

Утверждаю
Руководитель Федеральной
службы по надзору в сфере
защиты прав потребителей
и благополучия человека,
Главный государственный
санитарный врач
Российской Федерации
Г.Г.ОНИЩЕНКО
24 ноября 2010 года

Дата введения:
с момента утверждения

МУК 4.1.2779-10. 4.1. Методы контроля. Химические факторы. Определение остаточных количеств Пикоксистробина в воде, почве, зерне и соломе зерновых культур, зеленой массе и корнеплодах сахарной свеклы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Методические указания

1. Разработаны Российским государственным аграрным университетом МСХА им. К.А. Тимирязева, Учебно-научным консультационным центром "Агроэкология пестицидов и агрохимикатов" Минсельхоза России.
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 14.10.2010 N 2).
3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г.Г. Онищенко 24 ноября 2010 г.
4. Введены в действие с момента утверждения.
5. Введены впервые.

Общие положения

Свидетельство об аттестации методики 0047.22.09.10 от 28.09.2010.

Настоящие Методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения массовой концентрации Пикоксистробина в воде в диапазоне 0,005 - 0,05 мг/куб. дм и в почве в диапазоне 0,1 - 1,0 мг/кг, а также уровня остаточных количеств в зерне зерновых культур в диапазоне 0,01 - 0,1 мг/кг, в соломе зерновых культур в диапазоне 0,05 - 0,5 мг/кг, в зеленой массе сахарной свеклы в диапазоне 0,02 - 0,2 мг/кг и в корнеплодах сахарной свеклы в диапазоне 0,01 - 0,1 мг/кг.

Название действующего вещества по ИЮПАК:

Метил (Е)-3-метокси-2-[2-(6-трифторметил-2-пиридил)оксиметил] фенил]акрилат.

Структурная формула (не приводится).

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.

-3

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

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

Температура плавления: 75 °С.

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

Растворимость в органических растворителях (г/куб. дм, 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 мало опасным по острой пероральной (ЛД₅₀ для крыс более 5000 мг/кг) и дермальной токсичности (ЛД₅₀ для крыс 2120 мг/кг), но к умеренно опасным веществам по ингаляционной токсичности (ЛК₅₀ для крыс (4 часа) более 2000 мг/куб. м). 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 мучнисторосяными 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 человека; ОБУВ в атмосферном воздухе - 0,01 мг/куб. м; ОДК в почве - 0,4 мг/кг; ПДК в воде водоемов - 0,03 мг/куб. дм; МДУ в зерне хлебных злаков - 0,2 мг/кг, в корнеплодах сахарной свеклы - 0,05 мг/кг.

1. Метрологическая характеристика метода

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.

Таблица 1

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ДЛЯ ПИКОКСИСТРОБИНА

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), +/- дельта, %, P = 0,95	Стандартное отклонение (повторяемость), сигма, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Вода	0,005 - 0,01 вкл.	100	0,95	2,63	3,14
	0,01 - 0,05 вкл.	50	0,60	1,67	1,99
Почва	0,1 - 1,0 вкл.	25	1,28	3,56	4,24
	0,01 - 0,1 вкл.	50	1,26	3,50	4,16
Зерно пшеницы	0,05 - 0,1 вкл.	50	1,07	2,97	3,54
	0,1 - 0,5 вкл.	25	1,46	4,05	4,82

Корнеплоды сахарной свеклы	0,01 - 0,1 вкл.	50	1,24	3,44	4,10
Зеленая масса сахарной свеклы	0,02 - 0,1 вкл.	50	0,81	2,24	2,67
	0,1 - 0,2 вкл.	25	0,61	1,70	2,02

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

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, +/-, %
Вода	0,005	0,005 - 0,05	94,8	1,13	+/- 0,50
Почва	0,1	0,1 - 1,0	80,7	2,51	+/- 0,95
Зерно пшеницы	0,01	0,01 - 0,1	73,9	0,99	+/- 0,34
Солома пшеницы	0,05	0,05 - 0,5	76,9	2,52	+/- 0,91
Зеленая масса сахарной свеклы	0,02	0,02 - 0,2	77,8	4,44	+/- 0,45
Корнеплоды сахарной свеклы	0,01	0,01 - 0,1	84,5	1,14	+/- 1,62

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 и концентрирующих патронах Диапак С16.

