter.

4.4. Metanool.

4.5. 2-(2-etoksüetoksü)etanool (karbitool).

4.6. Sipelghape.

4.7. Kaaliumhüdroksiidi 50massiprotsendiline vesilahus (iga päev valmistatakse värske lahus).

- 4.8. Spektroskoopia jaoks vajaminev heksaan.
- 4.9. Broomklorofeen (standard nr 1).
- 4.10. 4,4',6,6'-tetrakloro-2,2'-tiodifenool (standard nr 2).
- 4.11. 2,4,4'-trikloro-2-hüdroksü-difenüüleeter (standard nr 3).
- 4.12. Atsetoon.
- 4.13. Väävelhape, 4 M.
- 4.14. *Celite AW*.
- 4.15. Sipelghape/etüülatsetaat, 10mahuprotsendiline lahus.
- 4.16. Heksaklorofeen.
5. SEADMED
- 5.1. Harilikud laboratoorsed klaasnõud.
- 5.2. Miniseade diasometaanilise valmistamiseks (Analyt. Chem. 1973, 45, 2302-2).
- 5.3. Gaasikromatograaf elektronihaardedetektoriga, mille allikaks on ⁶³Ni.
6. ANALÜÜSI KÄIK
- 6.1. **Standardlahuse valmistamine**
- Standard valitakse nii, et see ei reageeriks ühegi analüüsitava toote abiaines sisalduva ainega. Tavaliselt on kõige sobivam standard nr 1 (4.9).
- 6.1.1. Täpselt 50 mg standardit nr 1, 2 või 3 (4.9, 4.10 või 4.11) ja 50 mg heksaklorofeeni (4.16) kaalutakse 100 ml mõõtekolbi. Täiendatakse märgini etüülatsetaadiga (4.1) (lahus A). 10 ml lahust A lahjendatakse etüülatsetaadiga (4.1) 100 milliliitri (lahus B).
- 6.1.2. Täpselt 50 mg standardit nr 1, 2 või 3 (4.9, 4.10 või 4.11) kaalutakse 100 ml mõõtekolbi. Täiendatakse märgini etüülatsetaadiga (4.1) (lahus C).
- 6.2. **Proovi ettevalmistamine** ⁽¹⁾
- Kaalutakse täpselt 1 g homogeniseeritud proovi ja segatakse hoolikalt 1 ml väävelhappe (4.13), 15 ml atsetooni (4.12) ja 8 g *Celite AW*-ga (4.14). Segu kuivatatakse õhu käes auruvaanil 30 minutit, seejärel kuivatatakse 1,5 tundi ventileeritavas kuivatuskapis. Jääk jahutatakse, pulbristatakse hoolikalt ja viiakse klaaskoloni. Elueeritakse etüülatsetaadiga (4.1) ja kogutakse 100 ml eluaati. Lisatakse 2 ml sisestandardi lahust (lahus C) (6.1.2).

⁽¹⁾ Et heksaklorofeeni võivad sisaldada paljud erinevad tooteliigid, on oluline kõigepealt enne käesoleva meetodi kohase määramise alustamist kontrollida proovist heksaklorofeeni ekstraheerimise saagist. Kui saagis on väike, võib asjaomaste isikute kokkuleppel muuta analüüsi käiku, näiteks asendada lahusti (etüülatsetaadi asemel benseeni) vms.

6.3. **Proovi metüleerimine**

Kõik reaktiivid ja seadmed jahutatakse kahe tunni jooksul temperatuurini 0–4 °C. Diasmetaaniseadme väliskambrisse viiakse 1,2 ml punkti 6.1 kohaselt saadud lahust ja 0,1 ml metanooli (4.4). Umbes 200 mg diazaldi (4.2) pannakse seadme keskmisesse mahutisse, lisatakse 1 ml karbitooli (4.5) ja 1 ml dietüületrit (4.3) ning lahustatakse. Seade pannakse kokku, asetatakse poolenisti vanni temperatuurile 0 °C ja keskmisesse mahutisse viiakse süstlaga umbes 1 ml jahutatud kaaliumhüdroksiidi lahust (4.7). Veendutakse, et diasmetaani moodustumisel tekki kollane värvus oleks püsiv. Kui kollane värvus kaob, korratakse metüleerimist veel 200 mg diazaldiga (4.2).⁽¹⁾

15 minuti pärast võetakse seade vannist välja ja jäetakse suletuna 12 tunniks toatemperatuurile seisma. Seade avatakse, diasmetaani liial lastakse reageerida, lisades mõned tilgad 10mahuprotsendilist sipelghappe lahust etüülatsetaadis (4.15) ja viiakse orgaaniline lahus 25 ml mõõtekolbi. Täiendatakse heksaaniga (4.8) märgini.

1,5 µl kõnealust lahust süstitakse kromatograafi.

