

31993L0073

14.9.1993

JURNALUL OFICIAL AL COMUNITĂȚILOR EUROPENE

L 231/34

**A CINCEA DIRECTIVĂ 93/73/CEE A COMISIEI
din 9 septembrie 1993
privind metodele de analiză necesare pentru controlul compoziției produselor cosmetice**

COMISIA COMUNITĂȚILOR EUROPENE,

având în vedere Tratatul de instituire a Comunității Economice Europene,

având în vedere Directiva 76/768/CEE a Consiliului din 27 iulie 1976 privind apropierea legislației statelor membre cu privire la produsele cosmetice ⁽¹⁾, modificată ultima dată de Directiva 93/35/CEE ⁽²⁾, în special articolul 8 alineatul (1),

întrucât Directiva 76/768/CEE prevede testarea oficială a produselor cosmetice cu scopul constatării îndeplinirii condițiilor stabilite de dispozițiile Comunității privind compoziția produselor cosmetice;

întrucât toate metodele de analiză necesare trebuie să fie stabilite cât mai repede posibil; întrucât patru etape au fost deja parcurse prin Directiva 80/1335/CEE a Comisiei ⁽³⁾, modificată de Directiva 87/143/CEE ⁽⁴⁾, Directiva 82/434/CEE a Comisiei ⁽⁵⁾, modificată de Directiva 90/207/CEE ⁽⁶⁾ și de Directivele 83/514/CEE ⁽⁷⁾ și 85/490/CEE ⁽⁸⁾ ale Comisiei; întrucât identificarea și determinarea azotatului de argint, identificarea și determinarea disulfurii de seleniu în șampoane antimătreață, determinarea bariului solubil și stronțului solubil în pigmenți sub formă de săruri sau lacuri, identificarea și determinarea alcoolului

benzolic, identificarea zirconiului și determinarea zirconiului, aluminului și clorului în substanțe antiperspirante nepulverizate și identificarea și determinarea hexamidinei, dibromhexamidinei, dibromopropamidinei și clorhexidinei constituie o a cincea etapă;

întrucât măsurile prevăzute de prezenta directivă sunt în conformitate cu avizul Comitetului privind adaptarea Directivei 76/768/CEE la progresul tehnic,

ADOPTĂ PREZENTA DIRECTIVĂ:

Articolul 1

Statele membre adoptă toate măsurile necesare pentru a se asigura că în timpul testării oficiale a produselor cosmetice:

- identificarea și determinarea azotatului de argint,
- identificarea și determinarea disulfurii de seleniu în șampoane antimătreață,
- determinarea bariului solubil și stronțului solubil în pigmenți sub formă de săruri sau lacuri,
- identificarea și determinarea alcoolului benzolic,
- identificarea zirconiului și determinarea zirconiului, aluminului și clorului în antiperspirante nepulverizate,
- identificarea și determinarea hexamidinei, dibromhexamidinei, dibromopropamidinei și clorhexidinei

se efectuează în conformitate cu metodele descrise în anexă.

⁽¹⁾ JO L 262, 27.9.1976, p. 169.

⁽²⁾ JO L 151, 23.6.1993, p. 32.

⁽³⁾ JO L 383, 31.12.1980, p.27.

⁽⁴⁾ JO L 57, 27.2.1987, p. 56.

⁽⁵⁾ JO L 185, 30.6.1982, p. 1.

⁽⁶⁾ JO L 108, 28.4.1990, p. 92.

⁽⁷⁾ JO L 291, 24.10.1983, p. 9.

⁽⁸⁾ JO L 295, 7.11.1985, p. 30.

Articolul 2

(1) Statele membre pun în aplicare actele cu putere de lege și actele administrative necesare pentru a se conforma prezentei directive până la 30 septembrie 1994. Statele membre informează de îndată Comisia cu privire la aceasta.

Atunci când statele membre adoptă aceste acte, acestea cuprind o trimitere la prezenta directivă sau sunt însoțite de o asemenea trimitere la data publicării lor oficiale. Statele membre stabilesc modalitatea de efectuare a acestei trimiteri.

(2) Comisiei îi sunt comunicate de către statele membre textele dispozițiilor de drept intern pe care le adoptă în domeniul reglementat de prezenta directivă.

Articolul 3

Prezenta directivă se adresează statelor membre.

Adoptată la Bruxelles, 9 septembrie 1993.

Pentru Comisie

Christiane SCRIVENER

Membru al Comisiei

ANEXĂ

IDENTIFICAREA ȘI DETERMINAREA AZOTATULUI DE ARGINT ÎN PRODUSELE COSMETICE

A. **Identificare**

1. *Obiectul și domeniul de aplicare*
Prezenta metodă descrie identificarea azotatului de argint în produsele cosmetice apoase.
2. *Principiu*
Argintul este identificat prin precipitatul alb caracteristic format cu ionii de clorură.
3. *Reactivi*
Toți reactivii trebuie să fie de puritate analitică.
 - 3.1. Soluție de acid clorhidric, 2 m.
 - 3.2. Soluție de amoniac: se diluează soluția concentrată de hidroxid de amoniu ($d_{20} = 0,88 \text{ g/ml}$) cu o cantitate egală de apă și se amestecă.
 - 3.3. Soluție de acid azotic, 2 m.
4. *Aparatură*
 - 4.1. Echipament de laborator obișnuit.
 - 4.2. Centrifugă.
5. *Procedură*
 - 5.1. Într-o eprubetă pentru centrifugă se adaugă la aproximativ 1 g de probă soluție de acid clorhidric 2 m (3.1), cu picătura, până la precipitarea completă; se amestecă și se centrifughează.
 - 5.2. Se îndepărtează lichidul supernatant și se spală precipitatul o singură dată cu cinci picături de apă rece. Se aruncă apele de spălare.
 - 5.3. Se adaugă în eprubeta pentru centrifugă o cantitate de apă egală cu cantitatea de precipitat. Se încălzește până la fierbere și se agită.
 - 5.4. Se centrifughează fierbinte; se elimină lichidul supernatant.
 - 5.5. Se adaugă câteva picături de soluție de amoniac (3.2) peste precipitat; se amestecă și se centrifughează.
 - 5.6. Pe o lamelă de sticlă, la o picătură de lichid supernatant se adaugă câteva picături de soluție de acid azotic 2 m (3.3).
 - 5.7. Un precipitat alb indică prezența argintului.

B. **Determinare**

1. *Obiectul și domeniul de aplicare*
Prezenta metodă este adecvată pentru determinarea azotatului de argint ca argint în produsele cosmetice folosite pentru vopsirea genelor și sprâncenelor.
2. *Principiu*
Argintul este determinat în produs prin spectrometrie de absorbție atomică.
3. *Reactivi*
Toți reactivii trebuie să fie de puritate analitică.
 - 3.1. Soluție de acid azotic, 0,02 m.
 - 3.2. Soluții standard de argint
 - 3.2.1. Soluție standard de argint stoc, 1 000 $\mu\text{g/ml}$ în soluție de acid azotic 0,5 m („SpectrosoL” sau echivalent).

