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

Г.Г. Онищенко

МУК 4.1.2044-05
«17» октября 2005 г.

Дата введения: с момента утверждения

# МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

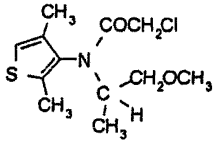
## по определению остаточных количеств Диметенамида в воде, почве, зерне, масле и зеленой массе кукурузы, семенах, жмыхе, масле, зеленой массе подсолнечника, семенах и масле сои, корнеплодах и ботве кормовой, сахарной и столовой свеклы методом газожидкостной хроматографии

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в воде, почве, зерне, масле и зеленой массе кукурузы, семенах, жмыхе, масле, зеленой массе подсолнечника, семенах и масле сои, корнеплодах и ботве кормовой, сахарной и столовой свеклы массовых концентраций диметенамида в диапазонах 0,001 – 0,02 мг/дм$^3$ (вода); 0,02 – 0,2 мг/кг (почва, зерно и зеленая масса кукурузы, растительные масла); 0,01-0,2 мг/кг (семена подсолнечника и сои, жмых и зеленая масса подсолнечника, корнеплоды и ботва свеклы).

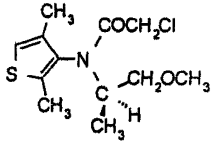
Диметенамид-Р - действующее вещество препаратов ФРОНТЬЕР ОПТИМА, КЭ (720 г/л) и ФРОНТЬЕР Х2, КЭ (720 г/л), фирма производитель «БАСФ» (Германия).

(*RS*)-2-хлор-N-(2,4-диметил-3-тиенил)-N-(2-метокси-1-метилэтил)ацетамид (IUPAC)

Диметенамид-Р – S-изомер диметенамида рацемического



диметенамид



диметенамид-Р

$C_{12}H_{18}ClNO_2S$
Мол. масса 275.8



gost.e-ecolog.ru

Вязкая желто-коричневая жидкость со слабым ароматическим запахом. Плотность 1,187 (при 25$^0$С). Температура кипения 127$^0$С (при 26,7 Па). Давление паров при 25$^0$С: 36,7 мПа. Растворимость в органических растворителях (при 25$^0$С): гептан – 282 г/кг; изооктан – 220 г/кг, диэтиловый эфир, керосин, этанол - более 50%. Растворимость в воде – 1,2 г/дм$^3$.

Диметенамид стабилен при хранении при температуре 54$^0$С не менее 4-х недель, при 70$^0$С - не менее 2-х недель. В водном растворе при pH 5-9 (25$^0$С) стабилен в течение 30-ти дней.

*Краткая токсикологическая характеристика:*

Острая пероральная токсичность ($LD_{50}$) для крыс – 429 мг/кг (самцы). 531 мг/кг (самки); острая дермальная токсичность ($LD_{50}$) для кроликов > 2000 мг/кг: острая ингаляционная токсичность ($LK_{50}$) для крыс > 2200 мг/м$^3$.

*Область применения препарата*

Диметенамид – довсходовый гербицид класса хлорацетамида, используемый для борьбы с однолетними злаковыми и некоторыми двудольными сорными растениями.

Препараты Фронтьер Оптима, КЭ (720 г/л) и Фронтьер Х2, КЭ (720 г/л) рекомендуются к применению на посевах свеклы сахарной, столовой, кормовой, кукурузы, сои, подсолнечника при однократной обработки почвы с нормой расхода 0.8-1,4 л/га.

Гигиенические нормативы: ПДК в воде водоемов – 0,1 мг/дм$^3$; ОДК в почве – 0,1 мг/кг; МДУ в кукурузе, сое (семена, масло), свекле (сахарная, столовая, кормовая) – 0,02 мг/кг; подсолнечнике (семена, масло) – 0,04 мг/кг.

## 1. Метрологические характеристики метода

Метрологические характеристики метода представлены в таблице.

