

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ШАМПУНЯХ

STRIPPING VOLTAMMETRIC MONITORING OF HEAVY METALS CONTENT IN SHAMPOOS

Н.П. Матвейко*, А.М. Брайкова, В.В. Садовский
Белорусский государственный экономический университет

УДК 543.253
М. Matveika*, A. Braikova, V. Sadovski
Belarusian State Economic University

РЕФЕРАТ

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ, КОНТРОЛЬ, ОБРАЗЦЫ ШАМПУНЕЙ, ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

Методом инверсионной вольтамперометрии установлено, что во всех восьми изученных образцах шампуней содержатся цинк (6,8–13,9 мг/кг), медь (0,09–1,57 мг/кг) и свинец (0,22–0,54 мг/кг), причем цинк содержится в количествах, превышающих содержание других металлов в десятки и сотни раз.

Кадмий и ртуть обнаружен в трех из восьми изученных образцов шампуней: 0,008–0,017 мг/кг и 0,02–0,39 мг/кг соответственно.

Содержание свинца и ртути в 5–22 и 2,5–50 раз меньше допустимого уровня, регламентируемого Техническим регламентом таможенного союза 009 соответственно.

ABSTRACT

HEAVY METALS, MONITORING, SHAMPOOS-SAMPLES, STRIPPING VOLTAMMETRY

Applying stripping voltammetry method it was established that all 8 shampoos samples studied contained zinc (6,8–13,9 mg/kg), copper (0,09–1,57 mg/kg) and lead (0,22–0,54 mg/kg), and zinc contained in amounts greater than other heavy metals in tens and hundreds of times.

Cadmium and mercury are found in shampoos of 3 out of 8 samples studied: 0,008–0,017 mg/kg and 0,02–0,39 mg/kg, respectively.

The content of lead and mercury is 5–22 and 2,5–50 times as low as the permissible level, regulated by the Technical Regulations of the Customs Union RHR-009, respectively.

Шампунь в гигиене человека широко применяется как средство для ухода за волосами. Жидкий шампунь впервые был разработан и представлен в торговые организации компанией Schwarzkopf в 1927 году [1,2].

Глобальный рынок в сегменте ухода за волосами к 2016 году достиг уровня в 83,1 млрд долларов США, а его главная составляющая – шампуни – вырастет к 2019 году до 25,73 млрд долларов США [3].

В 2015 г. натуральный объем продаж шампуней в России составил 416,9 млн флаконов. При этом в России произведено 386 млн флаконов шампуней, и экспорт составил 88,4 млн флаконов [4].

В состав современных шампуней входит достаточно большой перечень ингредиентов. Однако основными компонентами шампуней является вода, которая составляет по массе 65–75 %, и поверхностно-активные вещества, называемые моющей композицией (примерно от 20 до 30 %). Кроме того в шампунях содержится хлорид натрия (поваренная соль) не более 2 %. С целью придания шампуням необходимых потребительских свойств в их состав вводят ряд других ингредиентов, которые в целом составляют примерно 3 % [5]. Чаще всего это консерванты, загустители, красители, масла, аминокислоты, вытяжки из растений, белки, минералы, витамины и микроэлементы [6].

* E-mail: matveiko_np@mail.ru (М. Matveika)

При использовании шампуни контактируют с открытыми частями тела человека, поэтому необходим контроль и нормирование качества этого вида парфюмерно-косметических товаров. Так органолептические и физико-химические показатели качества шампуней регламентируются ГОСТ 31696 [7]. Требования к содержанию токсичных компонентов нормируются другими техническими нормативными правовыми актами (ТНПА) [8-10].

Согласно этим ТНПА в парфюмерно-косметической продукции нормируется содержание мышьяка, свинца и ртути, которое не должно превышать (мг/кг): 5; 5; 1 соответственно. Очевидно, что изучение содержания токсичных компонентов и тяжёлых металлов в шампунях представляет определенный интерес и для производителей, и для потребителей этого вида жидких моющих средств.

Цель работы – определить содержание **Zn**, **Cd**, **Pb**, **Cu** и **Hg** инверсионной вольтамперометрией в образцах шампуней, представленных на рынке Республики Беларусь.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления растворов, необходимых при изучении шампуней, использовали реактивы марки «ХЧ», а также дважды перегнанную воду. Стандартный раствор, содержащий **Zn**, **Cd**, **Pb** и **Cu**, готовили на основе Государственного стандартного образца (ГСО). Стандартный раствор, содержащий Hg, приготавливали из оксида ртути (II) марки «ЧДА» растворением в водном растворе азотной кислоты с последующим разбавлением бидистиллятом до концентрации 1 мкг/дм^3 .

