

14. Gaiduk P.I., Komarov F.F., Wesch W. // Nucl. Instr. and Meth. 2000. Vol. B164–165. P. 377.
15. Gaiduk P.I., Komarov F.F., Tishkov V.S. et al. // Phys. Rev. 2000. Vol. B61. P. 15785.
16. Abrahams M.S., Buiocchi C.J. // J. Appl. Phys. 1965. Vol. 36. № 9. P. 2855.
17. Olsen G.H., Eittenberg M. // J. Appl. Phys. 1974. Vol. 45. P. 5112.
18. Wright P.D., Rezek E.A., Holonyak N. // J. Cryst. Gr. 1977. Vol. 41. P. 254.
19. Sin Y. K., Hwang Y., Zhang T., Kolbas R. M. // J. Electron. Mater. 1991. Vol. 20. P. 465.
20. Власукова Л. А. // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. С. 1597.
21. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids. New York, 1985.

Поступила в редакцию 25.03.2002.

*Людмила Александровна Власукова* – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры физической электроники.

*Фадей Фадеевич Комаров* – доктор физико-математических наук, профессор, член-корреспондент НАН Беларуси, заведующий кафедрой физической электроники.

*Александр Юрьевич Дидык* – доктор физико-математических наук, профессор (Лаборатория ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна)).

УДК 541.423

*Ж.И. БУЛОЙЧИК, К.И. ЧЕРВЯКОВСКИЙ, Н.А. ЮДИНА*

## АНАЛИЗ ЗУБНЫХ ПАСТ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Sample preparation methods for an analysis of tooth pastes have been developed. Quantitative determination of the content of particular heavy metals in them has been performed by the atomic-emission method.

Состояние окружающей среды является важным фактором, влияющим на здоровье населения. Огромную опасность представляют загрязнения окружающей среды соединениями тяжелых элементов и радионуклидов. В последнее время определился новый источник поступления тяжелых элементов в организм человека – предметы санитарии и гигиены. Так, проведенный нами качественный анализ 25 образцов гигиенических и лечебно-профилактических зубных паст показал наличие в некоторых из них ряда тяжелых металлов. Поэтому в современных условиях приобретают особую актуальность вопросы нормирования и санитарного контроля содержания вредных и токсичных элементов в различных предметах сангигиены, разработки единых критериев оценки гигиенических средств и изучения соответствия качества таких средств этим критериям.

Особо следует отметить, что и в настоящее время применяются санитарные нормы, в которых определяется суммарное количество тяжелых элементов без указания на предельно допустимую величину содержания каждого в отдельности, в том числе и наиболее токсичных [1]. Разработка методик количественного экспресс-анализа тяжелых металлов в такого рода объектах является важной практической и научной проблемой.

Использование большинства современных универсальных методов исследования зубных паст на практике часто ограничено не только сложностью и даже уникальностью применяемой при этом аппаратуры, но и трудностями создания стандартных образцов. Не лишены недостатков и существующие в настоящее время визуально-колориметрический и электрофо-



тометрический методы, которые требуют длительной пробоподготовки и не отличаются высокой точностью [1].

Эмиссионный спектральный анализ, который мы использовали для проведения настоящих исследований, при простоте и доступности метода позволяет определять с достаточной чувствительностью и точностью элементный состав исследуемого вещества.

В методическом отношении важно было решить две самостоятельные аналитические задачи: вначале – качественный спектральный анализ изучаемых объектов, а затем – количественное определение отдельных химических элементов в исследуемых пробах. При решении обеих задач использовали одни и те же методы пробоподготовки и экспериментальные средства для возбуждения и регистрации спектров. Атомно-эмиссионный анализ проводили на установке, состоящей из источника возбуждения спектров UBI-1, монохроматора МДР-23, на выходе которого установлена фотодиодная линейка (1024 канала) для регистрации спектров (ширина области регистрации 34 нм), системы предварительной обработки и пересылки полученной спектральной информации и ПЭВМ для обработки результатов. Установка более подробно описана в работе [2].

