МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 33914— 2016

# ПРОДУКЦИЯ СОКОВАЯ

## Определение анионов методом ионообменной хроматографии

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2017

gost.e-ecolog.ru

## Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

**Сведения о стандарте**

1 РАЗРАБОТАН Некоммерческой организацией «Российский союз производителей соков» (РСПС) при участии Акционерного общества «Мултон» (АО «Мултон»)

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 31 августа 2016 г. № 90-П)

За принятие проголосовали:

| Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97 | Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97 | Сокращенное наименование национального органа по стандартизации |
|---|---|---|
| Армения | AM | Минэкономики Республики Армения |
| Беларусь | BY | Госстандарт Республики Беларусь |
| Киргизия | KG | Кыргызстандарт |
| Россия | RU | Росстандарт |
| Таджикистан | TJ | Таджикстандарт |

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 6 февраля 2017 г. № 33-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 33914—2016 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2018 г.

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2017

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

## Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Сущность метода . . . 2
4 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, посуда и материалы . . . 2
5 Отбор проб . . . 3
6 Подготовка к проведению измерений . . . 3
7 Проведение измерений . . . 7
8 Обработка результатов измерений . . . 7
9 Метрологические характеристики . . . 8
10 Оформление результатов измерений . . . 9
11 Контроль качества результатов измерений . . . 9
12 Требования безопасности . . . 10
Приложение А (справочное) Приготовление растворов анионов из солей . . . 11
Приложение Б (справочное) Формулы для вычисления характеристик хроматографической колонки 12
Библиография . . . 13

**МКС 67.080.01**

**Поправка к ГОСТ 33914—2016 Продукция соковая. Определение анионов методом ионообменной хроматографии**

| В каком месте | Напечатано | Должно быть | | |
|---|---|---|---|---|
| Предисловие. Таблица согласования | — | Казахстан | KZ | Госстандарт Республики Казахстан |

(ИУС № 4 2020 г.)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

# ПРОДУКЦИЯ СОКОВАЯ

## Определение анионов методом ионообменной хроматографии

Juice products. Determination of anions by ion exchange chromatography method

Дата введения — 2018—01—01

## 1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на соковую продукцию из фруктов и овощей, а также на воду для их подготовки и устанавливает метод ионообменной хроматографии для измерения (определения) массовой концентрации (массовой доли) анионов: хлоридов, нитратов, фосфатов и сульфатов.

Диапазон измерений массовой концентрации (массовой доли) анионов составляет от 0,1 до 20 мг/дм$^3$ (млн$^{-1}$) без учета разбавления и концентрирования проб. Допускается разбавление проб при высоком содержании анионов.

## 2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 12.1.004—91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.007—76 Система стандартов безопасности труда. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.019—79* Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 83—79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3652—69 Кислота лимонная моногидрат и безводная. Технические условия

ГОСТ ISO 3696—2013** Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы контроля

ГОСТ 4166—76 Реактивы. Натрий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4198—75 Реактивы. Калий фосфорнокислый однозамещенный. Технические условия

ГОСТ 4201—79 Натрий углекислый кислый. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4217—77 Реактивы. Калий азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4233—77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ ИСО 5725-6—2003*** Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

---

* В Российской Федерации действует ГОСТ Р 12.1.019—2009 «Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты».

** В Российской Федерации действует ГОСТ Р 52501—2005 «Вода для лабораторного анализа. Технические условия».

*** В Российской Федерации действует ГОСТ Р 5725-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике».

Издание официальное

ГОСТ 5833—75 Реактивы. Сахароза. Технические условия

ГОСТ 6038—79 Реактивы. D-глюкоза. Технические условия

ГОСТ ИСО 7886-1—2011 Шприцы инъекционные однократного применения стерильные. Часть 1. Шприцы для ручного использования

ГОСТ ИСО/МЭК 17025—2009 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 26313—2014 Продукты переработки фруктов и овощей. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

## 3 Сущность метода

Метод основан на процессах ионного обмена, приводящих к разделению хлорид-, нитрат-, фосфат- и сульфат-ионов на разделительной хроматографической колонке, заполненной сорбентом на основе сополимера стирола и дивинилбензола с привитыми четвертичными аминогруппами.

Детектирование ионов осуществляется с помощью кондуктометрического детектора с подавлением фоновой электропроводности.

## 4 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, посуда и материалы

4.1 Хроматограф ионный, жидкостный, состоящий из насоса высокого давления, системы ввода проб, системы подавления фоновой электропроводности и кондуктометрического детектора, снабженный системой сбора и обработки данных, обеспечивающий относительное стандартное отклонение выходного сигнала по высоте и площади пика не более 3 % и не более 1 % по времени удерживания.