6.4. **Standardi metüleerimine**

Kõik reaktiivid ja seadmed jahutatakse kahe tunni jooksul temperatuurini 0–4 °C. Diasmetaaniseadme väliskambrisse viiakse:

0,2 ml lahust B (6.1.1),
1 ml etüülatsetaati (4.1),
0,1 ml metanooli (4.4).

Metüleerimist jätkatakse punktis 6.3 kirjeldatud viisil. 1,5 µl saadud lahust süstitakse kromatograafi.

7. GAASIKROMATOGRAAFIA

Kolonn lahutusvõime R peab olema vähemalt 1,5, kus:

$$R = 2 \frac{d'(r_2 - r_1)}{W_1 + W_2}$$

arvestades, et:

r_1 ja r_2 = retentsiooniaeg minutites,

W_1 ja W_2 = piikide laiused millimeetrites poolkõrgusel,

d' = lindi kiirus millimeetrites minutis.

Sobivaks on peetud järgmisi gaasikromatograafia tingimusi:

Kolonn: roostevaba teras.

Pikkus: 1,7 m.

Läbimõõt: 3 mm.

Kandja:

chromosorb: WAW

sõelanalüüs: 80–100 mešši.

Statsionaarne faas: 10 % OV 17.

Temperatuurid:

kolonn: 280 °C,

aurusti: 280 °C,

detektor: 280 °C.

Kandegaas: hapnikuvaba lämmastik.

Rõhk: 2,3 baari.

Voolukiirus: 30 ml/min.

⁽¹⁾ Kollase värvuse püsimine osutab diasmetaani liiale, mis on vajalik proovi täieliku metüleerimise tagamiseks.

8. ARVUTAMINE

8.1. **Heksaklorofeeni võrdetegur**

Tegur arvutatakse valitud standardlahuse abil standardsegu suhtes.

Arvestades, et:

h = heksaklorofeen,

k_h = selle võrdetegur,

m'_h = selle mass segus (grammides),

A'_h = selle piigi pindala,

s = valitud standard,

m'_s = selle mass segus (grammides),

A'_s = selle piigi pindala,

siis:

$$k_h = \frac{m'_h}{m'_s} \times \frac{A'_s}{A'_h}$$

8.2. **Heksaklorofeeni kogus proovis**

Arvestades, et:

h = heksaklorofeen,

k_h = selle võrdetegur,

A_h = selle piigi pindala,

s = valitud standard,

m_s = selle mass segus (grammides),

A_s = selle piigi pindala,

M = võetud proovi mass grammides,

siis proovi heksaklorofeenisisaldus massiprotsentides on:

$$\frac{m_s \times k_h \times A_h \times 100}{M \times A_s}$$

9. KORRATAVUS (1)

Kui heksaklorofeenisisaldus on 0,1 massiprotsenti, ei tohiks ühest ja samast proovist samaaegselt tehtud kahe määramise tulemuste vahe absoluutväärtuses ületada 0,005 massiprotsenti.

TOSÜÜLKLOORAMIIDNAATRIUMI (KLORAMIIN-T) KVANTITATIIVNE MÄÄRAMINE

1. RAKENDATAVUS JA RAKENDUSALA

Käesolev meetod käsitleb tosüülklooramiidnaatriumi (kloramiin-T) kvantitatiivset määramist kosmeetikatoodetes õhekihikromatograafia (ÕKK) abil.

(1) Standard ISO 5725.

2. MÄÄRATLUS

Käesoleva meetodi kohaselt määratud kloramiin-T sisaldust proovis väljendatakse massiprotsentides.

3. PÕHIMÕTE

Kloramiin-T hüdrolüüsitakse täielikult 4-tolueensulfoonamiidiks soolhappega keetmisel.

Moodustunud 4-tolueensulfoonamiidi kogus määratakse fotodensitomeetriliselt pärast ÕKK-d.

4. REAKTIIVID

Kõik reaktiivid peaksid olema analüütiliselt puhtad.

4.1. Tosüülklooramiidnaatrium (kloramiin-T).

4.2. 4-tolueensulfoonamiidi standardlahus: 50 mg 4-tolueensulfoonamiidi lahustatakse 100 ml etanoolis (4.5).

4.3. Soolhape, 37 massiprotsenti, $d_4^{20} = 1,18$ g/ml.

4.4. Dietüüleeter.

4.5. Etanool, 96 mahuprotsenti.

4.6. **Eluent**

4.6.1. 1-butanool, etanool (4.5), vesi (mahuvahekorras 40:4:9), või

4.6.2. Kloroform, atsetoon (mahuvahekorras 6:4).

4.7. Valmis ÕKK-plaadid, silikageel 60, fluorestsentsindikaatorita.

4.8. Kaaliumpermanganaat.

4.9. Soolhape, 15 massiprotsenti.

4.10. Ilmutamisreaktiiv: 2-toluidiin, 1(massi/mahu)protsendiline lahus etanoolis (4.5).

5. SEADMED

5.1. Tavalised laboriseadmed.

5.2. Tavalised ÕKK-seadmed.

5.3. Fotodensitomeeter.

6. ANALÜÜSI KÄIK

6.1. **Hüdroliiis**

50 ml ümarkolbi kaalutakse hoolikalt umbes 1 g proovi (m). Lisatakse 5 ml vett ja 5 ml soolhapet (4.3) ning keedetakse üks tund, kasutades selleks püstjahutit. Kuum suspensioon kantakse kohe veega 50 ml mõõtekolbi. Lastakse jahtuda ja täiendatakse veega märgini. Tsentrifugeeritakse viis minutit kiirusel vähemalt 3 000 pööret minutis ja supernatant lastakse läbi filtri.

6.2. **Ekstraheerimine**

6.2.1. Võetakse 30 ml filtraati ja ekstraheeritakse kolm korda 15 ml dietüüleetriga (4.4). Vajaduse korral kuivatatakse eetrikaasid ja kogutakse need 50 ml mõõtekolbi. Täiendatakse dietüüleetriga (4.4) märgini.

6.2.2. Võetakse 25 ml kuivatatud eetriekstrakti ja aurutatakse lämmastikujoas kuivaks. Jääk lahustatakse uuesti 1 ml etanooliga (4.5).

6.3. **Õhekihikromatograafia (ÖKK)**

6.3.1. 20 µl etanooli sisaldavat jääki (6.2) kantakse ÖKK-plaadile (4.7).

Samal ajal ja samamoodi kantakse 8, 12, 16 ja 20 µl 4-tolueensulfoonamiidi standardlahust (4.2).

6.3.2. Seejärel elueeritakse seni, kuni eluendi (4.6.1 või 4.6.2) piir on tõusnud ligikaudu 150 mm.

6.3.3. Pärast eluendi täielikku aurustumist asetatakse plaat 2–3 minutiks klooriaurudesse, mille saamiseks valatakse suletud nõusse umbes 100 ml soolhapet (4.9) ja sellele 2 g kaaliumpermanganaati (4.8). Kloori liig eraldatakse, kuumutades plaati viis minutit temperatuurini 100 °C. Seejärel pihustatakse plaadile reaktiivi (4.10).

6.4. **Mõõtmine**

Ligikaudu ühe tunni pärast mõõdetakse violetseid laike fotodensitomeetriliselt 525 nm juures.

6.5. **Kalibreerimiskõverate joonestamine**

Joonisele kantakse piikide maksimumkõrgused, mis on saadud nelja 4-tolueensulfoonamiidilaigu võrdlemisel vastavate 4-tolueensulfoonamiidikogustega (s.o 4, 6, 8 ja 10 µg 4-tolueensulfoonamiidi laigu kohta).

7. MÄRKUS

Meetodit võib kontrollida, kasutades 0,1- või 0,2(massi/mahu)protsendilist kloramiin-T lahust (4.1), mida käsitletakse samamoodi nagu proovi (6).

8. ARVUTAMINE

Proovis sisalduva kloramiin-T massiprotsent arvutatakse järgmiselt:

$$\text{Tosüülklooramiidnaatriumi sisaldus massiprotsentides} = \frac{1,33 \times a}{60 \times m}$$

kus:

1,33 = 4-tolueensulfoonamiidi ja kloramiin-T muundustegur,

a = proovi 4-tolueensulfoonamiidi sisaldus ($\mu\text{g-des}$) vastavalt kalibreerimiskõveratele,

m = võetud proovi mass grammides.

9. KORRATAVUS (¹)

Kui kloramiin-T sisaldus on umbes 0,2 massiprotsenti, ei tohiks ühest ja samast proovist samaaegselt tehtud kahe määramise tulemuste vahe absoluutväärtuses ületada 0,03 massiprotsenti.

ÜLDFLUORI MÄÄRAMINE HAMBAPASTADES

1. RAKENDATAVUS JA RAKENDUSALA

Käesolev meetod on ette nähtud üldfluori määramiseks hambapastades. See on sobiv kuni 0,25 % suuruse fluorisisalduse puhul.

2. MÄÄRATLUS

Käesoleva meetodi kohaselt määratud fluorisisaldust proovis väljendatakse massiprotsentides.

3. PÕHIMÕTE

Määratakse gaasikromatograafiliselt. Fluoriühendites olev fluor muundatakse vahetul reageerimisel klorotrietüülsilaaniga (TECS) trietüülfluorosilaaniks (TEFS), mida samal ajal ekstraheeritakse ksüleeniga, mis sisaldab sisestandardina tsükloheksaani.