- 3.2.2. Soluție standard de argint, 100 µg/ml; se transferă cu pipeta 10 ml soluție standard de argint stoc (3.2.1) într-un balon cotat de 100 ml. Se aduce la semn cu soluție de acid azotic 0,02 m (3.1) și se amestecă. Această soluție standard trebuie să fie proaspăt preparată și depozitată într-un pahar din sticlă de culoare închisă.
4. *Aparatură*
- 4.1. Echipament de laborator obișnuit
- 4.2. Spectrofotometru de absorbție atomică echipat cu lampă cu catod tubular de argint.
5. *Procedură*
- 5.1. *Pregătirea probei*
Se cântărește cu precizie 0,1 g („m” grame) dintr-o probă de produs omogenă. Se transferă cantitativ într-un balon cotat de 1 litru, se aduce la semn cu soluție de acid azotic 0,02 m (3.1) și se amestecă.
- 5.2. *Condiții pentru spectrometria de absorbție atomică*
Flacără: aer-acetilenă
Lungime de undă: 338,3 nm
Corecție fond: da
Stare combustibil: sărac; pentru absorbția maximă va fi necesară optimizarea înălțimii arzătorului și a stărilor combustibilului.
- 5.3. *Etalonare*
- 5.3.1. Într-o serie de baloane cotate de 100 ml se transferă cu pipeta 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 și 5,0 ml soluție standard de argint (3.2.2). Se aduce la semn cu soluție de acid azotic 0,02 m (3.1) și se amestecă. Aceste soluții conțin 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 și, respectiv, 5,0 µg argint per mililitru.
- 5.3.2. Se măsoară absorbția soluției de acid azotic 0,02 m și se folosește valoarea obținută drept concentrație de argint zero pentru curba de etalonare. Se măsoară absorbția fiecărui standard de etalonare argint (5.3.1). Se trasează o curbă de etalonare prin punerea în relație a valorilor absorbției cu concentrația de argint.
- 5.4. *Determinare*
Se măsoară absorbția soluției de probă (5.1). De pe curba de etalonare se citește concentrația de argint corespunzătoare valorii absorbției obținute pentru soluția probă.
6. *Calcul*
Se calculează conținutul de azotat de argint al probei, în procente masice (% m/m), folosind următoarea formulă:

$$\% \text{ (m/m) azotat de argint} = \frac{1,5748 \times c}{10 \times m},$$

în care:

m = masa, în grame, a probei analizate (5.1)

și

c = concentrația de argint în soluția de probă (5.1), în micrograme per mililitru, obținută de pe curba de etalonare.

7. *Repetabilitate* ⁽¹⁾
Pentru un conținut de azotat de argint de 4 % (m/m), diferența dintre rezultatele a două determinări efectuate în paralel pe aceeași probă nu trebuie să depășească 0,05 % (m/m).

IDENTIFICAREA ȘI DETERMINAREA BISULFURII DE SELENIU ÎN ȘAMPOANELE ANTIMĂTREĂȚĂ

A. *Identificare*

1. *Obiectul și domeniul de aplicare*
Prezenta metodă descrie identificarea bisulfurii de seleniu ca seleniu în șampoanele antimătreață.
2. *Principiu*
Seleniul este identificat prin culoarea caracteristică galben spre portocaliu produsă la reacția cu uree și iodură de potasiu.

⁽¹⁾ ISO 5725.

3. *Reactivi*
Toți reactivii trebuie să fie de puritate analitică.
- 3.1. Acid azotic concentrat ($d_{20} = 1,42$ g/ml)
- 3.2. Uree
- 3.3. Soluție de iodură de potasiu 10 % (m/v): se dizolvă 10 g iodură de potasiu în 100 ml apă.
4. *Aparatură*
- 4.1. Echipament de laborator obișnuit
- 4.2. Tub de digestare, capacitate 100 ml
- 4.3. Autoclavă cu bloc încălzit
- 4.4. Hârtie de filtru (Whatman nr. 42 sau echivalent) sau un filtru cu membrană de 0,45 μ m.
5. *Procedură*
- 5.1. Într-un tub de digestare (4.2), peste aproximativ 1 g de șampon se adaugă 2,5 ml acid azotic concentrat (3.1) și se lasă la 150 °C timp de 30 de minute într-o autoclavă cu bloc încălzit (4.3).
- 5.2. Se diluează cu apă proba astfel pregătită până la 25 ml și se filtrează prin hârtie de filtru sau filtru cu membrană de 0,45 μ m (4.4).
- 5.3. La 2,5 ml de filtrat se adaugă 5 ml apă, 2,5 g uree (3.2) și se fierbe. Se răcește și adaugă 1 ml de soluție iodură de potasiu (3.3).
- 5.4. O culoare galben spre portocaliu care se închide rapid în timp indică prezența seleniului.

B. Determinare

1. *Obiectul și domeniul de aplicare*
Prezenta metodă este adecvată pentru determinarea disulfurii de seleniu ca seleniu în șampoanele antimătreață conținând până la 4,5 % (m/m) disulfură de seleniu.
2. *Principiu*
Proba este tratată cu acid azotic și seleniul din extrasul rezultat se determină cu ajutorul spectrometriei de absorbție atomică.
3. *Reactivi*
Toți reactivii trebuie să fie de puritate analitică.
- 3.1. Acid azotic concentrat ($d_{20} = 1,42$ g/ml)
- 3.2. Soluție de acid azotic 5 % (v/v): într-un pahar se adaugă 50 ml acid azotic concentrat (3.1) la 500 ml apă, amestecând continuu. Se transferă această soluție într-un balon cotat de 1 litru și se aduce la semn cu apă.
- 3.3. Soluție standard de seleniu stoc, 1 000 μ g/ml în soluție de acid azotic 0,5 m („SpectrosoL” sau echivalent).
4. *Aparatură*
- 4.1. Echipament de laborator obișnuit
- 4.2. Tub de digestare, capacitate 100 ml
- 4.3. Autoclavă cu bloc încălzit
- 4.4. Hârtie de filtru (Whatman nr. 42 sau echivalent) sau filtru cu membrană de 0,45 μ m
- 4.5. Spectrofotometru de absorbție atomică echipat cu lampă cu catod tubular de seleniu.

5. *Procedură*
- 5.1. *Pregătirea probei*
- 5.1.1. Se cântăresc cu precizie aproximativ 0,2 g („m” grame) de probă omogenă de șampon într-un tub de digestare (4.2).
- 5.1.2. Se adaugă 5 ml acid azotic concentrat (3.1) și se lasă la 150 °C timp de o oră într-o autoclavă cu bloc încălzit (4.3).
- 5.1.3. Se lasă soluția să se răcească și se diluează până la 100 ml cu apă. Se filtrează prin hârtie de filtru sau prin filtru cu membrană de 0,45 μm (4.4) și se reține soluția filtrată pentru determinare.
- 5.2. *Condiții pentru spectrometria de absorbție atomică*
- Flacără: aer-acetilenă
Lungime de undă: 196,0 nm
Corecție fond: da
Stare combustibil: sărac; pentru absorbția maximă, va fi necesară optimizarea înălțimii arzătorului și a stărilor combustibilului.
- 5.3. *Etalonare*
- 5.3.1. Într-o serie de baloane cotate de 100 ml se transferă cu pipeta 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 și 5,0 ml soluție standard de seleniu stoc (3.3). Se aduce la semn cu soluție de acid azotic 5 % (v/v) (3.3) și se amestecă. Aceste soluții conțin 10, 20, 30, 40 și, respectiv, 50 μg seleniu per mililitru.
- 5.3.2. Se măsoară absorbția unei soluții de acid azotic 5 % (v/v) (3.2) și se folosește valoarea obținută drept concentrație de seleniu zero pentru curba de etalonare. Se măsoară absorbția pentru fiecare standard de etalonare seleniu (5.3.1). Se trasează curba de etalonare prin punerea în relație a valorilor absorbției cu concentrația seleniului.
- 5.4. *Determinare*
- Se măsoară absorbția soluției de probă (5.1.3). De pe curba de etalonare se citește concentrația de seleniu corespunzătoare valorii absorbției obținute pentru soluția probă.
6. *Calcul*
- Se calculează conținutul de disulfură de seleniu din probă în procente masice (% m/m), folosind formula:

$$\% \text{ (m/m) bisulfură de seleniu} = \frac{1,812 \times c}{100 \times m},$$

în care

m = masa, în grame, a probei analizate (5.1.1)

și

c = concentrația seleniului în soluția de probă (5.1.3), în micrograme per mililitru, obținută de pe curba de etalonare.

7. *Repetabilitate* ⁽¹⁾
- Pentru un conținut de disulfură de seleniu de 1 % (m/m), diferența dintre rezultatele a două determinări efectuate în paralel pe aceeași probă nu trebuie să depășească 0,05 % (m/m).

