

31993L0073

L231/34

URADNI LIST EVROPSKIH SKUPNOSTI

14.9.1993

PETA DIREKTIVA KOMISIJE 93/73/EGS**z dne 9. septembra 1993****o analiznih metodah, ki so potrebne za preverjanje sestave kozmetičnih izdelkov**

KOMISIJA EVROPSKIH SKUPNOSTI JE

heksamidina, dibromopropamidina in klorheksidina sestavljajo peti korak;

ob upoštevanju Pogodbe o ustanovitvi Evropske gospodarske skupnosti,

ker so ukrepi, predvideni s to direktivo, v skladu z mnenjem Odbora za prilagajanje Direktive 76/768/EGS tehničnemu napredku,

SPREJELA NASLEDNJO DIREKTIVO:

ob upoštevanju Direktive Sveta 76/768/EGS z dne 27. julija 1976 o približevanju zakonodaje držav članic v zvezi s kozmetičnimi izdelki ⁽¹⁾, kakor je bila nazadnje spremenjena z Direktivo 93/35/EGS ⁽²⁾, in zlasti člena 8(1) Direktive,

Člen 1

ker Direktiva 76/768/EGS predpisuje uradno preskušanje kozmetičnih izdelkov, da bi zagotovila izpolnitev pogojev o sestavi kozmetičnih izdelkov, predpisanih v določbah Skupnosti;

Države članice sprejmejo vse potrebne ukrepe za zagotovitev, da so med uradnim preskušanjem kozmetičnih izdelkov:

- kvalitativno in kvantitativno določanje srebrovega nitrata,
- kvalitativno in kvantitativno določanje selenovega disulfida v šamponih proti prhljaju,
- kvantitativno določanje topnega barija in topnega stroncija v pigmentih v obliki soli ali barvil,
- kvalitativno in kvantitativno določanje benzilnega alkohola,
- kvalitativno določanje cirkonija in kvantitativno določanje cirkonija, aluminija in klora v sredstvih proti potenju, ki niso v obliki razpršila,
- kvalitativno in kvantitativno določanje heksamidina, dibromoheksamidina, dibromopropamidina in klorheksidina

ker naj bi bile vse potrebne analizne metode določene čim prej; ker so bili štirje koraki že narejeni z Direktivo Komisije 80/1335/EGS ⁽³⁾, kakor je bila spremenjena z Direktivo 87/143/EGS ⁽⁴⁾, Direktivo Komisije 82/434/EGS ⁽⁵⁾, kakor je bila spremenjena z Direktivo 90/207/EGS ⁽⁶⁾, ter direktivama Komisije 83/514/EGS ⁽⁷⁾ in 85/490/EGS ⁽⁸⁾; ker kvalitativno in kvantitativno določanje srebrovega nitrata, kvalitativno in kvantitativno določanje selenovega disulfida v šamponih proti prhljaju, kvantitativno določanje topnega barija in topnega stroncija v pigmentih v obliki soli ali barvil, kvalitativno in kvantitativno določanje benzilnega alkohola, kvalitativno določanje cirkonija in kvantitativno določanje cirkonija, aluminija in klora v sredstvih proti potenju, ki niso v obliki razpršila, kvantitativno in kvalitativno določanje heksamidina, dibromo-

⁽¹⁾ UL L 262, 27.9.1976, str. 169.

⁽²⁾ UL L 151, 23.6.1993, str. 32.

⁽³⁾ UL L 383, 31.12.1980, str. 27.

⁽⁴⁾ UL L 57, 27.2.1987, str. 56.

⁽⁵⁾ UL L 185, 30.6.1982, str. 1.

⁽⁶⁾ UL L 108, 28.4.1990, str. 92.

⁽⁷⁾ UL L 291, 24.10.1983, str. 9.

⁽⁸⁾ UL L 295, 7.11.1985, str. 30.

opravljeni v skladu s postopki, opisanimi v Prilogi.

Člen 2

1. Države članice sprejmejo zakone in druge predpise, potrebne za usklajitev s to direktivo, najpozneje do 30. septembra 1994. O tem takoj obvestijo Komisijo.

Države članice se v sprejetih predpisih sklicujejo na to direktivo ali pa sklic nanjo navedejo ob njihovi uradni objavi. Način sklicevanja določijo države članice.

2. Države članice predložijo Komisiji besedila predpisov nacionalne zakonodaje, sprejetih na področju, ki ga ureja ta direktiva.

Člen 3

Ta direktiva je naslovljena na države članice.

V Bruslju, 9. septembra 1993

Za Komisijo
Christiane SCRIVENER
Članica Komisije

PRILOGA

KVALITATIVNO IN KVANTITATIVNO DOLOČANJE SREBROVEGA NITRATA V KOZMETIČNIH IZDELKIH**A. Kvalitativno določanje**

1. *Področje uporabe*

Ta metoda opisuje kvalitativno določanje srebrovih nitratov kot srebra v vodnih kozmetičnih izdelkih.
2. *Princip*

Srebro se kvalitativno določi z značilno belo oborino, ki nastane s kloridnimi ioni.
3. *Reagenti*

Vsi reagenti morajo biti analitsko čisti.
- 3.1 Raztopina klorovodikove kisline, 2 M
- 3.2 Raztopina amonijaka: koncentrirana raztopina amonijevega hidroksida ($d_{20} = 0,88 \text{ g/ml}$) se razredči z ekvivalentno količino vode in premeša.
- 3.3 Raztopina dušikove kisline, 2 M
4. *Aparatura*
- 4.1 Običajna laboratorijska oprema
- 4.2 Centrifuga
5. *Postopek*
- 5.1 Približno 1 gramu vzorca, ki je v centrifugirni epruveti, se po kapljicah dodaja 2 M raztopina klorovodikove kisline (3.1), dokler ni obarjanje končano; premeša se in centrifugira.
- 5.2 Supernatantna tekočina se zavrže, oborina pa se enkrat spere s petimi kapljami mrzle vode. Sprana tekočina se zavrže.
- 5.3 V centrifugirno epruveto se doda količina vode, ki je enaka masi oborine. Segreje se do vrelišča in premeša.
- 5.4 Centrifugira se še vroča; supernatantna tekočina se zavrže.
- 5.5 Oborini se doda nekaj kapljic raztopine amonijaka (3.2); premeša se in centrifugira.
- 5.6 Eni kaplji supernatantne tekočine na urnem steklu se doda nekaj kapljic 2 M raztopine dušikove kisline (3.3).
- 5.7 Bela oborina kaže navzočnost srebra.

B. Kvantitativno določanje

1. *Področje uporabe*

Ta metoda je primerna za kvantitativno določanje srebrovega nitrata kot srebra v kozmetičnih izdelkih, namenjenih barvanju trepalnic ali obrvi.
2. *Princip*

Količina srebra v izdelku se določa z atomsko absorpcijsko spektrometrijo.
3. *Reagenti*

Vsi reagenti morajo biti analitsko čisti.
- 3.1 Raztopina dušikove kisline, 0,02 M
- 3.2 Standardne raztopine srebra
- 3.2.1 Osnovna raztopina srebrovega standarda, 1 000 $\mu\text{g/ml}$ v 0,5 M raztopini dušikove kisline („SpectrosoL“ ali ekvivalenten)

- 3.2.2 Raztopina srebrovega standarda, 100 µg/ml: s pipeto se prenese 10 ml osnovne raztopine srebrovega standarda (3.2.1) v 100-mililitrsko merilno bučko. Do potrebne prostornine se dolije 0,02 M raztopina dušikove kisline (3.1) in premeša. Standardna raztopina mora biti sveže pripravljena in shranjena v temno obarvani steklenički.

4. Aparature

- 4.1 Običajna laboratorijska oprema

- 4.2 Atomski absorpcijski spektrometer, opremljen z žarnico s srebrovo votlo katodo

5. Postopek

- 5.1 Priprava vzorca

Čim bolj natančno se odtehta 0,1 g (m gram) homogenega vzorca izdelka. Kvantitativno se prenese v litrsko merilno bučko in se do končne prostornine dolije 0,02 M raztopina dušikove kisline (3.1) ter premeša.

