UKD 668.583.44.001.4 SWW 1324-113

WYROBY KOSMETYCZNE I PERFUMERYJNE	NORMA BRANŻOWA Pasta do zębów Oznaczanie zawartości ołowiu	BN-74 6146-01 Arkusz 06 Grupa katalogowa XIV 16

1. METODY OZNACZANIA ZAWARTOŚCI OŁOWIU

1.1. Rodzaje metod. Rozróżnia się dwie metody oznaczania zawartości ołowiu w pastach do zębów:

a) metoda polarograficzna,

b) metoda kolorymetryczna.

1.2. Zakres stosowania metod. Metody są stosowane do oznaczania zawartości ołowiu w pastach do zębów. Do analiz rozjemczych należy stosować metodę polarograficzną.

2. METODA POLAROGRAFICZNA

2.1. Zasada metody. Oznaczanie zawartości ołowiu polega na zmineralizowaniu próbki pasty do zębów, a następnie określeniu zawartości ołowiu za pomocą polarografii.

2.2. Odczynniki i roztwory

a) Azotan ołowiawy, roztwór wzorcowy zawierający 1 mg Pb w 1 cm^3, przygotowany wg PN-68/C-06500 p. 3.2.1.36b).

b) Chlorek potasowy cz.d.a., roztwór 0,1n.

c) Chlorowodorek hydroksyloaminy cz.d.a.

d) Kwas azotowy (1,4) cz.d.a.

e) Kwas solny (1,19) cz.d.a.

f) Żelatyna cz., roztwór 0,5-procentowy świeżo przygotowany.

2.3. Aparatura. Polarograf.

2.4. Wykonanie oznaczania. W tyglu porcelanowym, wygotowanym w kwasie azotowym w celu usunięcia przypadkowych zanieczyszczeń odważyć 5 g badanej pasty do zębów, z dokładnością do 0,001 g. Tygiel z zawartością ustawić na podstawce wykluczającej zanieczyszczenia z zewnątrz i prażyć przez 3 godz w temperaturze 400 ÷ 450°C.

Po ostygnięciu przenieść tygiel wraz z zawartością do zlewki pojemności 150 cm^3, zalać wodą aż do całkowitego zanurzenia się tygla i dodać 10 cm^3 kwasu azotowego. Zawartość zlewki ogrzać do wrzenia i utrzymać w tym stanie przez 15 min, a następnie tygiel wyjąć, posługując się szklanym pręcikiem, i opłukać go wodą nad tą samą zlewką.

Otrzymany roztwór z resztkami osadu odparować do sucha, dodać 10 cm^3 kwasu solnego i ponownie odparować do sucha. Do osadu dodać 5 cm^3 wody, lekko ogrzać i przesączyć do kolby pomiarowej pojemności 25 cm^3 przez mały twardy sączek ilościowy. Zlewkę przemyć trzykrotnie małymi porcjami gorącej wody. Do roztworu w kolbie dodać 0,2 g chlorowodorku hydroksyloaminy, ogrzewac we wrzącej łaźni wodnej przez 15 min, następnie ochłodzić do temperatury 20°C, dodać 0,2 cm^3 roztworu żelatyny, 10 cm^3 roztworu chlorku potasowego i uzupełnić wodą do kreski. Roztwór dokładnie wymieszać i oznaczyć w nim stężenie ołowiu za pomocą polarografu, stosując metodę dodawania wzorca.

2.5. Obliczanie wyników. Zawartość ołowiu w badanej próbce (X_p) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_p = \frac{h \cdot c \cdot 100}{4 \cdot \left[h_1 + \frac{(h_1 - h) \cdot V}{V_1}\right] \cdot m}$$

w którym:

h - wysokość krzywej polarograficznej badanego roztworu mm,

c - stężenie ołowiu w roztworze wzorcowym, g/100 cm^3,

V_1 - objętość roztworu wzorcowego, cm^3,

h_1 - wysokość krzywej polarograficznej badanego roztworu po dodaniu roztworu wzorcowego, mm,

V - objętość polarografowanego roztworu badanego, cm^3,

m - odważka badanej próbki, g.

2.6. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równolegle wykonanych oznaczań różniących się między sobą nie więcej niż 0,0005.

3. METODA KOLORYMETRYCZNA

3.1. Zasada metody. Oznaczanie polega na zmineralizowaniu badanej próbki pasty do zębów, a następnie na wizualnym określeniu zawartości ołowiu przez porównanie intensywności powstałego w wyniku reakcji ditizonu z ołowiem zabarwienia badanej próbki z przygotowaną skalą wzorców.

3.2. Sprzęt, odczynniki i roztwory

a) Zestaw destylacyjny z szlifami ze szkła "Jena".

b) Cylindry pojemności 80 ÷ 1000 cm^3 z doszlifowanymi korkami ze szkła "Pyrex" lub "Rasotem".

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Chemii Gospodarczej POLLENA dnia 28 lutego 1974 r. jako norma obowiązująca w zakresie czynności określonych normą od dnia 1 października 1974 r. (Dz. Norm. i Miar nr 17/1974 poz. 57)

WYDAWNICTWA NORMALIZACYJNE 1974. Wpływ do WN 7.3.74. Oddano do składu 12.4.74. Druk ukończono w lipcu 74. Obj.0,40a. w. Nakład 1400 +50 egz. Zam. 1522/74 Cena zł 2,40

c) Kolby Klejdahla pojemności 250, 500, 750 cm^3 ze szkła "Jena".

d) Amoniak cz.d.a., roztwór 25-procentowy, którego czystość należy sprawdzić w następujący sposób: do cylindra z doszlifowanym korkiem wlać 2 cm^3 0,004-procentowego stężonego amoniaku, 10 ml wody dwukrotnie destylowanej i 10 ml roztworu ditizonu w czterochlorku węgla i wytrząsać. Różowe zabarwienie warstwy czterochlorku węgla jest dowodem zanieczyszczenia amoniaku metalami. W tym przypadku amoniak należy przedestylować w aparacie wg a) do odbieralnika z wodą dwukrotnie destylowaną.

e) Błękit tymolowy cz.d.a., roztwór 0,1-procentowy w alkoholu 20-procentowym.

f) Chloroform cz.d.a., wolny od zanieczyszczeń śladami metali w przypadku obecności zanieczyszczeń przedestylowany znad tlenku wapnia w aparacie wg a.

g) Chlorowodorek hydroksyloaminy cz.d.a., roztwór 20-procentowy w wodzie dwukrotnie destylowanej.

h) Cytrynian amonowy, roztwór 50-procentowy. Do 500 g kwasu cytrynowego w dużej parownicy dolewać powoli i stopniowo amoniak aż do zupełnego rozpuszczenia kwasu i doprowadzenia pH do 9 wg papierka uniwersalnego.

Po ostygnięciu roztwór przelać do cylindra pomiarowego i uzupełnić wodą do 1 dm^3 dwukrotnie destylowaną. Roztwór cytrynianu amonowego należy oczyścić od zanieczyszczeń śladami metali przez wytrząsanie go w rozdzielaczu z kolejnymi porcjami 0,1-procentowego chloroformowego roztworu ditizonu tak długo, aż zielona warstwa chloroformowa przestanie zmieniać barwę. Ślady ditizonu rozpuszczonego w roztworze cytrynianu amonowego usunąć przez wytrząsanie go z porcjami chloroformu tak długo, aż chloroform będzie całkowicie bezbarwny.

i) Cyjanek potasowy lub sodowy cz.d.a., roztwór 10 procentowy: 50 g cyjanku rozpuścić w 50 ml wody dwukrotnie destylowanej; 1 ÷ 2 cm^3 uzyskanego roztworu nasyconego wytrząsać w cylindrze z doszlifowanym korkiem z taką samą ilością 0,001-procentowego chloroformowego roztworu ditizonu. Jeżeli barwa roztworu ditizonu zmieni się, należy cały roztwór oczyścić od zanieczyszczeń śladami metali w ten sam sposób, jak podano przy roztworze cytrynianu amonowego h). Po oczyszczeniu roztwór cyjanku natychmiast rozcieńczyć wodą dwukrotnie destylowaną do stężenia 10%. W przypadku gdy roztwór ditizonu przy wytrząsaniu nie zmieni barwy, roztwór cyjanku rozcieńczyć od razu do stężenia 10%.

j) Ditizon cz.d.a., roztwór 1,5 mg ditizonu w 100 ml chloroformu, przygotowany bezpośrednio przed wykonaniem oznaczania.

k) Kwas azotowy (1,4) cz.d.a.

l) Kwas solny cz.d.a., roztwór 10-procentowy

ł) Kwas solny (1,19) cz.d.a.

m) Siarczan hydrazyny cz.d.a. krystaliczny lub szczawian amonowy cz.d.a., nasycony roztwór w wodzie dwukrotnie destylowanej.

n) Woda dwukrotnie destylowana w aparacie wg a).

o) Wzorcowy roztwór ołowiu: 0,1598 g azotanu ołowianego $[Pb(NO_3)_2]$ cz.d.a., uprzednio wysuszonego do stałej wagi w temperaturze 105°C, rozpuścić w kolbie pomiarowej na 100 ml w rozcieńczonym kwasie azotowym [(1 ml HNO_3(1,4)], uzupełnić do 100 ml wodą dwukrotnie destylowaną. Odmierzyć pipetą 10 ml tego roztworu, rozcieńczyć roztworem kwasu azotowego (1 : 100) do objętości 100 ml, a następnie 10 ml tego ostatniego roztworu rozcieńczyć ponownie roztworem kwasu azotowego (1:10) do 100 ml, uzyskując w ten sposób roztwór wzorcowy, którego 1 ml zawiera 10 mg ołowiu.

3.3. Sprawdzanie i przygotowanie szkła laboratoryjnego. Zarówno szkło specjalne jak też zwykłe laboratoryjne używane do oznaczania ołowiu należy uprzednio sprawdzić, czy jest odporne na działanie ditizonu. Sprawdzanie odporności przeprowadzić po uprzednim wymyciu szkła mieszaniną chromową, a następnie stężonym kwasem azotowym. Wymyte szkło, przepłukane kilkakrotnie wodą destylowaną oraz dwukrotnie destylowaną, należy wysuszyć, po czym wytrząsać 0,001-procentowy roztwór ditizonu w chloroformie. Biurety i pipety napełnić roztworem ditizonu i pozostawić na 1 godz. Zmiana barwy roztworu ditizonu jest dowodem nieodporności szkła na działania ditizonu. W przypadku nieznacznego przenikania metali reagujących z ditizonem (minimalna zmiana barwy) należy szkło wytrawić kilkakrotnie 0,03-procentowym roztworem ditizonu w chloroformie, po czym po przemyciu chloroformem ponownie sprawdzić 0,001-procentowym roztworem ditizonu jak wyżej. Do oznaczania ołowiu metodą ditizonową można używać tylko szkła odpornego na działanie ditizonu.

3.4. Wykonanie oznaczania. Odważyć 1 g badanej pasty z dokładnością 0,001 g i spalić w warunkach identycznych jak podano w 2.4. Do osadu otrzymanego po odparowaniu kwasu solnego (1,18), dodać 0,1 g siarczanu hydrazyny i 10 cm^3 wody, dobrze wymieszać, odparować do sucha. Do osadu dodać 2 cm^3 roztworu kwasu solnego i 10 cm^3 wody, ogrzać do wrzenia i na gorąco przesączyć do kolby pomiarowej pojemności 100 cm^3. Zlewkę i sączek przemyć kilkakrotnie gorącą wodą, roztwór z przemycia dołączyć do roztworu w kolbie. Roztwór w kolbie ochłodzić do temperatury 20°C i uzupełnić wodą do kreski. Następnie odpipetować 25 cm^3 roztworu do kolby pomiarowej pojemności 50 cm^3, uzupełnić wodą do kreski i dobrze wymieszać.

Do cylindra z doszlifowanym korkiem odpipetować 10 ÷ 20 ml zmineralizowanego roztworu badanej próbki dodać z biurety 10 ml roztworu cytrynianu amonowego, 6 kropli błękitu tymolowego i doprowadzić pH do 9 ÷ 9,5 za pomocą amoniaku (zmiana barwy roztworu z żółtej na niebieską). Następnie dodać 1 ml roztworu chlorowodorku hydroksyloaminy oraz

kolejno z biuret 5 ml roztworu cyjanku potasowego lub cyjanku sodowego i 10 ml chloroformowego roztworu ditizonu. Zawartość cylindra wytrząsać przez 30 s, po czym uzyskane w zależności od ilości ołowiu zabarwienie: zielone, niebieskie, fioletowe, czerwone warstwy ditizonowe porównać ze skalą wzorców wg 3.5. Równocześnie w ten sam sposób należy postępować z próbą kontrolną (ślepa próba) przygotowaną z wyżej wymienionych odczynników z zachowaniem tej samej kolejności ich dodawania i tych samych warunków (temperatur).

3.5. Przygotowanie skali wzorców. Do cylindrów z doszlifowanymi korkami odmierzyć pipetą kolejno 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4..... 0,8 ml wzorcowego roztworu ołowiu, co odpowiada 0;1; 2; 3; 4; ... 8 mg ołowiu i uzupełnić wodą dwukrotnie destylowaną do takiej ilości, jaką pobrano zmineralizowanego roztworu badanej próbki. Następnie dodać wszystkie odczynniki w tej samej ilości i kolejności jak w 5.3 i postępować w ten sam sposób, również wytrząsając przez 30 sek z takim samym natężeniem.

Do przygotowania skali wzorców nie należy używać roztworów z większą zawartością ołowiu niż 8 mg, gdyż wyższe stężenia utrudniają stwierdzenie różnic w odcieniach czerwonego zabarwienia warstwy ditizonowej. W przypadku wystąpienia zabarwienia wskazującego na wyższą zawartość ołowiu w badanym roztworze niż 8 mg należy powtórzyć oznaczanie z mniejszą ilością zmineralizowanego roztworu.

3.6. Obliczanie wyników. Zawartość ołowiu w badanej próbce (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 1000}{m}$$

w którym:

m_1 - zawartość ołowiu w badanej próbce oznaczona przez porównanie ze skalą wzorców, g,

m_2 - zawartość ołowiu w próbce kontrolnej oznaczona przez porównanie ze skalą wzorców, g,

m - odważka badanej próbki, g.

3.7. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równolegle wykonanych oznaczań różniących się między sobą nie więcej niż 0,0005.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę - Zjednoczenie Przemysłu Chemii Gospodarczej "Pollena".

2. Normy związane

PN-68/C-06500 Analiza chemiczna. Przygotowanie odczynników, roztworów pomocniczych oraz roztworów do kolorymetrii i nefelometrii.

3. Autorzy projektu normy: mgr Leszek Kuśnierkiewicz, mgr Zygmunt Stachowiak i mgr Alicja Żarnowska - Fabryka Kosmetyków "Pollena - Lechia Poznań".

Dotychczas obowiązująca PN-59/C-77017 zostaje unieważniona w zakresie p. 4.8 z dniem 1 października 1974 r.