

31993L0073

L231/34

ÚRADNÝ VESTNÍK EURÓPSKÝCH SPOLOČENSTIEV

14.9.1993

PIATA SMERNICA KOMISIE 93/73/EHS

z 9. septembra 1993

o metódach analýzy, ktoré sú potrebné na kontrolu zloženia kozmetických výrobkov

KOMISIA EURÓPSKÝCH SPOLOČENSTIEV,

keďže opatrenia ustanovené touto smernicou sú v súlade so stanoviskom Výboru pre prispôsobenie smernice 76/768/EHS technickému pokroku,

so zreteľom na Zmluvu o založení Európskeho hospodárskeho spoločenstva,

PRIJALA TÚTO SMERNICU:

so zreteľom na smernicu Rady 76/768/EHS z 27. júla 1976 o aproximácii právnych predpisov členských štátov vzťahujúcich sa na kozmetické výrobky⁽¹⁾, naposledy zmenenú a doplnenú smernicou 93/35/EHS⁽²⁾ a najmä na jej článok 8 ods.1,

Článok 1

Členské štáty podniknú všetky nevyhnutné opatrenia aby zabezpečili, že počas úradného testovania kozmetických výrobkov:

keďže smernica 76/768/EHS ustanovuje úradné testovanie kozmetických výrobkov s cieľom zabezpečiť, že budú vyhovovať podmienkam ustanoveným opatreniami spoločenstva týkajúcimi sa zloženia kozmetických výrobkov;

— dôkaz a stanovenie dusičnanu strieborného,

— dôkaz a stanovenie sulfidu seleničitého v šampónoch proti lupinám,

keďže všetky metódy analýzy majú byť čím skôr ustanovené; keďže sa už uskutočnili štyri kroky stanovené v smernici Komisie 80/1335/EHS⁽³⁾, zmenenej a doplnenej smernicou 87/143/EHS⁽⁴⁾, a v smernici Komisie 82/434/EHS⁽⁵⁾, zmenenej a doplnenej smernicou 90/207/EHS⁽⁶⁾ a v smerniciach Komisie 83/514/EHS⁽⁷⁾ a 85/490/EHS⁽⁸⁾; keďže piaty krok predstavujú dôkaz a stanovenie dusičnanu strieborného, dôkaz a stanovenie sulfidu seleničitého v šampónoch proti lupinám, stanovenie rozpustného bária a rozpustného stroncia v pigmentoch vo forme solí alebo komplexov, dôkaz a stanovenie benzylalkoholu, dôkaz zirkónia a stanovenie zirkónia, hliníka a chlóru v neaerosólových antiperspiratoch a dôkaz a stanovenie hexamidínu, dibrómhexamidínu, dibrómpropamidínu a chlórhexidínu;

— stanovenie rozpustného bária a rozpustného stroncia v pigmentoch vo forme solí alebo komplexov,

— dôkaz a stanovenie benzylalkoholu,

— dôkaz zirkónia a stanovenie zirkónia, hliníka a chlóru v neaerosólových antiperspiratoch,

⁽¹⁾ Ú. v. ES L 262, 27.9.1976, s. 169.

⁽²⁾ Ú. v. ES L 151, 23.6.1993, s. 32.

⁽³⁾ Ú. v. ES L 383, 31.12.1980, s. 27.

⁽⁴⁾ Ú. v. ES L 57, 27.2.1987, s. 56.

⁽⁵⁾ Ú. v. ES L 185, 30.6.1982, s. 1.

⁽⁶⁾ Ú. v. ES L 108, 28.4.1990, s. 92.

⁽⁷⁾ Ú. v. ES L 291, 24.10.1983, s. 9.

⁽⁸⁾ Ú. v. ES L 295, 7.11.1985, s. 30.

— dôkaz a stanovenie hexamidínu, dibrómhexamidínu, dibrómpropamidínu a chlórhexidínu,

sa bude uskutočňovať v súlade s metódami opísanými v prílohe.

Článok 2

1. Členské štáty prijímú zákony, iné právne predpisy a správne opatrenia potrebné na prispôsobenie sa tejto smernici najneskôr do 30. septembra 1994. Budú o tom bezodkladne informovať Komisiu.

Členské štáty uvedú priamo v prijatých ustanoveniach alebo pri ich úradnom uverejnení odkaz na túto smernicu. Podrobnosti o odkaze upravia členské štáty.

2. Členské štáty oznámia Komisii znenie ustanovení vnútroštátnych právnych predpisov, ktoré prijali v oblasti pôsobnosti tejto smernice.

Článok 3

Táto smernica je adresovaná členským štátom.

V Bruseli 9. septembra 1993

Za Komisiu
Christiane SCRIVENER
členka Komisie

PRÍLOHA

DÔKAZ A STANOVENIE DUSIČNANU STRIEBORNÉHO V KOZMETICKÝCH VÝROBKOCH

A. Dôkaz

1. *Rozsah a oblasť použitia*

Táto metóda opisuje dôkaz dusičnanu strieborného ako striebra v kozmetických výrobkoch na báze vody.
2. *Princíp*

Strieborné ióny sa dokazujú pomocou ich charakteristickej bielej zrazeniny, ktorú vytvárajú s chloridovými iónmi.
3. *Činidlá*

Všetky činidlá musia byť analyticky čisté.

 - 3.1. Roztok kyseliny chlorovodíkovej, 2 M
 - 3.2. Roztok amoniaku: koncentrovaný roztok hydroxidu amónneho ($\rho_{20} = 0,88$ g/ml) sa zriedi rovnakým množstvom vody a premieša sa.
 - 3.3. Roztok kyseliny dusičnej, 2 M
4. *Prístroje a pomôcky*
 - 4.1. Bežné laboratórne vybavenie
 - 4.2. Centrifúga
5. *Postup*
 - 5.1. K približne 1 g vzorky v centrifugačnej kyvete sa pridáva po kvapkách 2 M roztok kyseliny chlorovodíkovej (3.1) do úplného vyzrážania; premieša sa a odstredí.
 - 5.2. Supernatantová kvapalina sa zleje a zrazenina sa jedenkrát premyje piatimi kvapkami studenej vody. Voda po premytí sa vyleje.
 - 5.3. Do centrifugačnej kyvety sa pridá množstvo vody rovnaké, ako je množstvo zrazeniny. Za stáleho miešania sa zahreje do varu.
 - 5.4. Za tepla sa odstredí; supernatantová kvapalina sa zleje.
 - 5.5. Ku zrazenine sa pridá niekoľko kvapiek roztoku amoniaku (3.2); premieša sa a odstredí.
 - 5.6. K jednej kvapke supernatantovej kvapaliny na sklenom sklíčku sa pridá niekoľko kvapiek 2 M roztoku kyseliny dusičnej (3.3).
 - 5.7. Biela zrazenina je dôkazom prítomnosti strieborných iónov.

B. Stanovenie

1. *Rozsah a oblasť použitia*

Táto metóda je vhodná na stanovenie dusičnanu strieborného ako striebra v kozmetických výrobkoch určených na farbenie mihalníc alebo obočia.
2. *Princíp*

Striebro vo výrobku sa stanoví pomocou atómovej absorpčnej spektrometrie.
3. *Činidlá*

Všetky činidlá musia byť analyticky čisté.

 - 3.1. Roztok kyseliny dusičnej, 0,02 M
 - 3.2. Štandardné roztoky striebra
 - 3.2.1. Zásobný štandardný roztok striebra, 1 000 µg/ml v 0,5 M roztoku kyseliny dusičnej („SpectrosoL“ alebo ekvivalent)

