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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств тау-флювалината в воде и почве методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2456—09

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств тау-флювалината в воде и почве методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009.—14 с.

1. Разработаны Российским государственным аграрным университетом – МСХА им. К. А. Тимирязева, Учебно-научным консультационным центром «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов», Минсельхоза России (В. А. Калинин, профессор, канд. с-х. наук, Т. С. Калинина, ст. науч.сотр., канд. с-х. наук, О. И. Рыбакова, науч. сотр., канд. с- х. наук).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 25 декабря 2008 г. № 3).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г.Г. Онищенко 2 февраля 2009 г.

4. Введены в действие с 29 апреля 2009 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

© 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
2 февраля 2009 г.
Дата введения: 29 апреля 2009 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

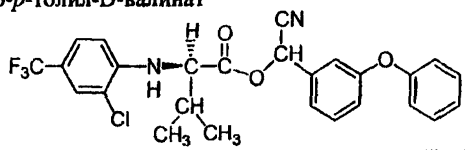
Определение остаточных количеств тау-флювалината в воде и почве методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.2456—09

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения массовой концентрации тау-флювалината в воде в диапазоне 0,001—0,01 мг/кг; в почве в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг.

Название действующего вещества по ИСО: тау-Флювалинат.

Название по ИЮПАК: (RS)- α-циано 3-феноксибензил-N- (2-хлор-α, α, α-трифтор-*p*-толил-D-валинат



$C_{26}H_{22}ClF_3N_2O_3$
Мол. масса: 502,9

Агрегатное состояние: вязкая жидкость.

Цвет, запах: желтоватого цвета.

Давление насыщенного пара $9,0 \times 10^{-8}$ мПа при 20 °С.

Коэффициент распределения в системе октанол-вода при 25 °С: K_{ow} $\lg P = 4,26$.

Растворим в органических растворителях, практически нерастворим в воде.

Устойчив на свету. Стабилен при хранении в течение 2 лет при температуре 20—28 °С.

Краткая токсикологическая характеристика

Тау-флювалинат относится к умеренно опасным веществам по острой пероральной ($ЛД_{50}$ для крыс – 261 мг/кг), к опасным веществам по ингаляционной ($ЛК_{50}$ (4 ч) для крыс > 560 мг/м^3 воздуха) и к мало опасным веществам по накожной ($ЛД_{50}$ для кроликов > 2 000 мг/кг) токсичности.

В России установлены следующие гигиенические нормативы:

ДСД – 0,005 мг/кг/сутки; ПДК в воде – 0,002 мг/дм^3, ОДК в почве – 0,01 мг/кг.

Тау-флювалинат – инсектицид из группы синтетических пиретроидов контактного и кишечного действия с выраженным акарицидным действием. Он эффективно подавляет развитие вредителей из отрядов жесткокрылых, чешуекрылых, двукрылых и плодовых клещей.

Применяется для борьбы с грызущими и сосущими насекомыми с нормой расхода 0,05—0,4 кг д.в. на га в зависимости от культуры и в посевах пшеницы, ячменя, рапса, сои, льна, в посадках картофеля, винограда, на пастбищах и в городских зеленых насаждениях.

1. Метрологическая характеристика метода

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

Таблица 1

Метрологические параметры для тау-флювалината

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), $\pm\delta$, % $P = 0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Вода	менее 0,005	150	3	9	10
	0,005—0,01	100	2	6	7
Почва	0,01—0,1	50	4	11	13

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительные интервалы среднего результата для полного диапазона концентраций ($n = 20$) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для тау-флювалината

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определямых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата,%
Вода	0,001	0,001—0,01	91,8	2,8	± 1,2
Почва	0,01	0,01—0,1	84,3	3,5	± 1,4

2. Метод измерения

Метод основан на извлечении тау-флювалината из почвы ацетонитрилом, переэкстракции в гексан, и окончательном определении тау-флювалината методом ГЖХ с использованием детектора по захвату электронов. Из воды тау-флювалинат извлекают гексаном.

Идентификация проводится по времени удерживания двух характерных пиков. Количественное определение – методом абсолютной калибровки по сумме двух характерных пиков.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Избирательность обеспечивается путем подбора капиллярной колонки и условий программирования температуры.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Весы аналитические ВЛА-200 или аналогичные	ГОСТ 34104-80Е
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г	ГОСТ 19491—74
Колбы мерные на 25, 50, 100 мл	ГОСТ 1770—74
Мерные цилиндры на 10, 25 и 50 мл	ГОСТ 1770—74
Микрошприц на 10 мкл	ТУ 2.833.106
Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 мл	ГОСТ 20292—74
Хроматограф газовый HP6890 с электронозахватным детектором (ECD)	

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Аналитический стандарт тау-флювалината с содержанием 91,6 % д.в. (фирма Мактешим Аган)	
Азот особой чистоты	ГОСТ 9293—74
Ацетон хч	ТУ 6-09-3513—86
Ацетонитрил	ТУ 6-09-3534—87
Вода дистиллированная	ГОСТ 7602—72
Гексан, ч.	ТУ 6-09-3375—78
Гелий, очищенный марки «А»	ТУ 51-940—80
Натрий сернокислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрия хлорид, хч	ГОСТ 4233—77
Стандартный раствор тау-флювалината в ацетоне – 1 мг/мл (хранить в холодильнике, срок годности 120 суток)	

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания проб АВУ-1	ТУ 64-1-1081—73
Воронки химические для фильтрования, Стеклянные	ГОСТ 8613—75
Воронки делительные на 250 мл	ГОСТ 10054—75
Вакуумный ротационный испаритель МР-1М	ТУ 25-11-917—74
Испаритель ротационный Rota vapor R110 Buchi или ИР-1М с водяной баней	ТУ 25-11-917—74
Колбы конические плоскодонные на 100 и 250 мл, КПШ-100, КПШ-250	ГОСТ 10394—72
Концентраторы грушевидные (конические) 250 мл	ГОСТ 10394—72
Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая Rtx®-1 100% Dimethyl polysiloxane, длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм, фирмы Рестек	
Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75
Стаканы стеклянные на 100 мл	ГОСТ 6236—72
Фильтры бумажные «красная лента»	ТУ 6-09-1678—86
Центрифуга MPW-350e с набором полипропиленовых банок емкостью 200 мл	

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

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 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 определению

7.1. Приготовление стандартных растворов

100 мг тау-флювалината (аналитического стандарта) вносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют навеску в ацетоне и доводят объем до метки ацетоном (стандартный раствор № 1, концентрация 1 мг/см^3). Раствор хранится в холодильнике около 120 суток.

Методом последовательного разбавления исходного раствора № 1 ацетоном готовят рабочие растворы тау-флювалината с концентрацией:1,0; 0,5; 0,2 и 0,1 мкг/см^3, которые могут храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.2. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в инжектор хроматографа вводят 1 мм^3 рабочего раствора тау-флювалината с концентрацией 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 мкг/см^3. Проводят не менее 5 параллельных измерений и находят среднее значение суммы площадей двух характерных хроматографических пиков для каждой концентрации.

По полученным данным строят градуировочный график зависимости суммы площадей двух характерных хроматографических пиков в Hz от концентрации тау-флювалината в растворе в мкг/см^3.

8. Отбор проб и хранение

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», № 2051-79 от 21.08.79, а также в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 1743.01—83 «Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 26950—89 «Почвы. Отбор проб».

Пробы воды хранят в герметично закрытой стеклянной таре в холодильнике при температуре 0—4 °С.

Пробы почвы просушивают в отсутствии прямого солнечного света, хранят в сухом шкафу при комнатной температуре.

Перед анализом почву растирают, просеивают через сито с ячейками диаметром 0,1 мм.

9. Проведение определения

9.1. Вода

Пробу воды объемом 200 см^3 переносят в делительную воронку объемом 500 см^3, добавляют 5 г хлорида натрия, растворяют. Добавляют 50 см^3 гексана и встряхивают делительную воронку в течение двух минут. После полного разделения слоёв нижний водный слой сливают в плоскодонную колбу, а верхний гексановый собирают в концентратор емкостью 250 см^3, пропуская через слой безводного сульфата натрия. Водную фракцию возвращают в делительную воронку. Экстракцию по-

вторяют ещё дважды, используя для этого каждый раз 50 см^3 гексана. Гексановые экстракты объединяют в концентраторе и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С досуха.

Сухой остаток в концентраторе растворяют в 2 см^3 ацетона и 1 мм^3 вводят в хроматограф.

9.2. Почва

Навеску 20 г почвы помещают в центрифужную банку объемом 200 см^3 и смачивают её 20 см^3 дистиллированной воды. К навеске добавляют 50 см^3 ацетонитрила и встряхивают смесь на встряхивателе в течение 30 мин. Затем пробу центрифугируют 5 мин при 4 000 об/мин и фильтруют полученный экстракт методом декантации через фильтр «красная лента» в концентратор емкостью 250 см^3. Повторяют экстракцию еще дважды, используя по 30 см^3 ацетонитрила, встряхивая смесь каждый раз по 30 мин. Объединённые экстракты выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С до водного остатка. (Выпаривание проводить осторожно, так как возможно вспенивание ацетонитрила!).

К водному остатку в концентраторе добавляют 100 см^3 воды, ополаскивают стенки концентратора и переносят водную фазу в делительную воронку емкостью 250 см^3.

Добавляют в ту же воронку 5 г хлорида натрия и 30 см^3 гексана, интенсивно встряхивают смесь в течение 1—2 мин. После разделения слоёв нижний водный слой сливают в тот же концентратор, а верхний гексановый собирают в чистый концентратор емкостью 250 см^3, пропуская через слой безводного сульфата натрия. Водную фракцию возвращают в делительную воронку. Экстракцию повторяют ещё дважды, используя для этого каждый раз 30 см^3 гексана. Гексановые экстракты объединяют в концентраторе и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С досуха.

Сухой остаток в концентраторе растворяют в 2 см^3 ацетона и 1 мм^3 вводят в хроматограф.

9.3. Условия хроматографирования

Хроматограф газовый HP6890 Series GC System, ECD, с детектором электронного захвата, ЭЗД, в модификации с электронным управлением пневмонической системы (ЭУПС).

Капиллярная кварцевая колонка Rtx®-1 100% Dimethyl polysiloxane, длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм.

Температура детектора – 320 °С, поток обдува анода (азот) – 6,0 мл/мин, поток поддува – 59,0 мл/мин.

Температура испарителя – 270 °С, режим Split, тип газа гелий, давление 19,40 psi, деление потока 10 : 1, split поток 10,0 мл/мин.

Программированный нагрев колонки с 200 °С (выдержка 2 мин) по 20 °С/мин до 260 °С (выдержка 15 мин), режим постоянного потока, поток колонки 1,0 мл/мин, средняя скорость 31 см/с.

Абсолютное время удерживания тау-флювалината – 16,830 мин ± 3 %.

Минимально детектируемое количество тау-флювалината в анализируемом объеме – 0,1 нг.

Линейность детектирования сохраняется в пределах – 1,0—0,1 нг.

Каждую анализируемую пробу вводят в хроматограф 3 раза и вычисляют среднюю площадь пика.

Образцы, дающие пики больше, чем стандартный раствор с концентрацией тау-флювалината 1,0 мкг/см^3 соответственно разбавляют.

Количественное определение тау-флювалината проводят по методу абсолютной калибровки посредством сравнения с хроматограммами стандартных растворов тау-флювалината с концентрацией 0,1—1,0 мкг/см^3.

10. Обработка результатов анализа

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программное обеспечение химического анализа HP GC ChemStation Rev. A.06.03RUS.

Альтернативная обработка результатов.

Для определения содержания тау-флювалината в пробах методом ГЖХ используют следующую формулу:

$$X = \frac{S_{ПР} \times A \times V}{100 \times S_{СТ} \times m} \times P, \text{ где}$$

X – содержание фолпета в пробе, мг/кг;

$S_{СТ}$ – площадь пика стандарта, мВ;

$S_{ПР}$ –площадь пика образца, мВ;

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

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

m – масса анализируемого образца, г;

P – содержание фолпета в аналитическом стандарте, %.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

$$\frac{2\times|X_1 - X_2|\times 100}{(X_1 + X_2)} \le r \text{, где} \qquad (1)$$

X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/кг;

r – значение предела повторяемости (табл. 1), при этом $r = 2{,}8\ \sigma_r$.

При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предела.

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

$(\overline{X} \pm \Delta)$ мг/кг при вероятности $P = 0{,}95$, где

$\overline{X}$ – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/кг;

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$$\Delta = \delta \times \frac{X}{100}\text{, где}$$

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 1), %.

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

*«содержание вещества в пробе менее 0,01мг/кг»**

**- 0,01 мг/кг – предел обнаружения.*

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

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

13.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом добавок.

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$C_д = \Delta_{л,\overline{X}} + \Delta_{л,\overline{X'}}, \text{ где}$$

$\pm\Delta_{л,\overline{X}}$ ($\pm\Delta_{л,\overline{X'}}$) – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно) мг/кг, при этом:

$$\Delta_л = \pm 0{,}84\Delta, \text{ где}$$

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$$\Delta = \delta \times \frac{X}{100}, \text{ где}$$

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_К = \overline{X'} - \overline{X} - C_д, \text{ где}$$

$\overline{X'}$, $\overline{X}$, $C_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11), содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце и концентрация добавки, соответственно, мг/кг;

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

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

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

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, полученных в условиях воспроизводимости:

Расхождение между результатами измерений, выполненных в двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R)

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

X_1, X_2 – результаты измерений в двух разных лабораториях, мг/кг;

R – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций, табл.1), %.

14. Разработчики

Калинин В. А., профессор, канд. с-х. наук, Калинина Т. С., ст. науч. сотр., канд. с-х. наук, Рыбакова О. И., науч. сотр., канд. с-х. наук.

Приложение

Полнота извлечения тау-флювалината из воды и почвы (5 повторностей для каждой концентрации, $P = 0,95$)

Среда	Внесено, мг/кг (л)	Обнаружено, мг/кг (л)	Полнота определения, %
Вода	0,001	0,0009 ± 0,00003	90,0
	0,002	0,0019 ± 0,00005	93,3
	0,005	0,0047 ± 0,00011	93,2
	0,01	0,0091 ± 0,00016	90,8
Почва	0,01	0,0083 ± 0,0002	83,1
	0,02	0,0165 ± 0,0003	82,6
	0,05	0,0442 ± 0,0012	88,3
	0,1	0,0831 ± 0,0013	83,1

Определение остаточных количеств тау-флювалината в воде и почве методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2456—09

Технический редактор А. В. Терентьева

Подписано в печать 31.07.09

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

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

gost.e-ecolog.ru