4. REAKTIIVID

Kõik reaktiivid peaksid olema analüütiliselt puhtad.

4.1. Naatriumfluoriid, kuivatatud temperatuuril 120 °C konstantse massini.

4.2. Vesi, bidestilleeritud või samaväärne.

4.3. Soolhape, $d_4^{20} = 1,19$ g/ml.

4.4. Tsükloheksaan (CH).

4.5. Ksüleen, mis prooviga analoogsetel tingimustel kromatografeerimisel (6.1) ei anna kromatogrammil enne lahusti piiki ühtki teist piiki. Vajaduse korral puhastatakse destilleerimise teel (5.8).

(¹) Standard ISO 5725.

- 4.6. Klorotrietüülsilaan (TECS MERCK või samaväärne).
- 4.7. **Fluori standardlahused**
- 4.7.1. Põhilahus, 0,250 mg F/ml. Kaalutakse täpselt 138,1 mg naatriumfluoriidi (4.1) ja lahustatakse vees (4.2). Kogus viiakse kvantitatiivselt 250 ml mõõtekolbi (5.5). Lahjendatakse veega (4.2) määrgini ja segatakse.
- 4.7.2. Lahjendatud põhilahus, 0,050 mg F/ml. 20 ml põhilahust (4.7.1) pipeteeritakse 100 ml mõõtekolbi (5.5). Lahjendatakse veega määrgini ja segatakse.
- 4.8. **Sisestandardi lahus**
- 1 ml tsükloheksaani (4.4) segatakse 5 ml ksüleeniga (4.5).
- 4.9. **Klorotrietüülsilaan/sisestandardi lahus**
- 0,6 ml TECS-I (4.6) ja 0,12 ml sisestandardi lahust (4.8) viiakse pipetiga (5.7) 10 ml mõõtekolbi. Lahjendatakse ksüleeniga (4.5) määrgini ja segatakse. Iga päev valmistatakse värske lahus.
- 4.10. Perkloorhape, 70 (massi/mahu) protsenti.
- 4.11. Perkloorhape, 20(massi/mahu)protsendiline vesilahus (4.2).
5. SEADMED
- 5.1. Tavalised laboriseadmed.
- 5.2. Leekionisatsioonidetektoriga varustatud gaasikromatograaf.
- 5.3. Vortex-segisti või samaväärne.
- 5.4. Bühleri loksuti, SMB1-tüüpi või samaväärne.
- 5.5. Polüpropüleenist mõõtekolvid, 100 ja 250 ml.
- 5.6. Tsentrifuugiküvetid (klaasist): 20 ml, teflontihendiga, keermega korkidega, Sovirel 611-56-tüüpi või samaväärsed. Küvetide ja keermega korkide puhastamiseks leotatakse neid mõned tunnid perkloorhappes (4.11), seejärel loputatakse viis korda veega (4.2) ja lõpuks kuivatatakse temperatuuril 100 °C.
- 5.7. Reguleeritavad pipetid, millega saab doseerida 50–200 µl, ühekordsete plastotsikutega.
- 5.8. Destilleerimisaparaat, milles on kolme munaga Schneideri kolonn või samaväärne Vigreux' kolonn.

6. ANALÜÜSI KÄIK

6.1. **Proovi analüüsimine**

- 6.1.1. Võetakse varem avamata hambapastatuub, lõigatakse lahti ja võetakse kogu sisu välja. Sisu viiakse plastnõusse, segatakse hoolikalt ja hoitakse tingimustes, kus pasta ei rikne.
- 6.1.2. Täpselt 150 mg (m) proovi kaalutakse tsentrifuugiküveti (5.6), lisatakse 5 ml vett (4.2) ja homogeniseeritakse (5.3).
- 6.1.3. Lisatakse 1 ml ksüleeni (4.5).
- 6.1.4. Tilkhaaval lisatakse 5 ml soolhapet (4.3) ja homogeniseeritakse (5.3).
- 6.1.5. Tsentrifuugiküveti (5.6) pipeteeritakse 0,5 ml klorotrietüülsilaani/sisestandardi lahust (4.9).
- 6.1.6. Küvett suletakse keermega korgiga (5.6) ja segatakse hoolikalt 45 minutit loksutil (5.4), mille kiiruseks on reguleeritud 150 lööki minutis.
- 6.1.7. Tsentrifugeeritakse 10 minutit kiirusel, kus faasid selgelt eralduvad, keeratakse küvett lahti, eemaldatakse orgaaniline kiht ja süstitakse 3 µl orgaanilist faasi gaasikromatograafi kolonni (5.2).

Märkus:

Kõigi komponentide elueerimiseks kulub umbes 20 minutit.