Необходимой составной частью подготовки образцов зубных паст к анализу является процедура минерализации проб. Для отработки метода минерализации были испытаны методики как сухого, так и мокрого озоления [3–5]. В первом случае образцы в кварцевых или фарфоровых тиглях помещали в муфельную печь с регулируемой температурой. Температуру постепенно повышали до 500 °С для полного озоления пробы. Однако данная методика оказалась малоприменимой для большинства современных паст из-за вспенивания всей массы образца даже при достаточно медленном повышении температуры, хотя эта методика рекомендована ГОСТ 7983-99. Такое поведение образцов зубных паст обусловлено их многокомпонентным составом: они содержат значительные количества органических добавок и карбонатов (доля наполнителей, отбеливающих, связующих, ароматизирующих и тому подобных веществ составляет 30–70 %), которые вспенивают всю массу образца, даже если процесс предварительной подготовки продолжается несколько часов (табл. 1).

Более стабильные и воспроизводимые результаты получены при проведении процедуры мокрого озоления. Были апробированы варианты мокрого озоления проб с помощью различных кислот: а) азотной и хлорной, б) азотной, хлорной и серной. Наиболее оптимальной оказалась методика с использованием перекиси водорода. Образец пасты, примерно 500 мг, взвешивали на аналитических весах в фарфоровом или кварцевом тигле, добавляли 2,0 мл концентрированной азотной кислоты, 1,0 мл 30 %-й перекиси водорода и проводили минерализацию при температуре 160–180 °С в течение 50 мин. Затем к минеральному остатку добавляли точно отмеренное количество воды, смесь перемешивали. В результате приготовленная проба состоит из двух фракций: жидкой и твердой. В состав последней входят нерастворимые в воде оксиды кремния и алюминия.

Важно подчеркнуть, что количественный атомно-эмиссионный спектральный анализ является относительным методом, а поскольку проведенный на первой стадии качественный анализ образцов паст показал, что они очень разнородны по макроэлементам, особое внимание уделялось разработке и изготовлению стандартных образцов. Для корректного выполнения

второй стадии – количественного анализа – необходимо приготовление стандартных образцов, адекватных по составу исследуемым. В зависимости от агрегатного состояния анализируемого материала и соответственно методики анализа стандартные образцы изготавливали либо в виде порошков, либо в виде растворов.

Таблица 1

**Количественная оценка минерального остатка зубных паст после процедуры мокрого озоления**

Зубная паста	Масса навески, г	Масса остатка, г	Относительный выход, %
“Мечта”	0,5192	0,2745	52,9
“Мечта” (мята)	0,6286	0,3420	54,4
“Мечта” (персик)	0,3760	0,2183	58,1
“Витоша”	0,3418	0,0874	25,6
“Вита-F”	0,4750	0,2348	49,4
“Aquafresh”	0,5245	0,2693	51,3
“Amigo smokers”	0,4334	0,2168	50,0
“Amigo plus”	0,5146	0,4372	85,0
“Blend-a-med mild fresh”	0,5233	0,2910	55,6
“Blend-a-med complete”	0,5080	0,2680	52,8
“Colgate” (максимальная защита)	0,6379	0,4574	71,7
“Colgate” (сенсационное отбеливание)	0,4620	0,2448	53,0
“Hitdent”	0,4187	0,3330	79,5
“Ftorodent”	0,4648	0,3454	74,3
“Gold”	0,3769	0,2437	64,7
“Pepsodent”	0,6518	0,3801	58,3
“Macleans”	0,4558	0,3336	73,2
“Radomed”	0,3779	0,2583	68,3
“Silver”	0,3986	0,2705	67,9
“Tropicana”	0,5914	0,4334	73,3

После оценки приближенного состава образцов усредненные стандартные образцы для анализа жидкой фракции готовили смешиванием необходимых рассчитанных количеств растворимых в воде солей, стандартные порошки для анализа твердой фракции – растиранием смеси окислов анализируемых металлов. Во всех случаях добивались максимального соответствия стандартных образцов химическому составу исследуемых.

При выполнении анализа использовали угольные электроды диаметром 6 мм, причем при анализе жидкой фракции нижний электрод имел вогнутую сферическую поверхность в верхней своей части, а верхний электрод – конусообразную поверхность в нижней части. На верхнюю поверхность нижнего электрода с помощью микропипетки наносили 25 мкл раствора, подсушивали теплом настольной лампы мощностью 40–60 Вт до полного высыхания жидкости с поверхности электродов. Для анализа твердую фракцию растирали с угольным порошком в соотношении 1:1, а затем этой смесью набивали отверстие цилиндрической формы нижнего электрода. Аналогично готовили и порошкообразные стандартные образцы. Условия регистрации спектров: ширина щели – 70 мкм, число накоплений – 15, время накопления одного спектра – 1 с, общее время – 15 с. Для проведения экспериментов использовали дугу переменного тока (10 А), так как в этом случае наблюдается наиболее равномерное уменьшение интенсивности в зависимости от времени возбуждения.