Таблица

Метрологические параметры

| Анализируемый объект | Метрологические параметры, P = 0,95 | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Предел обнаружения, мг/кг, мг/дм$^3$ | Диапазон определяемых концентраций, мг/кг, мг/дм$^3$ | Среднее значение определения % | Доверительный интервал среднего результата, ± % |
| Вода | 0,001 | 0,001 – 0,02 | 98 | 11 |
| Почва | 0,02 | 0,02 – 0,2 | 96 | 12 |
| Зерно кукурузы | 0,02 | 0,02 – 0,2 | 95 | 13 |
| Зеленая масса кукурузы | 0,02 | 0,02 – 0,2 | 90 | 8 |
| Семена подсолнечника | 0,01 | 0,01 – 0,2 | 86 | 11 |
| Жмых подсолнечника | 0,01 | 0,01 – 0,2 | 88 | 10 |
| Зеленая масса подсолнечника (корзинки, стебли) | 0,01 | 0,01 – 0,2 | 89 | 8 |
| Семена сои | 0,01 | 0,01 – 0,2 | 85 | 12 |
| Масло растительное (кукурузное, подсолнечное, соевое) | 0,02 | 0,02 – 0,2 | 84 | 13 |
| Корнеплоды свеклы (сахарной, столовой, кормовой) | 0,01 | 0,01 – 0,2 | 88 | 11 |
| Ботва свеклы | 0,01 | 0,01 – 0,2 | 87 | 9 |

## 2. Метод измерений

Методика основана на определении вещества с помощью газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов (ДПР) или термоионным детектором (ТИД) после экстракции из анализируемой пробы воды гептаном, растительного материала ацетоном или смесью ацетон-вода, растительного масла и семян масличных – ацетонитрилом, очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися фазами (зерно и зеленая масса кукурузы, ботва и корнеплоды свеклы) и на колонке с силикагелем (зеленая масса, семена и жмых подсолнечника, семена сои, растительное масло) или оксидом

алюминия (почва, зерно, зеленая масса кукурузы). Идентификацию действующего вещества осуществляют прямым хроматографированием очищенного экстракта или после его дериватизации с образованием трифторуксусного производного.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

Нижний предел измерения в хроматографируемом объеме пробы: 0,2 - 0,5 нг (в зависимости от способа детектирования).

В предлагаемых условиях определения метод специфичен в присутствии пестицидов, применяемых в технологии выращивания кукурузы, подсолнечника, сои, сахарной, столовой и кормовой свеклы.

## 3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

### *3.1. Средства измерений*

| | |
|---|---|
| Газовый хроматограф серии «Цвет», снабженный детектором постоянной скорости рекомбинации ионов с пределом детектирования по линдану 4 х $10^{-14}$ г/см$^3$ | Номер Госреестра 6904-97 |
| Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный термоионным детектором с пределом детектирования по азоту в азобензоле не более 5*$10^{-13}$ г/с | Номер Госреестра 14516-95 |
| Весы аналитические ВЛА-200 | ГОСТ 24104 |
| Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности +/- 0,038 г | ГОСТ 7328 |
| Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2 | ГОСТ 1770 |
| Меры массы | ГОСТ 7328 |
| Микрошприц МШ-10, МШ-1 | ГОСТ 20292 |
| Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 0,1; 0,2; 1,0; 2,0; 5,0 и 10 см$^3$ | ГОСТ 29227 |
| Пробирки градуированные вместимостью 10 см$^3$ | ГОСТ 1770 |
| Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100 и 200 см$^3$ | ГОСТ 1770 |

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

### *3.2. Реактивы*

| | |
|---|---|
| Диметенамид с содержанием действующего вещества 99,9% (фирма «БАСФ») | |
| Алюминий оксид, активированный, нейтральный, для колоночной хроматографии, 50-200 мкм («Акрос Органикс», Бельгия) | |
| Ацетон, чда | ГОСТ 2603 |
| Ацетонитрил для хроматографии, хч | ТУ-6-09-4326-76 |
| Бензол, чда | ГОСТ 5955 |
| Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над $KMnO_4$ | |
| н-Гексан, хч | ТУ-6-09-3375 |
| Гептан | ТУ 6-09-4520-77 |
| Метилен хлористый (дихлорметан), хч | ГОСТ 12794 |
| Натрий сернокислый, безводный, хч, предварительно прокаленный в муфельной печи при $500^0$С в течение 2-х часов | ГОСТ 4166 |
| Натрий хлористый, хч | ГОСТ 4233 |
| Силикагель Л 100/250 меш | |
| Трифторуксусный ангидрид, purum; ≥98.0% (GC), Fluka | |
| Этиловый эфир уксусной кислоты, ч | ГОСТ 22300 |
| Эфир диэтиловый | ГОСТ 6265 |