- 5.2 Pogoji za atomsko absorpcijsko spektrometrijo

Plamen: zrak-acetilen

Valovna dolžina: 338,3 nm

Poprava ozadja: da

Pogoji za gorivo: pusto, za največjo absorbanco bo potrebna optimizacija višine gorilnika in pogojev za gorivo.

- 5.3 Umeritev

- 5.3.1 V skupino 100-mililitrskih merilnih bučk se s pipeto prenesejo 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 in 5,0 ml raztopine srebrovega standarda (3.2.2). Do ustrezne prostornine se dolije 0,02 M raztopina dušikove kisline (3.1) in premeša. Te raztopine vsebujejo v navedenem zaporedju 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 in 5,0 µg srebra na mililiter.

- 5.3.2 Izmeri se absorbanca 0,02 M raztopine dušikove kisline (3.1) in dobljena vrednost uporabi kot ničta koncentracija srebra za umeritveno krivuljo. Izmeri se absorbanca za vsak srebrov standard (5.3.1). Nariše se umeritvena krivulja z vnašanjem vrednosti absorbance in koncentracije srebra.

- 5.4 Kvantitativno določanje

Izmeri se absorbanca raztopine vzorca (5.1). Z umeritvene krivulje se odčita koncentracija srebra, ki ustreza vrednosti absorbance, dobljene iz raztopine vzorca.

6. Izračun

Količina srebrovega nitrata v vzorcu se izračuna kot masni odstotek (% m/m) po naslednji formuli:

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

pri čemer je:

m = masa vzorca, odvzetega za analizo, v gramih (5.1),

in

c = koncentracija srebra v raztopini vzorca (5.1), dobljena z umeritvene krivulje, v mikrogramih na mililiter

7. Ponovljivost ⁽¹⁾

Pri 4-odstotni (m/m) vsebnosti srebrovega nitrata razlika med rezultati dveh kvantitativnih določanj, opravljenih vzporedno na istem vzorcu, naj ne bi preseгла 0,05 % (m/m).

KVALITATIVNO IN KVANTITATIVNO DOLOČANJE SELENOVEGA DISULFIDA V ŠAMPONIH PROTI PRHLJAJU

A. Kvalitativno določanje

1. Področje uporabe

Ta metoda opisuje kvalitativno določanje selenovega disulfida kot selena v šamponih proti prhljaju.

2. Princip

Selen se kvalitativno določa z značilno rumeno do oranžno barvo, ki nastane pri reakciji s sečnino in kalijevim jodidom.

⁽¹⁾ ISO 5725.

3. Reagenti

Vsi reagenti morajo biti analitsko čisti.

3.1 Dušikova kislina, koncentrirana ($d_{20} = 1,42 \text{ g/ml}$)

3.2 Sečnina

3.3 Raztopina kalijevega jodida, 10 % (m/v): 10 g kalijevega jodida se raztopi v 100 ml vode.

4. Aparature

4.1 Običajna laboratorijska oprema

4.2 Epruveta za razklop, 100-mililitrska kapaciteta

4.3 Posoda za razklop pri temperaturi

4.4 Filtrirni papir (whatman št. 42 ali ekvivalenten) ali 0,45-mikrometrski membranski filter

5. Postopek

5.1 Približno 1 g šampona v epruveti za razklop (4.2) se doda 2,5 ml koncentrirane dušikove kisline (3.1) in se 30 minut razklaplja pri 150°C v posodi za razklop (4.3).

5.2 Razklopljeni vzorec se do 25 ml razredčen z vodo filtrira skozi filtrirni papir ali 0,45-mikrometrski membranski filter (4.4).

5.3 2,5 ml filtrata se doda 5 ml vode, 2,5 g sečnine (3.2) in segreje do vrelišča. Ohlajenemu se doda 1 ml raztopine kalijevega jodida (3.3).

5.4 Pojavi se rumena do oranžna barva, ki v stoječi raztopini hitro potemni in kaže navzočnost selen.

B. Kvantitativno določanje

1. Področje uporabe

Ta metoda je primerna za kvantitativno določanje selenovega disulfida kot selen v šamponih proti prhljaju, ki vsebujejo do 4,5 % (m/m) selenovega disulfida.

2. Princip

Vzorec se razklaplja z dušikovo kislino in količina selen v nastalem razklopljenem vzorcu se določa z atomsko absorpcijsko spektrometrijo.

3. Reagenti

Vsi reagenti morajo biti analitsko čisti.

3.1 Dušikova kislina, koncentrirana ($d_{20} = 1,42 \text{ g/ml}$)

3.2 Raztopina dušikove kisline, 5 % (v/v): med neprestanim mešanjem se v čašo s 500 ml vode doda 50 ml koncentrirane dušikove kisline (3.1). Ta raztopina se prenese v litrsko merilno bučko in se do vrha napolni z vodo.

3.3 Osnovna raztopina selenovega standarda, 1 000 $\mu\text{g/ml}$ v 0,5 M raztopini dušikove kisline („SpectrosoL“ ali ekvivalenten)

4. Aparatura

4.1 Običajna laboratorijska oprema

4.2 Epruveta za razklop, 100-mililitrska kapaciteta

4.3 Posoda za razklop pri temperaturi

4.4 Filtrirni papir (whatman št. 42 ali ekvivalenten) ali 0,45-mikrometrski membranski filter

4.5 Atomski absorpcijski spektrometer, opremljen z žarnico z votlo selenovo katodo

5. *Postopek*
- 5.1 *Priprava vzorca*
- 5.1.1 V epruveti za razklop (4.2) se čim bolj natančno odmeri 0,2 g (m gram) homogenega vzorca šampona.
- 5.1.2 Doda se 5 ml koncentrirane dušikove kisline (3.1) in razklaplja eno uro pri temperaturi 150 °C v posodi za razklop (4.3).
- 5.1.3 Raztopina se ohladi in nato z vodo razredči na 100 ml. Filtrira se skozi filtrirni papir ali 0,45-mikrometrski membranski filter (4.4), filtrirana raztopina pa se ohrani za poznejšo kvantitativno določanje.
- 5.2 *Pogoji za atomsko absorpcijsko spektrometrijo*
- Plamen: zrak-acetilen
- Valovna dolžina: 196,0 nm
- Poprava ozadja: da
- Pogoji za gorivo: pusto, za največjo absorbanco bo potrebna optimizacija višine gorilnika in pogojev za gorivo.
- 5.3 *Umeritev*
- 5.3.1 V skupino 100-mililitrskih merilnih bučk se s pipeto prenese 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 in 5,0 ml osnovne raztopine selenovega standarda (3.3). Vsaki steklenički se do želene prostornine dolije 5-odstotna (v/v) raztopina dušikove kisline (3.2) in premeša. Te raztopine vsebujejo v navedenem zaporedju 10, 20, 30, 40 in 50 µg selen na mililiter.
- 5.3.2 Izmeri se absorbanca 5-odstotne (v/v) raztopine dušikove kisline (3.2) in dobljene vrednosti uporabijo kot ničta koncentracija selen za umeritveno krivuljo. Izmeri se absorbanca za vsak selenov umeritveni standard (5.3.1). Nariše se umeritvena krivulja z vnašanjem vrednosti absorbance in koncentracije selen.
- 5.4 *Kvantitativno določanje*
- Izmeri se absorbanca raztopine vzorca (5.1.3). Z umeritvene krivulje se odčita koncentracija selen, ki ustreza vrednosti absorbance, dobljene za raztopino vzorca.
6. *Izračun*
- Vsebnost selenovega disulfida v vzorcu se izračuna v masnih odstotkih (% m/m) po naslednji formuli:

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

pri čemer je:

m = masa vzorca, odvzetega za analizo, v gramih (5.1.1),

in

c = koncentracija selen v raztopini vzorca (5.1.3), odčitana z umeritvene krivulje, v mikrogramih na mililiter.

7. *Ponovljivost ⁽¹⁾*

Pri 1-odstotni (m/m) vsebnosti selenovega disulfida razlika med rezultati dveh kvantitativnih določanj, opravljenih vzporedno na istem vzorcu, naj ne bi presegla 0,05 % (m/m).

