

DIN EN 16521

ICS 71.100.70

Einsprüche bis 2013-03-28

Entwurf

**Kosmetische Mittel –
Analysenmethoden –
GC/MS Methode für die Identifizierung und die Prüfung von 12
Phthalaten in kosmetischen Proben für die analytische Injektion;
Deutsche Fassung prEN 16521:2013**

Cosmetics –
Analytical methods –
GC/MS method for the identification and assay of 12 phthalates in cosmetic samples
ready for analytical injection;
German version prEN 16521:2013

Cosmétiques –
Méthodes analytiques –
Méthode GC-MS pour l'identification et le dosage de 12 phtalates dans les produits
cosmétiques prêts à être injecté dans un système analytique;
Version allemande: prEN 16521:2013

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2013-01-28 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und
Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses
Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nal@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL) im DIN, 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin).

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten
Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 24 Seiten

Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL) im DIN

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16521:2013) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 392 „Kosmetische Mittel“ erarbeitet, dessen Sekretariat von AFNOR (Frankreich) gehalten wird.

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

Kosmetische Mittel — Analysenmethoden — GC/MS-Methode für die Identifizierung und die Prüfung von 12 Phthalaten in kosmetischen Proben für die analytische Injektion

Cosmétiques — Méthodes analytiques — Méthode GC-MS pour l'identification et le dosage de 12 phthalates dans les produits cosmétiques prêts à être injecté dans un système analytique

Cosmetics — Analytical methods — GC/MS method for the identification and assay of 12 phthalates in cosmetic samples ready for analytical injection

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: CEN-Umfrage
Dokument-Sprache: D

STD Version 2.4e - RC2

Inhalt

Seite

Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Reagenzien	5
3 Geräte und Ausstattung	6
4 Durchführung	7
4.1 Standard-Reinheit	7
4.2 Probenvorbereitung.....	7
4.3 Messbedingungen für die Gaschromatographie (GC)	7
4.4 Nachweis	8
5 Auswertung	9
5.1 Identifizierung und quantitative Bestimmung	9
5.2 Berechnung	10
6 Prüfbericht.....	10
Anhang A (informativ)	11
A.1 Material und Verfahren	11
A.2 Herstellen der Standards	12
A.3 Mit Standardlösungen erhaltene Validierungskriterien	13
A.4 Bei der Untersuchung von Parfümen erhaltene Ergebnisse	18
A.5 Schlussfolgerungen	20
Literaturhinweise	21

Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16521:2013) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 392 „Kosmetische Mittel“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom AFNOR gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Einleitung

Phthalate sind Ester der Phthalsäure. Etwa 80 % aller hergestellten Phthalate werden als „Weichmacher“ verwendet, um Kunststoffe flexibel zu machen, ohne deren Festigkeit oder Dauerhaftigkeit zu beeinträchtigen. Diese Verbindungen sind in kosmetischen Produkten, wie Parfümen und Toilettenartikeln (Pflegeprodukten), enthalten. Einige Phthalate, besonders jene mit niedriger Molekülmasse, sind in Kosmetika als Inhaltsstoffe eingebracht, z. B. werden DEP und DMP als Lösemittel und Parfümfixative eingesetzt [1 bis 3] oder DEP kann als Mittel zum Denaturieren von Alkohol [2], [4] verwendet werden. Deren Anwesenheit in derartigen Produkten lässt sich durch deren Verwendung als Wirkstoffe während des Herstellungsverfahrens erklären oder kann aus dem Austritt (Migration) von Phthalaten aus der Verpackung herrühren, wenn Kunststoff verwendet wird. Deren Anwesenheit als Verunreinigung könnte auch auf den Herstellungsprozess oder die verwendeten Rohstoffe zurückzuführen sein.

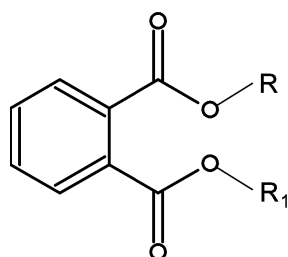


Bild 1 — Phthalsäureester

8 Phthalate, die von den Vorschriften der Europäischen Kosmetikverordnung geregelt werden, sind als H360 oder H361 klassifiziert und demzufolge in Kosmetika verboten (Dibutylphthalat (DBP); Diethylhexylphthalat (DEHP); Butylbenzylphthalat (BBP); Di-(2-methoxyethyl)phthalat (DMEP); Di-*n*-pentylphthalat (DnPP); Diisopentylphthalat (DiPP); *n*-Pentylisopentylphthalat (DPP) und Diisobutylphthalat (DiBP)).

