

Я. В. МАКАРЧУК, В. Ф. ДЕМЧЕНКО,
Л. М. КРАСНОКУТСКАЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОДЕЦИЛОКСИПРОПИЛАМИНА И ЕГО АЦЕТАТА В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ МЕТОДОМ ВЭЖХ

Розроблено методику вимірювання сумарної концентрації ізодецилоксипропіламіну і його ацетату у повітрі методом високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ), що дозволяє здійснювати контроль за дотриманням ГДК у повітрі робочої зони при застосуванні флотореагенту Procol СК921 (М).

The method of HPLC measuring of total concentration of isodecyloxypropylamine and its acetate is developed in air, allowing to carry out the control of the observance of TLV in working zone air at application of flotation reagent Procol СК921 (M).

Аналитический контроль за содержанием химических соединений в воздухе рабочей зоны промышленных предприятий остается одной из актуальных проблем как химического анализа, так и медицины труда.

Ассортимент используемых веществ постоянно обновляется и расширяется. Однако, многие из них обладают потенциальной опасностью для работающих. К их числу относятся первичные и вторичные амины, а также их производные.

Особое место среди них занимает изодецилоксипропиламин (ИДПА), на основе которого в настоящее время применяется предложенный фирмой "Ciba Speciality Chemicals" (Великобритания) флотационный реагент Procol СК921 (М). Его использование в технологии магнитно-флотационной доводки концентратов в горнорудной промышленности позволяет повысить содержание железа в концентрате до 70 %.

Состав флотационного реагента:

изодецилоксипропиламин – $(95 \pm 0,5 \%)$,
изодецилоксипропиламинацетат – $(R-O(CH_2)_3-NH_2) + (5 \pm 0,5 \%)$,
 $(R-O(CH_2)_3-NH_3^+-OOC-CH_3)$, где $R = C_{17-20}$.

Физико-химические свойства

ИДПА представляет собой бесцветную жидкость со специфическим аммиачным запахом. Молекулярная масса – 313–355 (в зависимости от R), плотность – 0,85 г/см³. Температура кипения ($T_{\text{кипения}}$) – 200 °С, температура плавления – ($T_{\text{плавления}}$) – 10 °С.

Токсичность

По острой пероральной токсичности ИДПА относится к 3 классу опасности, по ингаляционной токсичности – к 2 классу опасности; умеренно раздражает кожу и слизистые оболочки глаз, является потенциальным аллергеном. Обладает слабыми кумулятивными свойствами.

Гигиеническая регламентация

Сопоставление физико-химических, токсических свойств, гигиенических нормативов (в воздухе, воде и др.) ряда аналогичных соединений, а также анализ зависимости их токсических свойств от длины углеводородной цепи позволили обосновать ПДК флотореагента Procol SK921 (M) в воздухе рабочей зоны – 1 мг/м³ (2 класс опасности с пометкой «опасен при попадании на кожу»).

Цель работы – разработка методики выполнения измерений суммарной концентрации изодецилоксипропиламина и его ацетата в воздухе рабочей зоны.

Методы и аппаратура: высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) с использованием жидкостного хроматографа фирмы «ПеркинЭлмер» серии 200 с УФ-детектором (модель 785), компьютерным управлением и обработкой данных (программа “Turbochrom”).

Результаты

Разработана методика суммарного определения изодецилоксипропиламина (ИДПА) и его ацетата в воздухе рабочей зоны методом ВЭЖХ. При этом использована обращённо-фазовая ВЭЖХ.

Измерения концентрации ИДПА выполнены после поглощения ИДПА ацетонитрилом в поглотителе с пористой пластиной и его дериватизации 2,4-динитрохлорбензолом. Ацетонитрил выбран в качестве поглощающего агента благодаря его свойству прочно связывать находящийся в воздухе ИДПА, а также инертности в условиях реакции модификации ИДПА и возможности обеспечения полного перехода в органическую фазу при очистке хлороформом.

В силу относительно большой летучести ацетонитрила в разработанном методе предлагается прокачивать не более 2,5 л воздуха через два последовательно соединённых поглотителя с пористой пластинкой, каждый из кото-

рых заполнен 15 мл растворителя, со скоростью 0,2 л/мин. При этом в поглотителях остаётся 50–60 % первоначального объема ацетонитрила.