- 3.2.2. Štandardný roztok striebra, 100 µg/ml: do 100 ml odmernej banky sa pipetou preniesie 10 ml štandardného zásobného roztoku striebra (3.2.1). Doplní sa 0,02 M roztokom kyseliny dusičnej (3.1) po značku a premieša sa. Tento štandardný roztok má byť čerstvo pripravený a skladovaný vo fľaši z tmavého skla.
4. *Prístroje a pomôcky*
- 4.1. Bežné laboratórne vybavenie
- 4.2. Atómový absorpčný spektrofotometer vybavený striebornou výbojkou s dutou katódou
5. *Postup*
- 5.1. *Príprava vzorky*
Presne sa naváži približne 0,1 g (m gramov) homogénnej vzorky výrobku. Kvantitatívne sa preniesie do jednolitrovej odmernej banky a doplní sa 0,02 M roztokom kyseliny dusičnej (3.1) po značku a premieša sa.
- 5.2. *Podmienky pre atómovú absorpčnú spektroskopiu*
Plameň: vzduch-acetylén
Vlnová dĺžka: 338,3 nm
Korekcia pozadia: áno
Podmienky pre palivo: ochudobnené; pre maximálnu absorbciu je potrebné optimalizovať výšku horáka a podmienky spaľovania.
- 5.3. *Kalibrácia*
- 5.3.1. Do série 100 ml odmerných baniek sa pipetou preniesie 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 a 5,0 ml štandardného roztoku striebra (3.2.2). Objem v každej banke sa doplní 0,02 M roztokom kyseliny dusičnej (3.1) po značku a premieša sa. Tieto roztoky v uvedenom poradí obsahujú 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 a 5,0 µg striebra na mililiter.
- 5.3.2. Zmeria sa absorbcia 0,02 M roztoku kyseliny dusičnej (3.1) a získaná hodnota sa použije pre kalibračnú krivku ako zodpovedajúca nulovej koncentrácii striebra. Zmeria sa absorbcia každého kalibračného štandardného roztoku striebra (5.3.1). Zostrojí sa kalibračná krivka závislosti absorbcie od koncentrácie striebra.
- 5.4. *Stanovenie*
Zmeria sa absorbcia roztoku vzorky (5.1). Z kalibračnej krivky sa odčíta koncentrácia striebra zodpovedajúca hodnote absorbcie nameranej pre roztok vzorky.
6. *Výpočet*
Obsah dusičnanu strieborného vo vzorke v hmotnostných percentách (% hmotn.) sa vypočíta s použitím vzorca:

$$\% \text{ (hmotn.) dusičnanu strieborného} = \frac{1,5748 \times c}{10 \times m}$$

v ktorom:

m = hmotnosť vzorky odobratej na analýzu (5.1), v gramoch;

a

c = koncentrácia striebra v roztoku vzorky (5.1) odčítaná z kalibračnej krivky, v mikrogramoch na mililiter.

7. *Opakovateľnosť⁽¹⁾*

Pre obsah dusičnanu strieborného 4 % (hmotn.) by rozdiel medzi výsledkami dvoch paralelne uskutočnených stanovení na tej istej vzorke nemal presiahnuť 0,05 % (hmotn.).

DŔKAZ A STANOVENIE SULFIDU SELENIČITÉHO V ŠAMPÓNOCH PROTI LUPINÁM

A. Dôkaz

1. *Rozsah a oblasť použitia*

Táto metóda opisuje dôkaz sulfidu seleničitého ako selénu v šampónoch proti lupinám.

2. *Princíp*

Selén sa dokazuje na základe charakteristického žltého až oranžového sfarbenia vznikajúceho pri jeho reakcii s močovinou a jodidom draselným.

⁽¹⁾ ISO 5725.

3. Činidlá
Všetky činidlá musia byť analyticky čisté.
 - 3.1. Kyselina dusičná, koncentrovaná ($\rho_{20} = 1,42$ g/ml).
 - 3.2. Močovina
 - 3.3. Roztok jodidu draselného, 10 % (hmotn.): 10 g jodidu draselného sa rozpustí v 100 ml vody
4. Prístroje a pomôcky
 - 4.1. Bežné laboratórne vybavenie
 - 4.2. Digesčná banka (vylúhovacia) s objemom 100 ml
 - 4.3. Digestor s vyhrievacím blokom
 - 4.4. Filtračný papier (Whatman č. 42 alebo jeho ekvivalent) alebo 0,45 μm membránový filter
5. Postup
 - 5.1. K približne 1 g šampónu v digesčnej banke (4.2) sa pridá 2,5 ml koncentrovanej kyseliny dusičnej (3.1) a nechá sa vylúhovať v digestore s vyhrievacím blokom (4.3) pri 150 °C počas 30 minút.
 - 5.2. Vylúhovaná vzorka sa zriedi 25 ml vody a prefiltruje sa cez filtračný papier alebo 0,45 μm membránový filter (4.4).
 - 5.3. K 2,5 ml filtrátu sa pridá 5 ml vody, 2,5 g močoviny (3.2) a zahreje sa do varu. Ochladí sa a pridá sa 1 ml roztoku jodidu draselného (3.3).
 - 5.4. Žlté až oranžové sfarbenie, ktoré státím rýchlo tmavne, je dôkazom prítomnosti selénu.

B. Stanovenie

1. Rozsah a oblasť použitia
Táto metóda je vhodná na stanovenie sulfidu seleničitého ako selénu v šampónoch proti lupinám, ktoré obsahujú do 4,5 % (hmotn.) sulfidu seleničitého.
2. Princíp
Vzorka sa vylúhuje kyselinou dusičnou a selén sa vo výslednom produkte výluhu stanoví pomocou atómovej absorpčnej spektrometrie.
3. Činidlá
Všetky činidlá musia byť analyticky čisté.
 - 3.1. Kyselina dusičná, koncentrovaná ($\rho_{20} = 1,42$ g/ml)
 - 3.2. Roztok kyseliny dusičnej, 5 % (obj.): 50 ml kyseliny dusičnej (3.1) sa za stáleho miešania pridá do 500 ml vody v kadičke. Tento roztok sa preniesie do jednolitrovej odmernej banky a doplní sa vodou po značku.
 - 3.3. Štandardný zásobný roztok selénu, 1 000 $\mu\text{g/ml}$ v 0,5 M roztoku kyseliny dusičnej („SpectrosoL“ alebo ekvivalent)
4. Prístroje a pomôcky
 - 4.1. Bežné laboratórne vybavenie
 - 4.2. Digesčná banka (vylúhovacia), s objemom 100 ml
 - 4.3. Digestor s vyhrievacím blokom
 - 4.4. Filtračný papier (Whatman č. 42 alebo jeho ekvivalent) alebo 0,45 μm membránový filter
 - 4.5. Atómový absorpčný spektrofotometer vybavený selénovou výbojkou s dutou katódou

5. *Postup*
- 5.1. *Príprava vzorky*
- 5.1.1. Do digescnej banky (4.2) sa presne naváži približne 0,2 g (m gramov) homogénnej vzorky šampónu.
- 5.1.2. Pridá sa 5 ml koncentrovanej kyseliny dusičnej (3.1) a nechá sa vylúhovať na 30 minút pri 150 °C v digestore s vyhrievacím blokom (4.3).
- 5.1.3. Roztok sa nechá ochladiť a zriedi sa 100 ml vody. Prefiltruje sa cez filtračný papier alebo 0,45 µm membránový filter (4.4) a prefiltrovaný roztok sa odloží na stanovenie.
- 5.2. *Podmienky pre atómovú absorpčnú spektroskopiu*
- Plameň: vzduch-acetylén
- Vlnová dĺžka: 196,0 nm
- Korekcia pozadia: áno
- Podmienky pre palivo: ochudobnené; pre maximálnu absorbanciu je potrebné optimalizovať výšku horáka a podmienky spaľovania.
- 5.3. *Kalibrácia*
- 5.3.1. Do série 100 ml odmerných baniek sa pipetou preniesie 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 a 5,0 ml štandardného zásobného roztoku selénu (3.3). Objem v každej banke sa doplní 5 % (obj.) roztokom kyseliny dusičnej (3.2) po značku a premieša sa. Tieto roztoky obsahujú v uvedenom poradí 10, 20, 30, 40 a 50 µg selénu na mililiter.
- 5.3.2. Zmeria sa absorbanca 5 % (obj.) roztoku kyseliny dusičnej (3.2) a získaná hodnota sa použije pre kalibračnú krivku ako zodpovedajúca nulovej koncentrácii selénu. Zmeria sa absorbanca každého kalibračného štandardného roztoku selénu (5.3.1). Zostrojí sa kalibračná krivka závislosti absorbancie od koncentrácie selénu.
- 5.4. *Stanovenie*
- Zmeria sa absorbanca roztoku vzorky (5.1.3). Z kalibračnej krivky sa odčíta koncentrácia selénu zodpovedajúca hodnote absorbancie nameranej v roztoku vzorky.
6. *Výpočet*
- Obsah sulfidu seleničitého vo vzorke v hmotnostných percentách (% hmotn.) sa vypočíta s použitím vzorca:

$$\% \text{ (hmotn.) sulfidu seleničitého} = \frac{1,812 \times c}{100 \times m},$$

v ktorom:

m = hmotnosť vzorky odobratej na analýzu (5.1.1), v gramoch;

a

c = koncentrácia selénu v roztoku vzorky (5.1.3) odčítaná z kalibračnej krivky, v mikrogramoch na mililiter.

7. *Opakovateľnosť⁽¹⁾*

Pri obsahu sulfidu seleničitého 1 % (hmotn.) by rozdiel medzi výsledkami dvoch paralelne uskutočnených stanovení na tej istej vzorke nemal presiahnuť 0,05 % (hmotn.).