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

### *3.3. Вспомогательные устройства, материалы*

| | |
|---|---|
| Азот газообразный из баллона, о.с.ч. | |
| Аквадистиллятор | ГОСТ 22340 |
| Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с | ТУ 64-1-2851-78 |
| Баня водяная | ТУ 61-1-2850-76 |
| Бумажные фильтры "красная лента", обеззоленные | ТУ 6-09-2678-77 |
| Воронка Бюхнера | ГОСТ 25336 |
| Воронки делительные вместимостью 250 и 500 $см^3$ | ГОСТ 25336 |

| | |
|---|---|
| Воронки конусные диаметром 30-37 и 100-120 мм | ГОСТ 25336 |
| Гомогенизатор | |
| Груша резиновая | |
| Колба Бунзена | ГОСТ 25336 |
| Колбы плоскодонные вместимостью 100 и 250 $см^3$ | ГОСТ 9737 |
| Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 10, 100 и 250 $см^3$ | ГОСТ 9737 |
| Колонка хроматографическая высотой 400 мм, внутренним диаметром 15 мм | |
| Колонка стеклянная для газового хроматографа, длиной 1, 1,5 и 2 м, внутренним диаметром 3,5 и 3 мм | |
| Мельница электрическая лабораторная | ТУ 46-22-236-79 |
| Насос водоструйный | ГОСТ 10696 |
| Печь муфельная | |
| Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 50 | |
| Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария | ТУ 25-11-917-74 |
| Сито | |
| Скальпель или нож | |
| Стаканы химические, вместимостью 100 и 400 $см^3$ | ГОСТ 25336 |
| Стекловата | |
| Стеклянные палочки | |
| Установка для перегонки растворителей | |
| Холодильник ХПТ-1-400-14-32 | ГОСТ 25336-82 |
| Хроматон N-AW-DMCS (0,16-0,20 мм) с 5% SE-30 | |
| Хроматон-супер (0,16-0,20 мм) с 5% SE-30 | |
| Хроматон N-AW-DMCS (0,16-0,20 мм) с 5% OV-17 | |
| Хромосорб-750 (0,16-0,20 мм) с 3% OV-17 | |
| Хромосорб W-HP (0,16-0,20 мм) с 3% OV-101 | |
| Шкаф сушильный | ТУ 64-1-1411-76Е |

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 $(20\pm5)^0$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

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление градуировочных растворов и растворов внесения, установление градуировочной характеристики, подготовка колонок с оксидом алюминия и силикагелем для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на колонках.

### *7.1. Подготовка органических растворителей*

*7.1.1. Очистка ацетона*

Ацетон перегоняют над небольшими количеством $KMnO_4$ и прокаленным карбонатом калия.

*7.1.2. Очистка ацетонитрила*

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора не менее 1 часа, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

*7.1.3. Очистка этилацетата*

Этилацетат промывают последовательно 5%-ным водным раствором карбоната натрия, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над безводным карбонатом калия и перегоняют или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 50.

*7.1.4. Очистка н-гексана и гептана*

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты, до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в желтый цвет. водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом.

### *7.2. Подготовка и кондиционирование колонки*

Готовую насадку (Хроматон N-AW-DMCS с 5% SE-30 или OV-17; Хроматон-супер с 5% SE-30; Хромосорб-750 с 3% OV-17; Хромосорб W-HP с 3% OV-101) засыпают в стеклянную колонку, предварительно промытую последовательно этиловым спиртом, ацетоном и гексаном, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота в режиме программирования температуры от 50 до 270°С со скоростью нагрева 1 град./мин, затем в изотермическом режиме при температуре 270°С в течение 8-10 часов.

### *7.3. Приготовление смеси растворителей для экстракции*

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 800 $см^3$ ацетона и 200 $см^3$ дистиллированной воды, тщательно перемешивают.

