

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 июня 2004 г. /  Онищенко

МУК 4.1.18.64-04

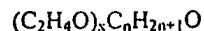
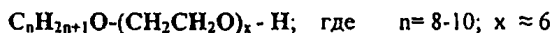
Дата введения: с 1 июня 2004 г.

### 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<sup>3</sup>.

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



Средняя мол. масса 361-509

Мутная жидкость желтоватого цвета со слабым запахом жирных спиртов. Температура кипения выше 327<sup>o</sup>С. Хорошо растворима в большинстве органических растворителей и воде. Давление паров при 20<sup>o</sup>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<sup>3</sup>) 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<sub>2</sub> 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  $\pm 25\%$ , 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 этоксиатов 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 этоксиатов 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 <sup>0</sup> С, пределы измерения 0 - 55 <sup>0</sup> С	ТУ 215-73Е
Колбы мерные вместимостью 50 и 100 см <sup>3</sup>	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 <sup>3</sup>	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
<i>n</i> -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 <i>орто</i> -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



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  $(20 \pm 5)^{\circ}\text{C}$  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 *n*-диметиламинобензальдегида

В мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$  помещают  $5,0 \text{ г}$  *n*-диметиламинобензальдегида, растворяют в  $60 - 70 \text{ см}^3$  концентрированной серной кислоты, доводят концентрированной серной кислотой до метки, тщательно перемешивают. Используют свежеприготовленный.

#### 7.1.2. Приготовление исходного раствора № 1 этоксилатов алифатических спиртов $\text{C}_8 - \text{C}_{10}$ с массовой концентрацией $100 \text{ мкг/см}^3$

В мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$  помещают  $0,0133 \text{ г}$  препарата Оксанол Агро, содержащего  $750 \text{ г/дм}^3$  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 $\text{C}_8 - \text{C}_{10}$ с массовой концентрацией $10 \text{ мкг/см}^3$

В мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$  помещают  $10 \text{ см}^3$  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  $10\text{ см}^3$ . 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 стандартов)

Номер градуировочного раствора	1	2	3	4	5	6
Рабочий раствор № 2 этоксилатов алифатических спиртов $C_8-C_{10}$ с массовой концентрацией $10\text{ мкг}/\text{см}^3$ , $\text{см}^3$	0	2,5	5,0	-	-	-
Исходный раствор № 1 этоксилатов алифатических спиртов $C_8-C_{10}$ с массовой концентрацией $100\text{ мкг}/\text{см}^3$ , $\text{см}^3$	-	-	-	1,0	1,5	2,5
Серная кислота, конц., $\text{см}^3$	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  $0,5\text{ мл}$  свежеприготовленного 5%-ного раствора *n*-диметиламинобензальдегида в концентрированной серной кислоте, перемешивают и выдерживают  $15\text{ мин}$  на кипящей водяной бане.

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

Окраска растворов устойчива  $24\text{ часа}$ .

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

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

### 7.2.2. Приготовление подвижной фазы для ТСХ

В колбу вместимостью 150 см<sup>3</sup> вносят 37 см<sup>3</sup> 25%-ного раствора аммиака и 84 см<sup>3</sup> 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<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> для градуировки с массовой концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup>*

В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 0,133 г препарата Оксанол Агро, содержащего 750 г/дм<sup>3</sup> 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<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> для градуировки с массовыми концентрациями 10 – 100 мкг/см<sup>3</sup>*

В 5 мерных колб вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают по 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 и 10 см<sup>3</sup> исходного раствора этоксилатов алифатических спиртов C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> для градуировки с массовой концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup>, доводят этиловым спиртом до метки, перемешивают, получают рабочие растворы с концентрацией 10; 20; 30; 50 и 100 мкг/см<sup>3</sup> этоксилатов алифатических спиртов C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>. 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  $1 \text{ дм}^3/\text{мин}$  через поглотительный прибор Рыхтера, заполненный  $5 \text{ см}^3$  концентрированной серной кислоты.

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

#### 7.3.2. Метод ТСХ

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

Для измерения концентрации этоксиатов алифатических спиртов  $C_8-C_{10}$  на уровне  $5 \text{ мг}/\text{м}^3$  необходимо отобрать  $10 \text{ дм}^3$  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  $1 \text{ см}^3$  поглотительного раствора с отобранной пробой и переносят в колориметрическую пробирку вместимостью  $10 \text{ см}^3$ . В каждую пробирку вносят по  $0,5 \text{ см}^3$  свежеприготовленного 5%-ного раствора *n*-диметиламинобензальдегида в концентрированной серной кислоте, перемешивают и выдерживают 15 мин на кипящей водяной бане.

По охлаждению 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 этоксиатов алифатических спиртов  $C_8-C_{10}$  в пробе.

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

## 8.2. Метод ТСХ

Содержимое поглотительных приборов переносят в бюксы. Аликвоту раствора объемом  $0,5 \text{ см}^3$  количественно наносят на хроматографическую пластинку "Силуфол". Рядом наносят по  $0,5 \text{ см}^3$  стандартных растворов этоксилатов алифатических спиртов  $C_8-C_{10}$  с концентрацией 10; 20; 30; 50 и  $100 \text{ мкг/см}^3$ . Пластинку помещают в камеру для хроматографирования, содержащую смесь *n*-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".  $R_f = 0,68 \pm 0,05$ .

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  $\text{мм}^2$ ) от концентрации этоксилатов алифатических спиртов в анализируемом растворе (в  $\text{мкг/см}^3$ ).

## 9. Обработка результатов измерений

### 9.1. Метод спектрофотометрии

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

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

$X$  - содержание этоксилатов алифатических спиртов  $C_8-C_{10}$  в пробе воздуха,  $\text{мг/м}^3$ ;

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

$W_o$  - общий объем пробы,  $\text{см}^3$ ;

$W_a$  - объем пробы, взятый для анализа,  $\text{см}^3$ .

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

### 9.1. Метод ТСХ

Массовую концентрацию этоксиатов алифатических спиртов  $C_8-C_{10}$  в пробе воздуха рабочей зоны  $X$ ,  $\text{мг}/\text{м}^3$ , рассчитывают по формуле:

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

$X$  - содержание этоксиатов алифатических спиртов  $C_8-C_{10}$  в пробе воздуха,  $\text{мг}/\text{м}^3$ ;

$C$  - концентрация этоксиатов алифатических спиртов  $C_8-C_{10}$  в градуировочном растворе, площадь и интенсивность пятна которого соответствует анализируемому,  $\text{мкг}/\text{см}^2$ ;

$W_o$  - общий объем пробы,  $\text{см}^3$ ;

$W_a$  - объем пробы, взятый для анализа,  $\text{см}^3$ .

$K$  - 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),  $\text{дм}^3$ .

$$V_{20} = 0,386 \cdot P \cdot u t / (273 + T),$$

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,  $\text{дм}^3/\text{мин}$ ,

$t$  - длительность отбора пробы, мин.

### 10. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

- результат анализа  $X$  ( $\text{мг}/\text{м}^3$ ), характеристика погрешности  $\delta$ , %.  $P = 0,95$  или  $X \pm \Delta$   $\text{мг}/\text{м}^3$ .  $P = 0,95$ , где

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

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.).