МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDRDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 33462— 2015

ПРОДУКЦИЯ СОКОВАЯ

Определение натрия, калия, кальция и магния методом атомно-абсорбционной спектрометрии

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Некоммерческой организацией «Российский союз производителей соков» (РСПС)

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт)

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 27 октября 2015 г. № 81-П)

За принятие голосовали:

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
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 26 ноября 2015 г. № 1993-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 33462—2015 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2017 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, 2016

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

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

ПРОДУКЦИЯ СОКОВАЯ
Определение натрия, калия, кальция и магния методом атомно-абсорбционной спектрометрии

Juice products.
Determination of sodium, potassium, calcium and magnesium
by atomic absorption spectrometry method

Дата введения — 2017—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на фруктовые и овощные соки, нектары, сокосодержащие напитки, фруктовые и овощные концентрированные соки, пюре и концентрированные пюре, морсы и концентрированные морсы (далее – соковая продукция) и устанавливает метод определения (измерения) массовых концентраций натрия, калия, кальция и магния в них с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии с атомизацией в пламени.

Диапазоны измерений массовой концентрации:

- натрия – от 5 до 2000 мг/дм^3;
- калия – от 5 до 5000 мг/дм^3;
- кальция – от 5 до 1000 мг/дм^3;
- магния – от 5 до 500 мг/дм^3.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 8.315—97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

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

ГОСТ 12.1.005—88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

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

ГОСТ 12.1.018—93 Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования

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

ГОСТ OIML R 76-1—2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

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

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

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

ГОСТ 5457—75 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия

---

* 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».

ГОСТ ИСО 5725-1—2003* Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

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

ГОСТ 11125—84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

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

ГОСТ 17433—80 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности

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 26671—2014 Продукты переработки фруктов и овощей, консервы мясные и мясорастительные. Подготовка проб для лабораторных анализов

ГОСТ 26929—94 Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных калия, натрия, кальция и магния

ГОСТ 28311—89 Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227—91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31671—2012 (EN 13805:2002) Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Подготовка проб методом минерализации при повышенном давлении

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 предварительной минерализации пробы с добавкой химического окислителя (азотной кислоты) и измерении поглощения излучения резонансной длины волны атомным паром натрия, калия, кальция и магния, образующимся в результате атомизации в ацетилен-кислородном пламени горелки атомно-абсорбционного спектрометра, в которую для предотвращения частичной ионизации металлов в пламени при измерении натрия и калия (с целью видоизменения матрицы***) добавлен хлорид цезия, а при измерении кальция и магния – хлорид лантана.

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

Весы неавтоматического действия по ГОСТ OIML R 76-1 специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 210 г и поверочным интервалом весов ± 0,001.

Спектрометр атомно-абсорбционный, укомплектованный горелкой для пламени ацетилен-воздух, корректором фонового поглощения и источниками резонансного излучения (лампами с полым катодом) с рабочим диапазоном длин волн от 190 до 900 нм.

Система СВЧ минерализации проб под давлением с комплектом реакционных емкостей или печь двухкамерная программируемая с диапазоном рабочих температур от 200 °С до 700 °С.

Дозаторы пипеточные переменной вместимости дозирования 0,200–1,000 $см^3$ с метрологическими характеристиками по ГОСТ 28311.

---

* В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения».

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

*** Матрица – компонент или совокупность компонентов, входящих в состав пробы соковой продукции и являющихся ее основой.

Колбы мерные, пластиковые 2-10-2, 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2, 2-100, 2-500-2 по ГОСТ 1770.

Цилиндры пластиковые 1-50-2, 1-100-2 по ГОСТ 1770.

Стаканы В-1-50, В-1-100 по ГОСТ 25336.

Стаканы из кварцевого стекла подходящей вместимости для минерализации проб в печи.

Пипетки с одной отметкой 1-2-2, 2-2-5, 2-2-10, 2-2-20, 2-2-25 по ГОСТ 29169.

Пипетка градуированная 2-2-2-10 по ГОСТ 29227.

Центрифуга лабораторная, обеспечивающая фактор разделения не менее 300 g в комплекте с центрифужными пробирками вместимостью 50 $см^3$ или более.

Государственные стандартные образцы (ГСО) или межгосударственные стандартные образцы (МСО) состава водных растворов катионов калия, кальция, магния, натрия с аттестованным значением массовой концентрации 1 $г/дм^3$ и допускаемой относительной погрешностью ± 1 % при доверительной вероятности P = 0,95 по ГОСТ 8.315*.

Примечание – Вместо ГСО (МСО) состава водных растворов индивидуальных калия, натрия, кальция и магния допускается использовать многокомпонентные ГСО (МСО) состава водных растворов калия, натрия, кальция и магния.