STANOVENIE ROZPUSTNÉHO BÁRIA A ROZPUSTNÉHO STRONCIA V PIGMENTOCH VO FORME SOLÍ ALEBO KOMPLEXOV

A. Stanovenie rozpustného bária

1. *Rozsah a oblasť použitia*

Táto metóda opisuje postup extrakcie a stanovenia rozpustného bária v pigmentoch vo forme solí alebo komplexov.

2. *Princíp*

Farbivo sa extrahuje 0,07 M roztokom kyseliny chlorovodíkovej za definovaných podmienok a množstvo bária v extrakte sa stanoví pomocou atómovej absorpčnej spektrometrie.

⁽¹⁾ ISO 5725.

3. Činidlá

Všetky činidlá musia byť analyticky čisté.
- 3.1. Etanol, absolútny
- 3.2. Roztok kyseliny chlorovodíkovej, 0,07 M
- 3.3. Roztok kyseliny chlorovodíkovej, 0,5 M
- 3.4. Roztok chloridu draselného, 8 % (hmotn.): 16 g chloridu draselného sa rozpustí v 200 ml 0,07 M roztoku kyseliny chlorovodíkovej (3.2).
- 3.5. Štandardné roztoky bária
 - 3.5.1. Štandardný zásobný roztok bária, 1 000 µg/ml v 0,5 M roztoku kyseliny dusičnej („SpectrosoL“ alebo ekvivalent)
 - 3.5.2. Štandardný roztok bária, 200 µg/ml: do 100 ml odmernej banky sa pipetou preniesie 20,0 ml štandardného zásobného roztoku bária (3.5.1). Doplní sa 0,07 M roztokom kyseliny chlorovodíkovej (3.2) po značku a premieša sa.
4. Prístroje a pomôcky
 - 4.1. Bežné laboratórne vybavenie
 - 4.2. pH meter s presnosťou $\pm 0,2$ jednotiek
 - 4.3. Trepáčka na krúživý pohyb
 - 4.4. Membránový filter s veľkosťou pórov 0,45 µm.
 - 4.5. Atómový absorpčný spektrofotometer vybavený báriovou výbojkou s dutou katódou.
5. Postup
 - 5.1. Príprava vzorky
 - 5.1.1. Do kuželovitej banky sa presne naváži približne 0,5 g (m gramov) pigmentu. Pre zabezpečenie dostatočného objemu na efektívne miešanie sa nemá použiť banka s objemom menším ako 150 ml.
 - 5.1.2. Pipetou sa pridá 1,0 ml etanolu (3.1) a bankou sa krúži, aby sa zabezpečilo dôkladné navlhčenie pigmentu. Z byrety sa pridá presné množstvo 0,07 M roztoku kyseliny chlorovodíkovej (3.2) potrebné na dosiahnutie pomeru objemu kyseliny k hmotnosti pigmentu presne 50 mililitrov na gram. Celkový objem extraktu vrátane etanolu má byť V ml. Krúživým pohybom banky na 5 sekúnd sa zabezpečí dôkladné premiešanie obsahu.
 - 5.1.3. S použitím pH metra (4.2) sa odmeria pH výslednej suspenzie a ak je nad 1,5, po kvapkách sa pridáva 0,5 M roztok kyseliny chlorovodíkovej, kým pH nie je v rozmedzí 1,4 a 1,5.
 - 5.1.4. Zazátkuje sa a banka sa ihneď pretrepáva 60 minút v trepačke krúživým pohybom (4.3). Trepáčka musí byť nastavená na dostatočne vysokú rýchlosť, aby sa vytvárala pena. Prefiltruje sa cez 0,45 µm membránový filter (4.4) a zachytáva sa filtrát. Extrakt sa nemá odstrediť na centrifúge pred prefiltrovaním. Do 50 ml odmernej banky sa pipetou preniesie 5,0 ml filtrátu; doplní sa 0,07 M roztokom kyseliny chlorovodíkovej (3.2) po značku a premieša sa. Tento roztok sa tiež použije na stanovenie stroncia (časť B).
 - 5.1.5. Do 100 ml odmernej banky sa pipetou preniesie 5,0 ml roztoku chloridu draselného (3.4) a alikvotná časť (W_{Ba} ml) zriedeného filtrátu (5.1.4), aby sa dosiahla predpokladaná koncentrácia medzi 3 a 10 µg bária na mililiter. (Alikvotná časť 10 ml by mala byť na úvod postačujúca). Doplní sa 0,07 M roztokom kyseliny chlorovodíkovej (3.2) po značku a premieša sa.
 - 5.1.6. Koncentrácia bária v roztoku (5.1.5) sa stanoví pomocou atómovej absorpčnej spektroskopie v ten istý deň.
 - 5.2. Podmienky pre atómovú absorpčnú spektroskopiu

Plameň: oxid dusný/acetylén

Vlnová dĺžka: 553,5 nm

Korekcia pozadia: nie

Podmienky pre palivo: ochudobnené; pre maximálnu absorbciu je potrebné optimalizovať výšku horáka a podmienky spaľovania.

- 5.3. Kalibrácia
- 5.3.1. Do série 100 ml odmerných baniek sa pipetou preniesie 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 a 5,0 ml štandardného roztoku bária (3.5.2). Do každej banky sa pipetou preniesie 5,0 ml roztoku chloridu draselného (3.4); doplní sa 0,07 M roztokom kyseliny chlorovodíkovej (3.2) po značku a premieša sa. Tieto roztoky obsahujú v uvedenom poradí u 2,0, 4,0, 6,0, 8,0 a 10,0 µg bária na mililiter.
- Podobne sa bez pridania štandardného roztoku bária pripraví slepý roztok.
- 5.3.2. Zmeria sa absorbanca slepého roztoku (5.3.1) a získaná hodnota sa použije pri kalibračnej krivke ako zodpovedajúca nulovej koncentrácii bária. Zmeria sa absorbanca každého kalibračného štandardného roztoku bária (5.3.1). Zostrojí sa kalibračná krivka závislosti absorpcie od koncentrácie bária.
- 5.4. Stanovenie
- Zmeria sa absorbanca roztoku vzorky (5.1.5). Z kalibračnej krivky sa odčíta koncentrácia bária zodpovedajúca hodnote absorpcie nameranej pre roztok vzorky.
6. Výpočet
- Obsah rozpustného bária v pigmente v hmotnostných percentách (% hmotn.) je daný vzorcom:

$$\% \text{ (hmotn.) rozpustného bária} = \frac{c \times V}{10W_{\text{Ba}} \times m}$$

v ktorom:

m = hmotnosť vzorky odobratej na analýzu (5.1.1), v gramoch;

c = koncentrácia bária v roztoku vzorky (5.1.5) odčítaná z kalibračnej krivky, v mikrogramoch na mililiter;

V = celkový objem extraktu v mililitroch (5.1.2);

a

W_{Ba} = objem extraktu odobratého v 5.1.5, v mililitroch.

7. Opakovateľnosť
- Najlepší dosiahnuteľný odhad opakovateľnosti (ISO 5725) pre túto metódu je 0,3 % pri obsahu rozpustného bária 2 % (hmotn.).
8. Poznámky
- 8.1. Za určitých podmienok môže byť absorbanca bária zvýšená v dôsledku prítomnosti vápnika. Jeho príspevok môže byť potlačený pridaním horečnatých iónov v koncentrácii 5 g na liter (¹).
- 8.2. Povolené je použitie optickej emisnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou ako alternatívy plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie.

B. Stanovenie rozpustného stroncia

1. Rozsah a oblasť použitia
- Táto metóda opisuje postup extrakcie a stanovenia rozpustného stroncia v pigmentoch vo forme solí alebo komplexov.
2. Princíp
- Pigment sa extrahuje 0,07 M roztokom kyseliny chlorovodíkovej za definovaných podmienok a množstvo stroncia v extrakte sa stanoví pomocou atómovej absorpčnej spektrometrie.
3. Činidlá
- Všetky činidlá musia byť analyticky čisté.
- 3.1. Etanol, absolútny
- 3.2. Roztok kyseliny chlorovodíkovej, 0,07 M
- 3.3. Roztok chloridu draselného, 8 % (hmotn.): 16 g chloridu draselného sa rozpustí v 200 ml 0,07 M roztoku kyseliny chlorovodíkovej (3.2).

(¹) „Magnesium as modifier for the determination of barium by flame atomic emission spectrometry“ (Horčík ako modifikátor pri stanovení bária plameňovou atómovou emisnou spektrometriou). Jerrow, M. a kol. Analytical Proceedings 1991, 28, 40.

