

31993L0073

L 231/34

SLUŽBENI LIST EUROPSKIH ZAJEDNICA

14.9.1993.

PETA DIREKTIVA KOMISIJE 93/73/EEZ**od 9. rujna 1993.****o metodama analize potrebnim za provjeru sastava kozmetičkih proizvoda**

KOMISIJA EUROPSKIH ZAJEDNICA,

budući da su mjere predviđene ovom Direktivom u skladu s mišljenjem Odbora za prilagodbu Direktive 76/768/EEZ tehničkom napretku,

uzimajući u obzir Ugovor o osnivanju Europske ekonomske zajednice,

DONIJELA JE OVU DIREKTIVU:

uzimajući u obzir Direktivu Vijeća 76/768/EEZ od 27. srpnja 1976. o usklađivanju zakonodavstava država članica u odnosu na kozmetičke proizvode ⁽¹⁾, kako je zadnje izmijenjena Direktivom 93/35/EEZ ⁽²⁾, a posebno njezin članak 8. stavak 1.,

Članak 1.

Države članice poduzimaju sve potrebne mjere kako bi se tijekom službenog ispitivanja kozmetičkih proizvoda:

budući da Direktiva 76/768/EEZ predviđa službeno testiranje kozmetičkih proizvoda u svrhu ispunjavanja uvjeta koji se odnose na sastav kozmetičkih proizvoda, propisanih odredbama Zajednice;

— identifikacija i određivanje srebrova nitrata,

— identifikacija i određivanje selenijeva disulfida u šamponima protiv peruti,

budući da se sve metode analize moraju utvrditi u što kraćem roku; budući da su četiri mjere već poduzete Direktivom Komisije 80/1335/EEZ ⁽³⁾, izmijenjenom Direktivom 87/143/EEZ ⁽⁴⁾, Direktivom Komisije 82/434/EEZ ⁽⁵⁾, izmijenjenom Direktivom 90/207/EEZ ⁽⁶⁾ i direktivama Komisije 83/514/EEZ ⁽⁷⁾ i 85/490/EEZ ⁽⁸⁾; budući da identifikacija i određivanje srebrova nitrata, identifikacija i određivanje selenijeva disulfida u šamponima protiv peruti, određivanje topivog barija i topivog stroncija u pigmentima u obliku soli ili lakova, identifikacija i određivanje benzilnog alkohola, identifikacija cirkonija i određivanje cirkonija, aluminija i klora u sredstvima protiv znojenja koja nisu u obliku raspršivača i identifikacija i određivanje heksamidina, dibromoheksamidina, dibromopropamidina i klorheksidina, čine petu mjeru;

— određivanje topivog barija i topivog stroncija u pigmentima u obliku soli ili lakova,

— identifikacija i određivanje benzilnog alkohola,

— identifikacija cirkonija i određivanje cirkonija, aluminija i klora u sredstvima protiv znojenja koja nisu u obliku raspršivača,

⁽¹⁾ SL L 262, 27.9.1976., str. 169.

⁽²⁾ SL L 151, 23.6.1993., str. 32.

⁽³⁾ SL L 383, 31.12.1980., str. 27.

⁽⁴⁾ SL L 57, 27.2.1987., str. 56.

⁽⁵⁾ SL L 185, 30.6.1982., str. 1.

⁽⁶⁾ SL L 108, 28.4.1990., str. 92.

⁽⁷⁾ SL L 291, 24.10.1983., str. 9.

⁽⁸⁾ SL L 295, 7.11.1985., str. 30.

— identifikacija i određivanje heksamidina, dibromoheksamidina, dibromopropamidina i klorheksidina,

provodili u skladu s metodama opisanim u Prilogu.

Članak 2.

1. Države članice donose zakone i druge propise potrebne za usklađivanje s ovom Direktivom najkasnije do 30. rujna 1994. One o tome odmah obavješćuju Komisiju.

Kada države članice donose ove odredbe, te odredbe prilikom njihove službene objave sadržavaju uputu na ovu Direktivu ili se uz njih navodi takva uputa. Načine tog upućivanja određuju države članice.

2. Države članice Komisiji dostavljaju tekst odredaba nacionalnog prava koje donesu u području na koje se odnosi ova Direktiva.

Članak 3.

Ova je Direktiva upućena državama članicama.

Sastavljeno u Bruxellesu 9. rujna 1993.

Za Komisiju
Christiane SCRIVENER
Članica Komisije

PRILOG

IDENTIFIKACIJA I ODREĐIVANJE SREBROVA NITRATA U KOZMETIČKIM PROIZVODIMA

A. Identifikacija

1. *Svrha i područje primjene*

Ova metoda opisuje identifikaciju srebrova nitrata kao srebro u vodenim kozmetičkim proizvodima.
2. *Načelo*

Srebro se identificira po karakterističnom bijelom talogu koji tvori s kloridnim ionima.
3. *Reagensi*

Svi reagensi moraju biti analitičke čistoće.

 - 3.1. Otopina klorovodične kiseline, 2 M
 - 3.2. Otopina amonijaka: koncentrirana otopina amonijeva hidroksida ($d_{20} = 0,88 \text{ g/ml}$) razrijedi se s jednakom količinom vode i promiješa.
 - 3.3. Otopina dušične kiseline, 2 M
4. *Aparatura*
 - 4.1. Uobičajena laboratorijska oprema
 - 4.2. Centrifuga
5. *Postupak*
 - 5.1. U kivetu za centrifugiranje stavi se oko 1 g uzorka i doda kap po kap 2 M otopine klorovodične kiseline (3.1.) do potpunog taloženja; miješa se centrifugom.
 - 5.2. Tekućina iznad taloga (supernatant) se dekantira, a talog se jednom ispere s pet kapi hladne vode. Ispirak se baci.
 - 5.3. U kivetu za centrifugiranje doda se količina vode jednaka volumenu taloga. Zagrije se do vrenja i promiješa.
 - 5.4. Centrifugira se vruće; dekantira se tekućina iznad taloga (supernatant).
 - 5.5. Talogu se doda nekoliko kapi otopine amonijaka (3.2.); promiješa se i centrifugira.
 - 5.6. Jednoj kapi tekućine iznad taloga na satnom stakalcu doda se nekoliko kapi otopine 2 M dušične kiseline (3.3.).
 - 5.7. Bijeli talog ukazuje na prisutnost srebra.

B. Određivanje

1. *Svrha i područje primjene*

Ova je metoda prikladna za određivanje natrijeva nitrata kao srebro u kozmetičkim proizvodima za bojenje trepavica i obrva.
2. *Načelo*

Srebro u proizvodu se određuje atomskom apsorpcijskom spektrometrijom.
3. *Reagensi*

Svi reagensi moraju biti analitičke čistoće.

 - 3.1. Otopina dušične kiseline, 0,02 M
 - 3.2. Standardna otopina srebra
 - 3.2.1. Ishodišna standardna otopina srebra, 1 000 $\mu\text{g/ml}$ u 0,5 M otopini dušične kiseline („SpectrosoL” ili ekvivalent)

