

31993L0073

L231/34

EUROPOS BENDRIJŲ OFICIALUSIS LEIDINYS

1993 9 14

**PENKTOJI KOMISIJOS DIREKTYVA 93/73/EEB****1993 m. rugsėjo 9 d.****dėl analizės metodų, kurie yra būtini kosmetikos gaminių sudėčiai tikrinti**

EUROPOS BENDRIJŲ KOMISIJA,

kadangi šioje direktyvoje nustatytos priemonės atitinka Direktyvos 76/768/EEB derinimo su technikos pažanga komiteto nuomonę,

atsižvelgdama į Europos ekonominės bendrijos steigimo sutartį,

PRIĖMĖ ŠIĄ DIREKTYVĄ:

atsižvelgdama į 1976 m. liepos 27 d. Tarybos direktyvą 76/768/EEB dėl valstybių narių teisės aktų, susijusių su kosmetikos gaminiiais, suderinimo <sup>(1)</sup> su paskutiniais pakeitimais, padarytais Direktyva 93/35/EEB <sup>(2)</sup>, ypač į jos 8 straipsnio 1 dalį,

*1 straipsnis*

kadangi Direktyvoje 76/768/EEB numatyta oficialiai tirti kosmetikos gaminius, užtikrinant, kad bus laikomasi sąlygų, kurios nustatytos Bendrijos nuostatose dėl kosmetikos gaminių sudėties;

Valstybės narės imasi būtinų priemonių užtikrinti, kad oficialiai tiriant kosmetikos gaminius:

- sidabro nitrato atpažinimas ir kiekio nustatymas,
- seleno disulfido atpažinimas ir kiekio nustatymas šampūnuose nuo pleiskanų,
- tirpaus bario ir tirpaus stroncio, pigmentuose esančių druskų arba dažalų forma, atpažinimas ir jų kiekio nustatymas,
- benzilo alkoholio atpažinimas ir kiekio nustatymas,
- cirkonio atpažinimas ir cirkonio, aliuminio ir chloro, esančių neaerzolinėse priemonėse nuo prakaitavimo, atpažinimas ir jų kiekio nustatymas,
- heksamidino, dibromoheksamidino, dibromopropamidino ir chlorheksidino atpažinimas ir jų kiekio nustatymas

kadangi visi reikalingi analizės metodai turėtų būti kaip galima greičiau parengti; kadangi jau buvo žengti keturi žingsniai šiam tikslui pasiekti Komisijos direktyva 80/1335/EEB <sup>(3)</sup>, iš dalies pakeista Direktyva 87/143/EEB <sup>(4)</sup>, Komisijos direktyva 82/434/EEB <sup>(5)</sup>, iš dalies pakeista Direktyva 90/207/EEB <sup>(6)</sup>, ir Komisijos direktyvomis 83/514/EEB <sup>(7)</sup> ir 85/490/EEB <sup>(8)</sup>; kadangi sidabro nitrato atpažinimas ir kiekio nustatymas, šampūnuose nuo pleiskanų esančio seleno disulfido atpažinimas ir kiekio nustatymas, tirpaus bario ir tirpaus stroncio, pigmentuose esančių druskų arba dažalų pavidalu, atpažinimas ir jų kiekio nustatymas, benzilo alkoholio atpažinimas ir kiekio nustatymas, cirkonio atpažinimas ir cirkonio, aliuminio ir chloro, esančių neaerzolinėse priemonėse nuo prakaitavimo, kiekio nustatymas, bei heksamidino, dibromoheksamidino, dibromopropamidino ir chlorheksidino atpažinimas ir jų kiekio nustatymas sudaro penktąjį žingsnį;

<sup>(1)</sup> OL L 262, 1976 9 27, p. 169.

<sup>(2)</sup> OL L 151, 1993 6 23, p. 32.

<sup>(3)</sup> OL L 383, 1980 12 31, p. 27.

<sup>(4)</sup> OL L 57, 1987 2 27, p. 56.

<sup>(5)</sup> OL L 185, 1982 6 30, p. 1.

<sup>(6)</sup> OL L 108, 1990 4 28, p. 92.

<sup>(7)</sup> OL L 291, 1983 10 24, p. 9.

<sup>(8)</sup> OL L 295, 1985 11 7, p. 30.

vyktų taikant priede apibūdintus metodus.

*2 straipsnis*

1. Valstybės narės priima įstatymus ir kitus teisės aktus, kurie, įsigalioję ne vėliau kaip iki 1994 m. rugsėjo 30 d., įgyvendina šią direktyvą. Apie tai jos nedelsdamos praneša Komisijai.

Valstybės narės, priimdamos šias nuostatas, daro jose nuorodą į šią direktyvą arba tokia nuoroda daroma jas oficialiai skelbiant. Nuorodos darymo tvarką nustato valstybės narės.

2. Valstybės narės pateikia Komisijai šios direktyvos taikymo srityje priimtų nacionalinės teisės aktų nuostatų tekstus.

*3 straipsnis*

Ši direktyva skirta valstybėms narėms.

Priimta Briuselyje, 1993 m. rugsėjo 9 d.

*Komisijos vardu*

Christiane SCRIVENER

*Komisijos narys*

## PRIEDAS

## SIDABRO NITRATO ATPAŽINIMAS IR KIEKIO NUSTATYMAS KOSMETIKOS GAMINIUOSE

## A. Atpažinimas

1. *Apimtis ir taikymo sritis*

Šiuo metodu sidabro nitratas atpažįstamas kaip sidabras vandeniniuose kosmetikos gaminiuose.
2. *Metodo esmė*

Sidabras atpažįstamas pagal būdingas baltas nuosėdas, kurias jis sudaro su chlorido jonais.
3. *Reagentai*

Turi būti naudojami analiziškai grynai reagentai.

  - 3.1. Vandenilio chlorido tirpalas, 2 M.
  - 3.2. Amoniakio tirpalas: koncentruotas amonio hidroksido tirpalas ( $d_{20} = 0,88$  g/ml) skiedžiamas tokiu pačiu kiekiu vandens ir išmaišomas.
  - 3.3. Azoto rūgšties tirpalas, 2 M.
4. *Prietaisai*
  - 4.1. Įprasta laboratorinė įranga.
  - 4.2. Centrifuga.
5. *Darbo eiga*
  - 5.1. Į centrifugos mėgintuvėlį, kuriame yra apie 1 g mėginio, lašinamas 2 M vandenilio chlorido tirpalas (3.1), kol nustoja kristi nuosėdos; išmaišoma ir centrifuguojama.
  - 5.2. Nupilamas virš nuosėdų esantis skystis, o nuosėdos vieną kartą perplaunamos penkiais lašais šalto vandens. Nuoplovos išpilamos.
  - 5.3. Įpilamas vandens kiekis, lygus centrifugos mėgintuvėlyje esančiam nuosėdų tūriui. Kaitinama iki virimo ir maišoma.
  - 5.4. Centrifuguojamas karštas mėginys, virš nuosėdų esantis skystis nupilamas.
  - 5.5. Į nuosėdas įlašinama keletas amoniako tirpalo (3.2) lašų; išmaišoma ir centrifuguojama.
  - 5.6. Ant vieno lašo virš nuosėdų buvusio skysčio, užlašinto ant stiklelio, užlašinami keli lašai 2 M azoto rūgšties tirpalo (3.3).
  - 5.7. Baltos nuosėdos rodo, kad yra sidabro.

## B. Kiekio nustatymas

1. *Apimtis ir taikymo sritis*

Šiuo metodu nustatomas sidabro nitrato kaip sidabro kiekis kosmetikos gaminiuose, skirtuose blakstienoms ir antakiams dažyti.
2. *Metodo esmė*

Sidabro kiekis gaminyje nustatomas atominės absorbcinės spektrometrijos metodu.
3. *Reagentai*

Turi būti naudojami analiziškai grynai reagentai.

  - 3.1. Azoto rūgšties tirpalas, 0,02 M.
  - 3.2. Etaloniniai sidabro tirpalai.
    - 3.2.1. Pradinis etaloninis sidabro tirpalas, 1 000 µg/ml 0,5 M azoto rūgšties tirpale (*SpectrosoL* arba jo atitikmuo).