Подготовка пробы

Содержимое поглотителей количественно переносят в пробирку вместимостью 20 мл, прибавляют 0,5 мл 5 %-го спиртового раствора 2,4-динитрохлорбензола квалификации “хч”, 0,4 мл 8 %-го водного раствора карбоната натрия и 5 мл дистиллированной воды, после чего энергично встряхивают для перемешивания и выдерживают на водяной бане при температуре 60 °С в течение 20 мин. После охлаждения в пробирку добавляют 1 мл 10 %-й хлористоводородной кислоты, 5 мл хлороформа и переносят в делительную воронку вместимостью 25 мл. Интенсивно встряхивают воронку в течение 1 мин, после чего хлороформный слой отделяют. Высушенный безводным сульфатом натрия экстракт досуха концентрируют на ротационном испарителе при температуре 55 °С. Сухой остаток растворяют в 1 мл ацетонитрила. Пробу в количестве 20 мкл вводят в хроматограф.

Условия хроматографирования

Колонка хроматографическая стальная длиной 220 мм и внутренним диаметром 4,6 мм заполнена «Сферисорбом» С 18 с зернением 5 мкм.

Температура термостата колонки – 20 °С.

Подвижная фаза: метанол + вода, 90 + 10 (об. + об.).

Скорость подвижной фазы – 1 мл/мин.

Рабочая длина волны УФ-детектора – 360 нм.

Хроматографируемый объем – 20 мкл.

Время удерживания модифицированного ИДПА – 8,0 мин ± 0,5 мин.

Линейный диапазон детектирования – 4–200 нг.

Условия хроматографического разделения могут варьироваться в зависимости:

– от используемых реактивов (метанол может быть заменён на ацетонитрил, при этом время удерживания уменьшается до 5,0 мин);

– от параметров колонки (так для колонок меньшего размера можно увеличить долю воды в подвижной фазе, при этом практически не удерживаемый пик динитрохлорбензола остаётся неизменным при увеличении концентрации воды до 25 %, а время удерживания ИДПА значительно возрастает).

Метрологические характеристики метода

В соответствии с требованиями международной и национальной нормативной документации определены метрологические характеристики методики выполнения измерений (табл. 1).

Метрологические характеристики метода

Регрессия	$a + bx$
– a	108,702 (95 % дов. инт. $a \pm 870$)
– b	48608,9 (95 % дов. инт. $b \pm 5,33 \text{ ЕЗ}$)
Ост. дисперсия S_y	450,06
СКО метода ($S_{x_0} = S_{y/b}$):	0,0092588
Вариационный коэффициент $V_{x_0} = S_{x_0}/X_{cp}, \%$	8,38033
Предел обнаружения, мг/м^3	0,0338691
Критерий сходимости (d) для $N = 2, 3, 4, \%$	23,2135; 27,7389; 30,5882
Линейность данных	Удовл. ($PG = 0,96; F_3 = 0,99$) = 10,13
Однородность дисперсии	Удовл. ($PG = 0,8634; X_2 (4 \times 0,95) = 9,488$)

Рассчитаны: остаточная дисперсия, СКО метода, вариационный коэффициент, критерии линейности данных и однородности дисперсии. Установлены: предел количественного определения, суммарная погрешность определения, мера правильности, критерии сходимости результатов.

Разработаны: проект протокола метрологической оценки методики, программа компьютерного расчёта результатов измерения и определения их метрологических характеристик. Разработан и применён подход к построению градуировочных графиков с помощью метода взвешенных дисперсий.

Ниже приведены градуировочный график (см. рисунок) и данные, полученные при помощи разработанной программы, являющиеся фрагментом разработанного протокола с применением метода взвешенной регрессии (табл. 2).

Как видно из графика, отношение верхней границы диапазона к нижней равно 40. Ныне действующие в Европе и Украине нормативные документы требуют соблюдения критериев линейности данных и однородности дисперсии (PG). При этом очевидно, что с увеличением концентрации стандартного раствора в N раз дисперсия при постоянстве относительной ошибки (что соблюдается в большинстве типов анализа) увеличивается в N^2 раз.



Рис. Градуировочный график зависимости площади хроматографического сигнала от концентрации ИДПА в воздухе

Следствием такого процесса является появление зависимости данных при различных концентрациях друг от друга (прямая в верхнем конце диапазона сильнее отклоняется от среднего значения по абсолютной величине, что иногда продуцирует громадные отклонения в нижней части диапазона).

Математический подход, разработанный на заре эры статистики, предполагает учёт малых значений в кратности, равной квадратному корню из отношения дисперсии. При этом нормативные документы Европы и Украины рекомендуют сужать диапазон измерений для решения этих проблем. Построение же десятка калибровочных графиков в данном случае представляется лишённым здравого смысла.

Рекомендуемое разбавление растворов также может вызывать трудности, особенно при работе с объемами проб порядка 1 мл и его долей, использовании сильно летучих растворителей (гексана), особенно после неоднократного хроматографирования (иногда объем оставшейся пробы трудно проконтролировать). Все эти факторы могут вызывать недопустимое увеличение ошибки определения.

Построение же десятка калибровочных графиков в данном случае представляется лишённым здравого смысла. Рекомендуемое разбавление растворов также может вызывать трудности, особенно при работе с объемами проб порядка 1 мл и его долей, использовании сильно летучих растворителей (гексана), особенно после неоднократного хроматографирования (иногда объем оставшейся пробы трудно проконтролировать). Все эти факторы могут вызывать недопустимое увеличение ошибки определения.

Таблица 2

Данные, полученные при построении калибровки

X_i , мг/м ³	$Y_i(X_i)$, у. е. площади	Показатель			
		$Y_{cp}(X_i)$	$CKO Y_i$	$Y_{расч}(X_i)$	Стат. вес 1
0,08	3800	4,060 E+03	1,817 E+02	3,997 E+03	50
	4000				
	4300				
	4100				
	4100				
X_2	$Y_i(X_2)$	$Y_{cp}(X_2)$	$CKO Y_2$	$Y_{расч}(X_2)$	Стат. вес 2
0,2	9800	9,160 E+03	7,092 E+02	9,830 E+03	20
	8000				
	9000				
	9500				
	9500				
X_3	$Y_i(X_3)$	$Y_{cp}(X_3)$	$CKO Y_3$	$Y_{расч}(X_3)$	Стат. вес 3
0,4	23000	2,062 E+04	1,457 E+03	1,955 E+04	10
	20000				
	19600				
	19500				
	21000				
X_4	$Y_i(X_4)$	$Y_{cp}(X_4)$	$CKO Y_4$	$Y_{расч}(X_4)$	Стат. вес 4
2,0	98000	1,000 E+05	3,391 E+03	9,733 E+04	2
	96000				
	101000				
	105000				
	100000				
4,0	$Y_i(X_5)$	$Y_{cp}(X_5)$	$CKO Y_5$	$Y_{расч}(X_5)$	Стат. вес 5
	193000	1,888 E+05	5,630 E+03	1,945 E+05	1
	182000				
	184000				
	190000				
	195000				
$X_{cp} =$ 0,110483		$Y_{cp} =$ 5479,13		$Y_{расч.ср} =$ 5479,13	

Полученные при расчёте по ГОСТ 12.1.005–88 "Система стандартов безопасности труда. Санитарно-гигиенические требования к воздуху рабо-

чей зоны", ГОСТ 12.1.016–79 "Система стандартов безопасности труда. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентрации вредных веществ", ГОСТ 8.010–99 "Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Основные положения" данные, приведены ниже:

- суммарная ошибка измерений – 20,2 %;
- мера правильности (R) – 97,51 %;
- норматив оперативного контроля сходимости (d) (при $P = 0,95$; $n = 2$) – 13 %;
- норматив оперативного контроля ошибки (K) (при $P = 0,95$; $n = 6$) – 10 %.

Выводы

Методика обеспечивает выполнение измерений в диапазоне 0,08–2,0 мг/м³, что позволяет осуществлять контроль за соблюдением ПДК в воздухе рабочей зоны (1 мг/м³). Разработанный метод может быть успешно применён к количественному анализу других первичных и вторичных алифатических аминов. Метод обладает более высокой чувствительностью, чем ранее официально утверждённые методики для аналогичных веществ с применением спектрофотометрического метода, оставаясь при этом таким же простым и точным.

*Институт медицины труда АМН Украины,
01033, г. Киев, ул. Саксаганского, 75*

Поступила в редакцию 25.06.05