

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

УДК 543.253

КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В КРАСКАХ ДЛЯ ДЕТСКОГО ТВОРЧЕСТВА

А.М. Брайкова, Н.П. Матвейко, В.В. Садовский

Во все времена неперенным условием при создании игрушек была их безопасность для детей. Например, при обработке скругляли все углы, избегали слишком мелких деталей. Деревянные игрушки покрывали только натуральными растительными красками или оставляли неокрашенными, чтобы обеспечить безопасность использования изделий детьми.

С развитием химической промышленности и появлением синтетических материалов, которые стали широко применяться взамен натуральных, проблема обеспечения безопасности детских игрушек стала еще более актуальной. Барьеры, выстраиваемые в разных странах надзорными службами различного уровня, не всегда позволяют избежать поступления на прилавки торговых сетей игрушек, а также изделий для детского творчества, не соответствующих установленным требованиям безопасности. Поэтому во всем мире в настоящее время ведется работа, направленная на разработку международных правовых документов, призванных стимулировать страны к оптимизации и совершенствованию систем производственного и государственного контроля качества и безопасности в области производства и потребления товаров для детей, в том числе игрушек и изделий для детского творчества.

В Европейском союзе (ЕС) с целью недопущения попадания на рынок игрушек с токсичными веществами принимаются директивы ЕС по безопасности игрушек, накладывающие строгие ограничения на химические вещества, которые используются при производстве детских игрушек. Так, например, наличие в игрушках соединений тяжелых металлов ртути, свинца, сурьмы, кадмия, хрома (VI), мышьяка, бария, селена и некоторых других разрешено только в виде микропримесей. В ЕС существует ряд стандартов серии EN 71 (EN 71-1 – EN 71-11), регламентирующих требования к процессу изготовления и маркировки игрушек, а также к показателям безопасности и методам их контроля.

В Республике Беларусь ведется активная работа по недопущению попадания на рынок игрушек, содержащих токсичные вещества. Разработан и принят ряд технических нормативно-правовых актов (ТНПА), устанавливающих требования к качеству и безопасности игрушек. Причем требования национальных стандартов РБ гармонизированы с требованиями международных стандартов EN и ISO. Также в РБ разработаны санитарные правила и нормы [1], устанавливающие гигиенические требования к качеству и безопасности игрушек, где эти требования приравнены к требованиям пищевых продуктов и изделий, длительно контактирующих с полостью рта. В целях повышения безопасности детей, установления единых требований к игрушкам Российской Федерации, Республики Беларусь и Республики Казахстан, участниками Таможенного союза принят технический регламент (ТР) «О безопасности игрушек» [2].

Важнейшим аспектом экспертизы игрушек являются исследования, в ходе которых определяются возможности миграции в организм химических веществ и солей тяжелых металлов. Как показал проведенный анализ отечественных и зарубежных стандартов в сфере качества и безопасности игрушек, особое внимание уделяется экспертизе изделий для детского творчества, в том числе красок для рисования пальцами. В РБ действует стандарт СТБ 1700–2006 (СТБ EN 71-7:2002) [3], регламентирующий требования к показателям безопасности и методам испытаний этого вида продукции. Согласно этому

стандарту краски для рисования пальцами – это цветные пастообразные или гелеобразные массы, изготовленные специально для детей и предназначенные для нанесения на определенную поверхность непосредственно пальцами рук. Этим стандартом установлены допустимые концентрации миграции элементов из красок для рисования пальцами, соответствующие EN 71-3:1994 [4], которые не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

Таблица 1 – Предельные значения миграции элементов из красок

Показатель	<i>Sb</i>	<i>As</i>	<i>Ba</i>	<i>Cd</i>	<i>Cr</i>	<i>Pb</i>	<i>Hg</i>	<i>Se</i>
Максимальная миграция элементов из красок, мг/кг	10	10	350	15	25	25	10	50

Менее жесткие требования к выделению ряда токсичных элементов из красок для рисования пальцами предъявляются стандартом ГОСТ ИСО 8124–3–2001 [5] и техническим регламентом (ТР) «О безопасности игрушек» [2]. Согласно этим документам выделение вредных химических элементов в модельную среду (соляную кислоту), содержащихся в 1 кг формирующих масс и красок, наносимых пальцами, не должно превышать норм, приведенных в таблице 2.