KVANTITATIVNO DOLOČANJE TOPNEGA BARIJA IN STRONCIJA V PIGMENTIH V OBLIKI SOLI ALI KARMINSKIH BARVIL

A. Kvantitativno določanje topnega barija

1. *Področje uporabe*
- Ta metoda opisuje postopek izločanja in kvantitativnega določanja topnega barija iz pigmentov v obliki soli ali karminskih barvil.
2. *Princip*
- Pigment se izloči z 0,07 M raztopino klorovodikove kisline po določenih pogojih in količina barija v izvlečku se določi z atomsko absorpcijsko spektrometrijo.

⁽¹⁾ ISO 5725.

3. Reagenti

Vsi reagenti morajo biti analitsko čisti.

3.1 Etanol, absolutni

3.2 Raztopina klorovodikove kisline, 0,07 M

3.3 Raztopina klorovodikove kisline, 0,5 M

3.4 Raztopina kalijevega klorida, 8 % (m/v): v 200 ml 0,07 M raztopine klorovodikove kisline (3.2) se raztopi 16 g kalijevega klorida.

3.5 Standardne raztopine barija

3.5.1 Osnovna raztopina barijevega standarda, 1 000 µg/ml v 0,5 M raztopini dušikove kisline („Spectrosol“ ali ekvivalenten)

3.5.2 Raztopina barijevega standarda, 200 µg/ml: s pipeto se prenese 20,0 ml osnovne raztopine barijevega standarda (3.5.1) v 100-mililitrsko merilno bučko. Do zelene prostornine se dolije 0,07 M raztopine klorovodikove kisline (3.2) in premeša.

4. Aparatura

4.1 Običajna laboratorijska oprema

4.2 pH-meter z natančnostjo $\pm 0,02$ enote

4.3 Stresalnik za stekleničke s krožnim delovanjem

4.4 Membranski filter s porami velikosti 0,45 µm

4.5 Atomske absorpcijske spektrometre, opremljen z žarnico z barijevo votlo katodo

5. Postopek

5.1 Priprava vzorca

5.1.1 V erlenmajerico se čim bolj natančno odtehta 0,5 g (m gram) pigmenta. Da bi se zagotovila zadostna prostornina za učinkovito stresanje, se ne sme uporabiti steklenička s kapaciteto, manjšo od 150 ml.

5.1.2 S pipeto se doda 1,0 ml etanola (3.1) in zavrti steklenička, da se zagotovi temeljito namakanje pigmenta. Iz birete se doda natančna količina 0,07 M raztopine klorovodikove kisline (3.2), ki je potrebna, da bo razmerje med prostornino kisline in maso pigmenta natančno 50 mililitrov na gram. Celotna prostornina sredstva za izločanje, vključno z etanolom, naj bo enaka V ml. Vsebina stekleničke se vrtinči pet sekund, da se temeljito premeša.

5.1.3 S pH-metrom (4.2) se izmeri pH nastale suspenzije, in če je ta nad 1,5, se po kapljicah dodaja 0,5 M raztopino klorovodikove kisline (3.3), dokler se pH ne zmanjša na 1,4 do 1,5.

5.1.4 Steklenička se zamaši in stresa 60 minut s stresalnikom stekleniček s krožnim delovanjem (4.3). Stresalnik mora delovati dovolj hitro, da nastane pri tresenju pena. Suspenzija se filtrira skozi 0,45-mikrometrski membranski filter (4.4) in filtrat se zbere. Ekstrakt se ne centrifugira pred filtriranjem. S pipeto se prenese 5,0 ml filtrata v 50-mililitrsko merilno bučko; do zelene prostornine se dolije 0,07 M raztopina klorovodikove kisline (3.2) in premeša. Ta raztopina se uporablja tudi za kvantitativno določanje stroncija (del B).

5.1.5 S pipeto se prenese 5,0 ml raztopine kalijevega klorida (3.4) v 100-mililitrsko merilno bučko in doda alikvot (W_{B} ml) razredčenega filtrata (5.1.4), tako da se dobi pričakovana koncentracija od 3 do 10 µg barija na mililiter. (Alikvot 10 ml naj bi bila zadostna začetna točka.) Do ustrezne prostornine se dolije 0,07 M raztopino klorovodikove kisline (3.2) in premeša.

5.1.6 Z atomsko absorpcijsko spektrometrijo se še isti dan določi koncentracija barija v raztopini (5.1.5).

5.2 Pogoji za atomsko absorpcijsko spektrometrijo

Plamen: dušikov oksid/aceten

Valovna dolžina: 553,5 nm

Poprava ozadja: ne

Pogoji za gorivo: pusto, za največjo absorbanco bo potrebna optimizacija višine gorilnika in pogojev za gorivo.

5.3 Umeritev

- 5.3.1 V skupino 100-mililitrskih merilnih bučk se s pipeto prenese 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 in 5,0 ml raztopine barijevega standarda (3.5.2). V vsako od teh stekleničk se s pipeto prenese 5,0 ml raztopine kalijevega klorida (3.4); do potrebne prostornine se dolije 0,07 M raztopino klorovodikove kisline (3.2) in premeša. Te raztopine vsebujejo v navedenem zaporedju 2,0, 4,0, 6,0, 8,0 in 10,0 µg barija na mililiter.

Podobno se pripravi tudi slepa raztopina, le da se ne uporabi standardna raztopina barija.

- 5.3.2 Izmeri se absorbanca slepe raztopine (5.3.1) in dobljena vrednost uporabi kot ničta koncentracija barija na umeritveni krivulji. Izmeri se absorbanca za vsak umeritveni barijev standard (5.3.1). Nariše se umeritvena krivulja vrednosti absorbance in koncentracije barija.

5.4 Kvantitativno določanje

Izmeri se absorbanca raztopine vzorca (5.1.5). Z umeritvene krivulje se odčita koncentracija barija, ki ustreza vrednosti absorbance, dobljene za raztopino vzorca.

6. Izračun

Vsebnost topnega barija (% m/m) v pigmentu se izračuna s formulo:

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

pri čemer je:

m = masa vzorca, odvzetega za analizo, v gramih (5.1.1),

c = koncentracija barija v raztopini vzorca (5.1.5), odčitana z umeritvene krivulje, v mikrogramih na mililiter,

V = celotna prostornina sredstva za ekstrakcijo v mililitrih (5.1.2),

W_{Ba} = volumen ekstrakta, dobljenega po točki 5.1.5, v mililitrih.

7. Ponovljivost

Najboljša ocena ponovljivosti, ki je na voljo (ISO 5725) za to metodo, je 0,3 % pri 2-odstotni (m/m) vsebnosti topnega barija.

8. Opombe

- 8.1 Pod nekaterimi pogoji se absorbanca barija lahko poveča zaradi navzočnosti kalcija. Pojav se lahko uniči z dodatkom 5 g magnezijevega iona na liter raztopine (¹).

- 8.2 Uporaba induktivno sklopljene plazme – optične emisijske spektrometrije je dovoljena kot alternativa plamenske atomske absorpcijske spektrometrije.

B. Kvantitativno določanje topnega stroncija

1. Področje uporabe

Metoda opisuje postopek ekstrakcije in kvantitativne določitve topnega stroncija iz pigmentov v obliki soli ali karminskih barvil.

2. Princip

Pigment se ekstrahira z 0,07 M raztopino klorovodikove kisline v določenih pogojih in količina stroncija v sredstvu za ekstrakcijo se določi z atomsko absorpcijsko spektrometrijo.

3. Reagenti

Vsi reagenti morajo biti analitsko čisti.

3.1 Etanol, absolutni

3.2 Raztopina klorovodikove kisline, 0,07 M

3.3 Raztopina kalijevega klorida, 8 % (m/v): 16 g kalijevega klorida se raztopi v 200 ml 0,07 M raztopine klorovodikove kisline (3.2).

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

- 3.4 Standardne raztopine stroncija
- 3.4.1 Osnovna raztopina stroncijevega standarda, 1 000 µg/ml v 0,5 M raztopini klorovodikove kisline („SpectrosoL“ ali ekvivalenten)
- 3.4.2 Raztopina stroncijevega standarda, 100 µg/ml: s pipeto se prenese 10,0 ml osnovne raztopine stroncijevega standarda (3.4.1) v 100-mililitrsko merilno bučko. Do končne prostornine se dolije 0,07 M raztopine klorovodikove kisline (3.2) in premeša.
4. Aparatura
- 4.1 Običajna laboratorijska oprema
- 4.2 Membranski filter s porami velikosti 0,45 µm
- 4.3 Atomski absorpcijski spektrometer, opremljen z žarnico s stronjijsko votlo katodo
5. Postopek
- 5.1 Priprava vzorca
- Raztopina, pripravljena po A.5.1.4, se uporablja za določanje vsebnosti stroncija.
- 5.1.1 S pipeto se prenese 5,0 ml raztopine kalijevega klorida (3.3) in alikvot (W_{Sr} ml) razredčenega filtrata (A.5.1.4) v 100-mililitrsko merilno bučko, da se dobi pričakovana koncentracija od 2 do 5 µg stroncija na mililiter. (Alikvot 25 ml bi moral biti zadostna začetna točka.) Do potrebne prostornine se dolije 0,07 M raztopine klorovodikove kisline (3.2) in premeša.
- 5.1.2 Še isti dan se z atomsko absorpcijsko spektrometrijo določi koncentracija stroncija v raztopini (5.1.1).
- 5.2 Pogoji za atomsko absorpcijsko spektrometrijo
- Plamen: dušikov oksid/aceten
- Valovna dolžina: 460,7 nm
- Poprava ozadja: ne
- Pogoji za gorivo: pusto, za največjo absorbanco bo potrebna optimizacija višine gorilnika in pogojev za gorivo.
- 5.3 Umeritev
- 5.3.1 V skupino 100-mililitrskih merilnih bučk se s pipeto prenese 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 in 5,0 ml raztopine stroncijevega standarda (3.4.2). V vsako stekleničko se s pipeto prenese 5,0 ml raztopine kalijevega klorida (3.3); do potrebne prostornine se dolije 0,07 M raztopine klorovodikove kisline (3.2) in premeša. Raztopine vsebujejo v navedenem zaporedju 1,0, 2,0, 4,0 in 5,0 µg stroncija na mililiter.
- Podobno se brez dodajanja standardne raztopine stroncija pripravi tudi slepa raztopina.
- 5.3.2 Izmeri se absorbanca slepe (5.3.1) raztopine in dobljena vrednost uporabi kot ničta koncentracija stroncija za umeritveno krivuljo. Izmeri se absorbanca za vsak umeritveni stroncijev standard (5.3.1). Nariše se umeritvena krivulja vrednosti absorbanke glede na koncentracijo stroncija.
- 5.4 Določanje
- Izmeri se absorbanca raztopine vzorca (5.1.1). Z umeritvene krivulje se odčita koncentracija stroncija, ki ustreza vrednosti absorbanke, dobljene za raztopino vzorca.
6. Izračun
- Vsebnost topnega stroncija (% m/m) v pigmentu se izračuna s formulo:

$$\% \text{ (m/m) topnega stroncija} = \frac{c \times V}{10W_{\text{Sr}} \times m},$$

pri čemer je:

m = masa vzorca, odvzetega za analizo, v gramih (A.5.1.1),

c = koncentracija stroncija v raztopini vzorca (5.1.1), dobljena z umeritvene krivulje, v mikrogramih na mililiter,

V = volumen topila za ekstrakcijo v mililitrih (A.5.1.2),

W_{Sr} = volumen ekstrakta, dobljenega v 5.1.1, v mililitrih.

7. Ponovljivost

Najboljši približek ponovljivosti, ki je na voljo (ISO 5725) za to metodo, je 0,09 % pri 0,6-odstotni (m/m) vsebnosti topnega stroncija.

8. *Opomba*

Uporaba induktivno sklopljene plazme – optične emisijske spektrometrije je dovoljena kot alternativa plamenski atomski absorpcijski spektrometriji.

KVALITATIVNO IN KVANTITATIVNO DOLOČANJE BENZILNEGA ALKOHOLA V KOZMETIČNIH IZDELKIH**A. Kvalitativno določanje**1. *Področje uporabe*

Ta metoda opisuje kvalitativno določanje benzilnega alkohola v kozmetičnih izdelkih.

2. *Princip*

Benzilni alkohol se kvalitativno določi s tankoplastno kromatografijo na ploščah iz silikagela.

3. *Reagenti*

Vsi reagenti morajo biti analitsko čisti.

3.1 Benzilni alkohol

3.2 Kloroform

3.3 Etanol, absolutni

3.4 n-pentan

3.5 Topilo za razvijanje: dietilni eter

3.6 Standardna raztopina benzilnega alkohola: 0,1 g benzilnega alkohola (3.1) se odtehta v 100-mililitrsko merilno bučko, do potrebne prostornine se dolije etanol (3.3) in premeša.

3.7 Tankoplastne kromatografske plošče, steklo 100 x 200 mm ali 200 x 200 mm, prevlečene z 0,25-milimetrskim slojem iz silikagela 60 F₂₅₄.

3.8 Reagent za vidni prikaz: 12-molibdofosforna kislina, 10 % (m/v) v etanolu (3.3).

4. *Aparatura*

4.1 Običajna priprava za tankoplastno kromatografijo

4.2 Posoda za kromatografijo, komora z dvojno kadjo, skupne mere so približno 80 mm x 230 mm x 240 mm

4.3 Kromatografski papir: whatman ali ekvivalenten

4.4 Ultravijolična svetilka, valovna dolžina 254 nm

5. *Postopek*5.1 *Priprava vzorca*

V 10-mililitrsko merilno bučko se odtehta 1,0 g izdelka za analizo. Doda se 3 ml kloroforma (3.2) in močno stresa, dokler se izdelek ne dispergira. Do potrebne prostornine se dolije etanol (3.3) in močno stresa, dokler ne nastane čista ali skoraj čista raztopina.

5.2 *Tankoplastna kromatografija*

5.2.1 Kromatografska posoda (4.2) se nasiti z n-pentanom (3.4), kakor sledi: stena komore, ki je ob zadnji kadi, je obložena s kromatografskim papirjem (4.3), tako da spodnji rob papirja leži v kadi. 25 ml n-pentana se prenese (3.4.) v zadnjo kad tako, da se to topilo naliže po izpostavljeni površini obloge papirja za kromatografijo. Nato se takoj pokrije s pokrovom in pusti posodo stati 15 minut.

5.2.2 Na ustrezne točke na startni črti plošče za tankoplastno kromatografijo (3.7) se nanese 10 µl raztopine vzorca (5.1) in 10 µl standardne raztopine benzilnega alkohola (3.6). Pusti se, da se posuši.

5.2.3 10 ml dietilnega etra (3.5) se odkapa v sprednjo kad posode in takoj potem se plošča (5.2.2) postavi v isto kad. Pokrov posode se hitro zapre in plošča se razvija na razdalji 150 mm. Plošča se nato odstrani iz posode za kromatografijo, da se posuši pri sobni temperaturi.

5.2.4 Plošča se pregleda pod ultravijolično svetlobo (5.2.3) in označi se lega vijoličnih lis. Plošča se naprši z reagentom za vidni prikaz (3.8) in se nato približno 15 minut segreva pri 120 °C. Benzilni alkohol se pojavi kot temnomodra lisa.

5.2.5 Izračuna se vrednost R_f , dobljena za standardno raztopino benzilnega alkohola. Temnomodra lisa z isto vrednostjo R_f , dobljena za raztopino vzorca, kaže navzočnost benzilnega alkohola.

Meja detekcije: 0,1 µg benzilnega alkohola.

B. Kvantitativno določanje

1. Področje uporabe

Ta metoda opisuje kvantitativno določanje benzilnega alkohola v kozmetičnih izdelkih.

2. Opredelitev

Količina benzilnega alkohola, določena s to metodo, se izrazi kot masni odstotek (% m/m).

3. Princip

Vzorec se ekstrahira z metanolom in količina benzilnega alkohola v ekstraktu se določi s tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti (HPLC).