- 6.1.8. Korratakse süstimist, arvestatakse piikide keskmiste pindalade suhe ($A_{\text{TEFS}}/A_{\text{CH}}$) ja loetakse vastav fluorisisaldus (milligrammides (m_1)) kalibreerimisgraafikult (6.3).
- 6.1.9. Arvutatakse fluori üldsisaldus proovis (fluori massiprotsendina) vastavalt punktile 7.

6.2. **Kromatografeerimistingimused**

- 6.2.1. Kolonn: roostevaba teras.

Pikkus: 1,8 m.

Läbimõõt: 3 mm.

Kandja: *Gaschrom Q*, 80–100 mešši.

Statsionaarne faas: 20 % silikoonõli DC 200 või samaväärne. Kolonni konditsioneeritakse öö läbi temperatuuril 100 °C (kandegaasi voolukiirus 25 ml lämmastikku minutis) ja korratakse konditsioneerimist igal ööl. Pärast iga neljandat või viiendat süstimist konditsioneeritakse kolonn uuesti, kuumutades seda 30 minutit temperatuuril 100 °C.

Temperatuurid:

kolonn: 70 °C,

aurusti: 150 °C,

detektor: 250 °C.

Kandegaasi voolukiirus: 35 ml lämmastikku minutis.

6.3. **Kalibreerimisgraafik**

- 6.3.1. Kuude järjestikusesse tsentrifuugiküveti (5.6) pipeteeritakse 0, 1, 2, 3, 4, ja 5 ml fluori lahjendatud standardlahust (4.7.2). Kõik küvetid täidetakse veega (4.2) 5 milliliitriini.

- 6.3.2. Jätkatakse punktides 6.1.3–6.1.6 (k.a) kirjeldatud viisil.
- 6.3.3. Gaasikromatograafi kolonni (5.2) süstitakse 3 µl orgaanilist faasi.
- 6.3.4. Korratakse süstimist ja arvutatakse piikide keskmiste pindalade suhe ($A_{\text{TEFS}}/A_{\text{CH}}$).
- 6.3.5. Kalibreerimisgraafik koostatakse standardlahustes (6.3.1) sisalduva fluori massi (milligrammides) ja punkti 6.3.4 kohaselt mõõdetud piikide keskmiste pindalade suhte ($A_{\text{TEFS}}/A_{\text{CH}}$) alusel. Graafiku punktid ühendatakse regressioonanalüüsil arvatud sobivaima sirgjoonega.

7. ARVUTAMINE

Üldfluori sisaldus proovis (fluori massiprotsentides) leitakse järgmiselt:

$$\% \text{ F} = \frac{m_1}{m} \times 100 \%$$

kus:

m = katsekoguse mass milligrammides (6.1.2),

m_1 = fluori kogus (milligrammides) vastavalt kalibreerimisgraafikule (6.1.8).

8. KORRATAVUS (1)

Kui fluorisisaldus on umbes 0,15 massiprotsenti, ei tohiks ühest ja samast proovist samaaegselt tehtud kahe määramise tulemuste vahe absoluutväärtuses ületada 0,012 massiprotsenti.

ELAVHÕBEORGAANILISTE ÜHENDITE IDENTIFITSEERIMINE JA MÄÄRAMINE

RAKENDATAVUS JA RAKENDUSALA

Allpool kirjeldatud meetodil on võimalik identifitseerida ja määrata silmakosmeetikatoodetes säilitusainetena kasutatavaid elavhõbeorgaanilisi derivaate. Seda kohaldatakse tiomersaali (INN) (2-(etiülmerkuriitio)naatriumbensoaat) ning fenüülelavhõbeda ja selle soolade suhtes.

A. IDENTIFITSEERIMINE

1. PÕHIMÕTE

Elavhõbeorgaanilised ühendid moodustavad kompleksi 1,5-defenüül-3-tiokarbasooniga. Pärast ditisonaadi ekstraheerimist süsiniktetrakloriidiga viiakse läbi silikageeliga õhekihikromatografeerimine. Ditisonaaidilaigud on oranžid.

2. REAKTIIVID

Kõik reaktiivid peaksid olema analüütiliselt puhtad.

2.1. Väävelhape, 25 mahuprotsenti.

(1) Standard ISO 5725.

- 2.2. 1,5-difenüül-3-tiokarbasoon (ditisoon): 0,8 mg 100 ml süsiniktetrakloriidis (2.4).
- 2.3. Lämmastik.
- 2.4. Süsiniktetrakloriid.
- 2.5. Eluent: heksaan/atsetoon, mahuvahekorras 90:10.
- 2.6. Standardlahus, 0,001 % vesilahus järgmistest ainetest:

