

Halogéntartalmú anyagok meghatározása kozmetikai és szappanipari készítményekben

LÓRÁNT BÉLA

Budapest Főváros Vegyészeti és Élelmiszervizsgáló Intézete

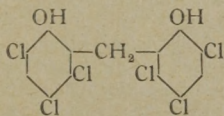
Érkezett: 1962. december 13.

A szerves nagyipar egyre újabb és újabb termékével lepi meg a termékeit feldolgozó iparokat, így a kozmetikai és szappanipart is. E termékek egy részét csak a ráköltött reklám jellemzi, ezzel szemben a felhasználás szempontjából más nyersanyagoknak komoly használati értéke van. Ez utóbbi csoportba tartoznak azok a halogén-(klór) tartalmú vegyületek, amelyeket baktericid hatásuk miatt ajánlanak. Ezek igazolták a hozzájuk fűzött reményeket és éppen ezért egyre nagyobb mennyiségben használják fel őket. Ilyenek a hexaklorofen, vagy G 11, a pentaklórfenolnátrium és mások.

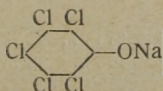
Az ilyen anyagokat tartalmazó készítményeket különleges tulajdonságokkal ruházzák fel, ezért fokozottabb mértékben indokolt e készítmények összetételének ellenőrzése, különös tekintettel a halogéntartalmú hatóanyagra. Meghatározásuk többféle módon történhet. Abban az esetben, ha speciális reakciójuk van valamely reagenssel, ez a reakció használható fel meghatározásukra. Ellenkező esetben a klasszikus analitika, vagy a modern műszertechnika van segítségünkre.

Megkíséreltük a fenti klórszármazékokat lehetőleg egyszerű eszközökkel és módszerrel meghatározni a klasszikus szerves analitika alapján, olyan módon, hogy az minél több ilyen rendeltetésű klórvegyületre alkalmazható legyen. Ez természetesen azt jelentette, hogy a módszer nem specifikus, azaz csak abban az esetben használható fel, ha csak egy ilyen készítmény van jelen a vizsgálandó anyagban. Általában ez így is van, s nem valószínű, hogy bárhol is forgalomba hozzanak olyan készítményt, amely egynél több ilyen alapanyagot tartalmazna.

Elgondolásunk lényege az volt, hogy a szerves klórtartalmú vegyületek lúgos ömlesztéskor elroncsolódnak és eközben alkaliklorid képződik az alkali-hidroxid kationjának a rovására. Ezt a meghatározás folyamán argentometriás titrálással mérjük. A meghatározáshoz hexaklorofent és pentaklórfenolnátriumot használtunk fel, az eredmények megfelelők voltak, de nemcsak ezekkel, hanem hasonló irányban elvégzett egyéb vizsgálataink alapján más klórtartalmú vegyületekkel is, mint p. parakloro metakresol, diklórfenol stb. (1) Mint ismeretes, a hexaklorofen szerkezete alapján 3,5,6-3',5',6' hexaklór-2,2' dioxidifenilmetan:



a pentaklórfenolnátrium pedig ötszörösen klórozott fenolnátrium:



A módszer kipróbálásához annak ismeretét is szükségesnek tartottuk, hogy a klórtartalmú alapanyagok maguk tiszta készítmények-e, megfelelnek-e a fenti képleteknek. Nyilvánvaló ugyanis, hogy ha pl. a pentaklórfenolnátrium tetrafenolnátriumot is tartalmaz, s ilyen készítményt dolgozott be a felhasználó ipar, úgy a belőle készült termék vizsgálatánál helytelen eredményt kapnánk. Ezért a módszer kipróbálása előtt a fenti két készítmény tisztaságáról győződünk meg, majd megismerve ennek mértékét, tértünk át a belőlük, illetve a velük készült végtermék vizsgálatára.

Vizsgálati eredmények

1. *Hexaklorofen*: a készítmény tisztaságának az ellenőrzése céljából az 1. táblázatban megadott mennyiségeket mértük le és vizsgálatainkkal a közölt eredményeket kaptuk.

