

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В КРЕМАХ ДЛЯ ЛИЦА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАПЕРОМЕТРИИ

А.М. Брайкова, Н.П. Матвейко

Парфюмерно-косметическая продукция – это вещества или смеси веществ, предназначенные для нанесения непосредственно на внешний покров человека или на зубы и слизистую оболочку полости рта с главной целью их очищения, изменения их внешнего вида, придания приятного запаха и (или) коррекции запаха тела и их защиты или сохранения в хорошем состоянии [1]. В список парфюмерно-косметических средств включены разнообразные кремы, эмульсии, лосьоны, гели, масла, маски и т. д.

Средства по уходу за кожей человека представлены на рынке в наиболее широком ассортименте и производятся практически всеми отечественными и зарубежными косметическими предприятиями. Ввозимая и отечественная парфюмерно-косметическая продукция должна соответствовать нормативно-качественным характеристикам и показателям гигиенической безопасности, одним из которых является содержание тяжелых металлов. В парфюмерно-косметической продукции общего применения содержание тяжелых металлов не должно превышать, мг/кг: мышьяк – 5,0; ртуть – 1,0; свинец – 5,0. Содержание меди, цинка и кадмия в парфюмерно-косметической продукции не регламентируется [2]. Однако при производстве парфюмерно-косметической продукции, в частности кремов для лица, используются компоненты, содержащие соли и оксиды цинка и меди. Кадмий может присутствовать в кремах вследствие использования при их производстве растительного сырья, в которых этот металл зачастую содержится. Поскольку кремы для лица являются предметами повседневного обихода, необходимо уделять особое внимание контролю их показателей безопасности, в том числе и содержания тяжелых металлов.

Для получения объективной информации о концентрации тяжелых металлов используются различные современные методы аналитической химии, в частности электрохимические. Наиболее перспективным из них является метод инверсионной вольтамперометрии, позволяющий определять цинк, медь, кадмий и свинец в одной пробе при их совместном присутствии. Суть метода инверсионной вольтамперометрии заключается в том, что определяемый компонент предварительно накапливается на поверхности индикаторного электрода. Затем полученный концентрат электрохимически растворяется. При этом регистрируется зависимость «величина тока электро растворения – потенциал», называемая вольтамперограммой, позволяющая определять накопленные компоненты [3].

Цель работы – определить содержания цинка, кадмия, свинца и меди в кремах для лица методом инверсионной вольтамперометрии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования случайным образом выбраны кремы для лица ведущих отечественных и зарубежных производителей, продукция которых широко представлена в торговой сети на территории Республики Беларусь.

Подготовку каждой пробы крема проводили методом мокрой минерализации с использованием программируемой печи ПДП – 18М. Высушивание навески пробы массой 1 г проводили при температуре 150 – 300 °С в течение 25 минут. Затем пробу обрабатывали концентрированной азотной кислотой, 30 %-ным раствором перекиси водорода и выпаривали в течение 20 – 30 мин при температуре 150 – 350 °С. Пробу озоляли при температуре 450 °С в течение 30 минут до получения однородной золы белого, желтого или серого цвета. Зола растворяли в 10 мл фонового электролита и проводили измерения [4].

Количество *Zn*, *Cd*, *Pb* и *Cu* определяли с использованием анализатора вольтамперометрического марки ТА–4 в двухэлектродной электрохимической ячейке. В качестве индикаторного электрода использовали амальгамированную серебряную

