

**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**

БК 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.

**БК 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

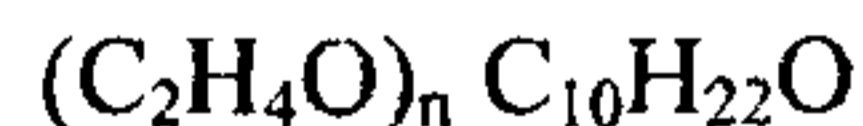
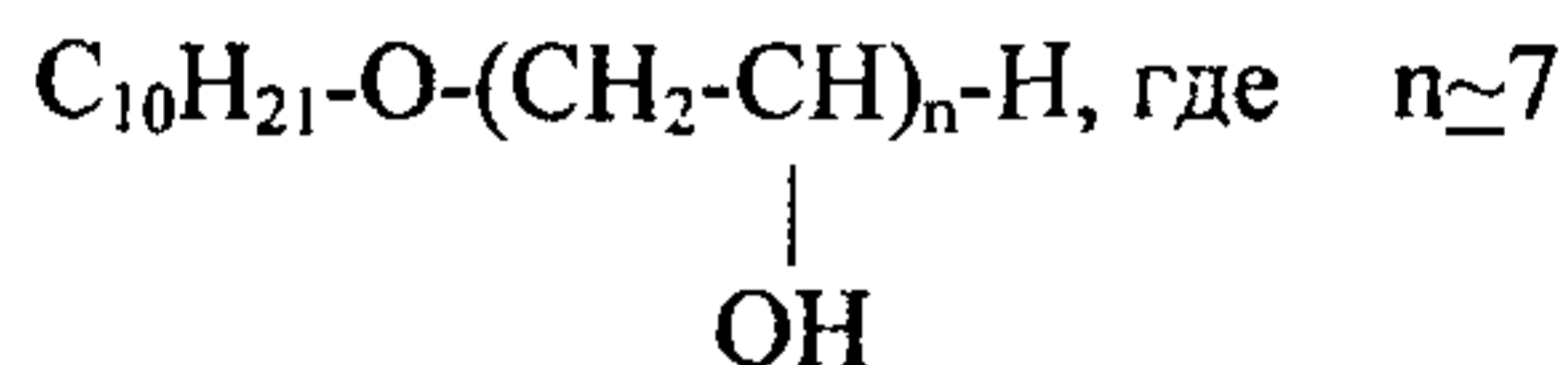
**Измерение концентраций этоксилата изодецилового спирта  
в атмосферном воздухе населенных мест и смывах  
с кожных покровов операторов  
методом тонкослойной хроматографии**

## 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<sup>3</sup> и смывах с кожных покровов операторов в диапазоне 5 – 100 мкг/смыв.

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



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°C – 3,3\*10<sup>3</sup> Па.

Агрегатное состояние в воздушной среде – аэрозоль и пары.

*Область применения*

Этоксилат изодецилового спирта используется в качестве прилипателя (адьюванта) 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<sup>3</sup>.

### **1. Погрешность измерений**

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей  $\pm 25\%$ , 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 <sup>3</sup>	ГОСТ 1770
Меры массы	ГОСТ 7328
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 0,1; 0,2; 1,0; 5,0 и 10 см <sup>3</sup>	ГОСТ 20292

Пробирки градуированные вместимостью 10 см <sup>3</sup>	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 <sup>0</sup> С, пределы измерения 0 - 55 <sup>0</sup> С	ТУ 215-73Е
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50 100 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

### **3.2. Реактивы**

Препарат Адьо, 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 ректифицированный	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 <sup>3</sup>	ГОСТ 9737

## МУК 4.1.2386-08

Колбы плоскодонные на шлифе вместимостью 100 и ГОСТ 9737  
150 см<sup>3</sup>  
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

Стекланные емкости вместимостью 100 см<sup>3</sup> с герметичной  
металлической крышкой

Стекланные 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 не 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  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$  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<sup>3</sup> помещают 20 г хлорида бария, растворяют в 50-60 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

### ***7.2. Приготовление 40% раствора калия йодистого***

В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 40 г калия йодистого, растворяют в 50-60 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> с пришлифованной пробкой вносят 50 см<sup>3</sup> хлороформа и 10 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> с пришлифованной пробкой вносят 84 см<sup>3</sup> н-пропанола и 30 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>, растворяют в 22 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты, добавляют 10 см<sup>3</sup> 40%-ного раствора йодистого калия, доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в холодильнике при температуре 4-6<sup>0</sup>С в течение 2-х недель.

Рабочий раствор. В коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> вносят 10 см<sup>3</sup> основного раствора, прибавляют 1 см<sup>3</sup> 85%-ной ортофосфорной кислоты, 10 см<sup>3</sup> этилового спирта и 5 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>).* В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 0,1111 г препарата Адью, Ж, содержащего 900 г/дм<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>)*

В 5 мерных колб вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают по 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>.

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<sup>3</sup> этилового спирта, герметизируют заглушками.

### **7.7. Подготовка салфеток для проведения смыва**

Вырезанные салфетки (лоскуты) из белой бязи размером 10x10 см последовательно обрабатывают 5%-ным раствором углекислого натрия

(при кипячении), промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, 2-хкратно 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<sup>3</sup>/мин через 2 поглотительных прибора Рыхтера, заполненные 10 см<sup>3</sup> этилового спирта, установленные параллельно.

Для измерения концентрации этоксилата изодецилового спирта на уровне 0,8 ОБУВ атмосферного воздуха необходимо отобрать 62 дм<sup>3</sup> воздуха (две параллельные пробы по 31 дм<sup>3</sup> 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<sup>2</sup>). При необходимости отбирают фоновые смывы.

Смыв проводят способом обмыва фиксированного участка кожи этиловым спиртом, налитого в количестве 20 см<sup>3</sup> в стеклянную емкость 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<sup>3</sup>, поглотители

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

Полученную пробу наносят на хроматографическую пластину. Рядом наносят по 0,1 см<sup>3</sup> градуировочных растворов с концентрацией 5; 10; 20 и 50 и 100 мкг/см<sup>3</sup>, 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.  $R_f = 0,85 \pm 0,03$  (основное пятно);  $R_f = 0,59 \pm 0,05$  (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<sup>2</sup>) 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<sup>3</sup>, 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<sup>3</sup>, предварительно ополаскивая растворителем емкость, в которой находилась проба.

Объединенный раствор упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40°С до

объема ~ 2-3 см<sup>3</sup>. Раствор переносят в градуированную пробирку вместимостью 10 см<sup>3</sup>, затем растворитель отдувают потоком теплого воздуха до объема 1 см<sup>3</sup> (точно).

Аликвоту полученной пробы объемом 0,1 см<sup>3</sup> наносят на хроматографическую пластину. Рядом наносят по 0,1 см<sup>3</sup> градуировочных растворов с концентрацией 5; 10; 20 и 50 и 100 мкг/см<sup>3</sup>, 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<sup>3</sup> рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot K / V_i, \text{ где}$$

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

V<sub>i</sub> – объем пробы воздуха, отобранный для анализа (аспирация через 1 поглотительный прибор), приведенный к нормальным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 0°С), дм<sup>3</sup>.

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

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<sup>3</sup>/мин,

t – длительность отбора пробы, мин.

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

За результат анализа ( $\bar{X}$ ) принимается среднее арифметическое результатов двух параллельных определений X<sub>1</sub> и X<sub>2</sub> ( $\bar{X} = (X_1 + X_2)/2$ ), расхождение между которыми не превышает значений норматива оперативного контроля сходимости (d):

$$|X_1 - X_2| \leq d.$$

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

где  $d$  - норматив оперативного контроля сходимости, мг/м<sup>3</sup>;  
 $d_{\text{отн.}}$  - 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:

$$X = C \cdot W/A, \text{ где}$$

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

$W$  – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см<sup>3</sup>;

$A$  – объем аликвоты пробы, наносимый на пластинку, см<sup>3</sup>.

### 12. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

- результат анализа  $\bar{X}$  в мг/м<sup>3</sup> или мкг/смыв (с указанием площади смыва в см<sup>2</sup>), характеристика погрешности  $\delta$ , % ( $\pm 25\%$ ),  $P = 0,95$  или  $\bar{X} \pm \Delta$  мг/м<sup>3</sup> (мкг/смыв, площадь смыва, см<sup>2</sup>),  $P = 0,95$ , где  $\Delta$  - 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<sup>3</sup>; смыва – менее 5 мкг/смыв”\**

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

### 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”.