2-(etüülmerkuriotio)naatriumbensoaat,

etüülelavhõbekloriid või metüülelavhõbekloriid,

fenüülelavhõbenitrat või fenüülelavhõbeatsetaat,

elavhõbedikloriid või elavhõbesiatsetaat.
- 2.7. Valmis silikageelplaadid (nt Merck 5721 või samaväärsed).
- 2.8. Naatriumkloriid.
3. SEADMED
- 3.1. Tavalised laboriseadmed.
- 3.2. Tavalised ÖKK-seadmed.
- 3.3. Faasialdusfilter.
4. ANALÜÜSI KÄIK
- 4.1. **Ekstraheerimine**
- 4.1.1. 1 g proovi lahjendatakse tsentrifuugiküvetis tiitrides 20 ml destilleeritud veega. Dispergeeritakse maksimaalselt ja soojendatakse vannis temperatuurini 60°C. Lisatakse 4 g naatriumkloriidi (2.8). Loksutatakse. Lastakse jahtuda.
- 4.1.2. Tsentrifugeeritakse vähemalt 20 minutit kiirusel 4500 pööret minutis, et eraldada suurem osa tahket ainet vedelast. Filtreeritakse jaotuslehtrisse ja lisatakse 0,25 ml väävelhappe lahust (2.1).
- 4.1.3. Ekstraheeritakse mitu korda 2–3 ml ditisooni lahusega (2.2), kuni viimane orgaaniline faas jääb roheliseks.
- 4.1.4. Kõik orgaanilised faasid filtreeritakse järjest läbi faasialdusfiltri (3.3).
- 4.1.5. Aurutatakse kuivaks lämmastikujooas (2.3).
- 4.1.6. Lahustatakse 0,5 ml süsiniktetrakloriidiga (2.4). Kõnealust lahust kasutatakse kohe punktis 4.2.1 kirjeldatud viisil.

4.2. **Eraldamine ja identifitseerimine**

4.2.1. 50 µl punkti 4.1.6 kohaselt saadud süsiniktetrakloriidi lahust kantakse kohe silikageelplaadile (2.7). Samal ajal toimitakse 10 ml standardlahusega (2.6) punktis 4.1 kirjeldatud viisil ja 50 µl punkti 4.1.6 kohaselt saadud lahust viiakse samale plaadile.

4.2.2. Plaat asetatakse lahustisse (2.5) ja lastakse lahusti piiril tõusta 150 millimeetrit. Elavhõbeorgaanilised ühendid ilmnevad püsiva värviga laikudena, tingimusel et plaat kaetakse kohe pärast lahusti aurumist klaasplaadiga.

Näiteks saadakse järgmised R_f väärtused:

	R_f	Värvus
Tiomersaal	0,33	Oranž
Etüülelavhõbekloriid	0,29	Oranž
Metüülelavhõbekloriid	0,29	Oranž
Fenüülelavhõbeda soolad	0,21	Oranž
Elavhõbe (II) soolad	0,10	Oranž
Elavhõbediatsetaat	0,10	Oranž
1,5-difenüül-3-tiokarbasoon	0,09	Roosa

B. MÄÄRAMINE

1. MÄÄRATLUS

Käesoleva meetodi kohaselt määratud elavhõbeorgaaniliste ühendite sisaldust proovis väljendatakse elavhõbeda massiprotsendina.

2. PÕHIMÕTE

Meetod seisneb proovis sisalduva kogu elavhõbeda kvantitatiivses määramises. Seega tuleb kõigepealt kindlaks teha, et proovis ei esineks anorgaanilist elavhõbedat ja identifitseerida proovis sisalduvad elavhõbeorgaanilised derivaadid. Pärast mineraliseerimist mõõdetakse vabanenud elavhõbe leegita aatomiabsorptsiooni abil.

3. REAKTIIVID

Kõik reaktiivid peaksid olema analüütiliselt puhtad.

3.1. Kontsentreeritud lämmastikhape, $d_4^{20} = 1,41$ g/ml.

3.2. Kontsentreeritud väävelhape, $d_4^{20} = 1,84$ g/ml.

3.3. Bidistilleeritud vesi.

3.4. Kaaliumpermanganaat, 7(massi/mahu)protsendiline lahus.

3.5. Hüdroksüülammoniumkloriid, 1,5(massi/mahu)protsendiline lahus.

3.6. Dikaaliumperoksüdisulfaat, 5(massi/mahu)protsendiline lahus.

- 3.7. Tinadikloriid, 10(massi/mahu)protsendiline lahus.
- 3.8. Kontsentreeritud soolhape, $d_4^{20} = 1,18$ g/ml.
- 3.9. Palladiumdikloriidiga immutatud klaasvatt, 1 massiprotsenti.
4. SEADMED
- 4.1. Tavalised laboriseadmed.
- 4.2. Seadmed elavhõbeda määramiseks leegita aatomiabsorptsiooni teel (külmauru meetod), sh vajalikud klaasnõud. Kuveti tee pikkus on vähemalt 100 mm.

5. ANALÜÜSI KÄIK

Võetakse kõik elavhõbeda analüüsimiseks vajalikud ettevaatusabinõud.