Результаты анализа образцов паст – усредненные данные трех-четырех параллельных опытов – приведены в табл. 2. Средняя ошибка определения лежит в пределах 5–15 %, нижний предел обнаружения концентраций –  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  мг/кг.

Таблица 2

## Содержание некоторых металлов в зубных пастах, мг/кг

Зубная паста	Pb	As	Hg	$\Sigma_3$	Cd	Cu	Zn	$\Sigma_6$	Fe	Al	Ca	$\Sigma_{\text{общ}}$
“Мечта”	3,0	0,01	0,01	3,0	0,07	3,1	5,0	11,2	9,1	5,2	9,2	34,7
“Мечта” (мята)	2,1	0,03	0,01	2,1	0,02	0,9	5,2	8,2	2,4	5,3	0,1	15,0
“Мечта” (персик)	0,5	0,03	0,01	0,5	0,03	2,0	2,3	4,8	2,4	5,2	2,4	14,8
“Витоша”	3,1	0,03	0,01	3,1	2,02	0,2	4,1	9,4	2,5	3,3	2,5	17,7
“Macleans”	0,9	0,01	0,01	0,9	0,33	0,4	0,4	2,0	4,2	5,5	0,3	12,0
“Aquafresh”	5,0	0,01	0,01	5,0	0,05	1,2	2,2	8,4	7,3	10	40	65,7
“Amigo plus”	3,0	0,01	0,01	3,0	0,06	0,06	2,1	5,2	4,4	2,6	3,4	15,6
“Amigo smokers”	0,9	0,01	1,0	1,9	0,08	0,6	8,0	10,6	2,1	0,2	4,3	17,1
“Tropicana”	3,0	0,01	0,01	3,0	0,03	0,5	1,8	5,3	0,7	20	0,5	26,5
“Hitdent”	3,1	0,01	0,01	3,1	0,03	1,4	2,1	6,6	10	20	0,5	37,1
“Eurodent”	1,3	0,01	0,01	1,3	0,08	0,6	0,5	2,5	2,3	0,2	4,4	9,4
“Silver”	1,2	0,01	0,01	1,2	0,03	1,1	0,7	3,0	4,2	6,0	0,2	13,4
“Radomed”	4,1	0,01	0,01	4,1	0,03	0,4	0,1	4,6	2,1	2,0	0,2	8,9
“Gold”	0,7	0,01	0,01	0,7	0,01	0,5	0,4	1,6	1,2	2,1	0,2	5,1
“Pepsodent”	9,1	0,01	0,01	9,1	0,03	2,4	90	101,5	0,7	3,2	1,5	106,9
“Colgate regular”	1,1	0,01	0,01	1,1	0,07	0,2	2,1	3,5	4,3	2,4	40	50,1
“Colgate total”	3,1	0,01	0,01	3,1	0,04	0,08	2,0	5,2	3,2	4,3	4,2	16,9
“Colgate whitening”	0,9	0,01	0,01	0,9	0,31	0,43	0,4	2,0	4,1	5,0	0,3	11,4
“Blend-a-med soda...”	2,1	0,01	0,01	2,1	0,02	0,7	2,0	4,8	2,1	7,2	3,4	17,5
“Blend-a-med complete”	9,0	0,01	0,01	9,0	0,03	0,8	1,1	10,9	2,2	6,1	4,2	23,4

Примечание.  $\Sigma_3$  – сумма первых трех наиболее токсичных металлов;  $\Sigma_6$  – сумма шести тяжелых элементов;  $\Sigma_{\text{общ}}$  – общая сумма определяемых элементов.