4. Reagenti

Vsi reagenti morajo biti analitsko čisti in primerni za HPLC.

4.1 Metanol

4.2.4 4-etoksifenol

4.3 Benzilni alkohol

4.4 Mobilna faza: metanol (4.1)/voda (45: 55; v/v)

4.5 Osnovna standardna raztopina benzilnega alkohola: v 100-mililitrsko merilno bučko se čim bolj natančno odtehta 0,1 g benzilnega alkohola (4.3). Do potrebne prostornine se dolije metanol (4.1) in premeša.

4.6 Osnovna raztopina internega standarda: v 100-mililitrsko merilno bučko se čim bolj natančno odtehta 0,1 g 4-etoksifenola (4.2). Do potrebne prostornine se dolije metanol (4.1) in premeša.

4.7 Standardne raztopine: v skupino 25-mililitrskih merilnih bučk se s pipeto prenese osnovna raztopina alkohola (4.5) in osnovna raztopina internega standarda (4.6) v skladu s spodnjo tabelo. Do potrebne prostornine se dolije metanol (4.1) in premeša.

Standardna raztopina	Koncentracija benzilnega alkohola		Koncentracija 4-etoksifenola	
	Dodani ml (4.5)	µg/ml (*)	Dodani ml (4.6)	µg/ml (*)
I	0,5	20	2,0	80
II	1,0	40	2,0	80
III	2,0	80	2,0	80
IV	3,0	120	2,0	80
V	5,0	200	2,0	80

(*) Vrednosti so izražene kot indikacija in ustrezajo koncentracijam standardnih raztopin, ki so bile pripravljene z raztopinami benzilnega alkohola (4.5) in 4-etoksifenola (4.6), ki vsebuje v navedenem zaporedju natanko 0,1 % (m/v) benzilnega alkohola in natanko 0,1 % (m/v) 4-etoksifenola.

5. Aparatura

5.1 Običajna laboratorijska oprema

5.2 Oprema za tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti z UV detektorjem z nastavljivo valovno dolžino in 10-mikrolitrskim injektorjem z zanko s stalnim volumnom

5.3 Analitska kolona: 250 mm x 4,6 mm, iz nerjavečega jekla, napolnjena s 5 spherisorba ODS ali ekvivalentom.

- 5.4 Vodna kopel
- 5.5 Ultrazvočna kopel
- 5.6 Centrifuga
- 5.7 Epruvete za centrifugiranje s 15-mililitrsko kapaciteto
6. Postopek
- 6.1 Priprava vzorca
- 6.1.1 V epruveto za centrifugiranje (5.7) se čim bolj natančno odtehta 0,1 g (m gram) vzorca in doda 5 ml metanola (4.1).
- 6.1.2 10 minut se segreva v vodni kopeli (5.4), ki ima 50 °C, nato se epruveta postavi v ultrazvočno kopel (5.5), dokler se vzorec popolnoma ne dispergira.
- 6.1.3 Ohladi se in nato pet minut centrifugira pri 3 500 obratih.
- 6.1.4 Supernatantna tekočina se prenese v 25-mililitrsko merilno bučko.
- 6.1.5 Ekstrakcija vzorca se ponovi z dodatnimi 5 ml metanola (4.1). Ekstrakta se zmešata v 25-mililitrski merilni bučki.
- 6.1.6 S pipeto se prenese 2,0 ml osnovne raztopine internega standarda (4.6) v 25-mililitrsko merilno bučko. Do potrebne prostornine se dolije metanol (4.1) in premeša. Raztopina se uporabi v fazi kvantitativnega določanja pri tej analizi, opisani v 6.4.
- 6.2 Kromatografija
- 6.2.1 Oprema za tekočinsko kromatografijo visoke zmogljivosti (5.2) se nastavi po običajni poti. Hitrost pretoka mobilne faze (4.4) se nastavi na 2,0 ml na minuto.
- 6.2.2 Valovna dolžina UV-detektorja (5.2) se nastavi na 210 nm.
- 6.3 Umeritev
- 6.3.1 Vbrizga se 10 µl vsake izmed standardnih raztopin alkohola (4.7) in izmerita se površini vrhov benzilnega alkohola in 4-etoksifenola.
- 6.3.2 Za vsako standardno raztopino benzilnega alkohola (4.7) se izračuna razmerje med površinama vrhov benzilnega alkohola in 4-etoksifenola. Ob uporabi dobljenih razmerij se nariše umeritvena krivulja, tako da se navedena razmerja vnesejo na ordinatno os in koncentracije benzilnega alkohola v µg na mililiter na abscisno os.
- 6.4 Kvantitativno določanje
- 6.4.1 Vbrizga se 10 µl raztopine vzorca (6.1.6) in izmerita se površini vrhov benzilnega alkohola in 4-etoksifenola. Izračuna se razmerje med površinama vrhov alkohola in 4-etoksifenola. Ta postopek se ponovi z nadaljnjimi 10 µl alikvota raztopine vzorca, dokler ni konsistentnih rezultatov.
- 6.4.2 Z umeritvene krivulje (6.3.2) se odčita koncentracija benzilnega alkohola, ki ustreza razmerju površin vrhov benzilnega alkohola s 4-etoksifenolom.
7. Izračun

Vsebnost benzilnega alkohola v vzorcu se izračuna kot masni odstotek po naslednji formuli:

$$\% \text{ (m/m) benzilnega alkohola} = \frac{c}{400 \times m},$$

pri čemer je:

m = masa vzorca, odvzetega za analizo, v gramih (6.1.1),

in

c = koncentracija benzilnega alkohola v raztopini vzorca (6.1.6), dobljena z umeritvene krivulje, v mikrogramih na mililiter.

8. Ponovljivost ⁽¹⁾

Pri 1-odstotni (m/m) vsebnosti benzilnega alkohola razlika med rezultati dveh kvantitativnih določanj, opravljenih vzporedno na istem vzorcu, naj ne bi presegla 0,10 %.

⁽¹⁾ ISO 5725.

KVALITATIVNO DOLOČANJE CIRKONIJA IN KVANTITATIVNO DOLOČANJE CIRKONIJA, ALUMINIJA IN KLORA V SREDSTVIH PROTI ZNOJENJU, KI NISO V OBLIKI RAZPRŠILA

Metoda je sestavljena iz petih korakov:

- A. Kvalitativno določanje cirkonija
- B. Kvantitativno določanje cirkonija
- C. Kvantitativno določanje aluminija
- D. Kvantitativno določanje klora
- E. Izračun razmerij med aluminijevimi in cirkonijevimi atomi ter med aluminijevimi in cirkonijevimi atomi ter atomi klora

A. Kvalitativno določanje cirkonija

1. *Področje uporabe*
Metoda opisuje kvantitativno določanje cirkonija v nerazpršilnih kozmetičnih izdelkih proti znojenju. Do zdaj še niso poskusili opisati metode, primerne za kvalitativno določanje aluminij-cirkonijevih-hidroksid kloridnih kompleksov ($\text{Al}_x\text{Zr}(\text{OH})_y\text{Cl}_z\cdot n\text{H}_2\text{O}$).
2. *Princip*
Cirkonij se kvalitativno določi z značilno rdeče-vijoličasto oborino, ki nastane z alizarin rdečim S v zelo kislih pogojih.
3. *Reagenti*
Vsi reagenti morajo biti analitsko čisti.
 - 3.1 Klorovodikova kislina, koncentrirana ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$)
 - 3.2 Raztopina alizarin rdečega S (Cl. 58005): 2-odstotni (m/v) vodni natrijev alizarin sulfonat.
4. *Aparatura*
 - 4.1 Običajna laboratorijska oprema
5. *Postopek*
 - 5.1 Približno 1 g vzorca v epruveti se doda 2 ml vode. Zamaši se in stresa.
 - 5.2 Doda se tri kapljice raztopine alizarin rdečega S (3.2) in nato še 2 ml koncentrirane klorovodikove kisline (3.1). Zamaši se in stresa.
 - 5.3 Stoji naj približno dve minuti.
 - 5.4 Rdeče-vijoličasto obarvana supernatantna raztopina in oborina kažeta navzočnost cirkonija.

B. Kvantitativno določanje cirkonija

1. *Področje uporabe*
Ta metoda je primerna za kvantitativno določanje cirkonija v aluminij-cirkonijevih-hidroksid kloridnih kompleksih do najvišje koncentracije 7,5 % (m/m) cirkonija v sredstvih proti znojenju, ki niso v obliki razpršila.
2. *Postopek*
Cirkonij se ekstrahira iz izdelka v kislih pogojih in kvantitativno določi s plamensko atomsko absorpcijsko spektrometrijo.
3. *Reagenti*
Vsi reagenti morajo biti analitsko čisti.
 - 3.1 Klorovodikova kislina, koncentrirana ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$)
 - 3.2 Raztopina klorovodikove kisline, 10 % (v/v): 500 ml vode v čaši se ob neprestanem mešanju doda 100 ml koncentrirane klorovodikove kisline (3.1). Raztopina se prenese v litrsko merilno bučko in do potrebne prostornine napolni z vodo.
 - 3.3 Osnovna raztopina cirkonijevega standarda, 1 000 $\mu\text{g/ml}$ v 0,5 M raztopini solne kisline („SpectrosoL“ ali ekvivalenten)

- 3.4 Aluminijev klorid (hidriran) ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): reagent: 22,6 g aluminijevega klorida heksahidrata se raztopi v 250 ml 10-odstotne (v/v) raztopine klorovodikove kisline (3.2).
- 3.5 Reagent amonijevega klorida: 5,0 g amonijevega klorida se raztopi v 250 ml 10-odstotne (v/v) raztopine klorovodikove kisline (3.2).
4. *Aparatura*
- 4.1 Običajna laboratorijska oprema
- 4.2 Grelec z magnetnim mešalom
- 4.3 Filtrirni papir (whatman št. 41 ali ekvivalenten)
- 4.4 Atomski absorpcijski spektrometer, opremljen z žarnico s cirkonijevo votlo katodo
5. *Postopek*
- 5.1 *Priprava vzorca*
- 5.1.1 V 150-mililitrsko čašo se čim natančneje odtehta 1,0 g (m gram) homogenega vzorca izdelka. Doda se 40 ml vode in 10 ml koncentrirane klorovodikove kisline (3.1).
- 5.1.2 Čaša se postavi na grelec z magnetnim mešalom (4.2). Začne se mešati in segrevati do vrelišča. Da bi preprečili hitro sušenje, se čaša pokrije z urnim steklom. Raztopina vre pet minut, nato se odstrani z grelca in pusti, da se ohladi na sobno temperaturo.
- 5.1.3 S filtrirnim papirjem (4.3) se filtrira vsebina čaše v 100-mililitrsko merilno bučko. Čaša se dvakrat spere, vsakič z 10 mililitri vode, in to se po končanem filtriranju doda v bučko. Do potrebne prostornine se doda voda in premeša. Ta raztopina se uporablja tudi za kvantitativno določanje aluminija (del C).
- 5.1.4 V 50-mililitrsko merilno bučko se s pipeto prenese 20,00 ml raztopine vzorca (5.1.3), 5,00 ml reagenta aluminijev klorid (3.4) in 5,00 ml reagenta amonijev klorid (3.5). Do potrebne prostornine se dolije 10-odstotna raztopina klorovodikove kisline (3.2) in premeša.
- 5.2 *Pogoji za atomsko absorpcijsko spektrometrijo*
- Plamen: dušikov oksid/acetilen
- Valovna dolžina: 360,1 nm
- Poprava ozadja: ne
- Pogoji za gorivo: bogato, za največjo absorbanco je potrebna optimizacija velikosti gorilnika in pogojev za gorivo.
- 5.3 *Umeritev*
- 5.3.1 V skupino 50-mililitrskih merilnih bučk se s pipeto prenese 5,00, 10,00, 15,00, 20,00 in 25,00 ml osnovne raztopine cirkonijevega standarda (3.3). V vsako izmed merilnih bučk se s pipeto prenese tudi 5,00 ml reagenta aluminijev klorid (3.4) in 5,00 ml reagenta amonijev klorid (3.5). Do potrebne prostornine se dolije 10-odstotna (v/v) raztopina klorovodikove kisline (3.2) in premeša. Te raztopine vsebujejo v navedenem zaporedju 100, 200, 300, 400 in 500 µg cirkonija na mililiter.
- Podobno se pripravi slepa raztopina, vendar brez standardne raztopine cirkonija.
- 5.3.2 Izmeri se absorbanca slepe raztopine (5.3.1) in dobljena vrednost se uporabi za umeritveno krivuljo kot ničta koncentracija cirkonija. Izmeri se absorbanca za vsak umeritveni standard (5.3.1). Nariše se umeritvena krivulja vrednosti absorbance glede na koncentracijo cirkonija.
- 5.4 *Kvantitativno določanje*
- Izmeri se absorbanca raztopine vzorca (5.1.4). Z umeritvene krivulje se odčita koncentracija cirkonija, ki ustreza vrednosti absorbance, dobljene za raztopino vzorca.
6. *Izračun*
- Vsebnost cirkonija v vzorcu se izračuna kot masni odstotek po naslednji formuli:

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

pri čemer je:

m = masa vzorca, odvzetega za analizo, v gramih (5.1.1),

in

c = koncentracija cirkonija v raztopini vzorca (5.1.4), dobljena z umeritvene krivulje, v mikrogramih na mililiter.

7. *Ponovljivost* ⁽¹⁾

Pri 3-odstotni (m/m) vsebnosti cirkonija v vzorcu razlika med rezultati dveh določanj, opravljenih vzporedno na istem vzorcu, naj ne bi presegla 0,10 % (m/m).

8. *Opomba*

Uporaba induktivno sklopljene plazme – optične spektrometrije je dovoljena kot alternativa plamenski atomski absorpcijski spektrometriji.

C. Kvantitativno določanje aluminija1. *Področje uporabe*

Ta metoda je primerna za kvantitativno določanje aluminija v aluminij-cirkonijevih-hidroksid kloridnih kompleksih do najvišje koncentracije 12 % (m/m) aluminija v sredstvih proti znojenju, ki niso v obliki razpršila.

2. *Princip*

Aluminij je ekstrahiran iz izdelka v kislih pogojih in se kvantitativno določi s plamensko absorpcijsko spektrometrijo.

3. *Reagenti*

Vsi reagenti morajo biti analitsko čisti.

3.1 Klorovodikova kislina, koncentrirana ($d_{20} = 1,18$ g/ml)

3.2 Raztopina klorovodikove kisline, 1 % (v/v): 500 ml vode v čaši se doda ob neprestanem mešanju 10 ml koncentrirane klorovodikove kisline (3.1). Ta raztopina se prenese v litrsko bučko in do potrebne prostornine napolni z vodo.

3.3 Osnovna raztopina aluminijevega standarda, 1 000 µg/ml v 0,5 M raztopini dušikove kisline („Spectrosol“ ali ekvivalenten)

3.4 Reagent kalijev klorid: 10,0 g kalijevega klorida se raztopi v 250 ml 1-odstotne (v/v) raztopine klorovodikove kisline (3.2).

4. *Aparatura*

4.1 Običajna laboratorijska oprema

4.2 Atomski absorpcijski spektrometer, opremljen z žarnico z aluminijevo votlo katodo

5. *Postopek*5.1 *Priprava vzorca*

Za določanje vsebnosti aluminija se uporablja spojina, pripravljena v B.5.1.3.

5.1.1 V 100-mililitrsko merilno bučko se s pipeto prenese 5,00 ml raztopine vzorca (B.5.1.3.) in 10,00 ml reagenta kalijev klorid (3.4). Do potrebne prostornine se napolni z 1-odstotno (v/v) raztopino klorovodikove kisline (3.2) in premeša.

5.2 *Pogoji za atomsko absorpcijsko spektrometrijo*

Plamen: dušikov oksid/acetilen

Valovna dolžina: 309,3 nm

Poprava ozadja: ne

Pogoji za gorivo: bogato; za največjo absorbanco bo treba optimizirati velikost gorilnika in pogoje za gorivo.

5.3 *Umeritev*

5.3.1 V skupino 100-mililitrskih merilnih bučk se s pipeto prenese 1,00, 2,00, 3,00, 4,00 in 5,00 ml osnovne raztopine aluminijevega standarda (3.3). Vsaki merilni bučki se s pipeto doda še 10,00 ml reagenta kalijev klorid (3.4) in do potrebne prostornine dolije 1-odstotno (v/v) raztopino klorovodikove kisline (3.2) ter premeša. Te raztopine vsebujejo 10, 20, 30, 40 in 50 µg aluminija na mililiter.

Podobno se pripravi tudi slepa raztopina, a brez dodajanja osnovne raztopine aluminijevega standarda.

⁽¹⁾ ISO 5725.

- 5.3.2 Izmeri se absorbanca slepe raztopine (5.3.1) in dobljena vrednost uporabi kot ničta koncentracija aluminija za umeritveno krivuljo. Absorbanca se izmeri za vsak umeritveni standard. Nariše se umeritvena krivulja vrednosti absorbance glede na koncentracijo aluminija.

5.4 Določanje

Izmeri se absorbanca raztopine vzorca (5.1.1). Z umeritvene krivulje se odčita koncentracija aluminija, ki ustreza vrednosti absorbance, dobljeni za raztopino vzorca.

6. Izračun

Vsebnost aluminija v vzorcu se izračuna kot masni odstotek po naslednji formuli:

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

pri čemer je:

m = masa vzorca, odvzetega za analizo (B.5.1.1), v gramih,

in

c = koncentracija aluminija v raztopini vzorca (5.1.1), dobljena z umeritvene krivulje, v mikrogramih na mililiter.

7. Ponovljivost ⁽¹⁾

Pri 3,5-odstotni (m/m) vsebnosti aluminija razlika med rezultati dveh kvantitativnih določanj, opravljenih vzporedno na istem vzorcu, naj ne bi presegla 0,10 % (m/m).

8. Opomba

Uporaba induktivno sklopljene plazme – optične emisijske spektrometrije je dovoljena kot alternativa plamensko atomski absorpcijski spektrometriji.

D. Kvantitativno določanje klora

1. Področje kvantitativnega določanja

Ta metoda je primerna za določanje klora v obliki kloridnega iona v aluminij-cirkonijevih-hidroksid kloridnih kompleksih v sredstvih proti znojenju, ki niso v obliki razpršila.

2. Princip

Kloridni ion v izdelku se kvantitativno določi s potenciometrično titracijo s standardno raztopino srebrovega nitrata.

3. Reagenti

Vsi reagenti morajo biti analitsko čisti.

3.1 Dušikova kislina, koncentrirana ($d_{20} = 1,42 \text{ g/ml}$)

3.2 Raztopina dušikove kisline, 5 % (v/v): 25 ml koncentrirane dušikove kisline (3.1) se ob neprestanem mešanju doda v 250 ml vode v čaši. Ta raztopina se prenese v 500-mililitrsko merilno bučko in do potrebne prostornine dolije vodo.

3.3 Aceton

3.4 Srebrov nitrat, 0,1 M merilna raztopina („AnalaR“ ali ekvivalenten).

4. Aparatura

4.1 Običajna laboratorijska oprema

4.2 Grelec z magnetnim mešalom

4.3 Srebrna elektroda

4.4 Kalomelna referenčna elektroda

4.5 pH-/milivoltmeter, ustrezen za potenciometrično titracijo

⁽¹⁾ ISO 5725.

5. *Postopek*
- 5.1 *Priprava vzorca*
- 5.1.1 V 250-mililitrsko čašo se čim bolj natančno odtehta 1,0 g (m gram) homogenega vzorca izdelka. Doda se 80 ml vode in 20 ml 5-odstotne (v/v) raztopine dušikove kisline (3.2).
- 5.1.2 Čaša je postavljena na grelec z magnetnim mešalom (4.2). Začne se mešati in segreva naj se do vrelišča. Da bi se preprečili prehitro sušenje, se na posodo postavi urno steklo. Raztopina naj vre pet minut, nato se čaša ohladi na sobno temperaturo.
- 5.1.3 Doda se 10 ml acetona (3.3), elektrode (4.3 in 4.4) se potopijo pod površino raztopine in začne se mešanje. Titrira se potenciometrično z 0,1 M raztopino srebrovega nitrata (3.4) in nariše se diferencialna krivulja, da bi se tako določila končna točka (V ml).
6. *Izračun*
- Vsebnost klora v vzorcu se izračuna kot masni odstotek po naslednji formuli:

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

pri čemer je:

m = masa vzorca, odvzetega za analizo (5.1.1), v gramih
in

v = prostornina 0,1 M srebrovega nitrata, ki je bil titriran do končne točke (5.1.3), v mililitrih.

7. *Ponovljivost⁽¹⁾*
- Pri 4-odstotni (m/m) vsebnosti klora v vzorcu razlika med rezultati dveh določanj, opravljenih vzporedno na istem vzorcu, naj ne bi presegla 0,10 % (m/m).

E. Izračun razmerij med aluminijevimi in cirkonijevimi atomi ter med aluminijevimi in cirkonijevimi atomi ter klorovimi atomi

1. *Izračun razmerja med aluminijevimi in cirkonijevimi atomi*
- Al: Zr se izračuna po formuli:

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

2. *Izračun razmerja med aluminijevimi in cirkonijevimi atomi ter klorovimi atomi*
- (Al + Zr): Cl se izračuna po formuli:

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

KVALITATIVNO IN KVANTITATIVNO DOLOČANJE HEKSAMIDINA, DIBROMOHEKSAMIDINA, DIBROMOPROPAMIDINA IN KLOORHEKSIDINA

1. *Področje uporabe*
- Ta metoda opisuje kvalitativno in kvantitativno določanje:
- heksamidina in njegovih soli, vključno z izetionatom in 4-hidroksibenzoatom,
 - dibromoheksamidina in njegovih soli, vključno z izetionatom,
 - dibromopropamidina in njegovih soli, vključno z izetionatom,
 - kloroheksidinskega diacetata, diglukonata in dihidroklorida v kozmetičnih izdelkih.
2. *Opredelitev*
- Koncentracije heksamidina, dibromoheksamidina, dibromopropamidina in kloroheksidina, določene s to metodo, se izrazijo kot masni odstotek (% m/m).
3. *Princip*
- Kvalitativno in kvantitativno določanje se opravi s tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti (HPLC) z reverzno fazo, ki ji sledi ultravijolična spektrofotometrična detekcija. Heksamidin, dibromoheksamidin, dibromopropamidin in klorheksidin se kvalitativno določijo s svojimi retenzijskimi časi na kromatografski koloni.

⁽¹⁾ ISO 5725.

4. Reagenti

Vsi reagenti morajo biti analitsko čisti in primerni za HPLC, kadar je ustrezno.

4.1 Metanol

4.2 1-heptansulfonska kislina, natrijeva sol, monohidrat

4.3 Led-očetna kislina, ($d_{20} = 1,05$ g/ml)

4.4 Natrijev klorid

4.5 Mobilne faze

4.5.1 Topilo I: 0,005 M raztopina 1-heptansulfonske kisline, natrijeve soli, monohidrata (4.2) v metanolu (4.1), uravnana z led-očetno kislino (4.3) na pH 3,5.

4.5.2 Topilo II: 0,005 M raztopina 1-heptansulfonske kisline, natrijeve soli, monohidrata (4.2) v vodi, uravnana z led-očetno kislino (4.3) na pH 3,5.

Opomba: Če je treba spremeniti obliko krivulj, se mobilne faze lahko spremenijo in pripravijo:

— topilo I: 5,84 g natrijevega klorida (4.4) in 1,1013 g 1-heptansulfonske kisline, natrijeve soli in monohidrata (4.2) se raztopi v 100 ml vode. Doda se 900 ml metanola (4.1) in z led-očetno kislino (4.3) uravna pH na 3,5;

— topilo II: 5,84 g natrijevega klorida (4.4) in 1,1013 g 1-heptansulfonske kisline, natrijeve soli, monohidrata (4.2) se raztopi v litru vode in z led-očetno kislino (4.3) uravna pH na 3,5.

