

## Инверсионно-вольтамперометрическое определение тяжелых металлов в зубных пастах

Н.П. Матвейко<sup>1</sup>, А.И. Кулак<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный экономический университет,

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, [kulak@igic.bas-net.by](mailto:kulak@igic.bas-net.by)

Поступила: 24 мая 2012 г / Принята к публикации: 10 сентября 2013 г.

*Содержание Cu, Cd, Pb и Zn в зубных пастах определяли с помощью инверсионной вольтамперометрии. Пробоподготовка образцов была выполнена полным растворением пасты (включая SiO<sub>2</sub>) в HF или окислительной минерализацией пасты в HNO<sub>3</sub>. Обработка азотной кислотой приводит к полной десорбции ионов металлов с поверхности SiO<sub>2</sub>, и точность их определения аналогична полученной растворением пасты в HF. Показано, что существующий контроль зубных паст на общее содержание тяжёлых металлов имеет ряд недостатков, так как высокое содержание цинка маскирует примеси более токсичных элементов, таких как Pb и Cu. Для объективной оценки качества пасты, рекомендуется использовать отдельное определение по каждому из тяжёлых металлов.*

**N.P. MATVEIKO, A.I. KULAK. STRIPPING VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF HEAVY METALS IN TOOTHPASTES.** *The content of Cu, Cd, Pb and Zn in toothpastes was determined with the stripping voltammetry. Sample preparation was performed by total dissolving of a paste (including SiO<sub>2</sub>) in HF or by oxidative treatment in HNO<sub>3</sub>. Nitric acid treatment leads to the complete metal ion desorption from SiO<sub>2</sub> surface, and the accuracy of their determination is similar to obtained by dissolving the paste in HF. It is shown that the existing regulation of toothpastes by the total content of heavy metals is imperfect, because the high content of zinc masks the impurity of more toxic elements (Pb, Cu). For the objective evaluation of the paste quality, it is recommended to use the separate determination of each heavy metal.*

**Ключевые слова:** Инверсионная вольтамперометрия, зубные пасты, тяжелые металлы, пробоподготовка

**Keywords:** Stripping voltammetric, toothpastes, heavy metals, sample preparation.

При анализе товаров народного потребления, подлежащих обязательному подтверждению соответствия требованиям технических нормативных правовых актов, большое значение имеет определение тяжелых металлов. В зубных пастах регламентируется массовая доля суммы тяжелых металлов, которая не должна превышать 0.002% [1]. Раздельное определение концентрации каждого конкретного элемента не предусматривается, что представляет определенным недостатком, поскольку тяжелые металлы могут принципиально различаться не только по своей токсичности, но и по особенностям воздействия на поверхность зубной ткани.

В частности, свинец даже в следовых количествах может иммобилизоваться поверхностью гидроксиапатита (основная неорганическая составляющая зубной ткани) в результате адсорбции, ионного обмена с замещением кальция на свинец в решетке гидроксиапатита [2, 3].

Для определения тяжелых металлов в пастах обычно применяют атомно-абсорбционную спектрометрию [1, 4, 5] и инверсионно-вольтамперометрический анализ [6–8].

Недостаток первого метода – относительно высокая сложность и стоимость аналитического оборудования, сложная операция подготовки проб. Для анализа товаров народного потребления, в том числе паст, метод инверсионной вольтамперометрии представляется более перспективным, с учетом его высокой чувствительности, экспрессности и хорошей воспроизводимости результатов [6, 8].

Большинство составов зубных паст наряду с различными ингредиентами содержит в качестве абразивного материала высокодисперсный гидратированный диоксид кремния (таблица 1), который обладает высокой удельной поверхностью и способен адсорбировать ионы тяжелых металлов. В этой связи подготовка проб образцов зубных паст методами сухой либо мокрой минерализации не может гарантировать полную десорбцию ионов тяжелых металлов и переход их в анализируемый раствор.

С учетом данного обстоятельства цель работы состояла не только в инверсионно-вольтамперометрическом методе определения тяжелых металлов в зубных пастах, но и в сопоставлении эффективности двух методов пробоподготовки – полного растворения образца

зубной пасты (включая диоксид-кремниевую компоненту) во фтороводородной кислоте и окислительное растворение-минерализацию пасты в азотной кислоте.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для проведения анализа использовались образцы произвольно выбранных восьми широко применяемых зубных паст разного назначения, состава и различных производителей (табл. 1).

Подготовку проб к анализу проводили двумя способами. По первому способу навеску зубной пасты массой 3.0 г смешивали с 10 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты в кварцевом стакане, затем нагревали до температуры 30–40<sup>0</sup>С до прекращения газыделения. Добавляли 3–3.5 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и 1.5–2 см<sup>3</sup> 30% раствора пероксида водорода (для удаления органических компонентов) и досуха выпаривали при температуре 120–130<sup>0</sup>С. Операцию добавления азотной кислоты, пероксида водорода и выпаривания повторяли трижды. Сухой остаток растворяли в 1 см<sup>3</sup> муравьиной кислоты и разбавляли бидистиллятом до 10 см<sup>3</sup>. Полученный раствор фильтровали через фильтр “синяя лента”, объем фильтрата доводили до 10 см<sup>3</sup> бидистиллятом. Из фильтрата отбирали аликвоту объемом 0.5 см<sup>3</sup>, переносили в кварцевую электрохимическую ячейку, добавляли 0.1 см<sup>3</sup> муравьиной кислоты и объем раствора доводили до 10 см<sup>3</sup> бидистиллятом.

По второму способу навеску массой 3.0 г растворяли в 10 см<sup>3</sup> концентрированной фтороводородной кислоты во фторопластовом стакане, выпаривали при температуре 120<sup>0</sup>С, добавляли 3 см<sup>3</sup> концентрированной азотной

кислоты и снова выпаривали при температуре 120<sup>0</sup>С. Добавляли 3–3.5 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и 1.5–2 см<sup>3</sup> 30% раствора пероксида водорода. Содержимое переносили в кварцевый стакан. Далее подготовку пробы к анализу проводили так же как и в первом случае.

Количества Zn, Cd, Pb и Cu определяли с применением анализатора вольтамперометрического ТА–4 (ТомьАналит, РФ) в двухэлектродной электрохимической ячейке. В качестве индикаторного электрода использовали амальгамированную серебряную проволоку, в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода – насыщенный хлорсеребряный электрод. Анализ проводили по методике, изложенной ранее [8], и включающей следующие стадии: электрохимическую очистку индикаторного электрода при потенциале –1200 мВ в течение 20 с, концентрирование металла на поверхности индикаторного электрода при потенциале –1450 мВ в течение 10–30 с (в зависимости от концентрации металла в растворе), успокоение раствора при потенциале –1200 мВ в течение 10 с, анодное окисление металла при линейной развертке потенциала со скоростью 80 мВ/с. Относительная погрешность такого анализа не превышает 7% [8].

Пробу каждого образца пасты анализировали в четырех параллельных опытах. Определение Zn, Cd, Pb и Cu проводили методом добавок [7, 8], с использованием стандартных растворов, содержащий по 2 мг/л каждого из определяемых металлов, которые были приготовлены на основе государственных стандартных образцов (ГСО) и бидистиллята. Расчет концентрации металлов выполняли с помощью специализированной компьютерной программы “VALabTx”.

**Таблица 1.** Значения окислительно-восстановительных потенциалов ионов лантанидов, (В)

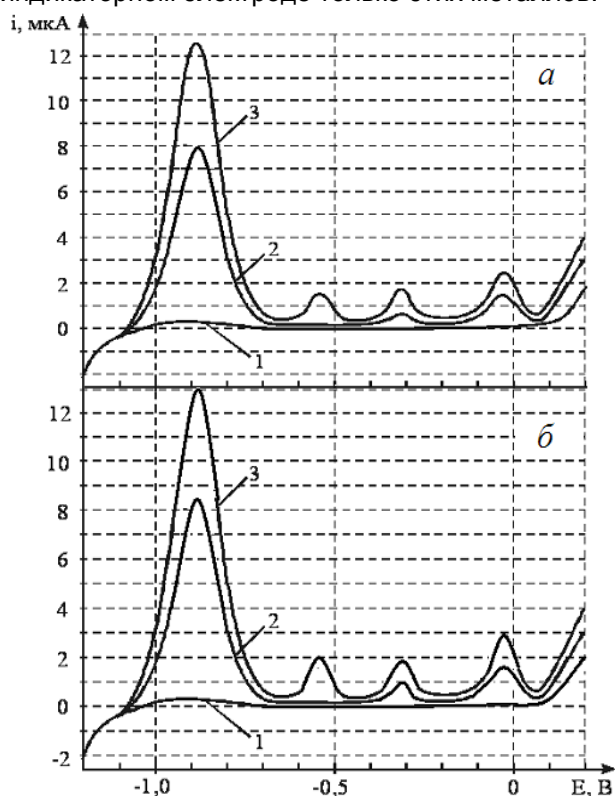
№ образца	Основные ингредиенты	Показания, указанные производителем пасты
1	Лаурилсульфат натрия (ЛСН), NaF, TiO <sub>2</sub> , гидратированный SiO <sub>2</sub> , NaOH, глицерин, экстракт лимона	«Тройная защита», укрепление эмали, защита от действия кислот
2	ЛСН, NaF, TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , гидратированный SiO <sub>2</sub> , экстракт лимона	Реминерализация и укрепление эмали, защита от кариеса, замедление процесса потемнения зубов
3	ЛСН, NaF, гидратированный SiO <sub>2</sub> , пирофосфат натрия, вкусовая добавка	Предотвращение кариеса, для детей старше 2 лет
4	ЛСН, NaF, гидратированный SiO <sub>2</sub> , пирофосфат калия, дигидропирофосфат натрия, триклозан, экстракт лимона	Защита от кариеса, профилактика пародонтоза
5	ЛСН, NaF, TiO <sub>2</sub> , гидратированный SiO <sub>2</sub> , бензоат натрия, глицерин, экстракт мяты	Профилактика кариеса, бережное отбеливание
6	ЛСН, гидратированный TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , гидроксиапатит, KNO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , цитрат цинка	Комплексный уход и отбеливание чувствительной эмали
7	ЛСН, NaF, TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , глицерофосфат кальция	Профессиональная защита от кариеса, защита от пародонтоза
8	ЛСН, NaF, гидратированный SiO <sub>2</sub> , NaOH, триклозан, экстракт лимона	Защита от кариеса, профилактика пародонтоза

Результаты обрабатывали методом математической статистики по известной методике; рассчитывали 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 ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке представлены типичные примеры вольтамперных кривых фона (1), пробы зубной пасты без добавления (2) и с добавкой (3) анализируемого металла, полученные для зубной пасты № 7, пробы которой подготовлены обработкой азотной (а) и фтороводородной (б) кислотами.

Из рисунка видно, что на вольтамперных кривых раствора фона в интервале потенциалов от  $-1200$  мВ до  $+100$  мВ отсутствуют пики тока окисления (кривая 1). Это свидетельствует о чистоте фонового электролита, а именно об отсутствии в нем цинка, кадмия, свинца и меди, поскольку в условиях регистрации вольтамперной кривой возможно анодное растворение ранее сконцентрированных на индикаторном электроде только этих металлов.



**Рис. 1.** Вольтамперные анодные кривые, полученные на амальгмированном серебряном электроде в растворе пробы зубной пасты № 1, подготовленной обработкой азотной (а) и фтороводородной (б) кислотой. 1—фоновый электролит ( $0.4$  моль/дм<sup>3</sup> муравьиной кислоты), 2—раствор пробы, 3—раствор пробы с добавкой анализируемого металла. Скорость развертки потенциала  $80$  мВ/с

На вольтамперных кривых раствора пробы зубной пасты № 7 независимо от способа подготовки пробы (кривая 2) имеются три максимума тока – при потенциалах  $-900$ ,  $-320$  и  $-50$  мВ, которые соответствуют процессам анодного окисления цинка, свинца и меди соответственно. Кадмий в анализируемой среде не обнаружен (пик тока окисления кадмия отсутствует).

При введении в раствор пробы добавок стандартного раствора на вольтамперных кривых пики тока окисления цинка, свинца и меди возрастают пропорционально увеличению концентрации этих металлов. При введении добавки ионов кадмия появляется пик тока окисления кадмия при потенциале  $-550$  мВ (кривая 3). Сопоставление кривых, представленных на рисунках а и б, показывает их практически полную идентичность. Это может быть свидетельством того, что в пробах, подготовленных как по первому (обработкой азотной кислотой), так и по второму (полное растворение во фтороводородной кислоте) способу, содержатся одни и те же металлы практически в одинаковых количествах.

Вольтамперные кривые, аналогичные приведенным на рисунке, были получены и для других семи образцов зубных паст. Установлено, что как для зубной пасты № 7 на вольтамперных кривых проб других зубных паст отсутствует ток окисления кадмия, то есть кадмий в зубных пастах не обнаружен. Рассчитанное из вольтамперных кривых содержание металлов в зубных пастах представлено в таблицах 2 и 3.

Из таблиц 2 и 3 следует, что во всех проанализированных образцах зубных паст содержится цинк, причем его количество варьируется в весьма широких пределах – от 4 до 104 мг/кг. Наибольшее содержание цинка характерно для зубной пасты № 8, в то время как другие металлы в этой пасте практически отсутствуют. В зубных пастах № 2, 3, 5, 8 отсутствует свинец (не детектируется в пределах чувствительности метода –  $0.0001$  мг/кг); в пастах № 4, 6, 8 не обнаружена медь. Сопоставление полученных результатов с нормами позволяет сделать вывод, что из восьми произвольно отобранных образцов зубных паст различных производителей, шесть образцов удовлетворяют требованиям ГОСТ 7383–99 [1], а два образца – пасты № 7 и 8 по содержанию тяжелых металлов превышают требования указанных стандартов в 2 и 5 раз соответственно. При этом превышение содержания тяжелых металлов в этих пастах обусловлено, преимущественно, наличием цинка.

Содержание свинца и меди в образцах зубных паст значительно меньше, чем цинка. В частности, суммарное содержание свинца и меди в пасте № 1 в 185 раз ниже, чем содержание цинка. В пасте № 5 цинка больше в 950 раз, чем свинца. Даже в пасте № 7, характеризующейся

наибольшим содержанием свинца (0.242 мг/кг), содержание цинка выше в 170 раз, чем свинца.

В образцах, содержащих одновременно как свинец, так и медь (образцы № 1 и 7), содержание меди превышает содержание свинца в 3.0–3.4 раза (образец № 1) и в 1.7 раз (образец № 7).

Таким образом, при представлении содержания тяжелых металлов в зубных пастах в виде суммарного показателя – общего содержания тяжелых металлов [1], наличие наиболее токсичных металлов, таких как свинец [9], маскируется значительно большим количеством цинка либо меди. В то же время известно, что в отличие от свинца, наличие цинка в концентрациях около 0.5 % (в форме цитрата

цинка) не только безвредно, но и ингибирует отложение зубного камня [10].

Кроме того, ионы цинка во фторид-содержащих пастах обладают противовоспалительным действием [11], наличие меди в комбинации с фторидом тормозит процесс деминерализации эмали [12], причем примеси как меди, так и цинка оказывают определенное влияние и на развитие кариеса [13]. Данные обстоятельства свидетельствуют о том, что существующая регламентация зубных паст по суммарному содержанию тяжелых металлов без учета их специфичности действия на организм представляется весьма несовершенной и требует выполнения дополнительных аналитических процедур.

**Таблица 2.** Содержание металлов, установленное в зубных пастах после подготовки пробы в азотной кислоте.

№ зубной пасты	Содержание металла ( $\chi \pm \Delta\chi$ ), мг/кг						Суммарное содержание металлов	
	Zn	S <sub>r</sub> , %	Pb	S <sub>r</sub> , %	Cu	S <sub>r</sub> , %	мг/кг	масс. %
1	4.04±0.02	0.32	0.0050±0.0004	5.3	0.017±0.0003	1.3	4.062	0.0004
2	3.95±0.01	0.34	не обнаружен	–	0.117±0.001	0.7	4.067	0.0004
3	6.19±0.03	0.31	не обнаружен	–	0.084±0.001	0.9	6.274	0.0006
4	10.40±0.04	0.28	0.0110±0.0005	3.2	не обнаружен	–	10.411	0.0010
5	9.24±0.04	0.29	не обнаружен	–	1.150±0.006	0.4	10.390	0.0010
6	20.40±0.02	0.08	0.048±0.001	1.1	не обнаружен	–	20.448	0.0020
7	41.80±0.03	0.05	0.242±0.002	0.6	0.419±0.003	0.5	42.461	0.0042
8	102.00±0.04	0.03	не обнаружен	–	не обнаружен	–	102.00	0.0102

**Таблица 3.** Содержание металлов, установленное в зубных пастах после подготовки пробы полным растворением во фтороводородной кислоте

№ зубной пасты	Содержание металла ( $\chi \pm \Delta\chi$ ), мг/кг						Суммарное содержание металлов	
	Zn	S <sub>r</sub> , %	Pb	S <sub>r</sub> , %	Cu	S <sub>r</sub> , %	мг/кг	масс. %
1	3.97±0.02	0.29	0.0053±0.0004	5.4	0.016±0.0003	1.3	3.991	0.0004
2	3.79±0.02	0.31	не обнаружен	–	0.124±0.001	0.7	3.914	0.0004
3	5.86±0.02	0.29	не обнаружен	–	0.089±0.001	0.8	5.956	0.0006
4	9.75±0.03	0.26	0.0116±0.0006	3.7	не обнаружен	–	9.764	0.0010
5	9.67±0.03	0.25	не обнаружен	–	1.141±0.008	0.5	10.811	0.0011
6	19.65±0.02	0.09	0.051±0.001	1.2	не обнаружен	–	19.701	0.0020
7	42.34±0.04	0.06	0.231±0.002	0.7	0.398±0.003	0.6	42.965	0.0043
8	104.12±0.04	0.06	не обнаружен	–	не обнаружен	–	104.12	0.0104

## ВЫВОДЫ

Для отдельного определения тяжелых металлов – меди, кадмия, свинца и цинка в зубных пастах целесообразно использовать метод инверсионной вольтамперометрии на индикаторном электроде из амальгамированного серебра с концентрированием металла на его поверхности при потенциале  $-1450$  мВ,  $10-30$  с и последующем анодном окислении при скорости развертки потенциала  $80$  мВ/с.

Подготовку проб образцов зубных паст можно проводить, используя как полное растворение пасты (включая содержащийся в ней диоксид кремния), так и окислительную обработку в концентрированной азотной кислоте. При азотнокислой обработке пасты происходит полная десорбция ионов тяжелых металлов с поверхности диоксида кремния и поэтому точность определения не уступает полученной при полном растворении образца во фтороводородной кислоте.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пасты зубные. *Общие технические условия. Межгосударственный стандарт. ГОСТ 7983-99.* – Введ. 01.01.2001. – Москва: Издательство стандартов. 2000. – 31 с.
2. Arnich N., Lanhers M.-C., Laurensot F., Podor R., Montiel A., Burnel D. In vitro and in vivo studies of lead immobilization by synthetic hydroxyapatite. *Environmental Pollution*. 2003, 124 (1), 139–149.
3. Baillez S., Nzihou A., Bernache-Assolant D., Champion E., Sharrock P. Removal of aqueous lead ions by hydroxyapatites: Equilibria and kinetic processes. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, 139 (3), 443–446.
4. Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов. *ГОСТ 30178-98.* – Введ. 01.07.1998. – Москва: Издательство стандартов. 1998. – 16 с.
5. Batchelor R.F., Carter D., Warren J. Determination of lead in toothpastes. *Journal of Dentistry*. 1975, 3 (4), 170–172.
6. Курбатов Д.И., Булдакова Л.Ю., Пичугина А.С. Инверсионно-вольтамперометрическое определение тяжелых металлов в зубных пастах. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2004, 7 (2), 8–11.
7. Брайнаина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные аналитические методы. *М.: Химия*, 1988. 239 с.
8. Матвейко Н.П., Кулак А.И. Инверсионно-вольтамперометрическое определение тяжелых металлов в чайном материале. *Известия НАН Беларуси, сер. хим. наук*. 2011, № 3, 59–62.
9. Hamilton J.D., O'Flaherty E.J. Influence of lead on mineralization during bone growth. *Toxicology Science*. 1995, 26 (2), 265–271.
10. Gilbert R.J., Ingram G.S. The oral disposition of zinc following the use of an anticalculus toothpaste containing 0.5% zinc citrate. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*. 1988, 40 (6), 399–402.
11. Moran J., Addy M., Corry D., Newcombe R.G., Haywood J. A study to assess the plaque inhibitory action of a new zinc citrate toothpaste formulation. *Journal of Clinical Periodontology*. 2001, 28 (2), 157–161.
12. Abdullah A.Z., Strafford S.M., Brookes S.J., Duggal M.S. The effect of copper on demineralization of dental enamel. *Journal of Dental Research*. 2006, 85 (11), 1011–1015.
13. Harris H.H., Vogt S., Eastgate H., Lay P.A. A link between copper and dental caries in human teeth identified by X-ray fluorescence elemental mapping. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*. 2008, 13 (2), 303–306.