1. táblázat

Lemért hexaklorofen g	Titrálásnál fogyott n/10 AgNO ₃ ml	Talált hexaklorofen g
0,0779	12,64	0,0857
0,0438	6,95	0,0472

A fenti eredményeket az alább leírt eljárással kaptuk és amint ez a táblázatból kitűnik, a hexaklorofenre magasabb értékeket eredményezett. Annak eldöntésére, hogy a hexaklorofen mellett, nincs-e idegen, ugyancsak klórtartalmú egyéb anyag, mint pl. NaCl, egy újabb, 0,0931 g-nyi mennyiséget abs. alkoholban oldottunk, majd a szűrletet hexaklorofen tartalomra megvizsgáltuk. Az eredmény 0,1032 g volt. Ez arra mutatott, hogy a rendelkezésünkre álló és a vállalatok által használt hexaklorofen nem tiszta készítmény, klórtartalma nem felel meg a szerkezeti képletből számítottak, hanem annál több, nyilván azért, mert molekulánként 6 klóratomnál többet tartalmazó termékkel szennyezett. Ha a fenti 3 bemérést szembeállítjuk a 3 vizsgálati eredménnyel, úgy összegben a lemerít 0,2148 g-ra 0,2361 g talált hexaklorofen esik, azaz a lemerít anyagra számítva $0,2361 - 0,2148 = 0,0213$ g többlet, vagyis kereken 10%-kal magasabb eredményt kapunk a vártnál. Ezt a későbbiek folyamán figyelembe kellett vennünk, mert – bár nem állt módunkban a gyárak által a készítményeikbe bedolgozott hexaklorofenből átlagmintát venni, s így el kellett fogadnunk, hogy az intézet részére kísérleti célra adott minták átlagminták, – a vizsgálatainkhoz felhasználva valamennyi egyéb vegyszert kloridmentesnek találtuk.

Ez a tény – bár meglepő volt – nem jelentett különösebb hibát a baktericid hatást illetően, mert egyrészt a hexaklorofen alul- vagy felülklórozott izomerjei valamennyien baktericidok, másrészt a részünkre adott hexaklorofent intézetünk mikrobiológiai csoportja megvizsgálta és kellően baktericidnak találta (2)

2. Pentaklórfenolnátrium:

a vizsgálathoz lemerít anyag súlya: 0,0831 g,
 titrálására fogyott n/10 AgNO₃ 14,42 ml,
 az ennek megfelelő pentaklórfenolnátrium 0,0832 g,

Az eredmény alapján a készítményt tisztának minősítettük, korrekciót tehát nem kellett a későbbiek folyamán alkalmaznunk. A vizsgálatot az I. alatt megadottak szerint végeztük el.

A fenti adatok birtokában kezdtünk e két anyagot tartalmazó készítmények vizsgálatához. A hexaklorofent tartalmazó gyártmányok közül a következőket vettük sorra: borotvakrémet, borotvaszappant, aerosol desodoráns és egy izzadásgátló krémet. Pentaklorofenolnátriumot csak egy készítmény tartalmazott, egy gombásodást gátló hintőpor. Vizsgálatuk a következőket eredményezte:

3. *borotvakrém*: vizsgálatunkhoz a kereskedelemből vett Figaró antiszeptikus borotvakrém szolgált. Tekintettel arra, hogy ez a készítmény részben szappantartalmú krém és az elszappanosításhoz használt kálium- és nátriumhidroxid csak technikai minőségű, tehát mindig tartalmaz alkalikloridokat, továbbá, minthogy az alumínium tubusok korrozójának megakadályozására kalcium-kloridból készült kalciumszilikátot használnak, ami a nem tökéletes kimosás miatt mindig kloridtartalmú, a vizsgálat során figyelembe kellett vennünk a készítményben már eleve meglévő klorid ion mennyiségét, s ezt átszámítva hexaklorofenre, a végeredményből levonásba helyeztük.

Ilyen körülmények között az anyagnorma szerint 0,60% hexaklorofent tartalmazó borotvakrémre 0,67%-ot kaptunk, s bár az eltérés látszólag relatíve 10%, valójában ennél kevesebb, mert egyéb vizsgálataink alapján a krém inhomogenitását állapítottuk meg, s a magas eredményt ez a körülmény okozta.

