Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пикоксистробина в зеленой массе, зерне и масле кукурузы, в семенах и масле подсолнечника, рапса и сои методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3095—13

Издание официальное

Москва • 2013

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 пикоксистробина в зеленой массе, зерне и масле кукурузы, в семенах и масле подсолнечника, рапса и сои методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3095—13

ББК 51.23
О60

О60 **Определение** остаточных количеств пикоксистробина в зеленой массе, зерне и масле кукурузы, в семенах и масле подсолнечника, рапса и сои методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.— 24 с.

ISBN 978—5—7508—1232—5

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. Щербинкина).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 30 мая 2013 г. № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 31 июля 2013 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

Редактор Н, В. Кожока
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 11.10.13

Формат 60х88/16 Печ. л. 1,5

Тираж 200 экз. Заказ 62

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
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс (495)952-50-89

© Роспотребнадзор, 2013
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
31 июля 2013 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пикоксистробина в зеленой массе, зерне и масле кукурузы, в семенах и масле подсолнечника, рапса и сои методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3095—13

Свидетельство о метрологической аттестации от 4 октября 2012 г. № 01.00282—2008/0134.04.10.12.

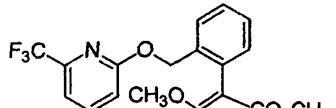
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств в зеленой массе кукурузы в диапазоне 0,05—0,5 мг/кг, в зерне и масле кукурузы, а также в семенах и масле подсолнечника, рапса и сои в диапазоне 0,02—0,2 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: пикоксистробин.

Название действующего вещества по ИЮПАК: метил (E)-3-метокси-2-[2-(6-трифторметил-2-пиридилоксиметил) фенил]акрилат.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{18}H_{16}F_3NO_4$.

Молекулярная масса: 367,3.

Агрегатное состояние: порошок.

Цвет, запах: от белого до светло-бежевого цвета, без запаха.

Давление паров: 5,5 × 10^{-3} мПа (при 20 °С).

Коэффициент распределения октанол-вода (20 °С): K_{ow} logP = 3,6.

Температура плавления: 75 °С.

Растворимость в воде мг/дм^3 (20 °С): 3,1.

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, 20 °С): метанол – 96; 1,2-дихлорэтан, ацетон, ксилол, этилацетат – более 250.

Устойчив к гидролизу в диапазоне pH 5—7.

Краткая токсикологическая характеристика

Пикоксистробин относится к веществам малоопасным по острой пероральной ($ЛД_{50}$ для крыс более 5 000 мг/кг) и дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс 2 120 мг/кг), но к умеренно опасным веществам по ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ для крыс (4 ч) более 2 000 мг/м^3). Не вызывает покраснения кожных покровов и глаз кроликов. Не обладает генотоксическим, канцерогенным и тератогенным свойствами.

Область применения

Пикоксистробин – фунгицид защитного, ограниченно системного действия, применяется для борьбы с широким спектром заболеваний, вызываемых ложномучнисторосяными и мучнисто-росяными грибами.

Предлагается в России в качестве фунгицида в посевах зерновых колосовых культур при норме расхода 120 г д.в./га.

В России для пикоксистробина установлены следующие гигиенические нормативы: ДСД – 0,04 мг/кг массы тела человека; ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,01 мг/м^3; ОДК в почве – 0,4 мг/кг; ПДК в воде водоемов – 0,03 мг/дм^3; МДУ в зерне хлебных злаков – 0,2 мг/кг, в корнеплодах сахарной свеклы – 0,05 мг/кг.

МДУ в импортируемой продукции (мг/кг): семена масличных – 0,05.

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 пикоксистробина

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), ± δ, %, $P = 0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %	Норматив оперативного контроля точности, K, мг/кг ($P = 0,95$, $m = 2$)
Зеленая масса кукурузы	0,05—0,1 вкл.	50	1,00	2,78	3,89	$0,59 \cdot X^*$
	0,1—0,5 вкл.	25	1,61	4,48	6,27	$0,30 \cdot X^*$
Зерно кукурузы	0,02—0,1 вкл.	50	1,99	5,53	7,75	$0,59 \cdot X^*$
	0,1—0,2 вкл.	25	2,11	5,87	8,21	$0,30 \cdot X^*$
Масло кукурузы	0,02—0,1 вкл.	50	1,31	3,64	5,10	$0,59 \cdot X^*$
	0,1—0,2 вкл.	25	1,23	3,42	4,79	$0,30 \cdot X^*$
Семена подсолнечника	0,02—0,1 вкл.	50	2,39	6,64	9,30	$0,59 \cdot X^*$
	0,1—0,2 вкл.	25	1,79	4,98	6,97	$0,30 \cdot X^*$
Масло подсолнечника	0,02—0,1 вкл.	50	1,80	5,00	7,01	$0,59 \cdot X^*$
	0,1—0,2 вкл.	25	1,31	3,64	5,10	$0,30 \cdot X^*$
Семена рапса	0,02—0,1 вкл.	50	1,64	4,56	6,38	$0,59 \cdot X^*$
	0,1—0,2 вкл.	25	1,61	4,78	6,27	$0,30 \cdot X^*$
Масло рапса	0,02—0,1 вкл.	50	1,49	4,14	5,80	$0,59 \cdot X^*$
	0,1—0,2 вкл.	25	1,40	3,89	5,45	$0,30 \cdot X^*$
Семена сои	0,02—0,1 вкл.	50	1,73	4,81	6,73	$0,59 \cdot X^*$
	0,1—0,2 вкл.	25	1,05	2,92	4,09	$0,30 \cdot X^*$
Масло сои	0,02—0,1 вкл.	50	1,68	4,67	6,54	$0,59 \cdot X^*$
	0,1—0,2 вкл.	25	1,57	4,37	6,11	$0,30 \cdot X^*$

* X – среднее значение массовой концентрации пикоксистробина в пробе, мг/кг.

Таблица 2

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

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	0,05	0,005—0,05	82,16	3,29	1,54
Зерно кукурузы	0,02	0,02—0,2	81,03	2,51	1,18
Масло кукурузы	0,02	0,02—0,2	78,96	0,86	0,40
Семена подсолнечника	0,02	0,02—0,2	72,14	1,36	0,64
Масло подсолнечника	0,02	0,02—0,2	78,07	3,03	1,42
Семена рапса	0,02	0,02—0,2	73,23	1,41	0,66
Масло рапса	0,02	0,02—0,2	74,26	2,80	1,31
Семена сои	0,02	0,02—0,2	73,49	1,72	0,80
Масло сои	0,02	0,02—0,2	75,19	2,63	1,23

2. Метод измерений

Метод основан на определении пикоксистробина с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием ультрафиолетового диодно-матричного детектора после его экстракции из образцов органическим растворителем, очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися фазами, на колонках с окисью алюминия, на концентрирующих патронах № 1 и 2.

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—2008 – специальный (I), с наибольшим пределом взвешивания до 110 г и дискретностью 0,0001 г

Весы лабораторные общего назначения класса точности по ГОСТ Р 53228—2008 – 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 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

Пикоксистробин, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 99,2 %	
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
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
Концентрирующие патроны для твердофазной экстракции с гидрофобным сорбентом с размером частиц 63—200 мкм с привитыми гексадецильными (С16) группами (объем – 1 $см^3$, масса сорбента – 0,6 г), (патрон № 2)	ТУ 4215-002-05451931—94
Натрий серно-кислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
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 $см^3$	ТУ 92-891.029—91
Колонка хроматографическая стальная, длиной 150 мм, с внутренним диаметром 4,6 мм, зернением 3,5 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 однократного применения объемом 10 $см^3$	ГОСТ Р ИСО 7886-1—09

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 высшее или специальное химическое образование, 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, концентрирующих патронов № 1 и 2 для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на колонках с окисью алюминия и на концентрирующих патронах № 1 и 2, 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. 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.

7.2. Приготовление растворов для проведения анализа

7.2.1. Приготовление подвижной фазы для ВЭЖХ

Для приготовления подвижной фазы используют свежеперегнанные ацетонитрил и очищенную воду.

В плоскодонную колбу объемом 1 000 $см^3$ помещают 600 $см^3$ ацетонитрила и 400 $см^3$ очищенной воды. Смесь тщательно перемешивают, пропускают через нее газообразный гелий со скоростью 20 $см^3$/мин в течение 5 мин, после чего на 1 мин помещают в ультразвуковую ванну для удаления растворенных газов. Готовый раствор подвижной фазы хранят при комнатной температуре не более 7 суток.

7.2.2. Приготовление градуировочных растворов

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

Взвешивают 50 мг пикоксистробина 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.

7.2.2.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией пикоксистробина 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 пикоксистробина 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 аце-

тонитрила 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 15 суток.

7.2.2.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией пикоксистробина 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 15 суток.

7.2.2.5. Стандартный раствор № 5 с концентрацией пикоксистробина 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 15 суток.

7.2.2.6. Стандартный раствор № 6 с концентрацией пикоксистробина 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 установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 6 хранится в холодильнике не более 15 суток.

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

Методом последовательного разведения ацетонитрилом готовят растворы, содержащие по 2,5; 2,0; 1,0; 0,5; 0,4; 0,25 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.

Методом последовательного разведения ацетоном готовят растворы, содержащие по 2,0; 1,0; 0,4 и 0,2 мкг/см^3 и используют эти растворы для внесения в контрольные образцы масла. 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 пикоксистробина 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 10 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.6. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

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

В концентратор объемом 100 см^3 вносят 1 см^3 стандартного раствора Пикоксистробина 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 по 10 см^3 каждая и последовательно вносят их на колонку. 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 10 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

Определяют фракции, содержащие пикоксистробин, полноту смывания с колонки и необходимый объём элюента.

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

7.5. Подготовка концентрирующих патронов № 1 для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения пикоксистробина 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 объемом не менее 10 $см^3$ (используют как емкость для элюентов).

Кондиционирование: концентрирующий патрон промывают 10 $см^3$ смеси ацетона с гексаном в соотношении 1 : 9, затем 10 $см^3$ гексана. Элюаты отбрасывают.

Нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

7.5.2. Проверка хроматографического поведения пикоксистробина на патроне № 1

В концентратор объемом 100 $см^3$ вносят 1 $см^3$ стандартного раствора Пикоксистробина 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 1 $см^3$ ацетона, добавляют 9 $см^3$ гексана, тщательно обмывают стенки концентратора и наносят раствор на патрон. Элюат собирают в концентратор и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

Исходную колбу обмывают еще двумя порциями смеси ацетона с гексаном в соотношении 1 : 9 объемом по 10 $см^3$ каждая и последовательно вносят их на патрон. 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 10 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

Определяют фракции, содержащие пикоксистробин, полноту смывания с патрона и необходимый объём элюента.

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

7.6. Подготовка концентрирующих патронов № 2 для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения пикоксистробина на них

7.6.1. Подготовка концентрирующих патронов № 2 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 № 2 устанавливают на алонж с отводом для вакуума, сверху в патрон вставляют шприц объемом не менее 10 $см^3$ (используют как емкость для элюентов).

Кондиционирование: концентрирующий патрон промывают 5 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 2 : 1, затем 20 $см^3$ воды. Элюаты отбрасывают.

Нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

7.6.2. Проверка хроматографического поведения пикоксистробина на концентрирующих патронах № 2

Из стандартного раствора пикоксистробина в ацетонитриле, содержащего 1 мкг/$см^3$, отбирают 1 $см^3$, помещают в концентратор объемом 100 $см^3$ и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 1 $см^3$ ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 9 $см^3$ воды, перемешивают и вносят на патрон. Элюат собирают в концентратор, выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и хроматографируют.

Исходный концентратор обмывают последовательно 10 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 4, затем 10 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 2, затем тремя порциями по 10 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 2 : 1, полученные растворы последовательно вносят на патрон. Элюат после прохождения каждой порции элюентов собирают в отдельные концентраторы объемом по 100 $см^3$, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой и хроматографируют.

Определяют фракции, содержащие пикоксистробин, полноту смывания с патрона и необходимый объём элюента.

Изучение поведения пикоксистробина на концентрирующих патронах № 2 проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии концентрирующих патронов.

7.7. 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 0,25 см^3/мин 3—4 ч.

8. Отбор проб и хранение

Отбор проб производится 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 13586.3—83 «Зерно. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ Р ИСО 6497—2011 «Корма растительного происхождения. Методы отбора проб», ГОСТ 10852—86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ 17109—88 «Соя. Требования при заготовках и поставках», ГОСТ Р 53510—2009 «Масло соевое. ТУ», ГОСТ 8808—2000 «Масло кукурузное. ТУ», ГОСТ 22391—89 «Подсолнечник. Требования при заготовках и поставках», ГОСТ Р 52465—2005 «Масло подсолнечное. ТУ», ГОСТ Р 53457—2009 «Масло рапсовое. ТУ», ГОСТ Р 52062—2003 «Масла растительные. Правила приемки и методы отбора проб».

Пробы зеленой массы кукурузы хранят в холодильнике в полиэтиленовых пакетах при температуре 0—4 °С не более суток. Для длительного хранения пробы замораживают и хранят в полиэтиленовой таре в морозильнике при температуре –18 °С до 2 лет.

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

Пробы кукурузного, соевого, подсолнечного и рапсового масла хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре 4 °С не более 10 суток.

9. Выполнение определения

9.1. Зеленая масса кукурузы

9.1.1. Экстракция

Образец измельченной зеленой массы кукурузы массой 5 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см^3, прибавляют 70 см^3 ацетонитрила и помещают на 5 мин в ультразвуковую

ванну. Экстракт фильтруют в концентратор объемом 250 см^3 через фильтр средней плотности. Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 50 см^3 ацетонитрила и помещая на 5 мин в ультразвуковую ванну. 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. Пикоксистробин экстрагируют тремя порциями гексана объемом по 30 см^3, встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке верхний слой (гексан) собирают через слой безводного сульфата натрия в коническую колбу объемом 100 см^3.

Гексан переносят в сухую делительную воронку объемом 250 см^3 и экстрагируют пикоксистробин тремя порциями ацетонитрила объемом по 30 см^3, встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 мин. После полного разделения фаз слой 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 в 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. Сухой остаток подвергают дальнейшей очистке на концентрирующих патронах № 1 и 2.

9.1.4. Очистка экстракта на концентрирующих патронах № 2

Сухой остаток растворяют в 1 см^3 ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 9 см^3 воды, перемешивают и вносят на подготовленный патрон. Элюат отбрасывают. Исходный концентратор обмывают последовательно 10 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 4, затем 10 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 2. Растворы наносят на патрон и элюаты также отбрасывают. Пикоксистробин элюируют 20 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 2 : 1. Элюат собирают в концентратор объемом 100 см^3, упари-

вают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.1.5. Очистка экстракта на концентрирующих патронах № 1

Сухой остаток в концентраторе 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 объемом 100 $см^3$. Исходную колбу обмывают 10 $см^3$ смеси ацетона с гексаном в соотношении 1 : 9 и вносят на патрон. Элюаты объединяют в концентраторе и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 2,5 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и 10 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

9.2. Зерно кукурузы, семена сои и рапса

9.2.1. Экстракция

Образец измельченного зерна кукурузы (семян сои или рапса) массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 $см^3$, прибавляют 40 $см^3$ ацетонитрила и помещают на 5 мин в ультразвуковую ванну. Экстракт фильтруют в концентратор объемом 250 $см^3$ через фильтр средней плотности. Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 40 $см^3$ ацетонитрила и помещая на 5 мин в ультразвуковую ванну. Экстракты фильтруют, 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 № 2.*

Сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и 10 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

9.3. Семена подсолнечника

9.3.1. Экстракция

Образец измельченных семян подсолнечника массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 $см^3$, прибавляют 70 $см^3$ 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 средней плотности. Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 50 $см^3$ ацетонитрила и помещая на 5 мин в ультразвуковую ванну. Экстракты фильтруют, 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 № 2.*

Сухой остаток растворяют в 2 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и 10 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.4. Масло подсолнечника, кукурузы и сои

9.4.1. Экстракция

Из пробы подсолнечного (кукурузного или соевого) 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. Пикоксистробин экстрагируют тремя порциями ацетонитрила объемом по 30 см^3, встряхивая делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний ацетонитрильный слой собирают в концентратор объемом 250 см^3 и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С. Верхний слой (гексан) отбрасывают.

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 № 2.*

Сухой остаток растворяют в 2 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и 10 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.5. Масло рапса

9.5.1. Экстракция

Из пробы рапсового 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. Пикоксистробин экстрагируют тремя порциями ацетонитрила объемом по 50 см^3, встряхивая делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний ацетонитрильный слой собирают в концентратор объемом 250 см^3 и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С. Верхний слой (гексан) отбрасывают.

9.5.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К сухому остатку в концентраторе, полученному по п. 9.5.1, 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. Пикок-

систробин экстрагируют тремя порциями гексана объемом по 30 $см^3$, встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке верхний слой (гексан) собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 $см^3$ и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по п. 9.1.3. *Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия*, п. 9.1.4. *Очистка экстракта на концентрирующих патронах № 2* и по п. 9.1.5. *Очистка экстракта на концентрирующих патронах № 1*.

Сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и 10 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

9.6. Условия хроматографирования.

Хроматографическая система, включающая:

– хроматограф жидкостной 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 4,6 мм, зернением 3,5 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 60 : 40.

Длина волны: 250 нм.

Время удерживания пикоксистробина: 6,786 мин ± 3 %.

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

Объем вводимой пробы: 10 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 2—20 нг.

10. Обработка результатов.

Содержание пикоксистробина в пробах рассчитывают по формуле:

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

X – содержание пикоксистробина в пробе, мг/кг;
S_{cm} – высота (площадь) пика стандарта, мм;
S_{np} – 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 пикоксистробина 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;
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 0,02 мг/кг*»*.

* – 0,02 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—2002 «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 пикоксистробина проводят при смене основного градуировочного раствора № 1 каждые 6 месяцев, при смене основного градуировочного раствора № 2 – каждый месяц, при смене основных градуировочных растворов № 3, 4, 5 и 6 – каждые 15 суток, а также в начале и окончании каждой серии анализов.

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

$$A = \frac{|X - C| \cdot 100}{C} \leq 2{,}96, \text{ где}$$

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

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

2,96 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (A) превышает 2,96 %, 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 пикоксистробина, 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:

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

$\pm\Delta_{л,\bar{X}}$ ($\pm\Delta_{л,\bar{X}'}$) – 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 двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R):

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

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

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

Приложение 1

Полнота извлечения пикоксистробина из воды, почвы, зерна и соломы зерновых культур (5 повторностей для каждой концентрации, $P = 0,95$)

Среда	Внесено пикоксистробина, мг/кг	Обнаружено пикоксистробина, мг/кг	Полнота извлечения, %
Зеленая масса кукурузы	0,05	0,0436 ± 0,0005	87,2
	0,10	0,0822 ± 0,0010	82,2
	0,20	0,1587 ± 0,0020	79,4
	0,50	0,3996 ± 0,0080	79,9
Зерно кукурузы	0,02	0,0168 ± 0,0003	83,9
	0,05	0,0323 ± 0,0008	80,7
	0,10	0,0781 ± 0,0021	78,1
	0,20	0,1630 ± 0,0032	81,5
Масло кукурузы	0,02	0,0158 ± 0,0001	79,2
	0,05	0,0314 ± 0,0005	78,5
	0,10	0,0791 ± 0,0011	79,1
	0,20	0,1581 ± 0,0024	79,0
Семена подсолнечника	0,02	0,0146 ± 0,0004	72,9
	0,05	0,0288 ± 0,0009	71,9
	0,10	0,0715 ± 0,0012	71,5
	0,20	0,1444 ± 0,0032	72,2
Масло подсолнечника	0,02	0,0154 ± 0,0004	77,1
	0,05	0,0298 ± 0,0004	74,6
	0,10	0,0782 ± 0,0010	78,2
	0,20	0,1648 ± 0,0027	82,4
Семена рапса	0,02	0,0147 ± 0,0003	73,3
	0,05	0,0288 ± 0,0004	71,9
	0,10	0,0748 ± 0,0009	74,8
	0,20	0,1459 ± 0,0029	72,9
Масло рапса	0,02	0,0142 ± 0,0002	71,1
	0,05	0,0291 ± 0,0005	72,7
	0,10	0,0755 ± 0,0013	75,5
	0,20	0,1556 ± 0,0020	77,8
Семена сои	0,02	0,0147 ± 0,0003	73,5
	0,05	0,0295 ± 0,0006	73,8
	0,10	0,0714 ± 0,0008	71,4
	0,20	0,1506 ± 0,0020	75,3
Масло сои	0,02	0,0146 ± 0,0003	73,0
	0,05	0,0303 ± 0,0006	75,7
	0,10	0,0733 ± 0,0014	73,3
	0,20	0,1577 ± 0,0021	78,8

gost.e-ecolog.ru