Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пентиопирада в плодах томата и томатном соке, в ягодах винограда и виноградном соке, в семенах и масле подсолнечника, рапса и сои методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3413—17

Издание официальное

Москва • 2017

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 пентиопирада в плодах томата и томатном соке, в ягодах винограда и виноградном соке, в семенах и масле подсолнечника, рапса и сои методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3413—17

ББК 51.23
О-62

О-62 **Определение** остаточных количеств пентиопирада в плодах томата и томатном соке, в ягодах винограда и виноградном соке, в семенах и масле подсолнечника, рапса и сои методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2017.—24 с.

ISBN 978—5—7508—1565—4

1. Разработаны Российским государственным аграрным университетом – МСХА им. К. А. Тимирязева, Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов» Минсельхоза России (А. В. Довгилевич, Е. В. Довгилевич, Е. Н. Тестова, Ю. Н. Савушкин).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 22 декабря 2016 г. № 2).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 14 февраля 2017 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

Ответственный за выпуск Н. В. Митрохина

Редактор Л. С. Кучурова
Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 18.09.17

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,5

Тираж 125 экз. Заказ 63

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделением издательского обеспечения отдела научно-методического обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2017

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
14 февраля 2017 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пентиопирада в плодах томата и томатном соке, в ягодах винограда и виноградном соке, в семенах и масле подсолнечника, рапса и сои методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3413—17

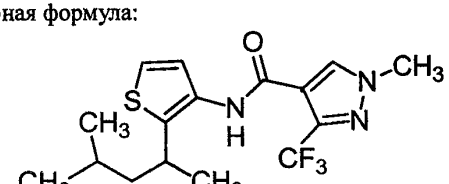
Свидетельство о метрологической аттестации МВИ № РОСС RU. 0001.310430/0259.31.03.2016 от 31.03.2016.

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств пентиопирада в ягодах винограда и виноградном соке в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг, в плодах томата и томатном соке, в семенах и масле подсолнечника, рапса и сои в диапазоне 0,05—0,5 мг/кг. Методические указания носят рекомендательный характер.

Пентиопирад

(*RS*)-*N*-[2-(1,3-диметилбутил)-3-тиенил]-1-метил-3-(трифторметил)-1*H*-пиразол-4 карбоксамид

Структурная формула:



Молекулярная масса: 359,4.

Эмпирическая формула: $C_{16}H_{20}F_3N_3OS$.

Агрегатное состояние: порошок.

Цвет, запах: белый, без запаха.

Давление паров: $6{,}43 \times 10^{-6}$ Па (25 °С).

Коэффициент распределения октанол-вода: $\log K_{ow} = 4{,}36$ (pH 4); $\log K_{ow} = 4{,}62$ (pH 7); $\log K_{ow} = 4{,}54$ (pH 10).

Температура плавления: 108,7 °С.

Растворимость в воде (мг/дм^3, при 20 °С): 7,53.

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, 20 °С): ацетон – 557; н-гексан – 0,75; гептан – 0,74; дихлорметан – 531; ксилол – 42,7; толуол – 67,0; метанол – 402; этанол – 234,5; этилацетат – 349.

Стабилен в водных растворах при pH 3—10 и температуре 20 °С в низких концентрациях (менее 1 мг/дм^3).

Краткая токсикологическая характеристика. Пентиопирад относится к мало опасным по острой оральной ($ЛД_{50}$ для крыс более 2 000 мг/кг) и дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс более 2 000 мг/кг), но к умеренно опасным веществам по ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ для крыс (4 часа) более 5 669 мг/м^3). Не раздражает кожу и слизистую оболочку глаз. Не является мутагеном.

Область применения. Пентиопирад – системный фунгицид, ингибирует процесс дыхания грибов путем связывания с митохондриальным дыхательным комплексом II, останавливает прорастание спор, ингибирует рост мицелия и обладает сильным антиспоруляционным действием.

Пентиопирад используется для борьбы с паршой и мучнистой росой на яблонях с нормой расхода 0,375—1,125 л/га.

Пентиопирад рекомендуется для борьбы с грибковыми заболеваниями зерновых колосовых культур – септориозом, фузариозом, сетчатой пятнистостью, листовой ржавчиной и мучнистой росой в дозах 125—1 000 г действующего вещества на гектар.