- 3.2.2. Etaloninis sidabro tirpalas, 1 00 µg/ml: į 100 ml matavimo kolbą pipete įpilama 10 ml pradinio etaloninio sidabro tirpalo (3.2.1). Praskiedžiama iki žymės 0,02 M azoto rūgšties tirpalu (3.1) ir išmaišoma. Šis etaloninis tirpalas turi būti šviežiai paruoštas ir laikomas tamsaus stiklo butelyje.
4. *Prietaisai*
- 4.1. Įprasta laboratorinė įranga.
- 4.2. Atominės absorbcijos spektrofotometras su sidabro tuščiavidurio katodo lempa.
5. *Darbo eiga*
- 5.1. Mėginio paruošimas  
Tiksliai pasveriami apie 0,1 g (m gramų) homogeniško bandinio. Visas keikis perpilamas į vieno litro matavimo kolbą, iki žymės pripilama 0,02 M azoto rūgšties tirpalu (3.1) ir išmaišoma.
- 5.2. Atominės absorbcinės spektrometrijos sąlygos  
  
Liepsna: oras-acetilenas  
  
Bangos ilgis: 338,3 nm  
  
Fono korekcija: taip  
  
Reikalavimai kurui: liesas maksimaliai absorbcijai gauti optimizuojami degiklio aukštis ir kuro sąlygos.
- 5.3. Kalibravimas
- 5.3.1. Į 100 ml matavimo kolbas pipete įpilama 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 ir 5,0 ml etaloninio sidabro tirpalo (3.2.2). Kiekviena kolba pripildoma iki žymės 0,02 M azoto rūgšties tirpalu (3.1), išmaišoma. Šiuose tirpaluose atitinkamai yra 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 ir 5,0 µg sidabro viename mililitre.
- 5.3.2. Matuojama 0,02 M azoto rūgšties tirpalo (3.1) absorbcija; gautoji vertė kalibracinėje kreivėje atitinka nulinę sidabro koncentraciją. Matuojama kiekvieno sidabro kalibravimo etaloninio tirpalo (5.3.1) absorbcija. Brėžiama absorbcijos reikšmių priklausomybės nuo sidabro koncentracijų kalibracinė kreivė.
- 5.4. Kiekio nustatymas  
  
Matuojama mėginio tirpalo (5.1) absorbcija. Iš kalibracinės kreivės nustatoma sidabro koncentracija, atitinkanti mėginio tirpalo gautąją absorbcijos vertę.
6. *Apskaičiavimas*  
  
Sidabro nitrato kiekis bandinyje masės procentais (% m/m) apskaičiuojamas pagal formulę:

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

čia:

m = analizei paimto mėginio masė gramais (5.1);

ir

c = sidabro koncentracija mėginio tirpale (5.1), nustatyta iš kalibracinės kreivės, mikrogramais viename mililitre.

7. *Pasikartojamumas* <sup>(1)</sup>  
  
Jeigu sidabro nitrato kiekis sudaro 4 % (m/m), dviejų lygiagrečių to paties bandinio nustatymų rezultatų skirtumas turi neviršyti 0,05 % (m/m).

## SELENO DISULFIDO ATPAŽINIMAS IR KIEKIO NUSTATYMAS ŠAMPŪNUOSE NUO PLEISKANŲ

### A. Atpažinimas

1. *Apimtis ir taikymo sritis*  
  
Šiuo metodu atpažįstamas seleno disulfidas kaip selenas šampūnuose nuo pleiskanų.
2. *Metodo esmė*  
  
Selenas atpažįstamas pagal būdingą geltoną arba oranžinę spalvą, gaunamą jam reaguojant su karbamiidu ir kalio jodidu.

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

3. *Reagentai*

Turi būti naudojami analiziškai gryni reagentai.
- 3.1. Azoto rūgštis, koncentruota ( $d_{20} = 1,42$  g/ml).
- 3.2. Karbamidas.
- 3.3. Kalio jodido tirpalas, 10 % (m/t): 10 g kalio jodido ištirpinama 100 ml vandens.
4. *Prietaisai*
- 4.1. Įprasta laboratorinė įranga.
- 4.2. Mėgintuvėlis, 100 ml tūrio.
- 4.3. Reaktorius su kaitinimo bloku.
- 4.4. Filtravimo popierius (*Whatman* Nr. 42 arba jo atitikmuo) arba 0,45  $\mu$ m membraninis filtras.
5. *Darbo eiga*
- 5.1. Į mėgintuvėlį (4.2), kuriame yra apie 1 g šampūno, įpilama 2,5 ml koncentruotos azoto rūgšties (3.1) ir reaktoriuje (4.3) 30 minučių kaitinama 150 °C temperatūroje.
- 5.2. Iškaitintas bandinys praskiedžiamas iki 25 ml vandeniu ir filtruojamas per filtravimo popierių arba 0,45  $\mu$ m membraninį filtrą (4.4).
- 5.3. Į 2,5 ml filtrato įpilama 5 ml vandens, 2,5 mg karbamido (3.2) ir užvirinama. Atvėsinama ir įpilama 1 ml kalio jodido tirpalo (3.3).
- 5.4. Geltona arba oranžinė spalva, kuri laikant staigiai tamsėja, rodo, kad yra seleno.

#### B. Kiekio nustatymas

1. *Apimtis ir taikymo sritis*

Šiuo metodu nustatomas seleno disulfido kaip seleno kiekis šampūnuose nuo pleiskanų, kuriuose yra iki 4,5 % (m/m) seleno disulfido.
2. *Metodo esmė*

Bandiniui reaguojant su azoto rūgštimi, susidariusiame reakcijos produkte selenas nustatomas atominės absorbcinės spektrometrijos būdu.
3. *Reagentai*

Turi būti naudojami analiziškai gryni reagentai.
- 3.1. Azoto rūgštis, koncentruota ( $d_{20} = 1,42$  g/ml).
- 3.2. Azoto rūgštis tirpalas, 5 % (t/t): į laboratorinę stiklinę, kurioje yra 500 ml vandens, nuolat maišant įpilama 50 ml koncentruotos azoto rūgšties (3.1). Šis tirpalas perpilamas į vieno litro matavimo kolbą ir pripilama iki žymės vandens.
- 3.3. Pradinis etaloninis seleno tirpalas, 1 000  $\mu$ g/ml 0,5 M azoto rūgšties tirpale (*SpectrosoL* arba jo atitikmuo).
4. *Prietaisai*
- 4.1. Įprasta laboratorinė įranga.
- 4.2. Mėgintuvėlis, 100 ml tūrio.
- 4.3. Reaktorius su kaitinimo bloku.
- 4.4. Filtravimo popierius (*Whatman* Nr. 42 arba jo atitikmuo) arba 0,45  $\mu$ m membraninis filtras.
- 4.5. Atominės absorbcijos spektrofotometras su seleno tuščiavidurio katodo lempa.

5. Darbo eiga
- 5.1. Mėginio paruošimas
- 5.1.1. Mėgintuvėlyje (4.2) tiksliai pasveriami apie 0,2 g (m gramų) homogeniško šampūno.
- 5.1.2. Įpilama 5 ml koncentruotos azoto rūgšties (3.1) ir vieną valandą kaitinama 150 °C temperatūroje reaktoriuje su kaitinimo bloku (4.3).
- 5.1.3. Tirpalui atvėsus jis atskiedžiamas vandeniu iki 100 ml. Filtruojama per filtravimo popierių arba 0,45 µm membranių filtrą (4.4); filtratas laikomas nustatymui.
- 5.2. Atominės absorbcinės spektrometrijos sąlygos
- Liepsna: oras-acetilenas
- Bangos ilgis: 196,0 nm
- Fono korekcija: taip
- Reikalavimai kurui: liesas; maksimaliai absorbcijai gauti optimizuojami degiklio aukštis ir kuro sąlygos.
- 5.3. Kalibravimas
- 5.3.1. Į 100 ml matavimo kolbas pipete įpilama 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 ir 5,0 ml pradinio etaloninio seleno tirpalo (3.3). Kiekviena kolba pripildoma iki žymės 5 % (t/t) azoto rūgšties tirpalu (3.2) ir išmaišoma. Šiuose tirpaluose atitinkamai yra 10, 20, 30, 40 ir 50 µg seleno viename mililitre.
- 5.3.2. Matuojama 5 % (t/t) azoto rūgšties tirpalo (3.2) absorbcija; gautoji vertė kalibracinėje kreivėje atitinka nulinę seleno koncentraciją. Matuojama kiekvieno seleno kalibravimo etaloninio tirpalo (5.3.1) absorbcija. Brėžiama absorbcijos reikšmių priklausomybės nuo seleno koncentracijų kalibracinė kreivė.
- 5.4. Kiekio nustatymas
- Matuojama mėginio tirpalo (5.1.3) absorbcija. Iš kalibracinės kreivės nustatoma seleno koncentracija, atitinkanti mėginio tirpalo absorbcijos vertę.
6. Apskaičiavimas
- Seleno disulfido kiekis bandinyje masės procentais (% m/m) apskaičiuojamas pagal formulę:

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

čia:

m = analizei paimto mėginio masė gramais (5.1.1);

ir

c = seleno koncentracija mėginio tirpale (5.1.3), nustatyta iš kalibracinės kreivės, mikrogramais viename mililitre.

