Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств Циперметрина в воде методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2226—07

Издание официальное

Москва • 2009

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств Циперметрина в воде методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2226—07

ББК 51.21
О-60

О-60 **Определение** остаточных количеств Циперметрина в воде методом газожидкостной хроматографии. Методические указания. - М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 14 с.

1. Разработаны сотрудниками Федерального государственного унитарного предприятия Всероссийский научно-исследовательский институт химических средств защиты растений ФГУП «ВНИИХСЗР» (Т.В. Алдошина, Бельская Г.Ф., Д.А. Соболева).

2. Представлены ФГУП «ВНИИХСЗР» от № ЗА- /06

Одобрены Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору и сферы защиты прав потребителей и благополучии человека.

3. Утверждены и введены в действие Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучии человека, главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г.Г. Онищенко 18 июня 2007 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16 **Печ. л. 1,0**

Тираж 200 экз.

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18/20.

Тиражировано отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89.

© Роспотребнадзор, 2009
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009

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

«18» июня 2007 г.
Дата введения: 18 сентября 2007 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств Циперметрина в воде методом газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.2226—07

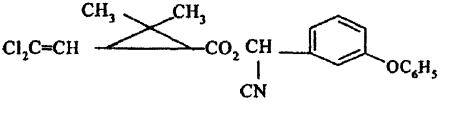
Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкосной хроматографии для определения в воде массовой концентрации Циперметрина в диапазоне 0,0004-0.004 мг/дм^3.

Циперметрин – действующее вещество препарата Ципершанс, ТАБ. СП (30г/кг), Циткор, КЭ (250 г/л)

Фирма производитель: ВНИИХСЗР

Название действующего вещества (IRS) – цис, транс-3 (дихлорвинил)-2,2 – диметилциклопропанкарбоновой – 1 кислоты (RS) -3-феноксиά-цианобензиловый эфир (Ciba-Geigy, ICI, MitcheLL Cotts, SheLL)

Структурная формула



Эмпирическая формула $C_{22}H_{19}O_3NCl_2$
Молекулярная масса 416,3

Чистое вещество, в зависимости соотношения изомеров - вязкая жидкость воскообразная масса или кристаллы.

Температура плавления 80,5°С

Давление паров $1{,}29 \cdot 10^{-6}$ $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ мм. рт ст. при 20°С

Плотность 1,12 г/см^3 при 20°С

Растворимость в воде при 25°С, мг/л: 0,5 - 1

Растворимость в органических растворителях при 20° С мг/л:

ксилол 315,

гексан 142,

Хорошо растворим низкомолекулярных кетонах, спиртах, хлорсодержащих углеводородах.

Гидролизуется в щелочной среде, более устойчив в кислой среде.

Краткая токсикологическая характеристика.

Циперметрин относится к умеренно-токсичным пестицидам. Класс опасности 3.

$ЛД_{50}$ в зависимости препаративной формы 79 - 5000 мг/кг.

В России установлены следующие гигиенические нормативы для циперметрина

ДСД — 0,01 мг/кг веса тела человека (общесанитарная).

ПДК в воде 0,006 мг/л.

ОДК в почве 0,02 мг/кг.

Область применения препарата.

Циперметрин инсектицид желудочного и контактного действия. Применяется для борьбы с комплексом насекомых-вредителей, плодовых, бахчевых, овощных культур, картофеля, виноградной лозы, табака, сои, кукурузы и злаков. В России Зарегистрирован препарат Циткор норма расхода 0,32 л/га, двукратно.

1. Метрологическая характеристика метода

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и её составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности P = 0,95 не превышает значений, приведенных в таблице 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций мг/дм^3	Показатель точности (граница относительной погрешности), ± δ, % P = 0,95	Стандартное отклонение δ_r ± %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Вода	0,0004-0,008	200	7.4	20.7	25.3
	0,002-0,004	150	7.6	21.3	26.0

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительные интервалы среднего результата для полного диапазона концентраций при (n = 24) приведены в таблице 2.

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 24				
	Предел обнаружения мг/дм^3	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, % при n = 6
Вода	0.0004	0.0004 -0.004	86.4	7.2	7.6

2. Метод измерений

Методика основана на извлечении синтетического пиретроида из воды органическим растворителем, с последующей очисткой экстракта на колонке с окисью алюминия и определении газожидкостной хроматографией (ГЖХ) с детектором по захвату электронов (ДЭЗ).

Метод селективен в присутствии других пестицидов.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1 Средства измерений

Газожидкостной хроматограф "Цвет 500 М" с детектором «по захвату электронов»

Весы аналитические ВЛА-200 ГОСТ 24104–2001

Цилиндры мерные вместимостью 100 см^3 ГОСТ 1770–74

Линейка измерительная с ценой деления 1 мм ГОСТ 17435–72

или интегратор

Допускается использование средств измерения с аналогичными лучшими характеристиками.

3.2 Реактивы

Аналитический стандарт Циперметрина с содержанием д.в., не менее 95%, д.в. ГСО 7736-99.

Азот особой чистоты, ГОСТ 9293–74

Ацетон, хч ГОСТ 2603–77

н-Гексан, хч, ТУ 6–09–3375–78

Насадки для газохроматографической колонки:

Хромосорб W, AW, DMCS (100–120 меш) с 2% OV–17, Хемапол, Чехия.

Хроматон N-AW-DMCS с 3% OV–1, Хемапол, Чехия.

Натрия сульфат N_2SO_4 хч, безводный ГОСТ 4166–76

Натрия хлорид, NaCl, хч, ГОСТ 4233–77

Хлороформ, хч, ГОСТ 20015–74

Оксид алюминия для хроматографии 2-ой степени активности ГОСТ 8136–85

Бензол ч.д.а. ГОСТ 5955–68

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

3.3 Вспомогательные устройства, материалы

Концентраторы грушевидные, вместимостью 50, 100 см^3 ГОСТ 10394–75

Пробирки градуированные с пробками на шлифах вместимостью 5 см^3 ГОСТ 1770–74

Делительные воронки вместимостью 1000 см^3. ГОСТ 25336–82

Колбы плоскодонные вместимостью 250, 500 см^3 с пробками на шлифах. ГОСТ 9737–70

Хроматографические колонки длиной 100 см и 200 см, внутренним диаметром 3 мм	
Ротационный вакуумный испаритель ИР–1М,	ТУ 25–11–917–76
Резиновая груша	
Воронки конусные диаметром 30-37 и 60 мм	ГОСТ25336
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 500 $см^3$	ГОСТ 9737
Установка для перегонки растворителей	
Холодильник водяной обратный	ГОСТ 9737
Шкаф сушильный	ТУ 64-1-1411–76
Баня водяная	ТУ 64–1–2850–76
Насос водоструйный	ГОСТ 10696
Фильтр Шотта с отводом и конусным шлифом стеклянный крупнопористый, ВФОКЩ 180-ПОР160	ГОСТ 25336–82.
Колонки для адсорбционной хроматографии длиной 30 см с диаметром 15 мм	

Допускается применение хроматографических колонок и другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими условиями.

4. Требования безопасности

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

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 газовом хроматографе. К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20±5)°С и относительной влажности не более 80%.

Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

2.3. Подготовка к определению

7 1. Приготовление стандартных растворов

Стандартный раствор циперметрина в гексане с содержанием 100 мкг/см^3 (раствор 1), 10 мкг/см^3 (раствор 2) и 1 мкг/см^3 (раствор 3).

Стандартный раствор 1 готовят растворением 10 мг в гексане в мерной колбе вместимостью 100 см^3. Для приготовления стандартного раствора 2 из раствора 1 пипеткой на 10 см^3 отбирают 10 см^3, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки гексаном. Для приготовления стандартного раствора 3 из раствора 2 пипеткой на 10 см^3 отбирают 10 см^3, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки гексаном. Стандартные растворы стабильны в течение 6 месяцев при условии хранения в холодильнике.

7.2. Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы шкалы стандартов готовят в градуированных пробирках вместимостью 5 см^3 с пробками на шлифах.

В пробирки градуированной пипеткой на 5 см^3 последовательно вносят 0.1; 0.2; 0.4, 0.5, и 1,0 см^3 стандартного раствора 2, что соответствует 1.0, 2.0; 4.0, 5.0, и 10,0 мкг и доводят до 5 см^3 гексаном. Пробирки закрывают пробками на шлифе и их содержимое аккуратно перемешивают. Полученные растворы содержат 0.2; 0.4; 0.8, 1.0 и 2,0 мкг/см^3.

Градуировочные растворы стабильны при комнатной температуре в течение двух дней.

7.3. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в хроматограф микрошприцем вводят последовательно, в трехкратной повторности, по 1 мкл из серии градуировочных растворов, приготовленных по п. 7.2. Замеряют высоту пиков циперметрина в мм и строят график зависимости

высоты пика в мм от концентрации циперметрина в нг. Градуировочный график проверяют ежемесячно.

7.4. Кондиционирование и насыщение газохроматографических колонок

Колонки с носителями готовят общепринятым методом, устанавливают в термостате хроматографа, без подсоединения к детектору, а затем кондиционируют при скорости азота, рекомендуемой для хроматографического определения (см. п. 9.2) в режиме программирования температуры от 50 до 250° С со скоростью нагрева 2°С/мин, а затем в изотермическом режиме при 250°С в течение 6÷8 час. Общую подготовку прибора к работе проводят согласно инструкции.

7.5 Подготовка растворителей

7.5.1. Очистка гексана

Гексан встряхивают в течение 20-30 мин с тремя порциями с концентрированной серной кислоты, взятой для каждой обработки в количестве 10% по объему. Встряхивание с серной кислотой следует производить на механической качалке в склянке с притертой пробкой, привязав хорошо пробку и завернув склянку в полотенце. После встряхивания с каждой порцией кислоты смеси дают отстояться, после чего отделяют нижний кислотный слой. Затем энергично встряхивают (в делительной воронке) с несколькими порциями концентрированного раствора перманганата калия в 10%-ой серной кислоте, пока цвет раствора не перестанет изменяться. Очищенный гексан промывают водой, 10%-ным раствором едкого натра, снова водой, и высушивают безводным сульфатом натрия и перегоняют.

7.5.2. Очистка ацетона

Ацетон обезвоживают безводным сульфатом натрия и перегоняют.

7.5.3. Подготовка колонки, заполненной оксидом алюминия, для очистки экстракта воды

В колонку помещают ватный тампон и заполняют ее оксидом алюминия (5 г) в гексане. Избыток растворителя сливают, оставляя слой гексана над поверхностью сорбента на высоте 2-3 мм.

8. Отбор проб

Отбор проб проводят в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов пита-

ния и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», утвержденными Минздравом СССР 21 августа 1979 г., № 2051–79, а также с правилами отбора проб воды ГОСТ П – 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб». Отобранные пробы воды хранятся в стеклянной герметически закрытой таре в холодильнике в течение пяти дней.

9. Выполнение определения

9.1.1. Экстракция инсектицида из анализируемой пробы

Исследуемую воду (500 $см^3$) помещают в делительную воронку вместимостью 500 $см^3$, добавляют ~10 г кристаллического хлорида натрия и трижды экстрагируют циперметрин гексаном порциями по 50 $см^3$. Каждую порцию экстракта пропускают через стеклянный пористый фильтр Шотта со слоем безводного сульфата натрия в грушевидную колбу вместимостью 100 мл, из которой с помощью ротационного вакуумного испарителя отгоняют растворитель до ~ 1 –2 $см^3$. Последнюю порцию фильтрата отгоняют полностью. К сухому остатку пипеткой добавляют 1 $см^3$ гексана. Колбочку закрывают пробкой на шлифе и ее стенки тщательно обмывают растворителем. В хроматограф вводят 1 мкл полученного раствора. Если конечный экстракт получился недостаточно чистым, его дополнительно очищают на хроматогрфией на колонке с оксидом алюминия.

9.1.2 Очистка экстракта на набивной колонке, заполненной оксидом алюминия

Для очистки экстракта подготовленную колонку промывают 30–40 $см^3$ хлороформа или бензола, элюат отбрасывают. Сконцентрированный экстракт переносят на хроматографическую колонку (если растворитель был удален полностью, сухой остаток растворяют в 1–2 $см^3$ гексана, а затем переносят на колонку). Стенки грушевидной колбы несколько раз обмывают гексаном, порциями по 1–2 $см^3$ (общий объем 5 $см^3$), и при открытом кране колонки дают раствору впитаться. Циперметрин элюируют с колонки 50 $см^3$ бензола со скоростью 1 кап/сек в грушевидную колбу вместимостью 100 $см^3$. Из колбы с помощью ротационного вакуумного испарителя полностью отгоняют растворитель. К сухому остатку пипеткой добавляют 1 $см^3$ гексана, колбу закрывают пробкой на шлифе и ее стенки обмывают растворителем. В хроматограф вводят 1 мкл полученного раствора.