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 "ОНАУС", ЕР 114 с наибольшим пределом взвешивания до 110 г и дискретностью 0,0001 г, класс точности по ГОСТ 24104-2001 - специальный (I)

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 600 г и пределом допустимой погрешности +/- 0,038 г "ACCULAB" V600, соответствуют классу точности по ГОСТ 24104-2001 - средний (III)

Колбы мерные на 10, 25, 50, 100, 500 и 1000 куб. см ГОСТ 1770-74

Микрошприц для жидкостной хроматографии, объем 100 куб. мм, фирма "Hamilton", кат. N 80665

Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 куб. см ГОСТ 29227-91

pH-метр/милливольтметр pH-150, 0... 14 pH; +/- 1999 мВ, номер госрегистрации N 10663

Хроматограф жидкостный Agilent 1200 LCMS с диодно-матричным детектором G1315B, снабженный термостатом для колонок с диапазоном температур от 15 до 80 °C и стандартным автосамплером для автоматического ввода пробы в хроматографическую систему (1200 Series Autosampler с дозирующим объемом от 0,1 до 100 куб. мм) N госрегистрации 16193-06

Хроматограф жидкостный Waters 515 с ультрафиолетовым детектором с изменяемой длиной волны и чувствительностью не ниже 0,005 единиц адсорбции на шкалу, номер госрегистрации N 15311-02

Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 куб. см ГОСТ 1770-74.

Допускается использование средств измерений с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Пикоксистробин, CAS 117428-22-5, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 99,2%, фирма Dr. Ehreustorfer GmbH, аккредитованная по ИСО-9001-2000

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 марки "А"	ТУ 51-940-80
n-Гексан, хч	ТУ 6-09-3818-89
Калий марганцовокислый, чда	ГОСТ 20490-75
Кальций хлористый, ч	ТУ 6-09-4711-81
Концентрирующие патроны Диапак Амин и Диапак С16 (0,6 г), фирма "БиоХимМак СТ"	ТУ 4215-002-05451931-94
Натрий сернокислый безводный, хч	ГОСТ 4166-76
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233-77.

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Алонж прямой с отводом для вакуума (АО-14/23) для работы с концентрирующими патронами Диапак Амин и Диапак С16	ГОСТ 25336-82
Аппарат для встряхивания проб "SKLO UNION TYP LT1"	
Банки с крышками для экстракции на 250 куб. см, полипропилен, кат. N 3120-0250, фирма "NALGENE"	
Ванна ультразвуковая "UNITRA" UNIMA OLSZTYN UM-4	
Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная	ГОСТ 5556-81
Воронки делительные на 250 куб. см	ГОСТ 25336-82
Воронки лабораторные стеклянные	ГОСТ 25336-82
Испаритель ротационный Rota vapor R110 Buchi с водяной баней В-480, фирма "Buchi"	
Колбы конические плоскодонные на 100, 250 и 1000 куб. см	ГОСТ 25336-82
Колбы круглодонные со шлифом (концентраторы) на 100, 250 куб. см и 4000 куб. см ТС	ТУ 92-891.029-91
Колонка хроматографическая стальная длиной 250 мм с внутренним диаметром 4,6 мм, Symmetry Shield RP18, зернение 5 мкм, фирма "Waters"	
Насос диафрагменный FT.19, фирма "KNF Neu Laboport"	
Предколонка хроматографическая стальная Simmetry C18, 20 мм x 3,9 мм, зернение 5 мкм, фирма "Waters"	
Предколонка хроматографическая стальная, Zorbax Eclipse XDB-C8, длиной 12,5 мм, внутренним диаметром 2,1 мм, зернение 5 мкм, фирма "Agilent"	
Сито лабораторное с полотном из латуни или нержавеющей стали с размером ячеек 1 мм	ГОСТ 3826-82 и ГОСТ 6613-86
Стаканы стеклянные термостойкие объемом 100 - 500 куб. см	ГОСТ 25336-82
Установка для перегонки растворителей с круглодонной колбой объемом 4000 куб. см и приемной конической колбой объемом 1000 куб. см	
Фильтры бумажные "красная лента"	ТУ 6-09-1678-86
Фильтры для очистки растворителей диаметром 20 мм с отверстиями пор 20 мкм, фирма "Waters"	
Центрифуга MPW-350e с числом оборотов 4000 об./мин. и с набором полипропиленовых банок емкостью 200 куб. см	
Шприц инъекционный однократного применения объемом 10 куб. см	ГОСТ 24861-91 (ИСО 7886-84).

Допускается применение хроматографических колонок и другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостный хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313-03 "Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны". Организация обучения работников безопасности труда - по ГОСТ 12.0.004.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений 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 Диапак Амин и Диапак С16 для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на колонках с окисью алюминия и на концентрирующих патронах Диапак Амин и Диапак С16, 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/куб. дм. Выдерживают его над осушителем в течение 5 - 6 часов. Затем ацетонитрил сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4000 куб. см 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 4000 куб. см от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к нему марганцовокислый калий из расчета 1 г/куб. дм.

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 4000 куб. см от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к ней марганцовокислый калий из расчета 1 г/куб. дм и кипятят в течение 6 часов.

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 свежеперегранные ацетонитрил и очищенную воду.

В плоскодонную колбу объемом 1000 куб. см помещают 600 куб. см ацетонитрила и 400 куб. см очищенной воды. Смесь тщательно перемешивают, пропускают через нее газообразный гелий со скоростью 20 куб. см/мин. в течение 5 минут, после чего помещают в ультразвуковую ванну для удаления растворенных газов на 1 минуту. Готовый раствор подвижной фазы хранят при комнатной температуре не более 7 суток.

7.2.2. Приготовление градуировочных растворов

7.2.2.1. Стандартный раствор N 1 с концентрацией Пикоксистробина 1,0 мг/куб. см.

Взвешивают 50 мг Пикоксистробина в мерной колбе объемом 50 куб. см. Навеску растворяют в ацетонитриле и доводят объем до метки ацетонитрилом. Полученный стандартный раствор N 1 используется для приготовления стандартных растворов для хроматографического исследования и установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор N 1 хранится в холодильнике в течение 6 месяцев.

7.2.2.2. Стандартный раствор N 2 с концентрацией Пикоксистробина 10,0 мкг/куб. см.

Из стандартного раствора N 1 отбирают пипеткой 1 куб. см, помещают в мерную колбу объемом 100 куб. см и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор N 2 используется для внесения в контрольные образцы и для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор N 2 хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.3. Стандартный раствор N 3 с концентрацией Пикоксистробина 1,0 мкг/куб. см.

Из стандартного раствора N 2 отбирают пипеткой 1 куб. см, помещают в мерную колбу объемом 10 куб. см и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор N 3 используется для установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Стандартный раствор N 3 хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.4. Стандартный раствор N 4 с концентрацией Пикоксистробина 0,5 мкг/куб. см.

Из стандартного раствора N 3 отбирают пипеткой 5 куб. см, помещают в мерную колбу объемом 10 куб. см и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор N 4 используется для установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Стандартный раствор N 4 хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.5. Стандартный раствор N 5 с концентрацией Пикоксистробина 0,2 мкг/куб. см.

Из стандартного раствора N 2 отбирают пипеткой 1 куб. см, помещают в мерную колбу объемом 50 куб. см и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор N 5 используется для установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Стандартный раствор N 5 хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.6. Стандартный раствор N 6 с концентрацией Пикоксистробина 0,1 мкг/куб. см.