In der Literatur sind einige analytische Verfahren für die Bestimmung von Phthalaten in kosmetischen Produkten vorgeschlagen [1],[4],[5],[6],[7],[8],[9],[10],[11],[12] und kein Artikel befasst sich mit der gleichzeitigen quantitativen Bestimmung der 8 geregelten Phthalate.

Die vorliegende Norm schlägt ein GC/MS-Verfahren für die Untersuchung kosmetischer Proben zur analytischen Injektion von 12 Phthalaten vor, von denen 8 Phthalate geregelt sind. Diese chromatographischen Bedingungen eignen sich nicht für die Quantifizierung von DiNP oder DiDP. Nach SCCP [13] scheint das mögliche Vorhandensein von DiNP oder DiDP in Kosmetika kein Problem für die menschliche Gesundheit darzustellen. In der Literatur wird ein GC/MS-Verfahren unter Anwendung positiver chemischer Ionisation mit Ammoniak als Kollisionsgas für die Analysen dieser Verbindungen in Kosmetikprodukten [14] vorgeschlagen.

Die Analysen werden in einem GC/MS-System mit Elektronenstoßionisations-Modus (Ei) durchgeführt. Die Trennung der erhaltenen Phthalate wird mit vernetztem 5%-Phenyl-/95%-Dimethylpolysiloxan in einer Kapillarsäule von 30 m (Länge) × 0,25 mm (Innendurchmesser) × 0,25 mm Filmdicke unter Anwendung eines Temperaturgradienten durchgeführt. Die Quantifizierung der Phthalate erfolgt durch externe Kalibrierung mit internem Standard oder durch Standardaddition. Kosmetische Proben werden direkt oder nach vorheriger Verdünnung in Ethanol analysiert [15].

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein GC/MS-Verfahren für die Untersuchung von 12 Phthalaten fest, von denen 8 Phthalate durch die europäische Kosmetikverordnung (Verordnung (EG) Nr.1223/2009) [16] geregelt sind. Dieses Verfahren gilt für die Analyse von Proben, die für die analytische Injektion von kosmetischen Produkten vorbereitet sind, oder von Rohstoffen, die in kosmetischen Produkten verwendet werden. Die Proben sollten mit der auf flüssiger Injektion beruhenden GC-Analyse, möglicherweise nach Verdünnung oder Probenvorbereitung, kompatibel sein. Dieses Verfahren enthält keine Anforderungen an die Probenvorbereitung kosmetischer Matrices, bei denen die direkte Injektion in GC nicht möglich ist.

2 Reagenzien

Sofern nicht anders festgelegt, müssen analysenreine Chemikalien verwendet werden.

2.1 In Betracht gezogene Phthalate

Tabelle 1 — In Betracht gezogene Phthalate

Phthalate	CAS-Nr. ^b	Hersteller ^c	Quality
DBP ^a (Dibutylphthalat)	84-74-2	ALDRICH	97,0 %
DEHP ^a (Diethylhexylphthalat)	117-81-7	ALDRICH	99,8 %
BBP ^a (Butylbenzylphthalat)	85-68-7	ALDRICH	97,0 %
DMEP ^a (Di-(2-methoxyethyl)phthalat)	117-82-8	ALDRICH	97,0 %
DnPP ^a (Di- <i>n</i> -pentylphthalat)	131-18-0	CIL CLUZEAU	99,0 %
DiPP ^a (Diisopentylphthalat)	605-50-5	CIL CLUZEAU	95,0 %
DPP ^a <i>n</i> -Pentylisopentylphthalat)	84777-06-0	CIL CLUZEAU	95,0 % ^d
DiBP ^a (Diisobutylphthalat)	84-69-5	ACROS	98,0 %
DCHP (Dicyclohexylphthalat)	84-61-7	ALDRICH	98,0 %
DEP (Diethylphthalat)	84-66-2	ACROS	98,0 %
DMP (Dimethylphthalat)	131-11-3	ACROS	98,0 %
DnOP (Di- <i>n</i> -octylphthalat)	117-84-0	ALDRICH	98,0 %

^a Geregelt Phthalate.

^b Die CAS Registry Nr. ist ein eingetragenes Warenzeichen der American Chemical Society.

^c Das ist ein Beispiel eines geeigneten, im Handel erhältlichen Produkts. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieses Dokuments und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produkts durch CEN.

^d Isomerengemisch (DiPP, DnPP und DPP).

2.2 Ethanol (EtOH)

2.3 Interner Standard

Als interner Standard (ISTD) wurde 97,0%iges 4,4-Dibromdiphenyl von Fluka¹⁾ verwendet.

1) Das ist ein Beispiel eines geeigneten, im Handel erhältlichen Produkts. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieses Dokuments und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produkts durch CEN.