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

4.10 Referenčne raztopine: pripravi se 0,05-odstotne (m/v) raztopine iz vsake od štirih snovi za konzerviranje (4.6 do 4.9) v topilu I (4.5.1).

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

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

5. Aparatura

5.1 Običajna laboratorijska oprema

5.2 Kromatograf za tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti z UV-detektorjem z nastavljivo valovno dolžino

5.3 Analitska kolona: nerjaveče jeklo, dolžina 30 cm, notranji premer 4 mm, vsebuje μ -Bondapack C_{18} , 10 μ m ali ekvivalenten

5.4 Ultrazvočna kopel

6. Kvalitativno določanje

6.1 Priprava vzorca

Približno 0,5 g vzorca se odtehta v 10-mililitrsko merilno bučko in do končne prostornine dolije topilo I (4.5.1). Bučka se za 10 minut postavi v ultrazvočno kopel (5.4). Raztopina se filtrira ali centrifugira. Supernatant ali filtrat se zbere za kromatografijo.

6.2 Kromatografija

6.2.1 Stopnja mobilne faze

Čas (min)	Topilo I (% v/v) (4.5.1)	Topilo II (% v/v) (4.5.2)
0	50	50
15	65	35
30	65	35
45	50	50

- 6.2.2 Pretok mobilne faze (6.2.1) se nastavi na 15 ml/min in temperatura kolone na 35 °C.
- 6.2.3 Valovna dolžina detektorja se nastavi na 264 nm.
- 6.2.4 Vbrizga se 10 µl vsake od referenčnih raztopin (4.10) in označi njihove kromatograme.
- 6.2.5 Vbrizga se 10 µl raztopine vzorca (6.1) in označi njen kromatogram.
- 6.3 Ugotoviti je treba, ali so navzoči heksamidin, dibromoheksamidin, dibromopropamidin ali kloroheksidin, in sicer s primerjanjem retenzijskega(-ih) časa(-ov) vrhov, opisanih v 6.2.5, s tistimi, ki so bili dobljeni iz referenčnih raztopin v 6.2.4.
7. *Kvantitativno določanje*
- 7.1 Kvantitativno določanje
- Priprava standardnih raztopin
- Uporabi se eden od konzervansov (od 4.6 do 4.9), ki ga ni v vzorcu, kot interni standard. Če to ni mogoče, se lahko uporabi triklokarban (4.11) ali halokarban (4.12).
- 7.1.1 0,05-odstotna (m/v) osnovna raztopina v topilu I (4.5.1) konzervansa, opredeljenega v 6.3
- 7.1.2 0,05-odstotna (m/v) osnovna raztopina v topilu I (4.5.1) konzervansa, izbranega za interni standard
- 7.1.3 Za vsak kvalitativno določen konzervans se pripravi štiri standardne raztopine, tako da se v skupino 10-mililitrskih merilnih bučk prenese osnovne raztopine kvalitativno določenega konzervansa (7.1.1) in ustrezne osnovne raztopine internega standarda (7.1.2) v skladu s spodnjo tabelo. Vsaka bučka se napolni do potrebne prostornine s topilom I (4.5.1) in premeša.

Standardna raztopina	Osnovna raztopina internega standarda	Osnovna raztopina kvalitativno določenega konzervansa	
	dodani ml (7.1.2)	dodani ml (7.1.1)	µg/ml (*)
I	1,0	0,5	25
II	1,0	1,0	50
III	1,0	1,5	75
IV	1,0	2,0	100

(*) Vrednosti so izražene kot indikacija in ustrezajo koncentracijam kvalitativno določenega konzervansa v standardnih raztopinah, pripravljenih z osnovno raztopino, ki vsebuje natanko 0,05 % kvalitativno določenega konzervansa.

- 7.2 Priprava vzorca
- 7.2.1 V 10-mililitrsko merilno bučko se čim bolj natančno odtehta 0,5 g (p gram) vzorca, doda se 1,0 ml raztopine internega standarda (7.1.2) in 6 ml topila I (4.5.1) ter premeša.
- 7.2.2 Za 10 minut je postavljena bučka v ultrazvočno kopel (5.4). Naj se ohladi. Do potrebne prostornine se dolije topilo I in premeša. Centrifugira ali filtrira se skozi naguban filtrirni papir. Zbere se supernatant ali filtrat za kromatografijo.
- 7.3 Kromatografija
- 7.3.1 Nastavijo se stopnja mobilne faze, hitrost pretoka, temperatura kolone in valovna dolžina detektorja aparature za HPLC (5.2), potrebnih za fazo kvalitativne določitve (6.2.1 do 6.2.3).
- 7.3.2 Vbrizga se 10 µl raztopine vzorca (7.2.2) in izmerijo površine vrhov. Postopek se ponovi z nadaljnjimi 10 µl alikvota raztopine vzorca, dokler se ne dobijo konsistentni rezultati. Izračuna se razmerje med površinami vrhov, ki jih naredijo spojine, potrebne za analizo, in površino vrhov internega standarda.
- 7.4 Umeritev
- 7.4.1 Vbrizga se 10 µl vsake izmed standardnih raztopin (7.1.3) in izmerijo površine vrhov.
- 7.4.2 Za vsako standardno raztopino (7.1.3) se izračuna razmerje površine vrhov heksamidina, dibromoheksamidina, dibromopropamidina ali klorheksidina in površine vrhov internega standarda. Z vnašanjem dobljenih razmerij na ordinato in ustreznih koncentracij kvalitativno določenih konzervansov v standardni raztopini v mikrogramih na mililiter na absciso se nariše umeritvena krivulja.
- 7.4.3 Z umeritvene krivulje (7.4.2) se odčita koncentracija kvalitativno določenega konzervansa e, ki ustreza v 7.3.2 izračunanemu razmerju površine vrha.

8. *Izračun*

- 8.1 Vsebnost heksamidina, dibromoheksamidina, dibromopropamidina ali kloroheksidina v vzorcu se izračuna kot masni odstotek po naslednji formuli:

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

pri čemer je:

p = masa vzorca, odvzetega za analizo, v gramih (7.2.1),

c = koncentracija konzervansa v raztopini vzorca, dobljena z umeritvene krivulje, v mikrogramih na mililiter,

MW₁ = molekulska masa osnovne oblike navzočega konzervansa
inMW₂ = molekulska masa ustrezne soli (glej točko 10).9. *Ponovljivost⁽¹⁾*

Za 0,1-odstotno (m/m) koncentracijo heksamidina, dibromoheksamidina, dibromopropamidina ali klorheksidina razlika med rezultati dveh določanj količine, opravljenih vzporedno na istem vzorcu, naj ne bi presegla 0,005 %.

10. *Tabela mas posameznih spojin*

Heksamidin	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₂	354,45
Heksamidin diizetionat	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₂ · 2C ₂ H ₆ O ₄ S	606,72
Heksamidin di-p-hidroksibenzoat	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₂ · 2C ₇ H ₆ O ₃	630,71
Dibromoheksamidin	C ₂₀ H ₂₄ Br ₂ N ₄ O ₂	512,24
Dibromoheksamidin diizetionat	C ₂₀ H ₂₄ Br ₂ N ₄ O ₂ · 2C ₂ H ₆ O ₄ S	764,51
Dibromopropamidin	C ₁₇ H ₁₈ Br ₂ N ₄ O ₂	470,18
Dibromopropamidin diizetionat	C ₁₇ H ₁₈ Br ₂ N ₄ O ₂ · 2C ₂ H ₆ O ₄ S	722,43
Kloroheksidin	C ₂₂ H ₃₀ Cl ₂ N ₁₀	505,45
Kloroheksidin diacetat	C ₂₂ H ₃₀ Cl ₂ N ₁₀ · 2C ₂ H ₄ O ₂	625,56
Kloroheksidin diglukonat	C ₂₂ H ₃₀ Cl ₂ N ₁₀ · 2C ₆ H ₁₂ O ₇	897,76
Kloroheksidin dihidroklorid	C ₂₂ H ₃₀ Cl ₂ N ₁₀ · 2HCl	578,37

⁽¹⁾ ISO 5725.