7. Pasikartojamumas <sup>(1)</sup>

Jeigu seleno disulfido kiekis sudaro 1 % (m/m), dviejų lygiagrečių to paties mėginio nustatymų rezultatų skirtumas turi neviršyti 0,05 % (m/m).

**BARIO IR STRONCIO, ESANČIŲ PIGMENTUOSE IR DAŽUOSE TIRPIŲ JUNGINIŲ PAVIDALU, KIEKIO NUSTATYMAS**

**A. Tirpaus bario nustatymas**

1. Apimtis ir taikymo sritis

Šiame metode aprašoma bario, esančio pigmentuose tirpių druskų arba dažalų pavidalu, ekstrahavimo ir kiekio nustatymo tvarka.

2. Metodo esmė

Pigmentas tam tikromis sąlygomis ekstrahuojamas 0,07 M vandenilio chloridu, o bario kiekis ekstrakte nustatomas atominės absorbcinės spektrometrijos būdu.

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

3. *Reagentai*

Turi būti naudojami analiziškai gryni reagentai.
- 3.1. Etanolis, absoliutusias.
- 3.2. Vandens chlorido tirpalas, 0,07 M.
- 3.3. Vandens chlorido tirpalas, 0,5 M.
- 3.4. Kalio chlorido tirpalas, 8 % (m/t): 16 g kalio chlorido ištirpinama 200 ml 0,07 M vandens chlorido tirpalo (3.2).
- 3.5. Etaloniniai bario tirpalai.
  - 3.5.1. Pradinis etaloninis bario tirpalas, 1 000 µg/ml 0,5 M azoto rūgšties tirpale (*SpectrosoL* arba jo atitikmuo).
  - 3.5.2. Etaloninis bario tirpalas, 200 µg/ml: 20,0 ml pradinio etaloninio bario tirpalo (3.5.1) pipete įpilama į 100 ml matavimo kolbą. Pripilama iki žymės 0,07 M vandens chlorido tirpalo (3.2) ir išmaišoma.
4. *Prietaisai*
  - 4.1. Įprasta laboratorinė įranga.
  - 4.2. pH-metras, tikslumas ± 0,02 vienetai.
  - 4.3. Ašinė kolbos purtyklė.
  - 4.4. Membraninis filtras, porų dydis – 0,45 µm.
  - 4.5. Atominės absorbcijos spektrofotometras su bario tuščiavidurio katodo lempa.
5. *Darbo eiga*
  - 5.1. Mėginio paruošimas
    - 5.1.1. Kūginėje kolboje tiksliai pasveriami apie 0,5 g (m gramų) pigmento. Kad būtų galima gerai išmaišyti, nenaudojamos kolbos, kurių tūris mažesnis negu 150 ml.
    - 5.1.2. Pipete įlašinama 1,0 ml etanolio (3.1), kolba sukama, kad pigmentas gerai sudrėktų. Iš biuretės įpilamas tikslus 0,07 M vandens chlorido tirpalo (3.2) kiekis, reikalingas gauti rūgšties tūrio ir pigmento masės santykiui, kuris lygus 50 mililitrų vienam gramui. Bendrasis ekstrahento tūris kartu su etanolio yra lygus V ml. Kolba su joje esančiu turiniu sukama penkias sekundes, kad turinys gerai išsimaišytų.
    - 5.1.3. pH-metru (4.2) matuojamas gautos suspensijos pH ir, jeigu jis yra didesnis kaip 1,5, lašinamas 0,5 M vandens chlorido tirpalas (3.3), kol pH pasieks 1,4–1,5.
    - 5.1.4. Kolba užkemšama ir nedelsiant pradeda purtyti ašine kolbos purtykle (4.3). Purtoma 60 minučių ir pakankamai greitai, kad susidarytų putos. Filtruojama per 0,45 µm membraninį filtrą (4.4), surenkamas filtratas. Ekstraktas prieš filtravimą necentrifuguojamas. Į 50 ml matavimo kolbą pipete įpilama 5,0 ml filtrato; pripilama iki žymės 0,07 M vandens chlorido tirpalo (3.2) ir išmaišoma. Šis tirpalas taip pat naudojamas stroncio kiekio nustatymui (B dalis).
    - 5.1.5. Į 100 ml matavimo kolbą pipete įpilama 5,0 ml kalio chlorido tirpalo (3.4) ir alikvotinė praskiesto filtrato (5.1.4) mėginio dalis ( $W_{Ba}$  ml) numatyta koncentracijai tarp 3 ir 10 µg bario viename mililitre gauti. (Iš pradžių turėtų pakakti 10 ml mėginio). Iki žymės pripilama 0,07 M vandens chlorido tirpalo (3.2) ir išmaišoma.
    - 5.1.6. Tirpale (5.1.5) esančio bario koncentracija nustatoma tą pačią dieną atominės absorbcinės spektrometrijos metodu.
  - 5.2. Atominės absorbcinės spektrometrijos sąlygos

Liepsna: azoto suboksidas (N<sub>2</sub>O)/acetilenas

Bangos ilgis: 553,5 nm

Fono korekcija: nėra

Reikalavimai kurui: liesas; maksimaliai absorbcijai gauti optimizuojami degiklio aukštis ir kuro sąlygos.

## 5.3. Kalibravimas

- 5.3.1. Į 100 ml matavimo kolbas pipete įpilama 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 ir 5,0 ml etaloninio bario tirpalo (3.5.2). Į kiekvieną kolbą pipete įpilama 5,0 ml kalio chlorido tirpalo (3.4); pripilama iki žymės 0,07 M vandenilio chlorido tirpalo (3.2) ir išmaišoma. Šiuose tirpaluose atitinkamai yra 2,0, 4,0, 6,0, 8,0 ir 10,0 µg bario viename mililitre.

Analogiškai paruošiamas tuščiasis tirpalas be etaloninio bario tirpalo.

- 5.3.2. Matuojama tuščiojo tirpalo (5.3.1) absorbcija; gautoji vertė kalibracinėje kreivėje atitinka nulinę bario koncentraciją. Matuojama kiekvieno bario kalibracinio etaloninio tirpalo (5.3.1) absorbcija. Brėžiama nustatytų absorbcijos verčių priklausomybės nuo bario koncentracijos kalibracinė kreivė.

## 5.4. Nustatymas

Matuojama mėginio tirpalo (5.1.5) absorbcija. Iš kalibracinės kreivės nustatoma bario koncentracija, atitinkanti mėginio tirpalo gautąją absorbcijos vertę.

## 6. Apskaičiavimas

Pigmente esantis tirpaus bario kiekis (% m/m) apskaičiuojamas pagal formulę:

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

čia:

m = analizei paimto mėginio (5.1.1) masė gramais;

c = mėginio tirpale (5.1.5) esančio bario koncentracija, nustatyta iš kalibracinės kreivės, mikrogramais mililitre;

V = bendras ekstrahento tūris mililitrais ((5.1.2);

ir

$W_{\text{Ba}}$  = paimto ekstrakto, gauto pagal 5.1.5, tūris mililitrais.

## 7. Pasikartojamumas

Geriausias šiuo metodu gaunamas pasikartojamumas (ISO 5725) yra lygus 0,3 %, kai tirpaus bario kiekis sudaro 2 % (m/m).

## 8. Pastabos

- 8.1. Tam tikromis sąlygomis bario absorbciją gali padidinti kalcis. Ją galima sumažinti magnio jonais, kurių koncentracija turi būti 5 g viename litre (<sup>1</sup>).
- 8.2. Indukuotosios plazmos naudojimas: optinės emisijos spektrometriją leidžiama naudoti kaip alternatyvą liepsnos atominės absorbcijos spektrometrijai.

**B. Tirpaus stroncio kiekio nustatymas**

## 1. Apimtis ir taikymo sritis

Šiame metode aprašoma stroncio, pigmentuose esančio tirpių druskų arba dažalų pavidalu, ekstrahavimo ir kiekio nustatymo tvarka.

## 2. Metodo esmė

Pigmentas tam tikromis sąlygomis ekstrahuojamas 0,07 M vandenilio chlorido tirpalu, o stroncio kiekis ekstrahente nustatomas atominės absorbcinės spektrometrijos metodu.

## 3. Reagentai

Turi būti naudojami analiziškai gryni reagentai.

## 3.1. Etanolis, absoliutusias.

## 3.2. Vandenilio chlorido tirpalas, 0,07 M.

## 3.3. Kalio chlorido tirpalas, 8 % (m/t): 16 g kalio chlorido ištirpinama 200 ml 0,07 M vandenilio chlorido tirpalo (3.2).

(<sup>1</sup>) „Magnis, naudojamas kaip modifikatorius nustatant barį liepsnos atominės emisijos spektrometrijos metodu“. Jerrow, M. *et al.*, *Analytical Proceedings*, 1991, 28, 40.



- 3.4. Etaloniniai stroncio tirpalai.
- 3.4.1. Pradinis etaloninis stroncio tirpalas, 1 000 µg/ml 0,5 M azoto rūgšties tirpale (*SpectrosoL* arba jo atitinkmuo).
- 3.4.2. Stroncio etaloninis tirpalas, 100 µg/ml: į 100 ml matavimo kolbą pipete įpilama 10,0 ml pradinio etaloninio stroncio tirpalo (3.4.1). Iki žymės įpilama 0,07 M vandenilio chlorido tirpalo (3.2) ir išmaišoma.
4. *Prietaisai*
- 4.1. Iprasta laboratorinė įranga.
- 4.2. Membraninis filtras, porų dydis – 0,45 µm.
- 4.3. Atominės absorbcijos spektrofotometras su stroncio tuščiavidurio katodo lempa.
5. *Darbo eiga*
- 5.1. Mėginio paruošimas
- Tirpalas, paruoštas pagal A skirsnio 5.1.4 punktą, naudojamas tirpaus stroncio kiekiui nustatyti.
- 5.1.1. Į 100 ml matavimo kolbą pipete įpilama 5,0 ml kalio chlorido tirpalo (3.3) ir alikvotinė praskiesto filtrato (A.5.1.4) mėginio dalis ( $W_{sr}$  ml) numatyta koncentracijai 2–5 µg stroncio viename mililitre gauti. (Reikėtų pradėti nuo 25 ml alikvotinės mėginio dalies). Iki žymės pripilama 0,07 M vandenilio chlorido tirpalo (3.2) ir išmaišoma.
- 5.1.2. Stroncio koncentracija tirpale (5.1.1) nustatoma tą pačią dieną atominės absorbcinės spektrometrijos būdu.
- 5.2. Atominės absorbcinės spektrometrijos sąlygos
- Liepsna: azoto suboksidas ( $N_2O$ )/acetilenas
- Bangos ilgis: 460,7 nm
- Fono korekcija: nėra
- Reikalavimai kurui: liesas; maksimaliai absorbcijai gauti optimizuojami degiklio aukštis ir kuro sąlygos.
- 5.3. Kalibravimas
- 5.3.1. Į 100 ml matavimo kolbas pipete įpilama 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 ir 5,0 ml etaloninio stroncio tirpalo (3.4.2). Į kiekvieną kolbą pipete įpilama 5,0 ml kalio chlorido tirpalo (3.3); pripilama iki žymės 0,07 M vandenilio chlorido tirpalo (3.2) ir išmaišoma. Šiuose tirpaluose atitinkamai yra 1,0, 2,0, 4,0, ir 5,0 µg stroncio viename mililitre.
- Analogiškai paruošiamas tuščiasis tirpalas be etaloninio stroncio tirpalo.
- 5.3.2. Matuojama tuščiojo tirpalo (5.3.1) absorbcija; gautoji vertė kalibracinėje kreivėje atitinka nulinę stroncio koncentraciją. Matuojama kiekvieno stroncio kalibravimo etaloninio tirpalo (5.3.1) absorbcija. Brėžiama absorbcijos verčių priklausomybės nuo stroncio koncentracijų kalibracinė kreivė.
- 5.4. Kiekio nustatymas
- Matuojama mėginio tirpalo (5.1.1) absorbcija. Iš kalibracinės kreivės nustatoma stroncio koncentracija, atitinkanti mėginio tirpalo gautąją absorbcijos vertę.
6. *Apskaičiavimas*
- Pigmente esantis tirpaus stroncio kiekis (% m/m) apskaičiuojamas pagal formulę:
- $$\% (m/m) \text{ tirpaus stroncio} = \frac{c \times V}{10W_{sr} \times m}$$
- čia:
- m = analizei paimto mėginio (A skirsnio 5.1.1 punktas) masė gramais;
- c = mėginio tirpale (5.1.1) esančio stroncio koncentracija, nustatyta iš kalibracinės kreivės, mikrogramais viename mililitre;
- V = ekstrahento tūris mililitrais (A skirsnio 5.1.2 punktas);
- ir
- $W_{sr}$  = ekstrakto, paimto pagal 5.1.1, tūris mililitrais.
7. *Pasikartojamumas*
- Geriausias šiuo metodu gaunamas pakartojamumas (ISO 5725) yra lygus 0,09 %, kai tirpaus stroncio kiekis sudaro 0,6 % (m/m).

8. *Pastaba*

Indukuotosios plazmos naudojimas: optinės emisijos spektrometriją leidžiama naudoti kaip alternatyvą liepsnos atominės absorbcijos spektrometrijai.

**BENZILO ALKOHOLIO ATPAŽINIMAS IR KIEKIO NUSTATYMAS KOSMETIKOS GAMINIUOSE****A. Atpažinimas**1. *Apimtis ir taikymo sritis*

Šiuo metodu atpažįstamas benzilo alkoholis kosmetikos gaminiuose.

2. *Metodo esmė*

Benzilo alkoholis atpažįstamas plonasluoksnės chromatografijos, atliekamos ant silikagelio plokštelių metodu.

3. *Reagentai*

Turi būti naudojami analiziškai grynai reagentai.

## 3.1. Benzilo alkoholis.

## 3.2. Chloroformas.

## 3.3. Etanolis, absoliutusias.

## 3.4. n-pentanas.

## 3.5. Judančiosios fazės tirpiklis: dietileteris.

## 3.6. Etaloninis benzilo alkoholio tirpalas: 0,1 g benzilo alkoholio (3.1) pasverama 100 ml matavimo kolboje, pripilama iki žymės etanolio (3.3) ir išmaišoma.

3.7. Plonasluoksnės chromatografijos plokštelės, stiklas, 100 x 200 mm arba 200 x 200 mm, padengtos 0,25 mm silikagelio 60 F<sub>254</sub> sluoksniu.

## 3.8. Vizualizavimo reagentas: 12-molibdofosforo rūgštis, 10 % (m/t) etanolyje (3.3).

4. *Prietaisai*

## 4.1. Įprasti plonasluoksnės chromatografijos prietaisai.

## 4.2. Chromatografo kamera su dvigubu indu tirpikliams, kurios matmenys apytikriai 80 mm x 230 mm x 240 mm.

4.3. Chromatografinis popierius: *Whatman* arba jo atitikmuo.

## 4.4. Ultravioletinė lempa, bangos ilgis – 254 nm.

5. *Darbo eiga*

## 5.1. Mėginio paruošimas

10 ml matavimo kolboje pasverama 1,0 g analizuotino gaminio. Įpilama 3 ml chloroformo (3.2) ir smarkiai kratoma, kol produktas bus disperguotas. Pripilama iki žymės etanolio (3.3) ir smarkiai kratoma, kol susidarys skaidrus arba beveik skaidrus tirpalas.

## 5.2. Plonasluoksnė chromatografija

## 5.2.1. Chromatografo kamera (4.2) pripildoma n-pentano (3.4) taip: užpakalinio kameros indo sienelė išklojama chromatografiniu popieriumi (4.3) taip, kad popieriaus apačia būtų tirpiklyje. Į užpakalinį indą įpilama 25 ml n-pentano (3.4), šį tirpiklį pilant per chromatografinio popieriaus išklojos paviršių. Nedelsiant uždedamas dangtelis ir kamera paliekama 15 minučių.

## 5.2.2. 10 µl bandinio tirpalo (5.1) ir 10 µl etaloninio benzilo alkoholio tirpalo (3.6) užlašinama ant chromatografinės plokštelės (3.7) tinkamose pradinės linijos vietose. Leidžiama išdžiūti.

## 5.2.3. Į priekinį kameros indą pipete įpilama 10 ml dietileterio (3.5) ir plokštelė (5.2.2) nedelsiant dedama šį indą. Greitai uždedamas kameros dangtis, plokštelė ryškinama iki 150 mm. Plokštelė išimama iš chromatografo kameros ir paliekama išdžiūti kambario temperatūroje.

5.2.4. Plokštelė (5.2.3) stebima ultravioletinėje šviesoje ir pažymimos violetinių dėmių vietos. Plokštelė apipurškiama vizualizavimo reagentu (3.8), po to kaitinama 120 °C temperatūroje apie 15 minučių. Benzilo alkoholis išryškėja tamsiai mėlynomis dėmėmis.

5.2.5. Apskaičiuojama etaloninio benzilo alkoholio tirpalo  $R_1$  vertė. Turinti tą pačią  $R_1$  vertę tamsiai mėlyna dėmė, gauta iš mėginio tirpalo, rodo benzilo alkoholio buvimą.

Aptikimo riba: 0,1 µg benzilo alkoholio.