2.4 Stammlösung des internen Standards (SM-ISTD), $c = 1\,000\ \mu\text{g/ml}$

Es sind ungefähr 10 mg 4,4-Dibromdiphenyl (2.3) in einen 10-ml-Messkolben einzuwägen. Dies ist zunächst in einer geringen Menge Ethanol (2.2) aufzulösen, und danach ist das Volumen bis zur Kalibriermarke mit Ethanol aufzufüllen. Diese Stammlösung ist täglich herzustellen.

2.5 Phthalat-Stammlösung, $c = 500\ \mu\text{g/ml}$ (SM)

Von jedem Phthalat (2.1) sind ungefähr 10 mg in einen 20-ml-Messkolben einzuwägen. Zunächst sind die Phthalate in einer geringen Menge Ethanol (2.2) aufzulösen, und danach ist das Volumen bis zur Kalibriermarke mit Ethanol aufzufüllen. Diese Stammlösung hat eine Haltbarkeitsdauer von mindestens zwei Wochen, wenn sie in einem Kühlschrank aufbewahrt wird.

ANMERKUNG Aufgrund der geringen Menge an DiPP-Standard (eingesetzt in Mengen von 10,0 mg) sollte eine Stammlösung dieses Phthalats unabhängig von den anderen hergestellt werden. Auf diese Weise werden zwei intermediäre Stammlösungen, SM-1 und SM-2, von $1\,000\ \mu\text{g/ml}$ hergestellt. SM-1 wird durch Einwägen von etwa 10 mg von jedem Phthalat (2.1), ausgenommen DiPP, in einen 10,0-ml-Messkolben hergestellt, während SM-2 durch Einwägen von etwa 5,0 mg DiPP (2.1) in einen 5,0-ml-Messkolben hergestellt wird. Die endgültige SM-Stammlösung wird durch Mischen gleicher Volumina beider Standardlösungen ($c = 500\ \mu\text{g/ml}$) erhalten — siehe Tabelle A.1. Sämtliche Stammlösungen haben eine Haltbarkeitsdauer von mindestens zwei Wochen, wenn sie in einem Kühlschrank aufbewahrt werden.

2.6 Kalibrierlösungen (Standardlösungen)

1,0 ml der Phthalat-Stammlösung SM (2.5) ist in einen 10,0-ml-Messkolben zu überführen und mit Ethanol (2.2) bis zur Kalibriermarke aufzufüllen ($c = 50\ \mu\text{g/ml}$). Von dieser intermediären Lösung (S1) werden durch Verdünnen in Ethanol (2.2) nach Hinzufügen von $100\ \mu\text{l}$ der internen Standard-Stammlösung (SM-ISTD) mindestens fünf Kalibrierlösungen hergestellt. Die Phthalatkonzentrationen dieser Kalibrierlösungen liegen im Bereich von $0,25\ \mu\text{g/ml}$ bis $5,0\ \mu\text{g/ml}$ mit einer bei $10\ \mu\text{g/ml}$ festgelegten ISTD-Konzentration. Diese Kalibrierlösungen sind eigens bei Bedarf herzustellen und zu injizieren.

ANMERKUNG Wenn kosmetische Proben (Parfüm) entsprechend der Anmerkung in 4.1 direkt in einem 1,5-ml-Probenfläschchen (Phiole) hergestellt werden, sollte die Herstellung der Kalibrierlösungen angepasst werden: Kalibrierlösungen im Bereich von $0,25\ \mu\text{g/ml}$ bis $5,0\ \mu\text{g/ml}$ sind ohne internen Standard herzustellen, und $10\ \mu\text{l}$ der Stammlösung des internen Standards (SM-ISTD) sind zu jeweils 1,0 ml der Kalibrierlösungen in einem 1,5-ml-GC-Probenfläschchen hinzuzufügen. Diese Kalibrierlösungen sind eigens bei Bedarf herzustellen. Die Probenfläschchen sind umzuschwenken und die Lösung ist zu injizieren.

3 Geräte und Ausstattung

3.1 Standard-Laborausrüstung

3.2 Gaschromatographie/Massenspektrograph

3.3 Gaschromatographie/Flammenionisationsdetektor (FID) (für die Reinheit der Standards)

3.4 Analytische Trennsäule

Folgende Parameter haben sich als nützlich erwiesen:

GC-Säule, geringes Bluten (Säulenbluten) der stationären Phase: 5%-Phenyl-95 %-Dimethylpolysiloxan, $30\ \text{m} \times 0,25\ \text{mm} \times 0,25\ \mu\text{m}$ oder ein gleichwertiges Material.