DETERMINAREA BARIULUI ȘI A STRONȚIULUI SOLUBIL ÎN PIGMENȚI SUB FORMĂ DE SĂRURI SAU LACURI

A. Determinarea bariului solubil

1. *Obiectul și domeniul de aplicare*
- Prezenta metodă descrie procedeul pentru extragerea și determinarea bariului solubil din pigmenți sub formă de săruri sau lacuri.
2. *Principiu*
- Pigmentul este extras cu soluție de acid clorhidric 0,07 m în condiții definite și cantitatea de bariu din extractant se determină prin spectrometrie de absorbție atomică.

⁽¹⁾ ISO 5725.

3. *Reactivi*

Toți reactivii trebuie să fie de puritate analitică.
- 3.1. Etanol, absolut
- 3.2. Soluție de acid clorhidric, 0,07 m
- 3.3. Soluție de acid clorhidric, 0,5 m
- 3.4. Soluție de clorură de potasiu, 8 % (m/v): se dizolvă 16 g clorură de potasiu în 200 ml soluție de acid clorhidric 0,07 m (3.2)
- 3.5. Soluții standard de bariu
 - 3.5.1. Soluție standard de bariu stoc, 1 000 µg/ml în soluție de acid azotic 0,5 m („Spectrosol” sau echivalent)
 - 3.5.2. Soluție standard de bariu, 200 µg/ml: se transferă cu pipeta 20,0 ml soluție standard de bariu stoc (3.5.1) într-un balon cotate de 100 ml. Se aduce la semn cu soluție de acid clorhidric 0,07 m (3.2) și se amestecă.
4. *Aparatură*
 - 4.1. Echipament de laborator obișnuit
 - 4.2. pH-metru cu precizie de ± 0,02 unități
 - 4.3. Vibrator de pahar acționat din încheitura mâinii
 - 4.4. Filtru cu membrană cu dimensiunea porilor de 0,45 µm
 - 4.5. Spectrofotometru de absorbție atomică cu lampă cu catod tubular de bariu.
5. *Procedură*
 - 5.1. *Pregătirea probei*
 - 5.1.1. Într-un pahar conic se cântăresc cu precizie aproximativ 0,5 g pigment („m” grame). Nu se va folosi un pahar cu o capacitate mai mică de 150 ml pentru a se asigura un volum suficient pentru agitare eficientă a acestuia.
 - 5.1.2. Se adaugă cu pipeta 1,0 ml etanol (3.1) și se rotește paharul pentru a asigura umezirea completă a pigmentului. Se adaugă dintr-o biuretă cantitatea exactă de soluție de acid clorhidric 0,07 m (3.2) necesară pentru ca în final raportul dintre volumul de acid și masa de pigment să fie exact 50 de mililitri per gram. Fie V ml volumul total de extractant, inclusiv etanol. Se agită conținutul vasului timp de cinci secunde pentru a asigura amestecarea completă a componentelor.
 - 5.1.3. Folosind un pH-metru (4.2), se măsoară pH-ul suspensiei rezultate și, dacă acesta depășește 1,5, se adaugă cu picătura soluție de acid clorhidric 0,5 m (3.3) până la o valoare a pH-ului între 1,4 și 1,5.
 - 5.1.4. Se astupă paharul și se agită imediat timp de 60 de minute folosind vibratorul (4.3). Vibratorul trebuie să funcționeze cu o viteză suficient de mare pentru a produce o spumă. Se filtrează prin filtru cu membrana de 0,45 µm (4.4) și se colectează filtratul. Nu se centrifughează extractul înainte de filtrare. Se transferă cu pipeta 5,0 ml de filtrat într-un balon cotate de 50 ml; se aduce la semn cu soluție de acid clorhidric 0,07 m (3.2) și se amestecă. Această soluție se folosește, de asemenea, pentru determinarea stronțului (partea B).
 - 5.1.5. Într-un balon cotate de 100 ml se transferă cu pipeta 5 ml soluție de clorură de potasiu (3.4) și o porțiune (W_{Ba} ml) de filtrat diluat (5.1.4), pentru a rezulta o concentrație necesară între 3 și 10 µg bariu per mililitru (o porțiune de 10 ml ar trebui să fie un punct de început satisfăcător). Se aduce la semn cu soluție de acid clorhidric 0,07 m (3.2) și se amestecă.
 - 5.1.6. Se determină concentrația de bariu a soluției (5.1.5) prin spectrometrie de absorbție atomică, în aceeași zi.
 - 5.2. *Condiții pentru spectrometria de absorbție atomică*

Flacără: oxid azotos/acetilenă
Lungime de undă: 553,5 nm
Corecție de fond: da
Stare combustibil: sărac; pentru absorbantă maximă va fi necesară optimizarea înălțimii arzătorului și a stărilor combustibilului.

5.3. Etalonare

- 5.3.1. Într-o serie de baloane cotate de 100 ml se transferă cu pipeta 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 și 5,0 ml soluție standard de bariu (3.5.2). În fiecare balon se transferă cu pipeta 5 ml soluție de clorură de potasiu (3.4); se aduce la semn cu soluție de acid clorhidric 0,07 m (3.2) și se amestecă. Aceste soluții conțin 2,0, 4,0, 6,0, 8,0 și, respectiv, 10,0 μg bariu per mililitru.

Similar se prepară o soluție oarbă, omițând soluția standard de bariu.

- 5.3.2. Se măsoară absorbanța soluției oarbe (5.3.1) și se folosește valoarea obținută drept concentrație de bariu zero pentru curba de etalonare. Se măsoară absorbanța fiecărui standard de etalonare bariu (5.3.1). Se trasează curba de etalonare prin punerea în relație a valorilor absorbanței cu concentrația de bariu.

5.4. Determinare

Se măsoară absorbanța soluției de probă (5.1.5). De pe curba de etalonare se citește concentrația bariului corespunzând valorii absorbanței obținute pentru soluția de probă.

6. Calcul

Conținutul de bariu solubil (% m/m) al pigmentului este dat de formula:

$$\% \text{ (m/m) bariu solubil} = \frac{c \times V}{10W_{\text{Ba}} \times m},$$

în care:

m = masa, în grame, a probei analizate (5.1.1),

c = concentrația de bariu în soluția de probă (5.1.5), în micrograme per mililitru, obținută de pe curba de etalonare,

V = volumul total de extractant, în mililitri (5.1.2)

și

W_{Ba} = volumul de extract, în mililitri, considerat la 5.1.5.

7. Repetabilitate

Pentru un conținut de bariu solubil de 2 % (m/m), cea mai bine estimată repetabilitate (ISO 5725) pentru această metodă este de 0,3 %.

8. Observații

- 8.1. În anumite condiții, absorbanța bariului poate fi sporită de prezența calciului. Aceasta poate fi contracarată prin adăugarea ionului de magneziu la o concentrație de 5 g per litru ⁽¹⁾.
- 8.1. Folosirea spectrometriei de emisie optică – plasmă cuplate inductiv este permisă ca o alternativă la spectrometria de absorbție atomică în flacără.

B. Determinarea stronțului solubil

1. Obiectul și domeniul de aplicare

Prezenta metodă descrie procedeul pentru extragerea și determinarea stronțului solubil din pigmenți sub formă de săruri sau lacuri.

2. Principiu

Pigmentul este extras cu soluție de acid clorhidric 0,07 m în condiții definite și cantitatea de stronțiu în extractant este determinată prin spectrometrie de absorbție atomică.

3. Reactivi

Toți reactivii trebuie fie de puritate analitică.

3.1. Etanol, absolut

3.2. Soluție de acid clorhidric 0,07 m

3.3. Soluție de clorură de potasiu 8 % (m/v): se dizolvă 16 g clorură de potasiu în 200 ml soluție de acid clorhidric 0,07 m (3.2).

⁽¹⁾ „Magnesium as modifier for determination of barium by flame atomic emission spectrometry”, Jerrow, M. et al., *Analytical Proceedings*, 1991, 28, 40.