- 3.2.2. Standardna otopina srebra, 100 µg/ml: u odmjernu tikvicu od 100 ml prenese se pipetom 10 ml ishodišne standardne otopine srebra (3.2.1.). Nadopuni se na puni volumen s 0,02 M otopinom dušične kiseline (3.1.) i promiješa. Ta standardna otopina treba se pripremiti i čuvati u boci od tamnog stakla.
4. *Aparatura*
- 4.1. Uobičajena laboratorijska oprema
- 4.2. Atomski apsorpcijski spektrofotometar opremljen srebrnom šupljom katodom.
5. *Postupak*
- 5.1. *Priprema uzorka*
- Točno se odvaže približno 0,1 g (*m* g) homogenog uzorka proizvoda. Prenese se kvantitativno u odmjernu tikvicu od jedne litre, nadopuni do punog volumena 0,02 M otopinom dušične kiseline (3.1.) i promiješa.
- 5.2. *Uvjeti za apsorpcijsku spektrometriju*
- Plamen: zrak-acetilen
Valna duljina: 338,3 nm
Pozadinska korekcija: da
Uvjeti za gorivo: slabo; za najveću apsorbanču potrebno je optimizirati visinu plamenika i uvjete goriva.
- 5.3. *Kalibracija*
- 5.3.1. U niz odmjernih tikvica od 100 ml prenese se pipetom 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 i 5,0 ml standardne otopine srebra (3.2.2.). Svaka se tikvica nadopuni do punog volumena 0,02 M otopinom dušične kiseline (3.1.) i promiješa. Te otopine sadrže 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 i 5,0 µg srebra po mililitru.
- 5.3.2. Mjeri se apsorbanča 0,02 M otopine dušične kiseline (3.1.) i ta vrijednost na kalibracijskoj krivulji označava koncentraciju srebra jednaku nuli. Mjeri se apsorbanča svakog kalibracijskog standarda srebra (5.3.1.). Nacrta se kalibracijska krivulja koja prikazuje ovisnost vrijednosti apsorbanče o koncentraciji srebra.
- 5.4. *Određivanje*
- Mjeri se apsorbanča otopine uzorka (5.1.). Iz kalibracijske krivulje očita se koncentracija srebra koja odgovara vrijednosti apsorbanče dobivene za otopinu uzorka.
6. *Račun*
- Sadržaj srebrova nitrata u uzorku računa se kao maseni udio (%) prema formuli:
- $$\text{maseni udio srebrova nitrata (\%)} = \frac{1,5748 \times c}{10 \times m},$$
- gdje je:
- m* = masa uzorka uzetog za analizu (5.1.) u gramima;
- i*
- c* = koncentracija srebra u otopini uzorka (5.1.) u mikrogramima po mililitru, dobivena iz kalibracijske krivulje.
7. *Ponovljivost* ⁽¹⁾
- Za maseni udio srebrova nitrata od 4 %, razlika između dva rezultata dobivena u dva određivanja provedena usporedno na istom uzorku ne smije biti veća od 0,05 %.

IDENTIFIKACIJA I ODREĐIVANJE SELENIJEVA DISULFIDA U ŠAMPONIMA PROTIV PERUTI

A. Identifikacija

1. *Svrha i područje primjene*
- Ova metoda opisuje identifikaciju selenijeva disulfida kao selenij u šamponima protiv peruti.
2. *Načelo*
- Selenij se identificira po karakterističnoj žutoj do narančastoj boji koja nastaje u reakciji s ureom i kalijevim jodidom.

⁽¹⁾ ISO 5725.

3. *Reagensi*

Svi reagensi moraju biti analitičke čistoće.
- 3.1. Koncentrirana dušična kiselina ($d_{20} = 1,42$ g/ml)
- 3.2. Urea
- 3.3. Otopina kalijeva jodida, 10 % (m/v): otopi se 10 g kalijeva jodida u 100 ml vode
4. *Aparatura*
- 4.1. Uobičajena laboratorijska oprema
- 4.2. Epruveta za raščinjavanje, volumena 100 ml
- 4.3. Posuda za raščinjavanje sa zagrijavanjem
- 4.4. Filtrirni papir (Whatman br. 42 ili ekvivalent) ili 0,45 μ m membranski filter
5. *Postupak*
- 5.1. U epruvetu za raščinjavanje (4.2.) stavi se približno 1 g šampona, doda 2,5 ml koncentrirane dušične kiseline (3.1.) i raščinja u posudi za raščinjavanje sa zagrijavanjem (4.3.) pri 150 °C tijekom 30 minuta.
- 5.2. Raščinjeni uzorak se razrijedi vodom na 25 ml i filtrira kroz filtrirni papir ili 0,45 μ m membranski filter (4.4.).
- 5.3. U 2,5 ml filtrata doda se 5 ml vode, 2,5 g uree (3.2.) i zagrije do ključanja. Ohladi se i doda 1 ml otopine kalijeva jodida (3.3.)
- 5.4. Žuta do narančasta boja koja stajanjem brzo tamni pokazuje prisutnost selenija.

B. Određivanje

1. *Cilj i područje primjene*

Ova metoda je prikladna za određivanje selenijeva disulfida kao selenij u šamponima protiv peruti u kojima je maseni udio selenijeva disulfida do 4,5 %.
2. *Načelo*

Uzorak se raščinja s dušičnom kiselinom te se selenij u uzorku dobivenom raščinjavanjem određuje atomskom apsorpcijskom spektrometrijom.
3. *Reagensi*

Svi reagensi moraju biti analitičke čistoće.
- 3.1. Koncentrirana dušična kiselina ($d_{20} = 1,42$ g/m)
- 3.2. Otopina dušične kiseline volumnog udjela 5 %: u čašu se uz neprekidno miješanje doda 50 ml koncentrirane dušične kiseline (3.1.) u 500 ml vode. Ta se otopina prenese u odmjernu tikvicu od jedne litre i nadopuni do punog volumena vodom.
- 3.3. Ishodišna standardna otopina selenija, 1 000 μ g/ml u 0,5 M otopini dušične kiseline („Spectrosol” ili ekvivalent)
4. *Aparatura*
- 4.1. Uobičajena laboratorijska oprema
- 4.2. Epruveta za raščinjavanje, volumena 100 ml
- 4.3. Posuda za raščinjavanje sa zagrijavanjem
- 4.4. Filtrirni papir (Whatman br. 42 ili ekvivalent) ili 0,45 μ m membranski filter
- 4.5. Atomski apsorpcijski spektrofotometar opremljen selenijevom šupljom katodom

5. *Postupak*
- 5.1. *Priprema uzorka*
- 5.1.1. U epruvetu za raščinjavanje (4.2.) odvaži se točno oko 0,2 g (*m* gram) homogenog uzorka šampona.
- 5.1.2. Doda se 5 ml koncentrirane dušične kiseline (3.1.) i raščinjava u posudi za raščinjavanje sa zagrijavanjem (4.3.) pri 150 °C tijekom jednog sata.
- 5.1.3. Pustiti otopinu da se ohladi i razrijedi se vodom na 100 ml. Filtrira se kroz filtrirni papir ili 0,45 µm membranski filter (4.4.), a filtrirana otopina se ostavi za određivanje.
- 5.2. *Uvjeti atomske apsorpcijske spektrometrije*
- Plamen: zrak—acetilen
Valna duljina 196,0 nm
Pozadinska korekcija: da
Uvjeti goriva: slabo; za najveću apsorbanču potrebno je optimizirati visinu plamenika i uvjete goriva.
- 5.3. *Kalibracija*
- 5.3.1. U niz odmjernih tikvica od 100 ml prenese se pipetom 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 i 5,0 ml ishodišne standardne otopine selenija (3.3.). Svaka tikvica se nadopuni do punog volumena otopinom dušične kiseline volumnog udjela 5 % (3.2.) i promiješa. Te otopine sadrže 10, 20, 30, 40 i 50 µg selenija po mililitru.
- 5.3.2. Mjeri se apsorbanču otopine dušične kiseline volumnog udjela 5 % (3.2.) i ta vrijednost na kalibracijskoj krivulji označava koncentraciju selenija jednaku nuli. Mjeri se apsorbanču svakog kalibracijskog standarda selenija (5.3.1.). Nacrta se kalibracijska krivulja koja prikazuje ovisnost vrijednosti apsorbanče o koncentraciji selenija.
- 5.4. *Određivanje*
- Mjeri se apsorbanču otopine uzorka (5.1.3.). Iz kalibracijske krivulje očita se koncentracija selenija koja odgovara vrijednosti apsorbanče dobivene za otopinu uzorka.
6. *Račun*
- Sadržaj selenijeva disulfida u uzorku računa se kao maseni udio (%) prema formuli:

$$\text{maseni udio selenijeva disulfida (\%)} = \frac{1,812 \times c}{100 \times m},$$

gdje je:

m = masa uzorka uzetog za analizu (5.1.1.) u gramima;

i

c = koncentracija selenija u otopini uzorka (5.1.3.) u mikrogramima po mililitru, dobivena iz kalibracijske krivulje.

7. *Ponovljivost* ⁽¹⁾
- Za maseni udio selenijeva disulfida od 1 %, razlika između dva rezultata dobivena u dva određivanja provedena usporedno na istom uzorku ne smije biti veća od 0,05 %.

