

JOANNA MASŁOWSKA, ELZBIETA LEGĘDZ

PORÓWNANIE METOD DITIZONOWEJ I ASA OZNACZANIA CYNKU (II) W SUROWCACH I WYROBACH KOSMETYCZNYCH *

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

Sładowe ilości cynku (II) występujące jako zanieczyszczenia w surowcach i gotowych wyrobach kosmetycznych oznaczano dwiema metodami: spektrofotometryczną — ditizonową oraz atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej (ASA). Próbkę mineralizowano mieszaniną stężonych kwasów HNO_3 , H_2SO_4 i $HClO_4$ lub sporządzano wyciągi kwasowe w zależności od składu. Dokonano porównania wyników oznaczeń Zn(II) i stwierdzono zgodność wyników uzyskanych obiema metodami.

WSTĘP

Cynk (II) występujący w organizmach zwierzęcych w zakresie stężeń od kilkudziesięciu do kilkuset mg/kg spełnia kilka podstawowych funkcji, biorąc udział w metabolizmie białek i węglowodanów. Jednakże w większych ilościach cynk może być dla tych organizmów szkodliwy. Rola cynku w organizmach zwierzęcych, jak również zapotrzebowanie na ten pierwiastek zostały dość szczegółowo określone. Przeciętna dzienna dawka Zn(II) dla człowieka dorosłego wynosi 10—16 mg, natomiast dzienne zapotrzebowanie na cynk ustalono na około 1 mg dla niemowląt i 2—3 mg dla osób dorosłych (Raport WHO 1973 r.). Stwierdzono, że właściwe ilościowe proporcje pomiędzy cynkiem i innymi metalami są niezbędne do zapewnienia prawidłowego przebiegu procesów fizjologicznych [5, 13, 14, 20].

Uznając cynk jako zanieczyszczenie, w wielu krajach ustalono dopuszczalną jego ilość w żywności.

Polskie normy określają maksymalne zanieczyszczenia produktów stałych cynkiem do 50 mg/kg, a płynnych do 5 mg/kg [9, 10].

Cynk (II) może być oznaczony w żywności metodami spektrofotometrycznymi, polarograficznymi oraz atomowej spektrometrii absorpcyjnej [1, 3, 4, 6—8, 10—12, 15—19]. Najczęściej stosowaną metodą oznaczania Zn(II) jest metoda ditizonowa, jedna z najbardziej czułych metod spektrofotometrycznych. Molowy współczynnik absorpcji ditizonianu cynku w roztworze CCl_4 (przy $\lambda_{max} = 538$ nm) wynosi $9,26 \times 10^4$. Przy odpowiednim doborze pH i środków maskujących metoda ta jest specyficzna dla cynku (II). Tiosiarczany są najczęściej stosowanym środkiem maskującym. Przy pH = 4,0—5,5 (środowisko buforu octanowego)

* Praca referowana na „VIth Polish Spectroanalytical Conference with international participation”, Białowieża, maj 25—29, 1981 r.

tiosiarczany tworzą trwałe kompleksy z Cu, Ag, Hg, Bi, Pb i Cd, zapobiegając reakcji jonów tych metali z ditizonem [6].

Oznaczanie cynku (II) metodą ASA jest wygodne dzięki dużej czułości metody. Tak np. przy badaniu materiałów biologicznych uzyskano czułość $0,04 \text{ mg Zn/dm}^3$ [11].

Śladowe ilości cynku (II) występujące jako zanieczyszczenia w surowcach i gotowych wyrobach kosmetycznych oznaczono dwiema metodami: spektrofotometryczną — ditizonową oraz ASA.

MATERIAŁ I METODYKA

Badaniom poddano kilkanaście próbek barwników kosmetycznych firm Anstead, Siegle, Dord i innych oraz kilka wyrobów kosmetycznych, takich jak: konturówki do warg, olejki dla dzieci, krem ochronny dla niemowląt. próbki o składzie organicznym mineralizowano na mokro używając mieszaniny stężonych kwasów: HNO_3 , H_2SO_4 i HClO_4 ($700 \text{ cm}^3 + 70 \text{ cm}^3 + 230 \text{ cm}^3$) i po 24 godzinach od momentu dodania kwasów próbkę ogrzewano w otwartym piecu do mineralizacji w ciągu około 12 godzin. W przypadku barwników nieorganicznych przygotowywano wyciągi kwasowe. W tym celu do próbki dodawano stężony kwas solny i całość ogrzewano na łaźni wodnej (50°C) w ciągu 30 minut [8].