проволоку, в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода – хлорсеребряный электрод. Пробу каждого образца анализировали четыре раза. Определение *Zn*, *Cd*, *Pb* и *Cu* в ячейке проводили методом добавок, для чего использовали стандартный раствор, содержащий по 2 мг/л каждого из определяемых металлов, который был приготовлен на основе государственных стандартных образцов (ГСО) и дважды дистиллированной воды (бидистиллята). Расчет концентрации тяжелых металлов в растворах проб кремов выполняли с помощью специализированной компьютерной программы «VALabTx». Все результаты обрабатывали методом математической статистики. При этом по методике, представленной в работе [5], определяли среднее значение (\bar{x}), дисперсию (V), стандартное отклонение (S), относительное стандартное отклонение (S_r) и интервальное значение с доверительной вероятностью 95 % ($\pm\Delta x$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии требует выбора состава фонового электролита, потенциала и продолжительности всех стадий анализа, а также скорости развертки потенциала при регистрации вольтамперной кривой. С этой целью был выполнен комплекс исследований модельных растворов (растворы с известным количеством тяжелых металлов) на содержание в них цинка, кадмия, свинца и меди. На основании полученных данных было установлено, что определение *Zn*, *Cd*, *Pb* и *Cu* с помощью анализатора марки ТА-4 и ртутного пленочного вибрирующего индикаторного электрода целесообразно проводить на фоне электролита, содержащем 0,4 моль/л муравьиной кислоты, при следующих условиях. Электрохимическая очистка индикаторного электрода при потенциале +100 мВ в течение 20 с, накопление металлов на поверхности индикаторного электрода при потенциале – 1400 мВ в течение 20 – 40 с (в зависимости от концентрации металлов в растворе), успокоение раствора при потенциале – 1100 мВ в течение 10 с, развертка потенциала со скоростью 70 мВ/с.

Выбранные условия проведения анализа для определения *Zn*, *Cd*, *Pb* и *Cu* иллюстрируются вольтамперными кривыми, представленными на рис. 1.

Из рисунка 1 видно, что на анодной вольтамперной кривой фона (кривая 1) в интервале потенциалов – 1100 – +100 мВ не наблюдаются какие-либо пики, что свидетельствует об отсутствии в этом растворе определяемых металлов. На анодной кривой модельного раствора (кривая 2) регистрируется четыре максимума тока окисления при потенциалах (мВ): – 880; – 510; – 360; – 80, которые соответствуют цинку, кадмию, свинцу и меди соответственно. При введении в анализируемый раствор добавки максимумы тока растворения металлов пропорционально возрастают (кривая 3).

Для определения основных погрешностей методики инверсионно-вольтамперометрического определения тяжелых металлов при их совместном присутствии для двух модельных растворов, содержащих по 10 и 20 мкг/дм³ каждого из металлов соответственно, провели по 4 параллельных измерения концентрации *Zn*, *Cd*, *Pb* и *Cu* по принципу «введено – найдено». Расчеты показали, что относительные погрешности определения тяжелых металлов не превышают 4 %. Относительные стандартные отклонения (S_r) определения содержания *Zn*, *Cd*, *Pb* и *Cu* не превышают, %: 0,5, 0,7, 1,3 и 4,2 соответственно. Интервальные значения ($\pm\Delta x$) содержания цинка, свинца и меди лежат в диапазонах, мг/кг: от $\pm 0,1$ до $\pm 0,3$; от $\pm 0,1$ до $\pm 0,6$; от $\pm 0,01$ до $\pm 0,1$ и от $\pm 0,1$ до $\pm 0,3$ соответственно.

