

DIN EN 17156



ICS 71.100.70

Ersatz für
DIN EN 17156:2019-06

**Kosmetische Mittel –
Untersuchungsverfahren –
LC/UV-Verfahren für die Identifizierung und quantitative Bestimmung von
den 22 in der EU verwendeten organischen UV-Filtern in kosmetischen
Produkten;
Deutsche Fassung EN 17156:2018**

Cosmetics –
Analytical methods –
LC/UV method for the identification and quantitative determination in cosmetic products of
the 22 organic UV filters in use in the EU;
German version EN 17156:2018

Cosmétiques –
Méthodes analytiques –
Procédé CL/UV pour l'identification et la détermination quantitative des 22 filtres UV
organiques utilisés dans les produits cosmétiques au sein de l'UE;
Version allemande EN 17156:2018

Gesamtumfang 32 Seiten

DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 17156:2018) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 392 „Kosmetische Mittel“ erarbeitet, dessen Sekretariat von AFNOR (Frankreich) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 057-07-01 AA „Kosmetische Mittel“ im DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL).

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Dieses Dokument enthält in der Einleitung, im Anwendungsbereich, in 5.12 und in Tabelle A.4 insgesamt 6 Nationale Fußnoten mit ergänzenden Erklärungen.

Änderungen

Gegenüber DIN EN 17156:2019-06 wurden folgende Korrekturen vorgenommen:

- a) im gesamten Dokument wurde „Analyseverfahren“ geändert in „Untersuchungsverfahren“ sowie „analysiert“ geändert in „untersucht“;
- b) in 5.3 wurde „elektrische Leitfähigkeit“ geändert in „spezifischer Widerstand“;
- c) in 5.10 wurde „Eisessig“ geändert in „Methansäure“;
- d) die Titel von 5.12, der Tabellen A.1, A.6 und A.8 sowie die Titel der Bilder A.1, A.2 und A.3 wurden geändert;
- e) umfassende Anpassungen der Übersetzung;
- f) redaktionelle Anpassungen.

Frühere Ausgaben

DIN EN 17156: 2019-06

Deutsche Fassung

Kosmetische Mittel —
Untersuchungsverfahren —
LC/UV-Verfahren für die Identifizierung und quantitative
Bestimmung von den 22 in der EU verwendeten organischen
UV-Filtern in kosmetischen Produkten

Cosmetics —
Analytical methods —
LC/UV method for the identification and quantitative
determination in cosmetic products of the 22 organic
UV filters in use in the EU

Cosmétiques —
Méthodes analytiques —
Procédé CL/UV pour l'identification et la détermination
quantitative des 22 filtres UV organiques utilisés dans
les produits cosmétiques au sein de l'UE

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 5. November 2018 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim CEN-CENELEC-Management-Zentrum oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, der ehemaligen jugoslawischen Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, Serbien, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

CEN-CENELEC Management-Zentrum: Rue de la Science 23, B-1040 Brüssel

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Kurzbeschreibung	6
5 Reagenzien	6
6 Geräte und Hilfsmittel	9
7 Durchführung	9
7.1 Probenvorbereitung	9
7.2 LC-UV/Vis-Messbedingungen	10
8 Auswertung	13
8.1 Identifizierung	13
8.2 Quantitative Bestimmung	13
9 Untersuchungsbericht	14
Anhang A (informativ) Ergebnisse der laborinternen Validierung	15
A.1 Allgemeines	15
A.2 Wasserlösliche UV-Filter	15
A.3 Gruppe der fettlöslichen UV-Filter	18
A.4 UV-Filter P15	24
Anhang B (informativ) Ergebnisse des Ringversuchs	25
B.1 Allgemeines	25
B.2 Ringversuch für wasserlösliche UV-Filter	25
B.3 Ringversuch für fettlösliche UV-Filter	26
B.4 Ringversuch für P15-UV-Filter	29
Literaturhinweise	30

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN 17156:2018) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 392 „Kosmetische Mittel“ erarbeitet, dessen Sekretariat von AFNOR gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Juni 2019, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Juni 2019 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Serbien, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Einleitung

Um die menschliche Haut vor der gesundheitsschädlichen UV-Strahlung von Sonnenlicht zu schützen, werden so genannte UV-Filter als aktive Bestandteile in der Rezeptur von kosmetischen Sonnenschutzmitteln verwendet. Diese aktiven Verbindungen sind organischer oder anorganischer Natur und haben die Fähigkeit, diese UV-Strahlung zu absorbieren und/oder zu reflektieren. Heutzutage werden sie nicht nur jenen speziell für den Sonnenschutz vorgesehenen kosmetischen Mitteln beigelegt, sondern sind auch in allen Arten von Produkten des täglichen Gebrauchs wie Feuchtigkeitscremes, Aftershave-Produkten, Shampoos, Anti-Aging-Cremes, Make-up-Produkten usw. enthalten.

Die Verbindungen, die als UV-Filter in kosmetischen Mitteln eingesetzt werden können, und ihre maximal zulässigen Konzentrationen werden reguliert, um die Sicherheit des Anwenders zu gewährleisten. Die Verordnung Nr. 1223/2009 der Europäischen Union (EU) erlaubt derzeit die Verwendung von 27 Verbindungen als UV-Filter [1], deren Namen in Tabelle 1 aufgelistet sind^{N1}. Von diesen 27 UV-Filtern sind Titandioxid und Zinkoxid anorganisch und von den verbleibenden 25 sind 7 hochpolar und können der „wasserlöslichen“ Gruppe zugeordnet werden, wohingegen die anderen 18 niedrig polar sind und der „fettlöslichen“ Gruppe zugeordnet werden können. Alle diese Verbindungen sind in den Rezepturen der verschiedenen im Rahmen der EU verwendeten kosmetischen Produkte enthalten; ausgenommen sind lediglich BCSA und PBC, die derzeit nicht verwendet werden.

Darüber hinaus können Fehler während des Herstellungsverfahrens von kosmetischen Mitteln eine niedrigere als die formulierte Konzentration im Endprodukt verursachen. Dies könnte die Wirksamkeit des Produkts beeinträchtigen, da der Sonnenschutzfaktor in Wirklichkeit niedriger sein könnte als angegeben.

Aus diesem Grund sind zuverlässige und praktische Untersuchungsverfahren erforderlich, um die Einhaltung der EU-Verordnung und somit den Schutz des Verbrauchers und die Wirksamkeit des Produkts sicherzustellen.

In diesem Sinne, mit dem Ziel der Implementierung eines Untersuchungsverfahrens für ein breites Spektrum zur Verbesserung und Erleichterung der Qualitätskontrolle in der Kosmetikindustrie, stellt diese Europäische Norm ein Untersuchungsverfahren für die quantitative Bestimmung von 22 organischen UV-Filtern dar. Diese UV-Filter sind zum Zeitpunkt der Validierung dieses Verfahrens in der EU erlaubt und werden verwendet. Es ist zu beachten, dass Tris-biphenyl triazine (TBT)^{N2} aufgrund der späteren Zulassung nicht enthalten ist.^{N3} Das vorgestellte Verfahren ist einfach, kostengünstig, schnell, benutzer- und umweltfreundlich und verfügt daneben auch über gute Analyseigenschaften. Das Verfahren basiert auf verschiedenen Untersuchungsverfahren, die zuvor von der Forschungsgruppe über Qualitätskontrolle von kosmetischen Produkten der Universität Valencia [2], [3] veröffentlicht wurden.

N1 Nationale Fußnote: Zum Zeitpunkt der Erstellung des Verfahrens waren 27 Verbindungen erlaubt. Momentan sind insgesamt 29 Verbindungen als UV-Filter zugelassen.

N2 Nationale Fußnote: An Stelle der Abkürzung TBT für Tris Biphenyl Triazine wird bereits seit einigen Jahren die Abkürzung TBPT verwendet.

N3 Nationale Fußnote: Phenylene Bis-Diphenyltriazine und Methoxypropylamino Cyclohexenylidene Ethoxyethylcyanoacetate sind auf Grund der Zulassung nach Veröffentlichung in der Norm nicht enthalten.