- 3.4. Soluții standard de stronțiu
- 3.4.1. Soluție standard de stronțiu stoc, 1 000 µg/ml în soluție de acid azotic 0,5 m („SpectroSol” sau echivalent)
- 3.4.2. Soluție standard de stronțiu, 100 µg/ml: se transferă cu pipeta 10,0 ml soluție standard de stronțiu stoc (3.4.1) într-un balon cotat de 100 ml. Se aduce la semn cu soluție de acid clorhidric 0,07 m (3.2) și se amestecă.
4. *Aparatură*
- 4.1. Echipament de laborator obișnuit
- 4.2. Filtru cu membrană cu dimensiunea porilor de 0,45 µm
- 4.3. Spectrofotometru de absorbție atomică echipat cu lampă cu catod tubular de stronțiu.
5. *Procedură*
- 5.1. Pregătirea probei
Soluția preparată la A.5.1.4. se folosește pentru a determina conținutul de stronțiu solubil.
- 5.1.1. Într-un balon cotat de 100 ml se transferă cu pipeta 5 ml soluție de clorură de potasiu (3.3) și o porțiune de filtrat diluat (W_{Sr} ml) (A.5.1.4.) pentru a rezulta o concentrație între 2 și 5 µg de stronțiu per mililitru (o porțiune de 25 ml ar fi un punct de început satisfăcător). Se aduce la semn cu soluție de acid clorhidric 0,07 m (3.2) și se amestecă.
- 5.1.2. Se determină concentrația de stronțiu a soluției (5.1.1) prin spectrometrie de absorbție atomică, în aceeași zi.
- 5.2. Condiții pentru spectrometria de absorbție atomică
Flacără: oxid azotos/acetilenă
Lungime de undă: 460,7 nm
Corecție de fond: nu
Stare combustibil: sărac; pentru o absorbantă maximă va fi necesară optimizarea înălțimii arzătorului și a stărilor combustibilului
- 5.3. Etalonare
- 5.3.1. Într-o serie de baloane cotate de 100 ml se transferă cu pipeta 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 și 5,0 ml soluție standard de stronțiu (3.4.2). În fiecare balon se transferă cu pipeta 5,0 ml soluție de clorură de potasiu (3.3); se aduce la semn cu soluție de acid clorhidric 0,07 m (3.2) și se amestecă. Aceste soluții conțin 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 și, respectiv, 5,0 µg stronțiu per mililitru.
Similar se prepară o soluție oarbă, omițând soluția standard de stronțiu.
- 5.3.2. Se măsoară absorbanta soluției oarbe (5.3.1) și se folosește valoarea obținută drept concentrație de stronțiu zero pentru curba de etalonare. Se măsoară absorbanta fiecărui standard de etalonare stronțiu (5.3.1). Se trasează curba de etalonare punând în relație valorile absorbantei vârfului cu concentrația de stronțiu.
- 5.4. Determinare
Se măsoară absorbanta soluției de probă (5.1.1). De pe curba de etalonare se citește concentrația de stronțiu corespunzătoare valorii absorbantei obținute pentru soluția de probă.
6. *Calcul*
Conținutul de stronțiu solubil % (m/m) al pigmentului este dat de formula:
- $$\% \text{ (m/m) stronțiu solubil} = \frac{c \times V}{10W_{Sr} \times m}$$
- în care:
- m = masa, în grame, a probei analizate (A.5.1.1),
- c = concentrația de stronțiu în soluția de probă (5.1.1), în micrograme per mililitru, obținută din curba de etalonare,
- V = volumul de extractant, în mililitri (A.5.1.2)
- și
- W_{Sr} = volum de extract, în mililitri, considerat la 5.1.1.
7. *Repetabilitate*
Pentru un conținut de stronțiu solubil de 0,6 % (m/m), cea mai bine estimată repetabilitate (ISO 5725) pentru această metodă este de 0,09 %.

8. *Observație*
Folosirea spectrometriei de emisie optică – plasmă cuplată inductiv este permisă ca o alternativă la spectrometria de absorbție atomică în flacără.

IDENTIFICAREA ȘI DETERMINAREA ALCOOLULUI BENZILIC ÎN PRODUSELE COSMETICE

A. Identificare

1. *Obiectul și domeniul de aplicare*
Prezenta metodă descrie identificarea alcoolului benzilic în produsele cosmetice.
2. *Principiu*
Alcoolul benzilic este identificat prin intermediul cromatografiei în strat subțire pe plăci cu silicagel.
3. *Reactivi*
Toți reactivii trebuie să fie de puritate analitică.
 - 3.1. Alcool benzilic
 - 3.2. Cloroform
 - 3.3. Etanol absolut
 - 3.4. n-Pentan
 - 3.5. Solvent de dezvoltare: dietileter
 - 3.6. Soluție standard de alcool benzilic: se cântăresc 0,1 g alcool benzilic (3.1) într-un balon cotat de 100 ml, se aduce la semn cu etanol (3.3) și se amestecă.
 - 3.7. Plăci din sticlă pentru cromatografie în strat subțire, 100 × 200 mm sau 200 × 100 mm, acoperite cu un strat de silicagel 60 F₂₅₄ de 0,25 mm
 - 3.8. Agent de vizualizare: acid 12-molibdofosforic, 10 % (m/v) în etanol (3.3).
4. *Aparatură*
 - 4.1. Echipament de laborator obișnuit
 - 4.2. Tanc de cromatografiere, cameră cu dublu compartiment, dimensiuni globale de aproximativ 80 mm × 230 mm × 240 mm
 - 4.3. Hârtie pentru cromatografiere: Whatman sau echivalent
 - 4.4. Lampă cu ultraviolete, lungime de undă 254 nm.
5. *Procedură*
 - 5.1. *Pregătirea probei*
Se cântărește 1 g de produs de analizat într-un balon cotat de 10 ml. Se adaugă 3 ml cloroform (3.2) și se agită puternic până la dispersarea produsului. Se aduce la semn cu etanol (3.3) și se agită puternic pentru a produce o soluție limpede sau aproape limpede.
 - 5.2. *Cromatografie în strat subțire*
 - 5.2.1. Se saturează tancul de cromatografiere (4.2) cu n-pentan (3.4) astfel: se căptușește cu hârtie pentru cromatografie (4.3) peretele camerei adiacent compartimentului din spate, asigurându-se ca marginea inferioară a hârtiei să fie în compartiment. Se transferă 25 ml n-pentan (3.4) în compartimentul din spate prin turnarea acestui solvent peste suprafața expusă a hârtiei pentru cromatografie care căptușește. Se pune din nou, imediat, capacul și se lasă vasul să stea timp de 15 minute.
 - 5.2.2. Se pun 10 μl de soluție de probă (5.1) și 10 μl soluție standard de alcool benzilic (3.6) în puncte adecvate pe linia de start a plăcii pentru cromatografie în strat subțire (3.7). Se lasă să se usuce.
 - 5.2.3. Se pun cu pipeta 10 ml dietileter (3.5) în compartimentul din față al tancului și imediat după aceea se pune placa (5.2.2) în același compartiment. Se repune repede capacul tancului și se dezvoltă placa pe o distanță de 150 mm. Se îndepărtează placa din tancul de cromatografiere și se lasă să se usuce la temperatura camerei.

- 5.2.4. Se observă placa (5.2.3) în lumină ultravioletă și se marchează poziția petelor violete. Se pulverizează placa cu agent de vizualizare (3.8) și apoi se încălzește placa la 120 °C timp de 15 minute. Alcoolul benzilic apare ca o pată albastru închis.
- 5.2.5. Se calculează valoarea Rf obținută pentru soluția standard de alcool benzilic. O pată albastră cu aceeași valoare Rf ca cea obținută pentru soluția de probă indică prezența alcoolului benzilic.
- Limită de detecție: 0,1 μg alcool benzilic.

B. Determinare

1. *Obiectul și domeniul de aplicare*
Prezenta metodă descrie determinarea alcoolului benzilic în produsele cosmetice.
2. *Definiție*
Cantitatea de alcool benzilic determinată prin această metodă este exprimată ca procente masice (% m/m).
3. *Principiu*
Proba este extrasă cu metanol și cantitatea de alcool benzilic din extract este determinată prin cromatografie de lichid de înaltă performanță (HPLC).
4. *Reactivi*
Toți reactivii trebuie să fie de puritate analitică și să fie adecvați pentru HPLC.
 - 4.1. Metanol
 - 4.2. 4-Etoxifenol
 - 4.3. Alcool benzilic
 - 4.4. Fază mobilă: metanol (4.1)/apă (45:55; v/v)
 - 4.5. Soluție stoc de alcool benzilic: se cântăresc cu precizie aproximativ 0,1 g alcool benzilic (4.3) într-un balon cotat de 100 ml. Se aduce la semn cu metanol (4.1) și se amestecă.
 - 4.6. Soluție stoc de standard intern: se cântăresc cu precizie circa 0,1 g 4-etoxifenol (4.2) într-un balon cotat de 100 ml. Se aduce la semn cu metanol (4.1) și se amestecă.
 - 4.7. Soluții standard: într-o serie de baloane cotate de 25 ml se transferă cu pipeta cantități de soluție stoc de alcool benzilic (4.5) și soluție stoc de standard intern (4.6), conform tabelului de mai jos. Se aduce la semn cu metanol (4.1) și se amestecă.

Soluție standard	Concentrație alcool benzilic		Concentrație 4-etoxifenol	
	ml (4.5) adăugați	μg/ml (*)	ml (4.6) adăugați	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

(*) Aceste valori sunt date ca indicație și corespund concentrațiilor de soluții standard preparate folosind soluții de alcool benzilic (4.5) și de 4-etoxifenol (4.6) care conțin exact 0,1 % alcool benzilic (m/v) și, respectiv, exact 0,1 % 4-etoxifenol (m/v).

5. *Aparatură*
 - 5.1. Echipament de laborator obișnuit
 - 5.2. Echipament pentru cromatografie de înaltă performanță cu detector UV cu lungime de undă variabilă și ciclu de injecție 10 μl
 - 5.3. Coloană analitică: coloană de oțel inoxidabil 250 mm x 4,6 mm umplută cu Spherisorb ODS 5 μm sau echivalent

- 5.4. Baie de apă
- 5.5. Baie ultrasonică
- 5.6. Centrifugă
- 5.7. Eprubete pentru centrifugă, capacitate 15 ml.
6. *Procedură*
- 6.1. Pregătirea probei
- 6.1.1. Se cântăresc cu precizie aproximativ 0,1 g („m” grame) de probă într-o eprubetă pentru centrifugă (5.7) și se adaugă 5 ml de metanol (4.1).
- 6.1.2. Se încălzește timp de 10 minute într-o baie de apă (5.4) menținută la 50 °C, apoi se pune tubul într-o baie ultrasonică (5.5) până când proba se dispersează complet.
- 6.1.3. Se răcește, apoi se centrifughează la 3 500 rot/min timp de cinci minute.
- 6.1.4. Se transferă lichidul supernatant într-un balon cotate de 25 ml.
- 6.1.5. Se extrage din nou proba cu încă 5 ml metanol (4.1). Se combină extractele într-un balon cotate de 25 ml.
- 6.1.6. Se transferă cu pipeta 2,0 ml soluție stoc de standard intern (4.6) într-un balon cotate de 25 ml. Se aduce la semn cu metanol (4.1) și se amestecă. Această soluție este folosită la etapa de determinare a analizei descrise la 6.4.
- 6.2. Cromatografie
- 6.2.1. Se montează echipamentul pentru cromatografie de lichid de înaltă performanță (5.2) în mod obișnuit. Se reglează debitul fazei mobile (4.4) la 2,0 ml per minut.
- 6.2.2. Se reglează lungimea de undă a detectorului UV la 210 nm.
- 6.3. Etalonare
- 6.3.1. Se injectează 10 μl din fiecare soluție standard de alcool benzilic (4.7) și se măsoară suprafețele vârfurilor corespunzătoare alcoolului benzilic și, respectiv, 4-etoxifenolului.
- 6.3.2. Pentru fiecare soluție standard de alcool benzilic (4.7) se calculează raportul dintre suprafața vârfului corespunzător alcoolului benzilic și suprafața vârfului corespunzător 4-etoxifenolului. Se trasează curba de etalonare folosind aceste rapoarte ca ordonată și concentrațiile corespondente de alcool benzilic în μg per mililitru ca abscisă.
- 6.4. Determinare
- 6.4.1. Se injectează 10 μl soluție de probă (6.1.6) și se măsoară suprafețele vârfurilor corespunzătoare alcoolului benzilic și, respectiv, 4-etoxifenolului. se calculează raportul dintre suprafața vârfului corespunzător alcoolului benzilic și suprafața vârfului corespunzător 4-etoxifenolului. Se repetă acest proces cu alte porțiuni de câte 10 μl soluție de probă până se obțin rezultate consistente.
- 6.4.2. De pe curba de etalonare (6.3.2) se citește concentrația de alcool benzilic corespunzătoare raportului dintre suprafața vârfului corespunzător alcoolului benzilic și suprafața vârfului corespunzător 4-etoxifenolului.
7. *Calcul*
- Se calculează conținutul de alcool benzilic în probă ca procent masic, folosind formula:
- $$\% \text{ (m/m) alcool benzilic} = \frac{c}{400 \times m},$$
- în care:
- m = masa, în grame, a probei analizate (6.1.1)
- și
- c = concentrația de alcool benzilic în soluția de probă (6.1.6), în micrograme per mililitru, obținută de pe curba de etalonare.
8. *Repetabilitate* ⁽¹⁾
- Pentru un conținut de alcool benzilic de 1 % (m/m), diferența dintre rezultatele a două determinări efectuate în paralel pe aceeași probă nu trebuie să depășească 0,1 %.

(1) ISO 5725.

IDENTIFICAREA ZIRCONIULUI ȘI DETERMINAREA ZIRCONIULUI, ALUMINIULUI ȘI CLORULUI ÎN ANTIPERSPIRANȚII NEAEROSOLICI

Metoda cuprinde cinci etape:

- A. Identificarea zirconiului
- B. Determinarea zirconiului
- C. Determinarea aluminiului
- D. Determinarea clorului
- E. Calculul raportului dintre atomii de aluminiu și atomii de zirconiu și dintre atomii de aluminiu plus zirconiu și atomii de clor.

A. Identificarea zirconiului

1. *Obiectul și domeniul de aplicare*

Metoda descrie identificarea zirconiului în produsele cosmetice antiperspirante neaerosolice. Nu a fost făcută nici o încercare pentru a descrie metode adecvate pentru identificarea complexului hidroxiclorură de aluminiu și zirconiu $[Al_xZr(OH)_y Cl_z \cdot nH_2O]$.
2. *Principiu*

Zirconiul este identificat prin precipitatul caracteristic roșu-violet produs cu roșu S de alizarină în condiții puternic acide.
3. *Reactivi*

Toți reactivii trebuie să fie de puritate analitică.

 - 3.1. Acid clorhidric concentrat ($d_{20} = 1,18$ g/ml)
 - 3.2. Soluție roșu S de alizarină (CI. 58005): 2 % (m/v) sulfonat de alizarină și sodiu apos.
4. *Aparatură*
 - 4.1. Echipament de laborator obișnuit.
5. *Procedură*
 - 5.1. Într-o eprubetă se adaugă 2 ml apă la aproximativ 1 g de probă. Se astupă și se agită.
 - 5.2. Se adaugă trei picături de soluție de roșu S de alizarină (3.2) și apoi 2 ml acid clorhidric concentrat (3.1). Se astupă și se agită.
 - 5.3. Se lasă să stea aproximativ două minute.
 - 5.4. O soluție supranantantă colorată roșu-violet și precipitat indică prezența zirconiului.