ODREĐIVANJE TOPIVOG BARIJA I STRONCIJA U PIGMENTIMA U OBLIKU SOLI ILI LAKOVA

A. Određivanje topivog barija

1. *Cilj i područje primjene*
- Ova metoda opisuje postupak ekstrakcije i određivanje topivog barija iz pigmenata u obliku soli ili lakova.
2. *Načelo*
- Pigment se ekstrahira s 0,07 M otopinom klorovodične kiseline pod određenim uvjetima, a količina barija u ekstraktu određuje se atomskom apsorpcijskom spektrometrijom.

⁽¹⁾ ISO 5725.

3. *Reagensi*

Svi reagensi moraju biti analitičke čistoće.
- 3.1. Apsolutni etanol
- 3.2. Otopina klorovodične kiseline, 0,07 M
- 3.3. Otopina klorovodične kiseline, 0,5 M
- 3.4. Otopina kalijeva klorida, 8 % (m/v): otopi se 16 g kalijeva klorida u 200 ml 0,07 M otopine klorovodične kiseline (3.2.).
- 3.5. Barijeve standardne otopine
 - 3.5.1. Ishodišna standardna otopina barija, 1 000 µg/ml u 0,5 M otopini dušične kiseline, („SpectrosoL” ili ekvivalent)
 - 3.5.2. Standardne otopine barija, 200 µg/ml: prenese se pipetom 20,0 ml ishodišne standardne otopine barija (3.5.1.) u odmjernu tikvicu od 100 ml. Nadopuni se do punog volumena 0,07 M otopinom klorovodične kiseline (3.2.) i promiješa.
4. *Aparatura*
 - 4.1. Uobičajena laboratorijska oprema
 - 4.2. pH metar s točnošću od 0,02 jedinice
 - 4.3. Tresilica za tikvice s kružnim djelovanjem
 - 4.4. Membranski filter s veličinom pora od 0,45 µm
 - 4.5. Atomski apsorpcijski spektrofotometar opremljen barijevom šupljom katodom
5. *Postupak*
 - 5.1. *Priprema uzorka*
 - 5.1.1. U Erlenmeyerovu tikvicu se odvaže točno približno 0,5 g (*m* gram) pigmenta. Kako bi se osigurao dovoljan volumen za učinkovito tresenje, tikvica mora biti kapaciteta od najmanje 150 ml.
 - 5.1.2. Pipetom se doda 1,0 ml etanola (3.1.) i tikvica se vrti kako bi se osiguralo potpuno namakanje pigmenta. Iz birete se doda točna količina 0,07 M otopine klorovodične kiseline (3.2.), potrebna da se dobije omjer volumena kiseline i mase pigmenta točno 50 mililitara po gramu. Neka ukupni volumen sredstva za ekstrakciju, uključujući i etanol bude *V* ml. Sadržaj tikvice se vrtloži pet sekundi kako bi se osiguralo potpuno miješanje sastojaka.
 - 5.1.3. Pomoću pH metra (4.2.) mjeri se pH dobivene suspenzije i, ako je veći od 1,5, doda se kap po kap otopine klorovodične kiseline (3.3.) dok se ne postigne pH suspenzije u području od 1,4 do 1,5.
 - 5.1.4. Tikvica se začepi i odmah trese 60 minuta na tresilici za tikvice s kružnim djelovanjem (4.3.). Brzina tresenja mora biti dovoljno velika da se stvori pjena. Filtrira se kroz 0,45 µm membranski filter (4.4.) te se filtrat sakupi. Ekstrakt ne centrifugirati prije filtriranja. 5,0 ml filtrata se pipetom prenese u odmjernu tikvicu od 50 ml; nadopuni se do punog volumena 0,07 M otopinom klorovodične kiseline (3.2.) i promiješa. Ta se otopina rabi i za određivanje stroncija (dio B).
 - 5.1.5. U odmjernu tikvicu od 100 ml pipetom se prenese 5,0 ml otopine kalijeva klorida (3.4.) i alikvot (W_{Ba} ml) razrijeđenog filtrata (5.1.4.) kako bi se dobila očekivana koncentracija između 3 i 10 µg barija po mililitru. (Alikvot od 10 ml bila bi zadovoljavajuća početna točka). Nadopuni se do punog volumena 0,07 M otopinom klorovodične kiseline (3.2.) i promiješa.
 - 5.1.6. Koncentracija barija u otopini (5.1.5.) odredi se isti dan atomskom apsorpcijskom spektrometrijom.
 - 5.2. *Uvjeti atomske apsorpcijske spektrometrije*

Plamen: dušikov(I) oksid/aceten
Valna duljina: 553,5 nm
Pozadinska korekcija: ne
Uvjeti za gorivo: slabo; za najveću apsorbanu potrebno je optimizirati visinu plamenika i uvjete goriva.

5.3. Kalibracija

5.3.1. U niz odmjernih tikvica od 100 ml prenese se pipetom 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 i 5,0 ml standardne otopine barija (3.5.2.). U svaku tikvicu se pipetom prenese 5,0 ml otopine kalijeva klorida (3.4.); nadopuni se do punog volumena 0,07 M otopinom klorovodične kiseline (3.2.) i promiješa. Te otopine sadrže 2,0, 4,0, 6,0, 8,0 i 10,0 µg barija po mililitru.

Na jednaki način se pripremi otopina za slijepu probu, bez dodatka standardne otopine barija.

5.3.2. Mjeri se apsorbancu slijepe probe (5.3.1.) i ta vrijednost na kalibracijskoj krivulji označava koncentraciju barija jednaku nuli. Mjeri se apsorbancu svakog kalibracijskog standarda barija (5.3.1.). Nacrta se kalibracijska krivulja koja prikazuje ovisnost vrijednosti apsorbance o koncentraciji barija.

5.4. Određivanje

Mjeri se apsorbancu otopine uzorka (5.1.5.). Iz kalibracijske krivulje očita se koncentracija barija koja odgovara vrijednosti apsorbance dobivene za otopinu uzorka.

6. Račun

Maseni udio topivog barija (%) u pigmentu iskazan je formulom:

$$\text{maseni udio topivog barija (\%)} = \frac{c \times V}{10W_{\text{Ba}} \times m},$$

gdje je:

m = masa u gramima uzorka uzetog za analizu (5.1.1.);

c = koncentracija barija u otopini uzorka (5.1.5.) u mikrogramima po mililitru, dobivena iz kalibracijske krivulje;

V = ukupni volumen sredstva za ekstrakciju u mililitrima (5.1.2.); i

W_{Ba} = volumen ekstrakta, u mililitrima, uzet u 5.1.5.

7. Ponovljivost

Za maseni udio topivog barija od 2 %, najbolja raspoloživa ponovljivost (ISO 5725) za ovu metodu je 0,3 %.

8. Primjedbe

8.1. Pod određenim uvjetima apsorbancu barija može biti povećana zbog prisutnosti kalcija. To se može poništiti dodatkom magnezijeva iona u koncentraciji od 5 g po litri ⁽¹⁾.

8.2. Kao alternativa plamenoj atomskoj apsorpcijskoj spektrometriji dozvoljena je uporaba induktivno—vezne plazma—optičke emisijske spektrometrije.

B. Određivanje topivog stroncija

1. Svrha i područje primjene

Ova metoda opisuje postupak ekstrakcije i određivanja topivog stroncija iz pigmenata u obliku soli ili lakova.

2. Načelo

Pigment se ekstrahira s 0,07 M otopinom klorovodične kiseline pod određenim uvjetima, a količina stroncija u ekstraktu se određuje atomskom apsorpcijskom spektrometrijom.

3. Reagensi

Svi reagensi moraju biti analitičke čistoće.