Из стандартного раствора N 2 отбирают пипеткой 1 куб. см, помещают в мерную колбу объемом 100 куб. см и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор N 6 используется для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор N 6 хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.7. Стандартные растворы с концентрацией Пикоксистробина 5,0; 2,5; 2,0 и 0,4 мкг/куб. см для внесения в контрольные образцы.

Методом последовательного разведения ацетонитрилом готовят растворы, содержащие по 5,0; 2,5; 2,0 и 0,4 мкг/куб. см, 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 Пикоксиробина в растворе (мкг/куб. см), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки с концентрацией 1,0; 0,5; 0,2 и 0,1 мкг/куб. см.

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

7.4. Подготовка колонки с окисью алюминия для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения Пикоксиробина 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 куб. см ацетонитрила.

7.4.2. Проверка хроматографического поведения Пикоксиробина на колонке с окисью алюминия

В концентратор объемом 100 куб. см вносят 1 куб. см стандартного раствора Пикоксиробина в ацетонитриле с концентрацией 1,0 мкг/куб. см и выпаривают его досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 10 куб. см 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 куб. см каждая и последовательно вносят их на колонку. Каждую порцию собирают отдельно в концентраторы объемом по 100 куб. см и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 2 куб. см ацетонитрила и 20 куб. мм пробы вводят в хроматограф.

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

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

7.5. Подготовка концентрирующих патронов Диапак Амин для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения Пикоксиробина на них

7.5.1. Подготовка концентрирующих патронов Диапак Амин для очистки экстракта

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

Патрон Диапак Амин устанавливают на алонж с отводом для вакуума, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом типа Люер объемом не менее 10 куб. см (используют как емкость для элюентов).

Кондиционирование: концентрирующий патрон промывают 10 куб. см смеси ацетона с гексаном в соотношении 1:9. Элюат отбрасывают.

Нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

7.5.2. Проверка хроматографического поведения Пикоксиробина на патроне Диапак Амин

В концентратор объемом 100 куб. см вносят 1 куб. см стандартного раствора Пикоксиробина в ацетонитриле с концентрацией 1,0 мкг/куб. см и выпаривают его досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 1 куб. см ацетона, добавляют 9 куб. см 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 куб. см каждая и последовательно вносят их на патрон. Каждую порцию собирают отдельно в концентраторы объемом по 100 куб. см и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 2 куб. см ацетонитрила и 20 куб. мм пробы вводят в хроматограф.

Определяют фракции, содержащие Пикоксистробин, полноту смывания с патрона и необходимый объем элюента.

Изучение поведения Пикоксистробина на концентрирующих патронах Диапак Амин проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии концентрирующих патронов.

7.6. Подготовка концентрирующих патронов Диапак С16 для очистки экстракта и проверки хроматографического поведения Пикоксистробина на них

7.6.1. Подготовка концентрирующих патронов Диапак С16 для очистки экстракта

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

Патрон Диапак С16 устанавливают на алонж с отводом для вакуума, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом типа Люер объемом не менее 10 куб. см (используют как емкость для элюентов).

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

Нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

7.6.2. Проверка хроматографического поведения Пикоксистробина на концентрирующих патронах Диапак С16

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

Исходный концентратор обмывают последовательно двумя порциями по 10 куб. см смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1:4, затем 10 куб. см смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1:2, затем двумя порциями по 10 куб. см 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 куб. см, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 2 куб. см ацетонитрила и хроматографируют.

Определяют фракции, содержащие Пикоксистробин, полноту смывания с патрона и необходимый объем элюента.

Изучение поведения Пикоксистробина на концентрирующих патронах Диапак С16 проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии концентрирующих патронов.

7.7. Подготовка и кондиционирование колонки для жидкостной хроматографии

Хроматографическую колонку Symmetry Shield RP18 с предколонкой Zorbax Eclipse XDB-C8 или Symmetry C18 устанавливают в термостате хроматографа и стабилизируют при температуре 30 °С и скорости потока подвижной фазы 1 куб. см/мин. 3 - 4 часа.

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" N 2051-79 от 21.08.1979, а также в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб", ГОСТ 17.4.3.01-83 "Почвы. Общие требования к отбору проб", ГОСТ 28168-89 "Почвы. Отбор проб", ГОСТ 13586.3-83 "Зерно. Правила приемки и методы отбора проб", ГОСТ Р 50436-92 (ИСО 950-79) "Зерновые. Отбор проб зерна", ГОСТ 27262-87 "Корма растительного происхождения. Методы отбора проб" и ГОСТ Р 52647-2006 "Свекла сахарная. ТУ".

Пробы воды хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре 4 °С; пробы почвы - в полиэтиленовой таре в морозильнике при температуре -18 °С.

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

Для длительного хранения пробы почвы подсушивают при комнатной температуре в отсутствие прямого солнечного света. Сухие почвенные образцы могут храниться в темной таре в течение года. Перед анализом сухую почву просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм.

Пробы зеленой массы и корнеплодов сахарной свеклы 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.

9. Подготовка проб и выполнение измерений

9.1. Вода

9.1.1. Экстракция

Пробу воды объемом 100 куб. см помещают в делительную воронку объемом 250 куб. см, прибавляют туда 5 г хлористого натрия и перемешивают до полного растворения соли. Пикоксиробин экстрагируют тремя порциями гексана объемом по 30 куб. см, встряхивая каждый раз делительную воронку 2 минуты. После полного разделения фаз в делительной воронке верхний слой (гексан) объединяют в концентрате объемом 250 куб. см, собирая его через слой безводного сульфата натрия. Экстракт выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.1.2. Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия

Сухой остаток в концентрате растворяют в 10 куб. см ацетонитрила, тщательно обмывают стенки концентрата и наносят на заранее подготовленную колонку. Элюат собирают в концентрате объемом 100 куб. см. Исходную колбу обмывают 10 куб. см ацетонитрила и вносят на колонку. Элюаты объединяют в концентрате и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 5 куб. см ацетонитрила и 20 куб. мм пробы вводят в хроматограф.

9.2. Почва

9.2.1. Экстракция

Пробу почвы весом 20 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции и центрифугирования объемом 200 куб. см, прибавляют туда 10 куб. см воды и выдерживают 10 минут при комнатной температуре. Пикоксиробин экстрагируют 75 куб. см смеси ацетонитрила с водой в соотношении 9:1 в течение 10 минут на аппарате для встряхивания. Затем пробу центрифугируют в течение 5 минут при скорости 4000 оборотов в минуту. Супернатант фильтруют в коническую колбу объемом 250 куб. см с 5 г хлорида натрия через фильтр "красная лента". Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 75 куб. см смеси ацетонитрила с водой в соотношении 9:1 и помещая каждый раз на 10 минут на аппарат для встряхивания. Пробы центрифугируют, фильтруют, экстракты объединяют в конической колбе объемом 250 куб. см с 5 г хлорида натрия, перемешивают и выдерживают 10 минут при комнатной температуре.

Объединенный экстракт из колбы переносят в делительную воронку объемом 250 куб. см (нерастворившуюся соль оставляют в колбе), оставляют до полного разделения слоев и нижний (водный) слой отбрасывают. Верхний ацетонитрильный слой собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 куб. см и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

9.2.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К сухому остатку в концентраторе, полученному по п. 9.2.1, прибавляют 5 куб. см ацетона, тщательно обмывая стенки колбы, затем прибавляют 100 куб. см дистиллированной воды, 5 г хлорида натрия, перемешивают и переносят в делительную воронку объемом 250 куб. см.

Пикоксистробин экстрагируют тремя порциями гексана объемом по 30 куб. см, каждый раз встряхивая делительную воронку по 2 минуты. После полного разделения фаз в делительной воронке верхний слой (гексан) собирают в коническую колбу объемом 250 куб. см через слой безводного сульфата натрия.