В России установлены следующие гигиенические нормативы: ДСД – 0,13 мг/кг массы тела человека; ОДК в почве – 0,9 мг/кг; ПДК в воде водоемов – 0,02 мг/дм^3; ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 0,8 мг/м^3; ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,02 мг/м^3; МДУ в сельскохозяйственной продукции (мг/кг): плодовые семечковые – 0,5.

МДУ в импортируемой продукции (мг/кг): зерно пшеницы – 0,1.

1. Погрешность измерений

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.

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

Таблица 1

Метрологические параметры для пентиопирада

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, %
Плоды томата	0,05—0,1 вкл.	50	2	5	7
	0,2—0,5 вкл.	25	2	7	9
Томатный сок	0,05—0,1 вкл.	50	2	6	8
	0,2—0,5 вкл.	25	2	6	8
Ягоды винограда	0,01—0,1 вкл.	50	2	5	7
Виноградный сок	0,01—0,1 вкл.	50	2	4	6
Семена подсолнечника	0,05—0,1 вкл.	50	2	7	9
	0,2—0,5 вкл.	25	3	7	10
Масло подсолнечника	0,05—0,1 вкл.	50	2	5	7
	0,2—0,5 вкл.	25	2	4	6
Семена рапса	0,05—0,1 вкл.	50	2	6	8
	0,2—0,5 вкл.	25	1	4	5
Масло рапса	0,05—0,1 вкл.	50	3	6	8
	0,2—0,5 вкл.	25	1	3	5
Семена сои	0,05—0,1 вкл.	50	2	6	8
	0,2—0,5 вкл.	25	2	4	6
Масло сои	0,05—0,1 вкл.	50	2	6	8
	0,2—0,5 вкл.	25	2	4	6

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для пентиопирада

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$; $n = 20$				
	предел обнаружения, мг/кг	диапазон определяемых концентраций, мг/кг	среднее значение определения, %	стандартное отклонение, S, %	доверительный интервал среднего результата, ±, %
Плоды томата	0,05	0,05—0,5	82,63	2,48	0,56
Томатный сок	0,05	0,05—0,5	83,41	4,02	0,90
Ягоды винограда	0,01	0,01—0,1	88,91	4,73	1,06
Виноградный сок	0,01	0,01—0,1	81,50	7,35	1,64
Семена подсолнечника	0,05	0,05—0,5	82,50	3,93	0,88
Масло подсолнечника	0,05	0,05—0,5	86,30	2,83	0,63
Семена рапса	0,05	0,05—0,5	87,08	2,93	0,65
Масло рапса	0,05	0,05—0,5	83,40	4,06	0,91
Семена сои	0,05	0,05—0,5	85,02	2,42	0,54
Масло сои	0,05	0,05—0,5	85,54	2,89	0,65

2. Метод измерений

Метод основан на определении пентиопирада с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием диодно-матричного детектора после его экстракций из образцов органическим растворителем, очистки экстракта на колонках с окисью алюминия, на колонках с флоризилом.

Идентификация веществ проводится по времени удерживания, а количественное определение – методом абсолютной калибровки.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Специфичность обеспечивается подбором состава подвижной фазы и выбором колонок различной полярности.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Весы аналитические класса точности – специальный (I) с наибольшим пределом взвешивания до 110 г и дискретностью 0,0001 г ГОСТ Р 53228—08

Весы лабораторные общего назначения класса точности – средний (III) с наибольшим пределом взвешивания до 400 г и пределом допустимой погрешности ± 0,5 г	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные на 10, 25, 50, 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 $см^3$	ГОСТ 29227—91
pH-метр/милливольтметр с диапазоном измерения 0—14 pH; ± 1 999 мВ	
Хроматографическая система, включающая: – хроматограф жидкостный с диодно-матричным детектором, снабженный термостатом для колонок с диапазоном температур от 15 до 80 °С и с возможностью использования стандартного автосамплера с дозирующим объемом от 0,1 до 100 $мм^3$ для автоматического ввода пробы в хроматографическую систему; – компьютерное программное обеспечение, контролирующее работу всего прибора, обеспечивающее сбор и хранение всех хроматограмм в процессе проведения хроматографического анализа, обеспечивающее обработку результатов измерений, вывод и расчет хроматограмм и количественный анализ	
Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 $см^3$	ГОСТ 1770—74

Примечание. Допускается использование средств измерений с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Пентиопирад, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 99,9 %	CAS 183675-82-3
Алюминий окись для хроматографии, ч	ТУ 6-09-3916—75
Ацетон, осч	ТУ 6-09-3513—86
Ацетонитрил, осч, УФ-200 нм	ТУ 6-09-2167—84
Вода дистиллированная и (или) бидистиллированная(вода дистиллированная, перегнанная повторно в стеклянной емкости)	ГОСТ 6709—72

Гелий, очищенный	ТУ 51-940—80
n-Гексан, хч	ТУ 6-09-3818—89
Калий марганцовокислый, чда	ГОСТ 20490—75
Калий фосфорнокислый двузамещенный, 3-водный, чда	ГОСТ 2493—75
Кальций хлористый, ч	ТУ 6-09-4711—81
Кислота муравьиная, чда	ГОСТ 5848—73
Метилен хлористый, хч	ТУ 6-09-2662—77
Натрия гидроокись, хч	ГОСТ 4328—77
Натрий сернокислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий углекислый, кислый, хч	ГОСТ 4201—79
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77
Флоризил (магния силикат, 99 %,) для колоночной хроматографии, зернение 60/100 меш	CAS 1343-88-0

Примечание. Допускается использование реактивов с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Алонж прямой с отводом для вакуума для работы с концентрирующими патронами	ГОСТ 25336—82
Аппарат для встряхивания проб с возвратно-поступательным направлением колебаний, с максимальной загрузкой 10 кг, с амплитудой колебаний 30 мм и скоростью от 10 до 300 колебаний в минуту	
Банки полипропиленовые с крышками для экстракции вместимостью 250 $см^3$	
Ванна ультразвуковая с потребляемой мощностью 140 Вт, рабочей частотой 50 Гц, рабочим объемом 4,5 $дм^3$	
Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная	ГОСТ 5556—81
Виалы объемом 2 $см^3$, закрываемые завинчивающейся или запрессовывающейся крышкой с тефлонированной резиновой прокладкой, прокалываемой микрошприцем для автоматического дозатора проб	
Воронки делительные на 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Воронки лабораторные, стеклянные	ГОСТ 25336—82

Испаритель ротационный вакуумный с ручным подъемником, с диагональным конденсором и объемом испарительной колбы от 50 до 3 000 $см^3$, с изменяемой скоростью вращения штока испарителя от 5 до 240 об./мин, с водяной баней с антикоррозионным покрытием объемом 5 $дм^3$ и с диапазоном температур от 20 до 100 °С	
Колбы конические плоскодонные на 100, 250 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные со шлифом (концентраторы) на 100, 250 и 4 000 $см^3$ ТС	ТУ 92-891.029—91
Колонка хроматографическая стальная, длиной 150 мм, с внутренним диаметром 4,6 мм, зернением 5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С18	
Насос диафрагменный, химически стойкий на 100 %, с мощностью электропривода 245 Вт, предельным вакуумом 100 мбар/абс., с избыточным давлением 1 бар и скоростью откачки 34 $дм^3$/мин	
Предколонка хроматографическая стальная, длиной 4 мм, внутренним диаметром 4 мм, зернением 5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С18	
Стаканы стеклянные, термостойкие объемом 100—500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Установка для перегонки растворителей с круглодонной колбой объемом 4 000 $см^3$ и приемной конической колбой объемом 1 000 $см^3$	
Фильтры обеззоленные нейтральные, быстро фильтрующие, диаметром 11 см, зольность одного фильтра 0,00072 г	ТУ 6-09-1678—86
Шприц инъекционный многократного применения объемом 10 $см^3$	ГОСТ 22967—90

Примечание. Допускается применение 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—76, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019—09, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостной хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. 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—91.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие опыт работы в химической лаборатории, прошедшие обучение и владеющие техникой проведения анализа, освоившие метод анализа в процессе тренировки и уложившиеся в нормативы контроля при проведении процедуры контроля погрешности анализа.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

– процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С, относительной влажности не более 80 % и нормальном атмосферном давлении;

– выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению определений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, подготовка колонок с окисью алюминия и флоризилом для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на колонках с окисью алюминия и флоризилом и установление градуировочной характеристики.

7.1. Подготовка органических растворителей

7.1.1. Очистка ацетонитрила. Ацетонитрил, содержащий воду, предварительно осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм^3. Выдерживают его над осушителем в течение 5—6 ч. Затем ацетонитрил сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей.