#### B. Kiekio nustatymas

##### 1. Apimtis ir taikymo sritis

Šiuo metodu nustatomas benzilo alkoholio kiekis kosmetikos gaminiuose.

##### 2. Apibrėžimas

Benzilo alkoholio kiekis, nustatomas šiuo metodu, yra išreiškiamas masės procentais (% m/m).

##### 3. Metodo esmė

Bandinys ekstrahuojamas metanoliumi, o benzilo alkoholio kiekis ekstrakto nustatomas didelio slėgio skysčių chromatografijos (HPLC) metodu.

##### 4. Reagentai

Turi būti naudojami analiziškai grynai ir tinkantys HPLC reagentai.

##### 4.1. Metanolis.

##### 4.2. 4-etoksifenolis.

##### 4.3. Benzilo alkoholis.

##### 4.4. Judančioji fazė: metanolis (4.1)/vanduo (45: 55; t/t).

4.5. Benzilo alkoholio pradinis tirpalas: 100 ml matavimo kolboje tiksliai pasveriamas apie 0,1 g benzilo alkoholio (4.3). Iki žymės pripilama metanolio (4.1) ir išmaišoma.

4.6. Vidinis etaloninis pradinis tirpalas: 100 ml matavimo kolboje tiksliai pasveriamas apie 0,1 g 4-etoksifenolio (4.2). Iki žymės pripilama metanolio (4.1) ir išmaišoma.

4.7. Etaloniniai tirpalai: į 25 ml matavimo kolbas pipete įpilama pradinio benzilo alkoholio tirpalo (4.5) ir vidinio etaloninio pradinio tirpalo (4.6) pagal toliau pateiktą lentelę. Pripilama iki reikiamo tūrio metanolio (4.1) ir išmaišoma.

Etaloninis tirpalas	Benzilo alkoholio koncentracija		4-etoksifenolio koncentracija	
	įpilta (4.5) ml	µg/ml (*)	įpilta (4.6) ml	µg/ml (*)
I	0,5	20	2,0	80
II	1,0	40	2,0	80
III	2,0	80	2,0	80
IV	3,0	120	2,0	80
V	5,0	200	2,0	80

(\*) Šios vertės yra pateiktos kaip nuoroda ir atitinka etaloninių tirpalų, paruoštų naudojant benzilo alkoholio (4.5) ir 4-etoksifenolio (4.6) tirpalus, koncentracijas, kuriose yra atitinkamai lygiai 0,1 % (m/t) benzilo alkoholio ir lygiai 0,1 % (m/t) 4-etoksifenolio.

##### 5. Prietaisai

##### 5.1. Įprasta laboratorinė įranga.

5.2. Didelio slėgio skysčių chromatografijos įranga su keičiamo bangos ilgio UV detektoriumi ir 10 µl išvirkštimo kilpa.

5.3. Analizinė kolonėlė: 250 mm x 4,6 mm nerūdijančio plieno kolonėlė, kurios įkrova – 5 µm *Spherisorb ODS* arba jo atitikmuo.

- 5.4. Vandens vonia.
- 5.5. Ultragarso vonia.
- 5.6. Centrifuga.
- 5.7. Centrifugos mėgintuvėliai, 15 ml tūrio.
6. Darbo eiga
- 6.1. Mėginio paruošimas
- 6.1.1. centrifugos mėgintuvėlyje (5.7) tiksliai pasveriami apie 0,1 g (m gramų) bandinio ir įpilama 5 ml metanolio (4.1).
- 6.1.2. Kaitinama 10 minučių 50 °C temperatūros vandens vonioje (5.4), po to mėgintuvėlis dedamas į ultragarso vonią (5.5) ir laikomas, kol mėginys visiškai disperguosis.
- 6.1.3. Atvėsinama, po to centrifuguojama, esant 3 500 aps./min, penkias minutes.
- 6.1.4. Virš nuosėdų esantis skystis perpilamas į 25 ml matavimo kolbą.
- 6.1.5. Mėginys dar kartą ekstrahuojamas 5 ml metanolio (4.1). Ekstraktai sumaišomi 25 ml matavimo kolboje.
- 6.1.6. Į 25 ml matavimo kolbą pipete įpilama 2,0 ml vidinio etaloninio pradinio tirpalo (4.6). Pripilama iki žymės metanolio (4.1) ir išmaišoma. Šis tirpalas yra naudojamas 6.4 punkte aprašytai analizei.
- 6.2. Chromatografija
- 6.2.1. Didelio slėgio skysčių chromatografijos įranga (5.2) sutvarkoma įprastu būdu. Judančiosios fazės (4.4) srauto greitis nustatomas 2,0 ml per minutę.
- 6.2.2. UV detektoriaus (5.2) bangos ilgis nustatomas 210 nm.
- 6.3. Kalibravimas
- 6.3.1. Išvirkščinama po 10 μl kiekvieno benzilo alkoholio etaloninio tirpalo (4.7) ir išmatuojami benzilo alkoholio ir 4-etoksifenolio smailių plotai.
- 6.3.2. Kiekvienam etaloniniam benzilo alkoholio tirpalui (4.7) apskaičiuojami benzilo alkoholio ir 4-etoksifenolio smailių plotų santykiai. Kalibracinė kreivė brėžiama atidedant šiuos santykius ordinačių ašyje ir atitinkamas benzilo alkoholio koncentracijas μg mililitre absčių ašyje.
- 6.4. Kiekio nustatymas
- 6.4.1. Išvirkščinama 10 μl mėginio tirpalo (6.1.6) ir matuojami benzilo alkoholio ir 4-etoksifenolio smailių plotai. Apskaičiuojamas benzilo alkoholio ir 4-etoksifenolio smailių plotų santykis. Ši darbo eiga kartojama, įpilant po 10 μl (aliquotinę dalį) mėginio tirpalo, kol bus gauti pastovūs rezultatai.
- 6.4.2. Iš kalibracinės kreivės (6.3.2) nustatoma benzilo alkoholio koncentracija, atitinkanti benzilo alkoholio ir 4-etoksifenolio smailių plotų santykį.
7. Apskaičiavimas
- Benzilo alkoholio kiekis bandinyje masės procentais apskaičiuojamas pagal formulę:

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

čia:

m = analizei paimto mėginio (6.1.1) masė gramais;

ir

c = benzilo alkoholio koncentracija mėginio tirpale (6.1.6), nustatyta iš kalibracinės kreivės, mikrogramais mililitre.

8. Pasikartojamumas <sup>(1)</sup>

Jeigu benzilo alkoholio kiekis sudaro 1 %, dviejų lygiagrečių to paties mėginio nustatymų skirtumas turi neviršyti 0,10 %.

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

**CIRKONIO ATPAŽINIMAS IR CIRKONIO, ALIUMINIO IR CHLORO KIEKIŲ NUSTATYMAS NEAEROLINĖSE PRIEMONĖSE NUO PRAKAITAVIMO**

Metodą sudaro penki etapai:

- A. Cirkonio atpažinimas
- B. Cirkonio kiekio nustatymas
- C. Aliuminio kiekio nustatymas
- D. Chloro kiekio nustatymas
- E. Aliuminio ir cirkonio atomų santykio bei aliuminio ir cirkonio (kartu) atomų ir cirkonio atomų santykio apskaičiavimas.

**A. Cirkonio atpažinimas****1. Apimtis ir taikymo sritis**

Šiuo metodu atpažįstamas cirkonis kosmetinėse neaerolinėse priemonėse nuo prakaitavimo. Dar nėra metodų aliuminio cirkonio chlorido hidroksido kompleksui  $[Al_xZr(OH)_yCl_{xy} \cdot nH_2O]$  atpažinti.

**2. Metodo esmė**

Cirkonis atpažįstamas pagal būdingas raudonai violetines nuosėdas, kurios susidaro su alizarino raudonuoju S labai rūgščioje terpėje.

**3. Reagentai**

Turi būti naudojami analiziškai gryni reagentai.

**3.1. Vandenilio chloridas, koncentruotas ( $d_{20} = 1,18$  g/ml).****3.2. Alizarino raudonojo S (Cl. 58005) tirpalas: 2 % (m/t) vandeninis natrio alizarino sulfonato tirpalas.****4. Prietaisai****4.1. Įprasta laboratorinė įranga.****5. Darbo eiga**

- 5.1. Į mėgintuvėlį, kuriame yra apie 1 g bandinio, įpilama 2 ml vandens. Užkemšama ir kratoma.
- 5.2. Įlašinami trys lašai alizarino raudonojo S tirpalo (3.2), po to – 2 ml koncentruoto vandenilio chlorido (3.1). Užkemšama ir kratoma.
- 5.3. Paliekama nusistovėti apytikriai dvi minutes.
- 5.4. Raudonai violetinės spalvos virš nuosėdų esantis tirpalas ir nuosėdos rodo cirkonio buvimą.

**B. Cirkonio kiekio nustatymas****1. Apimtis ir taikymo sritis**

Šiuo metodu nustatomas cirkonio, esančio neaerolinėse priemonėse nuo prakaitavimo aliuminio cirkonio chlorido hidroksido kompleksų pavidalu, kiekis cirkonio koncentracijai jose esant iki 7,5 % (m/m).

**2. Metodo esmė**

Iš bandinio cirkonis yra ekstrahuojamas rūgščioje terpėje ir jo kiekis nustatomas liepsnos atominės absorbcijos spektrometrijos metodu.

**3. Reagentai**

Turi būti naudojami analiziškai gryni reagentai.

**3.1. Vandenilio chloridas, koncentruotas ( $d_{20} = 1,18$  g/ml).****3.2. Vandenilio chlorido tirpalas, 10 % (t/t): 100 ml koncentruoto vandenilio chlorido (3.1) supilama į 500 ml vandens, esančio laboratorinėje stiklinėje, nuolat maišant. Šis tirpalas perpilamas į vieno litro matavimo kolbą ir pripilama iki žymės vandens.****3.3. Etaloninis pradinis cirkonio tirpalas, 1 000 µg/ml 0,5 M vandenilio chlorido tirpalo (SpectrosoL arba jo atitikmuo).**

- 3.4. Aliuminio chloridas [ $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ]: reagentas; 22,6 g aliuminio chlorido heksahidrato ištirpinama 250 ml 10 % (t/t) vandenilio chlorido tirpalo (3.2).
- 3.5. Amonio chlorido reagentas: 5,0 g amonio chlorido ištirpinama 250 ml 10 % (t/t) vandenilio chlorido tirpalo (3.2).
4. *Prietaisai*
- 4.1. Įprasta laboratorinė įranga.
- 4.2. Kaitintuvas su magnetine maišykle.
- 4.3. Filtravimo popierius (*Whatman* Nr. 41 arba jo atitinkmuo).
- 4.4. Atominės absorbcijos spektrofotometras su cirkonio tuščiavidurio katodo lempa.
5. *Darbo eiga*
- 5.1. Mėginio paruošimas
- 5.1.1. 150 ml laboratorinėje stiklinėje tiksliai pasveriami apie 1,0 g (m gramų) homogeniško bandinio. Įpilama 40 ml vandens ir 10 ml koncentruoto vandenilio chlorido (3.1).
- 5.1.2. Laboratorinė stiklinė dedama ant kaitintuvo su magnetine maišykle (4.2). Maišoma ir kaitinama, kol užvirs. Kad neišdžiūtų labai greitai, laboratorinė stiklinė uždengiama laikrodžio stiklu. Virinama penkias minutes, laboratorinė stiklinė nuimama nuo kaitintuvo ir atvėsinama kambario temperatūroje.
- 5.1.3. Laboratorinės stiklinės turinys per filtravimo popierių (4.3) filtruojamas į 100 ml matavimo kolbą. Laboratorinė stiklinė du kartus perplaunama, įpilant į ją po 10 ml vandens, kuris perfiltravus supilamas į kolbą. Pripilama iki žymės vandens ir išmaišoma. Šis tirpalas taip pat yra naudojamas aliuminio nustatymui (C dalis).
- 5.1.4. Į 50 ml matavimo kolbą pipete įpilama 20,00 ml mėginio tirpalo (5.1.3), 5,00 ml aliuminio chlorido reagento (3.4) ir 5,00 ml amonio chlorido reagento (3.5). Pripilama iki žymės 10 % (t/t) vandenilio chlorido tirpalo (3.2) ir išmaišoma.
- 5.2. Atominės absorbcinės spektrometrijos sąlygos
- Liepsna: azoto suboksidas ( $\text{N}_2\text{O}$ )/acetilenas
- Bangos ilgis: 360,1 nm
- Fono korekcija: nėra
- Reikalavimai kurui: riebus; maksimaliai absorbcijai gauti optimizuojami degiklio aukštis ir kuro sąlygos.
- 5.3. Kalibravimas
- 5.3.1. Į 50 ml matavimo kolbas pipete įpilama 5,00, 10,00, 15,00, 20,00 ir 25,00 ml etaloninio pradinio cirkonio tirpalo (3.3). Į kiekvieną matavimo kolbą pipete įpilama po 5,00 ml aliuminio chlorido reagento (3.4) ir 5,00 ml amonio chlorido reagento (3.5). Pripilama iki žymės 10 % (t/t) vandenilio chlorido tirpalo (3.2) ir išmaišoma. Šiuose tirpaluose atitinkamai yra 100, 200, 300, 400 ir 500  $\mu\text{g}$  cirkonio viename mililitre.
- Analogiškai paruošiamas tuščiasis tirpalas be etaloninio cirkonio tirpalo.
- 5.3.2. Matuojama tuščiojo tirpalo (5.3.1) absorbcija; gautoji vertė atitinka nulinę cirkonio koncentraciją brėžiant kalibracinę kreivę. Matuojama kiekvieno cirkonio kalibracinio etaloninio tirpalo (5.3.1) absorbcija. Brėžiama absorbcijos verčių priklausomybės nuo cirkonio koncentracijos kalibracinė kreivė.
- 5.4. Kiekio nustatymas
- Matuojama mėginio tirpalo (5.1.4) absorbcija. Iš kalibracinės kreivės pagal gautą mėginio tirpalo absorbcijos vertę nustatoma cirkonio koncentracija.
6. *Apskaičiavimas*
- Cirkonio kiekis mėginyje masės procentais apskaičiuojamas pagal formulę:

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

čia:

m = analizei paimto mėginio (5.1.1) masė gramais;

ir

c = cirkonio koncentracija mėginio tirpale (5.1.4) mikrogramais mililitre, nustatyta iš kalibracinės kreivės.

7. *Pasikartojamumas* <sup>(1)</sup>
- Jeigu cirkonio kiekis sudaro 3,00 % (m/m), dviejų lygiagrečių to paties bandinio nustatymų rezultatų skirtumas turi neviršyti 0,10 % (m/m).
8. *Pastaba*
- Indukuotosios plazmos naudojimas: optinės emisijos spektrometriją leidžiama naudoti kaip alternatyvą liepsnos atominės absorbcijos spektrometrijai.

### C. Aliuminio kiekio nustatymas

1. *Apimtis ir taikymo sritis*
- Šis metodas tinka nustatyti aliuminio, esančio neaerolinėse priemonėse nuo prakaitavimo aliuminio chlorido hidroksido kompleksų pavidalu, kai aliuminio koncentracija jose yra iki 12 % (m/m).
2. *Metodo esmė*
- Iš gaminio aliuminis ekstrahuojamas rūgščioje terpėje ir jo kiekis nustatomas liepsnos atominės absorbcinės spektrometrijos metodu.
3. *Reagentai*
- Turi būti naudojami analiziškai grynai reagentai.
- 3.1. Vandenilio chloridas, koncentruotas ( $d_{20} = 1,18$  g/ml).
- 3.2. Vandenilio chlorido tirpalas, 1 % (t/t): 10 ml koncentruoto vandenilio chlorido (3.1) supilama į 500 ml vandens, esančio laboratorinėje stiklinėje, nuolat maišant. Šis tirpalas perpilamas į vieno litro matavimo kolbą ir pripilama iki žymės vandens.
- 3.3. Pradinis etaloninis aliuminio tirpalas, 1 000 µg/ml 0,5 M azoto rūgšties tirpale (*SpectrosoL* arba jo atitinkmuo).
- 3.4. Kalio chlorido reagentas: 10,0 g kalio chlorido ištirpinama 250 ml 1 % (t/t) vandenilio chlorido tirpalo (3.2).
4. *Prietaisai*
- 4.1. Įprasta laboratorinė įranga.
- 4.2. Atominės absorbcijos spektrofotometras su įmontuota aliuminio tuščiavidurio katodo lempa.
5. *Darbo eiga*
- 5.1. *Mėginio paruošimas*
- Tirpalas, paruoštas pagal B skirsnio 5.1.3 punktą, naudojamas aliuminio kiekiui nustatyti.
- 5.1.1. Į 100 ml matavimo kolbą pipete įpilama 5,00 ml mėginio tirpalo (B.5.1.3) ir 10,00 ml kalio chlorido reagento (3.4). Pripilama iki reikiamo tūrio 1 % (t/t) vandenilio chlorido tirpalo (3.2) ir išmaišoma.
- 5.2. *Atominės absorbcinės spektrometrijos sąlygos*
- Liepsna: azoto suboksidas (N<sub>2</sub>O)/acetilenas
- Bangos ilgis: 309,3 nm
- Fono korekcija: nėra
- Reikalavimai kurui: riebus; maksimaliai absorbcijai gauti optimizuojami degiklio aukštis ir kuro sąlygos.
- 5.3. *Kalibravimas*
- 5.3.1. Į 100 ml matavimo kolbas pipete įpilama 1,00, 2,00, 3,00, 4,00 ir 5,00 ml pradinio etaloninio aliuminio tirpalo (3.3). Į kiekvieną matavimo kolbą pipete įpilama po 10,00 ml kalio chlorido reagento (3.4) ir pripilama iki reikiamo tūrio 1 % (t/t) vandenilio chlorido tirpalo (3.2), išmaišoma. Šiuose tirpaluose atitinkamai yra 10, 20, 30, 40 ir 50 µg aliuminio viename mililitre.
- Analogiškai paruošiamas tuščiasis tirpalas be etaloninio aliuminio tirpalo.

