**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ ПЕНЗЕНСКОЙ ОБЛАСТИ**
**ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ НЕТИПОВОЕ ОБЩЕОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ПЕНЗЕНСКОЙ ОБЛАСТИ «ГУБЕРНСКИЙ ЛИЦЕЙ»**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ БЕЗОПАСНОСТИ ИГРУШЕК, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ДЕТЕЙ ДО 3-х ЛЕТ**

**Выполнила**: учащаяся 9 х/б класса

Груздова Полина

**Научный руководитель**: Ерофеева Светлана Николаевна

**Научный консультант**: химик-эксперт ФБУЗ

«Центра гигиены и эпидемиологии в Пензенской области»

 Моисеева Анна Алексеевна

**Пенза, 2019**

**Содержание**

Введение………………………………..………………………………………….…............................3

Глава 1. Обзор литературы……………………………….………………………….…......................4

1.1. История игрушки…………………………………………….………………..…….....................4

1.2.Основные токсические вещества, содержащиеся в игрушках и их влияние на организм ребенка…………………………………………………………………………………………………….6

Глава 2. Материалы и методы исследований……………..………………….……….......................9

2.1. Материалы исследований…………………………………………………………………………..9

2.2. Методы исследований. Пробоподготовка образцов игрушек. ……………….…………………9

2.2.1. Органолептические показатели…………………………………………………………………10

2.2.2.Физические показатели…………………………………………………………………………..11

2.2.3.Химические показатели фотометрического метода, хроматографического и атомно-абсорбционной спектрофотомерии……………………………………………………………………12

Глава 3. Результаты исследований…………………………………………………..........................16

Заключение………………………………………………………..…………………..........................20

Литература………………………………………………………………………….…………………….21

Приложение…………………………………………………………………………...........................22

**Введение**

*Актуальность.* Игрушки – необходимый атрибут жизни человека, они сопровождают его во все периоды жизни. Понятно, что их не поставишь в один ряд с едой и лекарствами, но тем не менее, если у вас есть ребенок, то вы обязательно купите игрушку**.** По данным Роспотребнадзора за первое полугодие 2016 года из проверенных 163 тысяч игр и игрушек было изъято из оборота 54,9% в связи с несоответствием данной продукции установленным требованиям безопасности. Основная масса этой продукции поступила из Китая, Польши и Белоруссии. В результате проверок было наложено 2694 штрафов на сумму более 3 миллионов рублей. По оценкам специалистов, примерно каждые три вида игрушек из пяти не соответствуют требованиям

# Цель: изучить показатели безопасности импортных и российских игрушек, предназначенных для детей до 3-х лет.

# Задачи:

# - изучить литературные источники по проблеме безопасности товаров детского ассортимента;

# - познакомиться с современными химическими и физическими лабораторными методами (газохроматографический, атомно-абсорбционный, фотометрический);

# - изучить органолептические показатели, исследуемых образцов игрушек;

# -определить стойкость защитно-декоративного покрытия игрушек к действию пота, слюны и влажной обработке игрушек;

# - провести определение содержания химических веществ, выделяемых игрушками и сделать выводы о безопасности игрушек разных производителей и разного материала.

# Объект исследования -игрушки импортного и российского производства для детей до 3-х лет.

**Предмет исследования**: показатели безопасности игрушек детей до 3 лет.

**Гипотеза:** привлекательные детские игрушки безопасны для ребенка?

# Методы исследования:

# *Теоретические:* сбор, анализ, систематизация теоретических данных, их сопоставление и обобщение.

# *Практические:* 1 газохроматографический, атомно-абсорбционный, фотометрический; 2) графическая и табличная интерпретация материалов.

**Глава 1. Обзор литературы**

* 1. **История игрушки**

Игрушка – это предмет, предназначенный для [игры](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%98%D0%B3%D1%80%D0%B0). Игрушка служит целям умственного, нравственного, эстетического и физического воспитания. Игрушка помогает [ребёнку](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%B5%D0%B1%D1%91%D0%BD%D0%BE%D0%BA) познавать окружающий мир, приучает его к целенаправленной, осмысленной деятельности, способствует развитию мышления, памяти, речи, эмоций.

Самые древние игрушки сделаны из доступных природных материалов, камней, палок и глины. Тысячи лет назад египетские дети играли в куклы, у которых были парики и подвижные конечности, они были сделаны из камня, керамики и дерева. В Древней Греции и Древнем Риме дети играли с куклами, сделанными из воска и терракоты, луком и стрелами, йо-йо.

Игрушка -это, прежде всего, средство всестороннего развития личности, а игра, в которой эта игрушка используется, становится формой обучения и воспитания ребенка. Куклы знакомых нам с детства персонажей помогают ребенку преодолеть скрытые психологические барьеры, учат правильно излагать свою мысль, продумывать поведение.[6].

 В интересном историческом документе «Екатерина II о воспитании и образовании внуков» даны правила, касающиеся воспитания посредством игры царевичей: трехлетнего Константина и пятилетнего Саши - будущего царя Александра I. Само существование такого документа свидетельствует об исключительно внимательном отношении к детским играм и игрушкам. Вот эти распоряжения русской царицы Екатерины Великой для приставников (наставников) ее внуков. «Веселость нрава Их Высочеств не уменьшать. Не запрещать им играть, сколько хотят, лишь бы в игру не входило вредное, и сохранили бы при игре благопристойность к людям, при оной находящимся. Малых неисправностей при игре не унимать. В игру их приставникам не мешаться, разве сами попросят, чтобы в оной участвовали. Игры должны быть в воле детей, лишь бы те игры невинны были, и здоровье их от оных не претерпело вреда».

 В России на протяжении веков был самый высокий в Европе уровень рождаемости. Он сочетался с высокой детской игровой культурой. Взрослые с любовью изготавливали игрушки и сохраняли их, передавая от старших к младшим детям. Некоторые древние игры вошли в историю: бабки, горелки, свайка, жмурки, пятнашки и т.п. Во многих играх широко использовались особые игровые предметы-игрушки: веревки, чижи, палочки, волчки, биты и др. Взрослые никогда не приостанавливали начатые игры, не разрушали игровые постройки, не выбрасывали игрушки. Более того, наделяли их магической силой. Считалось, что они могут способствовать урожаю, богатству, счастливому браку или же, наоборот, принести несчастье.

Дарить игрушки было распространенным обычаем - подарок приносил ребенку здоровье и благополучие.[7].

Технологический прогресс цивилизации повлиял на детские игрушки. Сегодня игрушки изготовляются из пластмассы, появились игрушки с батарейками. Если раньше игрушки были самодельными, то сейчас существует целая индустрия игрушек с массовым производством и механизмами реализации.

Во все времена к игрушкам предъявлялись требования безопасности. При их обработке углы старались округлять, избегать мелких деталей, которые могут попасть в организм ребенка, деревянные изделия покрывали растительными красками или вовсе не окрашивали. Однако, с развитием химической промышленности и появлением синтетических материалов взамен натуральных ситуация с безопасной детской игрушкой поменялась.

*Проблема безопасности игрушек*

Проблема некачественных игрушек обострилась с приходом на рынок игрушек крупных монополий развивающихся стран. В XXI веке эта проблема приобрела характер массового бедствия. Все чаще СМИ сообщает об обнаружении в детских игрушках ртути, свинца и других опасных химических веществ органического и неорганического происхождения. Европейские страны принимают срочные меры, чтобы не допустить попадания игрушек с токсическими веществами на прилавки своих магазинов. Сейчас принимаются новые нормативные документы, которым должна соответствовать безопасная игрушка. Ребенок контактирует с игрушками длительное время, и токсические вещества, выделяемые ею, могут проникнуть в организм через кожу и слизистые оболочки. В число токсических веществ входят: канцерогены, мутагены, наносящие вред репродуктивной, выделительной, пищеварительной и нервной системе. Не так опасны игрушки, импортируемые из европейских стран, потому что к ним предъявляются довольно жесткие требования безопасности, по сравнению с игрушками из Китая и Индии. По последним данным более 80% всех продаваемых игрушек в мире, производится в Китае.

В РФ доля игрушек составляет примерно 10% от общего числа детских товаров на рынке. Рынок игрушек России представляет следующие страны: Китай 70 %;- Россия 10 %;- Европа (Польша, Германия, Испания – 20 %.

Исследования программы ООН по окружающей среде показали, что из 111 протестированных игрушек из Индии: 77 содержали опасные материалы из ПВХ, 88 различные уровни свинца и кадмия. Китай, Индия и другие страны с переходной экономикой поставляют на рынок продукцию сомнительного качества за счет отсутствия «жестких» нормативных документов и «дырок» в законодательстве. Их задача производить подешевле и продать подороже, а безопасность здоровья оказывается на последнем месте.[12].

*Требования, предъявляемые к игрушкам для детей до 3-х лет.*

К игрушкам предъявляется множество требований безопасности: химическая безопасность, механическая, пожарная, электрическая, и требования к уровню шума.

1. Внешний вид и характер поверхности игрушки определяют визуально

2. На поверхности не допускаются заусенцы, трещины и сколы. Нефункциональные острые кромки и углы должны быть притуплены или скрыты. Детали для детей до 3-х лет, изготовленные из металла, дерева и других жёстких материалов, должны быть закреплены в игрушке таким образом, чтобы они не могли быть отсоединены или разорваны.

3. Не допускается применение стекла для изготовления игрушек до 3-х лет;

4. Поверхностное окрашивание и роспись погремушек и игрушек, контактирующих со ртом ребёнка, не допускается;

5.Погремушки должны быть прочными к удару;
6. Масса игрушки типа погремушек, предназначенных для детей до 3-х лет, не должна быть более 100 г.;

7. Наполнители для погремушек должны иметь диаметр не менее 5 мм.;

8. В игрушках для детей грудного возраста, наполненных жидкостью, утечка содержимого не допускается;

9. В игрушках для детей до 3-х лет не допускается применение натурального меха, кожи, стекла, ворсованной резины, картона и бумаги, набивочных гранул размером 3 мм и менее без внутреннего чехла;

10. Игрушки должны быть сконструированы и изготовлены таким образом, чтобы при применении их по назначению они не представляли опасность для жизни здоровья детей[11].

* 1. **Основные токсические вещества, содержащиеся в игрушках и их влияние на организм ребенка**

В современном мире при производстве игрушек используются химические вещества, являющиеся **ксенобиотиками** – чуждыми для организма веществами, способными нарушать течение биологических процессов (см табл.1)[5].

Таблица 1. Токсические вещества, выделяемые из полимеров и их воздействие на организм.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Токсическое вещество** | **Класс опасности** | **ПДК в водной среде**  | **Химическая природа** | **Воздействие на организм** |
| **ФормальдегидFormaldehyde-2D.svg** | 2 | 0,1 мг/дм3 | Алифатические альдегиды | Формальдегид токсичен: приём внутрь 60-90 мл является смертельным. Симптомы отравления: бледность, упадок сил, бессознательное состояние, депрессия, затруднённое дыхание, головная боль, нередко судороги по ночам |
| **Phenol2.svgФенол** | 4 | 0,05 мг/дм3 | Фенолы | Фенол ядовит. При вдыхании вызывает нарушение функций нервной системы. Пыль, пары и раствор фенола раздражают слизистые оболочки глаз, дыхательных путей, кожу, вызывая химические ожоги. |
| **СтиролStyrene.svg** | 2 | 0,01 мг/дм3 | Арены | Стирол — яд общетоксического действия, он обладает раздражающим, мутагенным и канцерогенным эффектом. При хронической интоксикации бывают поражены центральная и периферическая нервная система, пищеварительный тракт. При попадании на слизистые оболочки носа, глаз и глотки паров и аэрозоля стирол вызывает их раздражение. |
| **Толуол****Toluol.svg** | 4 | 0,5 мг/дм3 | Арены | Пары толуола могут проникать через неповрежденную кожу и органы дыхания, вызывать поражение нервной системы. |
| **Ксилолы (смесь п-, о-, м- ксилолов)****Ortho-Xylol - ortho-xylene.svg** | 2 | 0,05 мг/дм3 | Арены |  В большой дозе наносит серьезный вред кровеносной системе, слизистой оболочке, вызывает болезни легких и кожи. |
| **МетанолMethanol-2D.png** | 2 | 0,2 мг/дм3 | Спирты | Приём внутрь порядка 10 мл метанола может приводить к тяжёлому отравлению (одно из последствий — слепота). |
| **Свинец****82Pb** | - | 90 мкг/кг | Металлы | При остром отравлении наступают боли в животе, в суставах, судороги, обмороки. Свинец может накапливаться в костях, вызывая их постепенное разрушение, концентрируется в печени и почках. Особенно опасно воздействие свинца на детей: при длительном воздействии он вызывает умственную отсталость и хронические заболевания мозга. |
| **Винилхлорид Vinyl-chloride-2D.png** |  | 0,01 мг/дм3 | Алкены | Способен разрушать нервную систему и вызывать раковые заболевания. |
| **Кадмий****48Cd** | - | 75 мкг/кг | Металлы | Пары кадмия, все его соединения токсичны, что связано, в частности, с его способностью связывать серосодержащие ферменты и аминокислоты. Симптомы острого отравления кадмием — рвота и судороги.Кадмий — кумулятивный яд (способен накапливаться в организме). |
| **Ртуть****80Hg** | - | 60 мкг/кг | Металлы | Воздействие ртути — даже в небольших количествах — может вызывать серьёзные проблемы со здоровьем и представляет угрозу для развития плода и ребёнка на ранних стадиях жизни. Оказывает токсическое воздействие на нервную, пищеварительную и иммунную системы, а также на легкие, почки, кожу и глаза. |
| **Мышьяк****33As** | - | 25 мкг/кг | Неметаллы | Мышьяк и все его соединения ядовиты. При остром отравлении мышьяком наблюдаются рвота, боли в животе, диарея, угнетение центральной нервной системы. |
| **Шестивалентный хром****24Cr** | - | 60 мкг/кг | Металлы | В чистом виде хром довольно токсичен, металлическая пыль хрома раздражает ткани лёгких. Соединения хрома(III) вызывают дерматиты.Хроническое вдыхание соединений шестивалентного хрома увеличивает риск заболеваний носоглотки, риск рака лёгких. |

**Глава 2. Материалы и методы исследований**

**2.1. Материалы исследования**

Объектами нашего исследования были выбраны игрушки-погремушки, предназначенные для детей до 3-х лет российского и китайского производства, продающиеся на прилавках магазинов нашего города. (см.табл.2)

Таблица 2. Объекты исследования

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |
| Погремушка «Весёлые друзья» пр-во: Китай | Набор для детской кроватки «Карусель» пр-во: Китай | Погремушка «Дерево» пр-во: Китай |
|  |  |  |
| Погремушка «Орбита» Пр-во: Россия | Игрушка «Развивающая» пр-во: Россия | Погремушка «Верный друг»Пр-во: Россия |
| C:\Users\Учитель\AppData\Local\Microsoft\Windows\Temporary Internet Files\Content.Word\IMG_20151001_161751.jpg |  |  |
| Погремушка «Колобок» Пр-во: Китай | Погремушка «Обезьяна» пр-во: Китай | Набор погремушек «Животные» пр-во: Китай |

**2.2. Методы исследований. Пробоподготовка образцов игрушек**

Мы проводили исследования показателей безопасности отобранных образцов по следующим направлениям:

1. Органолептические показатели (запах, устойчивость к действию пота и слюны, к влажной обработке);
2. Химические показатели(миграция химических веществ в модельную среду);
3. Физические показатели(уровень шума, вибрации)[5].

Подготовка образцов игрушек для определения количества миграции химических веществ. Для определения органолептических и химических показателей игрушек-погремушек готовят водную модельную среду. Для этого исследуемые образцы измельчают на кусочки изаливают дистиллированной водой в соотношении1г на 10 мл воды, помещают в стеклянный сосуд с притертой пробкой, выдерживают 3 часа в термостате при температуре 37±2 С°.

Подготовка образцов игрушек для определения тяжелых металлов**.**

Образец для испытания вырезают из игрушки из участков с наименьшей толщиной материала, чтобы обеспечить максимальную площадь поверхности образца относительно его массы. Толщина в несжатом состоянии должна быть не более 6 мм. При толщине менее 6 мм вырезают образцы размером 6х6 мм. При вырезании следует избегать нагревания материала.

Обработку пробы проводят смешиванием ее с водным раствором соляной кислоты молярной концентрации 0,07 моль/дм3 в соотношении 1:50(по массе). Полученную смесь взбалтывают в течение 1 мин и определяют ее pH. Если pH смеси больше 1,5, то к ней добавляют каплями при взбалтывании водный раствор соляной кислоты молярной концентрации 2 моль/дм3 до значения pH=1.5. Затем смесь защищают от света и энергично взбалтывают непрерывно в течение 1 ч и дают ей отстояться в течение 1 ч. Смешивание, взбалтывание и выдерживание смеси проводят при температуре(37±2) °С. При необходимости смесь центрифугируют и отделяют твердые частицы фильтрацией через мембранный фильтр. В полученном растворе определяют наличие и количественное содержание соответствующих элементов[1].

**2.2.1. Органолептические показатели**

Определение запаха образца игрушки. Оценку интенсивности и характера запаха образца игрушки проводят при температуре, влажности, значения которых соответствуют реальным условиям применения игрушек, и естественном воздухообмене

. Для исследования интенсивности и характера запаха следует привлекать не менее 5 практически здоровых лиц, не имеющих изменений в состоянии органов обоняния. Интенсивность и характер запаха оцениваются пo пятибалльной шкале(см. приложение табл.1)

Интенсивность запаха определяется средним арифметическим значением результатов, полученных каждым экспертом.[8].

Определение стойкости защитно-декоративного покрытия игрушек к влажной обработке, действию слюны и пота.

Определение стойкости защитно-декоративного покрытия игрушки к влажной обработке проводят путем мытья игрушки водой при температуре 37°C с нейтральным мылом без механической обработки в течение 3 мин. При этом внешний вид игрушки не должен изменяться. Определение стойкости покрытия игрушек к действию слюны пота, исходя из реальных условий эксплуатации, проводят во всех игрушках, за исключением мягконабивных.

При определении стойкости защитно-декоративного покрытия игрушки к действию слюны и пота используют следующие приборы: термостат; эксикатор – 19, 25 см; фильтровальная бумага для качественного анализа средней плотности; липкая лента, бесцветная, самоклеющаяся, шириной 12 мм. Реактивы:

1. Испытательный раствор № 1, имитирующий слюну (в граммах):бикарбонат натрия (NaHCO3) – 4,2;хлорид натрия (NaCl) –0,5;карбонат калия (K2CO3) – 0,2;дистиллированная вода – 1 000,0 мл.
2. Испытательный раствор № 2, имитирующий пот (в граммах):хлорид натрия (NaCl) – 4,5;хлорид калия (KCl) – 0,3;сульфат натрия (Na2SO4) – 0,3;хлорид аммония (NH4Cl) – 0,4;молочная кислота (CH3CH(OH)COOH) 80% - 3,0;мочевина (CO(H2)2) – 0,2; дистиллированная вода – 1000,0 мл.

Проведение испытаний. Из фильтровальной бумаги вырезают полоски шириной 15 мм и длиной 80 мм. Одну полоску насыщают испытательным раствором № 1, другую - испытательным раствором № 2.

Насыщенные растворами № 1 и 2 фильтровальные полоски накладывают на образец рядом либо на расстоянии не менее 10 мм друг от друга, либо одна полоска на один образец, другая - на другой. Полоски прикрепляют на образец липкой лентой, так чтобы между образцом и насыщенной фильтровальной полоской был тесный контакт, для этого липкая лента должна покрывать не только всю длину фильтровальной полоски, но и выходить за ее пределы с обеих сторон не менее чем на 10 мм.

Если испытуемые образцы большие, то эти исследования можно проводить на кусочках, вырезанных из данных образцов.

Если изделия маленькие, например, фигурные погремушки, бусы и тому подобное, то они должны быть хорошо завернуты в фильтровальную бумагу, насыщенную испытательными растворами(отдельно № 1и2).

Подготовленные пробы помещают в эксикатор над водой(комнатной температуры), который выдерживают в термостате при температуре(37±2) °С течение 2 ч. После этого испытуемые образцы вынимают из эксикатора, фильтровальные полоски поочередно снимают с испытуемых образцов и проверяют на наличие окраски.[1].

**2.2.2.Физические показатели**

Эквивалентный и максимальный уровень звука, издаваемого погремушкой, определяют с помощью прибора шумомера ШИ-01В. Околоyшую игрушку или игрушку, которую держат в руке, устанавливают в заданном методикой испытаний месте, которое должно быть не ниже, чем 100 см над отражающей поверхностью. В испытательном положении игрушку может удерживать на вытянутой руке оператор.Испытуемую игрушку в ходе испытаний следует приводить в действие в соответствии с ее назначением. При этом необходимо, чтобы был достигнут наибольший уровень громкости в точках расположения микрофонов.

Игрушки, которые издают звуки за счет встряхивания, следует перемещать ритмичными движениями амплитудой ±15 сми частотой три встряхивания в секунду. Стоять следует боком к микрофону, держа трещотку на одной высоте с ним и на расстоянии 50 см от него. Для проведения испытаний необходимо обеспечить несколько положений микрофонов. На практике допускается применять один микрофон, перемещаемый из одной позиции в другую. При необходимости перемещение микрофона может быть заменено изменением положения испытуемого объекта.

Микрофон устанавливают на высоте 1,2 м над полом и на расстоянии 0,5 м от источника звука. Помещение либо должно быть достаточно большим, либо иметь звукопоглощающие стены, чтобы эффект эха имел пренебрежительно малое значение.[8, 10].

**2.2.3.Химические показателифотометрического метода, хроматографического и атомно-абсорбционной спектрофотомерии**

**Основы фотометрического метода.** Фотометрия применяется для измерения поглощения света, пропускания окрашенными растворами. Приборы, используемые для этой цели, называются фотоэлектроколориметрами (ФЭК).

Фотоэлектрические методы измерения интенсивности окраски связаны с использованием фотоэлементов. В отличие от приборов, в которых сравнение окрасок производится визуально, в фотоэлектроколориметрах приемником световой энергии является прибор – фотоэлемент. В этом приборе световая энергия преобразует в электрическую. Фотоэлементы позволяют проводить колориметрические определения не только в видимой, но также в УФ- и ИК-областях спектра(спектрофотометрия). Измерение световых потоков с помощью фотоэлектрических фотометров более точно и не зависит от особенностей глаза наблюдателя. Применение фотоэлементов позволяет автоматизировать определение концентрации веществ в химическом контроле технологических процессов. Вследствие этого фотоэлектрическая колориметрия значительно шире используется в практике заводских лабораторий, чем визуальная.На рисунке показан обычный порядок расположения узлов в приборах для измерения пропускания или поглощения растворов. (см.рис.1)



Рисунок 1. Основные узлы приборов для измерения поглощения излучения

 *1 - источник излучения; 2 - монохроматор; 3 - кюветы для растворов; 4 - преобразователь; 5 - индикатор сигнала.*

Фотометрическое определение формальдегида в игрушках

Диапазон измерений массовых концентраций формальдегида в водах составляет от 0,02 до 5 мг/дм3.

 Фотометрический метод основан на образовании окрашенного в желто-лимонный цвет соединения формальдегида с ацетилацетоном в среде уксуснокислого аммония с последующем измерением оптической плотности раствора при длине волны 414 нм вкювете на 50 мм и последующем определением массовой концентрации формальдегида по градуировочной характеристике.Анализ проб:

*Холостая проба****:*** в градировочную пробирку вместимостью 25 см3помещают 25 см3 дистиллированной воды и добавляют 2.0 cм3ацетилацетонового реактива.

*Опытная проба:*в градировочную пробирку вместимостью 25 см3помещают 25 см3 дистиллированной воды и добавляют 2.0 cм3aцетилацетонового реактива.

 *Фоновая проба*в градировочную пробирку вместимостью 25 см3помещают 25 см3 дистиллированной воды и добавляют 2.0 cм3 аммиачного реактива. Содержимое пробирки перемешивают и выдерживают на водяной бане при (60±1) °С в течение 10 минут. После охлаждения пробы до температуры окружающей среды измеряют оптическую плотность анализируемой пробы и фоновой пробы относительно холостой пробы.

D=Dпробы–Dфон.

**Основы хроматографического метода анализа.** Газо-жидкостная [хроматография](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D1%80%D0%BE%D0%BC%D0%B0%D1%82%D0%BE%D0%B3%D1%80%D0%B0%D1%84%D0%B8%D1%8F) — разделение [газовой](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%B0%D0%B7) смеси вследствие различной растворимости компонентов пробы в жидкости или различной стабильности образующихся комплексов. Неподвижной фазой служит жидкость, нанесенная на инертный носитель, подвижной — газ. Разделение основано на различиях в летучести и растворимости компонентов разделяемой смеси.

Этот метод можно использовать для анализа газообразных, жидких и твёрдых веществ с молекулярной массой меньше 400, которые должны удовлетворять определённым требованиям, главные из которых — летучесть, термостабильность, инертность, лёгкость получения. Чаще всего при хроматографии используют гелий, реже аргон и азот, ещё реже водород и другие газы.Главным прибором для этого метода исследований является газовый[хроматограф](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D1%80%D0%BE%D0%BC%D0%B0%D1%82%D0%BE%D0%B3%D1%80%D0%B0%D1%84) (см. рис2):

|  |  |
| --- | --- |
|

|  |
| --- |
| D:\Downloads\Схема_газового_хроматографа.png |

 |
| Рисунок 2. Схема газового хроматографа |
| *1— источник газа-носителя (подвижной фазы); 2— регулятор расхода газа носителя; 3— устройство ввода пробы; 4— хроматографическая колонка в* [*термостате*](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B5%D1%80%D0%BC%D0%BE%D1%81%D1%82%D0%B0%D1%82)*; 5— детектор;6— электронный усилитель;7— регистрирующий прибор (*[*самописец*](https://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%A1%D0%B0%D0%BC%D0%BE%D0%BF%D0%B8%D1%81%D0%B5%D1%86&action=edit&redlink=1)*,* [*компьютер*](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BC%D0%BF%D1%8C%D1%8E%D1%82%D0%B5%D1%80)*); 8— расходомер.* |

*Газохроматографическое определение легколетучих органических соединений (ЛОС).*

Газохроматографическое определение легколетучих органических соединений (ацетальдегид, ацетон, α-метилстирол, бензальдегид, бензол, гексана, гептана, изопропилбензол, ксилол, изопропанол, бутанол, метанол, пропанол, стирол, толуол, этилацетат, этилбензол) в воде и водных вытяжках проводятна газовом хроматографе «Кристалл 5000**»** (см.рис 3)



Рисунок 3. Газовый хроматограф «Кристалл 5000» с приставкой ДРП дозатор равновесного пара»

Водную вытяжку из материалов игрушек в объеме 5 мл помещают в пенициллиновый флакон, содержащий 1 грамм безводного сернокислого натрия и герметизируют специальной крышкой из комплекта для газового хроматографа. Флакон помещают в термостат хроматографа при температуре 80ºС на 30 минут. По окончании времени термостатирования вводят иглу во флакон для отбора пробы и нажимают «старт» на панели хроматографа. По окончании отбора пробы хроматограф переходит на этап работы «Анализ».

Идентификация компонентов осуществляется на двух каналах (хроматографических колонках): кварцевая капиллярная колонка длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, со слоем неподвижной фазы полиэтиленгликоль и кварцевая капиллярная колонка длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, со слоем неподвижной фазы цианопропилфенила и диметилполисилоксана.Идентификация каждого химического вещества проводится по времени выхода его на хроматограмме.Времена удерживания (выхода) веществ в минутах на первой и второй хроматографической колонке (см. приложение таблица 2)

Концентрацию (С) в мг/дм3 или в мг/л каждого определяемого вещества, содержащегося в пробе, рассчитывают по установленным индивидуальным градуировочным зависимостям, имеющимся в программе газового хроматографа[9].

**Основы атомно-абсорбционной спектрофотомерии.** Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) – это современный, широко используемый метод определения элементного состава вещества по атомным спектрам поглощения. Переход в атомное состояние происходит при распылении раствора пробы в высокотемпературное пламя, которое получают при горении ацетилена в воздухе или кислороде. Температура пламени в воздухе - 1900ºС, в кислороде - 3100ºС.Через пламя пропускают излучение определенной для каждого химического элемента длины волны. Для этого используют специальные лампы, испускающие очень узкий пучок света известной интенсивности. Часть излучения поглощается химическим элементом,находящимся в пламени; интенсивность прошедшего света замеряется с помощью фотоэлементов.

Метод используется для определения металлов (около 70) в сплавах, почвах, удобрениях, крови и др. Особенно эффективен для определения малых концентраций. Главные достоинства метода – простота, высокая избирательность и малое влияние состава пробы на результаты анализа.

*Атомно-абсорбционное спектрофотометрическое определение тяжелых металлов*

Определение свинца, кадмия проводили атомно-абсорбционным методом[2].

В основе определения элементов лежит метод пламенной атомной абсорбции. Измерение тяжелых металлов проводили на атомно-абсорбционном спектрометре «Квант-2АТ», укомплектованном горелкой для воздушно-ацетиленого пламени и источником резонансного излучения свинца и кадмия. Распыляя в воздушно-ацетиленовом пламени пробы водной вытяжки в виде капель с помощью устройства атомизатора, измеряют абсорбцию (поглощение) при следующих длин волн: для свинца – 283,3 или 217 нм, для кадмия – 228,8 нм. Проба вносится в атомизатор (пламя), где распадается до свободных атомов. Возбуждение атомов осуществляется потоком света УФ-лампы и измеряется степень поглощения света анализируемым образцом – оптическая плотность D. Концентрацию (С) свинца и кадмия в анализируемой пробе в мкг/мл или в мкг/см3 находят по градуировочному графику зависимости оптической плотности от концентрации тяжелых металлов в растворе. (см.рис4,5)

|  |  |
| --- | --- |
| Атомно-абсорбционный спектрометр (пламенный) | http://www.cortec.ru/assets/images/product/kvant_2at.png |
| Рисунок 4. Ацетиленовое пламя  | Рисунок 5. Спектрометр «Квант 2АТ». |

Определение мышьяка проводили атомно-абсорбционным методом[3].

 В основе определения отгонка летучего гидрида мышьяка потоком газа аргона в разогретую кварцевую кювету-атомизатор и измерении доли мышьяка атомно-абсорбционным методом по величине атомного поглощения на резонансной длине волны 193,7 нм. Измерение мышьяка проводили на атомно-абсорбционном спектрометре «Квант-2АТ», укомплектованном атомизатором, состоящим из кварцевой кюветы и устройства ее разогрева, источником резонансного излучении мышьяка.

Проба вносится в атомизатор (пламя), где распадается до свободных атомов. Возбуждение атомов осуществляется потоком света УФ-лампы и измеряется степень поглощения света анализируемым образцом – оптическая плотность D. Концентрацию (С) свинца и кадмия в анализируемой пробе в мкг/мл или в мкг/см3 находят по градуировочному графику зависимости оптической плотности от концентрации тяжелых металлов в растворе.

Определение ртути проводили беспламенным атомно-абсорбционным методом (метод «холодного пара») [4].

В его основе определение массовой концентрации общей ртути после окисления всех присутствующих форм ртути до двухвалентного состояния, восстановление ртути (II) до металлической путем обработки 0,5% раствор борогидрида натрия (NaBH4) в потоке газа аргона и измерение поглощения резонансного излучения атомным паром ртути при длине волны 253,7 нм. Измерение мышьяка осуществляют на атомно-абсорбционном спектрометре «Квант-2АТ», снабженной ртутной приставкой и источником резонансного излучении ртути (спектральная лампа с полым катодом для определения ртути). Возбуждение атомов осуществляется потоком света УФ-лампы и измеряется степень поглощения света анализируемым образцом – оптическая плотность D. Концентрацию (С) ртути в анализируемой пробе в мкг/мл или в мкг/см3 находят по градуировочному графику зависимости оптической плотности от концентрации тяжелых металлов в растворе[4].

**Глава 3. Результаты исследования**

Исследование *органолептических и физических показателей безопасности исследуемых погремушек.* (см.таблица3).

Превышение гигиенических нормативов было выявлено у погремушек китайского производства по таким показателям, как эквивалентный и максимальный уровень шума. Кроме того, в наборе погремушек «Животные» было выявлено нарушение технологического процесса производства: наполнителем для погремушки выступали не пластмассовые шарики, диаметром не менее 5 мм, а острые камни различного диаметром. За счет такого наполнителя производитель добился громкого, звонкого и раздражающего для слуха ребенка звука, что подтверждают данные эквивалентного и максимального уровня звука, издаваемого данной игрушкой. Все эти показатели по уровню звука превышали нормативы. Так же применение такого наполнителя при повреждении целостности погремушки грозит здоровью ребенка, который мог проглотить их, и повредить пищевод ее острыми кромками.

Нарушение среди исследуемых игрушек было выявлено и по показателям «устойчивость к действию пота и слюны» у игрушки «Колобок». Дети обычно грызут погремушки, если защитно-декоративное покрытие будет неустойчивым, то непременно красители попадут в организм ребенка и вызовут отравление и прочие неприятные последствия. Поэтому погремушки обязаны быть «устойчивы к действию пота и слюны» и не должны иметь поверхностное окрашивание и роспись. Среди исследуемых образцов 55,5% (5 образцов) имели поверхностное окрашивание и роспись, все они китайского происхождения. Российские погремушки поверхностное окрашивание не имели вовсе, на их поверхности не было заусенцев, трещин и сколов.

Цветовое решение российских игрушек также отличалось: игрушки имели яркие, контрастные цвета, привлекающие ребенка и стимулирующее его мышление, но в тоже время не раздражающие глаза.Игрушки должны быть максимально приближены к естественным: зеленый, желтый, красный, синий. Достаточно сочетания в одной игрушке двух-трех цветов, чтобы не перегружать мозг малыша. Не желательны в детских игрушках такие цвета как салатовый, оранжевый, лиловый и подобные им. В китайских игрушках преобладают оранжевые цвета и фиолетовые цвета, контрастных практически не встретишь. (см. таблицу 3)

Таблица 3. Результаты исследования органолептических и физических показателей погремушек.

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | *Запах образца* | *Устойчивость к поту* | *Устойчивость к слюне* | *Устойчивость к влажной обработке* | *Экв. уровень шума* | *Макс. уровень шума* | *Масса*  |
| Норматив | ≤ 1 балла | устойчива | устойчива | устойчива | **≤ 60 дБА** | **≤ 70 дБА** | **≤ 100 грамм** |
| Погремушка «Веселые друзья» | 0 | устойчива | устойчива | устойчива | 55,3 | 62,2 | 9,8 |
| Набор детской кроватки «Карусель» | 0 | устойчива | устойчива | устойчива | 55,6 | 57,9 | 19,7 |
| Погремушка «Дерево» | 0 | устойчива | устойчива | устойчива | 55,0 | 56,8 | 13,0 |
| Погремушка «Обезьяна» | 0 | устойчива | устойчива | устойчива | **73,8** | **74,7** | 38,0 |
| Набор погремушек «Животные» | 0,4 | устойчива | устойчива | устойчива | **64,8** | 65,9 | 30,9 |
| Погремушка «Развивающая» | 0 | устойчива | устойчива | устойчива | 58,9 | 65,5 | 45,0 |
| Погремушка «Верный друг» | 0,2 | устойчива | устойчива | устойчива | 51,8 | 53,1 | 30,7 |
| Погремушка «Орбита» | 0 | устойчива | устойчива | устойчива | 60,0 | 61,7 | 18,5 |
| Погремушка «Колобок» | 0 | неустойчива | неустойчива | устойчива | 59,5 | 61,2 | 16,4 |

**Вывод:** Исследование органолептических и физических показателей отобранных погремушек показало, что 33,3% (3 образца) не соответствуют определению «безопасная игрушка».

Исследование *химических показателей безопасности погремушек*

Исследование показателей миграции химических веществ в модельную среду – дистиллированную воду, методами фотоколориметрии (формальдегид), атомно-абсорбционной спектрометрии (тяжелые металлы) и газовой хроматографии (легколетучие органические соединения), показало, что практические все отобранные образцыне имеют превышения нормативов (ПДК - предельно допустимой концентрации) в исследуемой модельной среде. Исключение составило погремушка «Обезьяна» (Китай), у которой было выявлено превышение гигиенических нормативов в 6 раз по миграции такого химического вещества как «стирол» в водную модельную среду (Таблица 4).

Миграция стирола стала возможна, так как материалом, из которого сделана игрушка, послужил полистирол - продукт полимеризации стирола (винилбензола). Процесс полимеризации стирола не происходит до конца, а только на 97-98%, кроме того, этот процесс обратим. А это значит, что под влиянием света, кислорода, воды, механических воздействий и тепла будет постоянно происходить процесс разложения с выделением стирола. Микродозы стирола, накапливаясь в организме, могут нанести вред здоровью. Стирол относят к веществам второго класса опасности. Это яд общетоксического действия, обладает раздражающим, мутагенным и канцерогенным эффектом и имеет очень неприятный запах. Поражает нервную систему, систему кроветворения, пищеварительный тракт, нарушает обмен веществ, у женщин происходят нарушения репродуктивной функции. Таким образом, выделение стирола из данной игрушки, грозит здоровью ребенка, контактирующего с ней.

Таблица 4. Результаты исследования химических показателей безопасности погремушек.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Определяемое вещество | **ПДК в водной среде мг/л** | «Веселые друзья» | «Карусель» | «Дерево» | «Обезьяна» | «Животные» | «Развивающая» |  «Верный друг» | «Орбита» | «Колобок» |
|  | α-Метилстирол | **0,1** | < | 0,0256 | < | < | < | < | < | < | < |
|  | Акрилонитрил | **0,02** | < | < | < | < | < | < | < | < | < |
|  | Ацетальдегид | **0,2** | < | < | < | < | < | < | < | < | < |
|  | Ацетон | **0,1** | < | < | < | < | < | < | < | < | < |
|  | Бензальдегид | **0,003** | < | < | < | < | < | < | < | < | < |
|  | Бензол | **0,01** | < | < | < | < | < | < | < | < | < |
|  | Гексан | **0,1** | < | < | < | < | < | < | < | < | < |
|  | Гептан | **0,1** | < | < | < | < | < | < | < | < | < |
|  | Изопропилбензол | **0,1** | 0,0062 | < | < | < | < | < | < | < | < |
|  | Ксилолы | **0,05** | < | 0,0059 | < | < | < | < | < | < | < |
|  | Спирт изопропиловый | **0,1** | < | < | < | < | < | < | < | < | < |
|  | Спирт бутиловый | **0,5** | < | < | < | < | < | < | < | < | < |
|  | Спирт метиловый | **0,2** | < | < | < | < | < | < | < | < | < |
|  | Спирт пропиловый | **0,1** | < | < | < | < | < | < | < | < | < |
|  | Стирол | **0,01** | < | < | < | **0,061** | < | < | < | < | < |
|  | Толуол | **0,5** | < | < | 0,0196 | 0,0106 | < | < | < | < | < |
|  | Формальдегид | **0,1** | < | < | < | < | < | < | < | < | < |
|  | Этилацетат | **0,1** | < | < | < | < | < | < | < | < | < |
|  | Этилбензол | **0,01** | < | < | < | < | < | < | < | < | < |
|  | Кадмий | **75 мг/кг** | < | < | < | < | < | < | < | < | < |
|  | Свинец | **90 мг/кг** | < | < | < | < | < | < | < | < | < |
|  | Ртуть | **60 мг/кг** | < | < | < | < | < | < | < | < | < |
|  | Мышьяк | **25 мг/кг** | < | < | < | < | < | < | < | < | < |
|  | Селен | **500 мг/кг** | < | < | < | < | < | < | < | < | < |
|  | Хром | **60 мг/кг** | < | < | < | < | < | < | < | < | < |

*Примечание: <-менее предела обнаружения химического веществ*

**Вывод:** термину «безопасная игрушка» безоговорочно соответствуют игрушки российского производства («Развивающая», «Верный друг», «Орбита») и лишь одна игрушка китайского происхождения («Веселые друзья»).

**Заключение**

Игрушка служит целям умственного, нравственного, эстетического и физического воспитания. Ребенок контактирует с игрушками длительное время, и токсические вещества, выделяемые ею, могут проникнуть в организм через кожу и слизистые оболочки. В ходе работы было сделано:

1. Изучили органолептические показатели, исследуемых образцов игрушек;

2. Определили стойкость защитно-декоративного покрытия игрушек к действию пота, слюны и влажной обработке игрушек;

3. Провели определение содержания химических веществ, выделяемых игрушками;

4. Сделали выводы о безопасности игрушек разных производителей и разного материала.

**Гипотеза подтверждена частично**.

1. Исследование органолептических и физических показателей отобранных погремушек показало, что 33,3% (3 образца) не соответствуют определению «безопасная игрушка».

2. Из 9 исследуемых игрушек термину «безопасная игрушка» безоговорочно соответствуют игрушки российского производства («Развивающая», «Верный друг», «Орбита») и лишь одна игрушка китайского происхождения («Веселые друзья»).

**Литература**

1. ГОСТ 25779-90 «Игрушки. Общие требования безопасности и методы контроля»

2. ГОСТ 30178-96 «Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов»

3. ГОСТ 51766-2001 «Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения мышьяка»

4. ГОСТ 31950-2012 «Вода. Методы определения содержанияобщей ртути беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрией

5. Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) (Глава II. Раздел 2. Требования безопасности к товарам)

6. Из истории игрушки. / Дошкольное образование: газ. Издат. Дома «Первое сент.». -2005-N9. -с.21.

7. Игры и игрушки в жизни детей: пособие для педагогов ДОУ / Под ред. Т.И. Оверчук. Гном и Д. 2006 г

8. Методические указания МУК 4.1/4.3.2038-05. «Санитарно-эпидемиологическая оценка игрушек».

9.Методические указания МУК 4.1.3166-14 и методы капиллярной газовой хроматографии с использованием пламенно-ионизационных детекторов (ПИД) на газовом хроматографе «Кристалл 5000.2».

10. Санитарные правила и нормы СанПиН 2.4.7.007-93 «Производство и реализация игр и игрушек»

11. ТР ТС 008/2011 «О безопасности игрушек» (Технический регламент Таможенного союза)

12.<http://www.playwithus.ru/security-toys.html>

**ПРИЛОЖЕНИЯ**

Таблица 1.

Определение интенсивности запаха игрушки

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Интенсивность запаха (балл) | Характеристика интенсивности | Описание характера и проявления запаха |
| 0 | Никакого запаха | Отсутствие ощутимого запаха |
| 1 | Очень слабый | Запах, обычно не замечаемый, но обнаруживаемый опытным дегустатором |
| 2 | Слабый | Запах, обнаруживаемый неопытным дегустатором, если обратить на это внимание |
| 3 | Заметный | Запах, легко замечаемый и могущий вызвать неодобрительный отзыв |
| 4 | Отчётливый | Запах, обращающий на себя внимание, вызывающий отрицательный отзыв |
| 5 | Очень сильный | Запах, настолько сильный, что вызывает неприятные ощущения |

Таблица 2.

*Времена выхода обнаруживаемых компонентов методом газовой хроматографии*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Определяемое вещество** | **Колонка №1 (Спирты)** | **Колонка №2 (Ароматика)** |
| Ацетальдегид | 3,375 | - |
| Ацетон | 3,792 | - |
| α-Метилстирол | 15,529 | 12,812 |
| Бензальдегид | - | 11,993 |
| Бензол | 4,776 | 2,460 |
| Бутанол | 9,137 | - |
| Гексан | 3,148 | 1,843 |
| Гептан | 3,303 | 2,849 |
| Изобутанол | 6,189 | - |
| Изопропанол | 4,497 | - |
| Изопропилбензол | 10,048 | 10,272 |
| М-Ксилол | 9,169 | 7,869 |
| П-Ксилол | 9,131 | 7,927 |
| О-Ксилол | 10,589 | 8,841 |
| Метанол | 4,235 | - |
| Пропанол | 5,853 | - |
| Стирол | 13,249 | 8,825 |
| Толуол | 6,380 | 4,207 |
| Этилацетат | 4,183 | - |
| Этилбензол | 8,589 | 7,425 |