4. *Borotvaszappan*: a vizsgálatot a borotvakrémmel leírtak szerint végeztük el, mert azt ugyanazzal a nátrium- és káliumhidroxiddal főzték, tehát klorid ion tartalmú volt. Ennek figyelembevételével 1,60% hexaklorofent kaptunk, illetve a 10% levonásával 1,44%-ot, igen jó egyezésben az anyagnorma szerinti 1,50%-kal.

5. *Aerosol desodorans*: a vizsgálatához a hajtógázmentes részt használtuk fel. Ezt a palackból úgy nyertük ki, hogy az aerosolos palackot szelepevel függőlegesen lefelé tartottuk és ilyen állapotban a szelepet addig tartottuk nyitott állapotban, amíg a gáz kiáramlása megszűnt. Ez a művelet azonban a nyomás alatt álló és a gázt oldott állapotban tartalmazó rendszer lehűlésével járt. Mivel a hideg folyadékok a gázokat jobban oldják, mint meleg állapotban, következésképpen a bennük oldva levő gázokat is nehezebben adják le hideg állapotban. Ezért a hajtó gáznak a folyadéktól történő minél jobb elválasztása érdekében az egész rendszert a gáz leeresztése előtt kb. 50 C°-ra fel kellett melegíteni, s minthogy ennek ellenére a gáz kibocsátása közben erősebb lehűlést éreztünk, utólag ismét felmelegítettük. Végül az aerosolos edényt felnyitottuk és a benne levő folyadékokat a vizsgálat céljára felhasználtuk.

Az anyagnorma előírása szerinti 1,37% hexaklorofen tartalommal szemben 1,66%, illetve a már említett 10% levonása után 1,49%-ot kaptunk, ami kielégítően egyező érték a látszólag nagy relatív eltérés ellenére is, hiszen az abszolút alkoholban történő oldáskor a mindig előforduló bemérési hibák és az alkohol párolgása ekkora hibát eredményezhet.

6. *Desodor izzadás elleni krém*: Vizsgálata minden nehézség nélkül folyt le és az anyagnorma szerinti 0,43% hexaklorofennel szemben 0,42% volt az eredmény.

7. *Mikofen hintőpor* volt az egyetlen pentaklorofenoltartalmú anyag a hazai készítmények közül. Vizsgálatát a hexaklorofen tartalmukkal azonos módon végeztük. A megadott 1% pentaklorofenolnátrium tartalommal szemben 0,92%-ot állapítottunk meg.

A vizsgálati eredményeinket összefoglalva a következőket állapíthatjuk meg:

A módszer jól használható és megfelelő eredményeket is ad, de kellő körültekintéssel kell eljárunk alkalmazása közben. Megállapítottuk, hogy a klórtartalmú baktericid anyagok a megadott képlettől kissé eltérhetnek, ez pedig az eredmény kiszámolásához használt faktor értékét befolyásolja. Ezért a megfelelő eredmény biztosítása érdekében időnként a vállalatok által használt hatóanyagokat is vizsgálni kell, illetve ennek megfelelően a vonatkozó faktort módosítani. Ennek elmulasztása az eredmény pontosságát befolyásolja ugyan, de az alkalmazandó korrekció használata nélkül is elfogadható eredményt kapunk, mert a baktericid anyagoknak az egyes készítményekben levő mennyisége csekély, ritkán haladja meg az 1%-ot. Így csak a relatív hiba nagy, míg az abszolút hiba 0,1 százalék nagyságrendű.

Szükséges továbbá, hogy a használandó vegyszerek és reagensek klorid ion mentességéről felhasználásuk előtt győződjünk meg, mert ellenkező esetben könnyen hibás eredményt kaphatunk. Minden meghatározást meg kell előznie egy elővizsgálatnak, amelynek a célja az, hogy a készítményben levő összes halogént klorid ion formájában meghatározzuk. A klorid ionnal egyenértékű hexaklorofént a számolásnál figyelembe kell vennünk.