Затем гексановый экстракт переносят в чистую делительную воронку объемом 250 куб. см и экстрагируют Пикоксистробин тремя порциями ацетонитрила объемом по 30 куб. см, каждый раз встряхивая делительную воронку по 2 минуты. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний (ацетонитрильный) слой собирают в концентратор объемом 250 куб. см через слой безводного сульфата натрия и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

9.2.3. Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия и на концентрирующих патронах Диапак С16

Сухой остаток растворяют в 10 куб. см ацетонитрила и очищают на колонке с окисью алюминия, как указано в п. 9.1.2. Элюат выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С и подвергают дальнейшей очистке на концентрирующих патронах Диапак С16.

Сухой остаток растворяют в 1 куб. см ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 9 куб. см воды, перемешивают и вносят на подготовленный патрон. Элюат отбрасывают. Исходный концентратор обмывают последовательно 10 куб. см смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1:4, затем 10 куб. см смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1:2. Растворы наносят на патрон и элюаты также отбрасывают. Пикоксистробин элюируют 20 куб. см смеси ацетонитрила с водой в соотношении 2:1. Элюат собирают в концентратор объемом 100 куб. см, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 10 куб. см ацетонитрила и 20 куб. мм пробы вводят в хроматограф.

9.3. Зерно пшеницы

9.3.1. Экстракция

Образец измельченного зерна пшеницы массой 20 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 куб. см, прибавляют 10 куб. см дистиллированной воды, 40 куб. см ацетонитрила и помещают на 5 минут в ультразвуковую ванну, а затем на 5 минут на аппарат для встряхивания проб. Экстракт фильтруют в коническую колбу объемом 250 куб. см с 5 г хлорида натрия через фильтр "красная лента". Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 40 куб. см ацетонитрила и помещая на 5 минут в ультразвуковую ванну, а затем на 5 минут на аппарат для встряхивания проб. Экстракты объединяют в конической колбе объемом 250 куб. см с 5 г хлорида натрия, перемешивают и выдерживают 10 минут при комнатной температуре.

Затем объединенный экстракт из колбы переносят в делительную воронку (нерастворившуюся соль оставляют в колбе) объемом 250 куб. см, 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 куб. см и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.2 "Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей" и п. 9.2.3 "Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия и на концентрирующих патронах Диапак С16".

После очистки элюат выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 2 куб. см ацетонитрила и 20 куб. мм пробы вводят в хроматограф.

9.4. Солома пшеницы

9.4.1. Экстракция

Образец измельченной соломы пшеницы массой 5 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 куб. см, прибавляют 10 куб. см ацетонитрила и оставляют при комнатной температуре на 10 минут. Пикоксистробин экстрагируют 75 куб. см смеси ацетонитрила с водой в соотношении 9:1, помещая на 5 минут в ультразвуковую ванну. Экстракт фильтруют в коническую колбу объемом 250 куб. см с 5 г хлорида натрия через фильтр "красная лента". Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 75 куб. см смеси ацетонитрила с водой в соотношении 9:1 и помещая каждый раз на 5 минут на аппарат для встряхивания проб. Экстракты объединяют в конической колбе объемом 250 куб. см с 5 г хлорида натрия, перемешивают и выдерживают 10 минут при комнатной температуре.

Затем объединенный экстракт из колбы переносят в делительную воронку объемом 250 куб. см (нерастворившуюся соль оставляют в колбе), оставляют до полного разделения слоев и нижний водный слой отбрасывают. Верхний ацетонитрильный слой собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 куб. см и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.2 "Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей" и п. 9.2.3 "Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия и на концентрирующих патронах Диапак С16".

После очистки элюат упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 2 куб. см ацетонитрила и 20 куб. мм пробы вводят в хроматограф.

