

БІОМЕДИЧНІ ВИМІРЮВАННЯ ТА ПРИЛАДИ

ДОСЛІДЖЕННЯ ВМІСТУ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЕМІСІЙНОЇ СПЕКТРОМЕТРІЇ З ІНДУКТИВНО ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ

THE RESEARCH OF CONTENT OF CHEMICAL ELEMENTS USING THE METHOD OF ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA

*Саєвич І. Б., генеральний директор,
Стасів Т. Г., канд. фарм. наук, начальник випробувального центру,
Державне підприємство "Івано-Франківський науково-виробничий центр стандартизації, метрології та сертифікації", Україна; e-mail: tanya.stasiv@ukr.net*

*Ivan Saievych, director general,
Tetiana Stasiv, Ph.D., head of testing center,
State Enterprise "Ivano-Frankivsk Research and Production Center
for Standardization, Metrology and Certification", Ukraine; e-mail: tanya.stasiv@ukr.net*

<https://doi.org/10.23939/istcmtm2019.01.021>

Анотація. Актуальність теми дослідження якості та безпечності дитячих іграшок зумовлена ймовірністю використання у виробництві дитячих іграшок небезпечних матеріалів, що може призвести до завдання шкоди як навколишньому середовищу, так і безпосередньо здоров'ю дитини. Хімічний композитний склад іграшки або її окремих складових не повинен негативно впливати на організм дитини під час її використання, особливо у випадках ковтання, вдихання або торкання до шкіри, слизової оболонки, очей. Також необхідно врахувати новітні технологічні досягнення на ринку іграшок, що порушили нові питання сучасності щодо безпеки іграшок і призвели до збільшення занепокоєння серед споживачів. Законодавчі вимоги щодо безпечності дитячих іграшок сьогодні постійно переглядають, деякі їх аспекти стали жорсткішими. У зв'язку з введенням в дію нових вимог нормативної документації щодо якості та безпечності дитячих іграшок істотну увагу звернено власне на вміст токсичних елементів у іграшках, які класифіковано на три категорії матеріалів для іграшок. Важливим є вибір сучасного методу дослідження вмісту хімічних елементів в аналізованих зразках дитячих іграшок, який дасть можливість гарантувати якість та достовірність результатів. Застосування атомно-емісійного спектрометра з індуктивно зв'язаною плазмою розширює можливості дослідження вмісту більшості відомих хімічних елементів та встановлення вмісту хімічних елементів у іграшках зокрема. У статті наведено результати визначення фактичного вмісту хімічних елементів у дитячих іграшках третьої категорії вітчизняного та зарубіжного виробництва методом атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою. Проаналізовано отримані результати визначення вмісту хімічних елементів досліджуваних зразків іграшок дитячих щодо відповідності вимогам чинного законодавства в сфері безпечності іграшок.

Ключові слова: хімічні елементи, атомно-емісійна спектрометрія, показники безпеки, іграшки.

Abstract. Relevance of the topic of research quality and safety of children's toys is dictated by the probability of using the hazardous materials in the production of children's toy. This can lead to damage both of the environment and directly of the health of the child. Chemical composition of the toy or its particular parts shouldn't have negative impact on the child's body especially in cases of swallowing, inhaling or touching the skin, mucous membrane, eyes. It is also necessary to take into account the technological advances in the toys market, which put up the safety of toys issue caused by new technologies implementation and led to increase concern among consumers.

Legislative requirements of normative documentation concerning the safety of children's toys are constantly reviewed and some aspects of them are intensified. While their introducing considerable attention is paid to the migration of toxic elements from toys materials. It is important to choose a modern method of studying the migration of chemical elements in the certain samples of toys, which provides an opportunity to guarantee the quality and reliability of the results. Using atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma gives a wide possibility of the studying the content of most known chemical elements and the establishing the migration limits of these elements from toys materials in particular.

The article presents data on the determination of the actual content of chemical elements in materials of children's toys of the third category of domestic and foreign production by the method of atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma. Further analysis of the obtained results of the content of chemical elements of the studied samples of toys for children regarding compliance with the requirements of the current legislation safety of toys has been carried out.

Key words: Chemical elements, Atomic-emission spectrometry, Indexes of safety, Toy.

Вступ

Аналіз та дослідження безпеки іграшок є одним із найважливіших завдань сьогодення. Неодмінною умовою під час виготовлення іграшок є

їхня безпека для дітей. Особливу увагу приділяють вимогам до матеріалів, з яких виготовлено іграшку, адже ймовірність потрапляння токсичних елементів в організм дитини під час використання іграшки доволі велика. Сучасні методи дослідження іграшок

дають змогу визначити широкий спектр хімічних елементів, запобігаючи цим потраплянню на споживчий ринок іграшок, що не відповідають вимогам нормативних документів та можуть завдати шкоди здоров'ю дитини.

Мета роботи

Метою роботи є дослідження вмісту хімічних елементів у дитячих іграшках з використання методу атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою та оцінювання отриманих результатів.

Результати і обговорення

Теоретичні аспекти методики спектроскопії із індуктивно зв'язаною плазмою висвітлено в працях вітчизняних та зарубіжних науковців [1]. Дослідження стосувались аналізу методики спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою [2]. Незважаючи на достатню кількість публікацій, що стосуються вивчення вмісту хімічних елементів у дитячих іграшках, власне дослідження за допомогою атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою висвітлено недостатньо [2, 3].

Сьогодні атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно зв'язаною плазмою є найпоширенішим високочутливим методом якісного та кількісного визначення хімічних елементів у твердих та рідких речовинах. Перевагою цього методу досліджень порівняно з іншими оптичними спектральними, а також багатьма хімічними та фізико-хімічними методами дослідження є можливість безконтактного, швидкісного, одночасного кількісного визначення більшої частини хімічних елементів у широкому інтервалі концентрацій з високою точністю із використанням незначної маси досліджуваного зразка.

В основу методу покладено вимірювання інтенсивності випромінювання світла, яке виникає на визначених довжинах хвиль в атомах, активний стан яким надано індуктивно зв'язаною плазмою [2]. Складна і високотехнологічна конструкція приладу забезпечує методу високі аналітичні характеристики та селективність. Істотною перевагою методу атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою є можливість виконання багатоелементного аналізу. Перевагою є також "динамічний діапазон" методу, а саме лінійність градувальних графіків у інтервалі концентрацій, що охоплюють декілька порядків. Отже, можна визначати елементи як на найнижчому рівні концентрацій (нижче за 1 мкг/л), так і на високих рівнях (сотні мг/л). Атомно-емісійну спектроскопію з індуктивно зв'язаною плазмою широко використовують у різноманітних сферах діяльності людини, зокрема в медицині, фармації, вугільній промисловості та багатьох інших.

Висока чутливість цього методу уможливило визначення багатьох хімічних елементів, більшість з яких є токсичними елементами. Цей аспект доволі важливий під час дослідження вмісту хімічних елементів у матеріалах дитячих іграшок. Методика атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою дає можливість здійснити такі дослідження. Вимоги нормативних документів щодо безпечності іграшок щоразу переглядають. Наприклад, введена у дію нова версія нормативної документації у 2018 р. встановлює нормативні значення близько 19 хімічних елементів, на відміну від попередньої версії, де лише вісім хімічних елементів.

Об'єктами досліджень були дитячі іграшки вітчизняного та іноземного виробництва, що надійшли на дослідження до Випробувального центру ДП "Івано-Франківськстандартметрологія" протягом 2018 р. Досліджено зразки десятих дитячих іграшок, зокрема: 1) "Авто джип"; 2) "Набір фруктів"; 3) дерев'яний пазл у рамці "Носоріг"; 4) "Чайний сервіз"; 5) "Набір для гри в хокей"; 6) ключики-брязкальце; 7) трансформер "Robocar Poli"; 8) настільну гру "Domino Cars"; 9) настільну гру "Koala umnica"; 10) піраміду "Красуня Максї".

Дослідження вмісту хімічних елементів у іграшках виконано на базі Випробувального центру ДП "Івано-Франківськстандартметрологія" за допомогою атомно-емісійного спектрометра з індуктивно зв'язаною плазмою іCAP 7000 Duo. В спектроскопії використано оптичну схему "Ешелле" і напівпровідниковий CID-детектор. Розчин підготовленої проби перистальтичним насосом подають на розпилювач, щоб отримати аерозоль. Великі краплі видаляються в розпилювальній камері, а маленькі краплі направляються до плазмового розряду. Залишки проби розкладаються на атоми та іони, які збуджуються і випромінюють характерне світло, значення якого вимірюють, що дає можливість встановити відповідно концентрацію хімічних елементів у дослідній пробі.

Пробопідготовка передбачає подрібнення, зважування, додавання азотної кислоти з подальшою відповідною підготовкою і вводиться в мас-спектрометр. У досліджуваних зразках визначали такі хімічні елементи: Алюміній (AL), Стибій (Sb), Арсен (As), Барій (Ba), Бор (B), Кадмій (Cd), Хром III, Хром VI (Cr), Кобальт (Co), Купрум (Cu), Свинець (Pb), Манган (Mn), Меркурій (Hg), Нікель (Ni), Селен (Se), Стронцій (Sr), Станум (Sn), Цинк (Zn). Стандартні розчини використовували для побудови калібрувальних графіків.

Результати визначення вмісту хімічних елементів в дитячих іграшках подано в таблиці.

Всі зразки іграшок зараховано до категорії III матеріалу іграшок відповідно до [4]. Нормативне значення для Алюмінію (AL) згідно з [4] для категорії

III становить 70 000 мг/кг. У всіх десяти зразках іграшок вміст алюмінію не перевищував 9,0 мг/кг. Визначено вміст Стилбію (Sb), Арсену (As) – не більше ніж 0,15 та 0,45 мг/кг відповідно, що не перевищує встановлені нормативні значення 560 та 47 мг/кг від-

повідно. Найнижче значення виявлено для елементів Хром, Станум, Бор, воно менше від межі виявлення. Вміст деяких хімічних елементів у дитячих іграшках різниться в широких межах: цинк 0,12–3,92 мг/кг; стронцій 0,05–46,53 мг/кг; манган 0,09–11,47 мг/кг.

Вміст хімічних елементів у дитячих іграшках Limits of content of chemical elements in children's toys

Хімічні елементи	Зразок дитячої іграшки, мг/кг									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Al	0,28	0,33	0,84	0,26	0,05	0,35	0,54	9,0	0,45	0,95
Sb	0,11	0,06	нв	нв	0,10	нв	нв	0,08	0,15	0,06
As	0,33	0,03	0,13	0,05	0,04	нв	нв	0,06	0,45	нв
Ba	2,36	1,80	24,9	2,27	1,53	0,08	0,06	6,45	0,95	0,03
B	нв	нв	2,15	нв	нв	нв	нв	12,57	нв	нв
Cd	0,04	0,02	нв	0,02	0,03	нв	нв	0,18	0,12	нв
Cr III	0,02	0,03	нв	0,03	нв	нв	нв	нв	0,18	4,83
Cr VI	0,13	нв	нв	нв	нв	нв	нв	нв	нв	нв
Co	нв	0,02	нв	0,02	0,01	нв	нв	0,89	нв	0,19
Cu	0,02	0,03	0,25	0,04	0,02	0,09	0,04	9,73	0,03	0,07
Pb	0,13	0,20	0,03	0,03	0,13	0,03	0,02	0,44	0,04	нв
Mn	0,15	1,25	18,44	0,87	0,88	0,09	0,12	11,47	0,09	0,26
Hg	0,22	0,21	0,03	0,16	0,15	0,03	0,01	нв	0,54	0,02
Ni	нв	0,01	0,06	0,01	нв	нв	нв	0,12	нв	1,38
Se	нв	0,04	0,04	0,03	0,02	нв	0,155	0,13	0,03	0,03
Sr	0,21	0,65	1,02	0,26	0,85	0,05	0,82	46,53	0,49	10,5
Sn	нв	нв	нв	нв	нв	нв	нв	нв	нв	0,01
Zn	1,02	0,55	0,43	0,49	1,05	0,25	0,53	3,92	1,87	0,12

Примітка. нв – нижче від межі виявлення.

Проведене дослідження десяти зразків дитячих іграшок показало, що вміст зазначених елементів у всіх досліджуваних зразків не перевищував допустимих нормативних показників.

Висновки

Метод атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою – перспективний та сучасний метод аналізу води, продуктів харчування, дитячих іграшок, ґрунту тощо. Дослідження вмісту хімічних елементів у дитячих іграшках методом атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою дає змогу виявляти 18 хімічних елементів. Експериментально доведено відповідність вмісту певних хімічних елементів значенням чинних нормативних документів.

Конфлікт інтересів

Під час виконання роботи не виникало будь-яких фінансових, організаційних або інших можливих конфліктів, що стосуються цієї роботи.

Список літератури

[1] Ю. Беккер, *Спектроскопія*. Москва, РФ : Техносфера, 2009. [Електронний ресурс]. Доступно: <https://www.twirpx.com/file/911047/>

[2] J. R. Dean, *Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy*. UK: John Wiley & Sons Ltd, 2005. [On-line]. Available: <https://www.twirpx.com/file/734378/>

[3] В. И. Мосичев, Г. И. Николаев, Б. Д. Калинин, *Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Методы атомной спектроскопии. Атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный анализ: справочник*. РФ: СПб.б. НПО "Профессионал", 2006 [Електронний ресурс]. Доступно: <https://www.libex.ru/detail/book691908.html>

[4] ДСТУ EN 71-3:2016 (EN 71-3:2013+A1:2014, IDT). Безпечність іграшок. Частина 3. Міграція певних елементів [Електронний ресурс]. Доступно: http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=73962

References

[1] Yu. Bokker, *Spektroskopiya*. Moscow, RF : Tekhnosfera, 2009. [On-line]. Available: <https://www.twirpx.com/file/911047/>

[2] J. R. Dean. *Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy*. UK : John Wiley & Sons Ltd, 2005. [On-line]. Available: <https://www.twirpx.com/file/734378/>

[3] V. I. Mosichev, G. I. Nikolayev, B. D. Kalinin. *Metals and alloys. Analysis and research. Atomic spectroscopy methods. Atomic emission, atomic absorption and X-ray fluorescence analysis: a handbook*, RF : SPb. Professional, 2007. [On-line]. Available: <https://www.libex.ru/detail/book691908.html>

[4] DIN EN 71-3. Safety of toys – Part 3: Migration of certain elements (includes Amendment A3:2018). [On-line]. Available: <https://www.en-standard.eu/din-en-71-3-safety-of-toys-part-3-migration-of-certain-elements-includes-amendment-a3-2018/?gclid>