5.1. *Lagundamine*

- 5.1.1. Kaalutakse täpselt 150 mg proovi (m). Lisatakse 10 ml lämmastikhapet (3.1) ja jäetakse kolmeks tunniks lagunema õhukindlas kolvis veevannis temperatuuril 55 °C, loksutades kolbi korrapäraste ajavahemiku järel. Samal ajal tehakse pimekatse reaktiividega.
- 5.1.2. Pärast jahutamist lisatakse 10 ml väävelhapet (3.2) ja pannakse uuesti veevanni temperatuurile 55 °C 30 minutiks.
- 5.1.3. Kolb pannakse jäävanni ja lisatakse ettevaatlikult 20 ml vett (3.3).
- 5.1.4. 2 ml kaupa lisatakse 7 % kaaliumpermanganaadi lahust (3.4) kuni lahuse värvumiseni. Kolb pannakse tagasi veevanni temperatuurile 55 °C veel 15 minutiks.
- 5.1.5. Lisatakse 4 ml dikaaliumperoksüdisulfaadi lahust (3.6). Soojendamist veevannis temperatuuril 55 °C jätkatakse 30 minutit.
- 5.1.6. Kolvil lastakse jahtuda ja selle sisu viiakse 100 ml mõõtekolbi. Kolb loputatakse 5 ml hüdroksüülammooniumkloriidiga (3.5) ja seejärel loputatakse neli korda 10 ml veega (3.3). Lahus peab muutuma täielikult värvituks. Täidetakse veega (3.3) märgini.

5.2. *Määramine*

- 5.2.1. 10 ml uuritavat lahust (5.1.6) viiakse elavhõbeda määramiseks külmauru meetodil (4.2) kasutatavasse klaasnõusse. Lahjendatakse 100 ml veega (3.3) ning seejärel 5 ml väävelhappe (3.2) ja 5 ml tinadikloriidi lahusega (3.7). Pärast iga aine lisamist segatakse. Oodatakse 30 sekundit, et kõik elavhõbedaioonid oleksid taandatud metallilise olekusse ja loetakse näit (n).
- 5.2.2. Natuke pallaadiumiga immutatud klaasvatti (3.9) pannakse elavhõbeda redutseerimisnõu ja seadme kuveti (4.2) vahele. Korratakse punktis 5.2.1 esitatud protseduuri ja loetakse näit. Kui näit ei ole null, ei olnud mineraliseerimine täielik ja analüüsi tuleb korrata.

6. ARVUTAMINE

Arvestades, et:

m = uuritava proovi mass (milligrammides),

n = elavhõbeda kogus (µgrammides) seadme näidu järgi.

Elavhõbedasisaldus massiprotsentides arvutatakse järgmise valemi abil:

$$\text{Elavhõbedasisaldus massiprotsentides} = \frac{n}{m}$$

7. MÄRKUSED

7.1. Mineraliseerimise tõhustamiseks võib algul proovi lahjendada.

7.2. Kui kahtlustatakse, et substraat neelab elavhõbedat, tuleks kvantitatiivsel määramisel lisada standardit.

8. KORRATAVUS (1)

Kui elavhõbedasisaldus on 0,007 %, ei tohiks ühest ja samast proovist samaaegselt tehtud kahe määramise tulemuste vahe absoluutväärtuses ületada 0,00035 %.

LEELIS- JA LEELISMULDSULFIIDIDE MÄÄRAMINE

1. RAKENDATAVUS JA RAKENDUSALA

Käesolev meetod kirjeldab sulfiidide määramist kosmeetikatoodetes. Tiolide ja muude redutseerijate (k.a sulfitid) juuresolek ei sega määramist.

2. MÄÄRATLUS

Käesoleva meetodiga määratud sulfiididesisaldust väljendatakse väavli massiprotsendina.

3. PÕHIMÕTE

Pärast kandja hapestamist kantakse vesiniksulfiid lämmastikujoaga püüdjasse ja seejärel fikseeritakse kaadmiumsulfiidina. Kaadmiumsulfiid filtreeritakse, loputatakse ja määratakse jodomeetriliselt.

4. REAKTIIVID

Kõik reaktiivid peaksid olema analüütiliselt puhtad.

(1) Standard ISO 5725.