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

5.3.2. Matuojama tuščiojo tirpalo (5.3.1) absorbcija; gautoji vertė atitinka nulinę aliuminio koncentraciją brėžiant kalibracinę kreivę. Matuojama kiekvieno aliuminio kalibracinio etaloninio tirpalo absorbcija. Brėžiama absorbcijos verčių priklausomybės nuo aliuminio koncentracijos kalibracinė kreivė.

5.4. Kiekio nustatymas

Matuojama mėginio tirpalo (5.1.1) absorbcija. Iš kalibracinės kreivės nustatoma aliuminio koncentracija, atitinkanti mėginio tirpalo absorbcijos vertę.

6. *Apskaičiavimas*

Aliuminio kiekis bandinyje masės procentais apskaičiuojamas pagal formulę:

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

čia:

m = analizei paimto mėginio (B.5.1.1) masė gramais;

ir

c = aliuminio koncentracija mėginio tirpale (5.1.1), nustatyta iš kalibracinės kreivės, mikrogramais viename mililitre.

7. *Pasikartojamumas* (1)

Jeigu aliuminio kiekis sudaro 3,5 % (m/m), dviejų lygiagrečių to paties mėginio nustatymų rezultatų skirtumas turi neviršyti 0,10 % (m/m).

8. *Pastaba*

Indukuotosios plazmos naudojimas: optinės emisijos spektrometriją leidžiama naudoti kaip alternatyvą liepsnos atominės absorbcijos spektrometrijai.

#### D. Chloro kiekio nustatymas

1. *Apimtis ir taikymo sritis*

Šis metodas tinka chloro, esančio aliuminio cirkonio chlorido hidroksido kompleksuose chlorido jonų pavidalu, kiekio nustatymui neaerolinėse priemonėse nuo prakaitavimo.

2. *Metodo esmė*

Gaminyje esantys chlorido jonai nustatomi potenciometrinio titravimo metodu, naudojant etaloninį sidabro nitrato tirpalą.

3. *Reagentai*

Turi būti naudojami analiziškai gryni reagentai.

3.1. Azoto rūgštis, koncentruota ( $d_{20} = 1,42$  g/ml).

3.2. Azoto rūgštis tirpalas, 5 % (t/t): 25 ml koncentruotos azoto rūgšties (3.1) supilama į 250 ml vandens, esančio laboratorinėje stiklinėje, nuolat maišant. Šis tirpalas perpilamas į 500 ml matavimo kolbą ir iki žymės pripilama vandens.

3.3. Acetonas

3.4. Sidabro nitratas, 0,1 M tirpalas (*AnalaR* arba jo atitinkmuo).

4. *Prietaisai*

4.1. Įprasta laboratorinė įranga.

4.2. Kaitintuvas su magnetine maišykle.

4.3. Sidabro elektrodas.

4.4. Kalomelio standartinis lyginamasis elektrodas.

4.5. pH/milivoltmetras, tinkantis potenciometriniam titravimui.

(1) ISO 5725.



5. Darbo eiga
- 5.1. Mėginio paruošimas
- 5.1.1. Laboratorinėje 250 ml stiklinėje tiksliai pasverama apie 1,0 g (m gramų) homogeniško bandinio. Pripilama 80 ml vandens ir 20 ml 5 % (t/t) azoto rūgšties tirpalo (3.2).
- 5.1.2. Laboratorinė stiklinė dedama ant kaitintuvo su magnetine maišykle (4.2). Maišoma ir kaitinama, kol užvirs. Kad neišdžiūtų per greitai, laboratorinė stiklinė uždengiama laikrodžio stiklu. Pavirinus penkias minutes laboratorinė stiklinė nuimama nuo kaitintuvo ir atvėsinama kambario temperatūroje.
- 5.1.3. Pilama 10 ml acetono (3.3), elektrodai (4.3 ir 4.4) panardinami į tirpalą ir pradedama maišyti. Titruojama potenciometrinio būdu 0,1 M sidabro nitrato tirpalu (3.4) ir brėžiama diferencinė kreivė galiniam taškui nustatyti (V ml).
6. Apskaičiavimas
- Chloro kiekis bandinyje masės procentais apskaičiuojamas pagal formulę:

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

čia:

m = analizei paimto mėginio (5.1.1) masė gramais;

ir

V = 0,1 M sidabro nitrato, sunaudoto titravimui pasiekus galinį tašką (5.1.3), tūris mililitrais.

7. Pasikartojamumas <sup>(1)</sup>
- Jeigu chloro kiekis sudaro 4 % (m/m), dviejų lygiagrečių to paties mėginio nustatymų rezultatų skirtumas turi neviršyti 0,10 % (m/m).

#### E. Aliuminio ir cirkonio atomų santykio bei aliuminio ir cirkonio (kartu) atomų ir chloro atomų santykio apskaičiavimas

1. Aliuminio ir cirkonio atomų santykio apskaičiavimas
- Al: Zr santykis apskaičiuojamas pagal šią formulę:

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

2. Aliuminio ir cirkonio atomų santykio su chloro atomais apskaičiavimas
- (Al + Zr): Cl santykis apskaičiuojamas pagal šią formulę:

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

#### HEKSAMIDINO, DIBROMHEKSAMIDINO, DIBROMPROPAMIDINO IR CHLORHEKSIDINO ATPAŽINIMAS IR JŲ KIEKIO NUSTATYMAS

1. Apimtis ir taikymo sritis
- Šiame metode aprašomas atpažinimas ir kiekio nustatymas kosmetikos gaminiuose:
- heksamidino ir jo druskų, taip pat ir izetionato ir 4-hidroksibenzoato,
  - dibromheksamidino ir jo druskų, taip pat ir izetionato,
  - dibrompropamidino ir jo druskų, taip pat ir izetionato,
  - chlorheksidino diacetato, digliukonato ir dihidrochlorido.
2. Apibrėžimas
- Heksamidino, dibromheksamidino, dibrompropamidino ir chlorheksidino koncentracijos, nustatomos šiuo metodu, yra išreiškiamos masės procentais (% m/m).
3. Metodo esmė
- Atpažįstama ir kiekis nustatomas naudojant jonų poras, atvirkštinių fazių didelio slėgio skysčių chromatografijos metodu (HPLC) ir naudojant ultravioletinį spektrofotometrinių detektorių. Heksamidas, dibromheksamidas, dibrompropamidinas ir chlorheksidinas atpažįstami pagal jų sulaukymo trukmes chromatografinėje kolonėje.

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

4. *Reagentai*

Turi būti naudojami analiziškai grynai ir tinkami HPLC analizei reagentai.

## 4.1. Metanolis.

## 4.2. 1-heptansulfonrūgšties natrio druskos monohidratas.

4.3. Acto rūgštis, ledinė ( $d_{20} = 1,05$  g/ml).

## 4.4. Natrio chloridas.

## 4.5. Judančiosios fazės.

## 4.5.1. I tirpiklis: 1-heptansulfonrūgšties natrio druskos monohidrato (4.2) 0,005 M tirpalas metanolyje (4.1), kurio pH, lašinant ledinę acto rūgštį (4.3), nustatomas 3,5.

## 4.5.2. II tirpiklis: 1-heptansulfonrūgšties natrio druskos monohidrato (4.2) 0,005 M tirpalas vandenyje, kurio pH, lašinant ledinę acto rūgštį (4.3), nustatomas 3,5.

*Pastaba:* Jeigu reikia pagerinti smailių formą, judančiosios fazės gali būti keičiamos ir paruošiamos taip:

— I tirpiklis: 5,84 g natrio chlorido (4.4) ir 1,1013 g 1-heptansulfonrūgšties natrio druskos monohidrato (4.2) ištirpinama 100 ml vandens. Įpilama 900 ml metanolio (4.1) ir ledine acto rūgštimi (4.3) pH nustatomas 3,5.