Ацетонитрил перегоняют при температуре 81,5 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 81,5 °С, отбрасывают.

7.1.2. Очистка ацетона. Ацетон, содержащий воду, предварительно осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм^3. Выдерживают его над осушителем в течение 5—6 ч. Затем ацетон сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей, прибавляют туда марганцовокислый калий из расчета 100 мг/дм^3. Ацетон перегоняют при температуре 56,2 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 56,2 °С, отбрасывают.

7.1.3. Приготовление бидистиллированной воды. Дистиллированную воду помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к ней марганцовокислый калий из расчета 1 г/дм^3 и кипятят в течение 6 ч.

Собирают фракции, отогнанные при температуре 100,0 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 100,0 °С, отбрасывают.

7.1.4. Очистка хлористого метилена. Хлористый метилен промывают равным объемом 5 % раствора натрия углекислого (безводного), осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм^3. Выдерживают его над осушителем в течение 12—24 ч. Затем хлористый метилен сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей. Хлористый метилен перегоняют при температуре 40,0 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 40,0 °С, отбрасывают.

7.1.5. Очистка гексана. Гексан, содержащий воду, предварительно осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм^3. Выдерживают его над осушителем в течение 5—6 ч. Затем гексан сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей.

Гексан перегоняют при температуре 68,7 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 68,7 °С, отбрасывают.

7.2. Приготовление растворов для проведения анализа

7.2.1. Приготовление рабочих растворов

7.2.1.1. Приготовление 0,1%-го водного раствора муравьиной кислоты. В мерную колбу объемом 1 $дм^3$ помещают 500 $см^3$ бидистиллированной воды, прибавляют 1,0 $см^3$ муравьиной кислоты, перемешивают, объем доводят до метки бидистиллированной водой.

7.2.1.2. Приготовление 1 М раствора гидроокиси натрия. В мерную колбу на 500 $см^3$ переносят 20 г гидроокиси натрия, добавляют 200—300 $см^3$ дистиллированной воды. Затем раствор перемешивают и после охлаждения доводят водой объем в колбе до метки (при приготовлении раствора соблюдать осторожность и работать под тягой).

7.2.1.3. Приготовление 0,05 М раствора двузамещенного фосфорнокислого калия. В мерную колбу на 500 $см^3$ переносят 5,7 г двузамещенного фосфорнокислого калия и 50 г хлористого натрия, добавляют 200—300 $см^3$ бидистиллированной воды, перемешивают до полного растворения солей, проверяют pH полученного раствора. Если pH раствора менее 9, доводят его до указанного значения с помощью 1 М раствора гидроокиси натрия, контролируя pH. После достижения нужного значения pH объем доводят водой до метки. Раствор хранят не более 3 месяцев при комнатной температуре.

7.2.2. Приготовление подвижной фазы для ВЭЖХ

Для приготовления подвижной фазы используют свежеперегнанные ацетонитрил и 0,1%-й водный раствор муравьиной кислоты.

В плоскодонную колбу объемом 1 $дм^3$ помещают 600 $см^3$ ацетонитрила и 350 $см^3$ 0,1%-го водного раствора муравьиной кислоты. Смесь тщательно перемешивают, пропускают через нее газообразный гелий со скоростью 20 $см^3$/мин в течение 5 мин, после чего помещают в ультразвуковую ванну для удаления растворенных газов на 1 мин.

7.2.3. Приготовление градуировочных растворов

7.2.3.1. Стандартный раствор № 1 с концентрацией пентиопирада 1,0 мг/$см^3$. Взвешивают 50 мг пентиопирада в мерной колбе объемом 50 $см^3$. Навеску растворяют в ацетонитриле и доводят объем до метки ацетонитрилом. Полученный стандартный раствор № 1 используется для приготовления стандартных растворов для хроматографического исследования и установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 1 хранится в холодильнике в течение 6 месяцев.

7.2.3.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией пентиопирада 10,0 мкг/см^3. Из стандартного раствора № 1 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 100 см^3 и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 2 используется для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 2 хранится в холодильнике не более 3 месяцев.

7.2.3.3. Стандартный раствор № 3 с концентрацией пентиопирада 1,0 мкг/см^3. Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки смесью ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1. Стандартный раствор № 3 используется для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 3 хранится в холодильнике не более 1 месяца.

7.2.3.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией пентиопирада 0,5 мкг/см^3. Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки смесью ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1. Стандартный раствор № 4 используется для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 4 хранится в холодильнике не более 1 месяца.

7.2.3.5. Стандартный раствор № 5 с концентрацией пентиопирада 0,2 мкг/см^3. Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 50 см^3 и доводят объем до метки смесью ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1. Стандартный раствор № 5 используется для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 5 хранится в холодильнике не более 1 месяца.

7.2.3.6. Стандартный раствор № 6 с концентрацией пентиопирада 0,1 мкг/см^3. Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 100 см^3 и доводят объем до метки смесью ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1. Стандартный раствор № 6 используется для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 5 хранится в холодильнике не более 1 месяца.

7.2.3.7. Стандартные растворы пентиопирада с концентрацией 5,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,4 и 0,2 мкг/см^3 для внесения в контрольные образцы. Из стандартного раствора № 2 методом последовательного разведения ацетонитрилом готовят растворы, содержащие по 5,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,4 и 0,2 мкг/см^3 и используют эти растворы для внесения в контрольные об-

разцы. Стандартные растворы для внесения хранят в холодильнике не более месяца.

7.2.3.8. Стандартные растворы пентиопирада с концентрацией 5,0; 2,0; 1,0 и 0,5 мкг/см^3 для внесения в контрольные образцы растительных масел. Из стандартного раствора № 2 методом последовательного разведения ацетоном готовят растворы, содержащие по 5,0; 2,0; 1,0 и 0,5 мкг/см^3 и используют эти растворы для внесения в контрольные образцы растительных масел. Стандартные растворы для внесения хранят в холодильнике не более месяца.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации пентиопирада в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки с концентрацией 1,0; 0,5; 0,2 и 0,1 мкг/см^3.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.5. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

7.4. Подготовка колонки с окисью алюминия для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения пентиопирада на ней

7.4.1. Подготовка колонки с окисью алюминия для очистки экстракта

В пластиковую или стеклянную колонку диаметром 15 мм помещают 3 г окиси алюминия с зернением 40/250 меш. и, аккуратно постукивая по стенкам колонки, формируют слой адсорбента. Непосредственно перед использованием колонку промывают 10 см^3 ацетонитрила.

7.4.2. Проверка хроматографического поведения пентиопирада на колонке с окисью алюминия

В концентратор объемом 100 см^3 вносят 1 см^3 стандартного раствора пентиопирада в ацетонитриле с концентрацией 1,0 мкг/см^3 и выпаривают его досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 10 см^3 ацетонитрила, тщательно обмывают стенки концентратора и наносят на подготовленную колонку. Элюат собирают в концентратор и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

Исходный концентратор последовательно обмывают двумя порциями по 10 см^3 ацетонитрила. Каждую порцию собирают отдельно в

концентраторы объемом по 100 см^3 и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 2 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и 20 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

Определяют фракции, содержащие пентиопирад, полноту смывания с колонки и необходимый объем элюента.

Изучение поведения пентиопирада на колонке проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии окиси алюминия.

7.5. Подготовка колонки с флоризилом для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения пентиопирада на ней

7.5.1. Подготовка колонки с флоризилом для очистки экстракта

В пластиковую или стеклянную колонку диаметром 15 мм помещают 4 г флоризила с зернением 60/100 меш. и, аккуратно постукивая по стенкам колонки, формируют слой адсорбента. На слой флоризила наносят слой безводного сернокислого натрия толщиной 1 см.

Непосредственно перед использованием колонку последовательно промывают 10 см^3 смеси гексана с ацетоном в соотношении 8 : 2, а затем 15 см^3 гексана.

7.5.2. Проверка хроматографического поведения пентиопирада на колонке с флоризилом

Из стандартного раствора пентиопирада в ацетонитриле, содержащего 1 мкг/см^3, отбирают 1 см^3, помещают в круглодонную колбу объемом 100 см^3 и упаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 1 см^3 ацетона, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 9 см^3 гексана, перемешивают и полученный раствор вносят на колонку. Элюат собирают в концентратор, упаривают досуха, сухой остаток растворяют в 2 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и хроматографируют.

Исходную колбу последовательно обмывают 10 см^3 смеси гексана с ацетоном в соотношении 9 : 1, 10 см^3 смеси гексана с ацетоном в соотношении 4 : 1 и 5 порциями объемом 5 см^3 каждая смеси гексана с ацетоном в соотношении 2 : 1. Каждую порцию собирают отдельно в концентраторы и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 2 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и хроматографируют.

Определяют фракции, содержащие пентиопирад, полноту смывания с колонки и необходимый объем элюента.

Изучение поведения пентиопирада на колонке проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии флоризила.

7.6. Подготовка и кондиционирование колонки для жидкостной хроматографии

Хроматографическую колонку с предколонкой устанавливают в термостате хроматографа и стабилизируют при температуре 30 °С и скорости потока подвижной фазы 1 $см^3$/мин 3—4 ч.

8. Отбор проб и хранение

Отбор проб проводится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» № 2051—79 от 21.08.79, а также в соответствии с ГОСТ Р 55906—13 «Томаты свежие, реализуемые в розничной торговой сети», ГОСТ Р 32876—14 «Консервы. Соки овощные, Сок томатный. ТУ», ГОСТ 32786—14 «Виноград свежий столовый. ТУ», ГОСТ Р 52184—03 «Соки плодовые и ягодные натуральные. ТУ», ГОСТ 22391—89 «Подсолнечник. Требования при заготовках и поставках», ГОСТ 1129—13 «Масло подсолнечное. ТУ», ГОСТ 31759—12 «Масло рапсовое. ТУ», ГОСТ 10852—86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ 17109—88 «Соя. Требования при заготовках и поставках», ГОСТ 31760—12 «Масло соевое. ТУ», ГОСТ 32190—13 «Масла растительные. Правила приемки и методы отбора проб».

Пробы плодов томатов и ягод винограда хранят в холодильнике в полиэтиленовых пакетах при температуре 0—4 °С в течение суток. Для длительного хранения пробы замораживают и хранят в морозильной камере при температуре –18 °С.

Отобранные пробы семян подсолнечника, рапса и сои подсушивают до стандартной влажности и хранят в бумажных или тканевых мешочках в сухом, хорошо проветриваемом шкафу, недоступном для грызунов.

Пробы томатного и виноградного соков, а также подсолнечного, рапсового и соевого масел хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре 4 °С не более 10 суток.

9. Выполнение определения

9.1. Плоды томатов и ягоды винограда

9.1.1. Экстракция

Образец измельченных плодов томатов массой 10 г или измельченных ягод винограда массой 20 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 $см^3$, прибавляют 30 $см^3$ ацетонитрила и помещают на 5 мин в ультразвуковую ванну. Экстракт фильтруют в коническую колбу объемом 250 $см^3$ с 5 г хлорида натрия через фильтр низкой плотности. Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 30 $см^3$ ацетонитрила в тех же условиях. Ацетонитрильные экстракты объединяют в конической колбе объемом 250 $см^3$ с 5 г хлорида натрия, перемешивают и выдерживают 10 мин при комнатной температуре.

Затем объединенный экстракт из колбы переносят в делительную воронку (не растворившуюся соль оставляют в колбе) объемом 250 $см^3$, оставляют до полного разделения слоев в делительной воронке. Нижний водный слой отбрасывают, а верхний ацетонитрильный слой собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 $см^3$ и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.1.2. Очистка экстракта на колонке с флоризилом

Сухой остаток, полученный в п. 9.1.1, растворяют в 1 $см^3$ ацетона, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 9 $см^3$ гексана, перемешивают и полученный раствор вносят на колонку, элюат отбрасывают. Исходный концентратор обмывают 10 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 9 : 1 и 10 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 4 : 1, элюаты отбрасывают. Исходный концентратор обмывают 20 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 2 : 1, вносят на колонку, элюат собирают в концентратор объемом 100 $см^3$ и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не более 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 5 $см^3$ (для ягод винограда – в 2 $см^3$) смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и 20 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

9.2. Томатный и виноградный сок

9.2.1. Экстракция

Навеску томатного сока массой 10 г или виноградного сока массой 20 г помещают в делительную воронку объемом 250 $см^3$, добавляют 10 $см^3$ насыщенного раствора хлорида натрия, перемешивают содержи-

мое воронки, приливают 20 см^3 ацетонитрила и встряхивают содержимое воронки в течение двух минут. После разделения фаз нижний слой сливают в стакан объемом 100 см^3, а ацетонитрил пропускают через безводный сульфат натрия и собирают в концентратор объемом 250 см^3. Водно-солевую фазу из стакана возвращают в делительную воронку и повторяют экстракцию пентиопирада в ацетонитрил еще 2 раза, используя каждый раз по 20 см^3 ацетонитрила и встряхивая смесь в течение двух минут. Объединенный ацетонитрильный экстракт выпаривают до водного остатка на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по схеме, указанной в п. 9.1.2.