9.5. Корнеплоды сахарной свеклы

9.5.1. Экстракция

Образец измельченных корнеплодов сахарной свеклы массой 20 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 куб. см, приливают туда 40 куб. см ацетонитрила и помещают на 5 минут в ультразвуковую ванну, а затем на 10 минут на аппарат для встряхивания проб. Экстракт фильтруют в коническую колбу объемом 250 куб. см с 5 г хлорида натрия через фильтр "красная лента". Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 40 куб. см ацетонитрила и помещая на 5 минут в ультразвуковую ванну, а затем на 10 минут на аппарат для встряхивания проб. Экстракты объединяют в конической колбе объемом 250 куб. см с 5 г хлорида натрия, перемешивают и выдерживают 10 минут при комнатной температуре.

Затем объединенный экстракт из колбы переносят в делительную воронку (нерастворившуюся соль оставляют в колбе) объемом 250 куб. см, 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 куб. см и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.2 "Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей" и п. 9.1.2 "Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия".

После очистки элюат выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 2 куб. см ацетонитрила и 20 куб. мм пробы вводят в хроматограф.

9.6. Зеленая масса сахарной свеклы

9.6.1. Экстракция

Образец измельченной зеленой массы сахарной свеклы массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 куб. см, приливают туда 50 куб. см ацетонитрила и помещают на 5 минут в ультразвуковую ванну, а затем на 10 минут на аппарат для встряхивания проб. Экстракт фильтруют в коническую колбу объемом 250 куб. см с 5 г хлорида натрия через фильтр "красная лента". Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 50 куб. см ацетонитрила и помещая на 5 минут в ультразвуковую ванну, а затем на 10 минут на аппарат для встряхивания проб. Экстракты объединяют в конической колбе объемом 250 куб. см с 5 г хлорида натрия, перемешивают и выдерживают 10 минут при комнатной температуре.

Затем объединенный экстракт из колбы переносят в делительную воронку (нерастворившуюся соль оставляют в колбе) объемом 250 куб. см, 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 куб. см и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.2 "Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей" и п. 9.2.3 "Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия и на концентрирующих патронах Диапак С16".

При недостаточной степени очистки пробу очищают на концентрирующих патронах Диапак Амин.

9.6.2. Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак Амин

Сухой остаток в концентраторе растворяют в 1 куб. см ацетона, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 9 куб. см гексана, перемешивают и вносят на подготовленный патрон. Элюат собирают в концентратор объемом 100 куб. см. Исходную колбу обмывают 10 куб. см 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 куб. см ацетонитрила и 20 куб. мм пробы вводят в хроматограф.

9.7. Условия хроматографирования

9.7.1. Хроматограф жидкостный Agilent 1200 LCMS с диодно-матричным детектором G1315B с изменяемой длиной волны, снабженный термостатом для колонок с диапазоном температур от 15 до 80 °С и стандартным автосамплером для автоматического ввода пробы в хроматографическую систему (1200 Series Autosampler с дозирующим объемом от 0,1 до 100 куб. мм).

Колонка стальная Symmetry Shield RP18, 250 мм x 4,6 мм, зернение 5 мкм, фирма "Waters".

Предколонка стальная Zorbax Eclipse XDB-C8, 12,5 мм x 2,1 мм, зернение 5 мкм, фирма "Agilent".

Температура колонки: 30 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил - вода в соотношении 60:40.

Длина волны: 250 нм.

Время удерживания Пикоксистробина: 11,5 мин. +/- 3%.

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

Объем вводимой пробы: 20 куб. мм.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 2 - 20 нг.

9.7.2. Хроматограф жидкостный Waters 515 с ультрафиолетовым детектором с изменяемой длиной волны и чувствительностью не ниже 0,005 единиц адсорбции на шкалу, номер госрегистрации N 15311-02, или другой с аналогичными характеристиками.

Колонка стальная Symmetry Shield RP18, 250 мм x 4,6 мм, зернение 5 мкм, фирма "Waters".

Предколонка стальная Simmetry C18, 20 мм x 3,9 мм, зернение 5 мкм, фирма "Waters".

Температура колонки: 30 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил - вода в соотношении 60:40.

Длина волны: 250 нм.

Время удерживания Пикоксистробина: 12,2 мин. +/- 3%.

Чувствительность не менее 0,005 AUFS (единиц абсорбции на шкалу).

Объем вводимой пробы: 20 куб. мм.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 2 - 20 нг.

10. Обработка результатов

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программное обеспечение химического анализа Agilent Technologies ChemStation for LC 3D или Empower2.

Альтернативная обработка результатов.

Содержание Пикоксистробина рассчитывают по формуле:

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

где:

X - содержание Пикоксистробина в пробе, мг/кг;

S - высота (площадь) пика стандарта, мм;

ст

S - высота (площадь) пика образца, мм;

пр

A - концентрация стандартного раствора, мкг/куб. см;

V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, куб. см;

m - масса анализируемого образца, г (куб. см);

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):

$$\frac{2 |X_1 - X_2| \times 100}{(X_1 + X_2)} \leq r, \quad (1)$$

где:

X₁, X₂ - результаты параллельных определений, мг/кг;

1 2

r - значение предела повторяемости (табл. 1), при этом

r = 2,8 x сигма .

r

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

где:

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

ДЕЛЬТА - граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$$\text{ДЕЛЬТА} = \text{дельта} \times \bar{X} / 100,$$

дельта - 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 осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6-2002 "Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений".

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

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

Величина добавки С должна удовлетворять условию:

д

$$C = \text{ДЕЛЬТА}_{л, X} + \text{ДЕЛЬТА}_{л, X'}$$

где $\pm \text{ДЕЛЬТА}_{л, X}$ ($\pm \text{ДЕЛЬТА}_{л, X'}$) - 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:

$$\text{ДЕЛЬТА} = \pm 0,84 \frac{\text{ДЕЛЬТА}}{л}$$

где ДЕЛЬТА - граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$$\text{ДЕЛЬТА} = \text{дельта} \times X / 100,$$

где дельта - граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 1), %.

Результат контроля процедуры К рассчитывают по формуле:

$$K = \bar{X}' - \bar{X} - C,$$

где \bar{X}' , \bar{X} , C - 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 К рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\frac{\text{ДЕЛЬТА}_{л, X'}^2}{2} + \frac{\text{ДЕЛЬТА}_{л, X}^2}{2}}$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры (К) с нормативом контроля (К).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию:

$$|K| \leq K, \tag{2}$$

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):

$$\frac{2 |X_1 - X_2| \times 100}{(X_1 + X_2)} \leq R, \quad (3)$$

где:

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, R = 0,95)

Среда	Внесено, мг/кг	Обнаружено, мг/кг	Полнота определения, %
Вода	0,005	0,0047 +/- 0,0001	94,4
	0,010	0,0095 +/- 0,0001	94,6
	0,020	0,0192 +/- 0,0001	96,2
	0,050	0,0469 +/- 0,0001	93,8
Почва	0,1	0,0815 +/- 0,0005	81,5
	0,2	0,1593 +/- 0,0003	79,6
	0,5	0,4062 +/- 0,0022	81,2
	1,0	0,7788 +/- 0,0017	77,9
Зерно пшеницы	0,01	0,0074 +/- 0,0001	73,6
	0,02	0,0147 +/- 0,0001	73,7
	0,05	0,0370 +/- 0,0002	74,0
	0,10	0,0743 +/- 0,0004	74,3
Солома пшеницы	0,05	0,0388 +/- 0,0002	77,5
	0,10	0,0788 +/- 0,0004	78,8
	0,20	0,1483 +/- 0,0007	74,2
	0,50	0,3859 +/- 0,0025	77,2

Зеленая	0,02	0,0166 +/- 0,0002	83,2
масса			
сахарной	0,05	0,0374 +/- 0,0003	74,8
свеклы			
	0,10	0,0753 +/- 0,0034	75,3
	0,20	0,1559 +/- 0,0012	78,0
Корнеплоды	0,01	0,0085 +/- 0,0001	84,6
сахарной			
свеклы	0,02	0,0167 +/- 0,0003	83,7
	0,05	0,0424 +/- 0,0007	84,9
	0,10	0,0849 +/- 0,0012	84,9