W badaniach stosowano fotometr „Spekol”, prod. Carl Zeiss Jena z kweztami szklanymi o grubości 1 cm oraz spektrofotometr absorpcji atomowej typ AAS-1 również produkcji Carl Zeiss Jena, źródłem promieniowania była lampa z katodą węglową.

W mineralizatych i wyciągach kwasowych próbek surowców i wyrobów kosmetycznych otrzymano duże ilości anionów NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- i Cl^- . Należało rozważyć wpływ tych jonów na wyniki oznaczania cynku (II) metodą ASA. Z badań materiałów naturalnych wynika, że powyższe aniony nie oddziałują na oznaczenia Zn(II), zaś jon żelazowy zwiększa absorbancję cynku o 5 do 30% [11]. próbki barwników najczęściej zawierały tlenki żelazowo-żelazowe w różnych stężeniach, wobec czego należało stosować bufor spektralny korygujący oddziaływania zakłócające podczas oznaczania Zn(II). Takim buforem był lantan III w postaci LaCl_3 . Do wszystkich roztworów badanych i wzorcowych dodawano roztwór LaCl_3 w takiej ilości, aby jego stężenie wynosiło 1%.

Stosowano następujące parametry pracy spektrofotometru AAS-1: długość fali 214 nm, szerokość szczeliny 0,040, prąd zasilania lampy 10 mA, wzmocnienie 2, SEV 5, prędkość przepływu powietrza $500 \text{ dm}^3/\text{h}$, prędkość przepływu acetyleny 58 dm^3/h . Zawartość Zn(II) w mineralizatych i wyciągach kwasowych oznaczano, posługując się krzywą wzorcową w zakresie od 0,1 do 20 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$. Jako odnośnik służył wodny roztwór kwasu solnego (1 + 9).

Sposób wykonania pomiarów metodą ditizonową został opisany w pracach [6, 8].

Dla kilku próbek barwników i gotowych wyrobów dokonano oceny statystycznej wyników oznaczania Zn(II) metodami: ASA i ditizonową.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W metodzie ASA otrzymano prostoliniową zależność absorbancji roztworu w funkcji stężenia cynku (II) (tabela I).

W tabeli II przedstawiono dane do wykreślenia krzywej wzorcowej oznaczania Zn(II) metodą ditizonową.

W tabeli III zestawiono wyniki oznaczania Zn(II) w surowcach i wyrobach kosmetycznych metodami: ASA i ditizonową, natomiast w tabeli IV przedstawiono ocenę statystyczną dla kilku badanych próbek.

Z porównania wyników oznaczania Zn(II) obydwoma metodami wynika, że w większości przypadków otrzymuje się wartości zgodne. Metodą ditizonową cechuje dobra precyzja: współczynnik zmienności v wynosi od 2,0 do 7,9% w zależności od poziomu stężenia jonu metalu,

Tabela I. Dane doświadczalne służące do wykreślenia krzywej wzorcowej oznaczania cynku (II) metodą ASA w barwnikach i wyrobach kosmetycznych. Odnośnik: wodny roztwór HCl (1+9)

Stężenie cynku (II) $\mu\text{g}/\text{cm}^3$	Absorbancja
0,1	0,012
0,25	0,017
0,5	0,022
1,0	0,035
2,0	0,065
3,0	0,083
4,0	0,110
6,0	0,155
10,0	0,250
20,0	0,450

Tabela II. Wartości doświadczalne do krzywej wzorcowej oznaczania Zn(II) metodą ditizonową w barwnikach i wyrobach kosmetycznych Fotometr Spekol $\lambda = 510 \text{ nm}$, $d = 1 \text{ cm}$. Odnośnik: roboczy roztwór ditizonu

Stężenie cynku (II) $\mu\text{g}/\text{cm}^3$	Absorbancja
0	0,075
1,0	0,184
2,5	0,317
5,0	0,565
7,5	0,790
10,0	0,990
15,0	1,560

Tabela III. Zestawienie wyników oznaczania cynku (II) metodą ASA i metodą ditizonową w barwnikach i wyrobach kosmetycznych