Таблица 2 – Максимально допустимые количества элементов, выделяющихся из 1 кг пасты для лепки и 1 кг краски для рисования пальцами

Показатель	<i>Sb</i>	<i>As</i>	<i>Ba</i>	<i>Cd</i>	<i>Cr</i>	<i>Pb</i>	<i>Hg</i>	<i>Se</i>
Максимально допустимое количество элементов, мг/кг	60	25	250	50	25	90	25	500

Требования приведенных стандартов направлены на снижение рисков, которые могут представлять для детей краски для рисования пальцами при их применении по назначению.

К сожалению, приведенные в таблицах 1 и 2 требования распространяются только на краски для рисования пальцами и не охватывают такую группу товаров для детского творчества, как краски гуашь и акварельные краски, поскольку они не предназначены для нанесения их на поверхность непосредственно пальцами. Однако известно, что зачастую в дошкольных учреждениях, либо дома именно гуашь используется для рисования пальцами по причине меньшей стоимости в сравнении с «пальчиковыми» красками. Помимо этого, в ходе работы с гуашью даже с помощью кисточек краска в подавляющем большинстве случаев попадает на кожу ребенка. Кроме того, в красках гуашь могут присутствовать и другие тяжелые металлы, не вошедшие в таблицы 1 и 2 (например, цинк и медь), попадание которых в организм ребенка может негативным образом сказаться на его здоровье. В связи с этим, представляло интерес определить содержание некоторых тяжелых металлов именно в красках гуашь.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ – методом инверсионной вольтамперометрии, основанном на предварительном накоплении анализируемых металлов в виде амальгамы на поверхности индикаторного электрод и последующем их растворением и регистрацией вольтамперной кривой [6], определить содержания цинка, кадмия, свинца и меди в красках гуашь для детского творчества.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования случайным образом выбраны краски гуашь, произведенные в Российской Федерации, шести цветов: желтого, зеленого, коричневого, оранжевого, фиолетового и синего.

Подготовку каждой пробы краски гуашь выполняли методом мокрой минерализации, в основе которого использована методика, описанная в работе [7], с применением двухкамерной программируемой печи ПДП – 18М следующим образом. Высушивание

навески пробы массой 0,5 г проводили при температуре 150 – 300 °С в течение 4-5 часов. Затем пробу обрабатывали концентрированной азотной кислотой и 30 %-ным раствором пероксида водорода, после чего раствор выпаривали в течение 20 – 30 мин при температуре 150 – 350 °С. Образовавшийся после выпаривания осадок озоляли при температуре 450 °С в течение 30 минут. Обработку пробы концентрированной азотной кислотой и 30 %-ным раствором пероксида водорода, выпаривание раствора и последующее озоление образовавшегося осадка повторяли неоднократно до образования однородной золы серо-белого цвета. Зола растворяли в 10 мл электролита (1 мл концентрированной муравьиной кислоты и 9 мл дистиллированной воды), нерастворившийся осадок отфильтровывали через складчатый фильтр. Из образовавшегося фильтрата отбирали аликвоту объемом 0,2, переносили в кварцевую ячейку и доводили объем раствора фоновым электролитом (водный раствор муравьиной кислоты концентрацией 0,4 моль/л) до 10 мл. После этого проводили анализ на содержание в фильтрате и пробе **Zn, Cd, Pb** и **Cu**.