- 3.4. Štandardné roztoky stroncia
- 3.4.1. Štandardný zásobný roztok stroncia, 1 000 µg/ml v 0,5 M roztoku kyseliny dusičnej („SpectrosoL“ alebo ekvivalent)
- 3.4.2. Štandardný roztok stroncia, 100 µg/ml: do 100 ml odmernej banky sa pipetou preniesie 10,0 ml štandardného zásobného roztoku stroncia (3.4.1). Doplní sa 0,07 M roztokom kyseliny chlorovodíkovej (3.2) po značku a premieša sa.
4. *Prístroje a pomôcky*
- 4.1. Bežné laboratórne vybavenie
- 4.2. Membránový filter s veľkosťou pórov 0,45 µm
- 4.3. Atómový absorpčný spektrofotometer vybavený stronciovou výbojkou s dutou katódou
5. *Postup*
- 5.1. *Príprava vzorky*
- Na stanovenie obsahu rozpustného stroncia sa použije roztok pripravený v A.5.1.4
- 5.1.1. Do 100 ml odmernej banky sa pipetou preniesie 5,0 ml roztoku chloridu draselného (3.3) a alikvotná časť (W_{Sr} ml) zriedeného filtrátu (A.5.1.4), aby sa dosiahla predpokladaná koncentrácia medzi 2 a 5 µg stroncia na mililiter. (Alikvotná časť 25 ml by mala byť na úvod postačujúca). Doplní sa 0,07 M roztokom kyseliny chlorovodíkovej (3.2) po značku a premieša sa.
- 5.1.2. Koncentrácia stroncia v roztoku (5.1.1) sa stanoví pomocou atómovej absorpčnej spektroskopie v ten istý deň.
- 5.2. *Podmienky pre atómovú absorpčnú spektroskopiu*
- Plameň: oxid dusný/acetylén
- Vlnová dĺžka: 460,7 nm
- Korekcia pozadia: nie
- Podmienky pre palivo: ochudobnené; pre maximálnu absorpciu je potrebné optimalizovať výšku horáka a podmienky spaľovania.
- 5.3. *Kalibrácia*
- 5.3.1. Do série 100 ml odmerných baniek sa pipetou preniesie 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 a 5,0 ml štandardného roztoku stroncia (3.4.2). Do každej banky sa pipetou preniesie 5,0 ml roztoku chloridu draselného (3.3); doplní sa 0,07 M roztokom kyseliny chlorovodíkovej (3.2) po značku a premieša sa. Tieto roztoky obsahujú v uvedenom poradí 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 a 5,0 µg stroncia na mililiter.
- Podobne sa bez pridania štandardného roztoku stroncia pripraví slepý roztok.
- 5.3.2. Zmeria sa absorbanca slepého roztoku (5.3.1) a získaná hodnota sa použije v kalibračnej krivke ako zodpovedajúca nulovej koncentrácii stroncia. Zmeria sa absorbanca každého kalibračného štandardného roztoku stroncia (5.3.1). Zostrojí sa kalibračná krivka závislosti absorpcie od koncentrácie stroncia.
- 5.4. *Stanovenie*
- Zmeria sa absorbanca roztoku vzorky (5.1.1). Z kalibračnej krivky sa odčíta koncentrácia stroncia zodpovedajúca hodnote absorpcie nameranej pre roztok vzorky.
6. *Výpočet*
- Obsah rozpustného stroncia v pigmente (% hmotn.) je daný vzorcom:

$$\% \text{ (hmotn.) rozpustného stroncia} = \frac{c \times V}{10W_{Sr} \times m}$$

v ktorom:

m = hmotnosť vzorky odobratej na analýzu (A.5.1.1), v gramoch;

c = koncentrácia stroncia v roztoku vzorky (5.1.1) odčítaná z kalibračnej krivky, v mikrogramoch na mililiter;

V = celkový objem extraktu v mililitroch (A.5.1.2);

a

W_{Sr} = objem extraktu odobratého v 5.1.1, v mililitroch.

7. *Opakovateľnosť*

Najlepší dosiahnuteľný odhad opakovateľnosti (ISO 5725) pre túto metódu je 0,09 % pri obsahu rozpustného stroncia 0,6 % (hmotn.).

8. *Poznámka*

Povolené je použitie optickej emisnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou ako alternatívy plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie.

DŮKAZ A STANOVENIE BENZYLALKOHOLU V KOZMETICKÝCH VÝROBKOCH**A. Dôkaz**1. *Rozsah a oblasť použitia*

Táto metóda opisuje dôkaz benzylalkoholu v kozmetických výrobkoch.

2. *Princíp*

Benzylalkohol sa dokazuje prostredníctvom tenkovrstvovej chromatografie na silikagelových platniach.

3. *Činidlá*

Všetky činidlá musia byť analyticky čisté.

3.1. Benzylalkohol

3.2. Chloroform

3.3. Etanol, absolútny

3.4. *n*-Pentán

3.5. Vyvíjacie rozpúšťadlo: dietyléter

3.6. Štandardný roztok benzylalkoholu: do 100 ml odmernej banky sa naváži 0,1 g benzylalkoholu (3.1), doplní sa etanolom (3.3) po značku a premieša sa.

3.7. Tenkovrstvové chromatografické platne, sklenené, 100 × 200 mm alebo 200 × 200 mm, potiahnuté 0,25 mm vrstvou silikagélu 60 F₂₅₄.

3.8. Detekčné činidlo: kyselina fosforečnano-dodekamolybdénová, 10 % (m/V) v etanole (3.3).

4. *Prístroje a pomôcky*

4.1. Bežné zariadenie pre tenkovrstvovú chromatografiu

4.2. Chromatografická vyvíjacia komora s dvojitým žliabkom, s celkovými rozmermi približne 80 mm × 230 mm × 240 mm

4.3. Chromatografický papier: Whatman alebo ekvivalent

4.4. Ultrafialová lampa s vlnovou dĺžkou 254 nm

5. *Postup*5.1. *Príprava vzorky*

Do 10 ml odmernej banky sa naváži 1,0 g analyzovaného výrobku. Pridajú sa 3 ml chloroformu (3.2) a intenzívne sa pretrepáva, kým sa výrobok nerozdisperguje. Doplní sa etanolom (3.3) po značku a intenzívne sa pretrepáva do vzniku číreho alebo takmer číreho roztoku.

5.2. *Tenkovrstvová chromatografia*5.2.1. Chromatografická vyvíjacia komora (4.2) sa nasýti *n*-pentánom (3.4) podľa nasledovného postupu: stena komory susedná k zadnému žliabku sa potiahne chromatografickým papierom (4.3) tak, aby spodný okraj papiera bol v žliabku. Zadný žliabok sa naplní 25 ml *n*-pentánu (3.4) naliatím tohto roztoku po povrchu chromatografického papiera. Ihneď sa uzavrie vrchnákom a nechá sa stáť 15 minút.

5.2.2. Na vhodné body na čiare štartu chromatografickej platne (3.7) sa nanesie 10 µl roztoku vzorky (5.1) a 10 µl štandardného roztoku benzylalkoholu (3.6). Platňa sa nechá vyschnúť.

5.2.3. Do predného žliabku vyvíjacej komory sa pipetou preniesie 10 ml dietyléru (3.5) a následne sa do rovnakého žliabku ihneď umiestni platňa (5.2.2). Vyvíjacia komora sa rýchlo uzavrie vrchnákom a platňa sa nechá vyvíjať do vzdialenosti 150 mm. Platňa sa vyberie z chromatografickej vyvíjacej komory a nechá sa vyschnúť pri laboratórnej teplote.

- 5.2.4. Platňa (5.2.3) sa pozoruje pod ultrafialovým svetlom a označí sa poloha fialových škvŕn. Platňa sa postrieka roztokom detekčného činidla (3.8) a potom sa zahrieva asi 15 minút na 120 °C. Benzylalkohol sa prejaví ako tmavomodrá škvŕna.
- 5.2.5. Vypočíta sa R_f hodnota škvŕny získanej z štandardného roztoku benzylalkoholu. Tmavomodrá škvŕna s rovnakou R_f hodnotou získaná z roztoku vzorky je dôkazom prítomnosti benzylalkoholu.

Detekčný limit: 0,1 µg benzylalkoholu.

B. Stanovenie

1. Rozsah a oblasť použitia

Táto metóda opisuje stanovenie benzylalkoholu v kozmetických výrobkoch.

2. Definícia

Množstvo benzylalkoholu stanovené touto metódou sa vyjadrí v hmotnostných percentách (% hmotn.).

3. Princíp

Vzorka sa extrahuje metanolom a množstvo benzylalkoholu v extrakte sa stanoví vysoko účinnou kvapalinovou chromatografiou (HPLC).

4. Činidlá

Všetky činidlá musia byť analyticky čisté a podľa potreby vhodné pre HPLC.