Цезий хлористый CsCl, оптически чистый, с массовой долей основного вещества не менее 99,5 %.

Лантан (III) хлористый 7-водный $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ (хлорид лантана), с массовой долей основного вещества не менее 99,9 % и остаточным содержанием ионов кальция и магния менее 0,001 %.

Кислота азотная по ГОСТ 11125, ос. ч. 27–4.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, х. ч.

Ацетилен растворенный, марки «А» по ГОСТ 5457, в баллоне, снабженном редуктором.

Воздух сжатый класса «0» по ГОСТ 17433. Допускается использовать компрессоры любого типа, обеспечивающие необходимое давление и чистоту воздуха.

Вода по ГОСТ ISO 3696, 1-й степени чистоты.

Допускается применение других средств измерений, вспомогательного оборудования, не уступающих вышеуказанным по метрологическим и техническим характеристикам, а также посуды, реактивов и материалов, по качеству не хуже вышеуказанных.

5 Отбор и подготовка проб

5.1 Отбор проб – по ГОСТ 26313, подготовка лабораторных проб – по ГОСТ 26671.

5.2 Общие указания по проведению минерализации – по ГОСТ 31671 и ГОСТ 26929 и в соответствии с инструкцией по эксплуатации оборудования для пробоподготовки.

5.3 Рекомендуемый объем пробы соковой продукции для минерализации – от 1 до 5 $см^3$.

6 Условия проведения измерений

При подготовке к проведению измерений и проведении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С .....(20 ± 5);
- атмосферное давление, кПа..... .....от 84,0 до 106,7;
- влажность воздуха, %.....не более 80;
- напряжение в питающей сети, В .....(220 ± 22);
- частота переменного тока в питающей сети, Гц... .....(50 ± 1).

В помещениях, предназначенных для проведения измерений, не допускается загрязненность воздуха рабочей зоны пылью, агрессивными веществами, вибрация, электромагнитные помехи или другие факторы, влияющие на оптические измерения.

7 Подготовка к проведению измерений

7.1 Подготовка атомно-абсорбционного спектрометра к работе

Включение атомно-абсорбционного спектрометра, настройку высоты пламени над горелкой, расходов воздуха и ацетилена, его вывод на рабочий режим и выключение по окончании работы осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации и таблицей 1.

* Например, натрий (17К-1) – ГСО 8062-94 (МСО 0018:1998), калий (18К-1) – ГСО 8092-94 (МСО 0019:1998), кальций (19К-1) – ГСО 8065-94 (МСО 0020:1998), магний (20К-1) – ГСО 7190-95 (МСО 0085:1999).

Таблица 1 – Условия проведения измерений на атомно-абсорбционном спектрометре с атомизацией в пламени

Элемент	Длина волны, нм	Ширина щели, нм	Тип пламени
Натрий	589,0	0,2–0,5	C_2H_2/воздух
Кальций	422,7	0,2–0,5	C_2H_2/воздух
Калий	766,5	1,0	C_2H_2/воздух
Магний	285,2	0,5	C_2H_2/воздух

7.2 Подготовка посуды и реактивов

Всю используемую для отбора, хранения и измерения проб посуду промывают азотной кислотой, разбавленной водой по ГОСТ ISO 3696 в соотношении 1:1, затем большим количеством водопроводной воды и в заключении ополаскивают три–четыре раза водой по ГОСТ ISO 3696. Для приготовления растворов проб соковой продукции, градуировочных и других растворов, используемых при проведении измерений, применяют воду одной и той же партии.

7.3 Приготовление исходного раствора хлорида цезия с массовой концентрацией ионов цезия 40 г/дм^3

(4,00 ± 0,01) г хлорида цезия растворяют в стакане в небольшом количестве воды, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем содержимого водой до метки.

Срок годности раствора при комнатной температуре в полимерной посуде – не более 3 мес.

7.4 Приготовление исходного раствора хлорида лантана с массовой концентрацией ионов лантана 50 г/дм^3

(13,40 ± 0,01) г семиводного хлорида лантана растворяют в стакане в небольшом количестве воды, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем содержимого водой до метки.

Срок годности раствора при комнатной температуре в полимерной посуде – не более 3 мес.

7.5 Приготовление растворов для компенсации фонового сигнала атомно-абсорбционного спектрометра (модификаторов матрицы)

При измерении калия и натрия для установления нулевого значения абсорбции используют раствор хлорида цезия массовой концентрации 4,0 г/дм^3, который готовят точным разведением исходного раствора в десять раз. При измерении кальция и магния для установления нулевого значения абсорбции используют раствор хлорида лантана массовой концентрации 5,0 г/дм^3, который готовят точным разведением исходного раствора в десять раз.

