

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств
циантранилипрола в цитрусовых
(апельсины, грейпфруты), в плодовых
семечковых (яблоки, груши), в плодовых
косточковых (нектарины, персики,
абрикосы, вишня, черешня, слива),
в плодовых овощных (арбуз, дыня, перец,
кабачки, баклажаны), в стеблевых
овощных (лук-порей, сельдерей),
в листовых овощных культурах (салат
листовой, шпинат, цикорий салатный,
горчица салатная), в клубнеплодах
(картофель), в орехах (грецкий орех,
миндаль, арахис, пекан), в зерновых
культурах и продуктах переработки зерна
(зерно риса, кукуруза зерновая
лопающаяся и сахарная), в винограде и
кофе методом высокоэффективной
жидкостной хроматографии с масс-
спектрометрическим детектированием**

Методические указания
МУК 4.1.3418—17

Издание официальное

Москва • 2017

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств
циантранилипрола в citrusовых (апельсины,
грейпфруты), в плодовых семечковых (яблоки,
груши), в плодовых косточковых (нектарины,
персики, абрикосы, вишня, черешня, слива),
в плодовых овощных (арбуз, дыня, перец,
кабачки, баклажаны), в стеблевых овощных
(лук-порей, сельдерей), в листовых овощных
культурах (салат листовой, шпинат, цикорий
салатный, горчица салатная), в клубнеплодах
(картофель), в орехах (грецкий орех, миндаль,
арахис, пекан), в зерновых культурах и
продуктах переработки зерна (зерно риса,
кукуруза зерновая лопающаяся и сахарная),
в винограде и кофе методом высокоэффективной
жидкостной хроматографии
с масс-спектрометрическим детектированием**

ББК 51.23

О-62

О-62 **Определение** остаточных количеств циантранилипрола в цитрусовых (апельсины, грейпфруты), в плодовых семечковых (яблоки, груши), в плодовых косточковых (нектарины, персики, абрикосы, вишня, черешня, слива), в плодовых овощных (арбуз, дыня, перец, кабачки, баклажаны), в стеблевых овощных (лук-порей, сельдерей), в листовых овощных культурах (салат листовой, шпинат, цикорий салатный, горчица салатная), в клубнеплодах (картофель), в орехах (грецкий орех, миндаль, арахис, пекан), в зерновых культурах и продуктах переработки зерна (зерно риса, кукуруза зерновая лопающаяся и сахарная), в винограде и кофе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием: Методические указания.—М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2017.—26 с.

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

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

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

4. Введены впервые.

ББК 51.23

УТВЕРЖДАЮ

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

А. Ю. Попова

14 февраля 2017 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств циантранилипрола в цитрусовых (апельсины, грейпфруты), в плодовых семечковых (яблоки, груши), в плодовых косточковых (нектарины, персики, абрикосы, вишня, черешня, слива), в плодовых овощных (арбуз, дыня, перец, кабачки, баклажаны), в стеблевых овощных (лук-порей, сельдерей), в листовых овощных культурах (салат листовой, шпинат, цикорий салатный, горчица салатная), в клубнеплодах (картофель), в орехах (грецкий орех, миндаль, арахис, пекан), в зерновых культурах и продуктах переработки зерна (зерно риса, кукуруза зерновая лопающаяся и сахарная), в винограде и кофе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

Методические указания

МУК 4.1.3418—17

Свидетельство о метрологической аттестации МВИ № РОСС RU.0001.310430/0254.12.02.2016 от 12.02.2016.

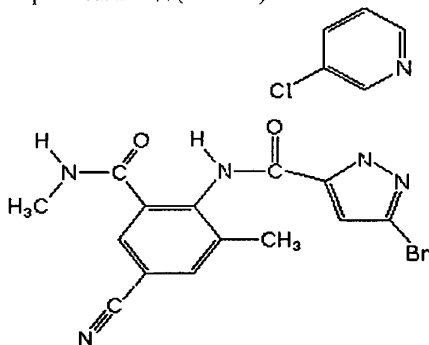
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием для определения уровня остаточных количеств циантранилипрола в цитрусовых (апельсины, грейпфруты), в плодовых семечковых (яблоки, груши), в плодовых косточко-

вых (нектарины, персики, абрикосы, вишня, черешня, слива), в плодовых овощных (арбуз, дыня, перец, кабачки, баклажаны), в стеблевых овощных (лук-порей, сельдерей), в листовых овощных культурах (салат листовой, шпинат, цикорий салатный, горчица салатная), в клубнеплодах (картофель), в орехах (греческий орех, миндаль, арахис, пекан), в зерновых культурах и продуктах переработки зерна (зерно риса, кукуруза зерновая лопающаяся и сахарная), в винограде в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг, а также в кофе в диапазоне 0,05—0,5 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Циантранилипрол

3-бромо-1-(3-хлоро-2-пиридил)-4'-циано-2'-метил-6'-(метилкарбонил)пиразол-5-карбоксамид (IUPAC)



Эмпирическая формула: $C_{19}H_{14}BrClN_6O_2$.