Значения потенциалов индикаторного электрода измерены относительно хлорсеребряного электрода сравнения в 1 M растворе хлорида калия.

Для исследования выбраны восемь образцов шампуней различных производителей, представленные в торговых организациях г. Минска. Во всех изученных образцах шампуней содержится большой перечень ингредиентов. Наибольшее число ингредиентов содержится в образце шампуня № 6 (33 наименования), меньше всего – в образце шампуня № 5 (9 наименований). Во всех образцах шампуней содержится хлорид натрия. Следует также отметить, что по-

верхностно-активным веществом во всех образцах шампуней является Sodium Laureth Sulfate. В работе исследуется влияние тяжёлых металлов и микроэлементов, входящих в состав шампуней на организм человека.

Содержание **Zn**, **Cd**, **Pb**, **Cu** и **Hg** в образцах шампуней определяли инверсионной вольтамперометрией на анализаторе марки ТА-4. Индикаторным электродом при определении **Zn**, **Cd**, **Pb** и **Cu** служила амальгамированная серебряная проволока, при определении ртути – проволока из сплава золота 583 пробы, поверхность которой периодически обновляли механически алмазной пастой.

Параметры и режимы проведения анализа были определены предварительными исследованиями. Установлено, что при определении **Zn**, **Cd**, **Pb** и **Cu** электрохимическую очистку индикаторного электрода следует проводить в течение 20 с попеременной анодной и катодной поляризацией при потенциале +100 и –1200 мВ соответственно. Накопление металлов на поверхности амальгамированного серебряного электрода при потенциале –1400 мВ в течение 20 с. Успокоение раствора при потенциале –1160 мВ в течение 10 с. Регистрацию вольтамперной кривой в интервале потенциалов –1160 – +100 мВ при скорости развертки 70 мВ/с.

Оптимальными параметрами и режимами анализа проб шампуней на содержание ртути оказались следующие. Электрохимическая очистка индикаторного электрода при потенциале +610 мВ в течение 20 с. Накопление ртути при потенциале –600 мВ в течение 80 с. Успокоение раствора при потенциале +360 мВ в течение 15 с. Регистрация анодной вольтамперной кривой со скоростью развертки потенциала 6 мВ/с от +360 мВ до +570 мВ.

Содержание тяжелых металлов в пробах шампуней рассчитывали, используя кривые разности вольтамперных кривых пробы и фона, пробы с добавкой стандартного раствора и фона, с помощью специализированной компьютерной программы «VALabTx».

Каждую пробу на содержание тяжелых металлов анализировали 4 раза. Полученные результаты обрабатывали методом математической статистики: рассчитывали относительные

стандартные отклонения (S_r) и интервальные значения ($\pm\Delta x$) содержания **Zn, Cd, Pb, Cu** и **Hg** в образцах шампуней [11].

Подготовку проб шампуней проводили методом мокрой минерализации в соответствии с методическим указанием [12]. С этой целью навеску образца шампуня массой 0,3 г помещали в кварцевый стакан, добавляли 3,0 см³ концентрированной азотной кислоты. Образовавшийся раствор выпаривали, применяя программируемую двухкамерную печь марки ПДП-18М, при температуре 120 °С до получения влажного осадка. После этого к осадку добавляли 2,0 см³ концентрированной азотной кислоты и 0,5 см³ 30%-го раствора пероксида водорода и снова выпаривали при температуре 120 °С до сухого остатка. Сухой остаток термически разлагали в камере озоления печи ПДП-18М при температуре 450 °С в течение 30 минут. Образовавшуюся золу растворяли в смеси 2,0 см³ концентрированной азотной кислоты и 0,5 см³ 30%-го раствора пероксида водорода. Раствор выпаривали при температуре 120 °С до сухого остатка, а затем озоляли при температуре 450 °С в течение 30 минут. Операции растворения золы в смеси 2,0 см³ азотной кислоты и 0,5 см³ 30%-го раствора пероксида водорода, выпаривания и последующего озоления при температуре 450 °С повторяли до получения однородного серо-белого остатка, не содержащей включений углерода. Этот остаток растворяли в 10 см³ водного раствора, содержащего 0,1 см³ концентрированной муравьиной кислоты. Из полученного раствора для анализа отбирали аликвоту каждой пробы шампуня объемом 0,2 см³, помещали в кварцевую электрохимическую ячейку, добавляли фоновый электролит, доведя объем раствора до 10 см³. Анализ проб шампуней на содержание **Zn, Cd, Pb, Cu** выполняли на фоне водного раствора муравьиной кислоты, концентрацией 0,36 моль/дм³. Для определения в пробах шампуней ртути использовали фоновый электролит, содержащий 0,023 моль/дм³ серной кислоты и 0,003 моль/дм³ хлорида калия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 приведен пример анодных вольтамперных кривых индикаторно-

го электрода из амальгмированного серебра, зарегистрированных при выполнении инверсионно-вольтамперметрического анализа пробы образца шампуня № 1.

Видно, что в фоновом электролите на анодной вольтамперной кривой индикаторного электрода из амальгмированного серебра (кривая 1) токи, свидетельствующие о протекании процессов окисления, отсутствуют. Это значит, что в условиях проведения анализа на индикаторном электроде, прежде всего, не накапливаются **Zn, Cd, Pb, Cu**, поскольку они отсутствуют в фоновом электролите. На анодной вольтамперной кривой индикаторного электрода, зарегистрированной в растворе пробы образца шампуня № 1 (кривая 2), наблюдается максимум тока при потенциале $-0,98 \text{ В}$ и два небольших максимума тока окисления при потенциалах $-0,41 \text{ В}$ и $-0,06 \text{ В}$. Первый максимум тока обусловлен окислением цинка, два других – окислением свинца и меди – металлами, которые были сконцентрированы на индикаторном электроде в результате электрохимического осаждения из водного раствора пробы на стадии накопления. После введения в раствор пробы добавки стандартного раствора, содержащего **Zn, Cd, Pb, Cu**, максимумы тока окисления **Zn, Pb** и **Cu** увеличиваются, кроме того появляется максимум тока при потенциале $-0,60 \text{ В}$ (кривая 3), свидетельствующий об анодном окислении кадмия. Таким образом, в растворе пробы с добавкой стандартного раствора присутствуют четыре металла (**Zn, Cd, Pb, Cu**), которые концентрируются на амальгмированном серебряном электроде при проведении стадии накопления.

Анодные вольтамперные кривые аналогичного вида зарегистрированы для амальгмированного серебряного электрода при анализе образцов других изученных видов шампуней.

Пример анодных вольтамперных кривых индикаторного электрода из сплава золота 583 пробы, зарегистрированных при анализе пробы образца шампуня № 7, представлен на рисунке 2.

Из рисунка 2 видно, что на анодной вольтамперной кривой индикаторного электрода из сплава золота 582 пробы в растворе фонового электролита (кривая 1) отсутствуют токи, указывающие на протекание окислительных процессов. Это свидетельствует об отсутствии в

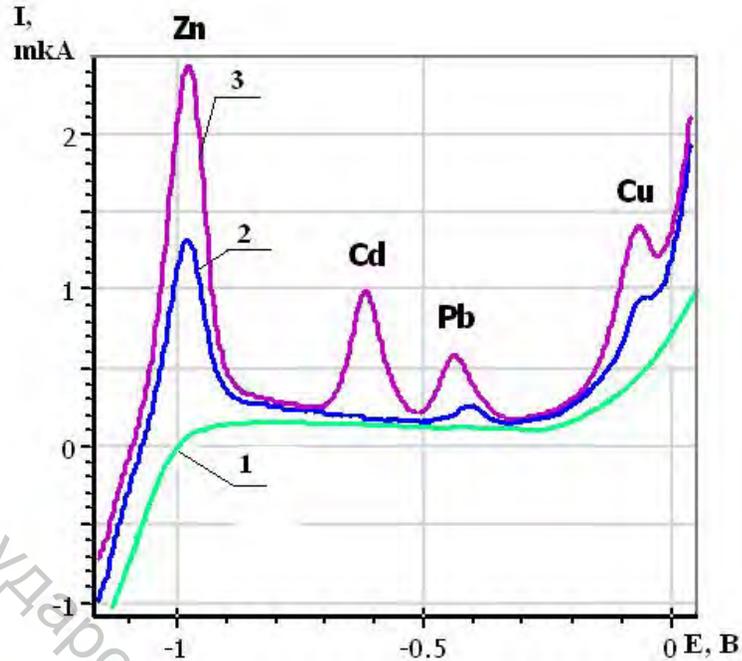


Рисунок 1 – Анодные вольтамперные кривые: 1 – фонового электролита ($0,36 \text{ моль/дм}^3$ муравьиной кислоты); 2 – образца пробы шампуня № 1; 3 – образца пробы шампуня № 1 с добавкой $0,03 \text{ см}^3$ стандартного раствора, содержащего по 2 мг/дм^3 Cd, Pb, Cu и 3 мг/дм^3 Zn. Температура раствора $25 \text{ }^\circ\text{C}$

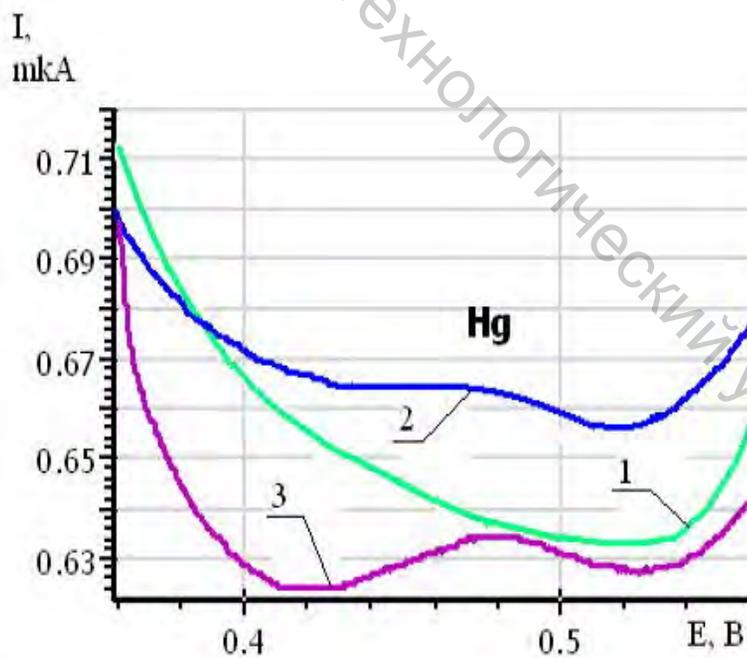


Рисунок 2 – Анодные вольтамперные кривые: 1 – фонового электролита ($0,023 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ и $0,003 \text{ моль/дм}^3 \text{ KCl}$); 2 – пробы образца шампуня № 7; 3 – пробы образца шампуня № 7 с добавкой $0,03 \text{ см}^3$ стандартного раствора, содержащего $1 \text{ мг/дм}^3 \text{ Hg}$. Температура раствора $25 \text{ }^\circ\text{C}$

электролите веществ, способных концентрироваться на стадии электрохимического накопления. На анодной вольтамперной кривой индикаторного электрода из сплава золота 583 пробы в растворе пробы образца шампуня № 7 (кривая 2) наблюдается увеличение силы тока в интервале потенциалов +0,42 – +0,52 В, что связано с анодным окислением сконцентрированной на электроде ртути. При добавлении в раствор пробы стандартного раствора, содержащего ртуть, сила анодного тока окисления на вольтамперной кривой (кривая 3) в области потенциалов +0,42 – +0,52 В возрастает, что связано с увеличением количества ртути, осажденной на индикаторном электроде при проведении стадии накопления.

Аналогичные анодные вольтамперные кривые зарегистрированы для индикаторного электрода из сплава золота 583 пробы при анализе на содержание ртути других образцов шампуней.

По разности вольтамперных кривых пробы и фона, пробы с добавкой стандартного раствора и фона с помощью специализированной компьютерной программы VALabTx рассчитано содержание **Zn, Cd, Pb, Cu и Hg** во всех исследованных образцах шампуней.

Интервальные значения содержания **Zn, Cd,**

Pb, Cu и Hg, а также относительные стандартные отклонения, рассчитанные на основании результатов анализа образцов шампуней, представлены в таблице 1.

Анализ данных, представленных в таблице 1, показывает, что во всех изученных образцах шампуней содержится два микроэлемента: цинк и медь, а также токсичный элемент свинец. Больше всего в образцах шампуней содержится цинк: от 6,8 до 13,9 мг/кг для образцов № 2 и № 5 соответственно. Содержание меди приблизительно в 9–150 раз меньше, чем содержание цинка. При этом больше всего меди содержится в образце № 7 (1,57 мг/кг) и меньше всего в образце № 4 (0,09 мг/кг). Содержание свинца в шампунях также невелико и изменяется от 0,22 мг/кг (образец № 1) до 0,54 (образец № 7). Важно также отметить, что содержание свинца в изученных образцах шампуней в 5–22 раза меньше допустимого уровня, нормируемого Техническим регламентом таможенного союза 009 [8].

Что касается кадмия, то этот токсичный элемент в незначительных количествах (0,008–0,017 мг/кг) обнаружен лишь в трех из восьми изученных образцах шампуней: №№ 4, 7, 8. Ртуть также обнаружена лишь в трех образцах шам-

Таблица 1 – Содержание **Zn, Cd, Pb, Cu и Hg** в образцах шампуней

№ образца	Содержание металла, мг/кг									
	Zn	S _r , %	Cd	S _r , %	Pb	S _r , %	Cu	S _r , %	Hg	S _r , %
1	6,8±0,2	1,64	нет	–	0,22±0,01	4,83	0,30±0,02	3,81	нет	–
2	6,9±0,2	1,62	нет	–	0,23±0,02	4,78	0,14±0,01	4,79	0,02±0,001	6,59
3	8,1±0,2	1,59	нет	–	0,51±0,03	3,84	0,43±0,02	3,56	нет	–
4	7,3±0,2	1,58	0,008±0,001	6,9	0,32±0,01	4,02	0,09±0,01	5,24	нет	–
5	13,9±0,3	1,46	нет	–	0,42±0,02	3,89	0,39±0,02	3,92	нет	–
6	9,5±0,2	1,47	нет	–	0,29±0,02	4,23	0,17±0,01	3,60	нет	–
7	10,6±0,2	1,52	0,017±0,001	5,2	0,54±0,02	3,77	1,57±0,07	3,39	0,39±0,026	4,80
8	12,8±0,2	1,35	0,015±0,001	5,7	0,51±0,03	3,84	1,55±0,08	3,60	0,33±0,023	4,95
Требования ТР ТС 009 (не более)	–	–	–	–	5	–	–	–	1	–

пуней: №№ 2, 7, 8. Причем больше всего этого токсичного элемента содержится в образце № 7 (0,39 мг/кг), а меньше всего – в образце № 2 (0,02 мг/кг). Сравнение экспериментально установленного содержания ртути с допустимым уровнем этого элемента, нормируемым Техническим регламентом таможенного союза 009, свидетельствует о том, что оно в 2,5–50 меньше требования этого ТНПА [8].

ВЫВОДЫ

1. Во всех изученных образцах шампуней, как показали инверсионно-вольтамперометриче-

ские исследования, содержатся микроэлементы цинк и медь, а также токсичный элемент свинец.

2. В трех образцах шампуней в небольших количествах содержатся также кадмий и ртуть.

3. Содержание цинка превышает содержание других тяжелых металлов в 9 – 150 раз.

4. Содержание токсичных элементов свинца и ртути в 5–22 и 2,5–50 раз меньше допустимого уровня, регламентируемого Техническим регламентом таможенного союза 009 соответственно.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. История вещей (2017), режим доступа: <http://история-вещей.рф/byitovaya-himiyan/istori.com.ua/content/istoriya-shampunya.html> (дата доступа 13.01.2017).
2. История шампуня (2017), режим доступа: <http://shampun.com.ua/content/istoriya-shampunya> (дата доступа: 13.01.2017).
3. Глобальный рынок косметики–2014: результаты, динамика, прогнозы и бренды (2017), режим доступа: <http://cosmetology-info.ru/5618/news-Globalnyy-rynok-kosmetiki--201...> (дата доступа: 13.01.2017).
4. Анализ рынка шампуней в России в 2011-2015 гг, прогноз на 2016-2020 гг (2017), режим доступа: <http://marketing.rbc.ru/research/562949987972113.shtml> (дата доступа 14.01.2017).
5. Компоненты шампуня (2017), режим доступа: <http://shampun.com.ua/category/komponenty-shampunya> (дата доступа 18.01.2017).
6. Состав шампуней, свойства и назначение входящих компонентов (2016), режим доступа: <http://pdnr.ru/b8448.html> (дата доступа: 28.11.2016).
7. Продукция косметическая гигиеническая мою-