B. Determinarea zirconiului

1. *Obiectul și domeniul de aplicare*

Prezenta metodă este adecvată pentru determinarea zirconiului în complexii hidroxicloruri de aluminiu și zirconiu până la o concentrație de 7,5 % (m/m) zirconiu în antiperspiranții neaerosolici.
2. *Principiu*

Zirconiul este extras din produs în condiții acide și determinat prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără.
3. *Reactivi*

Toți reactivii trebuie să fie de puritate analitică.

 - 3.1. Acid clorhidric concentrat ($d_{20} = 1,18$ g/ml)
 - 3.2. Soluție de acid clorhidric, 10 % (v/v): într-un pahar se adaugă 100 ml acid clorhidric concentrat (3.1) la 500 ml de apă, amestecând continuu. Se transferă această soluție într-un balon cotat de un litru și se adaugă apă până la semn.
 - 3.3. Soluție standard de zirconiu stoc, 1 000 $\mu\text{g/ml}$ în soluție de acid clorhidric 0,5 m („Spectrosol” sau echivalent).

- 3.4. Reactiv clorură de aluminiu (hidratată) $[\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$: se dizolvă 22,6 g clorură de aluminiu hexahidratată în 250 ml soluție de acid clorhidric 10 % (v/v) (3.2).
- 3.5. Reactiv clorură de amoniu: se dizolvă 5,0 g clorură de amoniu în 250 ml soluție de acid clorhidric 10 % (v/v) (3.2).
4. *Aparatură*
- 4.1. Echipament de laborator obișnuit
- 4.2. Încălzitor cu amestecător magnetic
- 4.3. Hârtie de filtru (Whatman nr. 41 sau echivalent)
- 4.4. Spectrofotometru de absorbție atomică echipat cu lampă cu catod tubular de zirconiu.
5. *Procedură*
- 5.1. *Pregătirea probei*
- 5.1.1. Se cântărește cu precizie aproximativ 1,0 g („m” grame) de probă omogenă de produs într-un pahar de 150 ml. Se adaugă 40 ml apă și 10 ml acid clorhidric concentrat (3.1).
- 5.1.2. Se pune paharul pe încălzitorul cu agitator magnetic (4.2). Se pornește amestecarea și se încălzește până la fierbere. Pentru a preveni uscarea rapidă, se pune peste pahar o sticlă de ceas. Se fierbe timp de cinci minute, se ia paharul de pe încălzitor și se răcește la temperatura camerei.
- 5.1.3. Folosind hârtie de filtru (4.3), se filtrează conținutul paharului într-un balon cotat de 100 ml. Se clătește paharul cu două porțiuni de câte 10 ml de apă și se adaugă apele de clătire după filtrare în balon. Se adaugă apă până la semn și se amestecă. Această soluție se folosește, de asemenea, pentru determinarea aluminiului (partea C).
- 5.1.4. Într-un balon cotat de 50 ml se pun cu pipeta 20,00 ml din soluția de probă (5.3.1), 5,00 ml reactiv clorură de aluminiu (3.4) și 5,00 ml reactiv clorură de amoniu (3.5). Se aduce la semn prin adăugarea unei soluții de acid clorhidric 10 % (v/v) (3.2) și se amestecă.
- 5.2. *Condiții pentru spectrometria de absorbție atomică*
- Flacără: oxid azotos/acetilenă
Lungime de undă: 360,1 nm
Corecție fond: nu
Stare combustibil: bogat; pentru o absorbție maximă, este necesară optimizarea înălțimii arzătorului și stărilor combustibilului.
- 5.3. *Etalonare*
- 5.3.1. Într-o serie de baloane cotate de 50 ml se transferă cu pipeta 5,00, 10,00, 15,00, 20,00, 25,00 ml soluție standard de zirconiu stoc (3.3). În fiecare balon se pun cu pipeta 5,00 ml reactiv clorură de aluminiu (3.4) și 5,00 ml reactiv clorură de amoniu (3.5). Se aduce la semn cu soluție de acid clorhidric 10 % (v/v) (3.2) și se amestecă. Aceste soluții conțin 100, 200, 300, 400 și, respectiv, 500 μg de zirconiu per mililitru. În mod similar, se prepară o soluție oarbă, omițând soluția standard de zirconiu.
- 5.3.2. Se măsoară absorbția soluției oarbe (5.3.1) și se folosește valoarea obținută drept concentrație de zirconiu zero pentru curba de etalonare. Se măsoară absorbția fiecărui standard de etalonare de zirconiu (5.3.1). Se trasează curba de etalonare prin punerea în relație a valorilor absorbției cu concentrația de zirconiu.
- 5.4. *Determinare*
- Se măsoară absorbția soluției de probă (5.1.4). De pe curba de etalonare se citește concentrația de zirconiu corespunzătoare valorii absorbției obținute pentru soluția probă.
6. *Calcul*
- Folosind formula următoare, se calculează conținutul de zirconiu din probă, în procente masice:

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

în care:

m = masa, în grame, a probei luate analizate (5.1.1)

și

c = concentrația de zirconiu în soluția de probă (5.1.4), în micrograme per mililitru, obținută din curba de etalonare.

7. *Repetabilitate* ⁽¹⁾
Pentru un conținut de zirconiu de 3,00 % (m/m), diferența dintre rezultatele a două determinări efectuate în paralel pe aceeași probă nu trebuie să depășească 0,10 % (m/m).
8. *Observație*
Folosirea spectrometriei de emisie optică - plasmă cuplată inductiv este permisă ca o alternativă la spectrometria de absorbție atomică în flacără.

C. Determinarea aluminiului

1. *Obiectul și domeniul de aplicare*
Metoda este adecvată pentru determinarea aluminiului prezent în complexii hidroxilor de aluminiu și zirconiu până la o concentrație a aluminiului în antipersiranții neaerosolici de 12 % (m/m).
2. *Principiu*
Aluminiul este extras din produs în condiții acide și determinat prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără.
3. *Reactivi*
Toți reactivii trebuie să fie de puritate analitică.
 - 3.1. Acid clorhidric concentrat ($d_{20} = 1,18$ g/ml)
 - 3.2. Soluție de acid clorhidric, 1 % (v/v): într-un pahar se adaugă 10 ml acid clorhidric concentrat (3.1) la 500 ml de apă, amestecând continuu. Se transferă această soluție într-un balon cotat de un litru și se adaugă apă până la semn.
 - 3.3. Soluție standard de aluminiu stoc, 1 000 $\mu\text{g/ml}$ în soluție de acid azotic 0,5 m („Spectrosol” sau echivalent)
 - 3.4. Reactiv clorură de potasiu: se dizolvă 10,0 g clorură de potasiu în 250 ml soluție de acid clorhidric 1 % (v/v) (3.2).
4. *Aparatură*
 - 4.1. Echipament de laborator obișnuit
 - 4.2. Spectrofotometru de absorbție atomică echipat cu lampă cu catod tubular de aluminiu.
5. *Procedură*
 - 5.1. *Pregătirea probei*
Soluția preparată la B.5.1.3 se folosește pentru determinarea conținutului de aluminiu.
 - 5.1.1. Într-un balon cotat de 100 ml se pun cu pipeta 5,00 ml din soluția de probă (B.5.3.1) și 10,00 ml de reactiv clorură de potasiu (3.4). Se aduce la semn prin adăugarea unei soluții 1 % (v/v) de acid clorhidric (3.2) și se amestecă.
 - 5.2. *Condiții pentru spectrometria de absorbție atomică*
Flacără: oxid azotos/acetilenă
Lungime de undă: 309,3 nm
Corecție de fond: nu
Starea combustibilului: bogat; pentru o absorbantă maximă, este necesară optimizarea înălțimii arzătorului și stărilor combustibilului.
 - 5.3. *Etalonare*
 - 5.3.1. Într-o serie de baloane cotate de 100 ml se pun cu pipeta 1,00, 2,00, 3,00, 4,00 și 5,00 ml soluție standard de aluminiu stoc (3.3). În fiecare balon se pun cu pipeta 10,00 ml reactiv clorură de potasiu (3.4). Se aduce la semn cu soluție de acid clorhidric (3.2) 1 % (v/v) și se amestecă. Aceste soluții conțin 10, 20, 30, 40 și, respectiv, 50 μg aluminiu per mililitru.
În mod similar, se prepară o soluție oarbă, omițând soluția standard de aluminiu.