3.1. Apsolutni etanol

3.2. Otopina klorovodične kiseline, 0,07 M

3.3. Otopina kalijeva klorida, 8 % (m/v): otopi se 16 g kalijeva klorida u 200 ml 0,07 M otopine klorovodične kiseline (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. Stroncijeve standardne otopine
- 3.4.1. Ishodišna standardna otopina stroncija, 1 000 µg/ml u 0,5 M otopini dušične kiseline, („Spectrosol” ili ekvivalent)
- 3.4.2. Standardne otopine stroncija, 100 µg/ml: prenese se pipetom 10,0 ml ishodišne standardne otopine barija (3.4.1.) u odmjernu tikvicu od 100 ml. Nadopuni se do punog volumena 0,07 M otopinom klorovodične kiseline (3.2.) i promiješa.
4. *Aparatura*
- 4.1. Uobičajena laboratorijska oprema
- 4.2. Membranski filtar veličine pora od 0,45 µm
- 4.3. Atomski apsorpcijski spektrofotometar opremljen stroncijevom šupljom katodom
5. *Postupak*
- 5.1. *Priprema uzorka*
- Za određivanje sadržaja stroncija rabi se otopina pripremljena prema A.5.1.4.
- 5.1.1. U odmjernu tikvicu od 100 ml pipetom se prenese 5,0 ml otopine kalijeva klorida (3.3.) i alikvot (W_{Sr} ml) razrijeđenog filtrata (A.5.1.4.) kako bi se dobila očekivana koncentracija između 2 i 5 µg stroncija po mililitru. (Alikvot od 25 ml bila bi zadovoljavajuća početna točka). Nadopuni se do punog volumena 0,07 M otopinom klorovodične kiseline (3.2.) i promiješa.
- 5.1.2. Koncentracija stroncija u otopini (5.1.1.) odredi se isti dan atomskom apsorpcijskom spektrometrijom.
- 5.2. *Uvjeti atomske apsorpcijske spektrometrije*
- Plamen: dušikov(I) oksid/acetilen
 Valna duljina: 460,7 nm
 Pozadinska korekcija: ne
 Uvjeti za gorivo: slabo; za najveću apsorbanu potrebno je optimizirati visinu plamenika i uvjete goriva.
- 5.3. *Kalibracija*
- 5.3.1. U niz odmjernih tikvica od 100 ml prenese se pipetom 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 i 5,0 ml standardne otopine stroncija (3.4.2.). U svaku tikvicu se pipetom prenese 5,0 ml otopine kalijeva klorida (3.3.); nadopuni se do punog volumena 0,07 M otopinom klorovodične kiseline (3.2.) i promiješa. Te otopine sadrže 1,0, 2,0, 4,0 i 5,0 µg stroncija po mililitru.
- Na jednaki način se pripremi otopina za slijepu probu, bez dodatka standardne otopine stroncija.
- 5.3.2. Mjeri se apsorbanca slijepa probe (5.3.1.) i ta vrijednost na kalibracijskoj krivulji označava koncentraciju stroncija jednaku nuli. Mjeri se apsorbanca svakog kalibracijskog standarda stroncija (5.3.1.). Nacrta se kalibracijska krivulja koja prikazuje ovisnost vrijednosti apsorbanca o koncentraciji stroncija.
- 5.4. *Određivanje*
- Mjeri se apsorbanca otopine uzorka (5.1.1.). Iz kalibracijske krivulje očita se koncentracija stroncija koja odgovara vrijednosti apsorbanca dobivene za otopinu uzorka.
6. *Račun*
- maseni udio topivog stroncija (%) u pigmentu iskazan je formulom:
- $$\text{maseni udio topivog stroncija (\%)} = \frac{c \times V}{10W_{Sr} \times m}$$
- gdje je:
- m = masa u gramima uzorka uzetog za analizu (A.5.1.1.);
- c = koncentracija stroncija u otopini uzorka (5.1.1.) u mikrogramima po mililitru, dobivena iz kalibracijske krivulje;
- V = ukupni volumen sredstva za ekstrakciju u mililitrima (A.5.1.2.); i
- W_{Sr} = volumen ekstrakta, u mililitrima, uzet u 5.1.1.
7. *Ponovljivost*
- Za maseni udio topivog stroncija od 0,6 %, najbolja raspoloživa ponovljivost (ISO 5725) za ovu metodu je 0,09 %.

8. *Primjedba*

Kao alternativa plamenoj atomskoj apsorpcijskoj spektrometriji dozvoljena je uporaba induktivno—vezne plazma—optičke emisijske spektrometrije.

IDENTIFIKACIJA I ODREĐIVANJE BENZILNOG ALKOHOLA U KOZMETIČKIM PROIZVODIMA**A. Identifikacija**1. *Cilj i područje primjene*

Ova metoda opisuje identifikaciju benzilnog alkohola u kozmetičkim proizvodima.

2. *Načelo*

Benzilni alkohol se identificira tankoslojnom kromatografijom na pločama od silikagela.

3. *Reagensi*

Svi reagensi moraju biti analitičke čistoće.

3.1. Benzilni alkohol

3.2. Kloroform

3.3. Apsolutni etanol

3.4. n-pentan

3.5. Otapalo za razvijanje: dietil eter

3.6. Standardna otopina benzilnog alkohola: u odmjernu tikvicu od 100 ml odvaže se 0,1 g benzilnog alkohola (3.1.), nadopuni do punog volumena etanolom (3.3.) i promiješa.

3.7. Ploče za tankoslojnu kromatografiju, staklo, 100 × 200 mm ili 200 × 200 mm, prekrivene slojem silikagela 60 F₂₅₄, debljine 0,25 mm.

3.8. Reagens za vidljivi prikaz: 12-molibdofosforna kiselina, 10 % (m/v) u etanolu (3.3.).

4. *Aparatura*

4.1. Uobičajena aparatura za tankoslojnu kromatografiju

4.2. Kromatografska posuda, komora s dvojnog kadom, ukupne dimenzije približno 80 mm × 230 mm × 240 mm

4.3. Kromatografski papir: Whatman ili ekvivalent

4.4. Ultraljubičasta svjetiljka, valne duljine 254 nm.

5. *Postupak*5.1. *Priprema uzorka*

U odmjernu tikvicu od 10 ml odvaže se 1,0 g proizvoda koji treba analizirati. Doda se 3 ml kloroforma (3.2.) i snažno protresa sve dok se proizvod ne dispergira. Dopuni se do punog volumena etanolom (3.3.) i snažno protrese kako bi se dobila bistra ili gotovo bistra otopina.

5.2. *Tankoslojna kromatografija*

5.2.1. Kromatografska posuda (4.2.) se zasiti n-pentanom (3.4.) kako slijedi: stjenka komore koja graniči sa stražnjom kadom obloži se kromatografskim papirom (4.3.) tako da je niži kraj papira u kadi. Prenese se 25 ml n-pentana (3.4.) u stražnju kadu na način da se to otapalo prelije preko izložene površine obloge od kromatografskog papira. Odmah se pokrije poklopcem i posuda se pusti stajati 15 minuta.

5.2.2. 10 ml otopine uzorka (5.1.) i 10 ml standardne otopine benzilnog alkohola (3.6.) nanese se na odgovarajuće točke na početnoj crti ploče za tankoslojnu kromatografiju (3.7.). Pusti se da se osuši.

5.2.3. U prednju kadu posude otpipetira se 10 ml dietil etera (3.5.) i odmah nakon toga u istu kadu stavi se ploča (5.2.2.) Brzo se stavi poklopac posude i razvija ploča preko udaljenosti od 150 mm. Ploča se makne iz kromatografske posude i pusti da se osuši na sobnoj temperaturi.

- 5.2.4. Ploča (5.2.3.) se promatra pod ultraljubičastim svjetlom i označi se položaj ljubičastih mrlja. Ploča se poprskava reagensom za vidljivi prikaz (3.8.) i zagrijava se pri 120 °C oko 15 minuta. Benzilni alkohol se pojavljuje kao tamnoplave mrlje.
- 5.2.5. Izračuna se R_f vrijednost standardne otopine benzilnog alkohola. Tamnoplava mrlja jednake vrijednosti koja je dobivena s otopinom uzorka pokazuje prisutnost benzilnog alkohola.

Granica detekcije: 0,1 µg benzilnog alkohola.