- 4.1. Kontsentreeritud soolhape, $d_4^{20} = 1,19$ g/ml.
 - 4.2. Naatriumtiosulfaat, 0,1 M standardlahus.
 - 4.3. Jood, 0,05 M standardlahus.
 - 4.4. Dinaatriumsulfiid.
 - 4.5. Kaadmiumdiatsetaat.
 - 4.6. Kontsentreeritud ammoniaak, $d_4^{20} = 0,90$ g/ml.
 - 4.7. Kaadmiumdiatsetaadi ammoniaakaalne lahus: 10 g kaadmiumdiatsetaati (4.5) lahustatakse umbes 50 ml vees. Lisatakse ammoniaaki (4.6), kuni sade lahustub (s.o ligikaudu 20 ml). Täiendatakse veega 100 milliliitri.
 - 4.8. Lämmastik.
 - 4.9. Ammoniaagi lahus M.
 5. SEADMED
 - 5.1. Tavalised laboriseadmed.
 - 5.2. 100 ml standardlihviga kolmkael-ümarkolb.
 - 5.3. Kaks 150 ml koonilist lihviga kolbi, mis on varustatud sisselasketoruga ja külgmise väljalasketoruga gaasi väljalaskmiseks.
 - 5.4. Üks pika toruga lehter.
 6. ANALÜÜSI KÄIK
 - 6.1. **Sulfiidide ülekandmine**
 - 6.1.1. Võetakse varem avamata pakend. Ümarkolbi (5.2) kaalutakse täpne kogus (m grammi) kosmeetikatoodet, mis eeldatavalt sisaldab kuni 30 mg sulfiidioone. Lisatakse 60 ml vett ja kaks tilka vahutamisevastast vedelikku.
 - 6.1.2. 50 ml lahust (4.7) viiakse mõlemasse koonilisse kolbi (5.3).
 - 6.1.3. Ümarkolvile (5.2) paigaldatakse tilklehter, gaasi sisselasketoru ja gaasi väljavoolutoru. Väljalaske toru ühendatakse kooniliste kolbidega (5.3) PVC-torude abil.
- NB: Ülekandeseadme lekkekindlust tuleb kontrollida järgmiselt: katsetingimuste jäljendamiseks asendatakse määratav toode 10 ml sulfiidilahusega (valmistatud punkti 4.4 kohaselt), mis sisaldab X mg sulfiidi (jodomeetriliselt määratud). Olgu Y käesoleva toimingu lõpuks leitud sulfiidikogus milligrammides. X ja Y vahe ei tohi ületada 3 %.

- 6.1.4. Seadmest puhutakse läbi lämmastikku (4.8) 15 minutit kiirusega kaks mulli sekundis, et kõrvaldada ümarkolvis (5.2) sisalduv õhk.
- 6.1.5. Ümarkolbi kuumutatakse temperatuurini 85 ± 5 °C.
- 6.1.6. Lämmastiku (4.8) vool peatatakse ja lisatakse tilkhaaval 40 ml soolhapet (4.1).
- 6.1.7. Lämmastiku (4.8) vool lülitatakse uuesti sisse, kui peaaegu kogu hape on üle kandunud, jättes kolvi põhja minimaalses koguses vedelikku, et vältida vesiniksulfiidi lekkimist.
- 6.1.8. Kuumutamine lõpetatakse 30 minuti pärast. Kolvil (5.2) lastakse jahtuda ja lämmastikku (4.8) juhitakse jätkuvalt läbi veel vähemalt 1,5 tundi.
- 6.2. **Tüürimine**
- 6.2.1. Kaadmiumsulfiid filtreeritakse läbi pika toruga lehtri (5.4).
- 6.2.2. Koonilised kolvid (5.3) loputatakse kõigepealt ammoniaagilahusega (4.9) ja valatakse filtrile. Seejärel loputatakse destilleeritud veega ja sama vett kasutatakse filtrile jäänud sademe pesemiseks.
- 6.2.3. Lõpetuseks pestakse sadet 100 ml veega.
- 6.2.4. Paberfilter asetatakse esimesse sadet sisaldanud koonilise kolvi. Lisatakse 25 ml (n_1) joodilahust (4.3), ligikaudu 20 ml soolhapet (4.1) ja 50 ml destilleeritud vett.
- 6.2.5. Joodi liig määratakse naatriumtioosulfaadi lahusega (n_2) (4.2).

7. ARVUTAMINE

Proovi sulfidisisaldust väljendatakse väavli massiprotsendina ja arvutatakse järgmise valemi alusel:

$$\text{Väavlisaldus massiprotsentides} = \frac{32 (n_1 x_1 - n_2 x_2)}{20 m}$$

kus:

- n_1 = analüüsiks kulunud joodi standardlahuse (4.3) kogus milliliitrites,
 x_1 = selle lahuse molaarsus,
 n_2 = naatriumtioosulfaadi standardlahuse (4.2) kogus milliliitrites,
 x_2 = selle lahuse molaarsus,
 m = uuritava proovi mass grammides.

8. KORRATAVUS (1)

Kui sulfidisisaldus on umbes 2 massiprotsenti, ei tohiks ühest ja samast proovist samaaegselt tehtud kahe määramise tulemuste vahe absoluutväärtuses ületada 0,2 massiprotsenti.

(1) Standard ISO 5725.