

УТВЕРЖДАЮ

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

МУК 4.1.2014-07  
« 17 » ОКТЯБРЯ 2005 г.

Дата введения: с момента утверждения

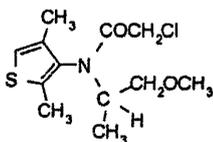
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

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

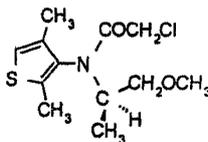
Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в воде, почве, зерне, масле и зеленой массе кукурузы, семенах, жмыхе, масле, зеленой массе подсолнечника, семенах и масле сои, корнеплодах и ботве кормовой, сахарной и столовой свеклы массовых концентраций диметенамида в диапазонах 0,001 – 0,02 мг/дм<sup>3</sup> (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<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ClNO<sub>2</sub>S  
Мол. масса 275.8

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

Диметенамид стабилен при хранении при температуре 54<sup>0</sup>С не менее 4-х недель, при 70<sup>0</sup>С - не менее 2-х недель. В водном растворе при рН 5-9 (25<sup>0</sup>С) стабилен в течение 30-ти дней.

*Краткая токсикологическая характеристика:*

Острая пероральная токсичность (LD<sub>50</sub>) для крыс – 429 мг/кг (самцы). 531 мг/кг (самки); острая дермальная токсичность (LD<sub>50</sub>) для крыс > 2000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK<sub>50</sub>) для крыс > 2200 мг/м<sup>3</sup>.

*Область применения препарата*

Диметенамид – дождевой 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 обработке почвы с нормой расхода 0,8-1,4 л/га.

Гигиенические нормативы: ПДК в воде водоемов – 0,1 мг/дм<sup>3</sup>; 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.

## Метрологические параметры

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95			
	Предел обнаружения, мг/кг, мг/дм <sup>3</sup>	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг, мг/дм <sup>3</sup>	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 газофиджидкостной 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 $4 \times 10^{-14}$ г/см <sup>3</sup>	Номер Госреестра 6904-97
Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный термоионным детектором с пределом детектирования по азоту в азобензоле не более $5 \times 10^{-13}$ 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 <sup>3</sup>	ГОСТ 29227
Пробирки градуированные вместимостью 10 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100 и 200 см <sup>3</sup>	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 $500^{\circ}C$ в течение 2-х часов	ГОСТ 4166
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233
Силикагель Л1 100/250 меш	
Трифторуксусный ангидрид, ригит; $\geq 98.0\%$ (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 АБУ-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 $cm^3$	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 <sup>3</sup>	ГОСТ 9737
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 10, 100 и 250 см <sup>3</sup>	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 <sup>3</sup>	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклопалочки	
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 пробподготовки 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  $(20 \pm 5)^{\circ}\text{C}$  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 небольшим количеством  $\text{KMnO}_4$  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 n-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°C со скоростью нагрева 1 град./мин, затем в изотермическом режиме при температуре 270°C в течение 8-10 часов.

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

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

#### **7.4. Приготовление градуировочных растворов**

**7.4.1. Исходный раствор диметенамида для градуировки (концентрация 100 мкг/см<sup>3</sup>)** В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 0,01 г диметенамида, растворяют в 50-70 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>).**

В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 10,0 см<sup>3</sup> исходного раствора с концентрацией 100 мкг/см<sup>3</sup> (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<sup>3</sup>).**

В 6 мерных колб вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают по 1.0, 2.0, 2.5, 5.0, 10.0 и 25.0 см<sup>3</sup> раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см<sup>3</sup> (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<sup>3</sup>, 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<sup>3</sup>).** В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 0,01 г диметенамида, растворяют в 50-70 см<sup>3</sup> ацетона, доводят им же до метки, тщательно перемешивают.

**7.5.2. Основной раствор диметенамида для внесения (концентрация 10 мкг/см<sup>3</sup>).**

В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 10,0 см<sup>3</sup> исходного раствора с концентрацией 100 мкг/см<sup>3</sup> (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 ( $\text{мкг/см}^3$ ), 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  $2\text{--}4 \text{ мм}^3$  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  $10 \text{ см}^3$  помещают по  $1 \text{ см}^3$  каждого градуировочного раствора №№ 4-7, растворитель упаривают или отдувают потоком теплого воздуха. К сухому остатку в колбах приливают  $1 \text{ см}^3$  бензола и  $1 \text{ см}^3$  трифторуксусного ангидрида. Колбы подсоединяют к обратным холодильникам и выдерживают при  $60^\circ\text{C}$  в течение 1,5 часов. После охлаждения растворитель отгоняют досуха, остаток растворяют в  $1 \text{ см}^3$  гексана.

В испаритель хроматографа вводят по  $2 \text{ мм}^3$  каждого градуировочного раствора трифторуксусного производного, соответствующего концентрации диметенамида 0.25, 0.5, 1.0 и  $2.5 \text{ мкг/см}^3$ , 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  $110^\circ\text{C}$ . 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<sup>3</sup> помещают 0,5 см<sup>3</sup> раствора № 1 для градуировки с концентрацией диметенамида 10 мкг/см<sup>3</sup> (п. 7.4.1.), растворитель отдувают потоком теплого воздуха, к остатку добавляют 10 см<sup>3</sup> ацетона, перемешивают и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.7. Промывают колонку 120 см<sup>3</sup> этилацетата со скоростью 1-2 капли в сек. Фракционно (по 10 см<sup>3</sup>) отбирают элюат, упаривают, остатки растворяют в 1 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> помещают 0,5 см<sup>3</sup> раствора № 1 для градуировки с концентрацией диметенамида 10 мкг/см<sup>3</sup> (п. 7.4.1.), растворитель отдувают потоком теплого воздуха, к остатку добавляют 5 см<sup>3</sup> смеси гексан-диэтиловый эфир (1: 1, по объему), перемешивают и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.8. Промывают колонку 70 см<sup>3</sup> смеси гексан-диэтиловый эфир (1 : 1, по объему) со скоростью 1-2 капли в сек. Фракционно (по 10 см<sup>3</sup>) отбирают элюат, упаривают, остатки растворяют в 1 см<sup>3</sup> 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<sup>0</sup>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<sup>0</sup>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<sup>3</sup> помещают в делительную воронку вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, добавляют 20 см<sup>3</sup> гептана, интенсивно встряхивают делительную воронку в течение 2-х мин. После полного разделения фаз верхний органический слой переносят в круглодонную колбу вместимостью 150 см<sup>3</sup>, 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<sup>3</sup>. Отстоявшийся слой гептана (верхняя фаза) фильтруют в колбу с ранее полученным экстрактом.

Объединенный экстракт упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40<sup>0</sup>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<sup>3</sup>, вносят 150 см<sup>3</sup> ацетона и помещают на встряхиватель на 1 час. Отстоявшийся раствор осторожно переливают в круглодонную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, фильтруя его через складчатый фильтр «красная лента». Операцию экстракции повторяют еще дважды порциями ацетона по 50 см<sup>3</sup>, 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<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>, которые также наносят на колонку. Диметенамид элюируют с колонки 100 см<sup>3</sup> 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<sup>0</sup>С, остаток в колбе дериватизируют по п. 9.2.3.

### *9.2.3. Дериватизация*

К сухому остатку в колбе приливают 1 см<sup>3</sup> бензола и 1 см<sup>3</sup> трифторуксусного ангидрида. Колбы подсоединяют к обратным холодильникам и выдерживают при 60<sup>0</sup>С в течение 1,5 часов. После охлаждения растворитель отгоняют досуха, остаток растворяют в 2 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>, вносят 100 см<sup>3</sup> смеси ацетон-вода (80:20, по объему) и помещают на встряхиватель на 30 мин. Отстоявшийся раствор осторожно переливают в делительную воронку вместимостью 500 см<sup>3</sup>, фильтруя его через

складчатый фильтр «красная лента». Операцию экстракции повторяют еще дважды порциями 80%-ного ацетон по 50 см<sup>3</sup>, 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<sup>3</sup> насыщенного раствора хлористого натрия, тщательно перемешивают. Вносят в делительную воронку 30 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>.

Водную фазу вновь переносят в делительную воронку. Операцию экстракции повторяют еще дважды, используя по 30 см<sup>3</sup> гексана. Объединенную органическую фазу, пропущенную через слой сульфата натрия, упаривают досуха при температуре 40<sup>0</sup>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<sup>3</sup> смеси гексан-диэтиловый эфир (1:1, по объему) и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.9. Колбу обмывают 3-мя см<sup>3</sup> смеси гексан-диэтиловый эфир (1:1), которые также наносят на колонку. Промывают колонку 50 см<sup>3</sup> смеси гексан-диэтиловый эфир. Первые 20 см<sup>3</sup> элюата отбрасывают, последующие 30 см<sup>3</sup> элюата собирают в круглодонную колбу. Раствор упаривают досуха при температуре не выше 35<sup>0</sup>С, остаток в колбе растворяют 2-х см<sup>3</sup> гексана и анализируют содержание диметанамида 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<sup>3</sup>, вносят 100 см<sup>3</sup> ацетонитрила и помещают на встряхиватель на 1 час. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>. Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 50 см<sup>3</sup> ацетонитрила и встряхивая каждый раз по 15 минут.