Сухой остаток растворяют в 5 см^3 (для виноградного сока – в 2 см^3) смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и 20 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.3. Семена подсолнечника, рапса и сои

9.3.1. Экстракция

Образец измельченных семян подсолнечника (рапса или сои) массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см^3, прибавляют 30 см^3 ацетонитрила и помещают на 5 минут в ультразвуковую ванну, а затем на 5 минут на аппарат для встряхивания проб. Ацетонитрильный экстракт фильтруют в концентратор объемом 250 см^3 через фильтр низкой плотности. Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 30 см^3 ацетонитрила, в тех же условиях. Ацетонитрильные экстракты объединяют в концентраторе объемом 250 см^3 и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.3.2. Очистка экстракта на колонке с флоризилом

Сухой остаток, полученный в п. 9.3.1, растворяют в 1 см^3 ацетона, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 9 см^3 гексана и проводят очистку экстракта по схеме, указанной в п. 9.1.2.

9.3.3. Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия

Сухой остаток, полученный в п. 9.3.2, растворяют в 10 см^3 ацетонитрила, тщательно обмывают стенки концентратора, наносят на подготовленную колонку, элюат собирают в концентратор. Исходную колбу обмывают 10 см^3 ацетонитрила и вносят на колонку. Элюаты объединяют и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 5 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и 20 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.4. Масло подсолнечника, рапса и сои

9.4.1. Экстракция

Из пробы растительного масла отбирают в стакан навеску массой 10 г и переносят ее в делительную воронку объемом 250 см^3 двумя порциями гексана объемом по 25 см^3. Пентиопирад экстрагируют тремя порциями ацетонитрила объемом по 30 см^3, встряхивая делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний ацетонитрильный слой объединяют в концентраторе объемом 250 см^3 и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Верхний слой (гексан) отбрасывают.

9.4.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К маслянистому остатку, полученному по п. 9.4.1, добавляют 5 см^3 ацетонитрила, 100 см^3 0,05 М щелочного буфера (pH 9), тщательно обмывают стенки концентратора и переносят в делительную воронку объемом 250 см^3. Пентиопирад экстрагируют тремя порциями хлористого метилена объемом по 30 см^3, встряхивая каждый раз делительную воронку по 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке хлористый метилен собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 см^3 и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по п. 9.1.2 и 9.3.3.

Сухой остаток растворяют в 5 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и 10 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.5. Условия хроматографирования

Хроматографическая система, включающая:

– хроматограф жидкостный с диодно-матричным детектором, снабженный термостатом для колонок с диапазоном температур от 15 до 80 °С и стандартным автосамплером с дозирующим объемом от 0,1 до 100 мм^3 для автоматического ввода пробы в хроматографическую систему;

– компьютерное программное обеспечение, контролирующее работу всего прибора, обеспечивающее сбор и хранение всех хроматограмм в процессе проведения хроматографического анализа, обеспечи-

вающее обработку результатов измерений, вывод и расчет хроматограмм и количественный анализ.

Колонка хроматографическая стальная длиной 150 мм с внутренним диаметром 4,6 мм, зернением 3,5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С18.

Предколонка хроматографическая стальная длиной 4 мм, внутренним диаметром 4 мм, зернением 5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С18.

Температура колонки: 30 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил – 0,1%-я муравьиная кислота в соотношении 600 : 350.

Длина волны: 240 нм.

Скорость потока элюента: 0,3 $см^3$/мин.

Чувствительность: не менее 12 mAU (миллиединиц абсорбции) на шкалу.

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 2—20 нг.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор пентиопирада с концентрацией 1,0 мкг/$см^3$, соответственно разбавляют.

10. Обработка результатов

Для обработки результатов хроматографического анализа используется компьютерное программное обеспечение химического анализа, которое входит в хроматографическую систему.

Альтернативная обработка результатов.

Содержание пентиопирада рассчитывают по формуле без учета полноты извлечения вещества из проб:

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

X – содержание пентиопирада в пробе, мг/кг;

$S_{ст}$ – высота (площадь) пика стандарта, мм;

$S_{пр}$ – высота (площадь) пика образца, мм;

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

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

m – масса анализируемого образца, г;

P – содержание пентиопирада 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:

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

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

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

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

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 0,01 мг/кг».**

* 0,01 мг/кг – предел обнаружения.

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений, а также контроль стабильности градуировочной характеристики осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—02 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

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

Контроль стабильности градуировочной характеристики для пентиопирада проводят при смене основного градуировочного раствора № 1 каждые шесть месяцев, при смене основных градуировочных растворов № 2, 3, 4, 5 и 6 – каждый месяц, а также в начале и окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание пентиопирада в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,1 до 1,0 мкг/см^3.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждого из используемого для контроля градуировочного раствора сохраняется соотношение:

$$A = \frac{(X - C)}{C} \cdot 100 \leq 1{,}48\text{, где}$$

X – концентрация пентиопирада контрольного измерения, мкг/см^3;

C – известная концентрация градуировочного раствора пентиопирада в смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см^3;

1,48 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (A) превышает 1,48 %, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других градуировочных растворов пентиопирада, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики определяют ее заново согласно п. 7.3.

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

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \bar{X}' - \bar{X} - C_д, \text{ где}$$

$\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ – 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:

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

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 условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предела воспроизводимости (R):

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

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

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

Приложение 1

Полнота извлечения пентиопирада из плодов томатов, томатного сока, ягод винограда, виноградного сока, семян и масла подсолнечника, рапса и сои (5 повторностей для каждой концентрации, $P = 0,95$)

Среда	Внесено пентиопирада, мг/кг	Обнаружено пентиопирада, мг/кг	Полнота определения, %
Плоды томатов	0,05	0,0425 ± 0,0009	85,0
	0,10	0,0822 ± 0,0018	82,2
	0,20	0,1632 ± 0,0041	81,6
	0,50	0,4087 ± 0,0121	81,7
Томатный сок	0,05	0,0392 ± 0,0010	78,4
	0,10	0,0842 ± 0,0010	84,2
	0,20	0,1705 ± 0,0040	85,3
	0,50	0,4293 ± 0,0108	85,9
Ягоды винограда	0,01	0,0087 ± 0,0002	87,2
	0,02	0,0167 ± 0,0003	83,3
	0,05	0,0466 ± 0,0010	93,2
	0,10	0,0919 ± 0,0012	91,9
Виноградный сок	0,01	0,0072 ± 0,0001	71,6
	0,02	0,0169 ± 0,0003	84,3
	0,05	0,0422 ± 0,0008	84,4
	0,10	0,0857 ± 0,0016	85,7
Семена подсолнечника	0,05	0,0396 ± 0,0012	79,3
	0,10	0,0868 ± 0,0018	86,8
	0,20	0,1648 ± 0,0037	82,4
	0,50	0,4075 ± 0,0130	81,5
Масло подсолнечника	0,05	0,0439 ± 0,0007	87,9
	0,10	0,0827 ± 0,0018	82,7
	0,20	0,1758 ± 0,0032	87,9
	0,50	0,4335 ± 0,0064	86,7
Семена рапса	0,05	0,0431 ± 0,0011	86,1
	0,10	0,0839 ± 0,0016	83,9
	0,20	0,1776 ± 0,0014	88,8
	0,50	0,4475 ± 0,0070	89,5
Масло рапса	0,05	0,0425 ± 0,0011	85,0
	0,10	0,0876 ± 0,0013	87,6
	0,20	0,1588 ± 0,0015	79,4
	0,50	0,4083 ± 0,0061	81,7
Семена сои	0,05	0,0426 ± 0,0011	85,3
	0,10	0,0841 ± 0,0014	84,1
	0,20	0,1666 ± 0,0033	83,3
	0,50	0,4372 ± 0,0080	87,4
Масло сои	0,05	0,0427 ± 0,0011	85,4
	0,10	0,0829 ± 0,0013	82,9
	0,20	0,1701 ± 0,0027	85,1
	0,50	0,4441 ± 0,0083	88,8

gost.e-ecolog.ru