Количество **Zn, Cd, Pb** и **Cu** определяли с использованием анализатора вольтамперметрического марки ТА-4 в двухэлектродной электрохимической ячейке. В качестве индикаторного электрода использовали амальгамированную серебряную проволоку, в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода – хлорсеребряный электрод. Пробу каждого образца анализировали не менее четырех раз. **Zn, Cd, Pb** и **Cu** в ячейке проводили методом добавок, для чего использовали стандартный раствор, содержащий по 2 мг/л каждого из определяемых металлов, который был приготовлен на основе государственных стандартных образцов (ГСО) и дважды дистиллированной воды (бидистиллята). Расчет концентрации тяжелых металлов в растворах проб краски гуашь выполняли с помощью специализированной компьютерной программы «VALabTx». Все результаты обрабатывали методом математической статистики. При этом по методике, представленной в работе [8], определяли 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 ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперметрии требует выбора оптимальных условий анализа, а именно: состава фонового электролита, потенциала и продолжительности всех стадий анализа, а также скорости развертки потенциала при регистрации вольтамперной кривой. Условия анализа проб красок гуашь для детского творчества получены на основании результатов комплекса исследований модельных растворов (растворы с известным содержанием **Zn, Cd, Pb** и **Cu**), выполненных нами ранее [9].

Установлено, что определение **Zn, Cd, Pb** и **Cu** в пробах краски гуашь с помощью анализатора марки ТА-4 и ртутного пленочного вибрирующего индикаторного электрода целесообразно проводить на фоновом электролите, содержащем 0,4 моль/л муравьиной кислоты, при следующих условиях. Электрохимическая очистка индикаторного электрода осуществлялась при переменном потенциале в диапазоне от +100 до -1150 мВ в течение 20 с, накопление металлов на поверхности индикаторного электрода при потенциале – 1350 мВ в течение 15 – 30 с (в зависимости от концентрации металлов в растворе), успокоение раствора при потенциале – 1100 мВ в течение 10 с, развертка потенциала со скоростью 80 мВ/с.

В качестве примера на рисунках 1 – 3 приведены вольтамперные кривые, полученные при определении содержания тяжелых металлов в пробах красок гуашь некоторых цветов.

Из рисунков видно, что на вольтамперных кривых растворов проб, зарегистрированных при анализе образцов краски гуашь желтого, коричневого и оранжевого цветов, при потенциалах, мВ (–1050 ÷ –780), (–450 ÷ –280) и (–20 ÷ +10) наблюдаются три пика, которые свидетельствуют об окислении цинка, свинца и меди, предварительно сконцентрированных на поверхности индикаторного электрода. Явно выраженные пики

окисления кадмия отсутствуют на всех представленных рисунках. При введении добавки 0,2 мл стандартного раствора, содержащего по 2 мг/л **Zn**, **Cd**, **Pb** и **Cu**, максимумы тока окисления **Zn**, **Pb** и **Cu** возрастают и появляются максимумы тока окисления **Cd**. Аналогичные вольтамперные кривые зарегистрированы для других изученных проб образцов красок.