Nr próbki	Nazwa próbki badanej	Stężenie Zn (II) oznaczone metodą	
		ASA (mg/kg)	ditizonową (mg/kg)
1	Rouge Cogilor	7	11,5
2	Poudre d'aluminium	29	25,6
3	1722 Silver f-my Anstead	38	29,0
4	Brun Cogilor	198	176,0*
5	Orange Cogilor	132	106,0
6	Rouge Cogilor	46	46,0
10	Brun Cogilor II	198	147,0
11	Cosmetic Russet	14	24,5
12	Pigment Brun I	215	176,0*
13	Pigment Brun II	900	992,0*
14	Pigment Jaune	400	500,0*
15	Pigment Noir	90	113,0
16	Pigment Bistore	180	110,0
17	Lauge Pastel	10	26,5
18	Rose Pastel	7	18,3
22	Vert Cogilor	90	102,0
23	Pigment Blond	80	143,0
35	Konturowka do warg	18	3,0
36	Olejek dla dzieci I	7	2,5
37	Olejek dla dzieci II	5	1,5

* Absorbancję mierzono po rozcieńczeniu roztworu wodą w stosunku 1 : 20

błąd precyzji metody B_m wynosi od 1,5 do 5,8%. Dodatek buforu spektralnego w metodzie ASA pozwala skorygować zakłócające oddziaływania, mogące pochodzić od innych jonów obecnych w roztworach mineralizatorów lub wyciągów kwasowych. Precyzja w metodzie ASA, jak wynika z tabeli IV jest mniejsza (v wynosi od 9,6 do 15,3%, B_m wynosi od 6,7 do 10,1%).

Jednakże metoda ASA szybka i prosta wydaje się bardziej przydatna do tego typu seryjnych analiz niż pracochłonna metoda ditizonowa.

T a b e l a IV. Ocena statystyczna wyników oznaczania Zn (II) metodami: ASA i ditizonową w wybranych próbkach barwników i wyrobów kosmetycznych [2]

Charakterystyczna wielkość	Stężenie Zn (II) w mg/kg oznaczone metodą					
	ASA		ditizonową			
	Próbka 11	Próbka 16	Próbka 37	Próbka 3	Próbka 10	Próbka 16
Wyniki oznaczeń Xi	14,0; 13,0; 16,5 12,5; 18,0; 15,0; 12,0; 13,0; 14,0; 12,5; 13,0; 18,0; 12,0; 12,5; 16,0; 15,0; 12,0; 18,0 15,0; 16,0	180; 230; 150; 200; 170; 200; 220; 150; 160; 200;	5,0; 6,0; 5,5; 5,5; 6,0; 5,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0;	27,0; 29,0; 27,0; 27,0; 26,3; 28,6; 31,4; 32,4;	148,0; 155,0; 153,4; 148,0; 150,0; 151,0; 156,0; 156,0;	109,4; 110; 109; 110; 112; 108; 113; 106;
Średnia arytmetyczna \bar{x}	14,4	186	5,4	28,6	152,2	109,7
Odczylenie standardowe S_{\pm}	2,1	28,4	0,516	2,25	3,37	2,19
Współczynnik zmienności V (%)	14,6	15,3	9,6	7,9	2,2	2,0
Błąd metody Bm (%)	6,8	10,1	6,7	5,8	1,6	1,5

И. Масловска, Е. Легендзь

СРАВНЕНИЕ ДИТИЗОНОВОГО МЕТОДА И МЕТОДА ААС ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА (II) В СЫРЬЕ И КОСМЕТИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЯХ

Резюме

Следовые количества цинка (II) содержащееся как примеси в косметических изделиях определяли двумя методами: дитизоновым и атомной абсорбционной спектрофотометрии. Целью работы было сравнений обоих методов исследования содержания цинка и оценка пригодности метода ААС для подобного рода анализов. Первым этапом работы было получение минерализатов или кислотных экстрактов в зависимости от состава проб. В случае обоих методов при определении цинка (II) использовали технику стандартной кривой. Определение цинка (II) в сырье и косметических изделиях позволило установить сходство полученных обоими методами результатов. Применяемый до настоящего времени дитизоновый метод относительно трудоёмкий, в то время как метод ААС, характеризующийся хорошей обнаруживаемостью, простотой и скоростью его проведения более пригоден для серийных анализов.

J. Masłowska, E. Legędz

COMPARISON OF DITHIZONE AND AAS METHODS FOR ZINC (II) DETERMINATION IN RAW MATERIALS AND COSMETIC PRODUCTS

Summary

Trace amounts of zinc(II) occurring as impurities in cosmetic products were determined by two methods: AAS and dithizone. The purpose of this work was a comparison of both methods of zinc determination and checking the AAS method as a useful tool for such analyses. The first stage of the work was obtaining of mineralisates or acid extracts depending on the composition of the samples. In both methods of Zn(II) determination the technique of standard sample was used. The results of Zn(II) determination in raw materials and cosmetic products by the AAS method and dithizone method agreed in most samples. The dithizone method used as yet is relatively work-consuming. The AAS method is more useful for such serial determinations because of its high sensitivity, simplicity and rapidity.

PIŚMIENNICTWO

1. Brzozowska B., Zawadzka T.: Metoda atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej oznaczania ołowiu, kadmu, cynku i miedzi w niektórych produktach warzywnych, Roczn. PZH 1981, 32, 9. — 2. Dobrzycki J.: Analiza chemiczna w cukrownictwie, WNT W-wa 1978, rozdz. 13. — 3. Dybczyńska I., Fijałkowski J., Chruścińska T., Myszka E.: Oznaczenie Cu, Zn i Fe w stopach PtRh i PtIr metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej, Chem. Anal. 1973, 18, 169. — 4. Golimowski J., Rubel S., Stryjewska E.: Polarographic determination of Pb, Cd, Fe, Ni and Zn in copper metallurgy waters after preliminary concentration, Chem. Anal. 1977, 22, 739. — 5. Kabata-Pendias A., Pendias H.: Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym, Wyd. Geologiczne W-wa 1979, 118. — 6. Marczenko Z.: Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków, PWN W-wa 1979. — 7. Marczenko Z.: Kolorymetryczne oznaczanie pierwiastków, WNT W-wa 1968. — 8. Masłowska J., Malicka M., Zajdler A., Chruściński L., Bielawska M., Wojtysiak K., Chruścińska E.: Opracowanie metod oznaczania zanieczyszczeń mineralnych w barwnikach i wyrobach kosmetycznych, sprawozdanie z pracy naukowo-badawczej, Politechnika Łódzka 1977. — 9. Nikonorow M., Piekacz H.: Ocena higieniczna środków spożywczych w zakresie zanieczyszczenia metalami szkodliwymi dla zdrowia, Roczn. PZH 1978, 29, 611. — 10. Nikonorow M.: Zanieczyszczenia chemiczne i biologiczne żywności, WNT W-wa 1980, 172.
11. Pinta M.: Absorpcyjna spektrometria atomowa, PWN W-wa 1977. — 12. Rogers G. R.: Collaborative study of atomic absorption spectrophotometric method for determining zinc in foods, J. AOAC 1968, 51, 1042. — 13. Rusiecki W.,

Kubikowski P.: Toksykologia współczesna, PZWL W-wa 1963, 152. — 14. *Sadowska H.*: Substancje dodatkowe i zanieczyszczenia żywności w zaleceniach Komisji Kodeksu Żywnościowego FAO/WHO i ustawodawstwach krajowych, Roczn. PZH 1978, 29, 1. — 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. *Spielholtz G. I., Toralballa G. C.*: The determination of zinc in crystalline insulin and in certain insulin preparations by atomic absorption spectroscopy, Analyst 1969, 94, 1072. — 17. *Taskajewa T. P., Wajnsztejn E. J.*: Atomno-absorpcyjnyj metod opriedielenja cinka i kadmja w mineralnom syrie, Ž. Anal. Chim. 1967, 22, 852. — 18. *Trzebska-Jeske I., Rutkowska U.*: Badania nad zawartością mikroelementów w żywności, Roczn. PZH 1978, 29, 197. — 19. *Wilczewski T., Dobrowolski J.*: Oznaczanie cynku metodą ditizonową z zastosowaniem toluenu, Chem. Anal. 1972, 17, 289. — 20. *Zawadzka T.*: Cynk w ustroju zwierząt i ludzi, cz. III. Toksyczne działanie, Bromat. Chemia Toksykol. 1974, 7.

Dn. 2 IX 1981 r.

90-924 Łódź, ul. Gdańska 162/168.