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 1.2009—4 1 202I—05

Издание официальное

Москва, 2009

gost.e-ecolog.ru

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав потребителей и
благополучия человека
Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации.

Г.Г. Онищенко

МУК 4.1.2012/05
«17» октября 2005 г.

Дата введения: с момента утверждения

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

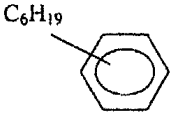
по измерению концентраций адьюванта АМИГО (смесь этоксилированного алкилового эфира фосфорной кислоты, полиэтиленгликоль(400) диолеата и метилолеата (процентное соотношении - 30:20:50) в воздухе рабочей зоны спектрофотометрическим методом

Настоящие методические указания устанавливают метод спектрофотометрии для определения в воздухе рабочей зоны массовой концентрации ПАВ, входящих в состав адьюванта АМИГО (смесь этоксилированного алкилового эфира фосфорной кислоты, полиэтиленгликоль(400) диолеата и метилолеата (процентное соотношение - 30:20:50), в диапазоне 2,5 – 20 мг/м^3.

Адьювант АМИГО – смесь этоксилированного алкилового эфира фосфорной кислоты, полиэтиленгликоль(400)диолеата и метилолеата в процентном соотношении 30:20:50, фирмы Арвеста Корпорейшн (США), Каллиоп С.А.С. (Франция).

Этоксилированный алкиловый эфир фосфорной кислоты

α-(нонилфенил)-ω-гидрокси-поли(окси-1,2-этандиин)фосфат



$-O-[CH_2CH_2O]_n-\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{P}-(OH)_2$; где $n = \sim 9$

$[C_2H_4O]_nC_{15}H_{25}O_4P$

Мол. масса (средняя) 700

Желтая жидкость со слабым запахом. Содержание воды – менее 1%. Плотность: 1,1 г/см^3 (25^{0}С). Температура воспламенения: 250^{0}С. Неограниченно растворим в большинстве органических растворителей. pH 5%-ного водного раствора: 1.5-3 (20^{0}С).

Является высокоэффективным эмульгирующим и диспергирующим агентом. На свойства вещества не оказывает влияние понижение температуры.

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 2 000 мг/кг.

Полиэтиленгликоль(400), диолеат (ПЭГ 400 диолеат)

(Z,Z)-α-(1-оксо-9-октадеценил)-ω-[(1-оксо-9-октадеценил)окси]поли(окси-1,2-этандиил)

$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7C(O)-O-[CH_2CH_2]n-C(O)-(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$;

где n = ~9

$[C_2H_4O]_nC_{36}H_{66}O_3$

Мол. масса (средняя) 920

Бесцветная прозрачная жидкость без запаха. Точка воспламенения – более 100°С. pH 5%-ного водного раствора: 6,5-7,5 (20°С). Используется в качестве эмульгирующего агента.

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 5 000 мг/кг.

Метилолеат (олеиновая кислота, метиловый эфир)

Цис-9-октадеценовой кислоты метиловый эфир

$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7C(O)-OCH_3$

$C_{19}H_{36}O_2$

Мол. масса 295

Прозрачная желтая жидкость. Содержание воды – 0,05% (макс.), жирных кислот – менее 0,2%, метанола – менее 0,15%, глицерина – менее 0,05%. Используется в качестве растворителя для сельскохозяйственных целей.

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 5 000 мг/кг.

Область применения препарата

АМИГО – рекомендуется к применению в качестве добавки (в соотношении 1:3) к гербициду ЦЕНТУРИОН, КЭ (240 г/л) для улучшения биологической эффективности препарата.

Агрегатное состояние в воздухе рабочей зоны - аэрозоль.

Рекомендуемый ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) АМИГО в воздухе рабочей зоны – 5 мг/м^3.

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерения

Измерения концентраций адъюванта выполняют спектрофотометрическим методом, основанным на последовательном взаимодействии с гидроксиламином (щелочная среда), затем солями трехвалентного железа (нейтральная среда) с образованием комплекса, окрашенного в коричневый цвет.

Отбор проб воздуха осуществляется концентрированием в этиловый спирт.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 20 мкг.

Определению не мешают компоненты препаративной формы.

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
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
Меры массы	ГОСТ 7328
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1^0С, пределы измерения 0 - 55^0С	ТУ 215-73Е
Колбы мерные вместимостью 1000, 500, 100 и 50 $см^3$	ГОСТ 1770
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 Амиго, Ж (285 г/л фосфата эфира), «Арвеста Корпорейш» (США)	
Гидроксиламин солянокислый	ГОСТ 5456
Вода деионизованная	ГОСТ 6709
Железо треххлористое (хлорное), хч	ГОСТ 4147
Калий гидроксид (едкий кали), осч	ОСТ 6-01-301

Кислота соляная (хлороводородная), хч	ГОСТ 3118
Кислота соляная 0,1 н (стандарт-титр)	ТУ 6-09-2540-72
Натрий гидроксид (натр едкий), хч	ГОСТ 4323
Фенолфталеин	ГОСТ 5850
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ 18300 или ГОСТ Р 51652

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Воронки конусные диаметром 30-37 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Поглотительные приборы Рыхтера	ТУ 25-11-1081-75
Пробирки градуированные с пришлифованной пробкой, вместимостью 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 1770
Стеклянные палочки	
Установка для перегонки растворителей	

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на спектрофотометр.

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, 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±5)^{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

Выполнению измерений предшествуют: подготовка реактивов, приготовление градуировочного раствора, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Подготовка этилового спирта

Спирт этиловый ректификованный обрабатывают едким кали. Для этого в 100 см^3 спирта, помещенного в круглодонную колбу на 250 см^3, вносят 10 г щелочи, перемешивают, оставляют на 2-3 часа, затем перегоняют.

7.2. Приготовление раствора гидроксиламина солянокислого

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 20 г гидроксиламина солянокислого, растворяют в 50 – 60 см^3 деионизованной воды, доводят водой до метки, перемешивают. Раствор используют свежеприготовленным.

7.3. Приготовление 5 н. раствора соляной кислоты

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают 300-400 см^3 деионизованной воды, вносят 415 см^3 концентрированной соляной кислоты, перемешивают, доводят водой до метки, вновь перемешивают.

7.4. Приготовление раствора фенолфталеина

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят 2,5 г фенолфталеина, растворяют в 30 – 40 см^3 этилового спирта, доводят спиртом до метки, перемешивают.

7.5. Приготовление 5 н. раствора гидроксида натрия

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 помещают 300-400 см^3 деионизованной воды, вносят порциями при перемешивании 100 г гидроксида натрия, доводят водой до метки, вновь перемешивают.

Примечание: Приготовленный 5 н. раствор гидроксида натрия титруют 5 н. раствором соляной кислоты с индикатором фенолфталеином. Перед титрованием растворы разводят дистиллированной водой в 10 раз. Рассчитывают с точностью до 0.01 см^3 объем 5 н раствора соляной кислоты, эквивалентный 0.5 см^3 5 н. раствора щелочи.

7.6. Приготовление раствора хлорного железа

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 6 г хлорного железа, растворяют в 0,1 н. растворе соляной кислоты, доводят кислотой до метки, перемешивают.

7.7. Приготовление исходного раствора адъюванта Амиго для градуировки с массовой концентрацией 100 мкг/$см^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,01 г препарата Амиго, содержащего 285 г/$дм^3$ этоксилированного алкилового эфира фосфорной кислоты, 206 г/$дм^3$ ПЭГ 400 диолеата и 509 г/$дм^3$ метилолеата, доводят до метки этиловым спиртом (подготовленным по п. 7.1), тщательно перемешивают. Раствор хранится при комнатной температуре не более месяца.

7.8. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности (единицы оптической плотности) от содержания препарата Амиго в растворе (мкг), устанавливают методом абсолютной калибровки по 5-ти сериям растворов. Каждую серию, состоящую из 8-ти градуировочных растворов №№ 1-8, готовят в градуированных пробирках вместимостью 10 $см^3$. В каждую пробирку вносят исходный раствор для градуировки (приготовленный по п. 7.7) и этиловый спирт (подготовленный по п. 7.1.) в соответствии с таблицей и перемешивают. Растворы готовят в день проведения градуировки.

Таблица

Растворы для установления градуировочной характеристики

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем исходного раствора адъюванта Амиго, концентрация 100 мг/$см^3$, $см^3$	0	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1,0	1,6
Этиловый спирт, $см^3$	3	2,8	2,7	2,6	2,4	2,2	2,0	1,4
Содержание адъюванта Амиго, мкг	-	20	30	40	60	80	100	160

В каждую пробирку вносят по 0,5 $см^3$ раствора гидроксиламина и 0,5 $см^3$ (точно) 5 н. раствора гидроксида натрия. Содержимое пробирок перемешивают, через 10-15 мин прибавляют по 0,5 $см^3$ 5 н. раствора соляной кислоты (или точно установленное на

основании титрования количество). Растворы перемешивают, вносят в них по 2 $см^3$ раствора хлорного железа, вновь перемешивают. Через 10 мин растворы переносят в кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 мм и фотометрируют при длине волны 550 нм относительно градуировочного раствора № 1. Окраска устойчива в течение 25-30 минут.

Строят градуировочный график зависимости оптической плотности раствора (ед. ОП), или его пропускания (%), от содержания адъюванта Амиго в растворе (мкг).

Стабильность градуировочной характеристики проверяют ежедневно по анализу 2-х градуировочных 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.

7.4. Отбор проб

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

Воздух с объемным расходом 2 $дм^3$/мин аспирируют через поглотительный сосуда Рыхтера, заполненный 5 $см^3$ этилового спирта, подготовленного по п. 7.1.

Для измерения концентрации адъюванта Амиго на уровне 0,5 ОБУВ воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 13,3 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб при комнатной температуре (в темноте) - 5 дней.

8. Выполнение измерений

Содержимое поглотительных сосудов переносят в градуированные пробирки вместимостью 5-10 $см^3$, доводят объем раствора до 5 $см^3$, перемешивают. Затем 3 $см^3$ пробы в помощью пипетки переносят в новую градуированную пробирку вместимостью 10 $см^3$. В каждую пробирку вносят по 0,5 $см^3$ раствора гидроксиламина и 0,5 $см^3$ (точно) 5 н. раствора гидроксида натрия. Содержимое пробирок перемешивают, через 10-15 мин прибавляют по 0,5 $см^3$ 5 н. раствора соляной кислоты (или точно установленное на основании титрования количество). Растворы перемешивают, вносят в них по 2 $см^3$ раствора хлорного железа, вновь перемешивают. Через 10 мин растворы переносят в кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 мм и фотометрируют при

длине волны 550 нм относительно градуировочного раствора № 1, приготовленного одновременно с пробой.

Устанавливают интенсивность поглощения, с помощью градуировочного графика определяют содержание адъюванта Амиго в растворе пробы.

При установлении поглощения, превышающего поглощение градуировочного раствора с содержанием адъюванта 160 мкг, для анализа берут аликвоту (0.5 -2 $см^3$) оставшейся части раствора пробы, доводя общий объем до 3 $см^3$ этиловым спиртом.

9. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию адъюванта АМИГО (смесь этоксилированного алкилового эфира фосфорной кислоты, полиэтиленгликоль(400) диолеата и метилолеата (процентное соотношение 30:20:50) в пробе воздуха рабочей зоны X, $мг/м^3$, рассчитывают по формуле:

$$X = C*W_o/(W_o*V_{20}),$$ где

X - содержание адъюванта Амиго в пробе воздуха, $мг/м^3$;

C - содержание адъюванта в растворе пробы, найденное по градуировочному графику, $мкг/см^3$;

W_o - общий объем раствора пробы, $см^3$;

W_1 - 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), $дм^3$.

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

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, % (равна 25 %). P = 0,95 или

$X \pm \Delta$ $мг/м^3$, 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 ГОСТ ИСО 5725–1-6. 2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

12. Разработчики

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

gost.e-ecolog.ru