

## ДИРЕКТИВА 83/514/ЕИО НА КОМИСИЯТА

от 27 септември 1983 година

**за сближаване на законодателството на държавите-членки относно  
методите за анализ, необходими за контрола върху състава  
на козметичните продукти**

КОМИСИЯТА НА ЕВРОПЕЙСКИТЕ ОБЩНОСТИ,

като взе предвид Договора за създаването на Европейската икономическа общност,

като взе предвид Директива 76/768/ЕИО на Съвета от 27 юли 1976 г. за сближаване на законодателството на държавите-членки относно козметичните продукти <sup>1</sup>, последно изменена и допълнена с Директива 83/341/ЕИО <sup>2</sup>, и в частност член 8, параграф 1,

като има предвид, че Директива 76/768/ЕИО предвижда официални проверки на козметичните продукти с цел да се установи спазването на условията, предвидени в общностните разпоредби относно състава на козметичните продукти;

като има предвид, че следва да се установят възможно най-бързо всички необходими за целите на анализите методи; като има предвид, че две стъпки към реализирането на тази цел вече бяха предприети с определянето на някои методи в Директива 80/1335/ЕИО <sup>3</sup> и 82/434/ЕИО <sup>4</sup> на Комисията, а третата стъпка се състои в определянето на методи за дозировка на дихлорметан и 1,1,1-трихлоретан, за идентификация и дозировка на хинолин-8-ол и би(8-хидроксихинолин) сулфат, за дозировка на амоняк, за идентификация и дозировка на нитрометан, за идентификация и дозировка на меркаптооцетната киселина в състава на продуктите за къдрене на коса, за изправяне на косъма и депилаторите, за идентификация и дозировка на хексахлорофен (МНН), за дозировка на тозилхлорамид натрий (МНН), за дозировка на общия флуор в пастите за зъби, за идентификация и дозировка на органоживачни съединения, за дозировка на алкални и алкалоземни сулфиди;

като има предвид, че мерките, предвидени в настоящата директива, са в съответствие със становището на Комитета за привеждане в съответствие с техническия прогрес на Директива 76/768/ЕИО,

ПРИЕ НАСТОЯЩАТА ДИРЕКТИВА:

<sup>1</sup> ОВ L 262, 27.9.1976 г., стр. 169.

<sup>2</sup> ОВ L 188, 13.7.1983 г., стр. 15.

<sup>3</sup> ОВ L 383, 31.12.1980 г., стр. 27.

<sup>4</sup> ОВ L 185, 30.6.1982 г., стр. 1.

### *Член 1*

Държавите-членки приемат всички необходими мерки с оглед при официалните проверки на козметичните продукти:

- дозировката на дихлорметана и на 1,1,1-трихлоретана,
- идентификацията и дозировката на хинолин-8-ола и на би(8-хидроксихинолин) сулфата,
- дозировката на амоняка,
- идентификацията и дозировката на нитрометана,
- идентификацията и дозировката на меркаптооцетната киселина в състава на продуктите за къдрене на коса, за изправяне на косъма и депилаторите,
- идентификацията и дозировката на хексахлорофена (МНН),
- дозировката на тозилхорамид натрия (МНН),
- дозировката на общия флуор в пастите за зъби,
- идентификацията и дозировката на органоживачните съединения,
- дозировката на алкалните и на алкалоземните сулфиди

да се извършват съгласно методите, описани в приложението.

### *Член 2*

Държавите-членки въвеждат в сила законовите, подзаконовите или административните разпоредби, необходими за спазване на настоящата директива, най-късно до 31 декември 1984 година.

Те незабавно уведомяват за това Комисията.

### *Член 3*

Държавите-членки са адресати на настоящата директива.

Съставено в Брюксел на 27 септември 1983 година.

*За Комисията:*

**Frans ANDRIESEN**

*Член на Комисията*

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### ДОЗИРОВКА НА ДИХЛОРМЕТАН И НА 1,1,1-ТРИХЛОРЕТАН

#### 1. ПРЕДМЕТ И ПРИЛОЖНО ПОЛЕ

Този метод описва дозировката на дихлорметан (метилен хлорид) и на 1,1,1-трихлоретан (метил хлороформ) във всички козметични продукти, които могат да съдържат тези разтворители.

#### 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Съдържанието на дихлорметан и на 1,1,1-трихлоретан в пробата, определено съгласно този метод, се изразява в масови проценти.

#### 3. ПРИНЦИП

Методът използва газхроматографски анализ с трихлорметан (хлороформ) като вътрешен стандарт.

#### 4. РЕАКТИВИ

Всички реактиви трябва да са с аналитична чистота.

4.1. Хлороформ ( $\text{CHCl}_3$ )

4.2. Тетрахлорметан ( $\text{CCl}_4$ )

4.3. Дихлорметан ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

4.4. 1,1,1-трихлоретан ( $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ )

4.5. Ацетон

4.6. Азот

#### 5. АПАРАТУРА

5.1. Стандартно лабораторно оборудване

5.2. Газов хроматограф, снабден с детектор за топлопроводимост

5.3. Преливен флакон, 50 до 100 мл (виж метода за вземане на проби в 5.3) <sup>1</sup>

5.4. Спринцовка с газ под налягане, 25 до 50 мкл (виж метода за вземане на проби в 5.4.2.2) <sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> ОВ L 383, 31. 12. 1980 г., стр. 27.

## 6. НАЧИН НА РАБОТА

- 6.1. Проба, която не е под налягане: пробата се претегля точно в конична колба със запушалка. Като вътрешен стандарт се вкарва точно претеглено количество хлороформ (4.1), еквивалентно на съдържащото се в пробата предполагаемо количество дихлорметан и 1,1,1-трихлоретан. Разбърква се добре.
- 6.2. Проба под налягане: използва се метода за вземане на проби, описан в раздела "вземане на проби", при следните допълнителни уточнения:
- 6.2.1. След прехвърляне на пробата в преливния флакон (5.3), като вътрешен стандарт в него се вкарва допълнителен обем хлороформ (4.1), еквивалентен на съдържащото се в пробата предполагаемо количество дихлорметан и/или 1,1,1-трихлоретан. Разбърква се добре. Мъртвият обем на вентила се промива с 0,5 мл тетрахлорметан (4.2). След изсушаване, по разликата се определя точно добавената маса на вътрешния стандарт.
- 6.2.2. След напълване на спринцовката с проба, дюзата на спринцовката се продухва с азот (4.6) така, че да няма остатъци преди впръскване в хроматографа.
- 6.2.3. След всяко вземане на проба, накрайникът на вентила или на преливния флакон трябва неколккратно да се промие с ацетон (4.5) (със спринцовка за подкожни инжекции) и след това напълно се подсушава с азот (4.6).
- 6.2.4. За всеки анализ се правят измервания върху различни преливни флакони като се провеждат по пет измервания на флакон.

## 7. ХРОМАТОГРАФСКИ УСЛОВИЯ

### 7.1. Предколона

Тръба: неръждаема стомана

Дължина: 300 мм

Диаметър: 3 или 6 мм

Пълнеж: същият материал като използвания за пълнежа на аналитичната колона

### 7.2. Колона

Неподвижната фаза е изработена от Hallcomid M 18 или Chromosorb. Колоната трябва да осигурява разделителна способност R, равна на или по-голяма от 1,5, където:

$$R = 2 \frac{d'r_2 - d'r_1}{W_1 + W_2}$$

$r_1$  и  $r_2$  = времена на задържане (в минути),

$W_1$  и  $W_2$  = широчини на пиковите при полувисочината (в милиметри),  
 $d'$  = скорост на въртене на хартията (в милиметра за минута).

7.3. Като пример, следните работни условия дават търсените резултати:

<i>Колона</i>	<i>I</i>	<i>II</i>
Материал:	Тръба от неръждаема	Тръба от неръждаема
Дължина:	стомана	стомана
Диаметър:	350 см	400 см
Носител:	3 мм	6 мм
Chromosorb:		
ситов анализ:	<b>WAW</b>	<b>WAW-DMCS-HP</b>
Неподвижна фаза:	100 до 120 меша	60 до 80 меша
	Hallcomid M 18, 10 %	Hallcomid M 18, 20 %

Температурните условия могат да варират в зависимост от типа на апарата. В примерите те са, както следва (\*\*):

<i>Колона</i>	<i>I</i>	<i>II</i>
Температури:		
Колона:	65° C	75° C
инжектор:	150° C	125° C
детектор:	150° C	200° C
Газ-носител:		
дебит на хелия:	45 мл/мин	60 мл/мин
входно налягане:	2,5 bar	2,0 бара
Впръскване:	15мкл	15мкл

## 8. СМЕС ЗА ОПРЕДЕЛЯНЕ НА КОЕФИЦИЕНТИТЕ НА ЧУВСТВИТЕЛНОСТ (\*\*\*)

В конична колба със запушалка се приготвя следната точно претеглена смес:

Дихлорметан (4.3), 30 % ( $m/m$ )  
1,1,1-трихлоретан (4.4), 35 % ( $m/m$ )  
Хлороформ (4.1), 35 % ( $m/m$ )

## 9. ИЗЧИСЛЕНИЯ

### 9.1. Изчисляване на коефициента на чувствителност за вещество "р" по отношение на вещество "а", избрано като вътрешен стандарт

Нека първото вещество е "р", където:

$k_p$  = неговия коефициент на чувствителност,

$m_p$  = неговата маса в сместа,

$A_p$  = площта на неговия пик.

Нека второто вещество е "а", където:

$k_a$  = неговия коефициент на чувствителност (приравнен към единица),

$M_a$  = неговата маса в сместа,

$A_a$  = площта на неговия пик,

откъдето:

$$k_p = \frac{m_p \times A_a}{m_a \times A_p}$$

Като пример, бяха получени следните коефициенти на чувствителност (за хлороформа:  $k = 1$ ):

Дихлорметан:  $k_1 = 0,78 \pm 0,03$

1,1,1-трихлоретан:  $k_2 = 1,00 \pm 0,03$

## 9.2. Изчисляване на съдържащите се % (m/m) на дихлорметан и на 1,1,1-трихлоретан в подлежащата на изследване проба

Нека:

$m_a$  = масата (в грама) на въведения хлороформ,

$M_s$  = масата (в грама) на изследваната проба,

$A_a$  = площта на пика на хлороформа,

$A_1$  = площта на пика на дихлорметана,

$A_2$  = площта на пика на 1,1,1-трихлоретана,

откъдето:

$$\% (m/m) \text{ CH}_2\text{Cl}_2 = \frac{m_a \times A_1 \times k_1 \times 100}{A_a \times m_e}$$

$$\% (m/m) \text{ CH}_3\text{CCl}_3 = \frac{m_a \times A_2 \times k_2 \times 100}{A_a \times m_e}$$

## 10. ПОВТОРЯЕМОСТ <sup>1</sup>

За съдържание на дихлорметан и/или 1,1,1-трихлоретан 25% (m/m), разликата между резултатите от две успоредни дозировки, извършени върху една и съща проба, не трябва да надхвърля 2,5% (m/m) в абсолютно изражение.

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ДОЗИРОВКА НА ХИНОЛИН-8-ОЛ И БИ(8-ХИДРОКСИХИНОЛИН) СУЛФАТ

### 1. ПРЕДМЕТ И ПРИЛОЖНО ПОЛЕ

<sup>1</sup> Съгласно стандарт ISO 5725.

Този метод описва идентификацията и дозировката на хинолин-8-оли на неговия сулфат.

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Съдържанието на хинолин-8-ол и на би(8-хидроксихинолин) сулфат в пробата, определено съгласно този метод, се изразява като масови проценти хинолин-8-ол.

## 3. ПРИНЦИП

### 3.1. *Идентификация*

Идентификацията става по метода на тънкослойната хроматография.

### 3.2. *Дозировка*

Дозировката се извършва чрез спектрофотометричен анализ при 410 nm на комплекса, получен в резултат на взаимодействието с Фелингов разтвор.

## 4. РЕАКТИВИ

Всички реактиви трябва да са с аналитична чистота.

### 4.1. Хинолин-8-ол

4.2. Бензол. Предвид токсичността на продукта, при работа с бензола трябва да се действа изключително предпазливо.

### 4.3. Хлороформ

### 4.4. Разтвор на натриев хидроксид, 50% ( $m/m$ )

### 4.5. Меден сулфат пентахидрат

### 4.6. Калиево-натриев тартарат

### 4.7. Солна киселина М

### 4.8. Сярна киселина 0,5 М

### 4.9. Разтвор на натриева основа М

### 4.10. Етанол

### 4.11. Буган-1-ол

### 4.12. Ледена оцетна киселина

### 4.13. Солна киселина 0,1

4.14. "Целит 545" или еквивалентен

#### 4.15. *Стандартни разтвори*

4.15.1. В 100 милилитров пикнометър се претеглят 100 мг хинолин-8-ол (4.1). Разтваря се в малко сярна киселина (4.8). Долива се до марката със сярна киселина (4.8).

4.15.2. В 100 милилитров пикнометър се претеглят 100 мг хинолин-8-ол. Разтваря в етанол (4.10). Долива се до марката с етанол (4.10) и се разбърква.

#### 4.16. *Фелингов разтвор*

##### *Разтвор А*

В 100 милилитров пикнометър се претеглят 7 г меден сулфат пентахидрат. Разтваря се в малко вода. Долива се до марката с вода и се разбърква.

##### *Разтвор Б*

В 100 милилитров пикнометър се претеглят 35 г калиево-натриев тартарат (4.6). Разтваря в 50 мл вода. Добавят се 20 мл натриева основа (4.4). Долива се до марката с вода и се разбърква. Непосредствено преди употреба, в 100 милилитров пикнометър с пипета се накапват 10 мл от разтвор А и 10 мл от разтвор Б. Долива се до марката и се разбърква.

#### 4.17. *Елюиращи разтворители за тънкослойна хроматография*

I : Бутан-1-ол (4.11)/оцетна киселина (4.12)/вода (80:20:20; v/v/v).

II : Хлороформ (4.13)/оцетна киселина (4.12) (95:5; v/v).

4.18. 2,6-дихлоро-4-(хлоримино)циклохекса-2,5-диенон, 1% (m/v) разтвор в етанол (4.10).

4.19. Натриев карбонат, 1% (m/v) разтвор във вода

4.20. Етанол (4.10), 30% (v/v) разтвор във вода

4.21. Динатриев двукисел етилендиаминтетраацетат, 5% (m/v) разтвор във вода

#### 4.22. *Буферен разтвор, рН 7*

В еднолитров пикнометър се претегля 27 г безводен калиев дихидрогенортофосфат и 70 г дикалиев хидрогенортофосфат трихидрат. Долива се до марката с вода.

#### 4.23. *Готови плаки за тънкослойна хроматография*



Готови плаки за тънкослойна хроматография с дебелина 0,25 мм (например Merck Kieselgel 60 или еквивалентни). Преди употреба плаките се напръскват с 10 мл реактив (4.21) и се сушат при 80° С.

## 5. АПАРАТУРА

- 5.1. 100 милилитрова облодънна колба с гърло от шлифовано стъкло.
- 5.2. Стандартни колби.
- 5.3. Градуирани пипети, 10 и 5 мл.
- 5.4. Газови пипети, 20, 15, 10 и 5 мл.
- 5.5. Делителни фунии, 100, 50 и 25 мл.
- 5.6. Нагъната филтърна хартия, диаметър 90 мм.
- 5.7. Въртящ изпарител.
- 5.8. Обратен хладник с гърло от шлифовано стъкло.
- 5.9. Спектрофотометър.
- 5.10. Оптични клетки с дебелина на слоя 10 мм.
- 5.11. Бъркалка с нагряване
- 5.12. Стъклена хроматографска колона: дължина 160 мм и диаметър 8 мм, долна част със стеснение, запълнено с тампон от стъклена вата и горна част с адаптер за прилагане на налягане.

## 6. НАЧИН НА РАБОТА

### 6.1. Идентификация

#### 6.1.1. *Течни проби*

- 6.1.1.1. рН на част от предназначенията за изпитване проба се регулира до 7, след което 5 и 10 мкл от същата се нанасят върху стартовата линия на предварително обработената плака за тънкослойна хроматография с покритие от силикагел (4.23).
- 6.1.1.2. в други две точки от стартовата линия се нанасят 10 и 30 мкл от стандартния разтвор (4.15.2), след което плаката се развива с единия от двата елюиращи агенти (4.17).
- 6.1.1.3. Когато фронтът на разтворителя се придвижи на 15 см, плаката се суши при 110° С (в продължение на 15 минути). На УВ светлина (366 nm) петната на хинолин-8-ол флуоресцират в жълто.

6.1.1.4. Плаката се напръсква с разтвор на натриев карбонат (4.19). Изсушава се и се напръсква с разтвор на 2,6-дихлоро-4-(калоримино)циклохекса-2,5-диенон (4.18). Хинолин-8-олът се проявява като синьо петно.

#### 6.1.2. *Твърди проби или кремове*

6.1.2.1. 1 г от пробата се диспергират в 5 мл буферен разтвор (4.22). След това, се прехвърля с 10 мл хлороформ (4.3) в делителна фуния и се разклаща. След отделянето на слоя хлороформ, водният слой се екстрахира още два пъти с 10 мл хлороформ (4.3). Събраните заедно и филтрирани екстракти от хлороформа се изпаряват до почти сухо състояние в 100 милилитрова облодънна колба (5.1) във въртящия изпарител (5.7). Остатъкът се разтваря в 2 мл хлороформ (4.3) и от така получения разтвор, върху плака за тънкослойна хроматография със силикагел, се нанасят 10 и 30 мкл (4.23) в съответствие с описания в 6.1.1.1 метод.

6.1.2.2. Върху плаката се нанасят 10 и 30 мкл от стандартния разтвор (4.15.2) и анализът продължава по начина, описан в точка 6.1.1.2 до 6.1.1.4.

### 6.2. *Дозировка*

#### 6.2.1. *Течни проби*

6.2.1.1. В 100 милилитрова облодънна колба се претеглят 5 г от пробата. Добавя се 1 мл разтвор на сярна киселина (4.8) и сместа се изпарява почти до сухо състояние при понижено налягане и температура от 50° С.

6.2.1.2. Този остатък се разтваря в 20 мл топла вода. Разтворът се прехвърля в 100 милилитрова стандартна колба. Промива се три пъти с по 20 мл вода. Долива се до 100 мл с вода и се разбърква.

6.2.1.3. 5 мл от разтвора се прехвърлят в 50 милилитрова делителна фуния (5.5) с пипета. Добавят се 10 мл Фелингов разтвор (4.16). Полученият меден комплекс на хинолин-8-ола (оксин мед (ISO)) се екстрахира три пъти с по 8 мл хлороформ (4.3).

6.2.1.4. Филтрираните хлороформени фази се събират в 25 милилитрова стандартна колба (5.2). Долива се до марката с хлороформ (4.3) и се разклаща. Измерва се оптичестката плътност на жълтия разтвор при 410 nm по отношение на хлороформа.

#### 6.2.2. *Твърди проби или кремове*

6.2.2.1. В 100 милилитрова облодънна колба (4.1) се претеглят 0,500 г от пробата. Добавят се 30 мл бензол (4.2) и 20 мл солна киселина (4.7). Съдържанието на колбата се кипва в обратен хладник в продължение на 30 минути с разбъркване.

6.2.2.2. Съдържанието на колбата се прехвърля в 100 милилитровата делителна фуния (5.5). промива се с 5 мл 1N разтвор на солна киселина (4.7). Водната фаза се прехвърля в облодънна колба (5.1), а бензоловата фаза се промива с 5 мл 1N солна киселина (4.7).

6.2.2.3. При емулсиите, които не са подходящи за продължаването на анализа, 0,500 г от пробата се смесват с 2 г Целит 545 (4.14), при което се получава свободно течлив прах. Сместа се прехвърля на малки порции в стъклена хроматографска колона (5.12).

След всяко добавяне, пълнежът на колоната се уплътнява. Веднага след прехвърлянето на цялата смес в колоната, тя се елюира със солна киселина (4.13) така, че 10 мл от елуата да се получат за около 10 минути (при необходимост, може да се елюира в атмосфера от азот под слабо налягане). По време на елюирането, трябва да е сигурно, че над пълнежа на колоната постоянно има известно количество солна киселина . Първите 10 мл от елуата по-нататък се обработват по начина, описан в 6.2.2.4.

6.2.2.4. Събраните водни фази (6.2.2.2) или елуата (6.2.2.3) се изпаряват почти до сухо на ротационен вакуум изпарител при понижено налягане.

6.2.2.5. Остатъкът се разтваря в 6 мл от разтвора на натриевата основа (4.9). Добавят се 20 мл Фелингов разтвор (4.16) и съдържанието на колбата се прехвърля в 50 милилитрова делителна фуния (5.5). Колбата се промива с 8 мл хлороформ (4.3). Разклаща се и фазата на хлороформа се филтрира в стандартна 50 милилитрова колба (5.2).

6.2.2.6. Екстракцията се извършва три пъти с по 8 мл хлороформ (4.3). Фазите на хлороформа се филтрират и събират в 50 милилитрова колба. Долива се до марката с хлороформ (4.3) и се разклаща. Измерва се оптичестката плътност на жълтия разтвор при 410 nm по отношение на хлороформа (4.3).

## 7. СТАНДАРТНА КРИВА

В четири 100 милилитрови облодънни колби (5.1), всяка от които съдържа 3 мл 30 % воден разтвор на етанол (4.20), с пипета се прехвърлят 5, 10, 15 и 20 мл порции от стандартния разтвор(4.15.1), които съответстват на 5, 10, 15 и 20 мг хиолин-8-ол. Анализът продължава в съответствие с описанието в 6.2.1.

## 8. ИЗЧИСЛЕНИЯ

### 8.1. *Течни проби*

$$\text{Хиолин-8-ол \% (} \frac{\text{m}}{\text{m}} \text{)} = \frac{\text{a}}{\text{m}} \times 100$$

където:

a = милиграми хиолин-8-ол върху стандартната крива (7),

m = масата (в милиграми) на изпитваната проба (6.2.1.1.).

## 8.2. Твърди проби или кремове

$$\text{Хинолин-8-ол \% (} \frac{m}{m} \text{)} = \frac{2a}{100} \times m$$

където:

a = милиграми хинолин-8-ол върху стандартната крива (7),

m = масата (в милиграми) на изпитваната проба (6.2.1.1.).

## 9. ПОВТОРЯЕМОСТ (<sup>1</sup>)

За съдържание на хинолин-8-ол от около 0,3%, разликата между резултатите от две успоредни дозировки, извършени върху една и съща проба, не трябва да превишава абсолютната стойност от 0,02%.

## ДОЗИРОВКА НА АМОНЯК

### 1. ПРЕДМЕТ И ПРИЛОЖНО ПОЛЕ

Този метод описва дозировката на свободен амоняк в козметичните продукти.

### 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Съдържанието на амоняк в пробата, определено в съответствие с настоящия метод, се изразява в масови проценти амоняк.

### 3. ПРИНЦИП

Разтвор на бариев хлорид се добавя към частта от пробата за изпитване на козметичния продукт във водно-метанолова среда. Утайката, която може да се образува се филтрира или центрофугира. С тази процедура, по време на парната дестилация, се избягва загубата на амоняк от някои амониеви соли, като карбонат и бикарбонати и кисели карбонати, и солите на мастните киселини с изключение на амониевия ацетат.

Амонякът от филтратата или повърхностната фаза се подлага на парова дестилация и се определя чрез потенциометрично или друго титруване.

### 4. РЕАКТИВИ

Всички реактиви трябва да са с аналитична чистота.

---

<sup>1</sup> Съгласно стандарт ISO 5725.

- 4.1. Метанол
- 4.2. Бариев хлорид дихидрат, 25% (m/v) разтвор
- 4.3. Ортоборна киселина, 4% (m/v) разтвор
- 4.4. Сярна киселина, 0,25 М стандартен разтвор
- 4.5. Противоразпенваща течност
- 4.6. Натриева основа, 0,5 М стандартен разтвор
- 4.7. Индикатор, ако такъв е необходим: 5 мл 0,1% (m/v) разтвор на метилрот в етанол се смесват с 2 мл 0,1 % (m/v) воден разтвор на метиленово синьо.

## 5. АПАРАТУРА

- 5.1. Стандартно лабораторно оборудване
- 5.2. Центрофуга със стъкленици със запушалки за 100 мл
- 5.3. Апарат за парова дестилация
- 5.4. Потенциометър
- 5.5. Измерващ стъклен електрод и сравнителен електрод от двуживачен двухлорид (каломел)

## 6. НАЧИН НА РАБОТА

- 6.1. В 100 милилитров пикнометър се претегля такава маса (m) от пробата, която съответства на максимум 150 мг амоняк.
- 6.2. Добавят се 10 мл вода, 10 мл метанол (4.1) и 10 мл разтвор на бариев хлорид (4.2). Долива се до 100 мл с метанол (4.1).
- 6.3. Разбърква се и се оставя една нощ в хладилника (5° C).
- 6.4. След това, все още студеният разтвор се филтрира или центрофугира в затворени епруветки в продължение на 10 минути, така че да се получи бистър филтрат или повърхностен слой.
- 6.5. В апарата за паровата дестилация (5.3) с пипета се прехвърлят 40 мл от така избистрения разтвор, последваноевентуално от 0,5 мл противоразпенваща течност (4.5).
- 6.6. Дестилира се и 200 мл от дестилата се събират в 250 милилитрова бехерова чаша, съдържаща 10 мл стандартна сярна киселина (4.4) и 0,1 мл индикатор (4.7).

6.7. Излишъкът от киселината се титрува обратно със стандартен разтвор на натриева основа (4.6).

6.8. Бележка: За потенциометричната дозировка, 200 мл от дестилата се събират в 250 милилитрова бехерова чаша, съдържаща 25 мл от разтвора на ортоборната киселина (4.3), и се титрува със стандартна сярна киселина (4.4) като се записва кривата на неутрализация.

## 7. ИЗЧИСЛЕНИЯ

### 7.1. Изчисления в случай на обратно титруване

Нека:

$V_1$  = обемът (в милилитри) на разтвора на употребената натриева основа (4.6),

$M_1$  = неговата действителна моларност (4.6),

$M_2$  = коефициентът на действителна моларност на разтвора на сярната киселина (4.4),

$m$  = масата (в милиграми) на взетата за целите на анализа част (6.1).

оттук:

$$\text{амоняк \% (m/m)} = \frac{(20M_2 - V_1M_1) \times 17 \times 100}{0,4m} = \frac{(20M_2 - V_1M_1) \times 4\ 250}{m}$$

### 7.2. Изчисляване в случай на директното потенциометрично титруване

Нека:

$V_2$  = обемът (в милилитри) на разтвора на употребената сярна киселина (4.4),

$M_2$  = неговата действителна моларност (4.4),

$m$  = масата (в милиграми) на взетата за изпитване част (6.1).

откъдето:

$$\text{амоняк \% (m/m)} = \frac{V_2 \times M_2 \times 17 \times 100}{0,4m} = \frac{4\ 250\ V_2\ M_2}{m}$$

## 8. ПОВТОРЯЕМОСТ <sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Съгласно стандарт ISO 5725.

За съдържание на амоняк от коло 6%, разликата между резултатите от две успоредни дозировки, извършени върху една и съща проба, не трябва да надхвърля абсолютната стойност от 0,6% .

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ДОЗИРОВКА НА НИТРОМЕТАН

### 1. ПРЕДМЕТ И ПРИЛОЖНО ПОЛЕ

Този метод се прилага за идентификация и дозировка по-ниска или равна на 0,3% нитрометан в козметични продукти в аерозолни разпръскватели.

### 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Съдържанието на нитрометан в пробата, определено по този метод, се изразява като масови проценти нитрометан от общото съдържание на аерозолния разпръсквател.

### 3. ПРИНЦИП

Нитрометанът се идентифицира чрез цветна реакция. Нитрометанът се определя с газова хроматография след добавяне на вътрешен стандарт.

### 4. ИДЕНТИФИКАЦИЯ

#### 4.1. *Реактиви*

Всички реактиви трябва да са с аналитична чистота.

##### 4.1.1. Натриев хидроксид, 0,5 М разтвор

##### 4.1.2. *Реактив на Folin*

0,1 г натриев 3,4-дихидро-3,4-диоксонафталин-1-сулфонат се разтварят във вода и разтворът се разрежда до 100 мл.

#### 4.2. *Начин на работа*

Към 1 мл от пробата се добавят 10 мл от разтвора от 4.1.1 и 1 мл от разтвора от 4.1.2. Оцветяването в лилаво е доказателство за наличие на нитрометан.

### 5. ДОЗИРОВКА

#### 5.1. *Реактиви*

Всички реактиви трябва да са с аналитична чистота.

##### 5.1.1. Хлороформ (вътрешен стандарт 1)

##### 5.1.2. 2,4-диметилхептан (вътрешен стандарт 2)

### 5.1.3. Етанол, 95%

### 5.1.4. Нитрометан

### 5.1.5. *Референтен разтвор на хлороформ*

В предварително тариран 25 милилитров пикнометър се поставят около 650 мг хлороформ (5.1.1). Колбата и съдържанието се претеглят отново с точност. Долива се до 25 мл с 95% етанол (5.1.3). Хлороформът в този разтвор се претегля и се изчислява в масови проценти.

### 5.1.6. *Референтен разтвор на 2,4-диметилхептан*

Приготвя се по същия начин както еталонния разтвор на хлороформа, но в 25 милилитров пикнометър се претеглят 270 мг 2,4-диметилхептан (5.1.2).

## 5.2. *Апаратура*

### 5.2.1. Газов хроматограф с пламъчно- йонизационен детектор

5.2.2. Апаратура за вземане на проби от аерозоли (преливен флакон, микроспринцовки, съединители и т.н.) както е описана в глава II от приложението към Директива 80/1335/ЕИО на Комисията от 22 декември 1980 година <sup>(1)</sup>.

### 5.2.3. Стандартно лабораторно оборудване.

## 5.3. *Начин на работа*

### 5.3.1. *Подготвяне на пробата*

В 100 милилитров предварително тариран преливен флакон, продухан или изпразнен в съответствие с процедурата, описана в точка 5.4 от глава II от приложението към Директива 80/1335/ЕИО на Комисията от 22 декември 1980 г., се поставят около 5 мл от единия от разтворите на вътрешен стандарт (5.1.5 или 5.1.6). Използва се стъклена спринцовка от 10 или 20 мл, без игла, приспособена към преливния флакон по метода, описан в параграф 5 от Раздел II от горепосочената директива на Комисията. претегля се отново, за да се определи вкараното количество от пробата. Като се използва същата техника, в този флакон се вкарват около 50 г от съдържанието на пробата от аерозолния разпръсквател. Отново се претегля, за да се определи количеството на прехвърлената проба. Разбърква се добре.

С посочената микроспринцовка (5.2.2) се впръскват около 10 мкл. Правят се пет впръсквания.

### 5.3.2. *Приготвяне на стандарта*

---

<sup>1</sup> ОВ № L 383, 31.12.1980 г., стр. 27.



В 50 милилитров пикнометър се претеглят с точност около 500 мг нитрометан (5.1.4) и, или 500 мг хлороформ (5.1.1), или 210 мг 2,4-диметилхептан (5.1.2). Долива се с 95 % етанол (5.1.3). Разбърква се добре. 5 мл от този разтвор се поставят в 20 милилитров пикнометър. Долива се с 95% етанол (5.1.3).

С посочената микроспринцовка (5.2.2) се впръскват около 10 мкл. Правят се пет впръсквания.

### 5.3.3. Газхроматографски условия

#### 5.3.3.1. Колоната

Състои се от две части, първата с пълнеж от дидецилфталат върху Gas Chrom Q, а втората – Ucon 50 HB 280X върху Gas Chrom Q.

Приготвената комбинирана колона трябва да осигурява разделителна способност R, равна или по-голяма от 1,5, където:

$$R = 2 \frac{d'(r_2 - r_1)}{W_1 + W_2}$$

нека:

$r_1$  и  $r_2$  = времената на задържане (в минути),

$W_1$  и  $W_2$  = ширини на пиковите при полувисочината (в милиметри),

$d'$  = скорост на въртене на хартията (в милиметри за минута).

Като примери, търсената разделителна способност се осигурява при следните две части:

Колона

А

Материал неръждаема стомана

ал 1,5 м

Дължин 3 мм

а 20% дидецилфталат върху Gas Chrom Q (100 до 120

Диамет меша)

ър

Пълнеж

Колона

Б

Материал неръждаема стомана

ал 1,5 м

Дължин 3 мм

а 20% Ucon 50 HB 280X върху Gas Chrom Q (100 до 120

Диамет меша)

ър

Пълнеж

### 5.3.3.2. Детектор

Подходяща настройка за чувствителността на електроизмервателя на пламъчно-йонизационния детектор е  $8 \times 10^{-10}$  А.

### 5.3.3.3. Температури

Подходящи са следните условия:

Инжектор: 150° С.

Детектор: 150° С.

Колона: между 50 и 80 ° С в зависимост от отделните колони и апарата.

### 5.3.3.4. Газ

Газ-носител: азот.

Налягане: 2,1 бар.

Дебит: 40 мл/мин.

Захранване на детектора: както е посочено от производителя на детектора

## 6. ИЗЧИСЛЕНИЯ

### 6.1. *Коефициент на чувствителност на нитрометан, изчислен спрямо използвания вътрешен стандарт*

Ако "n" е нитрометана:

Нека:

$k_n$  = неговият коефициент на чувствителност,

$m_n$  = неговата маса (в грама) в сместа,

$S'_n$  = площта на неговия пик.

Ако "с" е вътрешният стандарт, хлороформ или 2,4-диметилхептан:

Нека:

$m'_c$  = неговата маса (в грама) в сместа,

$S'_c$  = площта на неговия пик,

Тогава:

$$k_n = \frac{m'_n}{m'_c} \times \frac{S'_c}{S'_n}$$

( $k_n$  е функция на апарата).

### 6.2. *Концентрация на нитрометана в пробата*

Ако "n" е нитрометана:

Нека:

$k_n$  = неговия коефициент на чувствителност,

$S'_n$  = площта на неговия пик.

Ако "с" е вътрешният стандарт, хлороформ или 2,4-диметилхептан:

Нека:

$m'_c$  = неговата маса (в грама) в сместа,

$S'_c$  = площта на неговия пик,

M = масата (в грама) на прехвърления аерозол,

оттук, процентното съдържание (m/m) на нитрометана в пробата е:

$$\frac{m_c}{M} \times \frac{k_n \times S_n}{S_c} \times 100$$

## 7. ПОВТОРЯЕМОСТ <sup>1</sup>

За съдържание на нитрометан от около 0,3% (m/m), разликата между резултатите от две успоредни дозировки, извършени върху една и съща проба, не трябва да надхвърля абсолютната стойност от 0,03% (m/m).

# ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ДОЗИРОВКА НА МЕРКАПТООЦЕТНАТА КИСЕЛИНА В ПРОДУКТИТЕ ЗА КЪДРЕНЕ И ИЗПРАВЯНЕ НА КОСАТА И В ДЕПИЛАТОАРИ

## 1. ПРЕДМЕТ И ПРИЛОЖНО ПОЛЕ

Този метод описва идентификацията и дозировката на меркаптооцетната киселина в продуктите за къдрене и изправяне на коса и в депилаторите, които могат да съдържат и други редуциращи агенти.

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Съдържанието на меркаптооцетна киселина в пробата, определено в съответствие с настоящия метод, се изразява в масови проценти меркаптооцетна киселина.

## 3. ПРИНЦИП

Идентификацията на меркаптооцетната киселина се извършва чрез капков анализ и тънкослойна хроматография, а дозировката се извършва йодометрично или чрез газова хроматография.

---

<sup>1</sup> Съгласно стандарт ISO 5725.

## 4. ИДЕНТИФИКАЦИЯ

### 4.1. Идентификация чрез капков анализ

#### 4.1.1. *Реактиви*

Всички реактиви трябва да са с аналитична чистота.

##### 4.1.1.1. Индикаторна хартия с оловен ди(ацетат).

4.1.1.2. Разтвор на солна киселина (една обемна единица концентрирана солна киселина плюс една обемна единица вода).

#### 4.1.2. *Начин на работа*

4.1.2.1. Идентификация на меркаптооцетна киселина чрез цветна реакция с оловен ди(ацетат)

Една капка от пробата за анализ се нанася върху хартия с оловен ди(ацетат) (4.1.1.1). Ако се получи интензивно жълто оцветяване, е възможно наличие на меркаптооцетна киселина.

Чувствителност: 0,5%.

4.1.2.2. Характеризиране на неорганични сулфиди чрез образуването на сероводород при подкисляване

В епруветка се поставят няколко милиграма от пробата за анализ. Добавят се 2 мл дестилирана вода и 1 мл солна киселина (4.1.1.2). Образува се сероводород, който се разпознава по специфичния му мирис, а върху хартия с оловен ди(ацетат) (4.1.1.1) се отлага черна утайка от оловен сулфид.

Чувствителност: 50 ppm.

4.1.2.3. Характеризиране на сулфити чрез образуването на серен диоксид при подкисляване

Процедира се както е описано в 4.1.2.2. Довежда до кипене. Серният диоксид се разпознава по неговия мирис и по редуционните му свойства, например, по отношение на перманганатните йони.

### 4.2. *Идентификация с тънкослойна хроматография*

#### 4.2.1. Реактиви

Всички реактиви, освен ако не е посочено друго, трябва да са с аналитична чистота.

4.2.1.1. Меркаптооцетна киселина (тиогликолова киселина), минимална чистота 98%, определена йодометрично.

4.2.1.2. 2,2'-дитиоди(оцетна киселина), минимална чистота 99 %, определена йодометрично.

4.2.1.3. 2-меркаптопропионова киселина (тиомлечна киселина), минимална чистота 95%, определена йодометрично.

4.2.1.4. 3-меркаптопропионова киселина, минимална чистота 98%, определена йодометрично.

4.2.1.5. 3-меркаптопропан-1,2-диол (1-тиоглицерин), минимална чистота 98%, определена йодометрично.

4.2.1.6. Готови плаки за тънкослойна хроматография със силикагел с дебелина 0,25 мм.

4.2.1.7. Готови плаки за тънкослойна хроматография с алуминиев оксид, Merck F254 или еквивалентни.

4.2.1.8. Солна киселина, концентрирана,  $d_{20}^4 = 1,19$  г/мл.

4.2.1.9. Етилацетат

4.2.1.10. Хлороформ

4.2.1.11. Диизопропилов етер

4.2.1.12. Тетрахлорметан

4.2.1.13. Ледена оцетна киселина.

4.2.1.14. Калиев йодид, 1% (m/v) разтвор във вода.

4.2.1.15. Платинов тетрахлорид, 0,1% (m/v) разтвор във вода.

4.2.1.16. Елюиращи разтворители

4.2.1.16.1. Етилацетат (4.2.1.9), хлороформ (4.2.1.10), диизопропилов етер (4.2.1.11), оцетна киселина (4.2.1.13) (20:20:10:10, обемно).

4.2.1.16.2. Хлороформ (4.2.1.10), оцетна киселина (4.2.1.13) (90:20, обемно).

4.2.1.17. Реактиви за откриване

4.2.1.17.1. Непосредствено преди употреба се смесват равни обеми от разтвор (4.2.1.14) и разтвор (4.2.1.15).

4.2.1.17.2. Разтвор на бром 5% (m/v)

5 г бром се разтварят в 100 мл тетрахлорметан (4.2.1.12).

4.2.1.17.3. Разтвор на флуоресцеин, 0,1% (m/v):

100 мл флуоресцеин се разтварят в 100 мл етанол.

4.2.1.17.4. Хексаамониев хептамолибдат, 10% (m/v) разтвор във вода.

4.2.1.18. Стандартни разтвори

4.2.1.18.1. Меркаптооцетна киселина (4.2.1.1), 0,4% (m/v) разтвор във вода.

4.2.1.18.2. 2,2'-дитиоди(оцетна киселина) (4.2.1.2), 0,4% (m/v) разтвор във вода.

4.2.1.18.3. 2-меркаптопропионова киселина (4.2.1.3), 0,4% (m/v) разтвор във вода.

4.2.1.18.4. 3-меркаптопропионова киселина (4.2.1.4), 0,4 % (m/v) разтвор във вода.

4.2.1.18.5. 3-меркаптопропан-1,2-диол (4.2.1.5), 0,4% (m/v) разтвор във вода.

4.2.2. *Апаратура*

Стандартна апаратура за тънкослойна хроматография.

4.2.3. *Начин на работа*

4.2.3.1. Обработка на пробите

Подкислява се до рН 1 с няколко капки солна киселина (4.2.1.8) и, ако е необходимо, се филтрира.

В някои случаи може да е целесъобразно пробата да се разреди. За тази цел, преди разреждането същата се подкислява със солна киселина.

4.2.3.2. Елюиране

Върху плаката се нанася 1 мкл от разтвора на пробата (4.2.3.1) и по 1 мкл от всеки от петте стандартни разтвора (4.2.1.18). Внимателно се изсушава на неинтензивна азотна струя и плаката се елюира с разтворители (4.2.1.16.1 или 4.2.1.16.2). Плаката се изсушава по възможно най-бързия начин за да се избегне окислението на тиолите.

4.2.3.3. Проявяване на петната

Плаката се напръсква с един от трите реактива (4.2.1.17.1, 4.2.1.17.3 или 4.2.1.17.4). Ако плаката се напръска с реактив (4.2.1.17.3), след това се обработва с бромни пари (например, в камера, която съдържа малка чаша с реактив (4.2.1.17.2), докато петната станат видими. Откриването с помощта

на реактива за напръскване (4.2.1.17.4) ще бъде задоволително само, ако времето на сушене на тънкия слой не е повече от 30 минути.

#### 4.2.3.4. Разчитане

Сравняват се  $R_f$ -стойностите и цвета на стандартните разтвори с този на стандартите. Средните  $R_f$ -стойности, представени по-долу за груба ориентация, имат единствено сравнителна стойност. Те зависят от:

- степента на активираност на тънкия слой по време на хроматографирането,
- температурата на хроматографската камера.

**Таблица на  $R_f$  стойностите, получени върху слоя от силикагел**

	Елюиращи разтворители	
	4.2.1.16.1	4.2.1.16.2
Меркаптооцетна киселина	0,25	0,80
2-меркаптопропионова киселина	0,40	0,95
2,2'-дитиоди(оцетна) киселина	0,00	0,35
3-меркаптопропионова киселина	0,45	0,95
3-меркаптопропан-1,2-диол	0,45	0,35

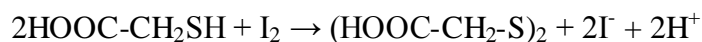
#### 5. ДОЗИРОВКА (виж бележката) \*

Дозировката трябва да започва задължително с йодометричната процедура.

##### 5.1. Йодометрично определяне

###### 5.1.1. Принцип

Дозировката се извършва чрез окисление на "-SH" групата с йод в кисела среда в съответствие с уравнението:



###### 5.1.2. Реактиви

Йод, 0,05 М стандартен разтвор.

###### 5.1.3. Апаратура

Стандартно лабораторно оборудване.

\* *Бележка:* Дозировката на меркаптооцетната киселина трябва да се извърши върху неупотребяван продукт от току-що отворени контейнери с оглед предотвратяването на окислението.

#### 5.1.4. Начин на работа

В 150 мл конична колба със запушалка, съдържаща 50 мл дестилирана вода, се претегля точно 0,5 до 1 г от пробата. Добавят се 5 мл солна киселина (4.1.1.2) (рН на разтвора - около 0) и се титрува с разтвор на йод (5.1.2) до появата на жълто оцветяване. Ако е необходимо, се използва индикатор (например, разтвор на скорбяла или тетраклорметан).

#### 5.1.5. Изчисления

Съдържанието на меркаптооцетна киселина се изчислява по формулата:

$$\% (m/m) = \frac{92 \times n \times 100}{1000 \times 10 \times m} = \frac{0,92n}{m}$$

където:

m = масата (в грама) на частта от пробата за анализ,

n = използваният обем от разтвор на йод (5.1.2).

#### 5.1.6. Забележка

Ако резултатът, изчислен като меркаптооцетна киселина, е с 0,1% или повече под разрешената максимална концентрация, извършването на допълнителни дозировки е безпредметно. Ако резултатът е равен или по-голям от допустимите максимални концентрации, и идентификацията е показала наличие на няколко редуциращи агента, е необходимо да се извърши газхроматографска дозировка.

### 5.2. Газова хроматография

#### 5.2.1. Принцип

Меркаптооцетната киселина се отделя от ексципиента чрез утаяване с разтвор на кадмиев ди (ацетат). След метилиране с диазометан, приготвен или *in situ* или предварително в разтвор на диетилов етер, метиловото производно на меркаптооцетната киселина се дозира чрез газово/течна хроматография, като в качеството на вътрешен стандарт се използва метил октаноат.

#### 5.2.2. Реактиви

Всички реактиви трябва да са с аналитична чистота.

5.2.2.1. Меркаптооцетна киселина, 98%.

5.2.2.2. Солна киселина,  $d_4^{20} = 1,19$  г/мл.

5.2.2.3. Метанол



5.2.2.4. Кадмиев ди(ацетат) дихидрат, 10% (m/v) разтвор във вода.

5.2.2.5. Метилоктаноат, 2% (m/v) разтвор в метанол.

5.2.2.6. Ацетатен буферен разтвор (pH 5):

Натриев ацетат трихидрат, 77 г.

Оцетна киселина (ледена), 27,5 г.

Деминерализирана вода за получаване на краен обем от един литър.

5.2.2.7. Солна киселина, 3 М разтвор в метанол (5.2.2.3), прясно приготвена.

5.2.2.8. 1-метил-3-нитро-1-нитрозогуанидин.

5.2.2.9. Натриев хидроокис, 5 М разтвор.

5.2.2.10. Йод, 0,05 М стандартен разтвор.

5.2.2.11. Диетилов етер.

5.2.2.12. Разтвор на диазометан, приготвен от N-метил-N-нитрозотолуол-4-сулфонамид (Физер, Fieser, Реактиви за органичния синтез (Wiley), 1967)

Полученият разтвор съдържа около 1,5 г диазометан в 100 мл диетилов етер. Поради токсичността и изключителната нестабилност на газообразния диазометан, всички експерименти трябва да се извършват в лабораторна камина с мощно засмукване като се избягва употребата на апаратура от шлифовано стъкло (за целта има специални комплекти).

### 5.2.3. Апаратура

5.2.3.1. Стандартно лабораторно оборудване.

5.2.3.2. Апаратура за приготвяне на диазометан за метилиране *in situ* (виж Fales, H.M., Jaouni, T.M. and Babashak, J.F., *Analyt. Chem* 1973, 45, 2302).

5.2.3.3. Апаратура за предварително приготвяне на диазометан (Fieser).

### 5.2.4. Приготвяне на пробата

В 50 милилитрова центрофужна епруветка се претегля точно достатъчно количество от пробата с оглед на отчитането на предполагаемо количество от 50 до 70 мг меркаптооцетна киселина. Подкислява се с няколко капки солна киселина (5.2.2.2) за получаване на рН около 3.

Добавят се 5 мл деминерализирана вода и 10 мл от ацетатен буферен разтвор (5.2.2.6).

С помощта на индикаторна хартия се удостоверява, че стойността на рН е около 5. След това се добавят 5 мл разтвор на кадмиев ди(ацетат) (5.2.2.4).

Изчаква се 10 минути, след което се центрофугира в продължение на най-малко 15 минути при 4 000 г. Горният течен слой, който може да съдържа неразтворима мазнина (в случая на кремообразните продукти), се отстранява. Тези мазнини не трябва да се бъркат с тиолите, които се отлагат като компактна маса на дъното на епруветката. Проверява се да няма утаяване при прибавяне на няколко капки разтвор на кадмиевия ди(ацетат) (5.2.2.4) към повърхностния слой.

Ако предходните идентификации не са показали наличие на други редуциращи агенти освен тиолите, чрез йодометрично определяне се проверява дали съдържащите се в повърхностния слой тиоли не надхвърлят 6 до 8% от първоначалното количество.

В съдържащата утайката центрофужна епруветка се въвеждат 10 мл метанол (5.2.2.3) и утайката се диспергира фино чрез разбъркване с пръчка. Отново се центрофугира най-малко 15 минути при 4 000 г. Повърхностният слой се отлива и се проверява за отсъствие на тиоли.

Утайката се промива втори път по същия начин.

Пак в същата центрофужна епруветка се добавят:

- 2 мл разтвор на метил октаноат (5.2.2.5),
- 5 мл солна киселина в метанол (5.2.2.7).

Тиолите се разтварят напълно (може да остане малко нератворимо вещество от ексцепиента). Този разтвор се обозначава с "S".

С аликвотна част от този разтвор се извършва йодометрична проверка за съдържанието на тиоли, което трябва да е най-малко 90 % от полученото в 5.1.

#### 5.2.5. Метилиране

Метилирането се провежда или чрез процедура *in situ* (5.2.5.1), или предварително приготвен разтвор на diazometan (5.2.5.2).

##### 5.2.5.1. Метилиране *in situ*

В апарата за метилиране (5.2.3.2), съдържащ 1 мл етер (5.2.2.11), се въвеждат 50 мкл разтвор "S" и метилат по метода (5.2.3.2) с около 300 мг 1-метил-3-нитро-1-нитрозогуанидин (5.2.2.8). След 15 минути (разтворът на етера трябва да е жълт, което е доказателство за наличие на излишък от diazometan), разтворът на пробата се прехвърля в 2 милилитрова бутилка с херметична запушалка. Остава се за една нощ в хладилната камера. Метилират се две проби едновременно.

##### 5.2.5.2. Метилиране с преди това приготвен разтвор на diazometan

В 5 милилитрова колба със запушалка се поставя 1 мл от разтвора на diazometana (5.2.2.12), след което се добавят 50 мкл от разтвор "S". Оставя се за една нощ в хладилната камера .

#### 5.2.6. Приготвяне на стандарта

Приготвя се стандартен разтвор на меркаптооцетна киселина (5.2.2.1) с позната концентрация, съдържащ около 60 мг чиста меркаптооцетна киселина (5.2.2.1) в 2 мл.

Това е разтвор "E".

Утаяването, дозировките и метилирането се извършват съгласно описаното в точка 5.2.4 и 5.2.5.

#### 5.2.7. Газхроматографски условия

##### 5.2.7.1. Колона

Тип: неръждаема стомана.

Дължина: 2 м.

Диаметър: 3 мм.

##### 5.2.7.2. Пълнеж

20% дидецил фталат/хромосорб, WAW 80 до 100 меша.

##### 5.2.7.3. Детектор

Пламъчно-йонизационен. Подходяща зададена чувствителността за електроизмервателя на пламъчно-йонизационния детектор е  $8 \times 10^{-10}$  А.

##### 5.2.7.4. Подавани газове

Газ-носител: азот.

Налягане: 2,2 бара.

Дебит: 35 мл/мин.

Спомагателен газ: водород.

Налягане: 1,8 бара.

Дебит: 15 мл/мин.

Захранване на детектора: съгласно указанията на производителя на апарата.

#### 5.2.7.5. Температури

Инжектор: 200° С.

Детектор: 200° С.

Колона: 90° С.

#### 5.2.7.6. Скорост на хартията на самописеца

5 мм/мин.

#### 5.2.7.7. количество за впръскване

3 мкл.

Правят се пет впръсквания.

#### 5.2.7.8. Хроматографските условия са дадени с ориентировъчна цел. Те позволяват да се получи разделителна способност $R \geq 1,5$ , където:

$$R = 2 \frac{d' r_2 - d' r_1}{W_1 + W_2}$$

$r_1$  и  $r_2$  = времена на задържане (в минути),

$W_1$  и  $W_2$  = ширини на пиковете при половината от височината (в милиметри),

$d'$  = скорост на хартията (в милиметри за минута).

Препоръчва се хроматографирането да завърши с регулиране на температурата от 90 до 150° С със скорост 10° С за минута, за да се премахне възможността за влияние на лабилните вещества при следващите измервания.

#### 5.2.8. Изчисления

##### 5.2.8.1. Коефициент на пропорционалност за меркаптооцетната киселина

Изчислява се по отношение на метилоктаноата на базата на стандартна смес.

Ако "t" е меркаптооцетната киселина:

Нека:

$k_t$  = нейният коефициент на чувствителност,

$m'_t$  = нейната маса (в милиграми) в сместа,

$S'_t$  = площта на нейния пик.

Ако "с" е метилоктаноата:

Нека:

$m'_c$  = неговата маса (в милиграми) в сместа,

$S'_c$  = площта на неговия пик,

Тогава:

$$k_i = \frac{m'_i}{m'_c} \times \frac{S_c}{S'_i}$$

Този коефициент варира според използваната апаратура.

#### 5.2.8.2. Концентрация на меркаптооцетната киселина в пробата

Ако "t" е меркаптооцетната киселина:

Нека:

$k_t$  = нейният коефициент на чувствителност,

$S_t$  = площта на нейния пик.

Ако "с" е метилоктаноата:

Нека:

$m_c$  = неговата маса (в милиграми) в сместа,

$S_c$  = площта на неговия пик,

$M$  = масата (в милиграми) на първоначалната част от пробата за изследване

Тогава % ( $m/m$ ), на меркаптооцетната киселина в пробата, е:

$$\frac{m_c}{M} \times \frac{k_t \times S_t}{S_c} \times 100$$

### 6. ПОВТОРЯЕМОСТ <sup>1</sup>

За съдържание на меркаптооцетна киселина 8% ( $m/m$ ), разликата между резултатите от две успоредни дозировки, извършени върху една и съща проба, не трябва да надхвърля абсолютната стойност от 0,8% ( $m/m$ ).

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ДОЗИРОВКА НА ХЕКСАХЛОРОФЕН

---

<sup>1</sup> Съгласно стандарт ISO 5725.

## **A. ИДЕНТИФИКАЦИЯ**

### **1. ПРЕДМЕТ И ПРИЛОЖНО ПОЛЕ**

Този метод е подходящ за всички козметични продукти.

### **2. ПРИНЦИП**

Съдържащият се в пробата хексахлорофен се екстрахира с етилацетат и се идентифицира чрез тънкослойна хроматография.

### **3. РЕАКТИВИ**

Всички реактиви трябва да са с аналитична чистота.

3.1. Сярна киселина, 4 М разтвор.

3.2. Целит АW.

3.3. Етилацетат.

3.4. Елюиращ разтворител: Бензол, съдържащ 1% (v/v) ледена оцетна киселина.

3.5. Реактив за проявяване на петната I:

Разтвор на родамин В: 100 мг родамин В се разтварят в смес от 150 мл диетилов етер, 70 мл абсолютен етанол и 16 мл вода.

3.6. Реактив за проявяване на петната II:

Разтвор на 2,6-дибром-4-(хлоримин)циклохекса-2,5-диенон: 400 гмг 2,6-дибром-4-(хлоримин)циклохекса-2,5-диенон се разтварят в 100 мл метанол (да се приготвя ежедневно).

Разтвор на натриев карбонат: 10 г натриев карбонат се разтварят в 100 мл деминерализирана вода.

3.7. Стандартен разтвор:

Хексахлорофен, 0,05% (m/v) разтвор в етил ацетат.

### **4. АПАРАТУРА**

4.1. Плаки от кизелгел 254 ТСХ, 200 x 200 мм (или еквивалентни).

4.2. Стандартно оборудване за тънкослойна хроматография.

4.3. Термостатирана при 26° С баня за поместване на хроматографската камера.

### **5. ПРИГОТВЯНЕ НА ПРОБАТА ЗА ИЗПИТВАНЕ**

5.1. Смесва се добре 1 г от хомогенизираната проба с 1 г Целит АW (3.2) и 1 мл сярна киселина (3.1).

5.2. Суши се два часа при 100° С .

5.3. Изсушеният остатък се охлажда и се стрива на фин прах.

5.4. Екстрахира се двукратно с 10 мл етил ацетат (3.3), след всяка екстракция се центрофугира и слоевете етилацетат се обединяват.

5.5. Изпарява се при 60° С.

5.6. Остатъкът се разтваря в 2 мл етилацетат (3.3).

## 6. НАЧИН НА РАБОТА

6.1. Върху плаката за тънкослойната хроматография (4.1) се нанасят 2 мкл от разтвора на пробата за изпитване (5.6) и 2 мкл от стандартния разтвор (3.7).

6.2. Камерата (4.3) се насища с елюиращия разтворител (3.4).

6.3. Плаката се поставя в камерата и се елюира до 150 мм.

6.4. Плаката се изважда и изсушава в снабдена с вентилатор сушилня при температура около 105° С.

6.5. Проявяване на петната

Петната от хексахлорофен върху плаката за тънкослойната хроматография се визуализират както е посочено в точка 6.5.1 или 6.5.2.

6.5.1. Плаката се напръсква равномерно с проявяващ реактив I (3.5). След 30 минути плаката се изследва на ултравиолетова светлина при 254 nm.

6.5.2. Плаката се напръсква равномерно с разтвора на визуализиращия агент II (3.6) в 2,6-дибром-4-(хлоримин)циклохекса-2,5-диенон. След това плаката се напръсква с разтвора на натриевия карбонат (3.6). Плаката се изследва на дневна светлина след 10-минутно сушене при стайна температура.

## 7. ТЪЛКУВАНЕ

7.1. Проявяващ реактив I (3.5):

Хексахлорофенът се откроява като синкаво петно върху жълтооранжевия флуоресциращ фон и има Rf-стойност приблизително 0,5.

7.2. Проявяващ реактив II (3.6):

Хексахлорофенът се откроява като небесносиньо до тюркоазено оцветено петно върху белия фон и има Rf-стойност приблизително 0,5.

## **Б. ДОЗИРОВКА**

### 1. ПРЕДМЕТ И ПРИЛОЖНО ПОЛЕ

Този метод се прилага по отношение на всички козметични продукти.

### 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Съдържанието на хексахлорофен в пробата, определено по този метод, се изразява в масови проценти хексахлорофен.

### 3. ПРИНЦИП

Хексахлорофенът се определя след превръщане в метилово производно, чрез газова хроматография с електрон- улавящ детектор.

### 4. РЕАКТИВИ

Всички реактиви трябва да са с аналитична чистота.

4.1. Етилацетат.

4.2. N-метил-N-нитрозо-p-толуолсулфонамид (диазалд).

4.3. Диетилов етер.

4.4. Метанол.

4.5. 2-(2-етоксиетокси)етанол(карбитол).

4.6. Мравчена киселина.

4.7. Калиев хидроокис, 50 % (m/m) воден разтвор (приготвя се отново всеки ден).

4.8. Хексан за спектроскопия

4.9. Бромхлорофен (стандарт № 1).

4.10. 4,4',6,6'-тетрахлор-2,2'-тиодифенол (стандарт № 2).

4.11. 2,4,4'-трихлор-2-хидрокси-дифенилов етер (стандарт № 3).

4.12. Ацетон.

4.13. 4 М сярна киселина.

4.14. Целит АW.



4.15. Мравчена киселина/етил ацетат, 10% (v/v) разтвор.

4.16. Хексахлорофен.

## 5. АПАРАТУРА

5.1. Стандартно лабораторно оборудване.

5.2. Миниапарат за приготвяне на diazometan (Analyt. Chem., 1973, 45, 2302-2).

5.3. Газов хроматограф, снабден с електрон-улавящ детектор с източник  $^{63}\text{Ni}$ .

## 6. НАЧИН НА РАБОТА

### 6.1. *Приготвяне на стандартни разтвори*

Стандартът се подбира така, че да не взаимодейства с никое вещество, съдържащо се в експециента на подложения на анализ продукт. Обикновено най-подходящ е стандарт № 1 (4.9).

6.1.1. В 100 милилитрова мерителна колба се претеглят точно около 50 мг от стандарт № 1, 2 или 3 (4.9, 4.10 или 4.11) и 50 мг хексахлорофен (4.16). Долива се до пълния обем с етилацетат (4.1) (разтвор А). 10 мл от разтвор А се разреждат до 100 мл с етилацетат (4.1) (разтвор Б).

6.1.2. В 100 милилитрова мерителна колба се претеглят точно около 50 г от стандарт № 1, 2 или 3 (4.9, 4.10 или 4.11). Долива се до пълния обем с етилацетат (4.1) (разтвор В).

### 6.2. *Приготвяне на пробата*<sup>1</sup>

Претегля се точно 1 г от хомогенизираната проба и това количество се смесва щателно с 1 мл сярна киселина (4.13), 15 мл ацетон (4.12) и 8 г Целит АW (4.14). Сместа се суши до въздушно сухо състояние на парна баня в продължение на 30 минути, след което се суши час и половина в снабдена с вентилатор сушилня. Остатъкът се охлажда, раздробява се на ситно и се прехвърля в стъклена колона. Елюира се с етилацетат (4.1) и се събират 100 мл. Добавят се 2 мл от вътрешния стандарт (разтвор В) (6.1.2).

### 6.3. *Метилиране на пробата*

Всички реактиви и апаратурата се охлаждат от 0 до 4° С в продължение на два часа. Във външното отделение на апарата за получаване на diazometana се вкарват 1,2 мл от разтвора, получен в 6.2, и 0,1 мл метанол (4.4).

---

<sup>1</sup> Поради голямото разнообразие на видовете продукти, в които може да се съдържа хексахлорофен, от значение е първо да се провери извлечането на хексахлорофена от пробата по този метод, преди да се запишат резултатите. Ако извлечените количества са малки, със съгласието на заинтересованите страни могат да се направят промени, такива като смяна на разтворителя (бензол вместо етил ацетат и т.н.).

В централния резервоар се въвеждат около 200 мг диазалд (4.2), добавя се 1 мл карбитол (4.5) и 1 мл диетилов етер (4.3) и се разтваря. Апаратът се свързва, потапя се наполовина в баня при 0° С и със спринцовка в централния резервоар се впръсква около 1 мл охладен разтвор на калиев хидроокис (4.7). Проверява се дали появилият се в резултат на образуването на диазометана жълт цвят е траен.

Ако жълтото оцветяване не е трайно, метилирането се повтаря с нови 200 мг диазалд (4.2) <sup>2</sup>.

След 15 минути апаратът се изважда от банята, след което се оставя затворен 12 часа при стайна температура. Апаратът се отваря, излишъкът от диазометан се въвежда в реакция чрез добавяне на няколко капки 10% (v/v) разтвор на мравчена киселина в етил ацетат (4.15) и органичният разтвор се прехвърля в 25 милилитров пикнометър. Долива се до пълния обем с хексан (4.8).

В хроматографа се впръскват 1,5 мкл от този разтвор.

#### 6.4. Метилиране на стандарта

Всички реактиви и апаратурата се охлаждат от 0 до 4° С в продължение на два часа. Във външното отделение на апарата за диазометана се въвеждат:

0,2 мл разтвор Б (6.1.1),

1 мл етилацетат (4.1),

0,1 мл метанол (4.4).

Метилирането продължава в съответствие с описанието от 6.3. В хроматографа се впръскват 1,5 мкл от получения разтвор.

#### 7. ГАЗОВА ХРОМАТОГРАФИЯ

Колоната трябва да осигурява разделителна способност "R", най-малко равна или по-голяма от, 1,5, където:

$$R = 2 \frac{d'r_2 - d'r_1}{W_1 + W_2}$$

където:

$r_1$  и  $r_2$  = времената на задържане (в минути),

$W_1$  и  $W_2$  = широчините на пиковите при полувисочината (в милиметри),

---

<sup>2</sup> Устойчивостта на това жълто оцветяване доказва наличието на излишък от диазометан, необходим за осигуряването на пълно то метилиране на пробата.

$d'$  = скоростта на хартията (в милиметри за минута).

Като подходящи са установени следните условия на газова хроматография:

Колона: неръждаема стомана.

Дължина: 1,7 м.

Диаметър: 3 мм.

Носител:

Chromosorb: WAW

Ситов анализ: 80 до 100 меша.

Неподвижна фаза: 10 % OV 17.

Температури:

Колона: 280° C.

Инжектор: 280° C.

Детектор: 280° C.

Газ-носител: азот, несъдържащ кислород

Налягане: 2,3 бара.

Дебит: 30 мл/мин..

## 8. ИЗЧИСЛЕНИЯ

### 8.1. Коефициент на пропорционалност на хексахлорофена

Коефициентът се изчислява спрямо избрания стандарт по отношение на стандартната смес.

Нека:

$h$  = хексахлорофен,

$k_h$  = неговият коефициент на пропорционалност,

$m'_h$  = неговата маса (в грама) в сместа,

$A'_h$  = площта на неговия пик,

$s$  = избраният стандарт,

$m'_s$  = неговата маса (в грама) в сместа,

$A'_s$  = площта на неговия пик,

Тогава:

$$k_h = \frac{m'_h}{m'_s} \times \frac{A'_s}{A'_h}$$

## 8.2. Количеството на хексахлорофен в пробата

Нека:

$h$  = хексахлорофен,

$k_h$  = неговият коефициент на пропорционалност,

$A_h$  = площта на неговия пик,

$s$  = избраният стандарт,

$m_s$  = неговата маса (в грама) в сместа,

$A'_s$  = площта на неговия пик,

$M$  = масата (в грама) на взетата проба,

Тогава % ( $m/m$ ) на хексахлорофена в пробата е:

$$\frac{m_s \times k_h \times A_h \times 100}{M \times A'_s}$$

## 9. ПОВТОРЯЕМОСТ <sup>1</sup>

За съдържание на хексахлорофен 0,1% ( $m/m$ ), разликата между резултатите от две успоредни дозировки, извършени върху една и съща проба, не трябва да надхвърля абсолютната стойност от 0,005% ( $m/m$ ).

### ДОЗИРОВКА НА НАТРИЕВ ТОЗИЛХЛОРАМИД (ХЛОРАМИНТ)

#### 1. ПРЕДМЕТ И ПРИЛОЖНО ПОЛЕ

Този метод се отнася за дозировката на натриевия тозилхлорамид (хлораминТ) в козметичните продукти чрез тънкослойна хроматография.

#### 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ

---

<sup>1</sup> Съгласно стандарт ISO 5725.

Съдържанието на хлораминТ в пробата, определено в съответствие с настоящия метод, се изразява в масови проценти ( $m/m$ ).

### 3. ПРИНЦИП

ХлораминТ се хидролизира напълно до 4-толуолсулфонамид чрез кипене със солна киселина.

Количеството на образувания се 4-толуолсулфонамид се определя фотоденситометрично чрез тънкослойна хроматография.

### 4. РЕАКТИВИ

Всички реактиви трябва да са с аналитична чистота.

4.1. Натриев тозилхлорамид (хлораминТ).

4.2. Стандартен разтвор на 4-толуолсулфонамид: 50 мг 4-толуолсулфонамид в 100 мл етанол (4.5).

4.3. Солна киселина, 37% ( $m/m$ ),  $d_{4\ 20} = 1,18$  г/мл.

4.4. Диетилов етер.

4.5. Етанол, 96% (v/v).

4.6. *Развиващ разтворител*

4.6.1. 1-бутанол/етанол (4.5)/вода (40:4:9; v/v/v), или

4.6.2. Хлороформ/ацетон (6:4; v/v).

4.7. Готови ТСХ плаки, силикагел 60, без флуоресциращ индикатор.

4.8. Калиев перманганат.

4.9. Солна киселина, 15% ( $m/m$ ).

4.10. Реактив за разпръскване: 2-толуидин, 1% (m/v) разтвор в етанол (4.5).

### 5. АПАРАТУРА

5.1. Стандартна лабораторна апаратура.

5.2. Стандартно оборудване за тънкослойна хроматография.

5.3. Фотоденситометър.

### 6. НАЧИН НА РАБОТА

### **6.1. Хидролиза**

В 50 милилитрова облодънна колба се претегля точно около 1 г от пробата (m). Добавят се 5 мл вода и 5 мл солна киселина (4.3) и се кипва на обратен хладник в продължение на един час . Топлата суспензия незабавно се прехвърля с вода в 50 милилитров пикнометър. Остава се да се охлади и се долива до марката с вода. Центрофугира се най-малко 5 минути на 3 000 оборота в минута и повърхностният слой се филтрира.

### **6.2. Екстракция**

6.2.1. Вземат се 30 мл от филтрата и се подлагат на трикратна екстракция с 15 мл диетилов етер (4.4). При необходимост, етерните фази се изсушават и се събират в 50 милилитров пикнометър. Долива се до марката с диетилов етер (4.4).

6.2.2. Вземат се 25 мл от сухите етерни екстракти и се изпаряват до сухо в поток от азот. Остатъкът се разтваря отново с 1 мл етанол (4.5).

### **6.3. Тънкослойна хроматография**

6.3.1. Върху плаката за тънкослойна хроматография (4.7) се нанасят 20 мкл от етаноловия остатък (6.2).

В същото време и по същия начин се нанасят съответно 8, 12, 16 и 20 мкл от стандартния разтвор на 4-толуолсулфонамида (4.2).

6.3.2. След това се развива на височина от около 150 мм с развиващия разтворител (4.6.1 или 4.6.2).

6.3.3. След пълното изпаряване на развиващия разтворител, плаката се поставя за 2-3 минути в атмосфера от хлорни пари, която се получава чрез изливане на около 100 мл солна киселина (4.9) върху около 2 г калиев перманганат (4.8) в затворен съд. Излишъкът от хлор се отстранява чрез загряване на плаката до 100° С за 5 минути. След това плаката се напръсква с реактив (4.10).

### **6.4. Измерване**

След около 1 час се измерват лилавите петна с помощта на фотоденситометър при 525 nm.

### **6.5. Построяване на калибровъчната крива**

Нанасят се стойностите на максималната височина на получените пикове, установени за четирите 4-толуолсулфонамидни петна спрямо съответните количества 4-толуолсулфонамид (например, 4, 6, 8, 10 мкг4-толуолсулфонамиди на петно).

## 7. ЗАБЕЛЕЖКА

Точността на метода може да се провери чрез работа с 0,1 или 0,2% (m/v) разтвор на хлораминТ (4.1), обработен по същия начин както пробата (6).

## 8. ИЗЧИСЛЕНИЯ

Съдържанието на хлораминТ в пробата, изразено в масови проценти, се изчислява както следва:

$$\% \text{ (m/m) хлорамин Т} = \frac{1,33 \times a}{60 \times m}$$

където:

1,33 = коефициента на превръщане за 4-толуолсулфонамид на хлораминТ,

a = количеството (в мкг) 4-толуолсулфонамид в пробата според отчетеното върху калибровъчните криви,

m = масата (в грама) на взетата проба.

## 9. ПОВТОРЯЕМОСТ <sup>1</sup>

За съдържание на хлораминТ около 0,2% (m/m), разликата между резултатите от две успоредни дозировки, извършени върху една и съща проба, не трябва да надхвърля абсолютната стойност от 0,03% (m/m).

## **ДОЗИРОВКА НА ОБЩИЯ ФЛУОР В ПАСТИТЕ ЗА ЗЪБИ**

### 1. ПРЕДМЕТ И ПРИЛОЖНО ПОЛЕ

Този метод е предназначен за дозировка на общия флуор в пастите за зъби. Методът е подходящ за концентрации, ненадхвърлящи 0,25%.

### 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Съдържанието на флуор в пробата, определено в съответствие с настоящия метод, се изразява в масови проценти.

### 3. ПРИНЦИП

Определянето се извършва чрез газова хроматография. Флуорът от флуор-съдържащите съединения се превръща в кисела среда с хлортиетилсилан

---

<sup>1</sup> Съгласно стандарт ISO 5725.

(TECS) в триетилфлуорсилан (TEFS) и едновременно с това се екстрахира с ксилен, съдържащ като вътрешен стандарт циклохексан.

#### 4. РЕАКТИВИ

Всички реактиви трябва да са с аналитична чистота.

4.1. Натриев флуорид, изсушен при 120° С до постоянна маса.

4.2. Вода, двойно дестилирана или с еквивалентно качество.

4.3. Солна киселина,  $d_{4\ 20} = 1,19$  г/мл.

4.4. Циклохексан (СН).

4.5. Ксилен без пикове в хроматограмата непосредствено преди пика на разтворителя, когато последният се хроматографира при същите условия както пробата (6.1). При необходимост, се пречиства чрез дестилация (5.8).

4.6. Хлортриетилсилан (TECS Merck или еквивалент).

#### 4.7. *Стандартни разтвори на флуор*

4.7.1. Изходен разтвор, 0,250 мг F-/мл. Претеглят се прецизно 138,1 мг натриев флуорид (4.1) и се разтварят във вода (4.2). Разтворът се прехвърля количествено в 250 милилитров пикнометър (5.5). Разрежда се до марката с вода (4.2) и се разбърква.

4.7.2. Разреден изходен разтвор, 0,050 мг F-/мл. С пипета 20 мл от изходния разтвор (4.7.1) се прехвърлят в 100 милилитров пикнометър (5.5). Разрежда се до марката с вода и се разбърква.

#### 4.8. *Разтвор на вътрешен стандарт*

Смесват се 1 мл циклохексан (4.4) и 5 мл ксилол (4.5).

#### 4.9. *Хлортриетилсилан/Разтвор на вътрешен стандарт*

В 10 милилитров пикнометър с пипета (5.7) се прехвърлят 0,6 мл от TECS (4.6) и 0,12 мл от разтвора на вътрешен стандарт (4.8). Разрежда се с ксилол (4.5) до марката и се разбърква. Разтворът се приготвя ежедневно.

4.10. Перхлорна киселина, 70% (m/v).

4.11. Перхлорна киселина, 20% (m/v) във вода (4.2).

#### 5. АПАРАТУРА

5.1. Стандартно лабораторно оборудване.

5.2. Газов хроматограф, снабден с пламъчно-йонизационен детектор.



- 5.3. Вихрова бъркачка или еквивалентна.
- 5.4. Бюхлеров вибратор, тип SMB1 или еквивалентен.
- 5.5. Пикнометри, 100 и 250 мл, от полипропилен.
- 5.6. Центрофужни епруветки (стъклени); 20 мл, с винтови запушалки с тефлоново покритие, тип Sovirel 611-56 или еквивалентни. Епруветките и резбовите капачки се почистват в продължение на няколко часа в перхлорна киселина (4.11), изплакват се пет пъти с вода (4.2) и се сушат при 100° С.
- 5.7. Регулируеми пипети, които могат да осигуряват обеми от 50 до 200 мкл, с пластмасови накрайници за еднократна употреба.
- 5.8. Апарат за дестилация, снабден с колона Schneider с три сфери или еквивалентна колона Vigreux.

## 6. НАЧИН НА РАБОТА

### 6.1. *Анализ на пробата*

- 6.1.1. Избира се неотваряна туба с паста за зъби, разрязва се и цялото съдържание се изважда. Цялото съдържание се прехвърля в пластмасов съд, разбърква се добре и сместа се съхранява в условия, които изключват възможността от влошаването на нейните качества.
- 6.1.2. В центрофужна епруветка се претеглят точно 150 мг (m) от пробата, добавят се 5 мл вода (4.2) и се хомогенизира (5.3).
- 6.1.3. Добавя се 1 мл ксилол (4.5).
- 6.1.4. На капки се добавят 5 мл солна киселина (4.3) и се хомогенизира (5.3).
- 6.1.5. В центрофужната епруветка (5.6) с пипета се добавят 0,5 мл хлортриетилсилан/разтвор на вътрешен стандарт (4.9).
- 6.1.6. Епруветката се затваря с винтова капачка (5.6) и се хомогенизира в продължение на 45 минути на вибратор (5.4), настроен за 150 разклащания за минута.
- 6.1.7. Центрофугира се в продължение на 10 минути при такава скорост, че да се получи ясно разделяне на фазите, капачката на епруветката се отвинтва, органичният слой се отстранява и върху колоната на газовия хроматограф (5.2) се впръскват 3 мкл от органичната фаза.

#### *Забележка:*

За елюирането на всички компоненти са необходими около 20 минути.

6.1.8. Впръскването се повтаря, изчислява се средното съотношение между площите на пиковите ( $A_{TEFS}/A_{CH}$ ) и от калибровъчната крива (6.3) се отчита съответното количество флуор (в милиграми ( $m_l$ )).

6.1.9. Общото съдържание на флуор в пробата (в масови проценти флуор) се изчислява съгласно посоченото в точка 7.

## 6.2. Хроматографски условия

6.2.1. Колона: неръждаема стомана.

Дължина: 1,8 .

Диаметър: 3 мм.

Носител: Gaschrom Q 80 до 100 меша.

Неподвижна фаза: силиконово масло DC 200 или еквивалентно, 20 %. Колоната се кондиционира в нощта преди анализа при 100° C (дебит на газ-носителя: 25 мл азот за минута) като се повтаря всяка нощ. След всяко четвърто или пето впръскване, колоната се рекондиционира чрез нагриване при 100° C в продължение на 30 минути.

Температури:

Колона: 70° C

Инжектор: 150° C

Детектор: 250° C

Дебит на газ-носителя: 35 мл азот за минута.

## 6.3. Калибровъчна крива

6.3.1. В поредица от шест центрофужни епруветки (5.6) с пипета се капват съответно 0, 1, 2, 3, 4 и 5 мл от разредения стандартен разтвор на флуор(4.7.2). Обемът във всяка епруветка се довежда до 5 мл с вода (4.2).

6.3.2. Процедира се в съответствие с описаното в точки от 6.1.3 до 6.1.6 включително.

6.3.3. Върху колоната на газовия хроматографа (5.2) се впръскват 3 мкл от органичната фаза.

6.3.4. Впръскването се повтаря и се изчислява средното съотношение между площите на пиковите ( $A_{TEFS}/A_{CH}$ ).

6.3.5. Построява се калибровъчна крива, корелираща масата на флуора (в милиграми) в стандартните разтвори (6.3.1) със съотношението на площите на пиковите ( $A_{TEFS}/A_{CH}$ ), измерено в съответствие с 6.3.4. Точките от

графиката се свързват с най-добре съответстващата права линия, изчислена чрез регресионен анализ.

## 7. ИЗЧИСЛЕНИЕ

Общото съдържание на флуор в пробата (като масови проценти флуор), (% (m/m)) се дава от:

$$\% \text{ m/m F} = \frac{m_1}{m} \times 100$$

където:

$m$  = частта от пробата за изследване (в милиграми) (6.1.2),

$m_1$  = количеството F (в милиграми), отчетено от калибровъчната крива (6.1.8).

## 8. ПОВТОРЯЕМОСТ <sup>1</sup>

За съдържанието на флуор около 0,15% (m/m), разликата между резултатите от две успоредни дозировки, извършени върху една и съща проба, не трябва да надхвърля абсолютната стойност от 0,012% (m/m).

# ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ДОЗИРОВКА НА ОРГАНОЖИВАЧНИ СЪЕДИНЕНИЯ

## ПРЕДМЕТ И ПРИЛОЖНО ПОЛЕ

Този метод може да се използва за идентификация и дозировка на органоживачните производни, употребявани като консерванти в състава на козметичните продукти за очи. Методът е приложим към тиомерсал (МНН) (натриев 2-(етилмеркуритио)бензоат) и фенолмеркури и неговите соли.

## A. ИДЕНТИФИКАЦИЯ

### 1. ПРИНЦИП

Органоживачните съединения образуват комплекс с 1,5-дифенил-3-тиокарбазон. След екстракция на дитизоната с тетрачлорметан се провежда тънкослойната хроматография върху силикагел. Петната на дитизонатите са оранжево оцветени.

### 2. РЕАКТИВИ

---

<sup>1</sup> Съгласно стандарт ISO 5725.

Всички реактиви трябва да са с аналитична чистота.

- 2.1. Сярна киселина, 25% (v/v).
- 2.2. 1,5-дифенил-3-тиокарбазон (дитизон): 0,8 мг в 100 мл тетрахлорметан (2.4).
- 2.3. Азот.
- 2.4. Тетрахлорметан.
- 2.5. Развиващ разтворител: хексан/ацетон, 90:10 (v/v).
- 2.6. Стандартен разтвор, 0,001% във вода, на:  
натриев 2-(етилмеркуритио)бензоат,  
етилмеркурихлорид или метилмеркурихлорид,  
фенилмеркуринитрат или фенилмеркуриацетат,  
меркури дихлорид или меркури ди(ацетат).
- 2.7. Готови ТСХ плаки със силикагел (например, Merck 5721 или еквивалентни).
- 2.8. Натриев хлорид.

### 3. АПАРАТУРА

- 3.1. Стандартно лабораторно оборудване.
- 3.2. Стандартно оборудване за тънкослойна хроматография.
- 3.3. Филтър за разделяне на фазите.

### 4. НАЧИН НА РАБОТА

#### 4.1. Екстракция

- 4.1.1. 1 г от пробата се разрежда чрез титруване с 20 мл дестилирана вода в центрофужна епруветка. Постига се максимално диспергиране и се загрява до 60° С на водна баня. Добавят се 4 г натриев хлорид (2.8). Разклаща се. Остава се да се охлади.
- 4.1.2. Центрофугира се най-малко 20 минути при 4 500 оборота за минута с цел отделяне на по-голямата част от твърдата фаза от течността. Филтрира се в делителна фуния и се добавят 0,25 мл разтвор на сярна киселина (2.1).
- 4.1.3. Екстрахира се няколко пъти с 2 или 3 мл разтвор на дитизон (2.2) докато при последната органична фаза остане зелена.

4.1.4. Последователно се филтрира всяка органична фаза през филтъра за разделяне на фазите (3.3).

4.1.5. Изпарява се до сухо в поток от азот (2.3).

4.1.6. Разтваря се с 0,5 мл тетрахлорметан (2.4). Този разтвор се нанася незабавно, така както е посочено в 4.2.1.

#### 4.2. *Разделяне и идентификация*

4.2.1. Върху плаката с покритие от силикагел (2.7) се нанасят незабавно 50 мкл от получения в 4.1.6 разтвор тетрахлорметан. Едновременно с това се обработват 10 мл от стандартния разтвор (2.6), както е посочено в 4.1 и върху същата плака се нанасят 50 мкл от получения в 4.1.6 разтвор.

4.2.2. Плаката се поставя в разтворителя (2.5), като на последния се позволява да се издигне на 150 мм. Органоживачните съединения се открояват като оцветени петна, чийто цвят е стабилен, ако веднага след изпаряване на разтворителя плаката се покрие със стъклена плоча .

Като пример, получават се следните  $R_f$  стойности:

	$R_f$	Цвят
Тиомерсал	0,33	Оранжев
Етилмеркурихлорид	0,29	Оранжев
Метилмеркурихлорид	0,29	Оранжев
Фенилмеркурихлорид	0,21	Оранжев
Живачни (II) соли	0,10	Оранжев
Меркури ди(ацетат)	0,10	Оранжев
1,5-дифенил-3-тиокарбазон	0,09	Розов

## **Б. ДОЗИРОВКА**

### 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Съдържанието на органоживачни съединения, определено по този метод, се изразява като масови проценти (m/m) живак в пробата.

### 2. ПРИНЦИП

Методът се състои в измерване на количеството на общия наличен живак. Поради това на първо място е необходимо да се установи, че в пробата няма съдържание на живак в неорганично състояние и да се идентифицира органоживачното производно, което се съдържа в пробата. След минерализиране освободеният живак се измерва чрез безпламъкова атомна абсорбция.

### 3. РЕАКТИВИ

Всички реактиви трябва да са с аналитична чистота.

- 3.1. Концентрирана азотна киселина,  $d_4^{20} = 1,41$  г/мл.
- 3.2. Концентрирана сярна киселина,  $d_4^{20} = 1,84$  г/мл.
- 3.3. Двойно дестилирана вода.
- 3.4. Калиев перманганат, 7% (m/v) разтвор.
- 3.5. Хидроксиламониев хлорид, 1,5% (m/v) разтвор.
- 3.6. Дикалиев пероксодисулфат, 5% (m/v) разтвор.
- 3.7. Калаен дихлорид, 10% (m/v) разтвор.
- 3.8. Концентрирана солна киселина,  $d_4^{20} = 1,18$  г/мл.
- 3.9. Импрегнирана с палადиев дихлорид стъклена вата, 1% (m/m).

### 4. АПАРАТУРА

- 4.1. Стандартно лабораторно оборудване.
- 4.2. Апарат за беспламъково атомно-абсорбционно определяне на живак (метод с охладени пари), включително необходимата стъклария. Оптичната траектория на клетката трябва да бъде най-малко 100 мм.

### 5. НАЧИН НА РАБОТА

Трябва да се вземат всички обичайни предпазни мерки, отнасящи се до анализите на следи от живак.

#### 5.1. Процедура

- 5.1.1. Претеглят се точно 150 мг от пробата (m). Добавят се 10 мл азотна киселина (3.1) и разтворът се оставя да се извари в продължение на три часа в херметично затворена колба на водна баня при 55° С, като се разклаща през равномерни интервали от време. В същото време се извършва анализ на празна проба с реактивите.
- 5.1.2. След охлаждане се добавят 10 мл сярна киселина (3.2) и разтворът се връща на водната баня при 55° С, където престоява в продължение на 30 минути.
- 5.1.3. Колбата се поставя в ледена баня и внимателно се добавят 20 мл вода (3.3).

5.1.4. Добавят се 2 мл аликвотни части от 7% разтвор на калиев перманганат (3.4) докато разтворът се оцвети. Връща се отново на водна баня при 55° С за още 15 минути.

5.1.5. Добавят се 4 мл от разтвора на дикалиевия пероксодисулфат (3.6). Затопянето на водната баня продължава при 55° С за 30 минути.

5.1.6. Остава се да се охлади и съдържанието на колбата се прехвърля в 100 милилитрова стандартна колба. Колбата се промива с 5 мл хидроксиламониев хлорид (3.5), след което се четирикратно се изплаква с 10 мл вода (3.3). Разтворът трябва да бъде напълно обезцветен. Долива се до марката с вода (3.3).

## 5.2. Дозировка

5.2.1. 10 мл от предназначения за анализ разтвор (5.1.6) се поставят в стъкления съд за определяне на живака по метода с охладените пари (4.2). Разрежда се със 100 мл вода (3.3) и след това с 5 мл сярна киселина (3.2) и 5 мл разтвор на калаен дихлорид (3.7). След всяко добавяне се хомогенизира. Изчакват се 30 секунди за редуциране на всички живачни йони до метално състояние и данните се отчитат (n).

5.2.2. Между съда за редуциране на живака и клетката за потока на прибора (4.2) се поставя известно количество импрегнирана с паладиев дихлорид стъклена вата (3.9). Повтаря се процедурата от 5.2.1 и данните се записват. Ако показанието не е нула, минерализацията е била непълна и анализът трябва да се повтори.

## 6. ИЗЧИСЛЕНИЯ

Нека:

m = масата (в милиграми) на изследваната проба,

n = количеството живак (в мкг), отчетено от прибора.

Количеството на живака, изразено като живак, в масови проценти, се изчислява в съответствие със следната формула:

$$\% \text{Hg} = \frac{n}{m}$$

## 7. ЗАБЕЛЕЖКИ

7.1. За да се подобри минерализацията, може да е необходимо да се започне с разреждане на пробата.

7.2. Ако има подозрения за протичаща абсорбция на живака от субстрата, трябва да се извърши дозировка по метода на стандартните добавяния.

## 8. ПОВТОРЯЕМОСТ (<sup>1</sup>)

За концентрации на живака от 0,007%, разликата между резултатите от две успоредни дозировка, извършени върху пробата, не трябва да надхвърля абсолютната стойност от 0,00035%.

## ДОЗИРОВКА НА АЛКАЛНИ И АЛКАЛОЗЕМНИ СУЛФИДИ

### 1. ПРЕДМЕТ И ПРИЛОЖНО ПОЛЕ

Този метод описва дозировката на сулфидите от състава на козметичните продукти. Наличието на тиоли или други редуциращи агенти (включително сулфити) не пречи.

### 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Концентрацията на сулфиди, определена по този метод, се изразява като съдържание на сяра в масови проценти.

### 3. ПРИНЦИП

След подкисляване на средата, сероводородът се увелича с поток от азот, след което се фиксира под формата на кадмиев сулфид. Последният се филтрира и промива, след което неговото съдържание се определя по йодометричен път.

### 4. РЕАКТИВИ

Всички реактиви трябва да са с аналитична чистота.

4.1. Концентрирана солна киселина,  $d_4^{20} = 1,19$  г/мл.

4.2. Натриев тиосулфат, 0,1 М стандартен разтвор.

4.3. Йод, 0,05 М стандартен разтвор.

4.4. Динатриев сулфид.

4.5. Кадмиев ди(ацетат).

4.6. Концентриран амоняк,  $d_4^{20} = 0,90$  г/мл.

4.7. Амонячен разтвор на кадмиев ди(ацетат): 10 г кадмиев ди(ацетат) (4.5) се разтварят в около 50 мл вода. Добавя се амоняк (4.6) докато утайката се разтвори отново (т.е. приблизително 20 мл). Долива се с вода до марката 100 мл.

---

<sup>1</sup> Съгласно стандарт ISO 5725.



4.8. Азот.

4.9. Разтвор на амоняк М.

## 5. АПАРАТУРА

5.1. Стандартно лабораторно оборудване.

5.2. 100 милилитрова облодънна колба с три стандартни гърла от шлифовано стъкло.

5.3. Две 150 милилитрови конични колби с гърла от шлифовано стъкло, снабдени с приспособление, включващо потапяща тръба, и странична тръба за извеждане на засмукания газ.

5.4. Една фуния с дълго стеснение.

## 6. НАЧИН НА РАБОТА

### 6.1. Засмукване на сулфидите

6.1.1. Взема се опаковка, която не е била отваряна преди това. В облодънната колба (5.2) се претегля прецизно такава маса (m) (изразена в грама) от продукта, която съответства на не повече от 30 г сулфидни йони. Добавят се 60 мл вода и две капки пеногасител.

6.1.2. Във всяка от двете конични колби (5.3) се прехвърлят по 50 мл от разтвора (4.7).

6.1.3. Облодънната колба (5.2) се съединява с фунията, потапящата тръба и изходящата тръба. Изходящата тръба се съединява с конични колби (5.3), свързани последователно с помощта на тръби от PVC.

**Забележка:** Апаратът за засмукване на газа трябва да бъде подложен на следното изпитване за херметичност: симулирайки условията на изпитването, предназначеният за анализ продукт се подменя с 10 мл сулфиден разтвор (приготвен от 4.4), съдържащ "X мг" сулфид (йодометрично определяне). Нека "Y" бъде броя милиграми от сулфида, засечени в края на тази операция. Разликата между количеството "X" и количеството "Y" не трябва да бъде по-голяма от 3%.

6.1.4. Пропуска се азот (4.8) в продължение на 15 минути със скорост две мехурчета за секунда за изкарване на въздуха, съдържащ се в облодънната колба (5.2).

6.1.5. Облодънната колба се подгрява до  $85 \pm 5^\circ \text{C}$ .

6.1.6. Подаването на азота (4.8) се преустановява и капка по капка се добавят 40 мл солна киселина (4.1).

6.1.7. Подаването на азот (4.8) се възобновява към момента на прехвърлянето на почти цялото количество на киселината, като се остави минимално течностно уплътнение, което да предотврати изтичането на сероводорода.

6.1.8. Подгряването се прекратява след 30 минути. Колбата (5.2) се оставя да се охлади и пропускането на азота (4.8) продължава в продължение на най-малко един час и половина.

## 6.2. *Титруване*

6.2.1. Кадмиевият сулфид се филтрира с помощта на фунията с дългото стеснение (5.4).

6.2.2. Коничните колби (5.3) се промиват с амонячен разтвор (4.9) и съдържанието се излива върху филтъра. След това се промиват с дестилирана вода и тази вода се използва за промиване на утайката върху филтъра преципитат.

6.2.3. Промиването на утайката завършва със 100 мл вода.

6.2.4. Хартиеният филтър се поставя в първата конична колба, в която се е намирала утайката. Добавят се 25 мл ( $n_1$ ) разтвор на йод(4.3), приблизително 20 мл солна киселина (4.1) и 50 мл дестилирана вода.

6.2.5. Определя се излишъкът на йод с помощта на разтвора на натриевия тиосулфат ( $n_2$ ) (4.2).

## 7. ИЗЧИСЛЕНИЯ

Съдържанието на сулфида в пробата, изразено като сяра в масови проценти, се изчислява по следната формула:

$$\% S = \frac{(n_1 x_1 - n_2 x_2) \times 32}{20 m}$$

където:

$n_1$  = броя милилитри от използвания стандартен разтвор на йод(4.3),

$x_1$  = моларността на този разтвор,

$n_2$  = броя милилитри от използвания стандартен разтвор на натриев тиосулфат (4.2),

$x_2$  = моларността на този разтвор,

$m$  = масата (в грама) на изследваната проба.

## 8. ПОВТОРЯЕМОСТ <sup>1</sup>

За съдържание на сулфид около 2% (m/m), разликата между резултатите от две успоредни дозировки, извършени върху една и съща проба, не трябва да надхвърля абсолютната стойност от 0,2% (m/m) .

---

---

<sup>1</sup> Съгласно стандарт ISO 5725.