Срок годности раствора при комнатной температуре в полимерной посуде – не более 3 мес.

8 Проведение измерений

8.1 Приготовление градуировочных растворов

8.1.1 Основной градуировочный раствор ионов калия, кальция, магния, натрия в варианте без применения модификаторов

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 помещают 25,00 см^3 стандартного раствора калия (1 г/дм^3), 10,00 см^3 стандартного раствора кальция (1 г/дм^3), 10,00 см^3 стандартного раствора магния (1 г/дм^3), 10,00 см^3 стандартного раствора натрия (1 г/дм^3), доводят объем колбы водой до метки, раствор перемешивают.

8.1.2 Градуировочные растворы ионов калия, кальция, магния, натрия в варианте без применения модификаторов

Готовят градуировочные растворы в концентрациях согласно таблице 2.

Таблица 2 – Состав градуировочных растворов в варианте без применения модификатора

Компоненты градуировочного раствора	Концентрации компонентов в градуировочном растворе				
	Основной по 8.1.1	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Разведение, раз	–	2	4	10	20
Калий, мг/дм^3	50	25	12,5	5	2,5
Кальций, мг/дм^3	20	10	5	2	1
Магний, мг/дм^3	20	10	5	2	1
Натрий, мг/дм^3	20	10	5	2	1

Градуировочный раствор № 1. В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 50 см^3 основного градуировочного раствора, доводят объем колбы водой до метки, раствор перемешивают.

Градуировочный раствор № 2. В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 50 см^3 градуировочного раствора № 1, доводят объем колбы водой до метки, раствор перемешивают.

Градуировочный раствор № 3. В мерную колбу объемом 50 см^3 помещают 5,00 см^3 основного градуировочного раствора, доводят объем колбы водой до метки, раствор перемешивают.

Градуировочный раствор № 4. В мерную колбу объемом 50 см^3 помещают 5,00 см^3 градуировочного раствора № 1, доводят объем колбы водой до метки, раствор перемешивают.

8.1.3 Основные градуировочные растворы ионов калия, кальция, магния, натрия в варианте с применением модификаторов

Основной градуировочный раствор ионов калия и натрия. В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 50 см^3 стандартного раствора калия (1 г/дм^3), 20,00 см^3 стандартного раствора натрия (1 г/дм^3), 10,00 см^3 исходного раствора хлорида цезия, доводят объем колбы водой до метки, раствор перемешивают.

Основной градуировочный раствор ионов кальция и магния. В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10,00 см^3 стандартного раствора кальция (1 г/дм^3), 10,00 см^3 стандартного раствора магния (1 г/дм^3), 10,00 см^3 исходного раствора хлорида лантана, доводят объем колбы водой до метки, раствор перемешивают.

8.1.4 Градуировочные растворы ионов натрия, калия, кальция, магния в варианте с применением модификаторов

Готовят градуировочные растворы в концентрациях согласно таблице 3.

Таблица 3 – Состав градуировочных растворов в варианте с применением модификатора

Компоненты градуировочного раствора	Концентрации компонентов в градуировочном растворе				
	Основной по 8.1.3	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Разведение, раз	–	5	10	20	50
Натрий, мг/дм^3	200	40	20	10	4
Калий, мг/дм^3	500	100	50	25	10
Кальций, мг/дм^3	100	20	10	5	2
Магний, мг/дм^3	100	20	10	5	2

Градуировочный раствор № 1 калия и натрия. В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 20,00 см^3 основного градуировочного раствора калия и натрия, 8,00 см^3 исходного раствора хлорида цезия, доводят объем колбы водой до метки, раствор перемешивают.

Градуировочный раствор № 2 калия и натрия. В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 25,00 см^3 градуировочного раствора № 1 калия и натрия, 1,00 см^3 исходного раствора хлорида цезия, доводят объем колбы водой до метки, раствор перемешивают.

Градуировочный раствор № 3 калия и натрия. В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 25,00 см^3 градуировочного раствора № 2 калия и натрия, 2,50 см^3 исходного раствора хлорида цезия, доводят объем колбы водой до метки, раствор перемешивают.

Градуировочный раствор № 4 калия и натрия. В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 2,00 см^3 основного градуировочного раствора калия и натрия, 9,80 см^3 исходного раствора хлорида цезия, доводят объем колбы водой до метки, раствор перемешивают.

Градуировочный раствор № 1 кальция и магния. В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 20,00 см^3 основного градуировочного раствора кальция и магния, 8,00 см^3 исходного раствора хлорида лантана, доводят объем колбы водой до метки, раствор перемешивают.

Градуировочный раствор № 2 кальция и магния. В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 25,00 см^3 градуировочного раствора № 1 кальция и магния, 2,50 см^3 исходного раствора хлорида лантана, доводят объем колбы водой до метки, раствор перемешивают.

Градуировочный раствор № 3 кальция и магния. В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 25,00 см^3 градуировочного раствора № 2 кальция и магния, 2,50 см^3 исходного раствора хлорида лантана, доводят объем колбы водой до метки, раствор перемешивают.

Градуировочный раствор № 4 кальция и магния. В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 2,00 см^3 основного градуировочного раствора кальция и магния, 9,80 см^3 исходного раствора хлорида лантана, доводят объем колбы водой до метки, раствор перемешивают.

Относительная погрешность приготовленных рабочих градуировочных растворов не превышает ± 2 %, P = 0,95.

Градуировочные растворы хранят в холодильнике при температуре от 4 °С до 10 °С.

Срок годности основных градуировочных растворов в полимерной посуде – не более 3 мес.

Срок годности градуировочных растворов № 1 – № 4 – не более двух недель.

8.2 Установление градуировочной характеристики

8.2.1 Анализ градуировочных растворов и оценку градуировочной характеристики проводят перед каждой серией измерений. Для этого анализируют фоновый раствор и градуировочные растворы по двум параллельным измерениям и на основе полученных данных методом наименьших квадратов находят функциональную зависимость сигнала от концентрации.

Процедуры установления градуировочной зависимости проводят в соответствии с руководством пользователя программным обеспечением.

8.2.2 Для установления градуировочной характеристики* измеряют отклики сигналов два раза в условиях повторяемости [A_{0i} для фонового раствора, приготовленного по 7.5**, и затем A_i для градуировочных растворов натрия, калия, кальция и магния (см. таблицы 2 или 3), в порядке возрастания их концентрации].

Компенсируют измеренные сигналы прибора по фоновому раствору

$$A_i^{'} = A_i - A_0, \quad (1)$$

где A_i' – исправленный отклик сигнала на фоновый раствор;

A_i – отклик сигнала;

A_0 – отклик сигнала фонового раствора.

Используют наиболее чувствительные линии поглощения натрия, калия, кальция и магния со следующими длинами волн:

Na – 589,0 нм;

K – 766,5 или 769,9 нм;

Ca – 422,7 нм;

Mg – 285,2 нм.

8.2.3 Вычисляют средние значения аналитических (выходных) сигналов и проверяют приемлемость аналитических сигналов с показателем повторяемости по условию

$$\frac{|A_1 - A_2|}{\overline{A}} \cdot 100 \le r_{отн}, \quad (2)$$

где A_1 – величина абсорбции при первом измерении, е. о. п.;

A_2 – величина абсорбции при втором измерении, е. о. п.;

$\overline{A}$ – среднее значение абсорбции, е. о. п.;

100 – коэффициент перехода от абсолютных величин к процентам;

$r_{отн}$ – предел повторяемости измерения, %.

При превышении предела повторяемости необходимо повторить измерение, устранив причину неудовлетворительных результатов.

8.2.4 Для каждого из измеряемых натрия, калия, кальция и магния строят градуировочный график в виде линейной зависимости величины абсорбции*** от массовой концентрации натрия, калия, кальция и магния в градуировочных растворах с помощью программного обеспечения прибора.

Допускается применять линейную, кусочно-линейную или сглаженную нелинейную аппроксимацию градуировочной функции. Для каждой малой серии измерений при построении графика используют среднеарифметические значения абсорбции стандартных растворов сравнения, полученные в двух градуировках (до и после измерений абсорбции анализируемых растворов) и исправленные на значение абсорбции фонового раствора, приготовленного по 7.5*[4].

8.3 Контроль стабильности градуировочной характеристики

8.3.1 Стабильность градуировочной характеристики контролируют не реже, чем через каждые 15 проб.

8.3.2 Для этого проводят по два параллельных измерения градуировочных растворов, приготовленных по разделу 8, вычисляют относительное отклонение средней концентрации,

---

* Используется градуировка в виде модели квадратического полинома (см. приложение А).

** Для измерений, выполненных без применения модификаторов в качестве фонового раствора используют воду.

*** Возможно применение метода эмиссии вместо метода абсорбции.

*[4] Для измерений, выполненных без применения модификаторов, в качестве фонового раствора используют воду.

найденной по градуировочной характеристике от номинального значения концентрации градуировочного раствора. Используют не менее двух градуировочных растворов натрия, калия, кальция и магния металлов с массовой концентрацией, близкой к началу и концу градуировочной характеристики.

8.3.3 Градуировочная зависимость признается стабильной, если для обоих градуировочных растворов выполняется условие

$$100 \cdot |C - C_к| \le 0{,}84 \cdot \delta \cdot C_к , \quad (3)$$

где C – результат контрольного измерения массовой концентрации натрия, калия, кальция и магния в этом же градуировочном растворе, мг/дм^3;

$C_к$ – действительное значение массовой концентрации натрия, калия, кальция и магния в градуировочном растворе, мг/дм^3;

δ – относительная погрешность построения градуировочной характеристики, δ_{Ca} = 11 %, δ_{Mg} = δ_{Na} = δ_K = 6 %.

В случае невыполнения условия (3) для обоих градуировочных растворов проводят повторную градуировку прибора. Если условие (3) не выполняется только для одного градуировочного раствора, то этот раствор измеряют повторно. Если при повторном измерении условие (3) выполняется, то градуировочная характеристика считается стабильной, если условие (3) не выполняется, то проводят повторную градуировку прибора.

При использовании программного обеспечения атомно-абсорбционного спектрометра проводят проверку линейности градуировочной характеристики по коэффициенту корреляции.

Градуировочная характеристика должна в таком случае соответствовать линейной зависимости с коэффициентом корреляции не менее 0,995.

8.4 Подготовка проб

8.4.1 Концентрированные пробы разводят до концентрации готовых продуктов водой. Далее подготовленные таким образом пробы или пробы готовых продуктов разводят в зависимости от применения модификатора по 8.4.2 или 8.4.3.

8.4.2 При использовании градуировки без добавления модификаторов пробу готовят разведением водой готовых продуктов весовым способом в 10 раз, а для измерения ионов калия – в 100 раз.

Для отделения твердых частиц используют центрифугирование пробы на центрифуге в течение 10 мин при факторе разделения не менее 300 g.

Для анализа используют надосадочную жидкость.

8.4.3 При использовании градуировки с добавлением модификаторов пробу готовят разведением раствором модификатора (вода/исходный раствор хлорида цезия-9/1, для определения калия и натрия) или (вода/исходный раствор хлорида лантана -9/1, для определения кальция и магния) готовых продуктов весовым способом в 10 раз, а для измерения ионов калия – в 100 раз.

Для отделения твердых частиц используют центрифугирование пробы на центрифуге в течение 10 мин при факторе разделения не менее 300 g.

Для анализа используют надосадочную жидкость.

8.4.4 Пробы, содержащие мякоть, альтернативно можно приготовить по ГОСТ 26929 (подраздел 3.4).

Разложение и последующие операции проводят для двух одинаковых объемов лабораторной пробы (далее – параллельные измерения), подготовленной по разделу 5.

Минерализацию пробы массой 5 г и ее последующее разбавление в 10 раз проводят по ГОСТ 26929 (пункт 4.4.1). Полученную золу растворяют раствором соответствующего модификатора (см. 8.4.3), количественно перенося в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доведя раствором модификатора до метки.

8.4.5 Перед доведением раствора пробы или ее минерализата до заданного объема при измерении калия и натрия в одну мерную колбу вносят основной раствор хлорида цезия в таком количестве, чтобы массовая концентрация хлорида цезия в растворе пробы составляла 4,0 г/дм^3, а при измерении кальция и магния – в другую колбу вносят основной раствор хлорида лантана в таком количестве, чтобы массовая концентрация лантана в растворе пробы составляла 5,0 г/дм^3.

Оценку мешающего влияния компонентов (матрицы) проводят в соответствии с приложением Б.

8.5 Выполнение измерений

8.5.1 Подготовленную пробу и фоновый раствор попеременно анализируют, измеряя аналитический сигнал в условиях повторяемости. Компенсируют фоновый сигнал прибора по фоновому раствору.

8.5.2 По градуировочной характеристике находят значение массовой концентрации натрия, калия, кальция и магния в анализируемых и фоновом растворах. Значение полученных концентраций корректируют на величину концентраций этих элементов в фоновом растворе. За окончательный результат получают среднее от параллельных измерений.

Значение массовой концентрации натрия, калия, кальция и магния в растворах при использовании программного обеспечения прибора вычисляется автоматически.

8.5.3 Если массовая концентрация натрия, калия, магния и кальция в приготовленном растворе выходит за пределы градуировочной характеристики, увеличивают разбавление раствора минерализата по 8.4 (но не более чем в 100 раз) фоновым раствором и повторяют измерения.

Массовую концентрацию элемента C, г/дм^3, вычисляют по формуле

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

где C_i – массовая концентрация элемента в пробе, найденная по градуировочной зависимости, мг/см^3;

V_2 – вместимость мерной колбы, взятой для разбавления раствора пробы, см^3;

V_1 – объем неразбавленной пробы, см^3.

8.6 Контроль матрицы модификатора

Данный вид контроля проводят при использовании в анализе модификаторов пробы. Готовят растворы хлорида цезия массовой концентрации 4,0 г/дм^3 и хлорида лантана массовой концентрации 5,0 г/дм^3, которые готовят точным разведением исходного раствора в десять раз фоновым раствором воды.

Проводят измерения полученных растворов модификаторов в соответствии с 8.5. Значения откликов сигнала на избранных волнах измеряемых элементов не должны превышать 20 % от отклика сигнала этих элементов градуировочного раствора № 4.

В случае отклонения от данного требования заново готовят растворы модификаторов, при этом возможна смена партий реактивов для устранения влияния матрицы модификаторов. После устранения причин, вызвавших появление значимого сигнала матрицы, проводят новую градуировку.

8.7 Контроль кислотной минерализации

Данный вид контроля проводят при использовании в анализе кислотной минерализации для выявления фонового содержания анализируемых элементов в кислотах. Проводят минерализацию по ГОСТ 26929 (пункт 4.4.1), взяв за пробу продукции – фоновый раствор воды массой 5 г. При проведении минерализации для этого вида контроля объемы кислот, участвующих в минерализации, увеличивают в два раза. Полученную золу растворяют раствором соответствующего модификатора (см. 8.4.3), количественно перенося в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доведя объем раствора раствором модификатора до метки.

Значения откликов сигнала на избранных волнах измеряемых элементов не должны превышать 20 % от отклика сигнала этих элементов градуировочного раствора № 4.

В случае отклонения от данного требования проводят смену партий кислот. После устранения причин, вызвавших появления значимого сигнала матрицы раствора после кислотной минерализации холостой пробы, проводят кислотную минерализацию пробы и анализ.

9 Обработка и оформление результатов измерений

9.1 Для соковой продукции, подготовка проб которой проводилась без минерализации, массовую концентрацию натрия, калия, магния и кальция в пробе $C_{пр,i}$, мг/дм^3, вычисляют по формуле

$$C_{пр,i} = \frac{\left(C_{гр,i} - C_0\right) \cdot V_1}{V_2}, \quad (5)$$

где $C_{гр,i}$ – массовая концентрация натрия, калия, кальция и магния в растворе анализируемой пробы, найденная по градуировочной характеристике (по среднеарифметическому значению аналитического сигнала), мг/дм^3;

C_0 – массовая концентрация натрия, калия, кальция и магния, найденная по градуировочной характеристике при контрольном измерении, мг/дм^3;

V_1 – вместимость мерной колбы, взятой для разбавления пробы соковой продукции, см^3;

V_2 – объем пробы соковой продукции, см^3.

9.2 Для соковой продукции, подготовка проб которой проводилась с минерализацией, массовую концентрацию натрия, калия, магния и кальция в пробе $C_{мин,i}$, мг/дм^3, вычисляют по формуле

$$C_{мин,i} = \frac{\left(C_{гр,i} - C_0\right) \cdot V_3}{V_4}, \quad (6)$$

где V_3 – вместимость мерной колбы, взятой для разбавления раствора минерализата по 8.4.2, см^3;

V_4 – объем пробы соковой продукции, взятый на минерализацию, см^3.

Вычисления проводят до второго десятичного знака. Окончательный результат округляют до первого десятичного знака.

Метод измерений обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 4.

Таблица 4 – Диапазоны измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности результатов измерений

Диапазоны измерений массовой концентрации калия, натрия, кальция и магния, мг/дм^3	Показатель повторяе-мости (относительное среднеквадра-тическое отклонение повторяемости) $\sigma_{r,отн}$	Показатель воспроизво-димости (относительное средне-квадратическое отклонение воспро-изводимости) $\sigma_{R,отн}$	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$) $\pm \delta_c$	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$) $\pm \delta$
Натрий				
От 5 до $2 \cdot 10^3$ включ.	2,5	3,5	2,5	7,0
Калий				
От 5 до $5 \cdot 10^3$ включ.	4	6	3	12
Кальций				
От 5 до $1 \cdot 10^2$ включ.	3,5	6,0	5,0	13,0
Магний				
От 5 до $5 \cdot 10^2$ включ.	2	3	2	6

Примечание – Верхняя граница диапазона измерений массовой концентрации натрия, калия, кальция и магния указана с учетом возможного разбавления раствора анализируемой пробы, но не более чем в 100 раз.

9.3 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных измерений, если относительное расхождение между ними не превышает предела повторяемости $r_{отн}$, приведенного в таблице 4, при доверительной вероятности $P = 0,95$.

$$200 \cdot \frac{|C_1 - C_2|}{(C_1 + C_2)} \le r_{отн}, \quad (7)$$

где C_1, C_2 – результаты параллельных измерений, мг/дм^3;

$r_{отн}$ – значение предела повторяемости, указанное в таблице 5.

Таблица 5 – Значения пределов повторяемости, воспроизводимости и критического диапазона $CR_{0,95}(4)$ при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазоны измерений массовой концентрации калия, натрия, кальция и магния, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных измерений) $r_{отн}$, %	Критический диапазон (относительное значение допускаемого расхождения между четырьмя результатами параллельных измерений) $CR_{0,95}(4)_{отн}$, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в условиях воспроизводимости) $R_{отн}$, %
Натрий			
От 5 до $2 \cdot 10^3$ включ.	7	8	10
Калий			
От 5 до $5 \cdot 10^3$ включ.	11	13	17
Кальций			
От 5 до $1 \cdot 10^2$ включ.	10	12	17
Магний			
От 5 до $5 \cdot 10^2$ включ.	6	7	8
Примечание – Верхняя граница диапазона измерений массовой концентрации натрия, калия, кальция и магния указана с учетом возможного разбавления раствора анализируемой пробы, но не более чем в 100 раз.			

9.4 Если условие (7) не выполняется, проводят еще два параллельных измерения пробы, сравнивают размах выборки из четырех результатов измерения с допустимым расхождением $CR_{0,95}$.

За окончательный результат измерения принимают среднеарифметическое значение результатов четырех параллельных измерений, если расхождение между ними при соблюдении условий согласно ГОСТ ИСО 5725-6 (раздел 5) не превышает значения критического диапазона $CR_{0,95}(4)$ для четырех результатов параллельных измерений (см. таблицу 5) при доверительной вероятности $P = 0,95$.

9.5 Если расхождение полученных четырех результатов параллельных измерений больше значения $CR_{0,95}(4)$, измерения приостанавливают и выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение единичных измерений в соответствии с разделом 8.

9.6 Расхождение между двумя результатами измерений, полученными в двух лабораториях при соблюдении условий воспроизводимости [ГОСТ ИСО 5725-1 (подраздел 3.18)] относительно их среднеарифметического значения не должно превышать предела воспроизводимости $R_{отн}$ (см. таблицу 5).

При выполнении этого условия приемлемы оба результата, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение.

При превышении предела воспроизводимости выполняют процедуры в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-6 (пункты 5.3.3, 5.3.4).

9.7 Результаты измерений в документах, предусматривающих их использование, представляют в виде

$$\overline{C}_i^{AAC} \pm 0,01 \cdot \delta \cdot \overline{C}_i^{AAC}, \text{ при } P = 0,95, \quad (8)$$

где $\overline{C}_i^{AAC}$ – среднеарифметические значения двух параллельных измерений натрия, калия, кальция или магния, выполненных в условиях повторяемости, мг/дм^3;

δ – границы относительной погрешности (см. таблицу 4), %.

Числовое значение результата измерения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение границы абсолютной погрешности. Значение границ абсолютной погрешности выражают числом, содержащим не более двух значащих цифр.

Если массовая концентрация натрия, калия, магния и кальция выходит за пределы границы диапазона измерений, проводят следующую запись в журнале: «Массовая концентрация натрия, калия, магния и кальция менее 5 мг/дм^3».

9.8 Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний согласно ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 (подраздел 5.10).

10 Требования безопасности

10.1 Условия безопасного проведения работ

При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования пожарной безопасности – по ГОСТ 12.1.004 и ГОСТ 12.1.018.

Требования электробезопасности при работе с приборами – по ГОСТ 12.1.019 и в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005.

Остатки проб соковой продукции утилизируют в порядке, установленном в руководстве по качеству в лаборатории.

10.2 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений, обработке и оформлению результатов допускаются специалисты, имеющие соответствующее образование, опыт работы с данным оборудованием и изучившие настоящий метод.

Приложение А
(справочное)

Градуировка в виде модели квадратического полинома

А.1 Градуировку в виде модели квадратического полинома с весовыми коэффициентами, пропорциональными квадрату концентрации, устанавливают по формулам:

$$w_i = x_i^{-2}, \quad (A.1)$$

где w_i – весовой коэффициент i-го градуировочного уровня;
x_i – концентрация i-го градуировочного раствора (см. таблицу 2 или 3), мг/дм^3;

$$\hat{y}_w = \bar{y}_w + b_{1w}(x - \bar{x}_w) + b_{2w}(x^2 - \bar{x}_w^2), \quad (A.2)$$

где $\hat{y}_w$ – прогнозируемый отклик сигнала по регрессионной зависимости;

$\bar{y}_w$ – средневзвешенный отклик сигнала;

b_{1w} – взвешенный линейный коэффициент регрессии;

x – концентрация раствора пробы, мг/дм^3;

$\bar{x}_w$ – средняя взвешенная концентрация, мг/дм^3;

b_{2w} – взвешенный квадратический коэффициент регрессии;

x^2 – квадрат концентрации градуировочного раствора, (мг/дм^3)^2;

$\overline{x_w^2}$ – средневзвешенный квадрат концентрации, (мг/дм^3)^2.

Градуировочные коэффициенты из уравнения А.2 находят по уравнениям

$$b_{1w} = \frac{s_{ff}s_{xy} - s_{fx}s_{fy}}{s_{xx}s_{ff} - s_{fx}^2}, \quad (A.3)$$

$$b_{2w} = \frac{s_{xx}s_{fy} - s_{fx}s_{xy}}{s_{xx}s_{ff} - s_{fx}^2}, \quad (A.4)$$

где функции s_{xx}, s_{fx}, s_{ff}, s_{fy}, s_{xy} находят по уравнениям:

$$s_{xx} = \left(\sum_{i=1}^{n} w_i x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} w_i\right)\bar{x}_w^2\right), \quad (A.5)$$

$$s_{fx} = \left(\sum_{i=1}^{n} w_i x_i^3 - \left(\sum_{i=1}^{n} w_i\right)\bar{x}_w \overline{x_w^2}\right) \quad (A.6)$$

,

$$s_{ff} = \left(\sum_{i=1}^{n} w_i x_i^4 - \left(\sum_{i=1}^{n} w_i\right)\left(\overline{x_w^2}\right)^2\right) \quad (A.7)$$

,

$$s_{fy} = \left(\sum_{i=1}^{n} w_i x_i^2 y_i - \left(\sum_{i=1}^{n} w_i\right)\left(\overline{x_w^2}\bar{y}_w\right)\right), \quad (A.8)$$

$$s_{xy} = \left(\sum_{i=1}^{n} w_i \, x_i \;\; y_i - \left(\sum_{i=1}^{n} w_i \right) (\bar{x}_w \, \bar{y}_w \,) \right) \quad , \qquad \text{(А.9)}$$

где y_i – отклик сигнала *i*-го градуировочного раствора;
x_i – концентрация i-го градуировочного раствора, мг/дм^3.

Средние величины вычисляют по уравнениям:

$$\bar{x}_w = \frac{\sum_{i=1}^{n} w_i \, x_i}{\sum_{i=1}^{n} w_i} \quad , \qquad \text{(А.10)}$$

$$\overline{y_w} = \frac{\sum_{i=1}^{n} w_i \, y_i}{\sum_{i=1}^{n} w_i} \quad , \qquad \text{(А.11)}$$

$$\overline{x_w^2} = \frac{\sum_{i=1}^{n} w_i \, x_i^2}{\sum_{i=1}^{n} w_i} \quad , \qquad \text{(А.12)}$$

Приложение Б
(рекомендуемое)

Оценка мешающего влияния компонентов (матрицы)

Б.1 Для оценки мешающего влияния матрицы из подготовленной пробы отбирают аликвотную часть и разбавляют ее в пять–десять раз раствором азотной кислоты молярной концентрации 0,5 моль/дм^3. Исходную и разбавленную пробы измеряют по 8.5.1.

Допускается проводить разбавление автоматически при комплектации прибора соответствующим устройством.

Б.2 Мешающие влияния считают незначимыми, если выполняется условие

$$\left| K_{\text{р}} C_{\text{р}} - C \right| \le \sqrt{\left(0{,}01 \cdot \delta \cdot K_{\text{р}} C_{\text{р}} \right)^2 + \left(0{,}01 \cdot \delta \cdot C \right)^2} \quad , \qquad \text{(Б.1)}$$

где $K_{\text{р}}$ – кратность разбавления исходной пробы;
$C_{\text{р}}$ – массовая концентрация металла в разбавленной пробе, мг/дм^3;
C – значение массовой концентрации металла в растворе неразбавленной пробы, мг/дм^3;
0,01 – коэффициент перехода от процентов к абсолютным величинам;
δ – относительная погрешность для соответствующего значения $C_{\text{р}}$ и C, % (см. таблицу 4).

Б.3 Если условие (Б.1) не выполняется, увеличивают объемы используемых при минерализации по ГОСТ 26929 (пункт 4.4.1) кислот в два раза.

УДК 664.863.001.4:006.354 МКС 67.080.01 Н69

Ключевые слова: соковая продукция, натрий, калий, кальций, магний, спектрометрия, абсорбция, минерализация, измерение, массовая концентрация

Редактор *Л.Л. Штендель*

Корректор *Л.В. Коретникова*

Компьютерная верстка *Д.М. Кульчицкого*

Подписано в печать 08.02.2016. Формат 60х84 1/8.
Усл. печ. л. 1,86. Тираж 44 экз. Зак. 138.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru