Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств тиаклоприда в зеленой массе, зерне и масле кукурузы, в ботве и корнеплодах сахарной свеклы, зеленой массе и зерне гороха, в плодах томатов и томатном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3209—14

Издание официальное

Москва • 2015

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 тиаклоприда в зеленой массе, зерне и масле кукурузы, в ботве и корнеплодах сахарной свеклы, зеленой массе и зерне гороха, в плодах томатов и томатном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3209—14

ББК 51.23
О62

О62 **Определение** остаточных количеств тиаклоприда в зеленой массе, зерне и масле кукурузы, в ботве и корнеплодах сахарной свеклы, зеленой массе и зерне гороха, в плодах томатов и томатном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015.—24 с.

ISBN 978—5—7508—1432—9

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

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол № 1 от 26 июня 2014 г.).

3. Утверждены руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 30 июля 2014 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

Ответственный за выпуск Н. В. Митрохина

Редактор Н. В. Кожока
Компьютерная вёрстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 6.11.15

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,5

Тираж 125 экз. Заказ 64

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, 2015
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
30 июля 2014 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств тиаклоприда в зеленой массе, зерне и масле кукурузы, в ботве и корнеплодах сахарной свеклы, зеленой массе и зерне гороха, в плодах томатов и томатном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3209—14

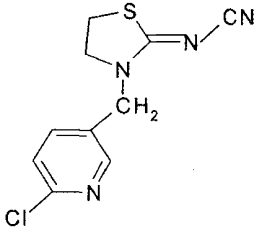
Свидетельство о метрологической аттестации № 01.00282-2008/ 0189.19.12.13 от 19.12.2013.

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств тиаклоприда в зеленой массе кукурузы, зеленой массе гороха и в ботве сахарной свеклы в диапазоне 0,1—1,0 мг/кг; в зерне и масле кукурузы в диапазоне 0,02—0,2 мг/кг; в зерне гороха в диапазоне 0,05—0,5 мг/кг; в корнеплодах сахарной свеклы в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг; в плодах томатов и томатном соке в диапазоне 0,25—2,5 мг/кг. Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: тиаклоприд.

Название действующего вещества по ИЮПАК: (Z)-3-(6-хлор-3-пиридилметил)-1,3-тиазолидин-2-илиденцианамид.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{10}H_9ClN_4S$.

Молекулярная масса: 252,7.

Цвет, запах: кристаллическое вещество желтоватого цвета без запаха.

Температура плавления: 136 °С.

Давление паров: $3,0 \times 10^{-7}$ мПа (при 20 °С).

Коэффициент распределения октанол–вода: K_{ow}logP = 1,26 (при 22 °С).

Растворимость в воде: 185 мг/дм^3 (при 20 °С).

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, при 20 °С): ацетон – 64, ацетонитрил – более 52, дихлорметан – 160, n-гексан – менее 0,1, диметилсульфоксид – 150.

Вещество устойчиво к гидролизу при pH от 5 до 9 (при 25 °С) и относительно стабильно на свету – $ДТ_{50}$ составляет более 100 дней.

Тиаклоприд относительно слабо передвигается по почвенному профилю и достаточно быстро разрушается в почве в аэробных условиях ($ДТ_{50}$ = 7—21 день).

Краткая токсикологическая характеристика. Тиаклоприд относится к умеренно опасным по острой оральной ($ЛД_{50}$ для крыс 396—836 мг/кг), к мало опасным по дермальной ($ЛД_{50}$ для крыс более 2 000 мг/кг) токсичности, к опасным веществам по ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ для крыс (4 ч) от 1 223 до 2 535 мг/м^3). Не вызывает раздражения слизистых оболочек глаз и кожи у кроликов. Тиаклоприд практически нетоксичен для пчел, птиц, дождевых червей и водорослей.

Область применения. Тиаклоприд – инсектицид нервно-паралитического действия, эффективно уничтожает тлю, цветоеда, минеров, трипсов, плодожорку, колорадского жука на хлопчатнике, табаке, картофеле, рисе, овощных культурах, цитрусовых, косточковых и семечковых плодовых в течение вегетационного периода. Применяется в России в качестве инсектицида для обработки яблоневых садов при норме расхода до 200 г д.в./га и одно- и двукратной обработке за сезон.

В России установлены следующие гигиенические нормативы: ДСД – 0,01 мг/кг массы человека; ПДК в воде водоемов – 0,004 мг/дм^3; ОДК в

почве – 0,07 мг/кг; ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 0,4 мг/м^3; в атмосферном воздухе – 0,002 мг/м^3; МДУ в продукции (мг/кг): виноград, картофель – 0,02; плодовые (семечковые) – 0,7; рапс (семена) – 0,5; рапс (масло) – 0,3.

