

JOANNA MASŁOWSKA, ELŻBIETA LEGĘDŹ

PORÓWNANIE METOD OZNACZANIA ŚLADOWYCH IŁOŚCI OŁOWIU (II) W BARWNIKACH I GOTOWYCH WYROBACH PRZEMYSŁU KOSMETYCZNEGO

Z Zespołu Chemii Bionieorganicznej i Analitycznej Instytutu
Podstaw Chemii Żywności Politechniki Łódzkiej
Kierownik: doc. dr hab. J. Masłowska

Śladowe ilości ołowiu (II) występujące jako toksyczne zanieczyszczenia w gotowych wyrobach kosmetycznych oraz w barwnikach stosowanych do produkcji kosmetyków oznaczano trzema metodami: polarograficzną, spektrofotometryczną — ditizonową oraz atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej (ASA). Dokonano porównania wyników oznaczeń i stwierdzono dużą zgodność wyników uzyskanych metodami ditizonową i ASA.

Nowoczesne metody analityczne muszą być ukierunkowane na oznaczanie w środkach spożywczych bardzo małych ilości zanieczyszczeń jonami metali ciężkich o dużej toksyczności. Wiele jonów metali ciężkich ulega kumulowaniu w organizmie i ich szkodliwość może się ujawnić po długotrwałym przyjmowaniu ich z pożywieniem. Ołów i jego związki charakteryzują się silnym działaniem toksycznym i są szczególnie niebezpieczne dla organizmów żywych ze względu na swe duże zdolności kumulacyjne. W ramach nadzoru sanitarnego stacje sanitarno-epidemiologiczne prowadzą badania dotyczące zawartości metali ciężkich w niektórych wyrobach kosmetycznych, np. w zasypkach dla dzieci, kredkach do warg. Jednakże większość wyrobów kosmetycznych i surowców służących do ich produkcji nie była objęta systematyczną kontrolą analityczną [9, 10, 20].

W niektórych krajach obowiązuje kontrola zawartości metali toksycznych w farbach i barwnikach przeznaczonych do produkcji zabawek i przedmiotów codziennego użytku. W Wielkiej Brytanii np. zawartość „rozpuszczalnego” ołowiu (II) w suchej warstwie farby do zabawek nie powinna przewyższać 0,25% (do 1974 roku 0,5%), przy czym za „rozpuszczalną” uważana jest ta część metalu, którą można wyekstrahować 0,25% roztworem HCl w warunkach imitujących proces rozpuszczania metali w soku żołądkowym człowieka [6, 14, 17].

Ustalenia PZH „Barwniki dozwolone do barwienia kosmetyków w Polsce” [18] zakładają jako górną dopuszczalną zawartość ołowiu (II) 50 mg/kg; w przypadkach wyrobów kosmetycznych ustalenia te dopuszczają zawartość Pb (II) niższą, to jest 10 mg/kg.

Pośród ekstrakcyjnych metod oddzielania ołowiu (II) od innych jonów należy wymienić przede wszystkim ekstrakcję ditizonem ze środowiska obojętnego lub lekko alkalicznego. Za pomocą dwuetylodwutiokarbaminu ekstrahuje się ołów (II) ze słabo kwaśnych środowisk, natomiast za pomocą dwubenzylodwutiokarbaminianu z roztworów kwaśnych [7, 13].

Ołów (II) zawarty w małych ilościach w wielu materiałach np. w solach, rudach jest oznaczany zwykle metodami polarograficznymi: metodą sta-

łoprądową lub technikami zmiennoprądowymi, najczęściej fali prostokątnej [5]. Metoda ASA znalazła zastosowanie do oznaczania ołowiu (II) w rudach, skałach i glebach [2, 12, 16], stopach, szkłe i wyrobach ceramicznych, wodach i ściekach, powietrzu atmosferycznym, materiałach biologicznych [1, 11], produktach farmaceutycznych i żywnościowych [4, 15]. Jednakże wymienione metody są dostosowane do poszczególnych obiektów i nie obejmują barwników i wyrobów kosmetycznych.