### *7.4. Приготовление градуировочных растворов*

*7.4.1. Исходный раствор диметенамида для градуировки (концентрация 100 мкг/см$^3$)* В мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ помещают 0,01 г диметенамида, растворяют в 50-70 см$^3$ гексана, доводят гексаном до метки, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 6-ти месяцев.

Растворы № 1-7 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора.

*7.4.2. Раствор № 1 диметенамида для градуировки (концентрация 10 мкг/см$^3$).*

В мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ помещают 10,0 см$^3$ исходного раствора с концентрацией 100 мкг/см$^3$ (п. 7.4.1.), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают.

Раствор хранится в холодильнике в течение 6-ти месяца.

*7.4.3. Рабочие растворы №№ 2-7 диметенамида для градуировки (концентрация 0.1 - 2.5 мкг/см$^3$).*

В 6 мерных колб вместимостью 100 см$^3$ помещают по 1.0, 2.0, 2.5, 5.0, 10.0 и 25.0 см$^3$ раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см$^3$ (п. 7.4.2.), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 7 с концентрацией диметенамида 0.1, 0.2, 0.25, 0.5, 1.0 и 2.5 мкг/см$^3$, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике не более 2-х недель.

### *7.5. Приготовление растворов внесения для оценки полноты извлечения диметенамида из исследуемых образцов растительного материала*

*7.5.1. Исходный раствор диметенамида (концентрация 100 мкг/см$^3$).* В мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ помещают 0,01 г диметенамида, растворяют в 50-70 см$^3$ ацетона, доводят им же до метки, тщательно перемешивают.

*7.5.2. Основной раствор диметенамида для внесения (концентрация 10 мкг/см$^3$).*

В мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ помещают 10,0 см$^3$ исходного раствора с концентрацией 100 мкг/см$^3$ (п. 7.5.1.), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают.

Раствор хранится в холодильнике не более 2-х недель.

Для внесения в образцы растительных масел используют раствор № 1 диметенамида в гексане (для градуировки), приготовленный по п. 7.4.2.

*7.6. Установление градуировочной характеристики*

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации диметенамида в растворе (мкг/см$^3$), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№ 2, 3, 5, 6 или 4 – 7.

*7.6.1. Определение методом прямого хроматографирования*

В испаритель хроматографа вводят по 2-4 мм$^3$ каждого градуировочного раствора №№ 2, 3, 5, 6 и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.7.2. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

*7.6.2. Определение с помощью трифторуксусного производного*

В 4 круглодонные колбы вместимостью 10 см$^3$ помещают по 1 см$^3$ каждого градуировочного раствора №№ 4-7, растворитель упаривают или отдувают потоком теплого воздуха. К сухому остатку в колбах приливают 1 см$^3$ бензола и 1 см$^3$ трифторуксусного ангидрида. Колбы подсоединят к обратным холодильникам и выдерживают при 60$^0$С в течение 1,5 часов. После охлаждения растворитель отгоняют досуха, остаток растворяют в 1 см$^3$ гексана.

В испаритель хроматографа вводят по 2 мм$^3$ каждого градуировочного раствора трифторуксусного производного, соответствующего концентрации диметенамида 0.25, 0.5, 1.0 и 2.5 мкг/см$^3$, и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.7.1. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

*7.7. Подготовка колонки с оксидом алюминия для очистки экстракта*

Оксид алюминия предварительно высушивают в течение суток в сушильном шкафу при 110$^0$С. После охлаждения добавляют по весу 4% дистиллированной воды и встряхивают в закрытом сосуде на механическом встряхивателе в течение часа.

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 400 мм, внутренним диаметром 15 мм уплотняют тампоном из стекловаты и при постукивании по стенкам колонки стеклянной палочкой наполняют ее на высоту 130 мм подготовленным оксидом алюминия, сверху сорбента помещают слой безводного сульфата натрия высотой 20 мм. После этого колонка готова к работе.

*7.8. Проверка хроматографического поведения диметенамида на колонке с оксидом алюминия*

В круглодонную колбу вместимостью 10 $см^3$ помещают 0,5 $см^3$ раствора № 1 для градуировки с концентрацией диметенамида 10 мкг/$см^3$ (п. 7.4.1.), растворитель отдувают потоком теплого воздуха, к остатку добавляют 10 $см^3$ ацетона, перемешивают и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.7. Промывают колонку 120 $см^3$ этилацетата со скоростью 1-2 капли в сек. Фракционно (по 10 $см^3$) отбирают элюат, упаривают, остатки растворяют в 1 $см^3$ гексана, анализируют содержание диметенамида по п. 9.7.1.

Фракции, содержащие диметенамид, объединяют и вновь анализируют.

Устанавливают уровень вещества в элюате, определяют полноту смывания с колонки и необходимый объем элюента.

*7.9. Подготовка колонки с силикагелем для очистки экстракта*

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 400 мм, внутренним диаметром 15 мм уплотняют тампоном из стекловаты, медленно выливают в колонку (при открытом кране) суспензию 6 г силикагеля в 20 $см^3$ гексана. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия высотой 20 мм. После этого колонка готова к работе.

*7.10. Проверка хроматографического поведения диметенамида на колонке с силикагелем*

В круглодонную колбу вместимостью 10 $см^3$ помещают 0,5 $см^3$ раствора № 1 для градуировки с концентрацией диметенамида 10 мкг/$см^3$ (п. 7.4.1.), растворитель отдувают потоком теплого воздуха, к остатку добавляют 5 $см^3$ смеси гексан-диэтиловый эфир (1: 1, по объему), перемешивают и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.8. Промывают колонку 70 $см^3$ смеси гексан-диэтиловый эфир (1 : 1, по объему) со скоростью 1-2 капли в сек. Фракционно (по 10 $см^3$) отбирают элюат, упаривают, остатки растворяют в 1 $см^3$ гексана, анализируют содержание диметенамида по п. 9.7.2.

Фракции, содержащие диметенамид, объединяют и вновь анализируют.

Устанавливают уровень вещества в элюате, определяют полноту смывания с колонки и необходимый объем элюента.

ПРИМЕЧАНИЕ: Проверку хроматографического поведения диметенамида следует проводить обязательно, поскольку профиль вымывания может изменяться при использовании новой партии сорбентов и растворителей.

## 8. Отбор проб

Отбор проб производится в соответствии с правилами, определенными ГОСТами Р 51592-2000, 1743.01-83, 26950-89, 13586.3-83, Р 50436-92, 10852-86 и 17421-82.

Отобранные пробы воды анализируют в день отбора или хранят при $4^0$С в течение 30-ти дней.

Отобранные пробы зерна кукурузы и зеленой массы хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике не более 10-ти дней. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре $-18^0$С.

Пробы семян сои и подсолнечника подсушивают до стандартной влажности и хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре при комнатной температуре не более 3-х месяцев.

Пробы масла (помещенные в стеклянные флаконы) хранят в холодильнике в течение месяца.

Для длительного хранения пробы почвы подсушивают при комнатной температуре в отсутствие прямого солнечного света. Сухие почвенные образцы могут храниться в течение 3-х месяцев.

Перед анализом образцы зерна, семян и зеленой массы, жмыха измельчают, воду фильтруют через неплотный бумажный фильтр, сухую почву просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм.

## 9. Выполнение определения

### *9.1. Вода*

Образец анализируемой воды объемом 500 $см^3$ помещают в делительную воронку вместимостью 1000 $см^3$, добавляют 20 $см^3$ гептана, интенсивно встряхивают делительную воронку в течение 2-х мин. После полного разделения фаз верхний органический слой переносят в круглодонную колбу вместимостью 150 $см^3$, фильтруя его через 2-х см слой безводного сульфата натрия, помещенный в конусную химическую воронку диаметром 60 мм, снабженную бумажным фильтром «красная лента». Операцию экстракции водной фазы повторяют еще дважды порциями гептана

по 20 см$^3$. Отстоявшийся слой гептана (верхняя фаза) фильтруют в колбу с ранее полученным экстрактом.

Объединенный экстракт упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40$^0$С, подвергают очистке в соответствии с п. 9.2.2.