Объединенный отфильтрованный экстракт переносят в делительную воронку вместимостью 500 см<sup>3</sup>, добавляют 35 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> гексана. Ацетонитрильный раствор переносят в круглодонную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, упаривают досуха при температуре 40<sup>0</sup>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<sup>3</sup>, растворяют в 100 см<sup>3</sup> гексана, выдерживают 20 мин, затем переносят в делительную воронку вместимостью 500 см<sup>3</sup>, добавляют 100 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> гексана. Ацетонитрильный раствор переносят в круглодонную колбу вместимостью 150 см<sup>3</sup>, упаривают досуха при температуре 40<sup>0</sup>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<sup>3</sup>, вносят 80 см<sup>3</sup> смеси ацетон-вода (2:1, по объему) и помещают на встряхиватель на 1 час. Отстоявшийся раствор осторожно переливают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, фильтруя его через складчатый фильтр «красная лента». Операцию экстракции повторяют еще дважды порциями по 50 см<sup>3</sup> смеси ацетон-вода (2:1, по объему), встряхивая каждый раз по 15 мин. Отстоявшуюся надсадочную 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<sup>3</sup>. Вносят в делительную воронку 60 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>.

Водно-ацетоновую фазу вновь переносят в делительную воронку. Операцию экстракции повторяют еще дважды, используя по 60 см<sup>3</sup> гексана. Объединенную гексановую фазу, пропущенную через слой сульфата натрия, упаривают досуха при температуре 40-45<sup>0</sup>С, остаток в колбе растворяют 2-х см<sup>3</sup> 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<sup>0</sup>С

детектора - 300<sup>0</sup>С

испарителя - 200<sup>0</sup>С

Скорость газа-носителя (азота) - 60 ± 1 см<sup>3</sup>/мин

Рабочая шкала электрометра – 64 x 10<sup>10</sup> ом

Объем вводимой пробы - 2 мм<sup>3</sup>

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<sup>0</sup>С

детектора - 300<sup>0</sup>С

испарителя - 230°C

Скорость газа-носителя (азота) -  $60 \pm 1$  см<sup>3</sup>/мин

Рабочая шкала электрометра –  $64 \times 10^{10}$  ом

Объем вводимой пробы - 2 мм<sup>3</sup>

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°C

детектора - 300°C

испарителя - 200°C

Скорость газа-носителя (азота) -  $30 \pm 1$  см<sup>3</sup>/мин

водорода -  $13,8 \pm 1$  см<sup>3</sup>/мин

воздуха - 180 см<sup>3</sup>/мин

Объем вводимой пробы - 2 мм<sup>3</sup>

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<sup>3</sup>, 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°C

детектора - 300°C

испарителя - 260°C

Скорость газа-носителя (азота) -  $60 \pm 1$  см<sup>3</sup>/мин

Рабочая шкала электрометра –  $64 \times 10^{10}$  ом

Объем вводимой пробы - 2 мм<sup>3</sup>

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°C

детектора - 300°C

испарителя - 200°C

Скорость газа-носителя (азота) - 45 ± 1 см<sup>3</sup>/мин

Рабочая шкала электрометра – 128 x 10<sup>10</sup> ом

Объем вводимой пробы – 2-4 мм<sup>3</sup>

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<sup>3</sup>, разбавляют гексаном.

#### 10. Обработка результатов анализа

Содержание диметенамида в пробе (X, мг/кг, дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

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

A - концентрация диметенамида в градуировочном растворе, мкг/см<sup>3</sup>;

H<sub>пр.</sub> - высота (площадь) пика исследуемой пробы;

H<sub>ст.</sub> - высота (площадь) пика аналитического стандарта;

V<sub>пр.</sub> - объем раствора пробы, введенного в испаритель хроматографа, мм<sup>3</sup>;

V<sub>ст.</sub> - объем градуировочного раствора, введенного в испаритель хроматографа, мм<sup>3</sup>;

W - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см<sup>3</sup>;

P - масса (объем) анализируемого образца, г (см<sup>3</sup>);

#### 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)