Анализ содержания тяжелых металлов в 20 зубных пастах показал, что общее количество особо токсичных металлов (свинец, мышьяк, ртуть) не превышало 9,0 мг/кг ни в одной из исследованных паст. Содержание свинца, мышьяка и ртути в зубных пастах “Мечта” (персик), “Macleans”, “Eurodent”, “Silver”, “Gold”, “Colgate regular”, “Colgate whitening” колебалось от 0,7 до 1,3 мг/кг, в зубных пастах “Мечта”, “Мечта” (мята), “Витоша”, “Amigo plus”, “Tropicana”, “Hitdent”, “Colgate total”, “Blend-a-med soda bicarbonate” – 2,1–3,1 мг/кг, “Aquafresh”, “Radomed” – 4,1–5,0 мг/кг, “Pepsodent” и “Blend-a-med complete” – до 9,0 мг/кг этих металлов.

В зубной пасте “Amigo smokers” отмечено значительное количество ртути – 1,0 мг/кг (по данным Госстандарта России, оно не должно превышать 0,01 мг/кг, международный стандарт ISO 5993 от 1991 г. устанавливает предел 1,0 мг/кг).

При оценке содержания ряда других металлов (меди, цинка, кадмия, алюминия, железа) общая их сумма не превышала 20,0 мг/кг в подавляющем большинстве исследованных паст. Концентрация этих металлов колебалась в пределах 25,0–25,5 мг/кг в зубных пастах “Мечта”, “Aquafresh”, “Tropicana”, в “Hitdent” она составила 36,6 мг/кг, возможно, за счет того, что эти четыре пасты находились в металлических тубах. Общее содержание металлов в зубной пасте “Pepsodent” достигало 106,9 мг/кг. В ней же обнаружен бериллий (0,01+0,003 мг/кг), который, как известно, относится к высокотоксичным элементам (ПДК в воде сравним с органическими соединениями ртути) [6].

Установлено, что нерастворимая в воде фракция содержит незначительные количества вредных для организма тяжелых металлов, что практически не влияет на суммарное количество тяжелых металлов в пастах.

Таким образом, атомно-эмиссионный анализ может быть эффективно использован при количественном определении токсичных элементов в предметах санитарии и гигиены. Полученные нами данные, а также проведенные автором работы [7] исследования микробиологических показателей этих же зубных паст могут быть использованы органами сертификации при совершенствовании нормативной документации.

1. Пасты зубные. Общие технические условия: Межгосударственный стандарт ГОСТ 7983-99. М., 2000.

2. Карцев А.В., Коваленко М.Н., Зажогин А.П. // Тезисы докладов XV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Минск, 24–29 мая 1993 г.: В 4 т. Мн., 1993. Т. 2. С. 74.

3. Методические рекомендации по спектроскопическому определению тяжелых металлов в биологических материалах и объектах окружающей среды / Подгот. М.Т. Дмитриевым, Э.И. Грановским. М., 1986.

4. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Проблемы аналитической химии: В 8 т. М., 1976. Т. 3. С. 131.

5. Скурихин И.М. // Вопр. питания. 1981. № 2. С. 10.

6. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев, 1987. С. 767.

7. Юдина Н.А. Комплексная оценка зубных паст по основным критериям качества: Автореф. дис. ... канд. мед. наук. Мн., 2001.

Поступила в редакцию 04.01.2002.

**Жанна Игнатьевна Булойчик** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры физической оптики.

**Климентий Иванович Червяковский** – аспирант кафедры лазерной физики и спектроскопии. Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор А.П. Зажогин.

**Наталья Александровна Юдина** – кандидат медицинских наук, ассистент первой кафедры терапевтической стоматологии МГМУ.

УДК 535.37

В.И. ПОПЕЧИЦ

### СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАММА-ОБЛУЧЕННЫХ РАСТВОРОВ ТРИКАРБОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Radiation stability of threecarbocyanine dyes solutions is investigated with spectral methods.

После аварии на Чернобыльской атомной электростанции значительно возрос интерес к исследованиям воздействия жестких излучений на различные объекты живой и неживой природы. При их проведении используются различные источники жестких излучений [1–3], методы и приборы современной радиационной физики и радиационной химии [1–6].

Растворы органических красителей в этом случае являются удобными модельными объектами, так как обладают интенсивными полосами поглощения и люминесценции в видимой области спектра, имеют достаточно высокий квантовый выход люминесценции, хорошо растворяются в различных органических и неорганических растворителях, доступны для исследователей. В последние годы в квантовой электронике и лазерной тех-