⁽¹⁾ ISO 5725.

5.3.2. Se măsoară absorbanta soluției oarbe (5.3.1) și se folosește valoarea obținută drept concentrație zero de aluminiu pentru curba de etalonare. Se măsoară absorbanta fiecărui standard de etalonare aluminiu (5.3.1). Se trasează curba de etalonare prin punerea în relație a valorilor absorbantei cu concentrația de aluminiu.

5.4. Determinare

Se măsoară absorbanta soluției de probă (5.1.1). De pe curba de etalonare se citește concentrația de aluminiu corespunzătoare valorii absorbantei obținute pentru soluția probă.

6. Calcul

Folosind formula următoare, se calculează conținutul de aluminiu din probă:

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

în care:

m = masa, în grame, a probei analizate (B.5.1.1)

și

c = concentrația de aluminiu în soluția de probă (5.1.1), în micrograme per mililitru, obținută de pe curba de etalonare.

7. Repetabilitate ⁽¹⁾

Pentru un conținut de aluminiu de 3,50 % (m/m), diferența dintre rezultatele a două determinări efectuate în paralel pe aceeași probă nu trebuie să depășească 0,10 % (m/m).

8. Observație

Folosirea spectrometriei de emisie optică – plasmă cuplată inductiv este permisă ca o alternativă la spectrometria de absorbție atomică în flacără.

D. Determinarea clorului

1. Obiectul și domeniul de aplicare

Metoda este adecvată pentru determinarea clorului prezent ca ion de clorură în complexii hidroxilor de aluminiu și zirconiu în antiperspiranții neaerosolici.

2. Principiu

Ionul clorură din produs este determinat prin titrare potențimetrică cu soluție standard de azotat de argint.

3. Reactivi

Toți reactivii trebuie să fie de puritate analitică.

3.1. Acid azotic concentrat ($d_{20} = 1,42 \text{ g/ml}$)

3.2. Soluție de acid azotic, 5 % (v/v): într-un pahar se adaugă 25 ml acid azotic concentrat (3.1) la 250 ml de apă, amestecând continuu. Se aduce această soluție într-un balon cotat de un litru și se adaugă apă până la semn.

3.3. Acetonă

3.4. Azotat de argint, soluție volumetrică 0,1 m („AnalaR” sau echivalent).

4. Aparatură

4.1. Echipament de laborator obișnuit

4.2. Încălzitor cu amestecător magnetic

4.3. Electrode de argint

4.4. Electrode de referință de calomel

4.5. pH-metru/milivoltmetru adecvat titrării potențimetrice.

(¹) ISO 5725.

5. *Procedură*
- 5.1. *Pregătirea probei*
- 5.1.1. Într-un pahar de 250 ml se cântărește cu precizie aproximativ 1,0 g („m” grame) din proba de produs omogenă. Se adaugă 80 ml apă și 20 ml soluție de acid azotic 5 % (v/v) (3.2).
- 5.1.2. Se pune paharul pe încălzitorul cu agitator magnetic (4.2). Se începe amestecarea și se încălzește până la fierbere. Pentru a preveni uscarea rapidă, se pune peste pahar o sticlă de ceas. Se fierbe cinci minute, se ia paharul de pe încălzitor și se răcește la temperatura camerei.
- 5.1.3. Se adaugă 10 ml acetonă (3.3), se scufundă electrozii (4.3 și 4.4) în soluție și se începe amestecarea. Se titrează potențimetric cu soluție de azotat de argint 0,1 m (3.4) și se trasează o curbă diferențială pentru a determina punctul final („V” ml).

6. *Calcul*

Folosind formula următoare, se calculează conținutul de aluminiu din probă, în procente masice:

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

în care:

m = masa, în grame, a probei analizate (5.1.1)

și

V = volumul de azotat de argint 0,1 m, în mililitri, titrat la punctul final.

7. *Repetabilitate* ⁽¹⁾

Pentru un conținut de clor de 4,00 % (m/m), diferența dintre rezultatele a două determinări efectuate în paralel pe aceeași probă nu trebuie să depășească 0,10 % (m/m).

E. Calculul raportului dintre atomii de aluminiu și atomii de zirconiu și al raportului dintre atomii de aluminiu plus zirconiu și atomii de clor

1. *Calculul raportului dintre atomii de aluminiu și atomii de zirconiu*

Pentru calculul raportului Al : Zr se folosește formula:

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

2. *Calculul raportului dintre atomii de aluminiu plus zirconiu și atomii de clor*

Pentru calculul raportului (Al + Zr) : Cl se folosește formula:

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

IDENTIFICAREA ȘI DETERMINAREA HEXAMIDINEI, DIBROMOHEXAMIDINEI, DIBROMOPROPAMIDINEI ȘI CLORHEXIDINEI

1. *Obiectul și domeniul de aplicare*

Această metodă descrie determinarea cantitativă și calitativă a:

- hexamidinei și sărurilor sale, inclusiv izetionatul și 4-hidroxibenzoatul;
- dibromohexamidinei și sărurilor sale, inclusiv izetionatul;
- dibromopropamidinei și sărurilor sale, inclusiv izetionatul;
- diacetatului, digluconatului și dihidroclorurii de clorhexidină în produsele cosmetice.

2. *Definiție*

Concentrațiile de hexamidină, dibromohexamidină, dibromopropamidină și clorhexidină determinate prin această metodă sunt exprimate în procente masice (% m/m).

3. *Principiu*

Identificarea și determinarea sunt realizate prin cromatografie de lichid de înaltă performanță (HPLC), cu fază inversă, cu cuplu de ioni, urmată de detecție spectrofotometrică în ultraviolet. Hexamidina, dibromohexamidina, dibromopropamidina și clorhexidina sunt identificate prin timpii lor de retenție în coloana cromatografică.

⁽¹⁾ ISO 5725.

4. *Reactivi*

Toți reactivii trebuie să fie de puritate analitică și adecvați HPLC, când este cazul.

4.1. Metanol

4.2. Acid 1-heptansulfonic, sare de sodiu, monohidratat

4.3. Acid acetic glacial ($d_{20} = 1,05$ g/ml)

4.4. Clorură de sodiu

4.5. Faze mobile:

4.5.1. Solvent I: acid 1-heptansulfonic soluție 0,005 m, sare de sodiu, monohidratat (4.2) în metanol (4.1), adus la un pH aparent de 3,5 cu acid acetic glacial (4.3).

4.5.2. Solvent II: acid 1-heptansulfonic soluție 0,005 m, sare de sodiu, monohidratat (4.2) în apă, adus la un pH de 3,5 cu acid acetic glacial (4.3).

Observație: Dacă este necesară îmbunătățirea formei vârfurilor, fazele mobile pot fi modificate și preparate după cum urmează:

— solvent I: se dizolvă 5,84 g clorură de sodiu (4.4) și 1,1013 g acid 1-heptansulfonic, sare de sodiu, monohidratat (4.2) în 100 ml apă. Se adaugă 900 ml metanol (4.1) și se aduce la un pH aparent de 3,5 cu acid acetic glacial (4.3);

— solvent II: se dizolvă 5,84 g clorură de sodiu (4.4) și 1,1013 g acid 1-heptansulfonic, sare de sodiu, monohidratat (4.2) într-un litru de apă și se aduce la un pH de 3,5 cu acid acetic glacial (4.3).