Celem niniejszej pracy było opracowanie najlepszej metody oznaczania śladowych zawartości ołowiu (II) w barwnikach i wyrobach kosmetycznych.

MATERIAL I METODYKA

Badaniom doświadczalnym poddano wybrane próbki barwników kosmetycznych firm: Anstead, Siegle, Sun Chemical, Wacknerr i innych oraz po kilka próbek gotowych wyrobów kosmetycznych, takich jak: cienie do powiek, kredki do warg, tusze do rzęs, podkłady do makijażu, kremy „róż”.

W badaniach stosowano polarograf OH-101 firmy Radelkis z kapilarą o charakterystyce 0,9100 mg/s, fotometr „Spekol” produkcji Carl Zeiss Jena z kuwetami szklanymi o grubości warstwy 1 cm oraz spektrofotometr absorpcji atomowej typ AAS-1 produkcji Carl Zeiss Jena (źródłem promieniowania była lampa z katodą węgłową typ HKL-Pb).

Próbki badanych barwników i wyrobów kosmetycznych poddawano mineralizacji lub sporządzano wyciągi kwasowe [8, 9]. Mineralizację próbek zawierających związki organiczne wykonywano „na mokro”. W tym celu do próbki dodawano mieszaninę stężonych kwasów: azotowego + siarkowego + nadtlenowego ($700 \text{ cm}^3 + 70 \text{ cm}^3 + 230 \text{ cm}^3$) i po 24 godzinach ogrzewano w otwartym piecu do mineralizacji w ciągu około 12 godz. W przypadku barwników nieorganicznych przygotowano wyciągi kwasowe. W tym celu do próbki dodawano stężonego kwasu solnego i całość ogrzewano na łaźni wodnej (50°C) w ciągu 30 minut.

Sposoby wykonania pomiarów metodami: polarograficzną i ditizonową zostały opisane we wcześniejszych pracach [8, 9]. W metodzie polarograficznej zastosowano kwas askorbinowy lub winian sodowy w charakterze elektrolitu podstawowego. W tych warunkach wysokość fali polarograficznej przy $E_{1/2} = 0,42 \text{ V}$ lub $E_{1/2} = 0,50 \text{ V}$ jest wprost proporcjonalna do stężenia ołowiu (II) w analizowanym roztworze. W metodzie ditizonowej podczas wytrąsania słabo alkaliznego roztworu zawierającego Pb (II) z roztworem ditizonu w CCl_4 powstaje pierwszorzędowy ditizonian Pb (HD_2)₂ o barwie fioletowo-czerwonej dobrze ekstrahujący się do fazy CCl_4 . Molowy współczynnik absorpcji tego kompleksu jest duży i wynosi $\epsilon_{\lambda=520 \text{ nm}} = 69 \cdot 10^3$. Jako odczynnika maskującego obecność innych jonów metali używano roztworu cyjanku potasowego.

W celu oznaczenia ołowiu (II) metodą ASA mierzono absorbancję otrzymanych roztworów mineralizatów i wyciągów kwasowych, stosując następujące parametry pracy spektrofotometru: długość fali 217,1 nm, szerokość szczeliny 0,066 mm, prąd zasilania lampy 5 mA, wzmocnienie 3, SEV 4, prędkość przepływu powietrza 485 dm^3/h , prędkość przepływu acetyleny 100 dm^3/h . Jako odnośnik stosowano roztwór kwasu solnego (1+19). Zawartość Pb(II) oznaczano:

a. Metodą krzywej standardowej sporządzonej dla wodnych roztworów wzorcowych w składzie $A=f(C_{\text{Pb}}^2 +)$ dla stężeń od 1 do 12,5 $\mu\text{g Pb(II)/cm}^3$.

b. Metodą dodatków wzorca. Przygotowano po cztery roztwory dla każdej z wybranych próbek:

mineralizat bez dodatku wzorca, 1 cm^3 mineralizatu + 1 cm^3 roztworu wzorca o stężeniu 1 $\mu\text{g/cm}^3$, 1 cm^3 mineralizatu + 1 cm^3 roztworu wzorca o stężeniu 2 $\mu\text{g/cm}^3$, 1 cm^3 mineralizatu + 1 cm^3 roztworu wzorca o stężeniu 3 $\mu\text{g/cm}^3$.

