

ПРОДУКЦИЯ КОСМЕТИЧЕСКАЯ ОТ ПЕРХОТИ

Определение содержания цинк пиритиона, пироктон оламина
и климбазола

ПРАДУКЦЫЯ КАСМЕТЫЧНАЯ АД ПЕРХАЦІ

Вызначэнне змяшчэння цынку пірытыону, пірактон аламіну
і клімбазолу

(EN 16342:2013, IDT)

Издание официальное

Настоящий государственный стандарт ГОСТ EN 16342-2016 идентичен EN 16342:2013 и воспроизведен с разрешения CEN/CENELEC, Avenue Marnix 17, B-1000 Brussels. Все права по использованию европейских стандартов в любой форме и любым способом сохраняются во всем мире за CEN/CENELEC и его национальными членами, и их воспроизведение возможно только при наличии письменного разрешения CEN/CENELEC в лице Государственного комитета по стандартизации Республики Беларусь.



Предисловие

Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации (ЕАСС) представляет собой региональное объединение национальных органов по стандартизации государств, входящих в Содружество Независимых Государств. В дальнейшем возможно вступление в ЕАСС национальных органов по стандартизации других государств.

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены».

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН научно-производственным республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)

2 ВНЕСЕН Госстандартом Республики Беларусь

3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации по переписке (протокол № 89-П от 27 июля 2016 г.)

За принятие стандарта проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызстан	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт

4 Настоящий стандарт идентичен европейскому стандарту EN 16342:2013 *Cosmetics — Analysis of cosmetic products — Quantitative determination of zinc pyrithione, piroctone olamine and climbazole in surfactant containing cosmetic anti-dandruff products* (Косметика. Анализ косметической продукции. Количественное определение цинк-пиритиона, пироктон оламина и климбазола в косметической продукции против перхоти с содержанием поверхностно-активных веществ).

Европейский стандарт разработан техническим комитетом по стандартизации CEN/TC 392 «Косметика» Европейского комитета по стандартизации (CEN).

Перевод с английского языка (en).

Официальный экземпляр европейского стандарта, на основе которого подготовлен настоящий государственный стандарт, имеется в Национальном фонде ТНПА.

В стандарт внесено следующее редакционное изменение: наименование государственного стандарта изменено относительно наименования европейского стандарта для приведения в соответствие с требованиями ГОСТ 1.5—2001 (подраздел 3.6).

Степень соответствия — идентичная (IDT)

5 ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 19 августа 2016 г. № 66 непосредственно в качестве государственного стандарта Республики Беларусь с 1 апреля 2017 г.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных (государственных) стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных (государственных) органов по стандартизации.

© Госстандарт, 2016

Настоящий стандарт не может быть воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта Республики Беларусь

Введение

Косметическая продукция от перхоти содержит вещества, способствующие предотвращению перхоти. Эти вещества подавляют развитие микроорганизмов, являющихся причиной перхоти. Наиболее часто используемыми веществами являются цинк пиритион, пироктон оламин и климбазол. Применение указанных веществ регулируется Директивой Совета от 27 июля 1976 г. о сближении законодательств государств-членов, касающихся косметической продукции (далее — Директива 76/768/ЕЕС), Регламентом (ЕС) № 1223/2009 Европейского парламента и Совета от 30 ноября 2009 г. по косметической продукции (далее — Регламент (ЕС) № 1223/2009), а также техническим регламентом Таможенного союза ТР ТС 009/2011 «О безопасности парфюмерно-косметической продукции» (далее — ТР ТС 009/2011). Ограничения по применению этих веществ приведены в приложении указанных нормативных документов, регулирующих использование консервантов в косметической продукции. Требования по применению цинк пиритиона дополнительно приведены в приложении III Директивы 76/768/ЕЕС и Регламента (ЕС) № 1223/2009, приложении 2 ТР ТС 009/2011.

Примечание — Поскольку Регламент (ЕС) № 1223/2009 введен в действие с 11 июля 2013 г. взамен Директивы 76/768/ЕЕС, следующие данные касаются только Регламента (ЕС) 1223/2009.

Порядковый номер, максимально допустимая концентрация в косметической продукции для волос, ограничения и требования:

Приложение III Регламента (ЕС) № 1223/2009 (приложение 2 ТР ТС 009/2011)

Цинк пиритион	№ 101	0,1 % в косметической продукции для волос	Примечание — Не используется для других целей, кроме подавления роста микроорганизмов в косметической продукции. Эта цель должна быть очевидна из описания продукции
---------------	-------	---	--

Приложение V Регламента (ЕС) № 1223/2009 (приложение 4 ТР ТС 009/2011)

Цинк пиритион	№ 8	1,0 % в косметической продукции для волос. 0,5 % в другой косметической продукции	Примечание — Только для косметической продукции, смываемой после нанесения. Примечание — Не должен использоваться в средствах гигиены полости рта
Климбазол	№ 32	0,5 %	—
Пироктон оламин	№ 35	1,0 % в косметической продукции, смываемой после нанесения. 0,5 % в другой косметической продукции	—

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ПРОДУКЦИЯ КОСМЕТИЧЕСКАЯ ОТ ПЕРХОТИ
Определение содержания цинк пиритиона, пироктон оламина и климбазола

ПРАДУКЦЫЯ КАСМЕТЫЧНАЯ АД ПЕРХАЦІ
Вызначэнне змяшчэння цынку пірытыёну, пірактон аламіну і клімбазолу

Anti-dandruff cosmetics products
Determination of zinc pyrithione, piroctone olamine and climbazole content

Дата введения — 2017-04-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод качественного и количественного определения в косметической продукции, содержащей поверхностно-активные вещества, следующих ингредиентов против перхоти: цинк пиритиона, пироктона оламина и климбазола при их количестве от 0,1 до 1,0 г/100 г.

Примечание — Данный метод может также применяться для определения кетоконазола и циклопирокса оламина (см. приложение А) в косметической продукции, содержащей и не содержащей поверхностно-активные вещества. Однако для этих целей метод не валидирован.

2 Термины и определения

В настоящем стандарте применен следующий термин с соответствующим определением:

2.1 **ингредиенты против перхоти** (anti-dandruff agents): Вещества, добавляемые в косметическую продукцию для ухода за волосами, обладающие эффектом подавления роста микроорганизмов, например цинк пиритион, пироктон оламин и климбазол.

3 Сущность метода

Ингредиенты против перхоти экстрагируют из пробы косметической продукции с помощью дихлорметана и метанола. Каждый анализируемый ингредиент экстракта пробы определяют методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с УФ-детектором. Количественное определение осуществляют методом калибровки с использованием внешнего стандарта.

4 Реактивы

4.1 Общие требования

Если не указано иное, используют реактивы аналитической или более высокой степени чистоты. Используемая вода должна быть дистиллированной или соответствующей ей по чистоте. «Раствор» следует понимать как водный раствор, если не указано иное.

4.2 **Метанол**, номер CAS: 67-56-1.

4.3 **Дихлорметан**, номер CAS: 75-09-02.

4.4 **Ацетонитрил**, номер CAS: 75-05-8.

4.5 **Этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA) динатриевой соли дигидрат** ($\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), номер CAS: 6381-92-6.

4.6 **Дигидрат щавелевой кислоты**: номер CAS: 6153-56-6.

4.7 **Уксусная кислота** (ледяная), номер CAS: 64-19-7, массовая доля $w = 99,8$ г/100 г.

4.8 **Раствор уксусной кислоты**, молярной концентрации $c = 0,02$ моль/дм³.

Взвешивают 1,20 г уксусной (ледяной) кислоты (4.7) в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и добавляют воду до метки.

4.9 **Смесь метанола и уксусной кислоты**.

Смешивают 80 частей по объему метанола (4.2) и 20 частей раствора уксусной кислоты (4.8).

4.10 **Раствор гидроксида натрия**, молярной концентрации $c = 1$ моль/дм³.

4.11 Подвижные фазы (элюенты)

4.11.1 **Элюент А:** смесь раствора дигидрата щавелевой кислоты концентрацией 0,0027 моль/дм³ (4.6) и раствора EDTA концентрацией 0,001 моль/дм³ (4.5), pH 4,0.

Предварительно растворяют 0,37 г EDTA в воде; добавляют 0,35 г раствора дигидрата щавелевой кислоты (0,025 % щавелевой кислоты) и регулируют кислотность до pH = 4,0 раствором гидроксида натрия (4.10), используя pH-метр. Затем добавляют воду до метки 1000 см³.

4.11.2 **Элюент В:** ацетонитрил (4.4).

4.12 Калибровочные вещества**4.12.1 Общие требования**

4.12.2 **Цинк пиритион**, номер CAS: 13463-41-7.

4.12.3 **Пироктон оламин**, (1-гидрокси-4-метил-6-(2,4,4-триметилпентил)-2-пиридон, номер CAS: 68890-66-4.

4.12.4 **Климбазол** (1-(4-хлорфенокси)-1-(имидазол-1-ил)-3,3-диметил-2-бутанон), номер CAS: 38083-17-9.

4.13 Основные исходные растворы**4.13.1 Общие требования**

Основные исходные растворы готовят в день испытания.

4.13.2 **Основной исходный раствор цинк пиритиона** с массовой концентрацией $\beta = 250$ мг/дм³.

Взвешивают 25 мг цинк пиритиона (4.12.2) с точностью до 0,1 мг. Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют в 50 см³ дихлорметана (4.3) и доводят до метки смесью метанола и раствора уксусной кислоты (4.9).

4.13.3 **Основной исходный раствор проктона оламина и климбазола** с массовой концентрацией $\beta = 250$ мг/дм³.

Взвешивают по 25 мг пироктона оламина (4.12.3) и климбазола (4.12.4) с точностью до 0,1 мг. Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки смесью метанола и раствора уксусной кислоты (4.9).

4.14 Калибровочные растворы

Калибровочные растворы готовят каждый рабочий день.

Схема приготовления калибровочных растворов, приведенная в таблице 1, успешно опробована на практике.

Указанные количества основных исходных растворов в миллилитрах помещают с помощью пипетки в мерную колбу вместимостью 25 см³ и доводят до метки смесью метанола и раствора уксусной кислоты (4.9).

Вычисление концентраций калибровочных растворов должно проводиться с учетом чистоты основных веществ.

Т а б л и ц а 1 — Калибровочные растворы

Калибровочный раствор	Цинк пиритион (4.13.2), см ³	Пироктон оламин + климбазол (4.13.3), см ³	Концентрация, мкг/см ³
1	0,5	0,5	5
2	1	1	10
3	2	2	20
4	3	3	30
5	5	5	50

5 Аппаратура и оборудование

5.1 **Аналитические весы** с точностью взвешивания до 0,1 мг.

5.2 **Мембранный фильтр** для фильтрования растворителя, с размером отверстий 0,45 мкм.

5.3 **Ультразвуковая баня** с нагревателем, имеющим устройство контроля температуры.

5.4 Одноразовые шприцы

5.5 Мембранный фильтр для фильтрования пробы, например, из политетрафторэтилена, с размером отверстий 0,45 мкм.

5.6 Высокоэффективный жидкостный хроматограф, состоящий из:

- устройства ввода пробы;
- насосной системы для работы в градиентном режиме;
- дегазатора (любого; элюент может быть дегазирован перед его использованием при условии выполнения требований к системе);
- колоночного термостата;
- матричного фотодиодного детектора (для количественного определения без идентификации можно использовать многоволновой детектор);
- системы обработки данных.

5.7 Аналитическая разделительная колонка с обращенной фазой, например Onyx Monolithic C18, 100 мм × 3 мм (Phenomenex)¹⁾ или Chromolith RP18e, 100 мм × 3 мм (Merck)¹⁾.

Следует использовать предколонку с такой же неподвижной фазой, как и в аналитической разделительной колонке.

6 Отбор проб

Метод отбора проб не является частью метода настоящего стандарта.

7 Проведение испытаний

7.1 Подготовка пробы

Взвешивают 250 мг пробы с точностью до 0,1 мг. Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³. Добавляют 5 см³ дихлорметана (4.3) и 5 см³ метанола (4.2). Помещают мерную колбу в ультразвуковую баню с устройством контроля температуры на 10 мин и осторожно нагревают при температуре 35° С — 40° С. После того как проба растворится или равномерно диспергируется, ее охлаждают до комнатной температуры. Наполняют мерную колбу смесью метанола и уксусной кислоты (4.9) до метки и встряхивают. Фильтруют около 2 см³ полученной смеси с метанолом и уксусной кислотой через мембранный фильтр (5.5) в виалу ВЭЖХ, отбрасывая первые 0,5 см³.

Растворы проб необходимо готовить в день испытания.

7.2 Высокоэффективный жидкостный хроматограф

Перед проведением измерений проверяют стабильность базовой линии и линейность сигнала детектора. Детектор должен обнаруживать наименьшую концентрацию калибровочного раствора климбазола (5 мкг/см³) при соотношении сигнал-шум 6:1. Такие же условия проведения ВЭЖХ должны соблюдаться при испытании всех проб и калибровочных растворов.

¹⁾ Пример пригодного оборудования, имеющегося в продаже. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекомендацией CEN по использованию данного оборудования. Аналогичное оборудование может использоваться, если установлено, что оно обеспечивает такие же результаты испытаний.

ГОСТ EN 16342-2016

Установлено, что при работе на хроматографе (5.6) с использованием колонки (5.7) наиболее оптимальными являются следующие условия:

- расход: 2,0 см³/мин;
- объем вводимой пробы: 5 мкл;
- температура вводимой пробы: комнатная;
- температура колонки: 30 °С;
- обнаружение: цинк пиритион: длина волны обнаружения: $\lambda = 340$ нм;
климбазол: длина волны обнаружения: $\lambda = 277$ нм;
пироктон оламин: длина волны обнаружения: $\lambda = 305$ нм;
- время работы: 6 мин.

7.3 Градиентное элюирование

- **Элюент А:** раствор щавелевой кислоты концентрацией 0,0027 моль/дм³ + раствор EDTA концентрацией 0,001 моль/дм³, рН = 4,0 (4.11.1).

- **Элюент В:** ацетонитрил (4.4).

Было подтверждено, что объемные доли и интервалы времени для градиентного элюирования элюентов А и В, указанные в таблице 2, являются наиболее подходящими:

Т а б л и ц а 2 — Градиентная программа

Время, мин	Доля элюента А, %	Доля элюента В, %
0	85	15
2	50	50
3,5	50	50
3,6	20	80
4,6	20	80
4,7	85	15
6	85	15

Рекомендуется проводить холостое определение после испытаний каждые 10 проб для обнаружения какого-либо загрязнения. С этой целью готовят раствор согласно 7.1 без добавления навески пробы.

8 Процедура оценки

8.1 Качественное определение

Определяемые ингредиенты против перхоти идентифицируют путем сравнения времени удерживания проб со временем удерживания калибровочных растворов, а также путем сравнения спектров пробы и калибровочных веществ. При необходимости проводят корректировку фона.

8.2 Количественное определение и вычисления

Количественное определение проводят посредством линейной регрессии, базирующейся на площади или высоте пиков внешних стандартов. Калибровочная кривая должна быть линейной, и коэффициент корреляции должен быть не менее 0,996.

Массовую долю ингредиента против перхоти w , г/100 г, в пробе вычисляют по следующей формуле:

$$w = \frac{\rho \cdot V \cdot VF}{m \cdot 10}, \quad (1)$$

где w — массовая доля ингредиента против перхоти, г/100 г;

ρ — концентрация ингредиента против перхоти в растворе пробы, определенная по калибровочной кривой, мкг/см³;

VF — фактор разбавления (применяется только в случае разбавления пробы);

V — объем раствора испытуемой пробы ($V = 50$ см³);

m — масса навески пробы, мг.

8.3 Выражение результатов

Содержание выражается в граммах на 100 г с округлением до третьего десятичного знака.

9 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать:

- a) сведения, необходимые для идентификации пробы (вид, состав и наименование пробы);
- b) ссылку на настоящий стандарт;
- c) наименование лаборатории, проводившей испытание;
- d) дату и метод отбора пробы (если это известно);
- e) дату поступления пробы и выдачи результатов испытания;
- f) дату проведения испытания;
- g) результаты испытания и единицы измерений, в которых они выражены;
- h) обоснование отклонений от метода данного стандарта;
- i) операции, не указанные в методе или рассматриваемые как дополнительные, которые могли бы повлиять на результаты испытаний.

Приложение А (справочное)

Результаты межлабораторных испытаний

Метод настоящего стандарта разработан рабочей группой «Косметика» Немецкой федеральной организации по защите потребителей и безопасности пищевой продукции (BVL) с целью реализации требований раздела 64 Кодекса по пищевым продуктам и кормам (LFGB). Для данного метода было проведено межлабораторное исследование с участием 10 лабораторий с использованием имеющегося в продаже шампуня с известной концентрацией трех веществ.

Данный метод также пригоден для определения следующих активных веществ:

- циклопирокс оламин (6-циклогексил-1-гидрокси-4-метил-2-пиридон, номер CAS: 41621-49-2, при длине волны обнаружения: $\lambda = 305$ нм) и

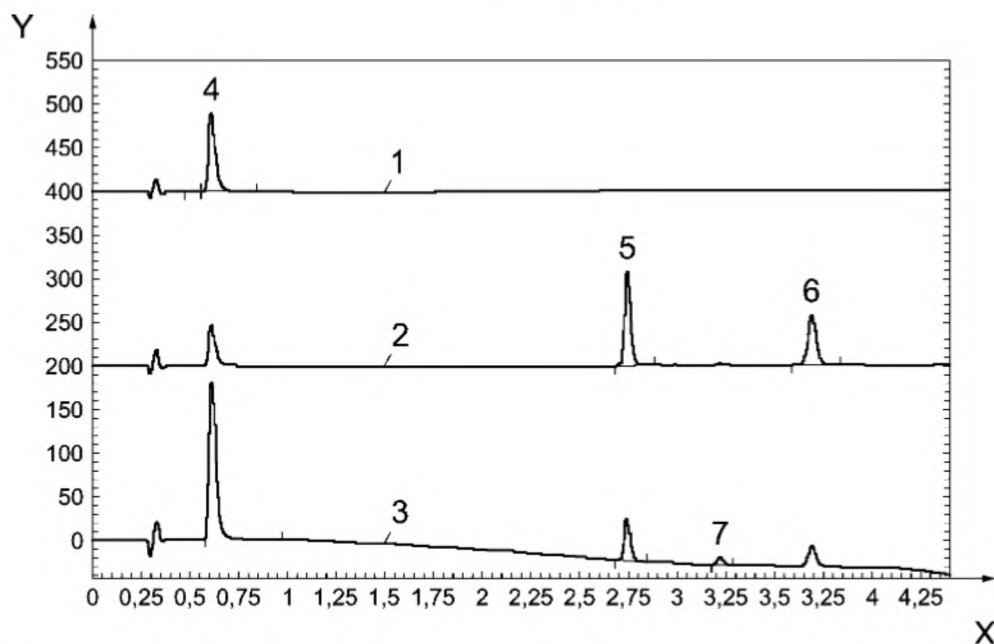
- кетоконазол (1-(4-{4-[2-(2,4-дихлорфенил)-2-(имидазол-1-ил-метил)-1,3-диоксолан-4-ил-метокси]фенил}пиперазин-1-ил)этанон, номер CAS: 65277-42-1, при длине волны обнаружения: $\lambda = 277$ нм).

Т а б л и ц а А.1 — Воспроизводимость метода

Параметры	Содержание, г/100 г		
	Климбазол	Пироктон оламин	Цинк пиритион
Количество лабораторий, участвовавших в испытаниях	10	10	10
Количество лабораторий после исключения выбросов	9	10	10
Количество выбросов	1	0	0
Нормируемое значение, г/100 г	0,50	0,50	0,96
Среднее значение \bar{x} , г/100 г	0,502	0,496	0,956
Выход, %	100,4	99,2	99,6
Предел повторяемости, г/100 г	0,023	0,022	0,049
Стандартное отклонение повторяемости s_p , г/100 г	0,008	0,008	0,018
Стандартное отклонение относительной повторяемости $s_{p, rel}$, %	1,7	1,6	1,8
Предел воспроизводимости R , г/100 г	0,080	0,062	0,123
Стандартное отклонение воспроизводимости s_R , г/100 г	0,029	0,022	0,044
Стандартное отклонение относительной воспроизводимости $s_{R, rel}$, %	5,7	4,4	4,6
Коэффициент Хорвитца (индекс повторяемости Хорвитца)	1,3	1,0	1,1

Приложение В
(справочное)

Хроматограмма пробы



X — время, мин;

Y — оптическая плотность, mAU (единицы плотности $\times 10^{-3}$);

1 — длина волны детектирования $\lambda = 340$ нм;

2 — длина волны детектирования $\lambda = 305$ нм;

3 — длина волны детектирования $\lambda = 277$ нм;

4 — цинк пиритион;

5 — пироктон оламин;

6 — циклопирокс оламин;

7 — климбазол

Рисунок В.1 — Хроматограмма пробы

Хроматограмма калибровочного раствора 2 (концентрация: 10 мкг/см^3 ; 50 нг каждого вещества), полученная при использовании Onyx Monolithic C18, $100 \text{ мм} \times 3 \text{ мм}$.

Библиография

- [1] Gagliardi, L. et al., 1998. J. Liq. Chrom. & Rel. Technol, 21, 2365–2373
(Жидкостная хроматография и смежные технологии)
- [2] EC Method (01/Entr./Cos/28 v. 8/2001), Determination of Zinc Pyrithione, Piroctone Olamine and Ciclopirox Olamine in Cosmetics (04/99)
(Определение содержания цинка пиритиона, пироктина оламина и циклопирокса оламина в косметической продукции)

УДК 665.585.2.014:543.6(083.74)(476)

МКС 71.100.70

IDT

Ключевые слова: косметика, ингредиенты против перхоти, метод определения, цинк пиритион, пироктон оламин, климбазол

Ответственный за выпуск *Н. А. Баранов*

Сдано в набор 26.10.2016. Подписано в печать 09.11.2016. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Arial. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 1,63 Уч.-изд. л. 0,50 Тираж 2 экз. Заказ 2006

Издатель и полиграфическое исполнение:
Научно-производственное республиканское унитарное предприятие
«Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/303 от 22.04.2014
ул. Мележа, 3, комн. 406, 220113, Минск.