B. Određivanje

1. *Svrha i područje primjene*
Ova metoda opisuje određivanje benzilnog alkohola u kozmetičkim proizvodima.
2. *Definicija*
Količina benzilnog alkohola određena ovom metodom izražena je kao maseni udio (% m/m).
3. *Načelo*
Uzorak se ekstrahira metanolom i količina benzilnog alkohola u ekstraktu se odredi tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti (HPLC).
4. *Reagensi*
Svi reagensi moraju biti analitičke čistoće i primjereni za HPLC.
 - 4.1. Metanol
 - 4.2. 4-etoksifenol
 - 4.3. Benzilni alkohol
 - 4.4. Pokretna faza: metanol (4.1.)/voda (volumni omjer 45: 55)
 - 4.5. Ishodišna otopina benzilnog alkohola: u odmjernu tikvicu od 100 ml odvaži se točno približno 0,1 g benzilnog alkohola (4.3.). Nadopuni se do punog volumena metanolom (4.1.) i promiješa.
 - 4.6. Ishodišna otopina unutarnjeg standarda: u odmjernu tikvicu od 100 ml odvaži se točno približno 0,1 g 4-etoksifenola (4.2.). Nadopuni se do punog volumena metanolom (4.1.) i promiješa.
 - 4.7. Standardne otopine: u niz odmjernih tikvica od 25 ml pipetom se prenesu ishodišne otopine benzilnog alkohola (4.5.) i ishodišne otopine unutarnjeg standarda (4.6.) prema dolje prikazanoj tablici. Nadopuni se metanolom (4.1.) i promiješa.

Standardna otopina	Koncentracija benzilnog alkohola		Koncentracija 4-etoksifenola	
	Dodani ml (4.5.)	µg/ml (*)	Dodani ml (4.6.)	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

(*) Vrijednosti su izražene kao indikacija i odgovaraju koncentracijama standardnih otopina koje su se pripravile s otopinama benzilnog alkohola (4.5.) i 4-etoksifenola (4.6.), koje u navedenom rasporedu sadrže točno 0,1 % (m/v) benzilnog alkohola i točno 0,1 % (m/v) 4-etoksifenola.

5. *Aparatura*
 - 5.1. Uobičajena laboratorijska oprema
 - 5.2. Oprema za tekućinsku kromatografiju visoke djelotvornosti s ultraljubičastim detektorom promjenjive valne duljine i injektor s petljom volumena 10 µl
 - 5.3. Analitička kolona: kolona od nehrđajućeg čelika, 250 mm × 4,6 mm, napunjena s 5 µm Spherisorb ODS ili ekvivalent

- 5.4. Vodena kupelj
- 5.5. Ultrazvučna kupelj
- 5.6. Centrifuga
- 5.7. Kivete za centrifugiranje, kapaciteta 15 ml
6. *Postupak*
- 6.1. *Priprema uzorka*
- 6.1.1. U kivetu za centrifugiranje (5.7.) odvaži se točno približno 0,1 g (*m* gram) uzorka i doda se 5 ml metanola (4.1.).
- 6.1.2. Zagrijava se 10 minuta u vodenoj kupelji (5.4.) održavanoj na 50 °C, a zatim se kiveta stavi u ultrazvučnu kupelj (5.5.) dok se uzorak temeljito ne dispergira.
- 6.1.3. Ohladi se i zatim centrifugira pri 3 500 okretaja u minuti tijekom pet minuta.
- 6.1.4. Tekućina iznad taloga (supernatant) se prenese u odmjernu tikvicu od 25 ml.
- 6.1.5. Uzorak se ponovno ekstrahira s daljnjih 5 ml metanola (4.1.). Ekstrakti se spoje u odmjernoj tikvici od 25 ml.
- 6.1.6. Pipetom se prenese 2,0 ml ishodišne otopine unutarnjeg standarda (4.6.) u odmjernu tikvicu od 25 ml. Nadopuni se do punog volumena metanolom (4.1.) i promiješa. Ta otopina se rabi u fazi analize opisanoj u 6.4.
- 6.2. *Kromatografija*
- 6.2.1. Oprema za tekućinsku kromatografiju visoke djelotvornosti (5.2.) složi se na uobičajeni način. Brzina protoka pokretne faze (4.4.) podesi se na 2,0 ml u minuti.
- 6.2.2. Valna duljina na UV detektoru podesi se na 210 nm.
- 6.3. *Kalibracija*
- 6.3.1. Injektira se 10 ml svake od standardnih otopina benzilnog alkohola (4.7.) i mjere se površine vrhova benzilnog alkohola i 4-etoksifenola.
- 6.3.2. Za svaku standardnu otopinu benzilnog alkohola (4.7.) izračuna se omjer vrhova benzilnog alkohola i 4-etoksifenola. Nacrta se kalibracijska krivulja na način da se ti omjeri nanese na os ordinata, a odgovarajuće koncentracije benzilnog alkohola u µg po mililitru na os apscisa.
- 6.4. *Određivanje*
- 6.4.1. Injektira se 10 ml otopine uzorka (6.1.6.) i mjere se površine vrhova benzilnog alkohola i 4-etoksifenola. Izračuna se omjer vrhova benzil alkohola i 4-etoksifenola. Postupak se ponovi s daljnjim alikvotima od 10 ml otopine uzorka dok se ne dobiju dosljedni rezultati.
- 6.4.2. Iz kalibracijske krivulje (6.3.2.) se očitaju koncentracije benzilnog alkohola koje odgovaraju omjeru površina vrhova benzilnog alkohola i 4-etoksifenola.
7. *Račun*
- Izračuna se sadržaj benzilnog alkohola u uzorku kao maseni udio prema formuli:
- $$\text{maseni udio benzilnog alkohola (\%)} = \frac{c}{400 \times m},$$
- gdje je:
- m* = masa uzorka uzetog za analizu (6.1.1.) u gramima; i
- c* = koncentracija benzilnog alkohola u otopini uzorka (6.1.6.) u mikrogramima po mililitru, dobivena iz kalibracijske krivulje.
8. *Ponovljivost* ⁽¹⁾
- Za maseni udio benzilnog alkohola od 1 %, razlika između dva rezultata dobivena u dva određivanja provedena usporedno na istom uzorku ne smije biti veća od 0,10 %.

⁽¹⁾ ISO 5725.

IDENTIFIKACIJA CIRKONIJA I ODREĐIVANJE CIRKONIJA, ALUMINIJA I KLORA U SREDSTVIMA PROTIV ZNOJENJA KOJA NISU U OBLIKU RASPRŠIVAČA

Metoda se sastoji od pet faza:

- A. Identifikacija cirkonija
- B. Određivanje cirkonija
- C. Određivanje aluminija
- D. Određivanje klora
- E. Računanje omjera: aluminijevi atomi prema cirkonijevim atomima i omjera: suma aluminijevih i cirkonijevih atoma prema klorovim atomima.

A. Identifikacija cirkonija

1. *Svrha i područje primjene*

Ova metoda opisuje identifikaciju cirkonija u kozmetičkim proizvodima protiv znojenja koji nisu u obliku raspršivača. Do sada se nije pokušalo opisati metode pogodne za identifikaciju aluminijeva cirkonijeva hidroksi kloridnog kompleksa $[Al_xZr(OH)_yCl_zH_2O]$.
2. *Načelo*

Cirkonij se identificira po karakterističnom crvenoljubičastom talogu koji nastaje s alizarin crvenim S u vrlo kiselim uvjetima.
3. *Reagensi*

Svi reagensi moraju biti analitičke čistoće.

 - 3.1. Koncentrirana klorovodična kiselina ($d_{20} = 1,18$ g/ml)
 - 3.2. Otopina alizarin crvenog S (Cl. 58005): 2 % (m/v) vodeni natrijev alizarin sulfonat.
4. *Aparatura*
 - 4.1. Uobičajena laboratorijska oprema
5. *Postupak*
 - 5.1. U epruvetu za ispitivanje stavi se oko 1 g uzorka i doda se 2 ml vode. Začepi se i protresa.
 - 5.2. Dodaju se tri kapi otopine alizarin crvenog S (3.2.) i zatim 2 ml koncentrirane klorovodične kiseline (3.1.). Začepi se i protresa.
 - 5.3. Pusti se da stoji približno dvije minute.
 - 5.4. Crvenoljubičasta otopina iznad taloga i talog pokazuju prisutnost cirkonija.

B. Određivanje cirkonija

1. *Cilj i područje primjene*

Ova metoda je pogodna za određivanje cirkonija i aluminijeva cirkonijeva hidroksi kloridnog kompleksa do najviše 7,5 % masenog udjela cirkonija u sredstvima protiv znojenja koji nisu u obliku raspršivača.
2. *Načelo*

Cirkonij se ekstrahira iz proizvoda u kiselim uvjetima i određuje se plamenom atomskom apsorpcijskom spektrometrijom.
3. *Reagensi*

Svi reagensi moraju biti analitičke čistoće.

 - 3.1. Koncentrirana otopina klorovodične kiseline ($d_{20} = 1,18$ g/ml)
 - 3.2. Otopina klorovodične kiseline, volumnog udjela 10 % (v/v): u čašu u kojoj se nalazi 500 ml vode, doda se uz stalno miješanje 100 ml koncentrirane klorovodične kiseline (3.1.). Ta otopina se prenese u odmjernu tikvicu od jedne litre i nadopuni na puni volumen vodom.
 - 3.3. Ishodišna standardna otopina cirkonija, 1 000 µg/ml u 0,5 M otopini klorovodične kiseline („Spectrosol” ili ekvivalent).

- 3.4. Aluminijev klorid (hidratizirani) $[\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$; reagens: otopi se 22,6 g aluminijeva klorida heksahidrata u 250 ml otopine klorovodične kiseline volumnog udjela 10 % (v/v) (3.2.).
- 3.5. Reagens aluminijeva klorida: otopi se 5,0 g amonijeva klorida u 250 ml otopine klorovodične kiseline volumnog udjela 10 % (v/v) (3.2.).
4. *Aparatura*
- 4.1. Uobičajena laboratorijska oprema
- 4.2. Grijač s magnetskim mješačem
- 4.3. Filtrirni papir (Whatman br. 41 ili ekvivalent)
- 4.4. Atomski apsorpcijski spektrofotometar sa cirkonijevom šupljom katodom
5. *Postupak*
- 5.1. *Priprema uzorka*
- 5.1.1. U čašu od 150 ml odvaži se točno približno 1,0 g (*m* gram) homogenog uzorka proizvoda. Doda se 40 ml vode i 10 ml koncentrirane klorovodične kiseline (3.1.).
- 5.1.2. Čaša se stavi u grijač s magnetskim mješačem (4.2.). Započne se s miješanjem i zagrije se do vrenja. Kako bi se spriječio brzo sušenje, čaša se poklopi satnim staklom. Pusti se ključati pet minuta, čaša se makne s grijača i ohladi na sobnu temperaturu.
- 5.1.3. Pomoću filtrirnog papira (4.3.), sadržaj čaše se filtrira u odmjernu tikvicu od 100 ml. Čaša se ispere dva puta s po 10 ml vode, a ispirci se nakon filtracije dodaju u tikvicu. Nadopuni se do punog volumena vodom i promiješa. Ta otopina se također rabi za određivanje aluminija (Dio C.).
- 5.1.4. U odmjernu tikvicu od 50 ml pipetom se prenese 20,00 ml otopine uzorka (5.1.3.), 5,00 ml reagens aluminijeva klorida (3.4.) i 5,00 ml reagens aluminijeva klorida (3.5.). Nadopuni se do punog volumena otopinom klorovodične kiseline volumnog udjela 10 % (v/v) (3.2.) i promiješa.
- 5.2. *Uvjeti za atomsku apsorpcijsku spektrometriju*
- Plamen: dušikov(I) oksid/aceten
- Valna duljina: 360,1 nm
- Pozadinska korekcija: ne
- Uvjeti za goriva: bogato; za najveću apsorbanu potrebno je optimizirati visinu plamenika i uvjete goriva.
- 5.3. *Kalibracija*
- 5.3.1. U niz odmjernih tikvica od 50 ml pipetom se prenese 5,00, 10,00, 15,00, 20,00 i 25,00 ml ishodišne standardne otopine cirkonija (3.3.). U svaku odmjernu tikvicu pipetom se prenese 5,00 ml reagens aluminijeva klorida (3.4.) i 5,00 ml reagens aluminijeva klorida (3.5.). Nadopuni se do punog volumena klorovodičnom kiselinom volumnog udjela 10 % (v/v) (3.2.) i promiješa. Te otopine sadrže 100, 200, 300, 400 i 500 μg cirkonija po mililitru.
- Na jednaki način se pripremi otopina za slijepu probu, bez dodatka standardne otopine cirkonija.
- 5.3.2. Mjeri se apsorbanca slijepe probe (5.3.1.) i ta vrijednost na kalibracijskoj krivulji označava koncentraciju cirkonija jednaku nuli. Mjeri se apsorbanca svakog kalibracijskog standarda cirkonija (5.3.1.). Nacrta se kalibracijska krivulja koja prikazuje ovisnost vrijednosti apsorbanice o koncentraciji cirkonija.
- 5.4. *Određivanje*
- Mjeri se apsorbanca otopine uzorka (5.1.4.). Iz kalibracijske krivulje očita se koncentracija cirkonija koja odgovara vrijednosti apsorbanice dobivene za otopinu uzorka.
6. *Račun*
- Računa se maseni udio cirkonija (%) prema formuli:

$$\text{maseni udio cirkonija (\%)} = \frac{c}{40 \times m}$$

gdje je:

m = masa u gramima uzorka uzetog za analizu (5.1.1.);

c = koncentracija cirkonija u otopini uzorka (5.1.4.) u mikrogramima po mililitru, dobivena iz kalibracijske krivulje.

7. *Ponovljivost* ⁽¹⁾
Za maseni udio cirkonija od 3 %, razlika između dva rezultata dobivena u dva određivanja provedena usporedno na istom uzorku ne smije biti veća od 0,10 % (m/m).
8. *Primjedba*
Kao alternativa plamenoj atomskoj apsorpcijskoj spektrometriji dozvoljena je uporaba induktivno—vezne plazma—optičke emisijske spektrometrije.

C. Određivanje aluminija

1. *Cilj i područje primjene*
Ova metoda je pogodna za određivanje aluminija prisutnog u aluminijevim cirkonijevim hidroksi kloridnim kompleksima do najvećeg masenog udjela od 12 % aluminija u sredstvima protiv znojenja koja nisu u obliku raspršivača.
2. *Načelo*
Aluminij se ekstrahira iz proizvoda u kiselim uvjetima i određuje se plamenom atomskom apsorpcijskom spektrometrijom.
3. *Reagensi*
Svi reagensi moraju biti analitičke čistoće.
 - 3.1. Koncentrirana klorovodična kiselina ($d_{20} = 1,18$ g/ml)
 - 3.2. Otopina klorovodične kiseline volumnog udjela 1 % (v/v): u čašu u kojoj se nalazi 500 ml vode doda se uz stalno miješanje 10 ml koncentrirane klorovodične kiseline (3.1.). Ta otopina se prenese u odmjernu tikvicu od jedne litre i nadopuni na puni volumen vodom.
 - 3.3. Ishodišna standardna otopina aluminija, 1 000 µg/ml u 0,5 M otopini dušične kiseline („Spectrosol” ili ekvivalent).
 - 3.4. Reagens kalijeva klorida: otopi se 10,0 g kalijeva klorida u 250 ml otopine klorovodične kiseline volumnog udjela 1 % (v/v) (3.2.).
4. *Aparatura*
 - 4.1. Uobičajena laboratorijska oprema
 - 4.2. Atomski apsorpcijski spektrofotometar s aluminijevom šupljom katodom
5. *Postupak*
 - 5.1. *Priprema uzorka*
Za određivanje sadržaja aluminija rabi se otopina pripremljena u B.5.1.3.
 - 5.1.1. U čašu od 100 ml prenese se pipetom 5,00 ml otopine uzorka (B.5.1.3.) i 10,00 ml reagensa kalijeva klorida (3.4.). Nadopuni se do punog volumena klorovodičnom kiselinom volumnog udjela 1 % (v/v) (3.2.) i promiješa.
 - 5.2. *Uvjeti za atomsku apsorpcijsku spektrometriju*
Plamen: dušikov(l) oksid/acetilen
Valna duljina: 309,3 nm
Pozadinska korekcija: ne
Uvjeti za goriva: bogato; za najveću apsorbancu potrebno je optimizirati visinu plamenika i uvjete goriva.
 - 5.3. *Kalibracija*
 - 5.3.1. U niz odmjernih tikvica od 100 ml pipetom se prenese 1,00, 2,00, 3,00, 4,00 i 5,00 ml ishodišne standardne otopine aluminija (3.3.). U svaku odmjernu tikvicu pipetom se prenese 10,00 ml reagensa kalijeva klorida (3.4.) i nadopuni se do punog volumena klorovodičnom kiselinom volumnog udjela 1 % (v/v) (3.2.) i promiješa. Te otopine sadrže 10, 20, 30, 40 i 50 µg aluminija po mililitru.