4.1 Metanol

4.2 4-Etoxyfenol

4.3 Benzylalkohol

4.4 Mobilná fáza: metanol (4.1)/voda (45: 55; obj. diely)

4.5 Zásobný roztok benzylalkoholu: do 100 ml odmernej banky sa presne naváži približne 0,1 g benzylalkoholu (4.3). Doplní sa metanolom (4.1) po značku a premieša sa.

4.6 Zásobný roztok vnútorného štandardu: do 100 ml odmernej banky sa presne naváži približne 0,1 g 4-etoxyfenolu (4.2). Doplní sa metanolom (4.1) po značku a premieša sa.

4.7 Štandardné roztoky: do série 25 ml odmerných baniek sa pipetou prenese množstvá zásobného roztoku benzylalkoholu (4.5) a zásobného roztoku vnútorného štandardu (4.6) podľa série v nižšie uvedenej tabuľke. Doplnia sa metanolom (4.1) po značku a premiešajú sa.

Štandardný roztok	Koncentrácia benzylalkoholu		Koncentrácia 4-etoxyfenolu	
	pridá sa ml (4.5)	µg/ml (*)	pridá sa ml (4.6)	µg/ml (*)
I	0,5	20	2,0	80
II	1,0	40	2,0	80
III	2,0	80	2,0	80
IV	3,0	120	2,0	80
V	5,0	200	2,0	80

(*) Tieto hodnoty sú uvedené pre usmernenie a zodpovedajú koncentráciám štandardných roztokov pripravených s použitím roztoku benzylalkoholu (4.5) a 4-etoxyfenolu (4.6), ktoré obsahujú presne 0,1 % (m/V) benzylalkoholu, resp. presne 0,1 % (m/V) 4-etoxyfenolu.

5. Prístroje a pomôcky

5.1. Bežné laboratórne vybavenie

5.2. Vysoko účinný kvapalinový chromatograf s ultrafialovým detektorom s nastaviteľnou vlnovou dĺžkou a 10 µl dávkovacou slučkou

5.3. Analytická kolóna: 250 mm × 4,6 mm kolóna z nehrdzavejúcej ocele naplnená 5 µm Spherisorbom ODS alebo jej ekvivalent.

- 5.4. Vodný kúpeľ
- 5.5. Ultrazvukový kúpeľ
- 5.6. Centrifúga
- 5.7. Centrifugačné kvety s objemom 15 ml
6. Postup
 - 6.1. Príprava vzorky
 - 6.1.1. Do centrifugačnej kvety (5.7) sa presne naváži približne 0,1 g (m gramov) vzorky a pridá sa 5 ml metanolu (4.1).
 - 6.1.2. Zahrieva sa 10 minút na vodnom kúpeli temperovanom na 50 °C, potom sa kveta umiestni do ultrazvukového kúpeľa (5.5), kým sa vzorka dôkladne nerozdisperguje.
 - 6.1.3. Ochladí sa, potom sa päť minút odstreduje na centrifúge pri 3 500 ot./min.
 - 6.1.4. Supernatantová kvapalina sa preniesie do 25 ml odmernej banky.
 - 6.1.5. Vzorka sa znova extrahuje ďalšími 5 ml metanolu (4.1). Extrakty sa spoja do 25 ml odmernej banky.
 - 6.1.6. Do 25 ml odmernej banky sa pipetou preniesie 2,0 ml štandardného roztoku vnútorného štandardu (4.6). Doplní sa metanolom (4.1) po značku a premieša sa. Tento roztok sa použije na stanovenia v stupni analýzy opísanej v 6.4.
 - 6.2. Chromatografia
 - 6.2.1. Vysoko účinný kvapalinový chromatograf (5.2) sa nastaví bežným spôsobom. Prietoková rýchlosť mobilnej fázy (4.4) sa nastaví na 2,0 ml za minútu.
 - 6.2.2. Vlnová dĺžka UV detektora (5.2) sa nastaví na 210 nm.
 - 6.3. Kalibrácia
 - 6.3.1. Nastrekne sa 10 µl každého štandardného roztoku benzylalkoholu (4.7) a merajú sa plochy pík benzylalkoholu a 4-etoxyfenolu.
 - 6.3.2. Pre každý štandardný roztok benzylalkoholu (4.7) sa vypočíta pomer plochy píku benzylalkoholu k 4-etoxyfenolu. Nanesením týchto pomerov na os y a odpovedajúcich koncentrácií benzylalkoholu v µg na mililiter na os x sa zostrojí kalibračná krivka.
 - 6.4. Stanovenie
 - 6.4.1. Nastrekne sa 10 µl roztoku vzorky (6.1.6) a merajú sa plochy pík benzylalkoholu a 4-etoxyfenolu. Vypočíta sa pomer plochy píku benzylalkoholu k 4-etoxyfenolu. Tento postup sa opakuje s ďalšou 10 µl alikvotnou časťou roztoku vzorky, kým sa nedosiahnu zhodné výsledky.
 - 6.4.2. Z kalibračnej krivky (6.3.2) sa odčíta koncentrácia benzylalkoholu zodpovedajúca pomeru plochy pík benzylalkoholu a 4-etoxyfenolu.
7. Výpočet

Obsah benzylalkoholu vo vzorke v hmotnostných percentách sa vypočíta s použitím vzorca:

$$\% \text{ (hmotn.) benzylalkoholu } \frac{c}{400 \times m},$$

v ktorom:

m = hmotnosť vzorky odobratej na analýzu (6.1.1), v gramoch;

a

c = koncentrácia benzylalkoholu v roztoku vzorky (6.1.6) odčítaná z kalibračnej krivky, v mikrogramoch na mililiter.

8. Opakovateľnosť⁽¹⁾

Pre obsah benzylalkoholu 1 % (hmotn.) by rozdiel medzi výsledkami dvoch paralelne uskutočnených stanovení na tej istej vzorke nemal presiahnuť 0,10 % (hmotn.).

⁽¹⁾ ISO 5725.

DÔKAZ ZIRKÓNIA A STANOVENIE ZIRKÓNIA, HLINÍKA A CHLÓRU V NEAEROSÓLOVÝCH ANTIPERSPIRANTOCH

Metóda pozostáva s piatich stupňov:

- A. Dôkaz zirkónia
- B. Stanovenie zirkónia
- C. Stanovenie hliníka
- D. Stanovenie chlóru
- E. Výpočet pomeru atómov hliníka k atómom zirkónia a atómov hliníka plus zirkónia k atómom chlóru

A. Dôkaz zirkónia**1. Rozsah a oblasť použitia**

Táto metóda opisuje dôkaz zirkónia v kozmetických výrobkoch typu neaerosólových antiperspirantov. Nepokúša sa opísať metódy vhodné na dôkaz komplexných hydroxid-chloridov hlinito-zirkoničitých $[Al_xZr(O-H)_yCl_z \cdot n H_2O]$.

2. Princíp

Zirkónium sa dokazuje na základe charakteristickej červeno-fialovej zrazeniny vytváranej s alizarínovou červenou S v silne kyslom prostredí.

3. Činidlá

Všetky činidlá musia byť analyticky čisté.

3.1. Koncentrovaná kyselina chlorovodíková, ($\rho_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$)**3.2. Roztok alizarínovej červenej S (Cl. 58005): 2 % (hmotn.) vodný roztok natrium-alizarínsulfonátu****4. Prístroje a pomôcky****4.1. Bežné laboratórne vybavenie****5. Postup****5.1. 2 ml vody sa pridajú k asi 1 g vzorky v skúmavke. Zazátkuje sa a pretrepe.****5.2. Pridajú sa tri kvapky roztoku alizarínovej červenej S (3.2), následne sa pridajú 2 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej (3.1). Zazátkuje sa a pretrepe.****5.3. Nechá sa stáť približne dve minúty.****5.4. Červeno-fialovo sfarbený roztok supernatantu a zrazeniny je dôkazom prítomnosti zirkónia.****B. Stanovenie zirkónia****1. Rozsah a oblasť použitia**

Táto metóda je vhodná na stanovenie zirkónia v komplexných hydroxid-chloridoch hlinito-zirkoničitých do maximálneho obsahu 7,5 % (hmotn.) zirkónia v neaerosólových antiperspirantoch.

2. Princíp

Zirkónium sa extrahuje z výrobku v kyslom prostredí a stanoví sa pomocou atómovej absorpčnej spektrometrie.

3. Činidlá

Všetky činidlá musia byť analyticky čisté.

3.1. Kyselina chlorovodíková, koncentrovaná ($\rho_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$)**3.2. Roztok kyseliny chlorovodíkovej, 10 % (obj.): 100 ml kyseliny chlorovodíkovej (3.1) sa za stáleho miešania pridá do 500 ml vody v kadičke. Tento roztok sa preniesie do jednolitrovej odmernej banky a doplní sa vodou po značku.****3.3. Štandardný zásobný roztok zirkónia, 1 000 $\mu\text{g/ml}$ v 0,5 M roztoku kyseliny chlorovodíkovej („SpectroSol“ alebo ekvivalent).**

- 3.4. Chlorid hlinitý (hydratovaný) $[\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$: činidlo: 22,6 g hexahydrátu chloridu hlinitého sa rozpustí v 250 ml 10 % (obj.) roztoku kyseliny chlorovodíkovej (3.2).
- 3.5. Chlorid amónny – činidlo: 5,0 g chloridu amónneho sa rozpustí v 250 ml 10 % (obj.) roztoku kyseliny chlorovodíkovej (3.2).
4. *Prístroje a pomôcky*
- 4.1. Bežné laboratórne vybavenie
- 4.2. Magnetické miešadlo s vyhrievacou platňou
- 4.3. Filtračný papier (Whatman č. 41 alebo jeho ekvivalent)
- 4.4. Atómový absorpčný spektrofotometer vybavený zirkóniovou výbojkou s dutou katódou
5. *Postup*
- 5.1. *Príprava vzorky*
- 5.1.1. Do 150 ml kadičky sa presne naváži približne 1,0 g (m gramov) homogénnej vzorky výrobku. Pridá sa 40 ml vody a 10 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej (3.1).
- 5.1.2. Kadička sa umiestni na vyhrievaciu platňu magnetického miešadla (4.2). Spustí sa miešanie a zahreje sa do varu. Na vrch kadičky sa umiestni hodinové sklíčko, aby sa predišlo rýchlemu odpareniu. Varí sa päť minút, kadička sa odloží zo zdroja tepla a ochladí sa na laboratórnu teplotu.
- 5.1.3. Obsah kadičky sa s použitím filtračného papiera (4.3) prefiltruje do 100 ml odmernej banky. Kadička sa opláchne dvoma 10 ml dávkami vody a voda z opláchnutia sa po prefiltrovaní pridá do banky. Doplní sa vodou po značku a premieša sa. Tento roztok sa tiež použije na stanovenie hliníka (časť C).
- 5.1.4. Do 50 ml odmernej banky sa pipetou prenese 20,00 ml roztoku vzorky (5.1.3), 5,00 ml roztoku činidla chloridu hlinitého (3.4) a 5,00 ml činidla roztoku chloridu amónneho (3.5). Doplní sa 10 % (obj.) roztokom kyseliny chlorovodíkovej (3.2) po značku a premieša sa.
- 5.2. Podmienky pre atómovú absorpčnú spektroskopiu
- Plameň: oxid dusný/acetylén
- Vlnová dĺžka: 360,1 nm
- Korekcia pozadia: nie
- Podmienky pre palivo: obohatené; pre maximálnu absorbciu je potrebné optimalizovať výšku horáka a podmienky spalovania.
- 5.3. *Kalibrácia*
- 5.3.1. Do série 50 ml odmerných baniek sa pipetou prenese 5,00, 10,00, 15,00, 20,00 a 25,00 ml štandardného zásobného roztoku zirkónia (3.3). Do každej odmernej banky sa pipetou pridá 5,00 ml činidla chloridu hlinitého (3.4) a 5,00 ml činidla chloridu amónneho (3.5). Objem sa doplní 10 % (obj.) roztokom kyseliny chlorovodíkovej (3.2) po značku a premieša sa. Tieto roztoky obsahujú v uvedenom poradí 100, 200, 300, 400 a 500 µg zirkónia na mililiter.
- Podobne sa bez pridania štandardného roztoku zirkónia pripraví slepý roztok.
- 5.3.2. Zmeria sa absorbcia slepého roztoku (5.3.1) a získaná hodnota sa použije pre kalibračnú krivku ako zodpovedajúca nulovej koncentrácii zirkónia. Zmeria sa absorbcia každého kalibračného štandardného roztoku zirkónia (5.3.1). Zostrojí sa kalibračná krivka závislosti hodnôt absorpcie na koncentrácii zirkónia.
- 5.4. *Stanovenie*
- Zmeria sa absorbcia roztoku vzorky (5.1.4). Z kalibračnej krivky sa odčíta koncentrácia zirkónia zodpovedajúca hodnote absorpcie nameranej v roztoku vzorky.
6. *Výpočet*
- Obsah zirkónia vo vzorke v hmotnostných percentách sa vypočíta s použitím vzorca:

$$\% \text{ (hmotn.) zirkónia } = \frac{c}{40 \times m}$$

v ktorom:

m = hmotnosť vzorky odobratej na analýzu (5.1.1), v gramoch;

a

c = koncentrácia zirkónia v roztoku vzorky (5.1.4) odčítaná z kalibračnej krivky, v mikrogramoch na mililiter.

7. *Opakovateľnosť* ⁽¹⁾
- Pre obsah zirkónia 3 % (hmotn.) by rozdiel medzi výsledkami dvoch paralelne uskutočnených stanovení na tej istej vzorke nemal presiahnuť 0,10 % (hmotn.).
8. *Poznámka*
- Povolené je použitie optickej emisnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou ako alternatívy plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie.

C. Stanovenie hliníka

1. *Rozsah a oblasť použitia*
- Táto metóda je vhodná na stanovenie hliníka prítomného v komplexných hydroxid-chloridoch hlinito-zirkoničitých do maximálneho obsahu 12 % (hmotn.) hliníka v neaerosólových antiperspirantoch.
2. *Princíp*
- Hliník sa extrahuje z výrobku v kyslom prostredí a stanoví sa pomocou atómovej absorpčnej spektrometrie.
3. *Činidlá*
- Všetky činidlá musia byť analyticky čisté.
- 3.1. Kyselina chlorovodíková, koncentrovaná ($\rho_{20} = 1,18$ g/ml)
- 3.2. Roztok kyseliny chlorovodíkovej, 1 % (obj.): 10 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej (3.1) sa za stáleho miešania pridá do 500 ml vody v kadičke. Tento roztok sa preniesie do jednolitrovej odmernej banky a doplní sa vodou po značku.
- 3.3. Štandardný zásobný roztok hliníka, 1 000 $\mu\text{g/ml}$ v 0,5 M roztoku kyseliny dusičnej („SpectrosoL“ alebo ekvivalent).
- 3.4. Chlorid draselný – činidlo: 10,0 g chloridu draselného sa rozpustí v 250 ml 1 % (obj.) roztoku kyseliny chlorovodíkovej (3.2).
4. *Prístroje a pomôcky*
- 4.1. Bežné laboratórne vybavenie
- 4.2. Atómový absorpčný spektrofotometer vybavený hliníkovou výbojkou s dutou katódou.
5. *Postup*
- 5.1. *Príprava vzorky*
- Na stanovenie obsahu hliníka sa použije roztok pripravený v B.5.1.3.
- 5.1.1. Do 100 ml odmernej banky sa pipetou preniesie 5,00 ml roztoku vzorky (B.5.1.3), 10,00 ml roztoku činidla chloridu draselného (3.4). Doplní sa 1 % (obj.) roztokom kyseliny chlorovodíkovej (3.2) po značku a premieša sa.
- 5.2. *Podmienky pre atómovú absorpčnú spektroskopiu*
- Plameň: oxid dusný/acetylén
- Vlnová dĺžka: 309,3 nm
- Korekcia pozadia: nie
- Podmienky pre palivo: obohatené; pre maximálnu absorbanciu je potrebné optimalizovať výšku horáka a podmienky spaľovania.
- 5.3. *Kalibrácia*
- 5.3.1. Do série 100 ml odmerných baniek sa pipetou preniesie 1,00, 2,00, 3,00, 4,00 a 5,00 ml štandardného zásobného roztoku hliníka (3.3). Do každej odmernej banky sa pipetou pridá 10,00 ml činidla chloridu draselného (3.4). Objem sa doplní 1 % (obj.) roztokom kyseliny chlorovodíkovej (3.2) po značku a premieša sa.
- Podobne sa bez pridania štandardného roztoku hliníka pripraví slepý roztok.

⁽¹⁾ ISO 5725.

5.3.2. Zmeria sa absorbanca slepého roztoku (5.3.1) a získaná hodnota sa použije pre kalibračnú krivku ako zodpovedajúca nulovej koncentrácii hliníka. Zmeria sa absorbanca každého kalibračného štandardného roztoku hliníka. Zostrojí sa kalibračná krivka závislosti absorbancie od koncentrácie hliníka.