9.2. Условия хроматографирования

Насадка колонки	2% OV–17 на хромосорб W-AW-DMCS (100-120 меш.)	3% OV–1 на хроматоне (80-100 меш.)
Размер колонки: длина и внутренний диаметр, см×мм	200×3	200×3
Т термостата колонки, °С	220	180
Т испарителя, °С	230	250
Т детектора, °С	320	250
Рабочая шкала электрометра	$1{,}6 \cdot 10^{-11}$	$10 \cdot 10^{-12}$
Скорость потока азота, $см^3$/мин	27	40
Скорость протяжки ленты самописца, мм/час	240	240
Объем вводимой пробы, мкл	1	1
Линейный диапазон детектирования, нг	0,2 – 10	0,5 – 10
Абсолютное время удерживания	3 мин 40 с	2 мин 45 с

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки по градуировочному графику.

10. Обработка результатов анализа

Содержание циперметрина в анализируемой пробе (X) мг/кг (мг/л) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{H_{пр} \cdot A \cdot V}{100 \cdot H_{ст} \cdot m} \cdot P, \text{ где}$$

X — содержание Циперметрина в пробе, $мг/дм^3$;

A – концентрация стандартного раствора, $мкг/см^3$;

$H_{рп}$ – высота пика рабочей пробы, мм;;

$H_{ст}$ – высота пика стандарта, мм;;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, $см^3$;

P – содержание Циперметрина в аналитическом образце, %;

m – объем анализируемой пробы воды в $см^3$;

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (1):

$$\frac{2\cdot|X_1 - X_2|\cdot 100}{(X_1 + X_2)}$$

где X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/дм^3

$$\leq r \qquad (1)$$

r– значение предела повторяемости (таблица 1), при этом $r = 2.8\ \delta_r$.

При невыполнении условия (1) выясняются причины превышения предела повторяемости, исправляют их и вновь выполняют анализ.

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

$(\bar{X} \pm \Delta)$ мг/дм^3 при вероятности P = 0,95,

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/дм^3;

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/дм^3;

$$\Delta = \delta\cdot \bar{X}/100$$

δ – относительной погрешности методики (показатель точности и соответствии с диапазоном концентраций, таблица 1), %.

В случае если содержание компонента менее нижней границы диапозона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«содержание вещества в пробе менее 0.0004 мг/дм^3» *

* – 0.0004 мг/дм^3 – предел обнаружения.

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-1-2002 «Точность (правильность и прецинзионность) методов и результатов измерений»

13.1. Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов.

13.2. Плановый внутри лабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом добавок.

Величина добавки C_d должна удовлетворять условию:

$$C_d = \Delta_{л,\bar{X}} + \Delta_л \bar{X}'$$

где, $\pm \Delta_л \bar{X}$ ($\pm \Delta_л \bar{X}'$) – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно) мг/дм^3, при этом:

$$\Delta_л = \pm 0{,}84\,\Delta,$$

где, Δ– граница абсолютной погрешности, мг/дм^3:

$$\Delta = \delta \bar{X}/100,$$

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности с соответствии с диапозоном концентраций, таблица 1.), %.

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \bar{X}' - \bar{X} - C_d,$$

где, $\bar{X}'$, $\bar{X}$, C_d –среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п.11), содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце и концентрация добавки соответственно, мг/дм^3;

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,\bar{X}'} + \Delta^2_{л,\bar{X}}}$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($K_к$) с нормативом контроля (К).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_к| \le K \qquad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.3. Проверка приемлемости результатов измерений, выполненных в двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R)

$$\frac{2\,|X_1 - X_2|\cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le R \qquad (3)$$

где X_1, X_2 - результаты измерений в двух равных лабораторий, мг/дм^3

R - предел воспроизводимости (в соответствии с диапозоном концентраций, таблица1), %.

14. Разработчики

Алдошина Т.В., с.н.с., Бельская Г.Ф. Соболева Д.А., к.х.н., с.н.с., Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт химических средств защиты растений» (ФГУП «ВНИИХСЗР»), 115088, Москва, Угрешская 31, тел. (495) 679-34-27.

gost.e-ecolog.ru