Z otrzymanych wskazań aparatu dla takich roztworów wyznaczano stężenie Pb(II) w próbkach metodą graficzną.

Dokonano oceny statystycznej wyników uzyskanych trzema metodami stosowanymi w pracy, jak również obu sposobami postępowania w metodzie ASA: krzywej wzorcowej (dla 20 oznaczeń) i dodatków wzorca (dla 10 oznaczeń) na podstawie następujących wzorów [3, 19]:

$$S_{\pm} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad v = \frac{S_{\pm}}{\bar{x}} \cdot 100(\%)$$

$$B_m = \frac{T}{x} \cdot 100(\%), \quad T = \frac{S_{\pm}}{\sqrt{n}} \cdot t,$$

gdzie: $S_{\pm}$ — odchylenie standardowe wyniku,

$\bar{x}$ — wartość średnia

n — liczba oznaczeń

V — współczynnik zmienności

B_m — błąd metody

t — wartość funkcji *Studenta* odczytana z tabel przy $P=95\%$.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W metodzie ASA otrzymano prostoliniową zależność absorpcji roztworu w funkcji stężenia ołowiu (II). Krzywe wzorcowe sporządzano każdorazowo przed wykonaniem nowej serii oznaczeń.

W tabelach I i II przedstawiono wyniki oznaczania ołowiu (II) trzema stosowanymi w badaniach metodami w wybranych próbach barwników i gotowych wyrobów kosmetycznych. Z porównania tych danych wynika, że metodami tymi otrzymuje się wyniki zbliżone, przy czym metoda polarograficzna przy małych zawartościach Pb (II) pozwala jedynie określić rząd wielkości, np. <10 mg/kg. Poza tym analiza wykonana tą metodą

Tabela I. Zestawienie wyników oznaczania Pb(II) metodą polarograficzną i metodą ASA w próbkach wybranych barwników kosmetycznych

Nr próbki barwnika	Sposób roztwarzania próbki	Stężenie Pb(II) oznaczone metodą	
		polarograficzną (mg/kg)	ASA (mg/kg)
1	mineralizacja na mokro	23,0	24,5
2	" "	<10	15,5
3	" "	10,0	10,0
4	" "	11,2	12,5

Tabela II. Zestawienie wyników oznaczania ołowiu (II) metodą ditizonową i metodą ASA w próbkach wybranych barwników i wyrobów kosmetycznych

L.p.	Nazwa próbki	Sposób roztwarzania próbki	Stężenie Pb(II) oznaczone	
			ditizonową (mg/kg)	ASA (mg/kg)
1	Barwnik 1	W.k.*	2	2,6
2	Barwnik 2	m.m.**	6	6,0
3	Barwnik 3	w.k.	1	0,0
4	Barwnik 4	w.k.	6	5,0
5	Barwnik 5	w.k.	16	15,0
6	Barwnik 6	w.k.	6	6,0
7	Puder prasowany	m.m.	10	9,5
8	Perłowy cień do powiek	m.m.	18	19,0
9	Transparentowa kredka do warg	m.m.	6	7,0
10	Perłowa kredka do warg	m.m.	16	14,0
11	Tusz do rzęs	m.m.	6	6,0
12	Krem „róż”	m.m.	5	5,0

* — W.k. — wyciąg kwasowy

** — m.m. — mineralizacja na mokro

wymaga zateżniania próbki roztworu mineralizatu lub wyciągu kwasowego poprzez ekstrakcję ditizonem, podczas gdy w metodzie ASA można mierzyć absorbancję bezpośrednio w otrzymanych roztworach.

Ocenę statystyczną wyników oznaczania Pb (II) w wybranych próbkach barwników i wyrobów kosmetycznych metodami: ditizonową, polarograficzną i ASA przedstawiono w tabelach III i IV.

Tabela III. Ocena statystyczna wyników oznaczania Pb(II) metodami polarograficzną i ditizonową w wybranym barwniku kosmetycznym

Charakterystyczna wielkość	Stężenie Pb(II) oznaczone metodą								
	polarograficzną z użyciem						spektrofotometryczną z użyciem ditizonu		
	kwasu askorbinowego (mg/kg)			winianu sodowego (mg/kg)			(mg/kg)		
Wyniki oznaczeń x_i	10,6; 10,8;	10,4; 11,2;	10,1; 11,0;	10,3; 10,7;	10,7; 10,2;	10,6; 11,0;	10,4; 10,8;	10,6; 10,1;	10,6; 11,0;
Średnia arytmetyczna $\bar{x}$	10,58			10,59			10,58		
Odchylenie standardowe $S_{\pm}$	0,360			0,294			0,295		
Odchylenie standardowe średniej arytmetycznej $S_{\bar{x}}$	0,156			0,120			0,121		
Przedział ufności dla prawdopodobieństwa 99% $x \pm t_{0,99} S/\sqrt{\mu}$	10,58 $\pm$ 0,58			10,59 $\pm$ 0,48			10,58 $\pm$ 0,44		

WNIOSKI

Z porównania wyników oznaczania Pb (II) trzema metodami polarograficzną, spektrofotometryczną (ditizonową) i ASA wynika, że w większości przypadków otrzymuje się wyniki podobne.

Stwierdzono jednakże, że metoda polarograficzna przy małych zawartościach ołowiu (II) pozwala jedynie określić rząd wielkości stężenia Pb (II). Metody pozostałe dają przy tych zawartościach wyniki precyzyjniejsze. Metoda ASA cechuje się dużą prostotą, zwłaszcza, że oznaczeniu ołowiu (II) nie przeszkadzają inne kationy i aniony obecne w roztworach mineralizatów i wyciągów kwasowych [12]. Ponadto należy podkreślić podstawową zaletę metody ASA, a mianowicie krótki czas wykonania oznaczenia. Metoda ditizonowa jest bardziej czasochłonna, poza tym dla zamaskowania jonów przeszkadzających wymaga stosowania cyjanku potasowego.

Z badań naszych wynika, że metoda ASA okazuje się najbardziej przydatna do oznaczania śladowych ilości ołowiu (II) w barwnikach i gotowych wyrobach kosmetycznych. Obydwa sposoby postępowania: technikę krzywej wzorcowej i dodatków wzorca cechuje dość dobra precyzja, która wy-

Свинец и его соединения характеризуются сильным токсическим действием. Они особенно опасны для живых организмов, так как способны накапливаться в некоторых внутренних органах. Следовые количества свинца (II), как токсические примеси в косметических изделиях, определяют тремя методами: полярографическим, дитизоновым а также методом атомной абсорбционной спектrophотометрии. Исследовались пробы красителей, применяемых в производстве косметиков, а также готовые изделия. Первым этапом было получение минерализатов или кислотных вытяжек из исследуемых продуктов. В случае метода ААС, содержание свинца (II) в полученных растворах определяли методом

калибровочной кривой и методом добавления стандарта. Была получена прямолинейная зависимость $A = f(C_{Pb^{2+}})$. Исходя из полученных результатов и их статистического анализа было установлено, что полярографический метод наименее точный, при низкой концентрации свинца (II) позволяет лишь оценить порядок содержания этого металла в пробе. Метод ААС, характеризующийся большой простотой и точностью, а также коротким временем проведения анализа, можно рекомендовать как наиболее пригодный для определения следовых количеств свинца (II) в красителях и готовых изделиях косметической промышленности.

J. Masłowska, E. Legędz

COMPARISON OF THE METHODS OF DETERMINATION OF TRACE LEAD AMOUNTS IN DYES AND READY PRODUCTS OF COSMETIC INDUSTRY

Summary

Lead and its compounds exert a strong toxic effect and are particularly dangerous for living organisms because of their ability of accumulating in the organism. Trace amounts of lead (II) occurring as toxic impurities in cosmetic products were determined by three methods: polarigraphically, dithionite method, and atomic absorption spectrophotometry (AAS). The investigations were carried out on samples of dyes used for production of cosmetics, and ready products. The preliminary stage comprised obtaining of mineralisates or acid extracts of samples. By the AAS method the lead (II) concentration in the obtained solutions was determined plotting a standard curve, and by the method of standard addition. A rectilinear correlation $A = f(C_{Pb^{2+}})$ was obtained.