REFERENCES

1. *Istorija veshhej* [The history of things] (2017) [Electronic resource]. Access: <http://история-вещей.рф/byitovaya-himiyan/istori.com.ua/content/istoriya-shampunya.html>. Access Date: 13.01.2017.
2. *Istorija shampunja* [History shampoo] (2017) [Electronic resource]. Access: <http://shampun.com.ua/content/istoriya-shampunya>. Access Date: 13.01.2017.
3. *Global'nyj rynek kosmetiki-2014: rezul'taty, dinamika, prognozy i brendy* [The global market for cosmetics in 2014: results, dynamics, forecasts and brands] (2017) [Electronic resource]. Access: <http://cosmetology-info.ru/5618/news-Globalnyy-rynok-kosmetiki--201...> Access Date: 13.01.2017.
4. *Analiz rynka shampunej v Rossii v 2011-2015 godah, prognoz na 2016-2020 gody* [Market Analysis shampoos in Russia in 2011-2015, forecast for 2016-2020 years] (2017) [Electronic resource]. Access: <http://marketing.rbc.ru/research/562949987972113.shtml>. Access Date: 14.01.2017.
5. *Komponenty shampunja* [The components of the shampoo] (2017) [Electronic resource]. Access: <http://shampun.com.ua/category/komponenty-shampunya>. Access Date: 18.01.2017.

- щая. Общие технические условия. ГОСТ 31696-2012. Введ. 01.07.2013. Москва, Стандартинформ, 2014. 6 с.
8. О безопасности парфюмерно-косметической продукции ТР ТС 009/2011. Утвержден решением комиссии таможенного союза от 23 сентября 2011 г. № 799. 255 с.
 9. Изделия косметические гигиенические моющие. Общие технические условия. СТБ 1675-2006. – Введ. 01.08.2007. – Минск, Госстандарт Республики Беларусь, 2011. – 12 с.
 10. Гигиенические требования к безопасности парфюмерно-косметической продукции, ее производству и реализации, СанПиН № 130-А РБ. – Введ. 16.09.2008. – Минск, ГУРНПЦ РБ, 2008. – 114 с.
 11. Васильев, В.П. (2004), *Аналитическая химия: в 2 ч*, Москва, Дрофа, ч. 1, С. 122.
 12. Носкова, Г.Н., Заичко, А.В., Иванова, Е.Е. (2007), *Минерализация пищевых продуктов. Методическое пособие по подготовке проб для определения содержания токсичных элементов. Практическое руководство*, Томск, 30 с.
 6. *Sostav shampunej, svojstva i nalichie vhodjashhih komponentov* [Ingredients shampoos, properties, and assignment of incoming components] (2016) [Electronic resource]. Access: <http://pdnr.ru/b8448.html>. Access Date: 28.11.2016.
 7. *Produkcija kosmetičeskaja gigeničeskaja mojušhaja. Obshhie tehničeskie uslovija* [Products cosmetic hygiene wash. General specifications] State standard (GOST) 31696-2012. Enter. 01.07.2013. Moscow, Standartinform, 2014. 6 p.
 8. *O bezopasnosti parfjurno-kosmetičeskoj produkcii* [On the safety of perfumery and cosmetic products] Technical regulations of the Customs Union (TR CU) 009/2011. Approved by the decision of the Commission of the Customs Union on 23 September 2011 number 799. 255 p.
 9. *Izdelija kosmetičeskie gigeničeskie mojušhie. Obshhie tehničeskie uslovija* [Cosmetic hygienic cleaning. General specifications] STB 1675-2006. Approved 01.08.2007. Minsk, State Standard of the Republic Belarus. 2011. - 12 p.
 10. *Gigeničeskie trebovanija k bezopasnosti parfjurno-kosmetičeskoj produkcii, ee proizvodstvu i realizacii* [Hygienic requirements for the safety of perfumery and cosmetic products, their production and sale] Sanitary rules and norms № 130-A RB – Enter. 16.09.2008. - Minsk: GURNPTS Belarus, 2008. – 114 p.
 11. Vasiliev, V.P. (2004), *Analitičeskaja himija: v 2 ch* [Analytical chemistry: 2 p], Moscow, Drofa, Part 1. P. 122.
 12. Noskova, G.N., Zaichko, A.V., Ivanova, E.E. (2007), *Mineralizacija pishhevyh produktov. Metodičeskoe posobie po podgotovke prob dlja opredelenija sodержanija toksichnyh jelementov* [Mineralization food. Guidelines on the preparation of samples for the determination of the content of toxic elements. Practical Guide], Tomsk, 30 p.

Статья поступила в редакцию 01. 02. 2017 г.