Na jednaki način se pripremi otopina za slijepu probu, bez dodatka standardne otopine aluminija.

⁽¹⁾ ISO 5725.

5.3.2. Mjeri se apsorbancu slijepe probe (5.3.1.) i ta vrijednost na kalibracijskoj krivulji označava koncentraciju aluminijske jedinke nuli. Mjeri se apsorbancu svakog kalibracijskog standarda aluminijske. Nacrta se kalibracijska krivulja koja prikazuje ovisnost vrijednosti apsorbance o koncentraciji aluminijske.

5.4. Određivanje

Mjeri se apsorbancu otopine uzorka (5.1.1.). Iz kalibracijske krivulje očita se koncentracija aluminijske koja odgovara vrijednosti apsorbance dobivene za otopinu uzorka.

6. Račun

Računa se maseni udio aluminijske (%) prema formuli:

$$\text{maseni udio cirkonija (\%)} = \frac{c}{5 \times m},$$

gdje je:

m = masa u gramima uzorka uzetog za analizu (B.5.1.1.);

c = koncentracija aluminijske u otopini uzorka (5.1.1.) u mikrogramima po mililitru, dobivena iz kalibracijske krivulje.

7. Ponovljivost ⁽¹⁾

Za maseni udio aluminijske od 3,5 %, razlika između dva rezultata dobivena u dva određivanja provedena uspojedno na istom uzorku ne smije biti veća od 0,10 % (m/m).

8. Primjedba

Kao alternativa plamenoj atomskoj apsorpcijskoj spektrometriji dozvoljena je uporaba induktivno—vezne plazma—optičke emisijske spektrometrije.

D. Određivanje klora

1. Cilj i područje određivanja

Ova metoda je pogodna za određivanje klora prisutnog kao kloridni ion u aluminijskim cirkonijevim hidroksi kloridnim kompleksima u sredstvima protiv znojenja koja nisu u obliku raspršivača.

2. Načelo

Kloridni ion se određuje potenciometrijskom titracijom pomoću standardne otopine srebrnog nitrata.

3. Reagensi

Svi reagensi moraju biti analitičke čistoće.

3.1. Koncentrirana dušična kiselina ($d_{20} = 1,42 \text{ g/ml}$)

3.2. Otopina dušične kiseline volumnog udjela 5 % (v/v): u čašu u kojoj se nalazi 250 ml vode, doda se uz stalno miješanje 25 ml koncentrirane klorovodične kiseline (3.1.). Ta se otopina prenese u odmjernu tikvicu od 500 ml i nadopuni na puni volumen vodom.

3.3. Aceton

3.4. Srebrni nitrat, 0,1 M otopina za volumetriju („AnalaR” ili ekvivalent).

4. Aparatura

4.1. Uobičajena laboratorijska oprema

4.2. Grijač s magnetskim mješačem

4.3. Srebrna elektroda

4.4. Kalomelova referentna elektroda

4.5. pH/milivolt metar pogodan za potenciometrijsku titraciju

⁽¹⁾ ISO 5725.

5. *Postupak*
- 5.1. *Priprema uzorka*
- 5.1.1. U čašu od 250 ml odvaže se točno približno 1,0 g (*m* gram) homogenog uzorka proizvoda. Doda se 80 ml vode i 20 ml otopine dušične kiseline volumnog udjela 5 % (v/v) (3.2.).
- 5.1.2. Čaša se stavi u grijač s magnetskim mješačem (4.2.). Započne se s miješanjem i zagrije se do vrenja. Kako bi se spriječilo brzo sušenje, čaša se poklopi satnim staklom. Pusti se ključati pet minuta, čaša se makne s grijača i ohladi na sobnu temperaturu.
- 5.1.3. Doda se 10 ml acetona (3.3.), ispod površine otopine urone se elektrode (4.3. i 4.4.) i započne miješanje. Titrira se potenciometrijski 0,1 M pomoću otopine srebrova nitrata (3.4.) i nacrtava diferencijalna krivulja kako bi se odredila završna točka titracije (*V* ml).

6. *Račun*

Računa se maseni udio klora (%) u uzorku prema formuli:

$$\text{maseni udio klora (\%)} = \frac{0,3545 \times V}{m},$$

gdje je:

m = masa u gramima uzorka uzetog za analizu (5.1.1.);

V = volumen 0,1 M srebrova nitrata u mililitrima, utrošenog do završne točke titracije (5.1.3.).

7. *Ponovljivost* ⁽¹⁾

Za maseni udio klora od 4 %, razlika između dva rezultata dobivena u dva određivanja provedena usporedno na istom uzorku ne smije biti veća od 0,10 % (m/m).

E. Računanje omjera: aluminijevi atomi prema cirkonijevim atomima i omjera: suma aluminijevih i cirkonijevih atoma prema klorovim atomima

1. *Računanje omjera: aluminijevi atomi prema cirkonijevim atomima*

Računa se omjer Al:Zr prema formuli:

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

2. *Računanje omjera: suma aluminijevih i cirkonijevih atoma prema klorovim atomima*

Računa se omjer (Al + Zr):Cl prema formuli:

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

IDENTIFIKACIJA I ODREĐIVANJE HEKSAMIDINA, DIBROMOHEKSAMIDINA, DIBROMOPROPAMIDINA I Klorheksidina

1. *Cilj i područje primjene*

Ova metoda opisuje kvalitativno i kvantitativno određivanje:

- heksamidina i njegovih soli, uključujući izetionat i 4-hidroksibenzoat,
- dibromheksamidin i njegove soli, uključujući izetionat,
- dibromopropamidin i njegove soli, uključujući izetionat,
- klorheksidin diacetat, diglukonat i dihidroklorid u kozmetičkim proizvodima.

2. *Definicija*

Sadržaj heksamidina, dibromoheksamidina, dibromopropamidina i klorheksidina određen ovom metodom izražava se kao maseni udio (% m/m.)

3. *Načelo*

Identifikacija i određivanje provodi se tekućinskom kromatografijom velike djelotvornosti s reverznom fazom (HPLC) za kojom slijedi ultraljubičasta spektrofotometrijska detekcija. Heksamidin, dibromoheksamidin, dibromopropamidin i klorheksidin se identificiraju po svojim retencijskim vremenima na kromatografskoj koloni.

⁽¹⁾ ISO 5725.

4. *Reagensi*

Svi reagensi moraju biti analitičke čistoće i primjereni za HPLC.

4.1. Metanol

4.2. 1-heptansulfonska kiselina, natrijeva sol, monohidrat

4.3. Ledena octena kiselina ($d_{20} = 1,05$ g/ml)

4.4. Natrijev klorid

4.5. Pokretne faze

4.5.1. Otapalo I: 0,005 M otopina 1-heptansulfonske kiseline, natrijeve soli, monohidrata (4.2.) u metanolu (4.1.), podešena ledenom octenom kiselinom (4.3.) na pH 3,5.

4.5.2. Otapalo II: 0,005 M otopina heptansulfonske kiseline, natrijeve soli, monohidrata (4.2.) u vodi, podešena ledenom octenom kiselinom (4.3.) na pH 3,5.

Napomena: Ako je potrebno poboljšati oblik vrhova, mobilne faze se mogu modificirati i pripremiti kako slijedi:

— otapalo I.: otopi se 5,84 g natrijeva klorida (4.4.) i 1,1013 g 1-heptansulfonske kiseline, natrijeve soli, monohidrata (4.2.) u 100 ml vode. Doda se 900 ml metanola (4.1) i podesi ledenom octenom kiselinom (4.3.) na pH 3,5,

— otapalo II.: otopi se 5,84 g natrijeva klorida (4.4.) i 1,1013 g 1-heptansulfonske kiseline, natrijeve soli, monohidrata (4.2.) u jednoj litri vode i podesi se ledenom octenom kiselinom (4.3.) na pH 3,5.

4.6. Heksamidin diizetionat [$C_{20}H_{26}N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$]4.7. Dibromoheksamidin diizetionat [$C_{20}H_{24}Br_2N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$]4.8. Dibromopropamidin diizetionat [$C_{17}H_{18}Br_2N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$]4.9. Klorheksidin diacetat [$C_{22}H_{30}Cl_2N_{10} \cdot 2C_2H_4O_2$]

4.10. Referentne otopine: pripremi se 0,05 % (m/v) otopine svakog od četiri konzervansa (4.6. do 4.9.) u otapalu I. (4.5.1.).