In the light of these results and their statistical analysis it was found that the polarographic method is least accurate, with low $Pb(II)$ concentrations it made possible only estimation of the order of magnitudes of the metal ion present in the sample. The AAS method is very simple and accurate, and the time necessary for the analysis is short. It may be recommended as particularly suitable for determining trace amounts of lead (II) in dyes and products of cosmetic industry.

PIŚMIENNICTWO

1. *Amore F.*: Determination of cadmium, lead, thallium and nickel in blood by atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.* 1974, 46, 1957. — 2. *Burrows J., Heerd J., Willis J.*: Determination of wear metals in used lubricating oils by atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.* 1965, 37, 579. — 3. *Dobrzycki J.*: Analiza chemiczna w cukrownictwie, WNT W-wa, 1978, rozdz. 13. — 4. *Ford A., Young B., Meloan C.*: Determination of lead in organic coloring dyes by atomic absorption spectroscopy, *J. Agr. Food Chem.* 1974, 22, 1034. — 5. *Kemula W., Kornicki J.*: Polarograficzne oznaczanie ołowiu w perhydrolu, fluorowodorze i fluorku amonu, *Chem. Anal.* 1958, 3, 825. — 6. *Lau O., Li K.*: The determination of lead and cadmium in paint by atomic — absorption spectrophotometry. Utilising the delves micro — sampling technique, *Analyst* 1975, 100, 439. — 7. *Marczenko Z.*: Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków, PWN W-wa, 1979, 459. — 8. *Masłowska J., Bielawska M., Wojtyśiak K., Chruścińska E.*: Opracowanie metod oznaczania zanieczyszczeń mineralnych w barwnikach i wyrobach kosmetycznych, sprawozdanie Instytutu Podstaw Chemii Żywności PL część 3, 1979. — 9. *Masłowska J., Wojtyśiak K.*: Polarograficzna metoda oznaczania śladowych ilości ołowiu (II) w barwnikach i wyrobach kosmetycznych, Komunikaty Zjazdu Naukowego PTCh i SITPChem w Łodzi 1978. — 10. *Mazur H.*: Aktualne problemy badania żywności i przedmiotów użytku, *Roczn. PZH* 1979, 30, 105. — 11. *Mishima M.*: Determination of trace metals in human blood by atomic absorption spectrometry, *Chem. Abstr.* 1975, 83, 160—184. — 12. *Pinta M.*: Absorpcyjna spektrometria atomowa. Zastosowania w analizie chemicznej, PWN W-wa 1977. — 13. Polska Norma PN-59/A-04011, Artykuły Żywnościowe. Oznaczenie ołowiu. — 14. *Price W.*: Analityczna metoda atomoabsorpcyjna spektroskopii, *Izd. Mir Moskwa*, 1976, 251. — 15. *Sang S., Cheng W., Shine H., Cheng H.*: Direct determination of trace metals in cane juice, sugar and molasses by atomic absorption spectrophotometry, *Int. Sugar J.* 1975, 77, 71. — 16. *Supek A.*: Oznaczenie ołowiu, niklu i kobaltu w wyciągu glebowym metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej po zageszczeniu do fazy organicznej, *Chem. Anal.* 1974, 19, 687. — 17. Statutory Instruments 1974 No 1367 Consumer Protection. — 18. *Szuba J.*: Barwniki dozwolone do barwienia kosmetyków w Polsce, TSPK, Pollen 1976, 20, 10. — 19. *Trzebska-Jeske I., Głowacka K.*: Badania nad zawartością magnezu w żywności, *Roczn. PZH* 1972, 23, 197. — 20. *Wereszczyńska-Cisło B.*: Pierwiastki śladowe w żywności, *Przem. Spoż.* 1977, 31, 296.

Dn. 10.III.1980 r.

93-428 Łódź, ul. Treflowa 9 m 1