A kozmetikai készítményekben előforduló alapanyagok közül a foszforsav észterei zavarják a vizsgálatot, mert a lúgos ömlesztéskor alkalifoszfátokat adnak, s ezek az argentometriás titrálás eredményét befolyásolják. Ilyen vegyületek pl. a német Hoechts cég által forgalomba hozott Hostaphat-ok. Ezeket azonban ritkán használják, bár kitűnő emulgátorok, s ha valamelyik készítményben mégis előfordulnának, úgy ezt a körülményt a felhasználó vállalattól meg kell tudnunk. Hasonló az eset, ha a készítmény vízben oldható foszforsav sót tartalmaz. Ezek jelenlétében az argentometriás titrálást nem használhatjuk, helyette a gravimetriás klorid meghatározást kell alkalmaznunk.

A vizsgálati módszer leírása:

Szükséges vegyszerek, reagensek és eszközök:

1. n/10 AgNO_3 oldat,
2. 5%-os K_2CrO_4 oldat,
3. nátriumhidroxid in rot. p. a.,
4. tömény HNO_3 p. a.,
5. tömény ammóniumhidroxid p. a.,
6. metilnarancs oldat,
7. nikkell, vagy ezüst csésze.

Kivitelezés

A vizsgálat módja elvben azonos valamennyi anyagnál, azonban az elindulásnál különbségek vannak a vizsgálandó anyag tulajdonságától függően, ezekre az alábbiakban egyenkint rátérünk. Valamennyinél lényeges azonban az, hogy táramérlegesen 0,01 g pontossággal a hatóanyagtartalomtól függően annyit kell bemérnünk, hogy abban 0,05 g körüli mennyiségű hatóanyag legyen. Más hatóanyag (pl. p-klór m-kresol) esetében annyit, hogy a fenti hatóanyagtartalomnak megfelelő klórtartalmú legyen. Célszerű a bemérést azonnal fémcsészében elvégezni. Ha a vizsgálandó anyag gyorsan párolgó folyadékot tartalmaz, pl. abs. alkohol tartalmú aerosol készítményről van szó, a bemérést térfogatra végezzük és szükség esetén átszámítással állapítjuk meg a vele egyenértékű súlyt.

A következő lépés a bemért anyagnak nátriumhidroxid jelenlétében történő elhamvasztása. Olyan anyagnál, ahol a készítmény sok szerves kötésű alkáliit tartalmaz, mint pl. a szappanok, a meglevő alkali mennyisége elegendő az ége-

tésnél felszabduló klór megkötésére, mert az égetésnél nátriumkarbonáttá alakul át és többszöröse a megkötendő klórnak. Mégis célszerű nátriumhidroxidot is hozzáadni, mert egyrészt ezzel a klór lehasítása és megkötése könnyebb, másrészt az izitási maradék könnyebben megömlik és a szerves anyag is könnyebben elég.

A lemért szappant, krémet célszerű az elégetés előtt szárítószekrényben kiszáritani, mert ezzel elkerülhetjük a későbbi fröcskölést s az abból keletkező veszteséget. A kiszáradt anyagra általában 1–2 g nátriumhidroxidot teszünk úgy, hogy az a lemért és kiszáradt anyagot nagyjából elfedje, majd kis gázlánggal addig melegítjük, amíg a szenesedő anyag meggyullad. A láng kialvása után célszerű a kiégetést izzító kemencében befejezni.

Hintópor, vagy hasonló természetű anyagot nem táruk fel rögtön, mert ezzel a későbbiekben zavart előidéző vízüveg képződik. Helyette a bemérést Soxhlet hüvelyben alkohollal extraháljuk, majd az alkohol elpárolgatása után a maradékot vetjük alá lúgos ömlesztésnek. Ugyanez az eset az aerosol készítményeknél is: ha azok alkoholt, vagy más illó oldószert tartalmaznak, úgy csak a lepárlási maradékot tárjuk fel. Ez utóbbi két esetben azonban 1 g-nál kevesebb nátriumhidroxid is elegendő. Ha az oldószert elpárolgása után az oldott hatóanyag a csészében nagyobb felületet foglal el, mint amit a felhasználandó nátriumhidroxiddal be tudunk fedni, úgy a nátriumhidroxidot kevés dest. vízben feloldjuk és az oldatot öntjük rá a feltárandó maradékra s azt szárító szekrényben kiszáritjuk, miközben a lúgodtatot a maradékon többször körülforgatjuk a klórvesztéségmentes elhamvasztása biztosítására.

Egyéb esetben értelemszerűen járunk el. Szem előtt kell még tartanunk, hogy az elégetésnél csak kezdődő vörösszittásig mehetünk el, ellenkező esetben a nátriumklorid illékonyága miatt veszteséggel számolhatunk. Az elégés után a képződött karbonát, az alkalmazott hőfok és a jelenlevő nátriumhidroxid mennyiségétől függően az anyag megömlik. Lehűlés után a csészét nagy főzőpohárba helyezve az ömledéket desztillált vízben feloldjuk, az oldatot szükség esetén szűrjük, majd metilnarancsra salétromsavval megsavanyítjuk. Az oldatot enyhén felmelegítjük, amíg a karbonát bomlása folytán keletkezett széndioxid buborékok eltávoznak, majd ammóniumhidroxiddal lúgosítjuk. Ezután addig forraljuk, amíg az ammóniák szagát már nem érezzük, lehűtjük és az oldat kész a titrálásra. 1–2 ml 5%-os káliumkromát oldat adagolása után n/10 ezüstnitrát mérő oldattal a szokásos módon titrálunk.

Számítás:

$$\text{Hexaklorofen \%} = \frac{a \times \text{faktor} \times 0,006782 \times 100}{\text{lemérés g-okban}}$$

$$\text{Pentaklorfenolnátrium \%} = \frac{a \times \text{faktor} \times 0,005767 \times 100}{\text{lemérés g-okban}}$$

ahol „a” a titrálásnál elfogyott ezüstnitrát oldat ml-einek száma, 0,006782 és 0,005767 pedig a két hatóanyag molekulásúlyának hattal, illetve öttel történt osztása útján nyert szorzó faktor.

A bevezetőben szó volt már arról, hogy előzetes próbával meg kell győződni a vizsgálandó anyag esetleges klorid ion tartalmáról. Amennyiben ez az eset fennáll, úgy annak mennyiségét külön meg kell határoznunk és azt a hatóanyagra átszámítva a fenti eredményből le kell vonnunk.

I R O D A L O M

- (1) Lóránt B.: ÉVIKE 8, 158, 1962.
 (2) Gát I.: Seifeu, Öle, Feste, Wachse, H. 6, 539, 1961.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ СОДЕРЖАЩИХ ГАЛОГЕНЫ В КОСМЕТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТАХ И МЫЛАХ

Б. Лорант

В косметических препаратах находятся хлоросодержащие производные фенолы ввиду их бактерицидного действия. При плавке их щелочью образуется хлорид щелочи, что определяется при помощи аргантометрии. При произведении исследований необходимо всегда установить контрольную пробу.

BESTIMMUNG HALOGENHALTIGER ROHSTOFFE IN KOSMETISCHEN UND SEIFENINDUSTRIELLEN ERZEUGNISSEN

B. Lóránt

Den Erzeugnissen der kosmetischen Industrie werden wegen ihrer bakteriziden Wirkung chlorhaltige Phenolderivate einverleibt. Bei der Alkalischmelze dieser Derivate entsteht Alkalichlorid, welches argentometrisch bestimmt werden kann. Bei den einzelnen Analysen müssen immer auch Blindproben mitlaufen.

DETERMINATION OF HALOGEN-CONTAINING RAW MATERIALS IN COSMETICAL AND SOAP PREPARATIONS

B. Lóránt

In the products of the cosmetic industry, chlorinecontaining phenol derivatives are present, applied as bactericidal agents. On melting these products with alkali, alkali chloride forms which latter can be determined by argentometry. It is advisable to carry out blank tests along with each determination.

DOSAGE DES MATIÈRES PREMIÈRES CHLORURÉES DANS LES PRODUITS COSMÉTIQUES ET DE SAVONNERIE

B. Lóránt

Dans les produits de l'industrie des cosmétiques l'on emploie des dérivés phénoliques chlorurés à cause de leur effet bactéricide. En les faisant fondre avec des alcali et sa forme du chlorure d'alcali, que l'on dose par argentométrie. A chaque essai il faut aussi faire un essai à blanc.