Tabelle 1 — Liste der nach der europäischen Kosmetikverordnung in kosmetischen Produkten zugelassenen UV-Filter

EU-Referenz-nummer ^a	Gemeinsame Bezeichnung der Bestandteile – Glossar ^b	Abkürzung ^c
2	Camphor Benzalkonium Methosulfate	CBM
3	Homosalate	HMS
4	Benzophenone-3	BZ3
6	Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid	PBSA
7	Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid	TDSA
8	Butyl Methoxydibenzoylmethane	BMDM
9	Benzylidene Camphor Sulfonic Acid	BCSA
10	Octocrylene	OC
11	Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor	PBC
12	Ethylhexyl Methoxycinnamate	EHMC
13	PEG-25 PABA	P25
14	Isoamyl p-Methoxycinnamate	IMC
15	Ethylhexyl Triazone	EHT
16	Drometrizole Trisiloxane	DTS
17	Diethylhexyl Butamido Triazone	DEBT
18	4-Methylbenzylidene Camphor	MBC
20	Ethylhexyl Salicylate	EHS
21	Ethylhexyl Dimethyl PABA	EHDP
22	Benzophenone-4	BZ4
23	Methylene Bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol	MBBT
24	Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetrasulfonate	PDTA
25	Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine	BEMT
26	Polysilicone-15	P15
27	Titandioxid	TiO ₂
28	Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate	DHHB
29	Tris-Biphenyl Triazine	TBT
30	Zinkoxid	ZnO
^a Lfd. Nummer nach Verordnung Nr. 1223/2009 der Europäischen Union (EU). ^b Nach Anhang VI der Verordnung Nr. 1223/2009 der Europäischen Union (EU). ^c In dieser Norm verwendete Abkürzungen.		

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Untersuchungsverfahren basierend auf Flüssigchromatographie (en: liquid-chromatography, LC) mit UV/VIS-Spektroskopie (für Wellenlängen des ultravioletten und sichtbaren (en: visible, VIS) Lichts) für den Nachweis und die quantitative Bestimmung von 22 organischen UV-Filtern, welche im EU-Rahmen verwendet werden, fest. Dieses Verfahren wurde für emulsionsbasierte kosmetische Produkte, Lippenbalsame, Lotionen und Wasser^{N4} validiert.

2 Normative Verweisungen

Es gibt keine normativen Verweisungen in diesem Dokument.

3 Begriffe

Es werden keine Begriffe in diesem Dokument angegeben.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <http://www.iso.org/obp>

4 Kurzbeschreibung

Die Probe des kosmetischen Mittels wird eingewogen und in Ethanol gelöst. Bei schwer löslichen Proben kann die Anwendung von Ultraschall oder Vortex hilfreich sein. Danach werden je nach den zu bestimmenden UV-Filtern Aliquote entnommen und mit einer Mischung aus Ethanol:Acetatpuffer, Ethanol oder Tetrahydrofuran verdünnt, um die wasserlösliche Gruppe, die fettlösliche Gruppe bzw. P15 (welches ein Polymer ist) zu bestimmen.

Die 6 UV-Filter der wasserlöslichen Gruppe werden auf einer Umkehrphasensäule und einer mobilen Phase aus Ethanol und Acetatpuffer gemessen. Die 15 UV-Filter der fettlöslichen Gruppe werden auf einer Umkehrphasensäule und einer mobilen Phase aus Ethanol und wässriger Methansäure bestimmt, welche Hydroxypropyl-Beta-Cyclodextrin als Modifikator für die mobile Phase enthält. Schließlich wird für die Bestimmung von P15 eine Größenausschlusssäule und Tetrahydrofuran als mobile Phase verwendet.

5 Reagenzien

Sofern nicht anders festgelegt, müssen analysenreine Chemikalien verwendet werden.

5.1 Ethanol (EtOH), LC-Qualität.

5.2 Tetrahydrofuran (THF), LC-Qualität.

5.3 Deionisiertes Wasser, 18,2 MΩ·cm spezifischer Widerstand

5.4 2-Hydroxypropyl-β-Cyclodextrin (HP-β-CD), 1 309 g/mol Molekülmasse.

5.5 Methansäure, 98 %, d = 1,22 g/ml.

N4 Nationale Fußnote: Hierunter sind wasserbasierte Produkte zu verstehen.

5.6 Eisessig, > 99 %, d = 1,05 g/ml.

5.7 Natriumhydroxid, Pellets.

5.8 Natriumhydroxid, 10 % (w/w) wässrige Lösung.

10 g Natriumhydroxid (5.7) werden eingewogen und in 100 ml deionisiertem Wasser (5.3) gelöst.

5.9 Acetatpuffer, Lösung von 1 % (v/v), pH-Wert = 4,75.

10 ml Eisessig (5.6) werden mit etwa 900 ml deionisiertem Wasser (5.3) verdünnt. Durch Zugabe von Natriumhydroxidlösung (5.8) wird mit einem pH-Messgerät ein pH-Wert von 4,75 eingestellt. Abschließend wird mit deionisiertem Wasser (5.3) auf 1 l aufgefüllt.

5.10 Methansäure, Lösung von 1 % (v/v) mit 20 mmol HP-β-CD.

Es werden 26,2 g HP-β-CD (5.4) eingewogen. 10 ml Methansäure (5.5) werden hinzugefügt und schließlich mit deionisiertem Wasser (5.3) auf 1 l aufgefüllt.

5.11 UV-Filter-Standardsubstanzen, siehe Tabelle 2.

Tabelle 2 — UV-Filter-Standardsubstanzen

Typ	UV-Filter	CAS-Nr.
Wasserlösliche UV-Filter	Phenyldibenzimidazoltetrasulfonat, Dinatriumsalz (PDTA)	180898-37-7
	Phenylbenzimidazol Sulfonsäure (PBSA)	27503-81-7
	Terephthalyldendicampher Sulfonsäure (TDSA) (Triethanolaminsalz)	90457-82-2
	Benzophenon-4 (BZ4)	4065-45-6
	Camphor Benzalkonium Methosulfat (CBM) (29 % wässrige Lösung)	52793-97-2
	PEG-25 PABA (P25)	116242-27-4
Fettlösliche UV-Filter	Benzophenon-3 (BZ3)	131-57-7
	Isoamyl-p-methoxycinnamat (IMC)	71617-10-2
	4-Methylbenzylidenecampher (MBC)	36861-47-9
	Diethylaminohydroxybenzoylhexylbenzoat (DHHB)	302776-68-7
	Octocrylen (OC)	6197-30-4
	Ethylhexyldimethyl PABA (EHDP)	21245-02-3
	Butylmethoxydibenzoylmethan (BMDM)	70356-09-1
	Ethylhexylmethoxycinnamat (EHMC)	5466-77-3
	Ethylhexylsalicylat (EHS)	118-60-5
	Homosalat (HMS)	118-56-9
	Diethylhexylbutamidotriazon (DEBT)	154702-15-5
	Ethylhexyltriazon (EHT)	88122-99-0
	Drometrizoltrisiloxan (DTS)	155633-54-8
	Methylen-bis-benzotriazoltetramethylbutylphenol (MBBT)	103597-45-1
	Bis-Ethylhexyloxyphenolmethoxyphenyltriazin (BEMT)	187393-00-6
Polymere UV-Filter	Polysilicone-15 (P15)	207574-74-1

5.12 Stammlösungen der UV-Filter

Es wird eine 500 µg/ml Mehrkomponenten-Stammlösung der 6 wasserlöslichen UV-Filter in deionisiertem Wasser hergestellt. Dazu wird die entsprechende Menge der jeweiligen Standardsubstanz (5.11) in einen 25-ml-Messkolben eingewogen und etwa 10 ml deionisiertes Wasser (5.3) hinzugefügt. Falls sich eine Substanz nicht gelöst hat, werden ein paar Tropfen einer 10 %-igen Natriumhydroxidlösung (5.8) bis zur vollständigen Lösung hinzugegeben. Schließlich wird der Messkolben bis zur Markierung mit deionisiertem Wasser (5.3) aufgefüllt. Diese Lösung sollte monatlich hergestellt, bei 4 °C gelagert und bis zur Verwendung vor Licht geschützt werden.

Es wird eine 500 µg/ml Mehrkomponenten-Stammlösung der fettlöslichen UV-Filter in EtOH hergestellt, mit Ausnahme von MBBT und BEMT, welche aufgrund ihrer begrenzten Löslichkeit mit 100 µg/ml hergestellt werden.^{N5} Dazu wird die entsprechende Menge des jeweiligen Standards (5.11) in einen 25-ml-Messkolben eingewogen und in etwa 10 ml EtOH (5.1) gelöst. Danach wird der Messkolben bis zur Markierung mit EtOH (5.1) aufgefüllt. Diese Lösung sollte monatlich hergestellt, bei 4 °C gelagert und bis zur Verwendung vor Licht geschützt werden.

Es wird eine 1 000 µg/ml Lösung von P15 in EtOH hergestellt. Dazu wird die entsprechende Menge von P15 (5.11) in einen 25-ml-Messkolben eingewogen und in etwa 10 ml EtOH (5.1) gelöst. Danach wird der Messkolben bis zur Markierung mit EtOH (5.1) aufgefüllt. Diese Lösung sollte monatlich hergestellt, bei 4 °C gelagert und bis zur Verwendung vor Licht geschützt werden.

5.13 Kalibrierstandardlösungen

Für die Herstellung der Kalibrierlösungen der wasserlöslichen UV-Filter werden jeweils 0,2 ml, 0,4 ml, 0,6 ml, 0,8 ml und 1,0 ml der 500 µg/ml Mehrkomponenten-Stammlösung (5.12) in fünf 10-ml-Messkolben überführt. Es werden 3 ml EtOH (5.1) hinzugegeben und jeder Messkolben wird mit Acetat-Pufferlösung (5.9) bis zur Marke aufgefüllt. Diese 30:70 EtOH:Acetat-Pufferlösungen (v/v) enthalten jeweils 10 µg/ml, 20 µg/ml, 30 µg/ml, 40 µg/ml und 50 µg/ml jeder Zielverbindung. Diese Lösungen sollten wöchentlich hergestellt, bei 4 °C gelagert und bis zur Verwendung vor Licht geschützt werden.

Für die Herstellung der Kalibrierlösungen der fettlöslichen UV-Filter werden jeweils 0,2 ml, 0,4 ml, 0,6 ml, 0,8 ml und 1,0 ml der 500 µg/ml Mehrkomponenten-Stammlösung (5.12) und jeweils 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml und 5 ml der 100 µg/ml MBBP und BEMT Lösung in fünf 10-ml-Messkolben überführt. Jeder Messkolben wird mit EtOH (5.1) bis zur Marke aufgefüllt. Diese ethanolischen Lösungen enthalten jeweils 10 µg/ml, 20 µg/ml, 30 µg/ml, 40 µg/ml und 50 µg/ml von jeder Zielverbindung. Diese Lösungen sollten wöchentlich hergestellt, bei 4 °C gelagert und bis zur Verwendung vor Licht geschützt werden.

Für die Herstellung der P15-Kalibrierlösungen werden jeweils 0,2 ml, 0,4 ml, 0,6 ml, 0,8 ml und 1,0 ml der 1 000 µg/ml P15-Stammlösung (5.12) in 10-ml-Messkolben überführt. Jeder Messkolben wird entweder mit EtOH (5.1) oder THF (5.2) bis zur Marke aufgefüllt. Diese Lösungen enthalten jeweils 20 µg/ml, 40 µg/ml, 60 µg/ml, 80 µg/ml und 100 µg/ml P15. Diese Lösungen sollten wöchentlich hergestellt, bei 4 °C gelagert und bis zur Verwendung vor Licht geschützt werden.

5.14 Standardlösungen

Die Kalibrierstandardlösungen (5.13) werden täglich in 1,5-ml-Injektionsvials überführt. Sobald diese versiegelt sind, können sie für das LC-System eingesetzt werden.

N5 Nationale Fußnote: MBBT und BEMT werden aufgrund ihrer begrenzten Löslichkeit mit einer Konzentration von 100 µg/ml hergestellt. Dies erfolgt getrennt in einer eigenen Stammlösung.