МДУ тиаклоприда (в импортируемой продукции, мг/кг): зерно и масло кукурузы – 0,05; горох – 0,1; сахарная свекла – 0,02; томаты – 0,5 мг/кг.

1. Погрешность измерения

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 тиаклоприда

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, %
Зеленая масса кукурузы	0,1—1,0 вкл.	25	2,02	5,62	7,86
Зерно кукурузы	0,02—0,1 вкл.	50	1,01	2,81	3,93
	0,1—0,2 вкл.	25	0,98	2,72	3,82
Масло кукурузы	0,02—0,1 вкл.	50	0,95	2,64	3,70
	0,1—0,2 вкл.	25	1,36	3,78	5,29
Зеленая масса гороха	0,1—1,0 вкл.	25	1,50	4,17	5,84
Зерно гороха	0,05—0,1 вкл.	50	1,67	4,64	6,50
	0,1—0,5 вкл.	25	0,99	2,75	3,85
Ботва сахарной свеклы	0,1—1,0 вкл.	25	1,88	5,23	7,32
Корнеплоды сахарной свеклы	0,01—0,1 вкл.	50	1,29	3,59	5,02
Плоды томатов	0,25—2,5 вкл.	25	1,34	3,73	5,22
Томатный сок	0,25—2,5 вкл.	25	1,77	4,92	6,89

Таблица 2

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

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Полнота извлечения вещества, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Зеленая масса кукурузы	0,1	0,1—1,0	80,10	3,65	1,37
Зерно кукурузы	0,02	0,02—0,2	88,32	4,79	1,98
Масло кукурузы	0,02	0,02—0,2	89,84	1,82	0,77
Зеленая масса гороха	0,1	0,1—1,0	84,26	4,91	1,94
Зерно гороха	0,05	0,05—0,5	79,48	6,50	2,42
Ботва сахарной свеклы	0,1	0,1—1,0	81,50	6,03	2,30
Корнеплоды сахарной свеклы	0,01	0,01—0,1	82,16	4,19	1,61
Плоды томатов	0,25	0,25—2,5	87,64	5,16	2,12
Томатный сок	0,25	0,25—2,5	90,43	3,18	1,34

2. Метод измерений

Метод основан на определении тиаклоприда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием диодно-матричного детектора после его экстракции из образцов органическим растворителем, очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися фазами, на колонках с окисью алюминия и на концентрирующих патронах № 1.

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 по ГОСТ Р 53228—08 – специальный (I), с наибольшим

пределом взвешивания до 110 г и дискретностью 0,0001 г	
Весы лабораторные общего назначения класса точности по ГОСТ Р 53228—08 – средний (III) с наибольшим пределом взвешивания до 600 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г	
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 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, 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

Тиаклоприд, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 99,0 %	CAS 111988-49-9
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 марганцово-кислый, чда	ГОСТ 20490—75
Кальций хлористый, ч	ТУ 6-09-4711—81
Кислота уксусная, ледяная	ГОСТ 61—75
Концентрирующие патроны для твердофазной экстракции с гидрофильным слабокислым сорбентом с постоянной активностью с размером частиц 63—200 мкм (С) (объем – 1 $см^3$, масса сорбента – 0,6 г) (патрон № 1)	ТУ 4215-002-05451931—94
Метилен хлористый, хч	ТУ 6-09-2662—77
Натрий серно-кислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий углекислый, кислый, хч	ГОСТ 4201—79
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77

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
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 3,9 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 12,5 мм, внутренним диаметром 2,1 мм, зернением 5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С8	
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
Фильтры для очистки растворителей, диаметром 20 мм с отверстиями пор 20 мкм	
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—2009, а также требования, изложенные в технической документации на газовый 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 концентрирующих патронов № 1 и колонки с окисью алюминия для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на концентрирующих патронах № 1 и колонке с окисью алюминия, 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 помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 $см^3$ от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к нему марганцово-кислый калий из расчета 1 $г/дм^3$.

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 марганцово-кислый 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 %-го 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.

7.2. Приготовление растворов для проведения анализа

7.2.1. Приготовление подвижной фазы для ВЭЖХ

Для приготовления подвижной фазы используют свежеперегнанный ацетонитрил, очищенную воду и ледяную уксусную кислоту.

В плоскодонную колбу объемом 1 000 $см^3$ помещают 400 $см^3$ ацетонитрила и 600 $см^3$ очищенной воды. 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.

7.2.2. Приготовление градуировочных растворов

7.2.2.1. Стандартный раствор № 1 с концентрацией тиаклоприда 1,0 $мг/см^3$.

Взвешивают 50 мг тиаклоприда в мерной колбе объемом 50 $см^3$. Навеску растворяют в ацетонитриле и доводят объем до метки ацетонитрилом. Полученный стандартный раствор № 1 используется для при-

готовления стандартных растворов для хроматографического исследования и установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 1 хранится в холодильнике в течение 6 месяцев.

7.2.2.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией тиаклоприда 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 внесения в контрольные образцы и для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 2 хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.3. Стандартный раствор № 3 с концентрацией тиаклоприда 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 установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Стандартный раствор № 3 хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией тиаклоприда 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 установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Стандартный раствор № 4 хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.5. Стандартный раствор № 5 с концентрацией тиаклоприда 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 установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Стандартный раствор № 5 хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.6. Стандартный раствор № 6 с концентрацией тиаклоприда 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 ис-

пользуется для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 6 хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.7. Стандартные растворы с концентрацией тиаклоприда 25,0; 10,0; 5,0; 2,5; 2,0; 1,0; 0,5; 0,4 и 0,2 мкг/см^3 для внесения в контрольные образцы.

Методом последовательного разведения ацетонитрилом готовят растворы, содержащие по 25,0; 10,0; 5,0; 2,5; 2,0; 1,0; 0,5; 0,4 и 0,2 мкг/см^3 и используют эти растворы с целью внесения в контрольные образцы. Стандартные растворы для внесения в контрольные образцы хранятся в холодильнике не более 30 суток.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации тиаклоприда 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 5 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.7. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

7.4. Подготовка колонки с окисью алюминия для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения тиаклоприда 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 тиаклоприда на колонке с окисью алюминия

В концентратор объемом 100 см^3 вносят 1 см^3 стандартного раствора тиаклоприда 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.

Исходную колбу обмывают еще двумя порциями ацетонитрила объемом 10 см^3 каждая и последовательно вносят их на колонку. Каждую порцию собирают отдельно в концентратор объемом 100 см^3 и вы-

паривают 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 5 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

Определяют фракции, содержащие тиаклоприд, полноту смывания с колонки и необходимый объём элюата.

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

7.5. Подготовка концентрирующих патронов № 1 для очистки экстрактов и проверка хроматографического поведения тиаклоприда на них

7.5.1. Подготовка концентрирующих патронов № 1 для очистки экстракта

Все процедуры происходят с использованием вакуума, скорость потока растворов через патрон не должна превышать 5 $см^3$/мин (1—2 кап./с).

Патрон № 1 устанавливают на алонж с отводом для вакуума, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом типа Люер объемом не менее 10 $см^3$ (используют как емкость для элюентов).

Кондиционирование: концентрирующий патрон промывают 5 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 4 : 1, затем 10 $см^3$ гексана. Элюаты отбрасывают.

Нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

7.5.2. Проверка хроматографического поведения тиаклоприда на концентрирующих патронах № 1

Из стандартного раствора тиаклоприда в ацетонитриле, содержащего 1 мкг/$см^3$, отбирают 1 $см^3$, помещают в концентратор объемом 100 $см^3$ и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе 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 вносят на подготовленный патрон. Элюат собирают в концентратор, выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С.

Исходный концентратор обмывают последовательно 10 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 9 : 1, 10 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 4 : 1 и двумя порциями по 10 $см^3$ каждая смеси гексана с ацетоном в соотношении 7 : 3. Элюат после прохождения каждой порции элюентов собирают в отдельные концентраторы объемом по 100 $см^3$,

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 5 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

Определяют фракции, содержащие тиаклоприд, полноту смывания с патрона и необходимый объём элюата.

Изучение поведения тиаклоприда на концентрирующих патронах № 1 проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии патронов.

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 0,3 $см^3$/мин 3—4 ч.

8. Отбор проб и хранение

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», № 2051-79 от 21.08.79, а также в соответствии с ГОСТ 13586.3—83 «Зерно. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ Р ИСО 6497—11 «Корма растительного происхождения. Методы отбора проб», ГОСТ Р 52647—06 «Свекла сахарная. ТУ», ГОСТ Р 52062—03 «Масла растительные. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ 8808—2000 «Масло кукурузное. ТУ», ГОСТ Р 51810—01 «Томаты свежие, реализуемые в розничной торговой сети», ГОСТ Р 52183—03 «Консервы. Соки овощные. Сок томатный. ТУ».

Отобранные пробы зерна гороха и кукурузы подсушивают до стандартной влажности и хранят в бумажных или тканевых мешочках в сухом, хорошо проветриваемом шкафу, недоступном для грызунов.

Пробы зеленой массы кукурузы, гороха и ботвы сахарной свеклы, а также корнеплодов сахарной свеклы и плодов томатов 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.

Пробы томатного сока, а также кукурузного масла хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре 4 °С не более 5 суток.

9. Выполнение определения

9.1. Зеленая масса гороха, зеленая масса кукурузы и ботва сахарной свеклы

9.1.1. Экстракция

Образец измельченной ботвы сахарной свеклы (зеленой массы гороха или кукурузы) массой 5 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см^3, прибавляют 50 см^3 ацетонитрила и помещают на 5 мин в ультразвуковую ванну, а затем на 5 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракт фильтруют в концентратор объемом 250 см^3 через фильтр низкой плотности. Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 50 см^3 ацетонитрила и помещая на 5 мин в ультразвуковую ванну, а затем на 5 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракты объединяют в концентраторе объемом 250 см^3 и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К сухому остатку в концентраторе, полученному по п. 9.1.1, прибавляют 5 см^3 ацетонитрила, обмывают стенки концентратора, затем прибавляют 100 см^3 дистиллированной воды, 5 г хлорида натрия, перемешивают и переносят в делительную воронку объемом 250 см^3. Тиаклоприд экстрагируют тремя порциями хлористого метилена объемом по 30 см^3, встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний слой (хлористый метилен) собирают в концентратор объемом 250 см^3 через слой безводного сульфата натрия и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

9.1.3. Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия

Сухой остаток, полученный по п. 9.1.2, 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.

9.1.4. Очистка экстракта на концентрирующих патронах № 1

Сухой остаток, полученный по п. 9.1.3., растворяют в 1 см^3 ацетона, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 9 см^3 гексана, перемешивают и вносят на подготовленный патрон. Элюат отбрасывают. Исходный концентратор обмывают последовательно 10 см^3 смеси гекса-

на с ацетоном в соотношении 9 : 1 и 10 см^3 смеси гексана с ацетоном в соотношении 4 : 1, элюаты также отбрасывают.

Тиаклоприд элюируют с патрона № 1 10 см^3 смеси гексана с ацетоном в соотношении 7 : 3, элюат собирают в концентратор объемом 100 см^3 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 5 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.2. Корнеплоды сахарной свеклы

9.2.1. Экстракция

Образец измельченных корнеплодов сахарной свеклы массой 20 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см^3, прибавляют 50 см^3 ацетонитрила и помещают на 5 мин в ультразвуковую ванну, а затем на 5 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракт фильтруют в концентратор объемом 250 см^3 через фильтр низкой плотности. Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 50 см^3 ацетонитрила и помещая на 5 мин в ультразвуковую ванну, а затем на 5 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракты объединяют в концентраторе объемом 250 см^3 и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по п. 9.1.2 «Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей» и п. 9.1.3 «Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия».

После очистки элюат упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 2 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и 5 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.3. Зерно гороха и кукурузы

9.3.1. Экстракция

Образец измельченного зерна гороха (или зерна кукурузы) массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см^3, прибавляют 50 см^3 ацетонитрила и помещают на 5 мин в ультразвуковую ванну, а затем на 5 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракт фильтруют в концентратор объемом 250 см^3 через фильтр низкой плотности. Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 50 см^3 ацетонитрила и помещая на 5 мин в ультразвуковую ванну, а затем на 5 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракты объединяют в концентраторе объемом 250 см^3 и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по п. 9.1.2 «Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей», п. 9.1.3 «Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия» и п. 9.1.4 «Очистка экстракта на концентрирующих патронах № 1».

После очистки элюат упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 5 $см^3$ (для зерна кукурузы – в 2 $см^3$) смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и 5 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

9.4. Плоды томатов

9.4.1. Экстракция

Образец измельченных корнеплодов сахарной свеклы массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 $см^3$, прибавляют 50 $см^3$ ацетонитрила и помещают на 5 мин в ультразвуковую ванну, а затем на 5 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракт фильтруют в концентратор объемом 250 $см^3$ через фильтр низкой плотности. Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 50 $см^3$ ацетонитрила и помещая на 5 мин в ультразвуковую ванну, а затем на 5 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракты объединяют в концентраторе объемом 250 $см^3$ и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по п. 9.1.2 «Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей».

После очистки элюат упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 25 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и 5 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

9.5. Томатный сок

9.5.1. Экстракция

Навеску томатного сока массой 10 г помещают в делительную воронку объемом 250 $см^3$, добавляют 10 $см^3$ насыщенного раствора хлористого натрия. Тиаклоприд экстрагируют тремя порциями ацетонитрила объемом по 20 $см^3$, встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке верхний слой (ацетонитрил) собирают в концентратор объемом 250 $см^3$ через слой безводного сульфата натрия и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по п. 9.1.4 «Очистка экстракта на концентрирующих патронах № 1».

После очистки элюат упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 25 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и 5 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

9.6. Масло кукурузы

9.6.1. Экстракция

Из пробы кукурузного масла отбирают в стакан навеску массой 10 г и переносят ее в делительную воронку объемом 250 $см^3$ тремя порциями гексана объемом по 30 $см^3$. Тиаклоприд экстрагируют тремя порциями ацетонитрила объемом по 30 $см^3$, встряхивая делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний ацетонитрильный слой сливают 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. 9.1.3 «Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия» и п. 9.1.4 «Очистка экстракта на концентрирующих патронах № 1».

После очистки элюат упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и 5 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

9.7. 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, обеспечивающее обработку результатов измерений, вывод и расчет хроматограмм и количественный анализ.

Колонка хроматографическая стальная, длиной 150 мм, с внутренним диаметром 3,9 мм, зернением 5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С18.

Предколонка хроматографическая стальная, длиной 12,5 мм, внутренним диаметром 2,1 мм, зернением 5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С8.

Температура колонки: 30 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода в соотношении 400 : 600.

Длина волны: 244 нм.

Чувствительность не менее 10 mAU (миллиединиц абсорбции) на шкалу.

Объем вводимой пробы: 5 мм^3.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 2—20 нг.

10. Обработка результатов

Содержание тиаклоприда в пробе рассчитывают по формуле:

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

X – содержание тиаклоприда 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 (см^3);

P – содержание тиаклоприда в аналитическом стандарте, %.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/кг или мг/дм^3;

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

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание тиаклоприда 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:

$$A = \frac{(X - C) \cdot 100}{C} \leq 2{,}56, \text{ где}$$

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

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

2,56 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (A) превышает 2,56 %, 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 тиаклоприда, 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:

$$|K_к| \leq K, \qquad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

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

13.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.

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

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

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 тиаклоприда из зеленой массы и зерна гороха, кукурузы, масла кукурузы, из ботвы и корнеплодов сахарной свеклы, плодов томатов, томатного сока

(5 повторностей для каждой концентрации, $P = 0,95$)

Среда	Внесено тиаклоприда, мг/кг	Обнаружено тиаклоприда, мг/кг	Полнота извлечения, %
Зеленая масса кукурузы	0,10	0,0835 ± 0,0012	83,5
	0,20	0,1612 ± 0,0041	80,6
	0,50	0,3804 ± 0,0042	76,1
	1,00	0,8021 ± 0,0162	80,2
Зерно кукурузы	0,02	0,0189 ± 0,0002	94,5
	0,04	0,0332 ± 0,0004	83,1
	0,10	0,0875 ± 0,0010	87,5
	0,20	0,1764 ± 0,0022	88,2
Масло кукурузы	0,02	0,0181 ± 0,0002	90,5
	0,04	0,0360 ± 0,0004	90,0
	0,10	0,0912 ± 0,0015	91,2
	0,20	0,1754 ± 0,0027	87,7
Зеленая масса гороха	0,10	0,0854 ± 0,0016	85,4
	0,20	0,1718 ± 0,0032	85,9
	0,50	0,4399 ± 0,0037	88,0
	1,00	0,7769 ± 0,0131	77,7
Зерно гороха	0,05	0,0438 ± 0,0007	86,9
	0,10	0,0804 ± 0,0017	80,4
	0,20	0,1548 ± 0,0016	77,4
	0,50	0,3664 ± 0,0045	73,3
Ботва сахарной свеклы	0,10	0,0894 ± 0,0014	89,4
	0,20	0,1592 ± 0,0030	79,6
	0,50	0,3949 ± 0,0057	79,0
	1,00	0,7760 ± 0,0143	77,6
Корнеплоды сахарной свеклы	0,01	0,0078 ± 0,0001	78,2
	0,02	0,0160 ± 0,0002	79,9
	0,05	0,0431 ± 0,0007	86,2
	0,10	0,0843 ± 0,0013	84,3
Плоды томатов	0,25	0,2367 ± 0,0028	94,7
	0,50	0,4388 ± 0,0057	87,8
	1,00	0,8437 ± 0,0089	84,4
	2,50	2,0944 ± 0,0347	83,8
Томатный сок	0,25	0,2291 ± 0,0050	91,7
	0,50	0,4323 ± 0,0083	86,5
	1,00	0,9344 ± 0,0140	93,4
	2,50	2,2540 ± 0,0196	90,2

gost.e-ecolog.ru