5.4. Stanovenie

Zmeria sa absorbanca roztoku vzorky (5.1.1). Z kalibračnej krivky sa odčíta koncentrácia hliníka zodpovedajúca hodnote absorbancie nameranej v roztoku vzorky.

6. Výpočet

Obsah hliníka vo vzorke v hmotnostných percentách sa vypočíta s použitím vzorca:

$$\% \text{ (hmotn.) hliníka} = \frac{c}{5 \times m},$$

v ktorom:

m = hmotnosť vzorky odobratej na analýzu (B.5.1.1), v gramoch;

a

c = koncentrácia hliníka v roztoku vzorky (5.1.1) odčítaná z kalibračnej krivky, v mikrogramoch na mililiter.

7. Opakovateľnosť⁽¹⁾

Pre obsah hliníka 3,5 % (hmotn.) by rozdiel medzi výsledkami dvoch paralelne uskutočnených stanovení na tej istej vzorke nemal presiahnuť 0,10 % (hmotn.).

8. Poznámka

Povolené je použitie optickej emisnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou ako alternatívy plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie.

D. Stanovenie chlóru

1. Rozsah a oblasť použitia

Táto metóda je vhodná na stanovenie chlóru prítomného ako chloridový ión v komplexných hydroxid-chloridoch hlinito-zirkoničitých v neaerosólových antiperspirantoch.

2. Princíp

Chloridové ióny sa vo výrobku stanovujú potenciometrickou titráciou štandardným roztokom dusičnanu strieborného.

3. Čidlá

Všetky čidlá musia byť analyticky čisté.

3.1. Kyselina dusičná, koncentrovaná ($\rho_{20} = 1,42$ g/ml)

3.2. Roztok kyseliny dusičnej, 5 % (obj.): 25 ml koncentrovanej kyseliny dusičnej (3.1) sa za stáleho miešania pridá do 250 ml vody v kadičke. Tento roztok sa preniesie do 500 ml odmernej banky a doplní sa vodou po značku.

3.3. Acetón

3.4. Dusičnan strieborný, 0,1 M roztok pre odmernú analýzu („AnalaR“ alebo ekvivalent).

4. Prístroje a pomôcky

4.1. Bežné laboratórne vybavenie

4.2. Magnetické miešadlo s vyhrievacou platňou

4.3. Strieborná elektróda

4.4. Kalomelová referenčná elektróda

4.5. pH/milivoltmeter vhodný pre potenciometrickú titráciu

⁽¹⁾ ISO 5725.

5. *Postup*
- 5.1. *Príprava vzorky*
- 5.1.1. Do 250 ml kadičky sa presne naváži približne 1,0 g (m gramov) homogénnej vzorky výrobku. Pridá sa 80 ml vody a 20 ml 5 % (obj.) roztoku kyseliny dusičnej (3.2).
- 5.1.2. Kadička sa umiestni na vyhrievaciu platňu magnetického miešadla (4.2). Spustí sa miešanie a zahreje sa do varu. Na vrch kadičky sa umiestni hodinové sklíčko, aby sa predišlo rýchlemu odpareniu. Varí sa päť minút, kadička sa odloží zo zdroja tepla a ochladí sa na laboratórnu teplotu.
- 5.1.3. Pridá sa 10 ml acetónu (3.3), elektródy (4.3 a 4.4) sa ponoria pod povrch roztoku a spustí sa miešanie. Titruje sa potenciometricky 0,1 M roztokom dusičnanu strieborného (3.4) a s cieľom stanovenia koncového bodu titrácie (V ml) sa zostrojí diferenciálna krivka.
6. *Výpočet*
- Obsah chlóru prítomného vo vzorke v hmotnostných percentách sa vypočíta s použitím vzorca:

$$\% \text{ (hmotn.) chlóru} = \frac{0,3545 \times V}{m},$$

v ktorom:

m = hmotnosť vzorky odobratej na analýzu (5.1.1), v gramoch;

a

V = objem 0,1 M roztoku dusičnanu strieborného spotrebovaného na titráciu do koncového bodu (5.1.3), v mililitroch.

7. *Opakovateľnosť⁽¹⁾*
- Pre obsah chlóru 4 % (hmotn.) by rozdiel medzi výsledkami dvoch paralelne uskutočnených stanovení na tej istej vzorke nemal presiahnuť 0,10 % (hmotn.).
- E. Výpočet pomeru atómov hliníka k atómom zirkónia a atómov hliníka plus zirkónia k atómom chlóru**

1. *Výpočet pomeru atómov hliníka k atómom zirkónia*
- Pomer Al: Zr sa vypočíta s použitím vzorca:

$$\text{pomer Al : Zr} = \frac{\text{Al \% (hmotn)} \times 91,22}{\text{Zr \% (hmotn)} \times 26,98}$$

2. *Výpočet pomeru atómov hliníka plus zirkónia k atómom chlóru*
- Pomer (Al + Zr): Cl sa vypočíta s použitím vzorca:

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

DÔKAZ A STANOVENIE HEXAMIDÍNU, DIBRÓMHEXAMIDÍNU, DIBRÓMPROPAMIDÍNU A CHLÓRHEXIDÍNU

1. *Rozsah a oblasť použitia*
- Táto metóda opisuje kvalitatívne a kvantitatívne stanovenie:
- hexamidínu a jeho solí, vrátane isetionátu a 4-hydroxybenzoátu,
 - dibrómhexamidínu a jeho solí, vrátane isetionátu,
 - dibrómpropamidínu a jeho solí, vrátane isetionátu,
 - diacetátu, diglukonátu a dihydrochloridu chlórhexidínu v kozmetických výrobkoch.
2. *Definícia*
- Obsah hexamidínu, dibrómhexamidínu, dibrómpropamidínu a chlórhexidínu určený touto metódou sa vyjadri v hmotnostných percentách (% hmotn.).
3. *Princíp*
- Dôkaz a stanovenie sa uskutočňujú iónovo-párovaciu vysoko účinnou chromatografiou (HPLC) na obrátenej fáze, nasledovanou ultrafialovou spektrofotometrickou detekciou. Hexamidín, dibrómhexamidín, dibrómpropamidín a chlórhexidín sa identifikujú na základe retenčných časov na chromatografickej kolóne.

⁽¹⁾ ISO 5725.

4. Čiidlá

Všetky čiidlá musia byť analyticky čisté a podľa potreby musia byť vhodné pre HPLC.

4.1. Metanol

4.2. Sodná soľ kyseliny heptán-1-sulfónovej, monohydrát

4.3. Kyselina octová, ľadová ($\rho_{20} = 1,05$ g/ml)

4.4. Chlorid sodný

4.5. Mobilné fázy

4.5.1. Rozpúšťadlo I: 0,005 M roztok monohydrátu sodnej soli kyseliny heptán-1-sulfónovej (4.2) v metanole (4.1), s pH upraveným na hodnotu 3,5 s ľadovou kyselinou octovou (4.3).

4.5.2. Rozpúšťadlo II: 0,005 M roztok monohydrátu sodnej soli kyseliny heptán-1-sulfónovej (4.2) vo vode, s pH upraveným na hodnotu 3,5 s ľadovou kyselinou octovou (4.3).

Poznámka: Ak je potrebné vylepšiť tvar píkov, mobilné fázy môžu byť modifikované a pripravené nasledovne:

— rozpúšťadlo I: 5,84 g chloridu sodného (4.4) a 1,1013 g monohydrátu sodnej soli kyseliny heptán-1-sulfónovej (4.2) sa rozpustí v 100 ml vody. Pridá sa 900 ml metanolu (4.1) a pH sa upraví na 3,5 s ľadovou kyselinou octovou (4.3).

— rozpúšťadlo II: 5,84 g chloridu sodného (4.4) a 1,1013 g monohydrátu sodnej soli kyseliny heptán-1-sulfónovej (4.2) sa rozpustí v jednom litri vody a pH sa upraví na 3,5 s ľadovou kyselinou octovou (4.3).

4.6. Diisetonát hexamidínu [$C_{20}H_{26}N_4O_2 \cdot 2 C_2H_6O_4S$].4.7. Diisetonát dibromhexamidínu [$C_{20}H_{24}Br_2N_4O_2 \cdot 2 C_2H_6O_4S$].4.8. Diisetonát dibrompropamidínu [$C_{17}H_{18}Br_2N_4O_2 \cdot 2 C_2H_6O_4S$].4.9. Diacetát chlórhexidínu [$C_{22}H_{30}Cl_2N_{10} \cdot 2 C_2H_4O_2$].

4.10. Referenčné roztoky: pripraví sa 0,05 % (m/V) roztoky každej zo štyroch konzervačných látok (4.6 až 4.9) v rozpúšťadle I (4.5.1).

4.11. 3,4,4'-Trichlórkarbanilidu (trichlórkarbán).

4.12. 4,4'-Dichlór-3'-(trifluórmetyl)karbanilid (halokarbán).

5. Prístroje a pomôcky

5.1. Bežné laboratórne vybavenie

5.2. Vysoko účinný kvapalinový chromatograf s UV detektorom s nastaviteľnou vlnovou dĺžkou.

5.3. Analytická kolóna: nehrdzavejúca oceľ, dĺžka 30 cm, vnútorný priemer 4 mm, naplnená s μ -Bondapakom C_{18} , 10 μ m alebo ekvivalent

5.4. Ultrazvukový kúpeľ

6. Dôkaz

6.1. Príprava vzorky

Do 10 ml odmernej banky sa naváži približne 0,5 g vzorky a doplní sa rozpúšťadlom I (4.5.1) po značku. Banka sa umiestni na 10 minút do ultrazvukového kúpeľa (5.4). Roztok sa prefiltruje alebo odstredí na centrifúge. Pre chromatografiu sa zachytáva filtrát alebo supernatant.

6.2. Chromatografia

6.2.1. Gradient mobilnej fázy

Čas (min)	rozpúšťadlo I (% obj.) (4.5.1)	rozpúšťadlo II (% obj.) (4.5.2)
0	50	50
15	65	35
30	65	35
45	50	50

- 6.2.2. Prietoková rýchlosť mobilnej fázy (6.2.1) sa nastaví na 1,5 ml/min a teplota kolóny na 35 °C.
- 6.2.3. Detektor sa nastaví na vlnovú dĺžku 264 nm.
- 6.2.4. Nastrekne sa 10 µl každého z referenčných roztokov (4.10) a zaznamená sa ich chromatogram.
- 6.2.5. Nastrekne sa 10 µl roztoku vzorky (6.1) a zaznamená sa jej chromatogram.
- 6.3. Porovnaním retenčného času (retenčných časov) píku (píkov) zisteného (zistených) v 6.2.5 s retenčným časmi píkov referenčných roztokov získanými v 6.2.4 sa zistí, či je prítomný hexamidín, dibrómhexamidín, dibrómpromamidín alebo chlórhexidín.

7. Stanovenie

7.1. Stanovenie

Príprava štandardných roztokov

Ako vnútorný štandard sa použije jedna z konzervačných látok (4.6 až 4.9), ktorá nie je prítomná vo vzorke. Ak to nie je možné, môžu sa použiť trichlórkarbón (4.11) alebo halokarbón (4.12).

- 7.1.1. 0,05 % (m/V) zásobný roztok v rozpúšťadle I (4.5.1) konzervačnej látky zistenej v 6.3.
- 7.1.2. 0,05 % (m/V) zásobný roztok v rozpúšťadle I (4.5.1) konzervačnej látky vybratej ako vnútorný štandard.
- 7.1.3. Pre každú identifikovanú konzervačnú látku sa pripraví štyri štandardné roztoky do série 10 ml odmerných baniek, prenesením množstiev zásobného roztoku zistenej konzervačnej látky (7.1.1) a primeraných množstiev zásobného roztoku vnútorného štandardu (7.1.2) podľa nižšie uvedenej tabuľky. Každá banka sa doplní rozpúšťadlom I (4.5.1) po značku a premieša sa.

Štandardný roztok	Zásobný roztok vnútorného štandardu	Zásobný roztok konzervačnej látky, ktorej prítomnosť bola preukázaná	
	pridá sa ml (7.1.2)	pridá sa ml (7.1.1)	µg/ml (*)
I	1,0	0,5	25
II	1,0	1,0	50
III	1,0	1,5	75
IV	1,0	2,0	100

(*) Tieto hodnoty sú uvedené pre usmernenie a odpovedajú koncentráciám identifikovanej konzervačnej látky v štandardných roztokoch pripravených zriedením zásobného roztoku, ktorý obsahuje presne 0,05 % identifikovanej konzervačnej látky.

7.2. Príprava vzorky

- 7.2.1. Do 10 ml odmernej banky sa presne naváži približne 0,5 g (p gramov) vzorky, pridá sa 1,0 ml roztoku vnútorného štandardu (7.1.2) a 6 ml rozpúšťadla I (4.5.1) a premieša sa.
- 7.2.2. Banka sa umiestni na 10 minút do ultrazvukového kúpeľa (5.4). Ochladí sa. Doplní sa rozpúšťadlom I po značku a premieša sa. Odstredí sa na centrifúge alebo sa prefiltruje cez skladaný filtračný papier. Pre chromatografiu sa zachytáva supernatant alebo, prípadne, filtrát.

7.3. Chromatografia

- 7.3.1. Gradient mobilnej fázy, prietoková rýchlosť, teplota kolóny a vlnová dĺžka detektora príslušenstva HPLC (5.2) sa nastaví na hodnoty, aké boli požadované v stupni dôkazu (6.2.1 až 6.2.3).
- 7.3.2. Nastrekne sa 10 µl roztoku vzorky (7.2.2) a meria sa plocha píkov. Tento postup sa opakuje s ďalšou 10 µl alikvotnou časťou roztoku vzorky, kým sa nedosiahnu zhodné výsledky. Vypočíta sa pomer plochy píku vytváraného analyzovanou zlúčeninou k ploche píku vytváraného vnútorným štandardom.

7.4. Kalibrácia

- 7.4.1. Nastrekne sa 10 µl každého z štandardných roztokov (7.1.3) a merajú sa plochy píkov.
- 7.4.2. Pre každý štandardný roztok (7.1.3) sa vypočíta pomer plochy píku hexamidínu, dibrómhexamidínu, dibrómpromamidínu alebo chlórhexidínu k ploche píku vnútorného štandardu. Nanesením týchto pomerov na os y a zodpovedajúcich koncentrácií zistenej konzervačnej látky v µg na mililiter na os x sa zostrojí kalibračná krivka.
- 7.4.3. Z kalibračnej krivky (7.4.2) sa odčíta koncentrácia identifikovanej konzervačnej látky zodpovedajúca pomeru plochy píkov vypočítanej v 7.3.2.

8. Výpočet
- 8.1. Obsah hexamidínu, dibrómhexamidínu, dibrómpropamidínu alebo chlórhexidínu vo vzorke v hmotnostných percentách sa vypočíta s použitím vzorca:

$$\% \text{ (hmotn.)} = \frac{c}{1000 \times p} \times \frac{MW_1}{MW_2},$$

v ktorom:

p = hmotnosť vzorky odobratej na analýzu (7.2.1), v gramoch;

c = koncentrácia konzervačnej látky v roztoku vzorky odčítaná z kalibračnej krivky, v mikrogramoch na mililiter;

MW₁ = molekulová hmotnosť bázičkej formy prítomnej konzervačnej látky;

a

MW₂ = molekulová hmotnosť príslušnej soli (pozri bod 10).

9. *Opakovateľnosť* ⁽¹⁾
 Pre obsah hexamidínu, dibrómhexamidínu, dibrómpropamidínu alebo chlórhexidínu 0,1 % (hmotn.) by rozdiel medzi výsledkami dvoch paralelne uskutočnených stanovení na tej istej vzorke nemal presiahnuť 0,005 % (hmotn.).
10. *Tabuľka molekulových hmotností*

hexamidín	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₂	354,45
diisetonát hexamidínu	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₂ · 2C ₂ H ₆ O ₄ S	606,72
di- <i>p</i> -hydroxybenzoát hexamidínu	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₂ · 2C ₇ H ₆ O ₃	630,71
dibrómhexamidín	C ₂₀ H ₂₄ Br ₂ N ₄ O ₂	512,24
diisetonát dibrómhexamidínu	C ₂₀ H ₂₄ Br ₂ N ₄ O ₂ · 2C ₂ H ₆ O ₄ S	764,51
dibrómpropamidín	C ₁₇ H ₁₈ Br ₂ N ₄ O ₂	470,18
diisetonát dibrómpropamidínu	C ₁₇ H ₁₈ Br ₂ N ₄ O ₂ · 2C ₂ H ₆ O ₄ S	722,43
chlórhexidín	C ₂₂ H ₃₀ Cl ₂ N ₁₀	505,45
diacetát chlórhexidínu	C ₂₂ H ₃₀ Cl ₂ N ₁₀ · 2C ₂ H ₄ O ₂	625,56
diglukonát chlórhexidínu	C ₂₂ H ₃₀ Cl ₂ N ₁₀ · 2C ₆ H ₁₂ O ₇	897,76
dihydrochlorid chlórhexidínu	C ₂₂ H ₃₀ Cl ₂ N ₁₀ · 2HCl	578,37

⁽¹⁾ ISO 5725.