4.11. 3,4,4'-triklorokarbanilid (triklokarban)

4.12. 4,4'-dikloro-3-(trifluorometil)karbanilid (halokarban)

5. *Aparatura*

5.1. Uobičajena laboratorijska oprema

5.2. Kromatograf za tekućinsku kromatografiju visoke djelotvornosti s UV detektorom promjenjive valne duljine

5.3. Analitička kolona: nehrđajući čelik, duljine 30 cm, unutarnji promjer 4 mm, napunjena μ -Bondpack C_{18} , 10 μ m, ili ekvivalent

5.4. Ultrazvučna kupelj

6. *Identifikacija*6.1. *Priprema uzorka*

U odmjernu tikvicu od 10 ml odvaže se približno 0,5 g uzorka i nadopuni do punog volumena otapalom I. (4.5.1.) Tikvica se stavi u ultrazvučnu kupelj (5.4.) na 10 minuta. Otopina se filtrira ili centrifugira. Filtrat ili tekućina iznad taloga (supernatant) se sakupi za kromatografiju.

6.2. *Kromatografija*6.2.1. *Stupanj mobilne faze*

Vrijeme (min)	Otapalo I. (volumni udio % v/v) (4.5.1.)	Otapalo II. (volumni udio % v/v) (4.5.2.)
0	50	50
15	65	35
30	65	35
45	50	50

- 6.2.2. Protok mobilne faze (6.2.1) se podesi na 15 ml/min., a temperatura kolone na 35 °C.
- 6.2.3. Valna duljina detektora se namjesti na 264 nm
- 6.2.4. Injektira se po 10 µl svake od referentnih otopina (4.10.) i snimaju se njihovi kromatogrami.
- 6.2.5. Injektira se 10 µl otopine uzorka (6.1.) i snimi se kromatogram.
- 6.3. Prisutnost heksamidina, dibromoheksamidina, dibromopropamidina ili klorheksidina ispita se tako, da se uspoređi vrijeme (vremena) retencije vrha (vrhova) snimljenog u 6.2.5. s onima dobivenim s referentnim otopinama 6.2.4.

7. Određivanje

7.1. Određivanje

Priprema standardnih otopina

Kao unutarnji standard se upotrijebi jedan od konzervansa (4.6. do 4.9.) kojeg nema u uzorku. Ako je to nemoguće, mogu se upotrijebiti triklokarban (4.11.) ili halokarban (4.12.).

- 7.1.1. 0,05 %-tna (m/v) ishodišna otopina konzervansa identificiranog u 6.3. u otapalu I. (4.5.1.)
- 7.1.2. 0,05 %-tna (m/v) ishodišna otopina konzervansa odabranog kao unutarnji standard u otapalu I. (4.5.1.).
- 7.1.3. Za svaki identificirani konzervans pripremi se četiri standardne otopine tako da se u niz odmjernih tikvica od 10 ml prenese količina ishodišne otopine identificiranog konzervansa (7.1.1.) i odgovarajuća količina ishodišne otopine unutarnjeg standarda (7.1.2.) prema dolje prikazanoj tablici. Svaku tikvicu treba napuniti s otapalom I. (4.5.1.) i promiješati.

Standardna otopina	Osnovna otopina unutarnjeg standarda	Osnovna otopina identificiranog konzervansa	
	dodani ml (7.1.2.)	dodani 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

(*) Vrijednosti su iskazane kao indikacija i odgovaraju koncentracijama identificiranog konzervansa u standardnim otopinama, pripremljenim s ishodišnom otopinom koja sadrži točno 0,05 % identificiranog konzervansa

7.2. Priprava uzorka

- 7.2.1. U odmjernu tikvicu od 10 ml odvaži se točno približno 0,5 g (p gram) uzorka, doda 1,0 ml otopine unutarnjeg standarda (7.1.2.) i 6 ml otapala I. (4.5.1.) i promiješa.
- 7.2.2. Tikvica se stavi u ultrazvučnu kupelj (5.4.) na 10 minuta. Ohladi se. Nadopuni se do punog volumena otapalom I. i promiješa. Centrifugira se ili filtrira preko naboranog filtrirnog papira. Tekućina iznad taloga (supernatant) ili filtrat se sakupi za kromatografiju.

7.3. Kromatografija

- 7.3.1. Podesi se stupanj mobilne faze, brzina protoka temperatura kolone i valna duljina detektora HPLC opreme (5.2.) prilagođeno uvjetima koje zahtijeva faza identifikacije (6.2.1. do 6.2.3.).
- 7.3.2. Injektira se 10 µl otopine uzorka (7.2.2.) i mjere površine vrha. Postupak se ponovi s daljnjim alikvotima od po 10 µl otopine uzorka dok se ne dobiju dosljedni rezultati. Računa se omjer površine vrha dobivenog spojem koji se analizira i površine vrha dobivene unutarnjim standardom.

7.4. Kalibracija

- 7.4.1. Injektira se po 10 ml svake od standardnih otopina (7.1.3.) i mjere se površine vrhova.
- 7.4.2. Za svaku standardnu otopinu (7.1.3.) računa se omjer površine vrha heksamidina, dibromoheksamidina, dibromopropamidina ili klorheksidina i površine vrha unutarnjeg standarda. Nacrta se kalibracijska krivulja tako da se ti omjeri nanose na os ordinata, a odgovarajuće koncentracije identificiranog konzervansa u standardnim otopinama, u mikrogramima po mililitru na os apscisa.
- 7.4.3. Iz kalibracijske krivulje (7.2.4.) se očita koncentracija identificiranog konzervansa koja odgovara omjeru površine vrha izračunatog u 7.3.2.

8. Račun

- 8.1. Računa se maseni udio heksamidina, dibromoheksamidina, dibromopropamidina ili klorheksadina u uzorku prema formuli:

$$\text{maseni udio (\%)} = \frac{c}{1000 \times p} \times \frac{Mr_1}{Mr_2},$$

gdje je

p = masa u gramima uzorka uzetog za analizu (7.2.1.);

c = koncentracija konzervansa u uzorku, u mikrogramima po mililitru, dobivena iz kalibracijske krivulje;

Mr₁ = relativna molekulska masa osnovnog oblika prisutnog konzervansa;Mr₂ = relativna molekulska masa odgovarajuće soli (vidjeti točku 10.).9. Ponovljivost ⁽¹⁾

Za maseni udio heksamidina, dibromoheksamidina, dibromopropamidina ili klorheksadina od 0,1 %, razlika između dva rezultata dobivena u dva određivanja provedena usporedno na istom uzorku ne smije biti veća od 0,005 %.

10. Tablica relativnih molekulskih masa:

Heksamidin	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₂	345,45
Heksamidin diizetionat	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₂ · 2C ₂ H ₆ O ₄ S	606,72
Heksamidin di-p-hidroksibenzoat	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₂ · 2C ₇ H ₆ O ₃	630,71
Dibromoheksamidin	C ₂₀ H ₂₄ Br ₂ N ₄ O ₂	512,24
Dibromoheksamidin diizetionat	C ₂₀ H ₂₄ Br ₂ N ₄ O ₂ · 2C ₂ H ₆ O ₄ S	764,51
Dibromopropamidin	C ₁₇ H ₁₈ Br ₂ N ₄ O ₂	470,18
Dibromopropamidin diizetionat	C ₁₇ H ₁₈ Br ₂ N ₄ O ₂ · 2C ₂ H ₆ O ₄ S	722,43
Klorheksidin	C ₂₂ H ₃₀ Cl ₂ N ₁₀	505,45
Klorheksidin diacetat	C ₂₂ H ₃₀ Cl ₂ N ₁₀ · C ₂ H ₄ O ₂	625,56
Klorheksidin diglukonat	C ₂₂ H ₃₀ Cl ₂ N ₁₀ · 2C ₆ H ₁₂ O ₇	897,76
Klorheksidin dihidroklorid	C ₂₂ H ₃₀ Cl ₂ N ₁₀ · 2HCl	578,37

⁽¹⁾ ISO 5725.