### *9.2. Почва, зерно и зеленая масса кукурузы*

*9.2.1. Экстракция*

Образец почвы, измельченного зерна или зеленой массы кукурузы массой 25 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см$^3$, вносят 150 см$^3$ ацетона и помещают на встряхиватель на 1 час. Отстоявшийся раствор осторожно переливают в круглодонную колбу вместимостью 500 см$^3$, фильтруя его через складчатый фильтр «красная лента». Операцию экстракции повторяют еще дважды порциями ацетона по 50 см$^3$, встряхивая каждый раз по 30 мин. Отстоявшуюся надосадочную жидкость также фильтруют в круглодонную колбу, объединяя с первым экстрактом. Объединенный экстракт упаривают до объема 10-15 см$^3$ и подвергают очистке по п. 9.2.2.

*9.2.2. Очистка экстракта на колонке с оксидом алюминия*

Сконцентрированный ацетоновый экстракт, полученный по п. 9.1. и 9.2.1., наносят на колонку, подготовленную по п. 7.7. Колбу обмывают трижды порциями этилацетата по 5 см$^3$, которые также наносят на колонку. Диметенамид элюируют с колонки 100 см$^3$ этилацетата (3:2, по объему) со скоростью 1-2 капли в сек, собирая элюат в круглодонную колбу. Раствор упаривают досуха при температуре не выше 45$^0$С, остаток в колбе дериватизируют по п. 9.2.3.

*9.2.3. Дериватизация*

К сухому остатку в колбе приливают 1 см$^3$ бензола и 1 см$^3$ трифторуксусного ангидрида. Колбы подсоединят к обратным холодильникам и выдерживают при 60$^0$С в течение 1,5 часов. После охлаждения растворитель отгоняют досуха, остаток растворяют в 2 см$^3$ гексана и анализируют содержание диметенамида по п. 9.7.1.

### *9.3. Зеленая масса (корзинки, стебли) подсолнечника*

*9.3.1. Экстракция*

Образец измельченного растительного материала массой 20 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см$^3$, вносят 100 см$^3$ смеси ацетон-вода (80:20, по объему) и помещают на встряхиватель на 30 мин. Отстоявшийся раствор осторожно переливают в делительную воронку вместимостью 500 см$^3$, фильтруя его через

складчатый фильтр «красная лента». Операцию экстракции повторяют еще дважды порциями 80%-ного ацетон по 50 см$^3$, встряхивая каждый раз по 30 мин. Отстоявшуюся надосадочную жидкость также фильтруют в делительную воронку, объединяя с первым экстрактом. Далее объединенный экстракт подвергают очистке по п. 9.3.2.

*9.3.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей*

К экстракту, полученному по п. 9.3.1. и помещенному в делительную воронку, приливают 50 см$^3$ насыщенного раствора хлористого натрия, тщательно перемешивают. Вносят в делительную воронку 30 см$^3$ гексана, интенсивно ее встряхивают в течение 2-х мин. После полного разделения фаз верхний органический слой отделяют, фильтруют через слой безводного сульфата натрия, помещенный на бумажном фильтре в конусной воронке, в круглодонную колбу вместимостью 150 см$^3$.

Водную фазу вновь переносят в делительную воронку. Операцию экстракции повторяют еще дважды, используя по 30 см$^3$ гексана. Объединенную органическую фазу, пропущенную через слой сульфата натрия, упаривают досуха при температуре 40$^0$С и подвергают дополнительной очистке на колонке по п. 9.3.3.

*9.3.3. Очистка экстракта на колонке с силикагелем*

Остаток в круглодонной колбе, полученный по п. 9.3.2. растворяют в 5-ти см$^3$ смеси гексан-диэтиловый эфир (1:1, по объему) и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.9. Колбу обмывают 3-мя см$^3$ смеси гексан-диэтиловый эфир (1:1), которые также наносят на колонку. Промывают колонку 50 см$^3$ смеси гексан-диэтиловый эфир. Первые 20 см$^3$ элюата отбрасывают, последующие 30 см$^3$ элюата собирают в круглодонную колбу. Раствор упаривают досуха при температуре не выше 35$^0$С, остаток в колбе растворяют 2-х см$^3$ гексана и анализируют содержание диметенамида по п. 9.7.2.1.