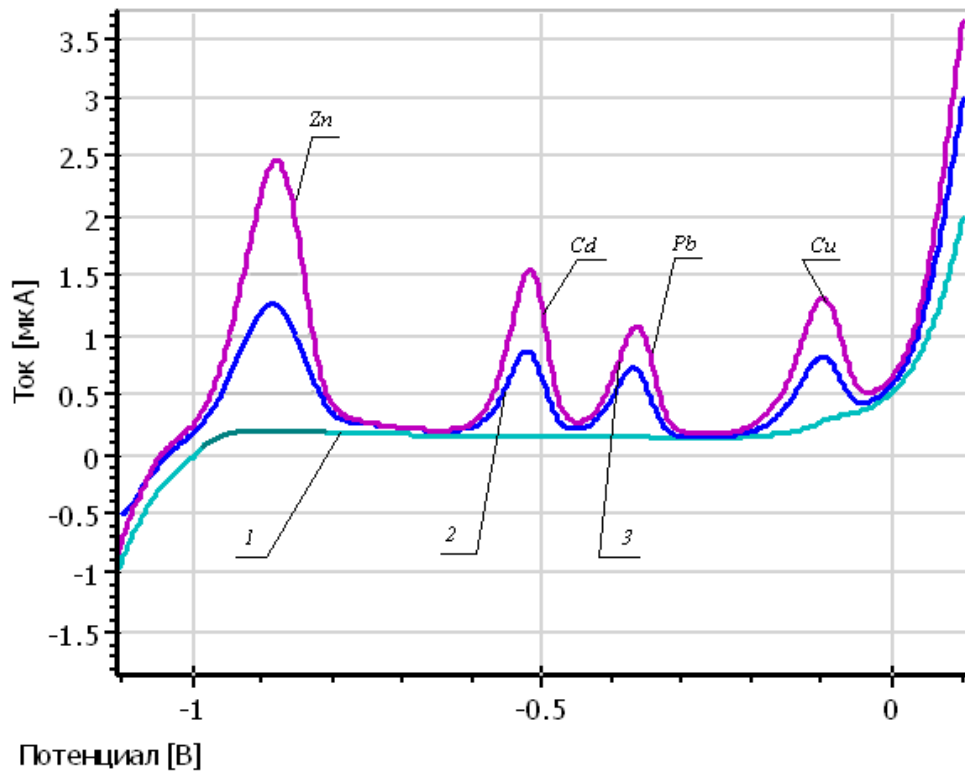


Рисунок 1 – Вольтамперные анодные кривые: 1 – фонового электролита (раствор, содержащий 0,4 моль/л муравьиной кислоты), 2 – стандартного (модельного) раствора, содержащего по 10 мкг/л *Zn*, *Cd*, *Pb* и *Cu*, 3 – стандартного раствора с добавкой. Температура 25 °С

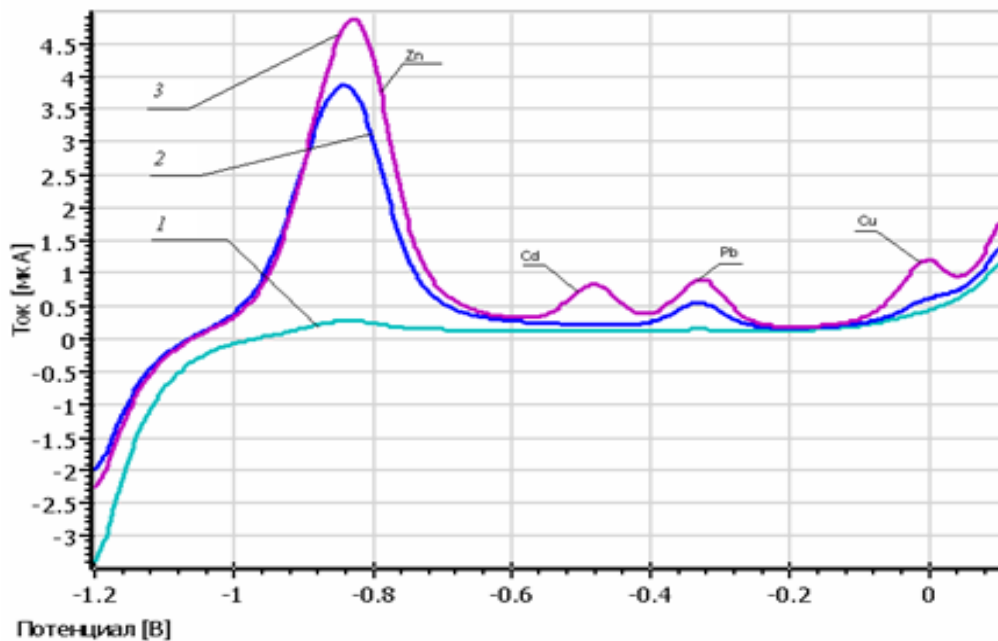


Рисунок 2 – Вольтамперные анодные кривые: 1 – фонового электролита, 2 – пробы № 4 (крем с компонентами автозагара), 3 – пробы с добавкой. Температура 25 °С

Выбранные условия были использованы для определения содержания *Zn*, *Cd*, *Pb* и *Cu* в подготовленных пробах кремов. В качестве примера на рис. 2, 3, 4 приведены вольтамперные кривые, полученные при определении содержания тяжелых металлов в пробах трех видов кремов.

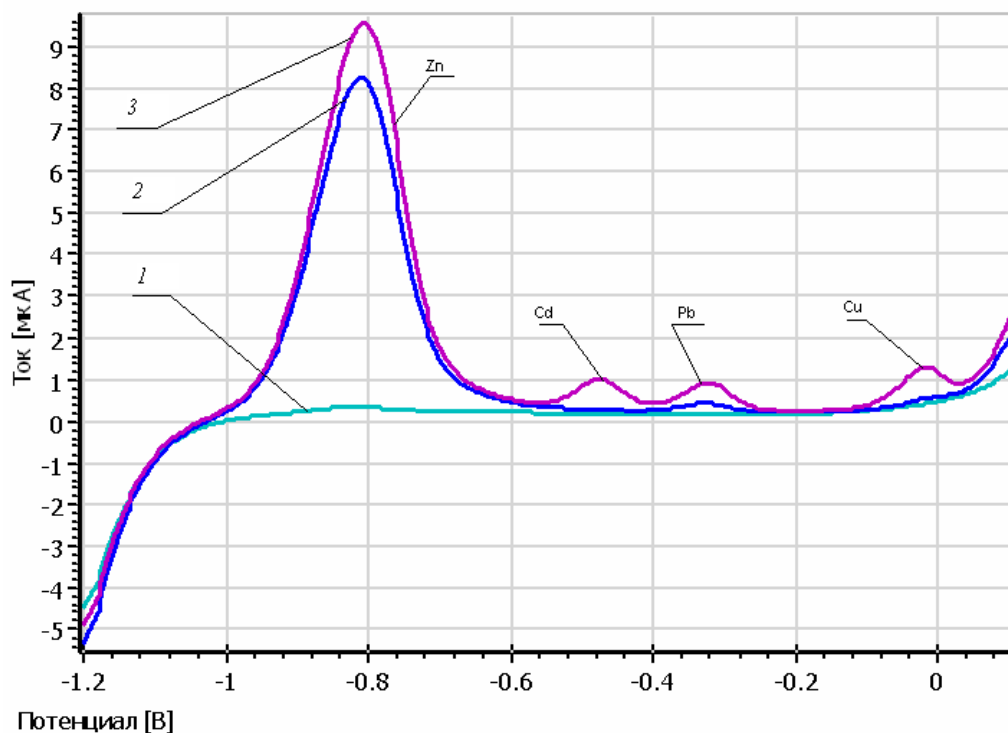


Рисунок 3 – Вольтамперные анодные кривые: 1 – фонового электролита, 2 – пробы № 5 (крем, замедляющий процесс старения), 3 – пробы с добавкой. Температура 25 °С

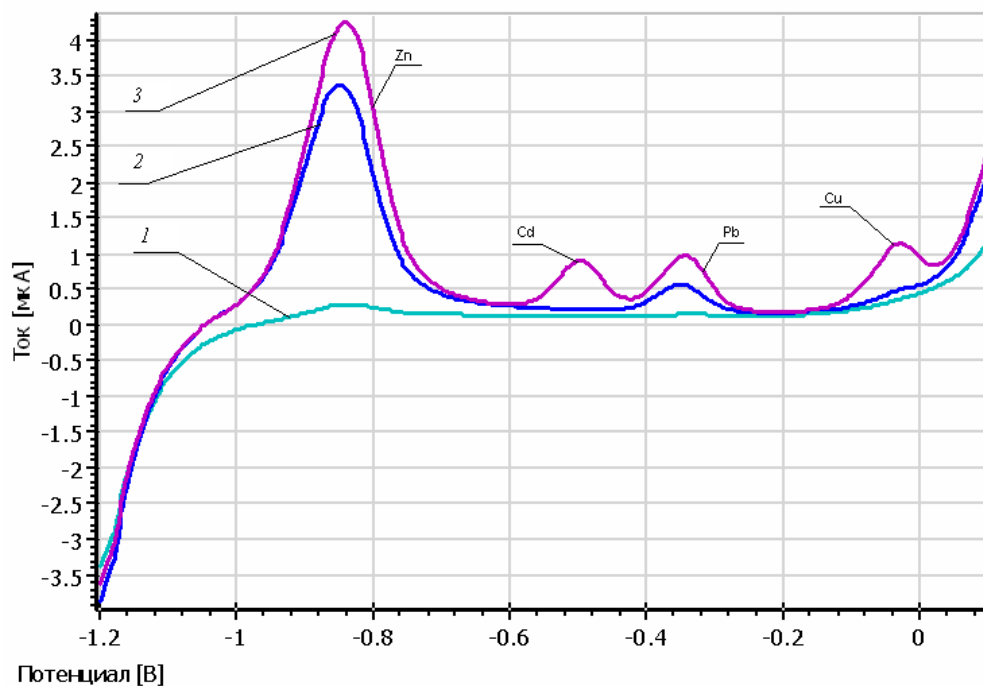


Рисунок 4 – Вольтамперные анодные кривые: 1 – фонового электролита, 2 – пробы № 6 (крем облепиховый, увлажняющий), 3 – пробы с добавкой. Температура 25 °С

Из рисунков 2, 3 и 4 видно, что на вольтамперных кривых растворов проб, зарегистрированных при анализе образцов кремов № 4, 5 и 6, при потенциалах, мВ: (-840 ÷ -810), (-350 ÷ -320) и (-20 ÷ -10) наблюдаются три пика, которые свидетельствуют об окислении цинка, свинца и меди, предварительно сконцентрированных на поверхности индикаторного электрода. Пики окисления кадмия отсутствуют на всех представленных

на рисунках, вольтамперных кривых проб кремов. При введении добавки 0,2 мл стандартного раствора, содержащего по 2 мг/л *Zn*, *Cd*, *Pb* и *Cu*, максимумы тока окисления *Zn*, *Pb* и *Cu* возрастают и появляются максимумы тока окисления *Cd*. Аналогичные вольтамперные кривые зарегистрированы для других изученных образцов кремов.

По разности вольтамперных кривых пробы с добавкой, пробы и фонового электролита рассчитано содержание тяжелых металлов в кремах для лица. Результаты определения содержания *Zn*, *Cd*, *Pb* и *Cu* приведены в таблице. Видно, что ни в одном креме для лица не обнаружен кадмий. В трех образцах кремов (№ 3, 4, 6) установлено превышение предельно допустимой концентрации свинца, причем в увлажняющем креме с компонентами автозагара (№ 4) регламентированное значение превышено почти в 1,5 раза. Присутствие меди отмечено в семи из исследуемых образцов, однако максимальное содержание этого металла не превышает 1 мг/кг. Цинк присутствует во всех образцах крема для лица, отобранных для испытания, причем в некоторых из них концентрация металла составляет сотни мг/кг (№ 10, 11). Причем, следует отметить, что защитные кремы для лица содержат цинка в среднем в несколько раз больше, чем, например, увлажняющие кремы. Это связано с тем, что оксид цинка обладает ранозаживляющим эффектом, подсушивает кожу, поэтому его часто вводят в состав кремов, особенно предназначенных для проблемной кожи.

Таблица – Содержание *Zn*, *Cd*, *Pb*, *Cu* в кремах для лица

№	Назначение крема	Содержание металлов, мг/кг							
		<i>Zn</i>	<i>S_r</i> , %	<i>Cd</i>	<i>S_r</i> , %	<i>Pb</i>	<i>S_r</i> , %	<i>Cu</i>	<i>S_r</i> , %
1	солнцезащитный	34,4±0,2	0,4	-	-	-	-	-	-
2	для молодой кожи	21,9±0,1	0,3	-	-	2,01±0,03	1,0	0,30±0,01	2,4
3	ночной регулирующий для комбинированной кожи	15,8±0,1	0,4	-	-	14,8±0,1	0,5	-	-
4	увлажняющий с компонентами автозагара	34,4±0,2	0,4	-	-	10,9±0,1	0,7	0,52±0,02	2,8
5	крем, замедляющий процесс старения	62,3±0,3	0,3	-	-	3,97±0,06	1,1	0,49±0,02	2,9
6	облепиховый увлажняющий	33,9±0,2	0,4	-	-	10,7±0,09	0,6	0,44±0,01	1,6
7	защита от неблагоприятных погодных условий	58,7±0,3	0,3	-	-	4,52±0,04	0,6	0,99±0,03	2,2
8	увлажняющий	49,8±0,3	0,4	-	-	1,54±0,02	0,9	0,19±0,01	3,7
9	увлажняющий с розовой водой	17,4±0,1	0,4	-	-	0,77±0,01	0,9	-	-
10	зимняя защита	157±1,1	0,5	-	-	0,61±0,01	1,2	-	-
11	для всей семьи	304±2,3	0,5	-	-	2,53±0,03	0,8	-	-
12	защитный	64,9±0,3	0,3	-	-	-	-	0,57±0,02	2,5

В таблице представлены результаты расчета основных характеристик погрешностей выполненных измерений. Относительные стандартные отклонения (*S_r*) определения содержания *Zn*, *Pb* и *Cu* в кремах для лица не превышают, %: 0,5, 1,2 и 3,7 соответственно. Интервальные значения ($\pm\Delta x$) содержания цинка, свинца и меди для всех исследованных проб лежат в диапазонах, мг/кг: от $\pm 0,1$ до $\pm 2,3$; от $\pm 0,01$ до $\pm 0,1$ и от $\pm 0,01$ до $\pm 0,03$ соответственно.

ВЫВОДЫ

1. Метод инверсионной вольтамперометрии может быть успешно (с относительной погрешностью не более 4 %) применен для определения *Zn*, *Cd*, *Pb* и *Cu* при их совместном присутствии в кремах для лица.

2. Анализ модельных растворов по принципу «введено – найдено» показал, что относительное стандартное отклонение (S_r) определения *Zn*, *Cd*, *Pb* и *Cu* в выбранных условиях не превышает 4,2 %.

3. В изученных образцах кремов для лица не обнаружен кадмий, однако цинк, свинец и медь содержатся практически во всех кремах, причем в трех образцах (№ 3, 4, 6) установлено превышение предельно допустимой концентрации свинца.

Список использованных источников

1. Парфюмерно-косметическая продукция. Безопасность : ТР 2010/017/ВУ. – Введ. 01 – 01 – 2013. – Минск : Госстандарт, 2010. – 158 с.
2. Гигиенические требования к безопасности парфюмерно-косметической продукции, ее производству и реализации : СанПиН № 130-А РБ. – Введ. 16.09.2008. – Минск : ГУРНПЦ РБ, 2008. – 176 с.
3. Выдра, Ф. Инверсионная вольтамперометрия / Ф. Выдра, К. Штулик, Э. Юлакова. – Москва : Мир, 1980. – 278 с.
4. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов : ГОСТ 26929. – Введ. 01 – 01 – 1996. – Минск : Изд-во стандартов, 1995. – 16 с.
5. Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания : МИ 2336 – 95. – Введ. 09 – 12 – 1997. – Екатеринбург, 1995. – 45 с.

Статья поступила в редакцию 16.01.2012