Молекулярная масса: 473,72.

Агрегатное состояние: порошок.

Цвет, запах: белое кристаллическое вещество без запаха.

Давление паров: $5,13 \times 10^{-15}$ Па (при 20 °С).

Коэффициент распределения октанол-вода (20 °С): $K_{ow} \log P = 1,97$ (при pH 4), 2,02 (при pH 7) и 1,74 (при pH 9).

Температура плавления: 224 °С.

Растворимость в воде, мг/дм³ (20 °С): 17,43 при pH 4, 12,33 при pH 7 и 5,94 при pH 9.

Растворимость в органических растворителях (г/дм³, 20 °С): ацетон – 6,54; ацетонитрил – 2,45; н-гексан – $6,7 \times 10^{-5}$; дихлорметан – 5,05; метанол – 4,73; н-октанол – 0,79; этилацетат – 1,96.

В водных растворах период полураспада циантранилипрола (DT_{50}) при 25 °С составляет 212 дней (pH 4), 30,3 дня (pH 7) и 0,85 дня (pH 9).

Краткая токсикологическая характеристика. Циантранилипрол относится к мало опасным веществам по острой пероральной (ЛД₅₀ для крыс и мышей составляет более 5 000 мг/кг) и дермальной (ЛД₅₀ для крыс и мышей составляет более 2 000 мг/кг) токсичности, но к умеренно опасным по ингаляционной токсичности (ЛК₅₀ для крыс (4 ч) – более 5 200 мг/м³ воздуха). Не вызывает раздражения кожи и глаз у кроликов. Не является мутагеном и канцерогеном. Не является тератогеном и эмбриотоксином для крыс и кроликов, не обладает репродуктивной токсичностью.

Область применения. Циантранилипрол – инсектицид системно-контактного действия, воздействующий на нервную систему насекомых. Усиливает высвобождение кальция из арсеналов путем активации ринидиновых рецепторов. Исчерпание кальциевых арсеналов приводит к ингибированию сокращения мышц. Рекомендуется к применению для борьбы с грызунами и сосущими насекомыми на капусте, луке, томатах.

В России установлены следующие гигиенические нормативы: ДСД – 2,0 мг/кг массы тела человека; ОДК в почве – 0,4 мг/кг; ПДК в воде водоемов – 0,1 мг/дм³; ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 1,3 мг/м³; ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,002 мг/м³; МДУ в продукции (мг/кг): томаты – 0,5; лук – 0,2; капуста – 0,3.

МДУ в импортируемой продукции (мг/кг): кукуруза (зерно) – 0,01, цитрусовые – 0,9; кофе – 0,5; огурцы – 0,3; кабачки – 0,4; баклажаны, перец – 0,5; сельдерей, шпинат – 15,0; рапс (зерно, масло), подсолнечник (семена, масло) – 1,5; плодовые семечковые – 0,8; рис – 0,03; картофель – 0,05; плодовые косточковые (абрикос, нектарин, слива и др.) – 1,5; миндаль – 0,03; виноград – 1,5.

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 цитранилипрола

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 , %
Цитрусовые культуры (апельсины)	0,01—0,1 вкл.	50	9	24	34
Плодовые семечковые культуры (яблоки)	0,01—0,1 вкл.	50	4	11	15
Плодовые косточковые культуры	0,01—0,1 вкл.	50	6	17	24
			7	20	29
			7	21	29
Плодовые овощные культуры	0,01—0,1 вкл.	50	5	13	19
			4	10	14
			5	13	19
Стеблевые овощные культуры (сельдерей)	0,01—0,1 вкл.	50	8	22	31
Листовые овощные культуры (шпинат)	0,01—0,1 вкл.	50	4	10	14
Клубнеплоды (картофель)	0,01—0,1 вкл.	50	5	15	21
Орехи (миндаль)	0,01—0,1 вкл.	50	5	15	21
Зерновые культуры и продукты переработки зерна (зерно риса)	0,01—0,1 вкл.	50	4	10	14
Виноград	0,01—0,1 вкл.	50	6	15	21
Кофе	0,05—0,1 вкл.	50	4	10	14
	0,2—0,5 вкл.	25	3	8	11