4.2 Колонка хроматографическая, заполненная сополимером стирола и дивинилбензола с привитыми четвертичными аминогруппами*. Требования к характеристикам колонки приведены в 6.5.2.

4.3 Колонка защитная (предколонка), заполненная тем же сорбентом, что и колонка хроматографическая.

4.4 Весы с пределом допускаемой абсолютной погрешности ±0,2 мг и весы с пределом допускаемой абсолютной погрешности ±0,02 мг.

4.5 Пипетки градуированные 1–2–2–1, 1–2–2–2, 1–2–2–5, 1–2–2–10 или других типов и исполнений по ГОСТ 29227.

4.6 Цилиндры мерные 1–100–2, 1–1000–2 или других исполнений по ГОСТ 1770.

4.7 Колбы мерные 2–25–2, 2–50–2, 2–100–2, 2–500–2, 2–1000–2 по ГОСТ 1770.

4.8 Центрифуга настольная с относительным центробежным ускорением ротора не менее 1000 g, снабженная адаптерами для пробирок вместимостью 15 $см^3$.

4.9 Установка для фильтрации и дегазации жидкостей.

4.10 Вода по ГОСТ ISO 3696 не ниже 1-й степени чистоты.

---

* Примером является хроматографическая колонка «STAR ION A300» (4,6 × 100 мм), компании Phenomenex, снабженная защитной колонкой (предколонкой) «STAR ION A300» (10 × 4,6 мм) с предколоночной системой NO-Met™ Guard Cartridge system. Эта информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является поддержкой указанного продукта.

4.11 Межгосударственные или метрологически обеспеченные в национальной системе измерений государства, принявшего настоящий стандарт, государственные стандартные образцы состава водного раствора хлорид-, нитрат-, фосфат- и сульфат-ионов с аттестованным значением массовой концентрации 1,0 г/дм$^3$ с относительной погрешностью аттестованного значения ±1,0 % (при доверительной вероятности $P$ = 0,95).

4.12 Натрий углекислый кислый по ГОСТ 4201, ч. д. а.

4.13 Натрий углекислый по ГОСТ 83, ч. д. а.

4.14 Кислота серная по ГОСТ 4204, х. ч.

4.15 Кислота яблочная массовой долей основного вещества не менее 99 %.

4.16 Кислота лимонная безводная по ГОСТ 3652, х. ч.

4.17 Сахароза по ГОСТ 5833, х. ч.

4.18 *D*-глюкоза по ГОСТ 6038, ч. д. а. (далее — глюкоза).

4.19 *D*-фруктоза массовой долей основного вещества не менее 99,0 % (далее — фруктоза).

4.20 Сорбит массовой долей основного вещества не менее 99,0 %.

4.21 Натрий хлористый по ГОСТ 4233, х. ч.

4.22 Калий азотнокислый по ГОСТ 4217, х. ч.

4.23 Натрий сернокислый по ГОСТ 4166, х. ч.

4.24 Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198, х. ч.

4.25 Стаканы любого исполнения вместимостью 50, 100 см$^3$ по ГОСТ 25336.

4.26 Емкости из полимерных материалов (полиэтилен высокого давления, полипропилен, фторопласт) с завинчивающимися крышками вместимостью 100, 500 и 1000 см$^3$.

4.27 Пробирки центрифужные с завинчивающимися крышками вместимостью 15 см$^3$.

4.28 Виалы вместимостью от 1,0 до 2 см$^3$.

4.29 Шприц инъекционный однократного применения вместимостью от 5 до 10 см$^3$ по ГОСТ ИСО 7886-1.

4.30 Фильтры мембранные с насадкой на шприц с размером диаметра пор 0,45 мкм.

4.31 Фильтры мембранные диаметром 47 мм с размером диаметра пор мембраны 0,45 мкм.

4.32 Электропечь лабораторная высокотемпературная, с рабочей температурой до 1100 °С.

Допускается применение других средств измерений с метрологическими характеристиками не ниже вышеуказанных и вспомогательного оборудования, посуды, реактивов и материалов с техническими характеристиками не ниже вышеуказанных.

## 5 Отбор проб

Отбор проб соковой продукции — по ГОСТ 26313.

## 6 Подготовка к проведению измерений

### 6.1 Общие положения

Для продления срока службы и более эффективной работы колонки используют систему защиты (in-line фильтры на выходе из насоса, между инжектором и предколонкой и предколонку). Перед началом работ колонку промывают карбонатно-гидрокарбонатным буферным раствором, приготовленным по 6.2.1, в течение 30 мин с последующим кондиционированием рабочим элюентом, приготовленным по 6.2.2, в условиях, указанных в 6.5.1, до установления динамического равновесия. Эти операции проводят при отключении от хроматографической системы детектора и системы подавления фоновой электропроводности. Перед окончанием измерений колонку промывают водой (см. 4.10) в течение 30 мин.

### 6.2 Приготовление карбонатно-гидрокарбонатных буферных растворов

#### 6.2.1 Приготовление раствора для промывания колонки

(0,714 ± 0,001) г углекислого кислого натрия и (0,954 ± 0,001) г углекислого натрия помещают в стакан вместимостью 100 см$^3$, растворяют приблизительно в 80 см$^3$ воды (см. 4.10), количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см$^3$, доводят водой до метки и перемешивают. Раствор дегазируют под вакуумом в течение 15 мин и фильтруют через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм.

Срок хранения раствора в емкости из полимерных материалов (см. 4.26) — не более 10 сут. Раствор считают пригодным при условии визуального отсутствия нерастворимых веществ.

Примечание — Допускается применение готовых растворов для промывания колонки в соответствии с рекомендациями производителей колонок.

**6.2.2 Приготовление рабочего элюента**

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 100 $см^3$ раствора, приготовленного по 6.2.1, доводят водой до метки и перемешивают. Раствор дегазируют и фильтруют через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм под вакуумом в течение 15 мин.

Раствор используют свежеприготовленным.

Примечание — Допускается применение готовых подвижных фаз для разделения анионов в соответствии с рекомендациями производителей колонок.

**6.3 Приготовление регенерирующего раствора анионного капиллярного подавителя**

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ приливают 200 $см^3$ воды, осторожно вносят 2,8 $см^3$ концентрированной серной кислоты, доводят раствор водой до метки и перемешивают.

Срок хранения раствора при комнатной температуре — не более 6 мес.

Примечание — Допускается применение готовых регенерирующих растворов анионного капиллярного подавителя в соответствии с рекомендациями производителей колонок.

**6.4 Приготовление градуировочных и контрольных растворов**

**6.4.1 Приготовление вспомогательного раствора смеси яблочной и лимонной кислот**

(0,700 ± 0,001) г яблочной и (0,020 ± 0,001) г лимонной кислот растворяют в стакане приблизительно в 30 $см^3$ воды, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят водой до метки и перемешивают.

Срок хранения раствора при температуре 4 °С—8 °С — не более одной недели.

**6.4.2 Приготовление вспомогательного раствора смеси сахарозы, глюкозы, фруктозы и сорбита**

(0,600 ± 0,001) г сахарозы, (1,050 ± 0,001) г глюкозы, (2,550 ± 0,001) г фруктозы и (0,153 ± 0,001) г сорбита растворяют в стакане приблизительно в 15 $см^3$ воды, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, доводят водой до метки и перемешивают.

Срок хранения раствора при температуре 4 °С—8 °С — не более одной недели.

**6.4.3 Приготовление раствора разбавления**

10 $см^3$ раствора смеси яблочной и лимонной кислот, приготовленного по 6.4.1, и 3,34 $см^3$ раствора смеси сахарозы, глюкозы, фруктозы и сорбита, приготовленного по 6.4.2, переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, доводят до метки водой и перемешивают.

Срок хранения раствора при температуре 4 °С—8 °С — не более трех дней.

**6.4.4 Приготовление основного раствора смеси хлорид-, нитрат-, фосфат- и сульфат-ионов массовой концентрации 100 мг/$дм^3$ каждого аниона**

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают пипеткой по 5 $см^3$ стандартных образцов состава растворов соответствующих анионов (хлорид-, нитрат-, фосфат- и сульфат-ионов) по 4.11, доводят до метки водой и перемешивают.

Срок хранения раствора в сосуде из полимерного материала при температуре 4 °С—8 °С — не более одного месяца.

Примечание — Допускается приготовление основного раствора с использованием растворов, приготовленных из солей в соответствии с приложением А. Объем аликвоты каждого из растворов составляет 5 $см^3$.

**6.4.5 Приготовление градуировочных растворов смеси анионов**

Градуировочные растворы готовят путем разбавления основного раствора смеси анионов, приготовленного по 6.4.4, раствором разбавления, приготовленным по 6.4.3, непосредственно перед проведением градуировки хроматографа, руководствуясь схемой, представленной в таблице 1, используя мерные колбы вместимостью 25 $см^3$.

Таблица 1

| № градуировочного раствора | Компонент | Способ приготовления | Массовая концентрация (массовая доля), мг/$дм^3$ ($млн^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 6 | Хлорид | Отбирают в мерную колбу 5 $см^3$ основного раствора (см. 6.4.4), доводят до метки раствором разбавления по 6.4.3 и перемешивают | 20 |
| | Нитрат | | |
| | Фосфат | | |
| | Сульфат | | |

*Окончание таблицы 1*

| № градуировочного раствора | Компонент | Способ приготовления | Массовая концентрация (массовая доля), мг/дм$^3$ (млн$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 5 | Хлорид | Отбирают в мерную колбу 2,5 см$^3$ основного раствора (см. 6.4.4), доводят до метки раствором разбавления по 6.4.3 и перемешивают | 10 |
| | Нитрат | | |
| | Фосфат | | |
| | Сульфат | | |
| 4 | Хлорид | Отбирают в мерную колбу 1,25 см$^3$ основного раствора (см. 6.4.4), доводят до метки раствором разбавления по 6.4.3 и перемешивают | 5 |
| | Нитрат | | |
| | Фосфат | | |
| | Сульфат | | |
| 3 | Хлорид | Отбирают в мерную колбу 1,25 см$^3$ градуировочного раствора № 6, доводят до метки раствором разбавления по 6.4.3 и перемешивают | 1,0 |
| | Нитрат | | |
| | Фосфат | | |
| | Сульфат | | |
| 2 | Хлорид | Отбирают в мерную колбу 1,25 см$^3$ градуировочного раствора № 5, доводят до метки раствором разбавления по 6.4.3 и перемешивают | 0,5 |
| | Нитрат | | |
| | Фосфат | | |
| | Сульфат | | |
| 1 | Хлорид | Отбирают в мерную колбу 2,5 см$^3$ градуировочного раствора № 3, доводят до метки раствором разбавления по 6.4.3 и перемешивают | 0,1 |
| | Нитрат | | |
| | Фосфат | | |
| | Сульфат | | |

Растворы используют свежеприготовленные.

**6.4.6 Приготовление контрольного раствора смеси анионов**

В качестве контрольного раствора используют заново приготовленный градуировочный раствор № 5.

**6.5 Подготовка хроматографа к работе**

**6.5.1 Общие положения**

Подготовку хроматографа к работе и его выключение после завершения работы проводят в соответствии с руководством по эксплуатации. Задают температуру детектора 30 °С. Устанавливают объемную скорость потока подвижной фазы и объем дозирования пробы, рекомендованные изготовителем хроматографа и колонки в зависимости от ее типоразмера. Для хроматографической колонки (см. 4.2) объем дозирования составляет 50 мм$^3$, а объемная скорость рабочего элюента (см. 6.2.2) — 1,5 см$^3$/мин.

**6.5.2 Проверка стабильности характеристик хроматографической колонки**

Проверку стабильности характеристик хроматографической колонки в процессе эксплуатации проводят не реже одного раза в две недели.

Регистрируют пробную хроматограмму градуировочного раствора № 5 (см. 6.4.5) и, используя программное обеспечение к хроматографу, находят время удерживания пиков каждого аниона, число теоретических тарелок и коэффициент асимметрии, а также разрешение соседних пиков, в том числе пиков цитрат- и малат-ионов (см. приложение Б).

Характеристики хроматографической колонки признают приемлемыми при выполнении следующих условий:

- время удерживания соответствующего хроматографического пика отличается от значения, полученного в предыдущий период, не более чем на 5 %;
- число теоретических тарелок не менее 500 для хлорида и не менее 1500 для нитрата, фосфата и сульфата;
- коэффициенты асимметрии всех пиков не превышают 2,0;
- разрешение соседних пиков не менее 0,5.

При невыполнении хотя бы одного из условий находят и устраняют причину нестабильности, после чего заново проводят градуировку хроматографа по 6.6 или производят замену колонки на новую.

Допускается программная коррекция времени удерживания пика определенного компонента при условии положительного результата контроля стабильности градуировочной характеристики (см. 6.7).

### 6.6 Градуировка хроматографа

Градуировку хроматографа проводят при смене хроматографических колонок, изменении условий хроматографического анализа (например, объемной скорости подачи подвижной фазы) или при неудовлетворительных результатах контроля стабильности ранее установленной градуировочной характеристики.

Для градуировки хроматографа используют градуировочные растворы (см. 6.4.5).

Регистрируют (см. 7.3) хроматограммы градуировочных растворов, начиная с растворов низких концентраций, не менее двух раз. Используя программное обеспечение к хроматографу, на хроматограммах идентифицируют пики анионов, вычисляют значения площадей пиков и для каждого аниона устанавливают градуировочную характеристику в виде линейной зависимости

$$c = k \cdot S, \tag{1}$$

где $c$ — массовая концентрация аниона, мг/дм$^3$;

$k$ — градуировочный коэффициент, мг · дм$^{-3}$ · мкСм$^{-1}$ · с$^{-1}$;

$S$ — площадь пика, мкСм · с.

При этом градуировочный коэффициент $k$, мг · дм$^{-3}$ · мкСм$^{-1}$ · с$^{-1}$, вычисляют методом наименьших квадратов по формуле

$$k = \frac{\sum (S_i \cdot c_i)}{\sum S_i^2}, \tag{2}$$

где $S_i$ — площадь пика соответствующего аниона при анализе $i$-го градуировочного раствора, мкСм · с;

$c_i$ — массовая концентрация аниона в $i$-м градуировочном растворе, мг/дм$^3$.

Примечание — Градуировочная зависимость в массовых концентрациях может использоваться для вычислений содержания анионов в массовых долях.

После завершения градуировки хроматографа проверяют приемлемость градуировочной характеристики, используя для этого вычисленный программой коэффициент корреляции, который должен быть не менее 0,99. При невыполнении этого условия градуировку хроматографа повторяют.

### 6.7 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят ежедневно перед началом работы и периодически в процессе работы, используя для этого контрольный раствор по 6.4.6.

Регистрируют хроматограмму контрольного раствора и, используя градуировочную характеристику, при помощи программного обеспечения вычисляют массовую концентрацию (массовую долю) анионов в контрольном растворе. Градуировочная характеристика признается стабильной при выполнении условия

$$\frac{|C_{k,j} - C_{k0,j}|}{C_{k0,j}} \cdot 100 \le 0{,}7 \cdot \delta_j, \tag{3}$$

где $j$ — номер, обозначающий определенный анион;

$C_{к,j}$ — измеренное значение массовой концентрации (массовой доли) $j$-го аниона в контрольном растворе, мг/дм$^3$ (млн$^{-1}$);

$C_{к0,j}$ — фактическое значение массовой концентрации (массовой доли) $j$-го аниона в контрольном растворе, мг/дм$^3$ (млн$^{-1}$);

$\delta_j$ — границы относительной погрешности при доверительной вероятности $P$ = 0,95 (см. таблицу 2), соответствующие фактическому значению массовой концентрации (массовой доли) $j$-го аниона в контрольном растворе, %.

При невыполнении условия (3) для какого-либо аниона градуировочную характеристику для него устанавливают заново.

## 7 Проведение измерений

### 7.1 Условия проведения измерений

Измерения проводят при следующих условиях:

- температура окружающего воздуха . . . . . (25 ± 5) °С;
- относительная влажность воздуха . . . . . не более 80 %;
- атмосферное давление . . . . . от 87,0 до 107 кПа.

### 7.2 Подготовка проб для измерений

7.2.1 Осветленные соки, нектары и сокосодержащие напитки, не содержащие нерастворимые в воде вещества, разбавляют в 100 раз. Для этого 1 см$^3$ пробы помещают в мерную колбу вместимостью 100 см$^3$, доводят до метки водой и перемешивают. При необходимости после разбавления пробу центрифугируют. Отбирают в медицинский шприц через иглу ориентировочно 2 см$^3$ полученного раствора, заменяют иглу на дисковый фильтр с размером пор 0,45 мкм и отфильтровывают в виалу приблизительно 1 см$^3$ этого раствора. Фильтрат используют для хроматографического анализа.

7.2.2 Соки, нектары, морсы и сокосодержащие напитки с мякотью или содержащие нерастворимые в воде вещества предварительно центрифугируют при скорости вращения, обеспечивающей фактор разделения не менее 1000 *g*, в течение 15 мин. После этого аккуратно отбирают 1 см$^3$ водного слоя над осадком, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см$^3$, доводят до метки водой и перемешивают. Отбирают в медицинский шприц через иглу ориентировочно 2 см$^3$ полученного раствора, заменяют иглу на дисковый фильтр с размером пор 0,45 мкм и отфильтровывают в виалу 1 см$^3$ этого раствора. Фильтрат используют для хроматографического анализа.

7.2.3 Пробы концентрированных соков (пюре) разбавляют весовым методом ориентировочно в 500 раз. Для этого взвешивают от 0,100 до 0,150 г пробы ($m_X$) с погрешностью ± 0,001 г и добавляют воду до суммарной массы ($m_{общ}$) от 50 до 75 г. Если концентрированный сок (пюре) содержит мякоть или нерастворимые в воде вещества, то пробу центрифугируют аналогично 7.2.2.

Затем отбирают в медицинский шприц через иглу ориентировочно 2 см$^3$ полученного раствора (центрифугата), заменяют иглу на дисковый фильтр с размером пор 0,45 мкм и отфильтровывают в виалу приблизительно 1 см$^3$ этого раствора (центрифугата). Фильтрат используют для хроматографического анализа.

7.2.4 Воду, используемую для производства соковой продукции, анализируют без разбавления прямым вводом в хроматографическую колонку.

### 7.3 Проведение хроматографических измерений

Регистрируют хроматограммы проб, подготовленных по 7.2.1—7.2.3, и хроматограмму воды, подготовленной по 7.2.4, и идентифицируют пики анионов по совпадению времени удерживания со временем удерживания, полученным при контроле стабильности градуировочной характеристики. Используя программное обеспечение к хроматографу, вычисляют площади пиков ($S_{изм}$, мкСм · с) и массовую концентрацию (массовую долю) анионов в подготовленной пробе [$c_{изм}$, мг/дм$^3$, (млн$^{-1}$)].

## 8 Обработка результатов измерений

8.1 Если подготовку пробы проводили по 7.2.1 или 7.2.2, то массовую концентрацию хлорида, нитрата, фосфата и сульфата в пробе $C$, мг/дм$^3$, вычисляют по формуле

$$C = \frac{c_{изм} \cdot V_2}{V_1}, \quad (4)$$

где $c_{изм}$ — измеренная по 7.3 массовая концентрация соответствующего аниона в подготовленной пробе, мг/дм$^3$;

$V_2$ — объем мерной колбы, взятый для разбавления пробы, см$^3$;

$V_1$ — объем пробы, отобранный для анализа, см$^3$.

За результат измерений массовой концентрации хлорида, нитрата, фосфата и сульфата в пробе принимают среднеарифметическое значение ($\overline{C}$) результатов двух параллельных измерений ($C_1$ и $C_2$) при выполнении условия

$$100 \cdot \frac{|C_1 - C_2|}{\overline{C}} \le r_{отн}, \quad (5)$$

где $C_1$ и $C_2$ — результаты параллельных измерений массовой концентрации анионов, мг/дм$^3$;

$\overline{C}$ — среднеарифметическое значение результатов двух параллельных измерений, мг/дм$^3$;

$r_{отн}$ — предел повторяемости (см. таблицу 2), %.

8.2 Если подготовку пробы проводили по 7.2.3, то массовую долю хлорида, нитрата, фосфата и сульфата в пробе $X$, млн$^{-1}$, вычисляют по формуле

$$X = \frac{c_{изм} \cdot m_{общ}}{m_X}, \quad (6)$$

где $c_{изм}$ — измеренное по 7.3 значение массовой доли соответствующего аниона в подготовленной пробе, млн$^{-1}$;

$m_{общ}$ — масса анализируемой пробы с добавкой воды (см. 7.2.3), г;

$m_X$ — масса анализируемой пробы, г.

За результат измерений массовой доли хлорида, нитрата, фосфата и сульфата в пробе принимают среднеарифметическое значение($\overline{X}$) результатов двух параллельных измерений ($X_1$ и $X_2$) при выполнении условия

$$100 \cdot \frac{|X_1 - X_2|}{\overline{X}} \le r_{отн}, \quad (7)$$

где $X_1$ и $X_2$ — результаты параллельных измерений массовой доли анионов, млн$^{-1}$;

$\overline{X}$ — среднеарифметическое значение результатов двух параллельных измерений, млн$^{-1}$;

$r_{отн}$ — предел повторяемости (см. таблицу 2), %.

При невыполнении условий (5) и (7) получают еще два результата измерений в соответствии с разделом 7 и затем используют методы проверки приемлемости четырех результатов параллельных определений и вычисления результата измерений согласно ГОСТ ИСО 5725-6 (подраздел 5.2).

## 9 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов измерений с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 2.

Таблица 2

| Диапазон измерений, мг/дм$^3$ (млн$^{-1}$) | Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях повторяемости при $P$ = 0,95) $r_{отн}$, % | Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях воспроизводимости при $P$ = 0,95) $R_{отн}$, % | Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности $P$ = 0,95) ± $\delta$, % |
|---|---|---|---|
| Хлорид | | | |
| От 0,1 до 1,0 включ. | 22 | 29 | 20 |
| Св. 1,0 » 20,0 » | 8 | 12 | 9 |
| Нитрат | | | |
| От 0,1 до 1,0 включ. | 20 | 26 | 18 |
| Св. 1,0 » 20,0 » | 10 | 15 | 11 |
| Фосфат | | | |
| От 0,1 до 0,5 включ. | 11 | 17 | 12 |
| Св. 0,5 » 20,0 » | 8 | 12 | 9 |

*Окончание таблицы 2*

| Диапазон измерений, мг/дм$^3$ (млн$^{-1}$) | Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях повторяемости при $P$ = 0,95) $r_{отн}$, % | Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях воспроизводимости при $P$ = 0,95) $R_{отн}$, % | Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности $P$ = 0,95) ± $\delta$, % |
|---|---|---|---|
| Сульфат | | | |
| От 0,1 до 1,0 включ. | 22 | 32 | 22 |
| Св. 1,0 » 20,0 » | 17 | 23 | 15 |
| Примечание — Значения метрологических характеристик выбирают в соответствии с результатом измерений массовой концентрации (доли) аниона в разбавленной пробе. | | | |

## 10 Оформление результатов измерений

Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний, который оформляют в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО/МЭК 17025, при этом протокол испытаний должен содержать ссылку на настоящий стандарт.

Результаты измерений массовой концентрации хлорида, нитрата, фосфата и сульфата (при подтвержденном в лаборатории соответствии порядка проведения измерений требованиям настоящего стандарта) представляют в виде

$$\overline{C} \pm \Delta_C, \quad (8)$$

где $\overline{C}$ — результат измерений, полученный в соответствии с разделом 8.1, мг/дм$^3$;

$\Delta_C$ — границы абсолютной погрешности измерений массовой концентрации хлорида, нитрата, фосфата и сульфата ($P$ = 0,95), мг/дм$^3$, которые вычисляют по формуле

$$\Delta_C = 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{C}, \quad (9)$$

где $\delta$ — показатель точности (см. таблицу 2), %.

Результат измерений округляют до двух значащих цифр.

Результаты измерений массовой доли хлорида, нитрата, фосфата и сульфата (при подтвержденном в лаборатории соответствии порядка проведения измерений требованиям настоящего стандарта) представляют в виде

$$\overline{X} \pm \Delta_X, \quad (10)$$

где $\overline{X}$ — результат измерений, полученный в соответствии с 8.2, млн$^{-1}$;

$\Delta_X$ — границы абсолютной погрешности измерений массовой доли хлорида, нитрата, фосфата и сульфата ($P$ = 0,95), млн$^{-1}$, которые вычисляют по формуле

$$\Delta_X = 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{X}, \quad (11)$$

где $\delta$ — показатель точности (см. таблицу 2), %.

Числовое значение результата измерений должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение абсолютной погрешности, содержащее не более двух значащих цифр.

## 11 Контроль качества результатов измерений

Контроль качества результатов измерений в лаборатории предусматривает организацию и проведение внутрилабораторного контроля с учетом требований ГОСТ ИСО 5725-6 (раздел 6) или [1].

## 12 Требования безопасности

### 12.1 Условия безопасного проведения работ

При проведении измерений следует соблюдать требования:

- электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 и технической документацией на хроматограф;
- пожарной безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004;
- безопасности при работе с вредными веществами в соответствии с ГОСТ 12.1.007.

### 12.2 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке результатов допускается специалист, имеющий высшее или специальное образование, опыт работы в химической лаборатории и изучивший инструкцию по эксплуатации жидкостного хроматографа. Первое применение метода в лаборатории должно проводиться под руководством специалиста, владеющего теорией высокоэффективной жидкостной хроматографии и имеющего практические навыки в этой области.

**Приложение А**
**(справочное)**

## Приготовление растворов анионов из солей

А.1 Растворы хлорид-, нитрат-, сульфат- и фосфат-ионов массовой концентрации 1 г/дм$^3$, которые могут быть использованы для приготовления исходного раствора смеси анионов по 6.4.4, могут быть получены с использованием соответствующих солей.

### А.2 Приготовление раствора хлорид-ионов массовой концентрации 1 г/дм$^3$

(0,1648 ± 0,0001) г хлористого натрия (см. 4.21) растворяют в стакане приблизительно в 50 см$^3$ воды, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см$^3$, доводят водой до метки и перемешивают.

Срок хранения раствора — не более 3 мес в сосуде из полимерного материала.

### А.3 Приготовление раствора нитрат-ионов массовой концентрации 1 г/дм$^3$

(0,1630 ± 0,0001) г азотнокислого калия (см. 4.22) растворяют в стакане приблизительно в 50 см$^3$ воды, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см$^3$, доводят водой до метки и перемешивают.

Срок хранения раствора — не более 3 мес в сосуде из полимерного материала.

### А.4 Приготовление раствора сульфат-ионов массовой концентрации 1 г/дм$^3$

(0,1479 ± 0,0001) г сернокислого натрия (см. 4.23), предварительно прокаленного при температуре 500 °С, растворяют в стакане приблизительно в 50 см$^3$ воды, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см$^3$, доводят водой до метки и перемешивают.

Срок хранения раствора — не более 3 мес в сосуде из полимерного материала.

### А.5 Приготовление раствора фосфат-ионов массовой концентрации 1 г/дм$^3$

(0,1433 ± 0,0001) г фосфорнокислого калия однозамещенного (см. 4.24) растворяют в стакане приблизительно в 50 см$^3$ воды, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см$^3$, доводят водой до метки и перемешивают.

Срок хранения раствора — не более 3 мес в сосуде из полимерного материала.

## Приложение Б
## (справочное)

## Формулы для вычисления характеристик хроматографической колонки

Б.1 Число теоретических тарелок вычисляют по формуле

$$N = 16 \cdot \left(\frac{t_R}{W_b}\right)^2 = 5{,}545 \cdot \left(\frac{t_R}{W_h}\right)^2, \quad (Б.1)$$

где $t_R$ — время удерживания пика, мин;
$W_h$ — ширина пика на его полувысоте, мин;
$W_b$ — ширина пика у основания, мин.

Б.2 Разрешение ($R_s$) вычисляют по формуле

$$R_s = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{W_{b1} + W_{b2}}, \quad (Б.2)$$

где $t_{R2}$, $t_{R1}$ — время удерживания двух пиков, мин;
$W_{b1}$, $W_{b2}$ — ширина пиков у основания, мин.

Б.3 Коэффициент асимметрии $A_s$ вычисляют по формуле

$$A_s = \frac{A}{B}, \quad (Б.3)$$

где $A$ и $B$ — полуширина пика на высоте 10 % от высоты в максимуме, измеренная справа и слева от максимума соответственно, мин.

В таблицах Б.1 и Б.2 приведены характеристики, полученные при использовании хроматографической колонки по 4.2.

Таблица Б.1 — Время удерживания, число теоретических тарелок и коэффициент асимметрии пиков

| Компонент | Время удерживания, мин | Число теоретических тарелок ($N$) | Коэффициент асимметрии ($A_s$) |
|---|---|---|---|
| Хлорид | 2,6 ± 0,1 | 570 | 0,33 |
| Нитрат | 5,1 ± 0,3 | 2450 | 0,65 |
| Фосфат | 8,4 ± 0,4 | 1742 | 1,38 |
| [Цитрат, Малат]* | 9,8 ± 0,5 | 1733 | 0,82 |
| Сульфат | 10,7 ± 0,5 | 1689 | 1,52 |
| * Пики цитрата и малата не разделяются. | | | |

Таблица Б.2 — Разрешение соседних пиков

| Компоненты | Разрешение ($R_s$) |
|---|---|
| Хлорид/Нитрат | 6,76 |
| Нитрат/Фосфат | 5,64 |
| Фосфат/[Цитрат, Малат] | 1,70 |
| [Цитрат, Малат]/Сульфат | 0,94 |

## Библиография

[1] РМГ 76—2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

УДК 543.544.14:664.863:006.354 МКС 67.080.01 Н69

Ключевые слова: продукция соковая из фруктов и овощей, анионы, хлориды, нитраты, фосфаты, сульфаты, метод ионной жидкостной хроматографии, кондуктометрический детектор, массовая концентрация, массовая доля

Редактор *М.Е. Никулина*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Л.С. Лысенко*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 09.02.2017. Подписано в печать 15.02.2017. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 2,10. Тираж 33 экз. Зак. 358.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru