Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций этоксилата изодецилового спирта в атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом тонкослойной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2386—08

Издание официальное

Москва • 2009

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. Методы контроля. Химические факторы

Измерение концентраций этоксилата изодецилового спирта в атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом тонкослойной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2386-08

ББК 51.21
И-37

И-37 **Измерение** концентраций этоксилата изодецилового спирта в атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом тонкослойной хроматографии. Методические указания. - М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 12 с.

1. Разработаны Федеральным научным центром гигиены им. Ф.Ф.Эрисмана (Юдина Т.В., Федорова Н.Е., Егорова М.В., Волчек С.И., Иванов Г.Е.).
2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 3 апреля 2008 г. № 1).
3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г.Г.Онищенко 2 июля 2008 г.
4. Введены в действие с 6 сентября 2008 г.
5. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16 Печ. л. 0,75

Тираж 200 экз.

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18/20.

Тиражировано отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89.

© Роспотребнадзор, 2009
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г.Г. Онищенко
2 июля 2008 г.
Дата введения: 6 сентября 2008 г.

4.1. Методы контроля. Химические факторы

Измерение концентраций этоксилата изодецилового спирта в атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом тонкослойной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.2386-08

Настоящие методические указания устанавливают метод тонкослойной хроматографии (ТСХ) для измерения массовой концентрации этоксилата изодецилового спирта в атмосферном воздухе населенных мест в диапазоне 0,008– 0,16 мг/м^3 и смывах с кожных покровов операторов в диапазоне 5 – 100 мкг/смыв.

Этоксилат изодецилового спирта - *альфа*-изодецил-*омега*-гидроксиполи (оксиэтилен) - IUPAC

$$C_{10}H_{21}\text{-O-}(CH_2\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH})_n\text{-H, где } n \simeq 7$$

$(C_2H_4O)_n\ C_{10}H_{22}O$

Мол. масса (средняя) 456

Прозрачная бесцветная жидкость с легким запахом. Хорошо растворим в воде, в этаноле и 2-пропаноле, нерастворим в неполярных органических растворителях и маслах. Давление паров при 20°С – 3,3*10^3 Па.

Агрегатное состояние в воздушной среде – аэрозоль и пары.

Область применения

Этоксилат изодецилового спирта используется в качестве прилипателя (адьювата) в гербицидных препаратах. Вещество уменьшает поверхностное натяжение побегов растений, обеспечивая образование однородной пленки на поверхности листьев, что улучшает адгезию гербицида и его адсорбцию листвой. За счет этого повышается гербицидный эффект и скорость воздействия препарата, что особенно важно в период замедленного роста (связанного с сухой и/или холодной погодой), а также для сорняков, смачивание которых затруднено.

ОБУВ в атмосферном воздухе населенных мест – 0,01 мг/м^3.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 25%, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерения концентраций этоксилата изодецилового спирта выполняют методом тонкослойной хроматографии (ТСХ), основанным на разделении веществ в тонком слое силикагеля и обнаружении зон локализации при обработке модифицированным реактивом Драгендорфа.

Отбор проб воздуха осуществляют концентрированием в этиловый спирт.

Предел обнаружения в анализируемом объеме – 0,5 мкг.

Смыв с кожных покровов проводят этиловым спиртом. Предел обнаружения в пробе смыва - 5 мкг.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797-75
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Колбы мерные вместимостью 2-50-2 и 2-100-2 вместимостью 50 и 100 см^3	ГОСТ 1770
Меры массы	ГОСТ 7328
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 0,1; 0.2; 1,0; 5,0 и 10 см^3	ГОСТ 20292

Пробирки градуированные вместимостью 10 см^3	ГОСТ 1770
Пробоотборное устройство ПУ-4Э исп. 1, ЗАО "ОПТЭК", г. Санкт-Петербург)	Номер Госреестра 14541-05
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1^{0}С, пределы измерения 0 - 55^{0}С	ТУ 215-73Е
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50 100 см^3	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Препарат Адью, Ж (900 г/л), ЗАО Фирма «Август»	
Вода дистиллированная	ГОСТ 6790
Барий двухлористый, хч	ГОСТ 4108
Висмут(III) азотнокислый, чда	ГОСТ 4110
Калий йодистый, хч	ГОСТ 4232
Кислота орто-фосфорная, 85%-ная, хч	ГОСТ 6552
Кислота уксусная ледяная, хч	ГОСТ 61
Натрий углекислый, хч	ГОСТ 83
Аммиак водный, 25%-ный раствор	ГОСТ 3760
Ацетон, чда	ГОСТ 2603-79
Пропанол-1, хч	ТУ 6-09-4344-77
Хлороформ, хч	ТУ 6-09-4263-76
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ Р 51652 или ГОСТ 18300

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Бязь хлопчатобумажная белая	
Воронки конусные диаметром 40-45 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Камера хроматографическая	ГОСТ 25336
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 50 и 100 см^3	ГОСТ 9737

Колбы плоскодонные на шлифе вместимостью 100 и 150 см^3	ГОСТ 9737
Пинцет	
Пластинки с закрепленным слоем силикагеля (TCL aluminium sheets 20x20 cm Silica gel 60), фирмы «Merck»	
Поглотительный прибор Рыхтера	ТУ 25-11-1136-75
Пульверизатор	ГОСТ 25336
Ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, (Швейцария)	
Стекловата	
Стеклянные емкости вместимостью 100 см^3 с герметичной металлической крышкой	
Стеклянные палочки	

Допускается применение другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе на должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя.

К проведению пробоподготовки допускают специалиста с квалификацией “лаборант”, имеющего опыт работы в химической лаборатории.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующее условие:

процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20±5)^{0}С и относительной влажности не более 80%.

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: приготовление растворов, подвижных фаз для ТСХ, проявляющего реагента, градуировочных растворов и растворов внесения, установление градуировочной характеристики, подготовка поглотительных приборов и салфеток для отбора проб, отбор проб.

7.1. Приготовление 20% раствора бария хлористого

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 20 г хлорида бария, растворяют в 50-60 $см^3$ дистиллированной воды, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.2. Приготовление 40% раствора калия йодистого

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 40 г калия йодистого, растворяют в 50-60 $см^3$ дистиллированной воды, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.3. Приготовление подвижных фаз для ТСХ

При определении этоксилата изодецилового спирта применяют последовательное развитие хроматограммы в двух подвижных фазах.

7.3.1. Подвижная фаза №1: хлороформ – ацетон (5:1 по объему)

В коническую колбу вместимостью 100 $см^3$ с пришлифованной пробкой вносят 50 $см^3$ хлороформа и 10 $см^3$ ацетона, тщательно перемешивают. Подвижную фазу наливают в хроматографическую камеру слоем не более 1 см за 30 минут до начала хроматографирования.

7.3.2. Подвижная фаза №2: н-пропанол – аммиак 25%-ный водный раствор, (84:30, по объему)

В коническую колбу вместимостью 150 $см^3$ с пришлифованной пробкой вносят 84 $см^3$ н-пропанола и 30 $см^3$ 25%-ного водного раствора аммиака, тщательно перемешивают. Смесь растворителей наливают в хроматографическую камеру слоем не более 1 см за 30 минут до начала хроматографирования.

7.4. Приготовление проявляющего реактива

Проявляющим реактивом служит модифицированный реактив Драгендорфа.

Основной раствор. Навеску нитрата висмута массой 0,17 г помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют в 22 $см^3$ ледяной уксусной кислоты, добавляют 10 $см^3$ 40%-ного раствора йодистого калия, доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в холодильнике при температуре 4-6^{0}С в течение 2-х недель.

Рабочий раствор. В коническую колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 10 $см^3$ основного раствора, прибавляют 1 $см^3$ 85%-ной ортофосфорной кислоты, 10 $см^3$ этилового спирта и 5 $см^3$ 20%-ного двухлористого бария, перемешивают. Раствор готовят непосредственно перед употреблением.

7.5. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.5.1. Исходный раствор этоксилата изодецилового спирта для градуировки (концентрация 1 мг/$см^3$). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,1111 г препарата Адью, Ж, содержащего 900 г/$дм^3$ этоксилата изодецилового спирта, доводят до метки этиловым спиртом, тщательно перемешивают.

Раствор хранят при комнатной температуре в темноте в течение месяца.

7.5.2. Рабочие растворы этоксилата изодецилового спирта для градуировки и внесения (концентрация 5-100 мкг/$см^3$)

В 5 мерных колб вместимостью 100 $см^3$ помещают по 0.5; 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 $см^3$ исходного раствора этоксилата изодецилового спирта, доводят до метки этиловым спиртом, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы с концентрацией 5; 10; 20; 50 и 100 мкг/$см^3$.

Растворы хранят при комнатной температуре в темноте в течение месяца.

Эти растворы используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом “внесено-найдено”.

7.6. Подготовка поглотительных приборов для отбора проб воздуха

В поглотительные приборы Рыхтера помещают по 10 $см^3$ этилового спирта, герметизируют заглушками.

7.7. Подготовка салфеток для проведения смыва

Вырезанные салфетки (лоскуты) из белой бязи размером 10х10 см последовательно обрабатывают 5%-ным раствором углекислого натрия

(при кипячении), промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, 2-х кратно промывают этиловым спиртом, сушат на воздухе при комнатной температуре. До использования салфетки хранят в герметично закрытой стеклянной таре.

8. Отбор и хранение проб воздуха

Отбор проб проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.4.02-81 "ОПА. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ в воздухе населенных мест".

В течение 15,5 мин отбирают 2-е параллельные пробы, для чего воздух аспирируют с объемным расходом 2 $дм^3$/мин через 2 поглотительных прибора Рыхтера, заполненные 10 $см^3$ этилового спирта, установленные параллельно.

Для измерения концентрации этоксилата изодецилового спирта на уровне 0,8 ОБУВ атмосферного воздуха необходимо отобрать 62 $дм^3$ воздуха (две параллельные пробы по 31 $дм^3$ воздуха). Отобранные пробы могут храниться при комнатной температуре в темноте в течение 15-ти дней.

9. Условия проведения смыва

Смывы проводят в конце работы или после выполнения отдельных операций с открытых и закрытых спецодеждой или другими средствами индивидуальной защиты участков тела (лоб, лицо, шея, спина, грудь, предплечье, голень, кисти рук, включая межпальцевые промежутки).

До работы выбирают участок кожи, обрабатывают его с целью удаления загрязнений, фиксируют площадь (не менее 200 $см^2$). При необходимости отбирают фоновые смывы.

Смыв проводят способом обмыва фиксированного участка кожи этиловым спиртом, налитого в количестве 20 $см^3$ в стеклянную емкостью с металлической крышкой. Тканевой салфеткой, смоченной растворителем, с помощью пинцета (индивидуально) обмывают кожный покров сверху вниз. Операцию повторяют дважды.

Возможный срок хранения отобранных проб смывов, помещенных в герметично закрытые емкости, при комнатной температуре в темноте - 15 дней.

10. Выполнение измерений

10.1. Воздушная среда

Содержимое поглотительных сосудов 2-х параллельно экспонированных проб переносят в круглодонную колбу на 50 $см^3$, поглотители

дополнительно обмывают еще 2-3 см^3 этилового спирта, который также переносят в колбу, растворитель упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40°С до объема ~ 1 см^3, затем растворитель отдувают потоком теплого воздуха до объема 0,2-0,3 см^3.

Полученную пробу наносят на хроматографическую пластину. Рядом наносят по 0,1 см^3 градуировочных растворов с концентрацией 5; 10; 20 и 50 и 100 мкг/см^3, что соответствует содержанию этоксилата изодецилового спирта 0,5, 1, 2, 5 и 10 мкг.

Пластинку помещают в камеру для хроматографирования, содержащую подвижную фазу №1.

После развития хроматограммы (подъем фронта на 10-12 см) пластинку вынимают из камеры, оставляют под тягой до испарения растворителей и помещают в камеру, предварительно заполненную подвижной фазой № 2.

После повторного развития хроматограммы (подъем фронта на 10-12 см) пластинку вынимают из камеры, высушивают под тягой и обрабатывают из пульверизатора проявляющим реактивом.

Этоксилат изодецилового спирта проявляется в виде 2-х ярких оранжевых пятен на светло-желтом фоне. Rf = 0,85±0,03 (основное пятно); Rf = 0,59±0,05 (пятно существенно менее интенсивное).

Содержание этоксилата изодецилового спирта определяют визуально (по основному пятну) сравнением площади и интенсивности пятен анализируемого и градуировочных растворов или рассчитывая площадь пятен с использованием миллиметровой бумаги.

Допустимо построение градуировочной характеристики зависимости площади пятна (в мм^2) от содержания этоксилата изодецилового спирта в пробе (в мкг).

10.2. Смывы с кожных покровов

Пробу смыва сливают (через воронку) в колбу для упаривания на 100 см^3, с помощью пинцета извлекают салфетку, помещают в конусную химическую воронку, установленную в муфту колбы для упаривания, тщательно отжимают и промывают этиловым спиртом дважды порциями по 10 см^3, предварительно ополаскивая растворителем емкость, в которой находилась проба.

Объединенный раствор упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40^{0}С до

объема ~ 2-3 см^3. Раствор переносят в градуировонную пробирку вместимостью 10 см^3, затем растворитель отдувают потоком теплого воздуха до объема 1 см^3 (точно).

Аликвоту полученной пробы объемом 0,1 см^3 наносят на хроматографическую пластину. Рядом наносят по 0,1 см^3 градуировочных растворов с концентрацией 5; 10; 20 и 50 и 100 мкг/см^3, что соответствует содержанию этоксилата изодецилового спирта 0,5, 1, 2, 5 и 10 мкг.

Далее хроматограмму развивают последовательно в подвижных фазах №№ 1 и 2, зат обрабатывают проявляющим реагентом аналогично выполнению измерений в пробах атмосферного воздуха (п.10.1) Содержание этоксилата изодецилового спирта определяют визуально (по основному пятну) сравнением площади и интенсивности пятен анализируемого и градуировочных растворов или рассчитывая площадь пятен с использованием миллиметровой бумаги.

11. Обработка результатов анализа

11.1. Воздух рабочей зоны

Массовую концентрацию этоксилата изодецилового спирта в пробе воздуха (X), мг/м^3 рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot K / V_t, \text{ где}$$

C – содержание этоксилата изодецилового спирта в аликвоте градуировочного раствора, площадь и интенсивность пятна которого соответствует анализируемому, мкг;

V_t – объем пробы воздуха, отобранный для анализа (аспирация через 1 поглотительный прибор), приведенный к нормальным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 0°С), дм^3.

$$V_t = 0{,}357 * P * ut/(273+T), \text{ где}$$

T – температура воздуха при отборе проб (на входе в аспиратор), град. С,

P – атмосферное давление при отборе пробы, мм рт. ст.

u – расход воздуха при отборе пробы, дм^3/мин,

t – длительность отбора пробы, мин.

K=1/2 – коэффициент, учитывающих отбор воздуха одновременно в два поглотителя, установленных параллельно.

За результат анализа ($\overline{X}$) принимается среднее арифметическое результатов двух параллельных определений X_1 и X_2 ($\overline{X} = (X_1 + X_2)/2$), расхождение между которыми не превышает значений норматива оперативного контроля сходимости (d):

$|X_1 - X_2| \leq d.$

$$d = d_{отн.} * \bar{X}/100, \text{ мг/м}^3$$

где d -норматив оперативного контроля сходимости, мг/м^3;
$d_{отн.}$ -норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 35 %).

11.2. Смывы с кожных покровов

Массовую концентрацию этоксилата изодецилового спирта в пробе смыва (X), мкг/смыв, рассчитывают по формуле:

$$X = C * W/A, \text{ где}$$

С – содержание этоксилата изодецилового спирта в аликвоте градуировочного раствора, площадь и интенсивность пятна которого соответствует анализируемому, мкг;

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

А – объем аликвоты пробы, наносимый на пластинку, см^3.

12. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

- результат анализа $\bar{X}$ в мг/м^3 или мкг/смыв (с указанием площади смыва в см^2), характеристика погрешности δ, % (± 25%), P = 0,95 или

$\bar{X} \pm \Delta$ мг/м^3 (мкг/смыв, площадь смыва, см^2), P = 0,95,

где Δ - абсолютная погрешность.

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \bar{X}}{100}, \text{ мг/м}^3 \text{ (мкг/смыв)}$$

Результат измерений должен иметь тот же десятичный разряд, что и погрешность.

Если содержание вещества менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

*"содержание этоксилата изодецилового спирта в пробе атмосферного воздуха населенных мест – менее 0,008 мг/м^3; смыва – менее 5 мкг/смыв"**

** - 0,008 мг/м^3- предел обнаружения при отборе 62 дм^3 воздуха; 5,0 мкг/смыв -- предел обнаружения в пробе смыва (фиксированная площадь смыва, 200 см^2.*

13. Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ ИСО 5725–1-6. 2002 "Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений".