Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАТОРЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ, СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ СЫРЬЕ И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Сборник методических указаний

МУК 4.1.1833—4.1.1838—04, МУК 4.1.1848—4.1.1864—04,
МУК 4.1.1872—4.1.1875—04

Выпуск 6

Издание официальное

Москва, 2009

УТВЕРЖДАЮ

Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации,
Первый заместитель министра здравоохранения
Российской Федерации
5 марта 2004 г. Г.Г. Онищенко

МУК 4.1.1864-04
Дата введения: с 1 июля 2004 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по измерению концентраций этоксилатов алифатических спиртов C_8–C_{10} в воздухе рабочей зоны методом спектрофотометрии и тонкослойной хроматографии

Настоящие методические указания устанавливают методы спектрофотометрии (СФ) и тонкослойной хроматографии (ТСХ) определения в воздухе рабочей зоны массовой концентрации этоксилатов алифатических спиртов C_8–C_{10} в диапазоне 5 - 10 мг/м^3.

Этоксилаты алифатических спиртов C_8–C_{10} - действующее вещество препарата ОКСАНОЛ АГРО, Ж (750 г/л), фирма производитель ОАО «Химпром», Россия

$$C_nH_{2n+1}O\text{-}(CH_2CH_2O)_x\text{-}H; \quad \text{где} \quad n = 8\text{-}10;\ x \approx 6$$

$$(C_2H_4O)_xC_nH_{2n+1}O$$

Средняя мол. масса 361-509

Мутная жидкость желтоватого цвета со слабым запахом жирных спиртов. Температура кипения выше 327^{0}С. Хорошо растворима в большинстве органических растворителей и воде. Давление паров при 20^{0}С – менее 0,01 м рт. ст.

В водных растворах с концентрацией 0,1% вещество стабильно в течение 5-ти суток. При низких концентрациях (менее 1 мг/м^3) в обычной (нестерильной воде) неионогенное ПАВ средней степени полиоксиэтилирования (x=5) подвергается глубокой минерализации естественными микроорганизмами на 50% через 2 суток и минерализации до CO_2 через 12 суток.

Агрегатное состояние в воздухе рабочей зоны - аэрозоль и пары.

Область применения препарата

Неионогенное поверхностно-активное вещество Оксанол Агро, Ж (750 г/л) применяется в качестве технической добавки к гербициду Гранстар, СТС (750 г/кг) в посевах пшеницы, ячменя, овса, вносимому после появления всходов сорняков, для улучшения биологической эффективности препарата. Оксанол Агро, Ж (750 г/л) уменьшает поверхностное натяжение наносимого раствора, тем самым обеспечивая образование однородной пленки на поверхности листьев, что способствует лучшему прилипанию гербицида и ускорению проникновения его действующего вещества в сорные растения, в результате чего повышается скорость действия и эффективность гербицида.

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерения

Спектрофотометрический метод основан на реакции взаимодействия с *п*-диметиламинобензальдегидом после кипячения в концентрированной серной кислоте.

Отбор проб воздуха осуществляется концентрированием в серную кислоту.

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии компонентов препаративной формы Оксанол Агро, Ж (750 г/л) и препарата Гранстар, СТС (750 г/кг).

Измерению не мешают метиловый и этиловый спирты, их сложные эфиры, формальдегид, ацетальдегид и окись этилена. Определению мешают высшие жирные спирты и их эфиры, фенолы и ацетон, если количество последнего в 10 раз превышает содержание этоксилатов алифатических спиртов C_8–C_{10} в пробе.

Предел обнаружения в анализируемом объеме - 5 мкг.

Метод тонкослойной хроматографии основан на разделении веществ в тонком слое силикагеля с последующим обнаружением зон локализации этоксилатов алифатических спиртов C_8–C_{10} модифицированным реактивом Драгендорфа.

Отбор проб воздуха осуществляется концентрированием в этиловый спирт.

Нижний предел измерения в хроматографируемом объеме пробы – 5 мкг.

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии компонентов препаративной формы Оксанол Агро, Ж (750 г/л) и препарата Гранстар, СТС (750 г/кг).

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Спектрофотометр с переменной длиной волны, типа СФ-46 (Россия)	ГОСТ 15150
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Меры массы	
Пробоотборное устройство ОП-442ТЦ (ЗАО "ОПТЭК", г. Санкт-Петербург) или аспирационное устройство ЭА-1	ТУ 25-11-1414-78
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797-75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1^0С, пределы измерения 0 - 55^0С	ТУ 215-73Е
Колбы мерные вместимостью 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 1770
Кюветы с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм	
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1.0, 2.0, 5.0, 10 $см^3$	ГОСТ 29227

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Препарат Оксанол Агро, Ж (750 г/л), ОАО «Химпром», Россия	
Аммиак водный, 25%-ный раствор	ГОСТ 3760
Барий двухлористый, хч, 20%-ный водный раствор	ГОСТ 4108
Висмут (III) азотнокислый, чда	ГОСТ 4110
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
п-Диметиламино-бензальдегид, чда, свежеприготовленный 5%-ный раствор в концентрированной серной кислоте	ТУ 6-09-3272-77
Калий иодистый, хч, 40%-ный водный раствор	ГОСТ 4232
Кислота серная для пробы Саваля, чда	ГОСТ 4204
Кислота *орто*-фосфорная, 80%-ная, хч	ГОСТ 6552
Кислота соляная, х.ч., 4 н. водный раствор	ГОСТ 3118
Кислота уксусная ледяная, хч	ГОСТ 61
Кобальт (II) азотнокислый, 6-водный, чда	ГОСТ 4528

Пропанол-1, хч	ТУ 6-09-4344-77
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ 5962

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Бюксы	
Водяная баня	
Воронки конусные диаметром 30-37 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Камера хроматографическая	ГОСТ 25336
Колба плоскодонная на шлифе вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 9737
Пластинки "Силуфол УФ-254" размером 20 х 20 см (Хемапол)	
Поглотительные приборы Рыхтера	ТУ 25-11-1081-75
Пробирки колориметрические, стеклянные, высотой 150 мм, внутренним диаметром 10 – 12 мм	ГОСТ 9737
Пульверизатор	ГОСТ 25336
Стеклянные палочки	

Допускается применение другого оборудования и хроматографических пластинок с аналогичными техническими характеристиками, обеспечивающих аналогичное разделение.

4. Требования безопасности

4.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими, легковоспламеняющимися веществами по ГОСТу 12.1005-88.

4.2. При выполнении измерений с использованием спектрофотометра соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019-79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на спектрофотометре.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха $(20\pm5)^0$С и относительной влажности не более 80%.

• выполнение измерений на спектрофотометре проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят приготовление растворов, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Метод спектрофотометрии

7.1.1. Приготовление 5%-ного раствора п-диметиламинобензальдегида

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 5,0 г п-диметиламинобензальдегида, растворяют в 60 – 70 см^3 концентрированной серной кислоты, доводят концентрированной серной кислотой до метки, тщательно перемешивают. Используют свежеприготовленный.

7.1.2. Приготовление исходного раствора № 1 этоксилатов алифатических спиртов C_8–C_{10} с массовой концентрацией 100 мкг/см^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,0133 г препарата Оксанол Агро, содержащего 750 г/дм^3 полиоксиэтилен додецилового эфира, доводят до метки концентрированной серной кислотой, тщательно перемешивают. Раствор устойчив в течение 4-х часов.

7.1.3. Приготовление рабочего раствора № 2 этоксилатов алифатических спиртов C_8–C_{10} с массовой концентрацией 10 мкг/см^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора № 1, доводят до метки концентрированной серной кислотой, тщательно перемешивают. Раствор устойчив в течение 4-х часов.

7.1.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности (единицы оптической плотности) от концентрации этоксилатов

алифатических спиртов C_8–C_{10} в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 5-ти сериям растворов. Каждую серию, состоящую из 6-ти градуировочных растворов №№ 1-6, готовят в градуировочных пробирках 10 см^3. В каждую пробирку вносят растворы №№ 1 или 2 для градуировки (приготовленные по п. 7.1.2 и 7.1.3.) и концентрированную серную кислоту в соответствии с таблицей, перемешивают. Растворы готовят перед проведением градуировки.

Таблица

Растворы для установления градуировочной характеристики (шкала стандаритов)

Номер градуировочного раствора	1	2	3	4	5	6
Рабочий раствор № 2 этоксилатов алифатических спиртов C_8–C_{10} с массовой концентрацией 10 мкг/см^3, см^3	0	2,5	5,0	-	-	-
Исходный раствор № 1 этоксилатов алифатических спиртов C_8–C_{10} с массовой концентрацией 100 мкг/см^3, см^3	-	-	-	1,0	1,5	2,5
Серная кислота, конц., см^3	5,0	2,5	-	-	3,5	2,5
Содержание этоксилатов алифатических спиртов C_8–C_{10}, мкг	-	5	10	20	30	50

В каждую пробирку шкалы стандартов вносят по 0,5 мл свежеприготовленного 5%-ного раствора *п*-диметиламинобензальдегида в концентрированной серной кислоте, перемешивают и выдерживают 15 мин на кипящей водяной бане.

По охлаждении растворы фотометрируют при 465 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм относительно градуировочного раствора N 1.

Окраска растворов устойчива 24 часа.

Строят градуировочный график зависимости оптической плотности раствора (ед. ОП), или его пропускания (%), от содержания этоксилатов алифатических спиртов C_8–C_{10} в пробе (мкг).

Стабильность градуировочной характеристики проверяют ежедневно по анализу 2-х стандартных растворов различной концентрации. Если значения оптической плотности отличаются более, чем на 10% от данных, заложенных в градуировочную

характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные градуировочные растворы.

7.2. Метод ТСХ

7.2.1. Приготовление проявляющего реактива

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 при хранении в холодильнике пригоден к употреблению в течение 2-х недель.

Рабочий раствор. К 10 $см^3$ основного раствора прибавляют 1 $см^3$ 80%-ной ортофосфорной кислоты, 10 $см^3$ этилового спирта и 5 $см^3$ 20%-ного двухлористого бария. Раствор готовят перед употреблением.

7.2.2. Приготовление подвижной фазы для ТСХ

В колбу вместимостью 150 $см^3$ вносят 37 $см^3$ 25%-ного раствора аммиака и 84 $см^3$ н-пропанола, перемешивают. Смесь наливают в хроматографическую камеру слоем не более 6-8 мм за 30 минут до начала хроматографирования.

7.2.3. Приготовление исходного раствора этоксилатов алифатических спиртов C_8–C_{10} для градуировки с массовой концентрацией 1 мг/$см^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,133 г препарата Оксанол Агро, содержащего 750 г/$дм^3$ полиоксиэтилен додецилового эфира, доводят до метки этиловым спиртом, тщательно перемешивают. Раствор устойчив в течение 2-х дней.

7.2.4. Приготовление рабочих растворов этоксилатов алифатических спиртов C_8–C_{10} для градуировкми с массовыми концентрациями 10 – 100 мкг/$см^3$

В 5 мерных колб вместимостью 100 $см^3$ помещают по 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 и 10 $см^3$ исходного раствора этоксилатов алифатических спиртов C_8–C_{10} для градуировки с массовой концентрацией 1 мг/$см^3$, доводят этиловым спиртом до метки, перемешивают, получают рабочие растворы с концентрацией 10; 20; 30; 50 и 100 мкг/$см^3$ этоксилатов алифатических спиртов C_8–C_{10}. Растворы готовят перед проведением градуировки.

7.3. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005-88 "ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны".

7.3.1. Метод спектрофотометрии

В течение 15 минут отбирают 3 последовательные пробы, для чего воздух аспирируют с объемным расходом 1 $дм^3$/мин через поглотительный прибор Рыхтера, заполненный 5 $см^3$ концентрированной серной кислоты.

Для измерения концентрации этоксилатов алифатических спиртов C_8–C_{10}г на уровне 5 $мг/м^3$ необходимо отобрать 5 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб при комнатной температуре не более 6-ти часов.

7.3.2. Метод ТСХ

Воздух аспирируют с объемным расходом 1 $дм^3$/мин через поглотительный прибор Рыхтера, заполненный 5 $см^3$ этилового спирта.

Для измерения концентрации этоксилатов алифатических спиртов C_8–C_{10} на уровне 5 $мг/м^3$ необходимо отобрать 10 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб при комнатной температуре не более 2-х суток.

8. Выполнение измерений

8.1. Метод спектрофотометрии

Содержимое поглотительных приборов переносят в бюксы. С помощью пипетки отбирают 1 $см^3$ поглотительного раствора с отобранной пробой и переносят в колориметрическую пробирку вместимостью 10 $см^3$. В каждую пробирку вносят по 0,5 $см^3$ свежеприготовленного 5%-ного раствора *п*-диметиламинобензальдегида в концентрированной серной кислоте, перемешивают и выдерживают 15 мин на кипящей водяной бане.

По охлаждении растворы фотометрируют при 465 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм относительно нулевой пробы (градуировочный раствор N 1). Окраска растворов устойчива 24 часа.

Устанавливают интенсивность поглощения, с помощью градуировочного графика определяют содержание этоксилатов алифатических спиртов C_8–C_{10} в пробе.

Если проба имеет поглощение большее, чем градуировочный раствор с содержанием этоксилатов алифатических спиртов C_8–C_{10} 50 $мкг/см^3$, для анализа используют меньшую аликвоту раствора пробы.

8.2. Метод ТСХ

Содержимое поглотительных приборов переносят в бюксы. Аликвоту раствора объемом 0,5 см^3 количественно наносят на хроматографическую пластинку "Силуфол". Рядом наносят по 0,5 см^3 стандартных растворов этоксилатов алифатических спиртов C_8–C_{10} с концентрацией 10; 20; 30; 50 и 100 мкг/см^3. Пластинку помещают в камеру для хроматографирования, содержащую смесь н-пропанол - 25%-ный аммиак (84 - 37. по объему). После развития хроматограммы пластинку вынимают из камеры. оставляют под тягой до испарения растворителей, затем обрабатывают из пульверизатора проявляющим реактивом. Этоксилаты алифатических спиртов проявляются на пластинке в виде оранжевых пятен на светло-желтом фоне. темнеющем до глубокого коричневого в течение 10-15-ти минут. что обусловлено присутствием крахмала в закрепленном слое силикагеля пластинок "Силуфол". Rf = 0,68 ± 0,05.

Содержание этоксилатов алифатических спиртов в пятне определяют визуально сравнением площади интенсивности пятен анализируемого раствора и стандартов или рассчитывая площадь пятен с использованием миллиметровой бумаги.

Допустимо построение градуировочной характеристики зависимости площади пятна (в мм^2) от концентрации этоксилатов алифатических спиртов в анализируемом растворе (в мкг/см^3).

9. Обработка результатов измерений

9.1. Метод спектрофотометрии

Массовую концентрацию этоксилатов алифатических спиртов C_8–C_{10} в пробе воздуха рабочей зоны X, мг/м^3, рассчитывают по формуле:

$$X = C^*W_o / (W_a^* V_{20}) \text{ , где}$$

X - содержание этоксилатов алифатических спиртов C_8–C_{10} в пробе воздуха, мг/м3;

C - содержание этоксилатов алифатических спиртов C_8–C_{10} в пробе, найденное по градуировочному графику, мкг;

W_o - общий объем пробы, см^3;

W_a - объем пробы, взятый для анализа, см^3.

V_{20} - объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20 ° С), дм ^{3}.

9.1. Метод ТСХ

Массовую концентрацию этоксилатов алифатических спиртов C_8–C_{10} в пробе воздуха рабочей зоны X, мг/м^3, рассчитывают по формуле:

$$X = C^*W_o / K(W_a^* V_{20}) \text{ , где}$$

X - содержание этоксилатов алифатических спиртов C_8–C_{10} в пробе воздуха, мг/м3;

C - концентрация этоксилатов алифатических спиртов C_8–C_{10} в градуировочном растворе, площадь и интенсивность пятна которого соответствует анализируемому, мкг/см^3;

W_o - общий объем пробы, см^3;

W_a - объем пробы, взятый для анализа, см^3.

К – коэффициент, учитывающий объем раствора, наносимый на пластинку, равный 2;

V_{20} - объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20 ° С), дм ^{3}.

$$V_{20}= 0,386 *P* ut/(273+T),$$

где T - температура воздуха при отборе пробы (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.

10. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

- результат анализа X (мг/м^3), характеристика погрешности δ, %, P = 0,95 или X± Δ мг/м^3 , P = 0,95, где

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X}{100} \text{ , мг/м}^3$$

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

11. Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с рекомендациями МИ 2335-95. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.

12. Разработчики

Юдина Т.В., Федорова Н.Е., Волкова В.Н. (Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана, г. Мытищи Московской обл.).