Таблица 2

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

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95, n = 20$					
	предел обнаружения, мг/кг	диапазон определяемых концентраций, мг/кг	среднее значение определения, %	стандартное отклонение, S, %	доверительный интервал среднего результата, \pm , %	
Цитрусовые культуры (апельсины)	0,01	0,01—0,1	84,49	8,32	3,29	
Плодовые семечковые культуры (яблоки)	0,01	0,01—0,1	87,87	3,45	1,42	
Плодовые косточковые культуры	Нектарины Абрикосы Черешня	0,01	0,01—0,1	87,02	5,29	2,16
				85,96	5,04	2,03
				79,34	6,22	2,31
Плодовые овощные культуры	Перец Кабачки Баклажаны	0,01	0,01—0,1	78,11	7,44	2,72
				74,20	3,41	1,18
				91,76	4,91	2,11
Стеблевые овощные культуры (сельдерей)	0,01	0,01—0,1	81,85	7,53	2,89	
Листовые овощные культуры (шпинат)	0,01	0,01—0,1	76,00	5,05	1,80	
Клубнеплоды (картофель)	0,01	0,01—0,1	87,05	5,83	2,37	
Орехи (миндаль)	0,01	0,01—0,1	88,28	5,54	2,29	
Зерновые культуры и продукты переработки зерна (зерно риса)	0,01	0,01—0,1	88,85	6,67	2,77	
Виноград	0,01	0,01—0,1	73,71	3,66	1,26	
Кофе	0,05	0,05—0,5	74,27	5,31	1,84	

2. Метод измерений

Метод основан на определении циантранилипрола с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием тандемного масс-спектрометрического детектора (ВЭЖХ-МС-МС) после его экстракции из образцов с органическим растворителем и очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися фазами.

Идентификация циантранилипрола проводится по времени удерживания, наличию характеристичных ионов в масс-спектрах хромато-

позволяющим регистрировать отдельные ионы с заданными массами от 5 до 3 000 а.е.м.

Система оснащена компьютерной системой обработки данных, контролирующей работу всего прибора, обеспечивающей сбор и хранение всех масс-хроматограмм в процессе проведения хромато-масс-спектрометрического анализа, обеспечивающей обработку результатов измерений, вывод и расчет масс-хроматограмм и количественный анализ

Цилиндры мерные на 10, 25, 50, 100 и 500 см³ ГОСТ 1770—74

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

3.2. Реактивы

Циантринилипрол, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 99,2 %

Азот, осч

Ацетон, осч

Ацетонитрил, осч, УФ-200 нм

Вода дистиллированная и (или) бидистиллированная (вода дистиллированная, перегнанная повторно в стеклянной емкости)

n-Гексан, хч

Калий марганцовокислый, чда

Кальций хлористый, ч

Кислота муравьиная, чда

Метилен хлористый, хч

Натрий серноокислый, безводный, хч

Натрий углекислый, кислый, хч

Натрий хлористый, хч

CAS 736994-63-1

ГОСТ 9293—74

ТУ 6-09-3513—86

ТУ 6-09-2167—84

ГОСТ 6709—72

ТУ 6-09-3818—89

ГОСТ 20490—75

ТУ 6-09-4711—81

ГОСТ 5848—73

ТУ 2631-019-44493179—98

ГОСТ 4166—76

ГОСТ 4201—79

ГОСТ 4233—77

Примечание. Допускается использование реактивов с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Банки полипропиленовые с крышками для экстракции вместимостью 250 см³

Ванна ультразвуковая с потребляемой мощностью 140 Вт, рабочей частотой 50 Гц, рабочим объемом 4,5 дм³

Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная

ГОСТ 5556—81

Вials объемом 2 см³, закрываемые заворачивающейся или запрессовывающейся крышкой с тефлонированной резиновой прокладкой, прокальваемой микрошприцем для автоматического дозатора проб

Воронки делительные на 250 см³

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 см³, с изменяемой скоростью вращения штока испарителя от 5 до 240 об./мин, с водяной баней с антикоррозионным покрытием объемом 5 дм³ и с диапазоном температур от 20 до 100 °С

Колбы конические плоскодонные на 100, 250 и 1 000 см³

ГОСТ 25336—82

Колбы круглодонные со шлифом (концентраты) на 250 и 4 000 см³ ТС

ТУ 92-891.029—91

Колонка хроматографическая стальная длиной 100 мм, с внутренним диаметром 4,6 мм, зернением 3,5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С18

Миксер ручной погружной, мощностью

260 Вт и с максимальной скоростью вращения от 2 000 до 12 500 об./мин

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 дм³/мин

Предколонка хроматографическая стальная, длиной 12,5 мм, внутренним диаметром 2,1 мм, зернением 5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С18

Стаканы стеклянные, термостойкие объемом
100—500 см³

ГОСТ 25336—82

Установка для перегонки растворителей с
круглодонной колбой объемом 4 000 см³ и
приемной конической колбой объемом
1 000 см³

Фильтры обеззоленные нейтральные, быстро
фильтрующие диаметром 11 см, зольность
одного фильтра 0,00072 г

ТУ-6-09-1678—95

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 ГОСТу 12.1.007—76, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019—09, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостный хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТу 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТу 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 ГОСТу 12.0.004—91.

5. Требования к квалификации операторов

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист, имеющий опыт работы на жидкостном хроматографе с тандемным масс-спектрометрическим детектированием, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений.

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 с тандемным масс-спектромет-

рическим детектором 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, установление градуировочной характеристики.

7.1.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил, содержащий воду, предварительно осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм³. Выдерживают его над осушителем в течение 5—6 ч. Затем ацетонитрил сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см³ аппарата для перегонки растворителей.

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

7.1.2. Очистка ацетона

Ацетон, содержащий воду, предварительно осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм³. Выдерживают его над осушителем в течение 5—6 ч. Затем ацетон сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см³ аппарата для перегонки растворителей, прибавляют туда марганцовокислый калий из расчета 100 мг/дм³. 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 помешают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см³ от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к ней марганцовокислый калий из расчета 1 г/дм³ 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/дм³. Выдерживают его над осушителем в течение 12—24 ч. Затем хлористый

метилен сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см³ аппарата для перегонки растворителей. Хлористый метилен перегоняют при температуре 40,0 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 40,0 °С, отбрасывают.

7.1.5. Очистка гексана

Гексан, содержащий воду, предварительно осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм³. Выдерживают его над осушителем в течение 5—6 ч. Затем гексан сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см³ аппарата для перегонки растворителей.

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

7.2. Приготовление растворов для проведения анализа

7.2.1. Приготовление рабочих растворов

7.2.1.1. Приготовление 0,1%-го водного раствора муравьиной кислоты. В мерную колбу объемом 1 дм³ помещают 500 см³ бидистиллированной воды, прибавляют 1,0 см³ муравьиной кислоты, перемешивают, объем доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор используется как компонент подвижной фазы.

7.2.2. Приготовление градуировочных растворов

7.2.2.1. Стандартный раствор № 1 с концентрацией циантрилипрола 1,0 мг/см³. Взвешивают 50 мг циантрилипрола в мерной колбе объемом 50 см³. 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 циантрилипрола 10,0 мкг/см³. Из стандартного раствора № 1 отбирают пипеткой 1 см³, помещают в мерную колбу объемом 100 см³ и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 2 используется для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 2 хранится в холодильнике не более 2 месяцев.

7.2.2.3. Стандартный раствор № 3 с концентрацией циантрилипрола 1,0 мкг/см³. Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см³, помещают в мерную колбу объемом 10 см³ и доводят объем до

метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 3 используется для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор хранят в холодильнике не более 2 месяцев.

7.2.2.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией циантрилипрола 0,1 мкг/см³. Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 1 см³, помещают в мерную колбу объемом 10 см³ и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 4 используется для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 4 хранят в холодильнике не более 7 суток.

7.2.2.5. Стандартный раствор № 5 с концентрацией циантрилипрола 0,05 мкг/см³. Из стандартного раствора № 4 отбирают пипеткой 5 см³, помещают в мерную колбу объемом 10 см³ и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 5 используется для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 5 хранят в холодильнике не более 7 суток.

7.2.2.6. Стандартный раствор № 6 с концентрацией циантрилипрола 0,02 мкг/см³. Из стандартного раствора № 4 отбирают пипеткой 2 см³, помещают в мерную колбу объемом 10 см³ и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 6 используется для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 6 хранят в холодильнике не более 7 суток.

7.2.2.7. Стандартный раствор № 7 с концентрацией циантрилипрола 0,01 мкг/см³. Из стандартного раствора № 4 отбирают пипеткой 1 см³, помещают в мерную колбу объемом 10 см³ и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 7 используется для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 7 хранят в холодильнике не более 7 суток.

7.2.2.8. Стандартные растворы циантрилипрола в ацетонитриле с концентрациями 1,0; 0,5; 0,2 и 0,1 мкг/см³ для внесения в образцы. Из стандартного раствора № 2 методом последовательного разведения ацетонитрилом готовят растворы, содержащие по 1,0; 0,5; 0,2 и 0,1 мкг/см³ и используют эти растворы для внесения в контрольные образцы. Стандартные растворы для внесения хранят в холодильнике не более 2 месяцев.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую отклик целевого иона (*Response*) от концентрации циантрилипрола в растворе

(мкг/см³), устанавливают путем определения соотношения интенсивности (площади) пиков, отвечающих характеристичным ионам идентифицируемого компонента и аналитического стандарта на регистрируемых ионных масс-хроматограммах по 4 растворам для градуировки с концентрацией 0,1; 0,05; 0,02 и 0,01 мкг/см³.

В инжектор хроматографа вводят по 5 мм³ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.5. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

7.4. 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 см³/мин 3—4 ч.

8. Отбор проб и хранение

Отбор проб проводится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микрочисел пестицидов», № 2051—79 от 21.08.79, а также в соответствии с ГОСТами: цитрусовые культуры: ГОСТ Р 53596—09 «Плоды цитрусовых культур для употребления в свежем виде. Технические условия», ГОСТ 4427—82 «Апельсины. Технические условия»; плодовые семечковые культуры: ГОСТ 16270—70 «Яблоки свежие ранних сроков созревания. Технические условия», ГОСТ 27572—87 «Яблоки свежие для промышленной переработки», ГОСТ 21713—76 «Груши свежие поздних сроков созревания. Технические условия», ГОСТ 21714—76 «Груши свежие ранних сроков созревания. Технические условия»; плодовые косточковые культуры: ГОСТ 32787—14 «Абрикосы свежие. Технические условия», ГОСТ Р 54702—11 «Персики и нектарины свежие. Технические условия», ГОСТ Р 55643—13 «Вишня свежая. Технические условия», ГОСТ 21922—76 «Черешня свежая. Технические условия», ГОСТ 32286—16 «Слива и алыча крупноплодная свежие. Технические условия»; плодовые овощные культуры: ГОСТ 7177—80 «Арбузы продовольственные свежие. Технические условия», ГОСТ 7178—85 «Дыни свежие. Технические условия», ГОСТ Р 55885—13 «Перец сладкий свежий. Технические условия», ГОСТ 31822—12 «Кабачки свежие, реализуемые в розничной торговле. Технические условия», ГОСТ 31821—12 «Баклажаны свежие, реализуемые в розничной торговле. Технические условия»; стеблевые овощные культуры: ГОСТ 31854—12

«Лук порей свежий, реализуемый в розничной торговле. Технические условия», ГОСТ Р 55644—13 «Сельдерей свежий, реализуемый в розничной торговле. Технические условия»; листовые овощные культуры: ГОСТ Р 55650—13 «Овощи листовые свежие. Технические условия», ГОСТ 32883—14 «Зеленные культуры овощные свежие для промышленной переработки. Технические условия»; клубнеплоды: ГОСТ 7176—85 «Картофель свежий продовольственный, заготовляемый и поставляемый. Технические условия», ГОСТ Р 51808—13 «Картофель продовольственный. Технические условия», ГОСТ 26832—86 «Картофель свежий для переработки на продукты питания. ТУ»; орехи ГОСТ 32857—14 «Ядра миндаля сладкого. Технические условия», ГОСТ 31784—12 «Арахис. Технические условия», ГОСТ 16832—71 «Орехи грецкие. Технические условия»; зерновые культуры и продукты переработки зерна: ГОСТ 13586.3—83 «Зерно. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ Р ИСО 24333—11 «Зерно и продукты его переработки. Отбор проб»; ГОСТ 32786—14 «Виноград свежий столовый. Технические условия»; ГОСТ Р 52088—03 «Кофе натуральный жареный. Общие технические условия».

Отобранные пробы хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре при температуре 0—4 °С в течение суток. Для длительного хранения пробы замораживают и хранят в морозильной камере при температуре –18 °С.

9. Выполнение определения

9.1. Яблоки, мякоть апельсинов, нектарины, черешня, абрикосы, баклажаны, кабачки, перец, сельдерей и шпинат

9.1.1. Экстракция и очистка полученного экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Образец измельченных яблок, мякоти апельсинов, нектаринов, черешни, абрикосов, баклажан, кабачков, перца, сельдерея или шпината массой 10 г помещают в стеклянный стакан объемом 500 см³, прибавляют 100 см³ ацетонитрила и перемешивают 1 мин с помощью погружного миксера. Экстракт фильтруют в коническую колбу объемом 250 см³ с 5 г хлорида натрия через фильтр низкой плотности, перемешивают и выдерживают 5 мин.

Затем объединенный экстракт переносят в делительную воронку объемом 250 см³ (нерастворившуюся соль оставляют в колбе) и после разделения фаз нижний водный слой отбрасывают. Ацетонитрильный экстракт в делительной воронке промывают двумя порциями гексана

объемом по 50 см³, каждый раз интенсивно встряхивая воронку по 2 мин. После полного разделения фаз отбрасывают выделившийся нижний водный слой и верхний гексановый слой. Ацетонитрильный экстракт переносят в концентратор объемом 250 см³ через слой безводного сульфата натрия, осушитель в колбе промывают 10 см³ ацетонитрила, объединяют с основным экстрактом и упаривают досуха при температуре не выше 40 °С.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К сухому остатку в концентраторе, полученному по п. 9.1.1, прибавляют 3 см³ ацетона, обмывают стенки концентратора, затем прибавляют 50 см³ дистиллированной воды и 10 см³ насыщенного раствора хлорида натрия, перемешивают и переносят в делительную воронку объемом 250 см³. Экстракт в делительной воронке промывают двумя порциями гексана объемом по 30 см³, интенсивно встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 мин. После полного разделения фаз отбрасывают верхний гексановый слой, нижний водный слой возвращают в делительную воронку.

Циантринилипрол экстрагируют тремя порциями хлористого метилена объемом по 30 см³, встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний слой (хлористый метилен) собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 см³ и выпаривают досуха при температуре не выше 40 °С.

Сухой остаток растворяют в 10 см³ ацетонитрила и 5 мм³ пробы вводят в хроматограф.

9.2. Клубни картофеля

9.2.1. Экстракция

Образец измельченных клубней картофеля массой 10 г помещают в стеклянный стакан объемом 500 см³, прибавляют 100 см³ ацетона и перемешивают 1 мин с помощью погружного миксера. Экстракт фильтруют в концентратор объемом 250 см³ через фильтр низкой плотности, перемешивают и выпаривают досуха при температуре не выше 40 °С.

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

Сухой остаток, полученный после очистки, растворяют в 10 см³ ацетонитрила и 5 мм³ пробы вводят в хроматограф.

9.3. Ягоды винограда, зерно риса и ядра миндаля

9.3.1. Экстракция

Образец измельченных ягод винограда, зерна риса или миндаля массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см³, прибавляют 50 см³ ацетонитрила и помещают на 5 мин в ультразвуковую ванну. Ацетонитрильный экстракт фильтруют через фильтр низкой плотности в плоскодонную колбу объемом 250 см³ с 10 г сухого хлористого натрия. Экстракцию повторяют двумя порциями ацетонитрила объемом по 50 см³ в тех же условиях. Ацетонитрильные экстракты объединяют в колбе объемом 250 см³ с 10 г сухого хлористого натрия, перемешивают и оставляют при комнатной температуре на 5 мин.

Затем объединенный экстракт переносят в делительную воронку объемом 250 см³ (нерастворившуюся соль оставляют в колбе) и после разделения фаз нижний водный слой отбрасывают. Ацетонитрильный экстракт в делительной воронке промывают двумя порциями гексана объемом по 50 см³, каждый раз интенсивно встряхивая воронку по 2 мин. После полного разделения фаз отбрасывают выделившийся нижний водный слой и верхний гексановый слой. Ацетонитрильный экстракт переносят в концентратор объемом 250 см³ через слой безводного сульфата натрия, осушитель в колбе промывают 10 см³ ацетонитрила, объединяют с основным экстрактом и упаривают досуха при температуре не выше 40 °С.

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

Сухой остаток, полученный после очистки, растворяют в 10 см³ ацетонитрила и 5 мм³ пробы вводят в хроматограф.

9.4. Кофе

9.4.1. Экстракция

Образец измельченных зерен кофе массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см³, прибавляют 50 см³ ацетонитрила и помещают на 5 мин в ультразвуковую ванну. Ацетонитрильный экстракт фильтруют через бумажный фильтр низкой плотности в концентратор объемом 250 см³. Экстракцию повторяют двумя порциями ацетонитрила объемом по 50 см³ в тех же условиях. Ацетонитрильные экстракты объединяют в концентраторе объемом 250 см³ и упаривают досуха при температуре не выше 40 °С.

Сухой остаток растворяют в 50 см³ ацетонитрила (методом последовательного разведения) и 5 мм³ пробы вводят в хроматограф.

9.5. Условия хроматографирования и масс-спектрометрирования

Система высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектором, включающая:

- модульный жидкостный хроматограф, состоящий из градиентного насоса на два растворителя, позволяющий регулировать поток элюента от 0,001 до 5,0 см³/мин и создавать давление от 0 до 600 бар;

- вакуумный дегазатор;

- термостат колонок с двумя независимо нагреваемыми зонами с диапазоном температур от 10 до 80 °С;

- автоматический дозатор проб с использованием виал на 2 см³.

ВЭЖХ-система соединена с тандемным масс-спектрометрическим детектором типа тройной квадруполь с двумя высокопроизводительными турбомолекулярными насосами, позволяющим регистрировать отдельные ионы с заданными массами от 5 до 3 000 а.е.м.

Система оснащена компьютерной системой обработки данных, контролирующей работу всего прибора, обеспечивающей сбор и хранение всех масс-хроматограмм в процессе проведения хромато-масс-спектрометрического анализа, обеспечивающее обработку результатов измерений, вывод и расчет масс-хроматограмм и количественный анализ.

Режим хроматографа

Колонка хроматографическая стальная длиной 100 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 С18.

Температура колонки: 30 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил–0,1%-й водный раствор муравьиной кислоты (% по объему) в градиентном режиме.

Градиент потока элюента: до 1 мин – 5 : 95; к 2-й мин – 30 : 70; к 3-й мин – 95 : 5; к 8-й мин – 95 : 5; к 12-й мин – 5 : 95; к 15-й мин – 5 : 95.

Скорость потока элюента: 0,3 см³/мин.

Длина волны: 265 нм.

Объем вводимой пробы: 5 мм³.

Режим масс-спектрометра

Газ-осушитель – азот с температурой 320 °С, расход 10 м³/мин.

Расход газа периферийного слоя 11 м³/мин с температурой 250 °С.

Давление в распылителе 30 *psi*.

Напряжение ионизации 3 500 В.

Метод ионизации – электроспрей.

Режим ионизации – положительная.

Режим сканирования – мониторинг множественных реакций (MRM) с двумя MRM-переходами: 475→286 – переход количественного определения, энергия соударения 15 В; 475→444 – подтверждающий переход, энергия соударения 10 В. Энергия фрагментации 100 В, время сканирования 50 мс.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор циантринилипрола с концентрацией 0,1 мкг/см³, соответственно разбавляют.

10. Обработка результатов

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

Альтернативная обработка результатов.

Содержание циантринилипрола в пробах рассчитывают по формуле, без учета полноты извлечения вещества из проб:

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

X – содержание циантринилипрола в пробе, мг/кг;

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

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

A – концентрация стандартного раствора, мкг/см³;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см³;

m – масса анализируемого образца, г (см³);

P – содержание циантринилипрола в аналитическом стандарте, %.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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

r – значение предела повторяемости (табл. 1), при этом $r = 2,8 \times \sigma$.
 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 циантранилипрола проводят при смене основного градуировочного раствора № 1 каждые шесть месяцев, при смене основных градуировочных растворов № 2 и 3 – каждые два месяца, при смене основных градуировочных растворов 4, 5, 6 и 7 – каждые 7 дней, а также в начале и по окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание циантранилипрола в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0.01 до 0,1 мкг/см³.

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

$$A = \frac{(X - C) \cdot 100}{C} \leq 5,45, \text{ где}$$

X – концентрация циантрилипрола контрольного измерения, мкг/см³;

C – известная концентрация градуировочного раствора циантрилипрола в ацетонитриле, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см³;

5,45 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (A) превышает 5,45 %, 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 циантрилипрола, 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_0 должна удовлетворять условию:

$$C_0 = \Delta_{\cdot, \bar{X}} + \Delta_{\cdot, \bar{X}'}, \text{ где}$$

$\pm \Delta_{\cdot, \bar{X}}, (\pm \Delta_{\cdot, \bar{X}'})$ – 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:

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

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_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = \bar{X}' - \bar{X} - C_0, \text{ где}$$

\bar{X}' , \bar{X} , C_a – 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:

$$K = \sqrt{\Delta_{\bar{X}, \bar{X}'}^2 + \Delta_{\bar{X}, \bar{X}}^2}$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры (K_k) с нормативом контроля (K).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_k| \leq K, \quad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

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

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

Расхождение между результатами измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предела воспроизводимости (R):

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

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

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

Полнота извлечения циантралипрола из цитрусовых (апельсины, грейпфруты), плодовых семечковых (яблоки, груши), плодовых косточковых (нектарины, персики, абрикосы, вишня, черешня, слива), плодовых овощных (арбуз, дыня, перец, кабачки, баклажаны), стеблевых овощных (лук-порей, сельдерей), листовых овощных культур (салат листовой, шпинат, цикорий салатный, горчица салатная), из клубнеплодов (картофель), орехов (грецкий орех, миндаль, арахис, пекан), из зерновых культур и продуктов переработки зерна (зерно риса, кукуруза зерновая лопающаяся и сахарная), из винограда и кофе