***9.4. Семена и жмых подсолнечника, семена сои***

*9.4.1. Экстракция*

Образец измельченного растительного материала массой 20 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см$^3$, вносят 100 см$^3$ ацетонитрила и помещают на встряхиватель на 1 час. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр в коническую колбу вместмостью 250 см$^3$. Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 50 см$^3$ ацетонитрила и встряхивая каждый раз по 15 минут.

Объединенный отфильтрованный экстракт переносят в делительную воронку вместимостью 500 $см^3$, добавляют 35 $см^3$ гексана, интенсивно встряхивают делительную воронку в течение 2-х мин. После полного разделения фаз нижний ацетонитрильный слой отделяют, перенося в коническую колбу. Верхний гексановый слой отбрасывают. Ацетонитрильную фазу вновь переносят в делительную воронку и повторяют операцию промывки, используя 50 $см^3$ гексана. Ацетонитрильный раствор переносят в круглодонную колбу вместимостью 250 $см^3$, упаривают досуха при температуре $40^0$С и подвергают дополнительной очистке на колонке по п. 9.3.3.

### *9.5. Растительное масло (кукурузы, сои, подсолнечника)*

*9.5.1. Экстракция*

Образец масла массой 10 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, растворяют в 100 $см^3$ гексана, выдерживают 20 мин, затем переносят в делительную воронку вместимостью 500 $см^3$, добавляют 100 $см^3$ ацетонитрила, интенсивно встряхивают делительную воронку в течение 2-х мин. После полного разделения фаз нижний ацетонитрильный слой отделяют, перенося в коническую колбу. Верхний гексановый слой отбрасывают. Ацетонитрильную фазу вновь переносят в делительную воронку, вносят 50 $см^3$ гексана, интенсивно встряхивают делительную воронку в течение 2-х мин. После полного разделения фаз нижний ацетонитрильный слой отделяют, перенося в коническую колбу. Верхний гексановый слой отбрасывают. Ацетонитрильную фазу вновь переносят в делительную воронку и операцию промывки повторяют, используя 50 $см^3$ гексана. Ацетонитрильный раствор переносят в круглодонную колбу вместимостью 150 $см^3$, упаривают досуха при температуре $40^0$С и подвергают дополнительной очистке на колонке по п. 9.3.3.

### *9.6. Корнеплоды и ботва свеклы*

Образец измельченного растительного материала массой 20 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, вносят 80 $см^3$ смеси ацетон-вода (2:1, по объему) и помещают на встряхиватель на 1 час. Отстоявшийся раствор осторожно переливают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, фильтруя его через складчатый фильтр «красная лента». Операцию экстракции повторяют еще дважды порциями по 50 $см^3$ смеси ацетон-вода (2:1, по объему), встряхивая каждый раз по 15 мин. Отстоявшуюся надосадочную жидкость также фильтруют в коническую колбу, объединяя с первым экстрактом. Объединенный экстракт помещают в морозильную

камеру на 1 час. Выпавший осадок отфильтровывают через фильтр «красная лента», раствор переносят в делительную воронку вместимостью 500 $см^3$. Вносят в делительную воронку 60 $см^3$ гексана, интенсивно встряхивают ее в течение 2-х мин. После полного разделения фаз верхний гексановый слой отделяют, фильтруют через слой безводного сульфата натрия, помещенный на бумажном фильтре в конусной воронке, в круглодонную колбу вместимостью 250 $см^3$.

Водно-ацетоновую фазу вновь переносят в делительную воронку. Операцию экстракции повторяют еще дважды, используя по 60 $см^3$ гексана. Объединенную гексановую фазу, пропущенную через слой сульфата натрия, упаривают досуха при температуре 40-45$^0$С, остаток в колбе растворяют 2-х $см^3$ гексана и анализируют содержание диметенамида по п. 9.7.2.2.

*9.7. Условия хроматографирования*

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

*9.7.1. Условия хроматографирования трифторацетильного производного диметенамида*

9.7.1.1. Газовый хроматограф «Цвет-500», снабженный детектором постоянной скорости рекомбинации ионов

Колонка стеклянная длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная Хромосорб-750 (0,16 – 0,20 мм) с 3% OV-17

Температура термостата колонки - 180°С

детектора - 300°С

испарителя - 200°С

Скорость газа-носителя (азота) - 60 ± 1 $см^3$/мин

Рабочая шкала электрометра – 64 х $10^{10}$ ом

Объем вводимой пробы - 2 $мм^3$

Ориентировочное время удерживания производного диметенамида: 7 мин 28 сек

9.7.1.2. Газовый хроматограф «Цвет-500», снабженный детектором постоянной скорости рекомбинации ионов

Колонка стеклянная длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная Хроматон N-AW-DMCS (0,16 – 0,20 мм) с 5% SE-30

Температура термостата колонки - 220°С

детектора - 300°С

испарителя - 230°С

Скорость газа-носителя (азота) - 60 ± 1 $см^3$/мин

Рабочая шкала электрометра – 64 х $10^{10}$ ом

Объем вводимой пробы - 2 $мм^3$

Ориентировочное время удерживания производного диметенамида: 9 мин 12 сек

Линейный диапазон детектирования: 0,5 – 5 нг

9.7.1.3. Хроматограф газовый "Кристалл 2000 М" с термоионным детектором

Колонка стеклянная длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная Хромосорб W-HP (0,16-0,20 мм) с 3% OV-101

Температура термостата колонки - 200° С

детектора - 300° С

испарителя - 200° С

Скорость газа-носителя (азота) - 30 ± 1 $см^3$/мин

водорода - 13,8 ± 1 $см^3$/мин

воздуха - 180 $см^3$/мин

Объем вводимой пробы - 2 $мм^3$

Ориентировочное время удерживания трифторуксусного производного диметенамида - 4 мин 9 сек – 4 мин 48 сек.

Линейный диапазон детектирования: 0,5 – 5,0 нг

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор производного с концентрацией диметенамида 2,5 мкг/$см^3$, разбавляют гексаном.

*9.7.2 Условия прямого хроматографирования*

9.7.2.1. Газовый хроматограф «Цвет-500», снабженный детектором постоянной скорости рекомбинации ионов

Колонка стеклянная длиной 1,5 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная Хроматон N-AW-DMCS (0,16 – 0,20 мм) с 5% OV-17

Температура термостата колонки - 240°С

детектора - 300°С

испарителя - 260°С

Скорость газа-носителя (азота) - 60 ± 1 $см^3$/мин

Рабочая шкала электрометра – 64 х $10^{10}$ ом

Объем вводимой пробы - 2 $мм^3$

Ориентировочное время удерживания диметенамида: 2 мин 50 сек

Линейный диапазон детектирования: 0,2 – 5 нг

9.7.2.2. Газовый хроматограф «Цвет-500», снабженный детектором постоянной скорости рекомбинации ионов

Колонка стеклянная длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная Хроматон-супер (0,16 – 0,20 мм) с 5% SE-30

Температура термостата колонки - 160°С

детектора - 300°С

испарителя - 200°С

Скорость газа-носителя (азота) - 45 ± 1 $см^3$/мин

Рабочая шкала электрометра – 128 x $10^{10}$ ом

Объем вводимой пробы – 2-4 $мм^3$

Ориентировочное время удерживания диметенамида: 2 мин 7 сек

Линейный диапазон детектирования: 0,4 – 10 нг

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор диметенамида с концентрацией 2,5 мкг/$см^3$, разбавляют гексаном.

## 10. Обработка результатов анализа

Содержание диметенамида в пробе (X, мг/кг, $дм^3$) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A \times H_{пр.} \times W \times V_{ст.}}{H_{ст.} \times V_{пр.} \times P}$$, где

A - концентрация диметенамида в градуировочном растворе, мкг/$см^3$;

$H_{пр.}$ – высота (площадь) пика исследуемой пробы;

$H_{ст.}$ – высота (площадь) пика аналитического стандарта;

$V_{пр.}$ – объем раствора пробы, введенного в испаритель хроматографа, $мм^3$;

$V_{ст}$ – объем градуировочного раствора, введенного в испаритель хроматографа, $мм^3$;

W - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, $см^3$;

P - масса (объем) анализируемого образца, г ($см^3$);

## 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., Волчек С.И., Рогачева С.К. - Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана (ФНЦГ им. Ф.Ф.Эрисмана)

gost.e-ecolog.ru