4.6. Diizetonat de hexamidină [$C_{20}H_{26}N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$]4.7. Diizetonat de dibromohexamidină [$C_{20}H_{24}Br_2N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$]4.8. Diizetonat de dibromopropamidină [$C_{17}H_{18}Br_2N_4O_2 \cdot 2C_2H_6O_4S$]4.9. Diacetat de clorhexidină [$C_{22}H_{30}Cl_2N_{10} \cdot 2C_2H_4O_2$]

4.10. Soluții de referință: se prepară soluții 0,05 % (m/v) din fiecare dintre cei patru conservanți (4.6-4.9) în solvent I (4.5.1).

4.11. 3,4,4'-Triclorocarbanilidă (triclocarban)

4.12. 4,4'-Dicloro-3-(trifluorometil)carbanilidă (halocarban).

5. *Aparatură*

5.1. Echipament de laborator obișnuit

5.2. Cromatograf de lichid de înaltă performanță cu detector UV cu lungime de undă variabilă

5.3. Coloană analitică: oțel inoxidabil, lungime 30 cm, diametru interior 4 mm, umplută cu μ -Bondapak C_{18} , 10 μ m sau echivalent

5.4. Baie supersonică.

6. *Identificare*

6.1. Pregătirea probei

Se cântăresc aproximativ 0,5 g de probă într-un balon cotat de 10 ml și se aduce la semn cu solvent I (4.5.1). Se pune balonul pe o baie supersonică (5.4) timp de 10 minute. Se filtrează sau se centrifughează soluția. Se colectează filtratul sau supernatantul pentru cromatografie.

6.2. Cromatografiere

6.2.1. Gradientul fazei mobile

Time (minute)	solvent I (% v/v) (4.5.1)	solvent II (% v/v) (4.5.2)
0	50	50
15	65	35
30	65	35
45	50	50

- 6.2.2. Se reglează debitul fazei mobile (6.2.1) la 1,5 ml/min și temperatura coloanei la 35 °C.
- 6.2.3. Se fixează lungimea de undă a detectorului la 264 nm.
- 6.2.4. Se injectează 10 μl din fiecare dintre soluțiile de referință (4.10) și se înregistrează cromatogramele acestora.
- 6.2.5. Se injectează 10 μl din soluția de probă (6.1) și se înregistrează cromatograma acesteia.
- 6.3. Se determină dacă hexamidina, dibromohexamidina, dibromopropamidina sau clorhexidina sunt prezente, prin compararea timpului (timpilor) de retenție a vârfului (ale vârfurilor) înregistrat(e) în (6.2.5) cu cele obținute pentru soluțiile de referință în 6.2.4.

7. Determinare

7.1. Determinare

Prepararea soluțiilor standard.

Se folosește drept standard intern unul dintre conservanții (4.6-4.9) care este absent din probă. Dacă nu este posibil, se poate folosi triclorcarban (4.11) sau halocarban (4.12).

- 7.1.1. O soluție stoc 0,05 % (m/v) în solvent I (4.5.1) de conservant identificat la 6.3.
- 7.1.2. O soluție stoc 0,05 % (m/v) în solvent I (4.5.1) de conservant ales drept standard intern.
- 7.1.3. Pentru fiecare conservant identificat se prepară patru soluții standard prin transferarea într-o serie de baloane cotate de 10 ml a unor cantități de soluție stoc de conservant identificat (7.1.1) și a unor cantități adecvate de soluție stoc de standard intern (7.1.2), conform tabelului de mai jos. Se aduce fiecare balon la semn cu solvent I (4.5.1) și se amestecă.

Soluție standard	Soluție stoc standard intern		Soluție stoc conservant identificat	
	ml (7.1.2) adăugați		ml (7.1.1) adăugați	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

(*) Aceste valori sunt date ca indicație și corespund concentrațiilor de conservanți identificați în soluții standard preparate folosind o soluție stoc care conține exact 0,05 % conservant identificat.

7.2. Pregătirea probei

- 7.2.1. Se cântăresc cu precizie aproximativ 0,5 g („p” grame) din probă într-un balon cotate de 10 ml, se adaugă 1,0 ml soluție de standard intern (7.1.2) și 6 ml solvent I (4.5.1) și se amestecă.
- 7.2.2. Se pune balonul pe o baie supersonică (5.4) pentru 10 minute. Se răcește. Se aduce la semn cu solvent I și se amestecă. Se centrifughează sau se filtrează prin hârtie de filtru cutată. În funcție de caz, se colectează pentru cromatografie supernatantul sau filtratul.

7.3. Cromatografie

- 7.3.1. Se reglează gradientul fazei mobile, debitul de curgere, temperatura coloanei și lungimea de undă a detectorului echipamentului HPLC (5.2) la condițiile cerute de etapa de identificare (6.2.1-6.2.3).
- 7.3.2. Se injectează 10 μl soluție de probă (7.2.2) și se măsoară suprafețele vârfurilor. Se repetă procesul cu noi porțiuni de 10 μl soluție de probă, până când se obțin rezultate consistente. Se calculează raportul dintre suprafața vârfului corespunzător compusului analizat și suprafața vârfului corespunzător standardului intern.

7.4. Etalonare

- 7.4.1. Se injectează 10 μl din fiecare soluție standard (7.1.3) și se măsoară suprafețele vârfurilor.
- 7.4.2. Pentru fiecare soluție standard (7.1.3) se calculează raportul dintre suprafața vârfului corespunzător hexamidinei, dibromohexamidinei, dibromopropamidinei sau clorhexidinei și suprafața vârfului corespunzător standardului intern. Se trasează o curbă de etalonare folosind aceste rapoarte ca ordonată, iar ca abscisă concentrațiile corespundente ale conservantului identificat în soluțiile standard, în micrograme per mililitru.
- 7.4.3. De pe curba de etalonare (7.4.2) se citește concentrația de conservant identificat corespunzătoare raportului suprafețelor vârfurilor calculat la 7.3.2.

8. *Calcul*

- 8.1 Se calculează conținutul de hexamidină, dibromohexamidină, dibromopropamidină sau clorhexidină în probă, ca procent masic, folosind următoarea formulă:

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

în care:

p = masa, în grame, a probei analizate (7.2.1),

c = concentrația conservantului în soluția de probă, în micrograme per mililitru, obținută din curba de etalonare,

MW₁ = masa moleculară a formei bazice a conservantului prezent

și

MW₂ = masa moleculară a sării corespunzătoare (a se vedea punctul 10).

9. *Repetabilitate* ⁽¹⁾

Pentru o concentrație de hexamidină, dibromohexamidină, dibromopropamidină sau clorhexidină de 0,1 % (m/m), diferența dintre rezultatele a două determinări efectuate în paralel pe aceeași probă nu trebuie să depășească 0,0005 %.

10. *Tabel de greutateți moleculare*

Hexamidină	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₂	354,45
Diizetionat de hexamidină	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₂ ·2C ₂ H ₆ O ₄ S	606,72
Di-p-hidroxibenzoat de hexamidină	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₂ ·2C ₇ H ₆ O ₃	630,71
Dibromohexamidină	C ₂₀ H ₂₄ Br ₂ N ₄ O ₂	512,24
Diizetionat de dibromohexamidină	C ₂₀ H ₂₄ Br ₂ N ₄ O ₂ ·2C ₂ H ₆ O ₄ S	764,51
Dibromopropamidină	C ₁₇ H ₁₈ Br ₂ N ₄ O ₂	470,18
Diizetionat de dibromopropamidină	C ₁₇ H ₁₈ Br ₂ N ₄ O ₂ ·2C ₂ H ₆ O ₄ S	722,43
Clorhexidină	C ₂₂ H ₃₀ Cl ₂ N ₁₀	505,45
Diacetat de clorhexidină	C ₂₂ H ₃₀ Cl ₂ N ₁₀ ·2C ₂ H ₄ O ₂	625,56
Digluconat de clorhexidină	C ₂₂ H ₃₀ Cl ₂ N ₁₀ ·2C ₆ H ₁₂ O ₇	897,76
Dihidroclorură de clorhexidină	C ₂₂ H ₃₀ Cl ₂ N ₁₀ 2HCl	578,37

⁽¹⁾ ISO 5725.