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

Среда	Внесено циантралипрола, мг/кг	Обнаружено циантралипрола, мг/кг	Полнота определения, %
1	2	3	4
Апельсины	0,01	0,0075 ± 0,0003	75,0
	0,02	0,0180 ± 0,0007	89,8
	0,05	0,0435 ± 0,0047	87,0
	0,10	0,0862 ± 0,0034	86,2
Яблоки	0,01	0,0090 ± 0,0004	90,0
	0,02	0,0176 ± 0,0008	87,9
	0,05	0,0429 ± 0,0015	85,7
	0,10	0,0879 ± 0,0025	87,9
Нектарины	0,01	0,0083 ± 0,0004	82,6
	0,02	0,0172 ± 0,0013	85,9
	0,05	0,0458 ± 0,0013	91,5
	0,10	0,0881 ± 0,0023	88,1
Черешня	0,01	0,0083 ± 0,0008	83,2
	0,02	0,0154 ± 0,0014	77,2
	0,05	0,0395 ± 0,0024	78,9
	0,10	0,0780 ± 0,0029	78,0

Продолжение прилож. 1

1	2	3	4
Абрикосы	0,01	$0,0084 \pm 0,0004$	83,8
	0,02	$0,0176 \pm 0,0012$	87,9
	0,05	$0,0434 \pm 0,0039$	86,8
	0,10	$0,0853 \pm 0,0028$	85,3
Перец	0,01	$0,0082 \pm 0,0005$	81,6
	0,02	$0,0169 \pm 0,0009$	84,3
	0,05	$0,0363 \pm 0,0011$	72,5
	0,10	$0,0740 \pm 0,0030$	74,0
Кабачки	0,01	$0,0077 \pm 0,0003$	76,6
	0,02	$0,0147 \pm 0,0005$	73,7
	0,05	$0,0368 \pm 0,0016$	73,6
	0,10	$0,0728 \pm 0,0018$	72,8
Баклажаны	0,01	$0,0086 \pm 0,0005$	86,4
	0,02	$0,0184 \pm 0,0006$	91,8
	0,05	$0,0470 \pm 0,0021$	93,9
	0,10	$0,0949 \pm 0,0033$	94,9
Сельдерей	0,01	$0,0083 \pm 0,0007$	82,6
	0,02	$0,0165 \pm 0,0023$	82,3
	0,05	$0,0410 \pm 0,0038$	81,9
	0,10	$0,0806 \pm 0,0066$	80,6
Шпинат	0,01	$0,0073 \pm 0,0003$	73,2
	0,02	$0,0156 \pm 0,0007$	78,1
	0,05	$0,0399 \pm 0,0017$	79,8
	0,10	$0,0729 \pm 0,0021$	72,9
Картофель	0,01	$0,0082 \pm 0,0006$	81,6
	0,02	$0,0176 \pm 0,0009$	88,0
	0,05	$0,0463 \pm 0,0015$	92,7
	0,10	$0,0859 \pm 0,0031$	85,9
Миндаль	0,01	$0,0083 \pm 0,0003$	83,2
	0,02	$0,0180 \pm 0,0012$	90,0
	0,05	$0,0452 \pm 0,0030$	90,5
	0,10	$0,0894 \pm 0,0052$	89,4

Продолжение прилож. 1

1	2	3	4
Зерно риса	0,01	$0,0091 \pm 0,0004$	91,4
	0,02	$0,0186 \pm 0,0008$	93,1
	0,05	$0,0400 \pm 0,0018$	79,9
	0,10	$0,0910 \pm 0,0018$	91,0
Виноград	0,01	$0,0075 \pm 0,0005$	74,8
	0,02	$0,0146 \pm 0,0007$	73,0
	0,05	$0,0372 \pm 0,0014$	74,3
	0,10	$0,0727 \pm 0,0013$	72,7
Кофе	0,05	$0,0359 \pm 0,0013$	71,8
	0,10	$0,0731 \pm 0,0032$	73,1
	0,20	$0,1600 \pm 0,0058$	80,0
	0,50	$0,3608 \pm 0,0084$	72,2

Определение остаточных количеств циантраниилипрола в цитрусовых (апельсины, грейпфруты), в плодовых семечковых (яблоки, груши), в плодовых косточковых (нектарины, персики, абрикосы, вишня, черешня, слива), в плодовых овощных (арбуз, дыня, перец, кабачки, баклажаны), в стеблевых овощных (лук-порей, сельдерей), в листовых овощных культурах (салат листовой, шпинат, цикорий салатный, горчица салатная), в клубнеплодах (картофель), в орехах (грецкий орех, миндаль, арахис, пекан), в зерновых культурах и продуктах переработки зерна (зерно риса, кукуруза зерновая лопающаяся и сахарная), в винограде и кофе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

**Методические указания
МУК 4.1.3418—17**

Ответственный за выпуск Н. В. Митрохина

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

Подписано в печать 09.10.17

Формат 60x84/16

Тираж 125 экз.

Печ. л. 1.75
Заказ

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