— II tirpiklis: 5,84 g natrio chlorido (4.4) ir 1,013 g 1-heptansulfonrūgšties natrio druskos monohidrato (4.2) ištirpinama viename litre vandens ir, lašinant ledinę acto rūgštį (4.3), pH nustatomas 3,5.

4.6. Heksamidino diizetionatas [ $C_{20}H_{26}N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$ ].4.7. Dibromheksamidino diizetionatas [ $C_{20}H_{24}Br_2N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$ ].4.8. Dibromopropamidino diizetionatas [ $C_{17}H_{18}Br_2N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$ ].4.9. Chlorheksidino diacetatas [ $C_{22}H_{30}Cl_2N_{10} \cdot 2C_2H_4O_2$ ].

## 4.10. Etaloniniai tirpalai: paruošiami visų keturių (4.6–4.9) konservantų 0,05 % (m/t) tirpalai I tirpiklyje (4.5.1).

## 4.11. 3,4,4'-trichlorkarbanilidas (triklokarbanas).

## 4.12. 4,4'-dichlor-3-trifluorometilkarbanilidas (halokarbanas).

5. *Aparatūra*

## 5.1. Įprasta laboratorinė įranga.

## 5.2. Didelio slėgio skysčių chromatografas su keičiamo bangos ilgio UV detektoriumi.

5.3. Analizinė kolonėlė: nerūdijančio plieno, 30 cm ilgio, 4 mm vidinio skersmens, įkrauta  $\mu$ -Bondapack  $C_{18}$  10  $\mu$ m, arba jo atitikmeniu.

## 5.4. Ultragarso vonia.

6. *Atpažinimas*

## 6.1. Mėginio paruošimas

10 ml matavimo kolboje pasveriami apie 0,5 g bandinio ir iki žymės pripilama I tirpiklio (4.5.1). Kolba dedama į ultragarso vonią (5.4) 10 minučių. Tirpalas filtruojamas arba centrifuguojamas. Filtratas arba virš nusėdę esantis skystis surenkamas chromatografijai atlikti.

## 6.2. Chromatografija

## 6.2.1. Judančiosios fazės gradientas

Laikas (min.)	I tirpiklis (% t/t) (4.5.1)	I tirpiklis (% t/t) (4.5.2)
0	50	50
15	65	35
30	65	35
45	50	50

- 6.2.2. Judančiosios fazės (6.2.1) srauto greitis nustatomas 1,5 ml/min., kolonėlės temperatūra 35°C.
- 6.2.3. Nustatomas 264 nm detektoriaus bangos ilgis.
- 6.2.4. Įšvirkščiami 10 µl kiekvieno etaloninio tirpalo (4.10) ir užrašomos jų chromatogramos.
- 6.2.5. Įšvirkščiami 10 µl bandinio tirpalo (6.1) ir užrašoma jo chromatograma.
- 6.3. Atpažįstama, ar yra heksamidino, dibromheksamidino, dibrompropamidino arba chlorheksidino, lyginant pagal 6.2.5 užrašytos smailės (-ių) sulaukymo trukmę (-es) su etaloninių tirpalų, gautų pagal 6.2.4, trukmėmis.
7. *Kiekio nustatymas*
- 7.1. Kiekio nustatymas
- Etaloninių tirpalų paruošimas.
- Vidine etalonine medžiaga naudojamas vienas iš konservantų (4.6 – 4.9), kurio nėra mėginyje. Jeigu tai neįmanoma, gali būti naudojamas triklokarbanas (4.11) arba halokarbanas (4.12).
- 7.1.1. Konservanto, atpažinto pagal 6.3, 0,05 % (m/t) pradinis tirpalas I tirpiklyje (4.5.1).
- 7.1.2. Konservanto, pasirinkto vidine etalonine medžiaga, 0,05 % (m/t) pradinis tirpalas I tirpiklyje (4.5.1).
- 7.1.3. Kiekvienam atpažintam konservantui paruošiami keturi etaloniniai tirpalai, įpilant į 10 ml matavimo kolbas lentelėje pateiktus nustatyto konservanto (7.1.1) ir atitinkamus vidinės etaloninės medžiagos pradinio tirpalo (7.1.2) kiekius. Kiekviena kolba pripilama iki žymės I tirpiklio (4.5.1), išmaišoma.

Etaloninis tirpalas	Pradinis vidinis etaloninis tirpalas	Ppradinis identifikuoto konservanto tirpalas	
	įpilama (7.1.2) ml	įpilama (7.1.1) ml	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

(\*) Šios vertės pateiktos kaip nuoroda ir atitinka atpažinto konservanto koncentracijas etaloniniuose tirpaluose, paruoštuose, naudojant pirminį tirpalą, kuriame yra tiksliai 0,05 % identifikuoto konservanto.

- 7.2. *Mėginio paruošimas*
- 7.2.1. 10 ml matavimo kolboje tiksliai pasveriami apie 0,5 g (p gramų) bandinio, įpilama 1,0 ml vidinio etaloninio tirpalo (7.1.2) ir 6 ml I tirpiklio (4.5.1), išmaišoma.
- 7.2.2. Kolba 10 minučių dedama į ultragarso vonią (5.4). Atvėsinama. Pripilama iki žymės I tirpiklio ir išmaišoma. Centrifuguojama arba filtruojama per lankstytąjį filtravimo popierių. Virš nuosėdų esantis skystis arba filtratas (priklausomai nuo atliktos procedūros) naudojamas chromatografijai atlikti.
- 7.3. *Chromatografija*
- 7.3.1. Nustatomas HPLC įrangos judančiosios fazės gradientas, debitas, kolonėlės temperatūra ir HPLC įrangos (5.2) detektoriaus bangos ilgis pagal reikalaujamas atpažinimo etapų (6.2.1–6.2.3) sąlygas.
- 7.3.2. Įšvirkščiami 10 µl mėginio tirpalo (7.2.2) ir išmatuojamas smailės plotas. Ši darbo eiga kartojama, pilant po 10 µl (aliquotinė dalis) mėginio tirpalo, kol bus gauti pastovūs rezultatai. Apskaičiuojamas analizuojamo junginio smailės ploto ir vidinio etaloninio tirpalo smailės ploto santykis.
- 7.4. *Kalibravimas*
- 7.4.1. Įšvirkščiami po 10 µl kiekvieno etaloninio tirpalo (7.3.1) ir matuojami smailių plotai.
- 7.4.2. Kiekvienam etaloniniam tirpalui (7.1.3) apskaičiuojamas heksamidino, dibromheksamidino, dibrompropamidino arba chlorheksidino smailės ploto ir vidinio etaloninio tirpalo smailės ploto santykis. Kalibracinė kreivė brėžiama atidedant šiuos santykius ordinačių ašyje, o atitinkamas etaloniniuose tirpaluose esančio identifikuoto konservanto koncentracijas mikrogramais mililitre – abscisių ašyje.
- 7.4.3. Iš kalibracinės kreivės (7.4.2) nustatoma atpažinto konservanto koncentracija, atitinkanti pagal 7.3.2 apskaičiuotą smailės ploto santykį.

8. *Apskaičiavimas*
- 8.1. Heksamidino, dibromheksamidino, dibrompropamidino arba chlorheksidino kiekis bandinyje apskaičiuojamas masės procentais pagal formulę:

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

čia:

p = analizei paimto mėginio (7.2.1) masė gramais;

c = konservanto koncentracija mėginio tirpale, nustatyta iš kalibracinės kreivės, mikrogramais mililitre;

MW<sub>1</sub> = konservanto pagrindinės formos molekulinė masė;

ir

MW<sub>2</sub> = atitinkamos druskos (žr. 10 dalį.) molekulinė masė.

9. *Pasikartojamumas* <sup>(1)</sup>

Jeigu heksamidino, dibromheksamidino, dibrompropamidino arba chlorheksidino koncentracija sudaro 0,1 % (m/m), dviejų lygiagrečių to paties bandinio nustatymų rezultatų skirtumas turi neviršyti 0,005 %.

10. *Cheminių formulių ir molekulių masių lentelė*

Heksamidinas	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	354,45
Heksamidino diizetionatas	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ·2C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S	606,72
Heksamidino di-p-hidroksibenzoatas	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ·2C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	630,71
Dibromheksamidinas	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	512,24
Dibromheksamidino diizetionatas	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ·2C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S	764,51
Dibrompropamidinas	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	470,18
Dibrompropamidino diizetionatas	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ·2 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S	722,43
Chlorheksidinas	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>10</sub>	505,45
Chlorheksidino diacetatas	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>10</sub> ·2 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	625,56
Chlorheksidino digliukonatas	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>10</sub> ·2C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub>	897,76
Chlorheksidino dihidrochloridas	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>10</sub> ·2 HCl	578,37

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