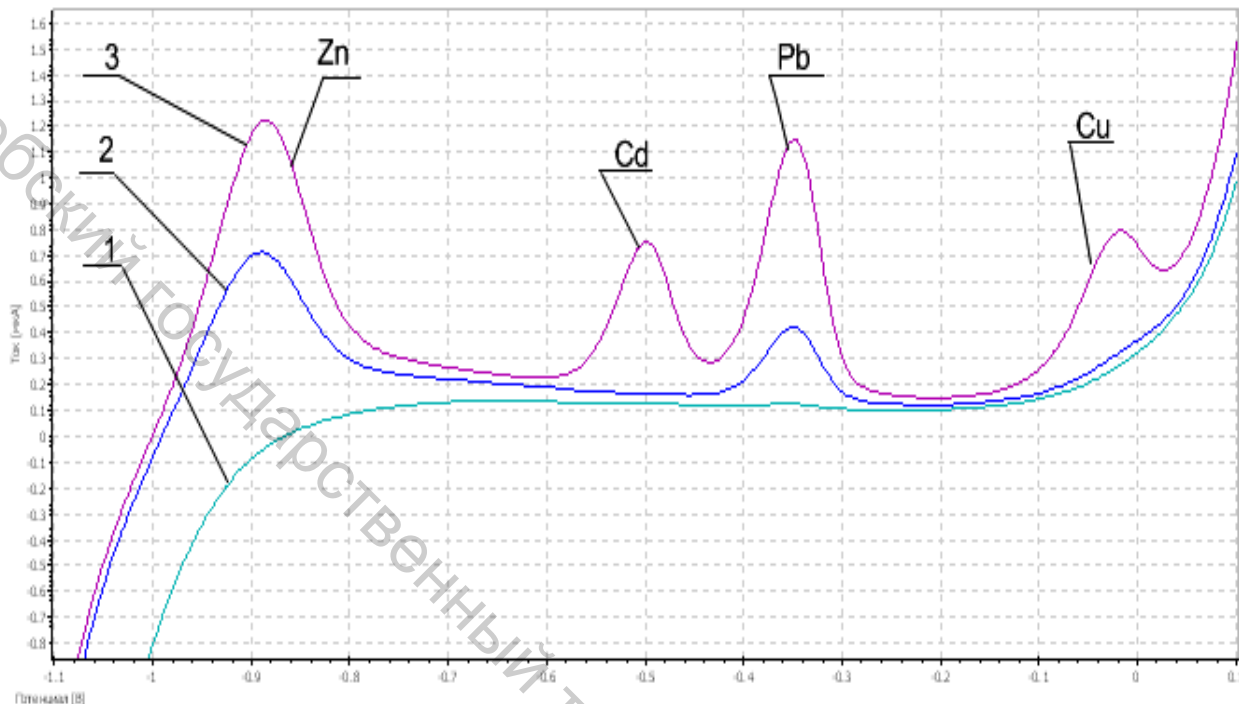


Рисунок 1 – Вольтамперные анодные кривые: 1 – фонового электролита, 2 – пробы краски гуашь желтого цвета, 3 – пробы с добавкой. Температура 25 °С

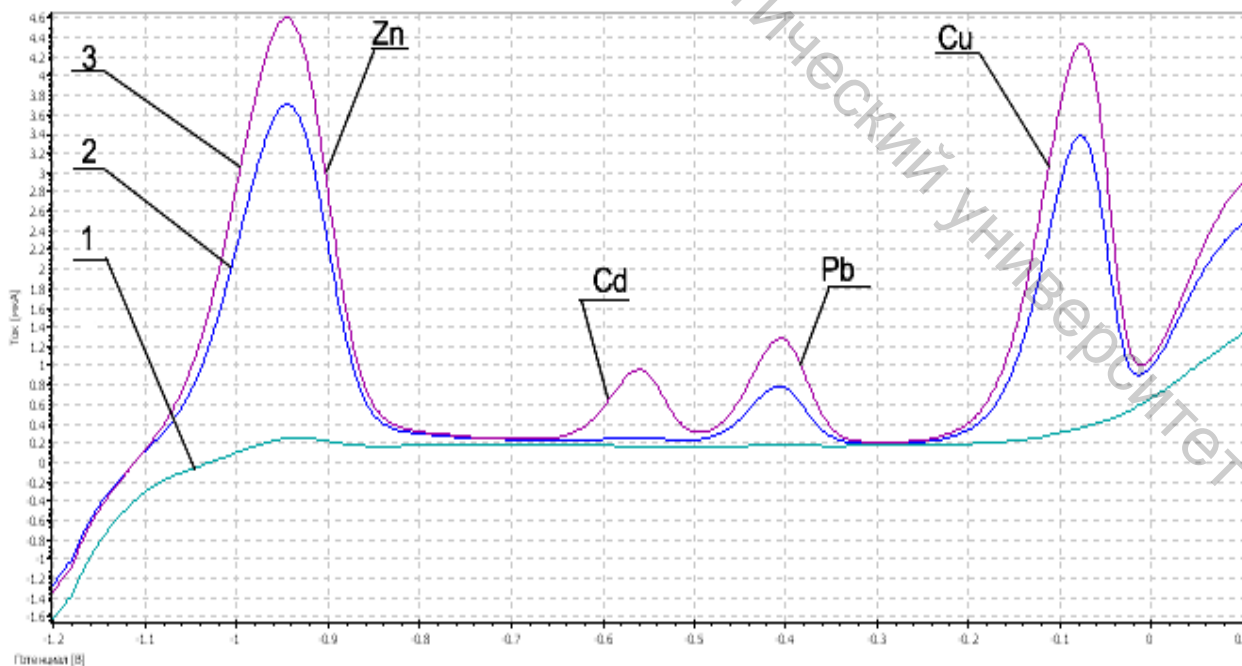


Рисунок 2 – Вольтамперные анодные кривые: 1 – фонового электролита, 2 – пробы краски гуашь *коричневого* цвета, 3 – пробы с добавкой. Температура 25 °С

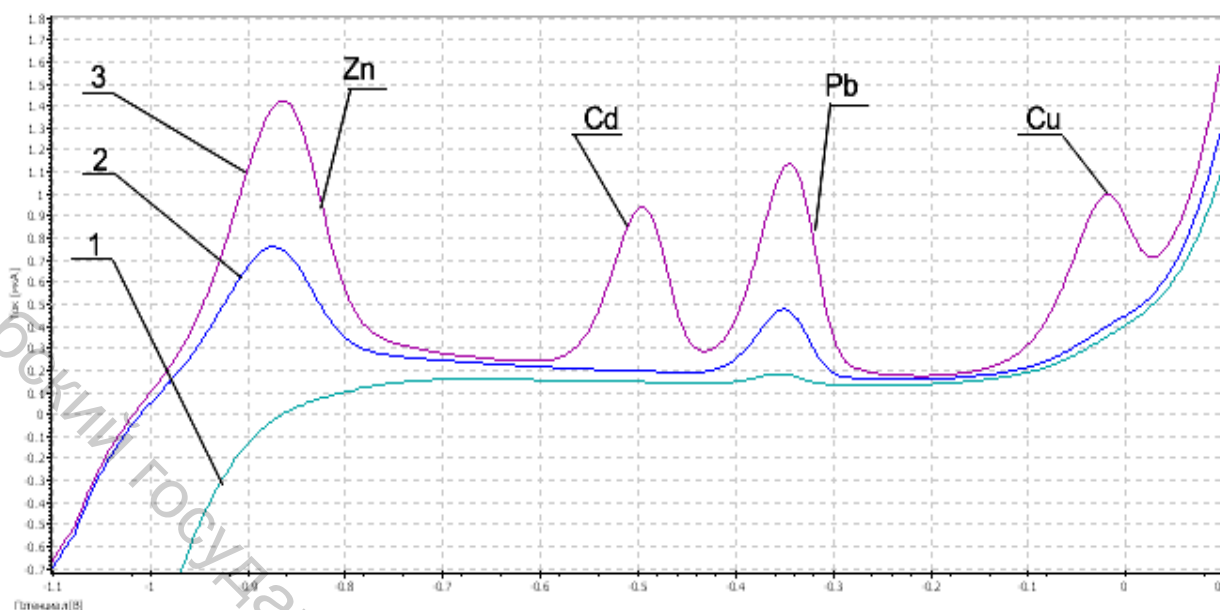


Рисунок 3 – Вольтамперные анодные кривые: 1 – фонового электролита, 2 – пробы краски гуашь *оранжевого* цвета, 3 – пробы с добавкой. Температура 25 °С

По разности вольтамперных кривых пробы с добавкой, пробы и фонового электролита рассчитано содержание тяжелых металлов в красках гуашь для детского творчества. Результаты определения содержания **Zn**, **Cd**, **Pb** и **Cu** приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Содержание **Zn**, **Cd**, **Pb** и **Cu** в красках гуашь для детского творчества

№	Цвет краски	Содержание металлов, мг/кг							
		Zn	<i>S_r</i> , %	Cd	<i>S_r</i> , %	Pb	<i>S_r</i> , %	Cu	<i>S_r</i> , %
1	желтый	14,0±0,2	1,3	-	-	4,3±0,1	1,7	0,22±0,01	3,3
2	зеленый	581±2,4	0,3	-	-	7,0±0,1	1,3	188±1,0	0,4
3	коричневый	18,0±0,2	0,8	0,29±0,01	3,1	4,1±0,1	1,8	49,0±0,3	0,4
4	оранжевый	12,0±0,2	1,2	0,42±0,02	2,9	9,1±0,2	1,2	5,5±0,1	1,3
5	фиолетовый	9,4±0,1	0,8	2,50±0,06	1,7	4,8±0,1	1,5	2,71±0,07	1,8
6	синий	129±0,9	0,5	-	-	2,20±0,06	1,9	4,9±0,1	1,5

Из таблицы 3 видно, что кадмий не обнаружен в образцах краски гуашь желтого, зеленого и синего цветов. Содержание кадмия в образцах краски коричневого, оранжевого и фиолетового цветов не превышает значений максимальных концентраций, приведенных в таблицах 1 и 2. Свинец присутствует во всех проанализированных образцах краски гуашь, однако его содержание также не превышает установленных норм.

Содержание цинка и меди не ограничивается требованиями стандартов на краски для рисования пальцами. Однако присутствие меди и цинка отмечено во всех исследуемых образцах. Причем следует отметить, что максимальное количество цинка (581 мг/кг) и меди (188 мг/кг) содержится в краске гуашь зеленого цвета. Также отмечено относительно высокое содержание цинка (129 мг/кг) в краске гуашь синего цвета.

В таблице представлены результаты расчета основных характеристик погрешностей выполненных измерений. Относительные стандартные отклонения (S_r) определения содержания **Zn**, **Cd**, **Pb** и **Cu** в красках гуашь не превышают, %: 1,3; 3,1; 1,9; 3,3 соответственно. Интервальные значения ($\pm \Delta x$) содержания цинка, кадмия, свинца и меди для всех исследованных проб лежат в диапазонах, мг/кг: от $\pm 0,1$ до $\pm 2,4$; от $\pm 0,01$ до $\pm 0,06$; от $\pm 0,06$ до $\pm 0,2$ и от $\pm 0,01$ до $\pm 1,0$ соответственно.

ВЫВОД

Метод инверсионной вольтамперометрии может быть успешно (с относительным стандартным отклонением не более 1,2 %) применен для определения **Zn**, **Cd**, **Pb** и **Cu** при их совместном присутствии в красках для детского творчества. В изученных образцах красок гуашь различных цветов содержание кадмия и свинца не превышает максимально допустимых значений, установленных требованиями ТНПА. Во всех проанализированных образцах красок присутствуют цинк и медь в количествах, мг/кг: 9,4 – 581 и 0,22 – 188 соответственно.

Список использованных источников

1. Игрушки и игры. Гигиенические требования безопасности. Методы контроля. Требования к производству и реализации. СанПиН 2.4.7.14–34–2003. – Введ. 23.02.2005.
2. О безопасности игрушек. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 008/2011. – Введ. 23.09.2011.
3. Игрушки. Требования безопасности. Часть 7. Краски для рисования пальцами. Технические требования и методы испытаний. СТБ 1700–2006 (СТБ EN 71-7:2002). – Введ. 01.06.2007. – Минск : Изд-во стандартов, 2007. – 29 с.
4. Безопасность игрушек. Часть 3. Миграция элементов. EN 71-3:1994. – Введ. 21.12.1994. – Получено из CEN, DIN. – 26 с.
5. Игрушки. Общие требования безопасности и методы испытаний. Выделение вредных для здоровья ребенка элементов. ГОСТ ИСО 8124–3–2001. – Введ. 01.06.2006. – Стандартинформ, 2006. – 16 с.
6. Выдра, Ф. Инверсионная вольтамперометрия / Ф. Выдра, К. Штулик, Э. Юлакова. – Москва : Мир, 1980. – 278 с.
7. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов : ГОСТ 26929. – Введ. 01.01.1996. – Минск : Изд-во стандартов, 1995. – 16 с.
8. Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания : МИ 2336–95. – Введ. 09.12.1997. – Екатеринбург, 1995. – 45 с.
9. Брайкова, А. М. Определение тяжелых металлов в кремах для лица методом инверсионной вольтамперометрии / Н. П. Матвейко // Вестник ВГТУ. – 2012. – Вып. 22. – С. 111–116.

Статья поступила в редакцию 14.02.2013.

Выходные данные

Брайкова, А. М. Контроль содержания тяжелых металлов в красках для детского творчества / А. М. Брайкова, Н. П. Матвейко, В. В. Садовский // Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2013. – № 24. – С. 87.