ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 55339— 2012

ПРОДУКЦИЯ СОКОВАЯ

Определение анионов методом ионообменной хроматографии

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2013

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Московский государственный университет пищевых производств» (ФГБОУ ВПО «МГУПП») и ООО «Спектроника»

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 335 «Методы испытаний агропромышленной продукции на безопасность»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 ноября 2012 г. № 1695-ст

4 В настоящем стандарте учтены положения:

международного стандарта комиссии Codex Alimentarius CODEX-STAN 247-2005 («Codex General Standard for Fruit Juices and Nectars») («Единый стандарт на фруктовые соки и нектары»), в части методов анализа и отбора проб;

официального метода Международной федерации производителей фруктовых соков IFUMA 74 (International Federation of Fruit Juice Producers, IFU Analyses, IFMA74, Rev. 2000 «Determination of Nitrate by ion chromatography») («Определение нитратов методом ионообменной хроматографии»);

региональных европейских стандартов EN 12014-1—1999 «Foodstuffs — Determination of nitrate and/or nitrite content — Part 1: General considerations (including Amendment A1:1999)» («Продукты пищевые. Определение содержания нитратов и/или нитритов. Часть 1. Общие положения») и EN 12014-2—1997 «Foodstuffs — Determination of nitrate and/or nitrite content — Part 2: HPLC/IC method for the determination of nitrate content of vegetable products» («Продукты пищевые. Определение содержания нитратов и/или нитритов. Часть 2. Метод с применением высокоэффективной жидкостной хроматографии/ионообменной хроматографии для определения содержания нитратов в овощных продуктах»)

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «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.ru)

© Стандартинформ, 2013

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, посуда, материалы и реактивы . . . 2
5 Отбор и подготовка проб . . . 3
6 Подготовка к выполнению определения . . . 3
6.1 Приготовление подвижной фазы для ионообменной хроматографии . . . 3
6.2 Подготовка проб для определения . . . 3
6.3 Приготовление стандартных растворов анионов . . . 4
7 Проведение определения . . . 5
7.1 Общие условия определения . . . 5
7.2 Условия хроматографического анализа . . . 5
7.3 Построение градуировочной зависимости . . . 5
7.4 Определение анионов в пробах . . . 6
8 Обработка и оформление результатов . . . 6
9 Контроль точности результатов определения . . . 7
9.1 Контроль повторяемости . . . 7
9.2 Контроль воспроизводимости результатов определения . . . 7
9.3 Контроль погрешности (точности) результатов определения . . . 7
10 Требования безопасности . . . 8
10.1 Условия безопасного проведения работ . . . 8
10.2 Требования к квалификации оператора . . . 8
Приложение А (справочное) Методика расчета коэффициента разделения хроматографических пиков и эффективности хроматографической колонки . . . 9
Приложение Б (справочное) Результаты определения анионов в яблочных и апельсиновом соках методом ионообменной хроматографии . . . 10
Приложение В (справочное) Результаты межлабораторного испытания по определению нитратов в соках и другой соковой продукции . . . 12
Библиография . . . 13

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПРОДУКЦИЯ СОКОВАЯ

Определение анионов методом ионообменной хроматографии

Juice products. Determination of anions by ion exchange chromatography method

Дата введения — 2013—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на соковую продукцию из фруктов и овощей: соки, нектары, сокосодержащие напитки, морсы, пюре, включая концентрированную продукцию, продукты для детского питания, функциональные и обогащенные продукты и устанавливает метод ионообменной хроматографии для определения массовой концентрации или массовой доли анионов (нитратов, фосфатов, сульфатов, хлоридов).

Нижние и верхние пределы измерений массовой концентрации (массовой доли) анионов составляют для нитратов от 0,5 до 30,0 мг/дм^3 (млн$^{-1}$), фосфатов от 1,0 до 50,0 мг/дм^3 (млн$^{-1}$), сульфатов от 1,0 до 50,0 мг/дм^3 (млн$^{-1}$), хлоридов от 0,5 до 40,0 мг/дм^3 (млн$^{-1}$).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 12.1.019—2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-2—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696:1987) Вода для лабораторного анализа. Технические условия

ГОСТ Р 53228—2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

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

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 22967—90 Шприцы медицинские инъекционные многократного применения. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 24363—80 Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия

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

Издание официальное

ГОСТ 26313—84 Продукты переработки плодов и овощей. Правила приемки, методы отбора проб

ГОСТ 26671—85 Продукты переработки плодов и овощей, консервы мясные и мясорастительные. Подготовка проб для лабораторных анализов

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

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

ГОСТ 31643—2012 Продукция соковая. Определение аскорбиновой кислоты методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

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 заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Сущность метода

Метод основан на применении ионообменной хроматографии. Массовую концентрацию или массовую долю анионов — нитратов, фосфатов, сульфатов, хлоридов определяют путем разделения и отделения от других компонентов пробы, включая органические кислоты, с последующим детектированием с помощью кондуктометрического детектора.

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

4.1 Хроматограф ионообменный с кондуктометрическим детектором (рабочий диапазон электропроводности до 200 мкСм), дегазатором и защитной колонкой-улавливателем карбонат-ионов, обеспечивающий возможность градиентного элюирования, и программно-аппаратным комплексом сбора и обработки данных. Хроматограф должен быть снабжен петлевым дозатором с дозирующей петлей объемом 10—50 мкл[1)].

4.2 Колонка аналитическая длиной 250 мм и размером внутреннего диаметра от 2,0 до 4,6 мм, заполненная анионообменником с закрепленными четвертичными аммониевыми группами[2)]. Данная колонка должна обеспечивать разделение анионов — нитратов, фосфатов, сульфатов, хлоридов между собой, а также отделение их от органических кислот, которые могут содержаться в соках и другой соковой продукции, в том числе муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, глутаровой, винной, пировиноградной, янтарной, яблочной, малоновой, фумаровой, малеиновой, щавелевой, лимонной, изолимонной, галактуроновой кислоты.

Коэффициент разделения для соседних пиков на хроматограмме должен быть не менее 1,3, а количество теоретических тарелок для пика хлорида должно составлять не менее 4000. Методика расчета коэффициента разделения хроматографических пиков и эффективности хроматографической колонки приведена в приложении А.

[1)] В качестве аналитического оборудования могут быть использованы безреагентные ионообменные хроматографы с градиентным элюированием модельного ряда ICS, например ICS-2100, ICS-300, ICS-5000 (Dionex) с кондуктометрическим детектором, дегазатором и защитной колонкой-улавливателем карбонат-ионов, например колонка CR-TC (Dionex) или аналогичное оборудование. Эта информация приведена для сведения пользователей настоящего стандарта и не означает, что настоящий стандарт устанавливает требование об обязательном применении данного оборудования.

[2)] В качестве аналитической колонки может быть использована колонка модельного ряда IonPac AS11-HC (Dionex), IonSwift MAX-100G (Dionex) или аналогичная, обеспечивающая разделение вышеупомянутых компонентов.Указанное оборудование рекомендуется для применения. Эта информация приведена для сведения пользователей настоящего стандарта и не означает, что настоящий стандарт устанавливает требование об обязательном применении данного оборудования.

4.3 Колонка предварительная (защитная) длиной от 10 до 50 мм и размером внутреннего диаметра от 2,0 до 4,6 мм, заполненная анионообменником, который по своим характеристикам идентичен анионообменнику, используемому в аналитической колонке.

4.4 Весы неавтоматического действия по ГОСТ Р 53228 с пределами допускаемой абсолютной погрешности ± 0,001 г.

4.5 Центрифуга лабораторная с фактором разделения 800—1000 g.

4.6 Фильтры мембранные с размером диаметра пор 0,20 и 0,45 мкм для фильтрования проб.

4.7 Пипетки 1-2-1, 1-2-5, 1-2-10, 1-2-20 по ГОСТ 29169.

4.8 Пипетки градуированные 1-2-1, 1-2-2, 1-2-5 по ГОСТ 29227 вместимостью 1, 2 и 5 $см^3$ или дозаторы пипеточные с аналогичным или изменяемым объемом доз с относительной погрешностью дозирования ± 1 %.

4.9 Колбы мерные с одной отметкой вместимостью 25, 50, 100, 500, 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770.

4.10 Цилиндр мерный вместимостью 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770.

4.11 Посуда лабораторная стеклянная по ГОСТ 25336, в том числе емкости для проб вместимостью 1—10 $см^3$.

4.12 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

4.13 Вода для лабораторного анализа первой степени чистоты по ГОСТ Р 52501.

4.14 Шприц медицинский объемом 2, 5 или 10 $см^3$ по ГОСТ 22967.

4.15 Стаканчики для взвешивания СВ-24/10 (30 × 50).

4.16 Фильтры обеззоленные ФЩ-ФС-15 «Белая лента».

4.17 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

4.18 Государственные стандартные образцы (далее — ГСО) нитратов, фосфатов, сульфатов, хлоридов с массовой концентрацией анионов 1 г/$дм^3$ с относительной погрешностью аттестованного значения ± 2 %: калий азотнокислый ГСО 7793—2000, калий фосфорнокислый однозамещенный ГСО 7748—99, натрий сернокислый ГСО 8746—2006, калий хлористый ГСО 8747—2006.

4.19 Гидроксид калия по ГОСТ 24363, ч. д. а.

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

5 Отбор и подготовка проб

Отбор проб — по ГОСТ 26313, подготовка проб — по ГОСТ 26671.

6 Подготовка к выполнению определения

6.1 Приготовление подвижной фазы для ионообменной хроматографии

Готовят водный раствор гидроксида калия молярной концентрации 0,1 моль/$дм^3$. Для приготовления раствора 5,6 г гидроксида калия переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, добавляют 500 $см^3$ дистиллированной воды по ГОСТ 6709, полностью растворяют. Затем доводят объем содержимого дистиллированной водой до метки. Полученный раствор профильтровывают через мембранный фильтр.

Срок хранения раствора гидроксида калия в плотно укупоренной пластиковой посуде — не более 3 сут.

6.2 Подготовка проб для определения

6.2.1 Определение массовой концентрации анионов в соках и другой соковой продукции, которые не содержат нерастворимые в воде вещества, проводят без предварительного разбавления пробы.

Определение анионов в соках и другой соковой продукции (при их вероятной высокой массовой концентрации) проводят после предварительного разбавления пробы дистиллированной водой в объемном соотношении: с визуально прозрачными соками или другой соковой продукцией в соотношении 1:3—1:10, с концентрированными соками и другой соковой продукцией в соотношении 1:25—1:50.

6.2.2 Определение массовой концентрации анионов в соках и другой соковой продукции, содержащих нерастворимые в дистиллированной воде вещества, проводят после фильтрования пробы через обеззоленный фильтр «Белая лента» (4.16) или ее центрифугирования на центрифуге по 4.5 с фактором разделения не менее 990 g в течение 15 мин. Затем 1—2 $см^3$ пробы отбирают в медицинский шприц по

4.14 через иглу, после этого заменяют иглу на фильтр с размером диаметра пор 0,45 или 0,20 мкм по 4.6 и отфильтровывают в емкость по 4.11.

6.2.3 Подготовку проб для определения массовой концентрации анионов в соках и другой соковой продукции с объемной долей мякоти до 10,0 % включительно или содержащих нерастворимые в воде вещества, проводят по ГОСТ 31643 (пункт 6.2.2).

6.2.4 Подготовку проб для определения массовой доли анионов в концентрированных соках проводят по ГОСТ Р 53693 (пункт 6.2.3).

В случае, если проба концентрированного продукта представляет собой пюре, при разбавлении которого образуются нерастворимые в дистиллированной воде вещества, пробу дополнительно центрифугируют в соответствии с аналогичными требованиями 6.2.2. Затем 1—2 $см^3$ пробы с визуально прозрачным раствором отбирают в медицинский шприц через иглу, заменяют иглу на фильтр с размером диаметра пор 0,45 или 0,20 мкм и отфильтровывают в емкость по 4.11.

6.2.5 Для определения массовой концентрации анионов подготовку проб проводят по 6.2.1, 6.2.2 и 6.2.3. Для определения массовой доли анионов в концентрированных соках и пюре подготовку проб проводят по 6.2.4.

6.3 Приготовление стандартных растворов анионов

Для построения градуировочной зависимости по четырем точкам готовят градуировочные растворы анионов массовой концентрации от 0,5 до 50,0 мг/$дм^3$ (от 0,5 до 50,0 $млн^{-1}$) в соответствии с таблицей 1.

Градуировочные растворы 1 и 2 готовят из ГСО. Вместо ГСО могут быть использованы растворы такой же концентрации, приготовленные по точной навеске натриевых или калиевых солей соответствующих анионов квалификации не хуже ч. д. а. Для приготовления растворов 10,000 г соответствующей соли (калия азотнокислого, калия фосфорнокислого однозамещенного, натрия сернокислого или калия хлористого) переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$. В колбу добавляют 500 $см^3$ дистиллированной воды и перемешивают до полного растворения. Затем содержимое колбы доводят дистиллированной водой до метки.

Градуировочные растворы 3 и 4 готовят из градуировочного раствора 2. Способы приготовления градуировочных растворов приведены в таблице 1. Градуировочные растворы анионов готовят непосредственно перед проведением измерений.

Срок хранения градуировочных растворов при комнатной температуре — не более 7 сут, при температуре от 2 °С до 4 °С, для градуировочных растворов 1 и 2 — не более 3 мес, для градуировочных растворов 3 и 4 — не более 1 мес.

При хранении растворов при пониженной температуре необходимо привести их к комнатной температуре перед использованием.

Таблица 1 — Приготовление градуировочных растворов анионов

№ п/п	Номер градуировочного раствора	Компонент	Массовая концентрация (массовая доля), мг/$дм^3$ ($млн^{-1}$)	Вместимость мерной колбы, $см^3$	Способ приготовления
1	1	Хлорид	40,0	100	Отбирают в мерную колбу ГСО массовой концентрации 1000 мг/$дм^3$ в следующих количествах: хлорид — 4 $см^3$, нитрат — 3 $см^3$, фосфат — 5 $см^3$, сульфат — 5 $см^3$. Доводят водой для лабораторного анализа первой степени чистоты до метки и тщательно перемешивают
		Нитрат	30,0		
		Фосфат	50,0		
		Сульфат	50,0		
2	2	Хлорид	12,5	200	Отбирают в мерную колбу ГСО массовой концентрации 1000 мг/$дм^3$ в следующих количествах: хлорид — 2,5 $см^3$, нитрат — 2,5 $см^3$, фосфат — 5 $см^3$, сульфат — 5 $см^3$. Доводят водой для лабораторного анализа первой степени чистоты до метки и тщательно перемешивают
		Нитрат	12,5		
		Фосфат	25,0		
		Сульфат	25,0		

Окончание таблицы 1

№ п/п	Номер градуировочного раствора	Компонент	Массовая концентрация (массовая доля), мг/дм^3 (млн$^{-1}$)	Вместимость мерной колбы, см^3	Способ приготовления
3	3	Хлорид	2,5	100	Отбирают в мерную колбу пипеткой 20 см^3 градуировочного раствора № 2. Доводят водой для лабораторного анализа первой степени чистоты до метки и тщательно перемешивают
		Нитрат	2,5		
		Фосфат	5,0		
		Сульфат	5,0		
4	4	Хлорид	0,5	100	Отбирают в мерную колбу пипеткой 4 см^3 градуировочного раствора № 2. Доводят водой для лабораторного анализа первой степени чистоты до метки и тщательно перемешивают
		Нитрат	0,5		
		Фосфат	1,0		
		Сульфат	1,0		

7 Проведение определения

7.1 Общие условия определения

Измерения проводят в следующих лабораторных условиях:

температура окружающего воздуха . . . . . (25 ± 5) °С;

атмосферное давление . . . . . (97 ± 10) кПа;

относительная влажность . . . . . (65 ± 15) %;

частота переменного тока . . . . . (50 ± 5) Гц;

напряжение в сети . . . . . (220 ± 10) В.

7.2 Условия хроматографического анализа

Колонка аналитическая по 4.2, колонка предварительная (защитная) по 4.3.

Элюент: используют элюирование с градиентом молярной концентрации гидроксида калия в подвижной фазе. В качестве компонентов градиента используют раствор гидроксида калия по 6.1 (компонент А) и дистиллированную воду (компонент Б). Программа градиента: 0—8 мин — 1 % компонента А; 8—18 мин — линейный градиент от 1 до 15 % компонента А; 18—28 мин — линейный градиент от 15 до 30 % компонента А; 28—38 мин — линейный градиент от 30 до 60 % компонента А; от 38 мин до конца анализа — 60 % компонента А. В этих условиях порядок элюирования определяемых анионов следующий: хлорид, нитрат, сульфат, фосфат с коэффициентами емкости 2,8—3,1, 5,3—5,7, 6,1—6,6, 7,9—8,4 соответственно. Указанный градиент является ориентировочным, поскольку для оптимального разделения компонентов необходимо подобрать оптимальный состав градиента и подвижной фазы применительно к используемой хроматографической колонке. Качество хроматографического разделения признают удовлетворительным, если коэффициент разделения соседних пиков составляет не менее 1,3, а число теоретических тарелок по пику хлорида составляет не менее 4000. В противном случае для достижения требуемого качества подбирают новые условия анализа, то есть новый состав подвижной фазы (концентрация компонента А, содержание компонента А в градиенте, а также программу градиента).

При невозможности достижения требуемого качества разделения проводят испытания других хроматографических колонок аналогичным образом.

Температура колонки: 30 °С или согласно инструкции по эксплуатации на аналитическую колонку.

Детектирование: кондуктометрическое.

Скорость подачи элюента: от 0,25 до 1,0 см^3/мин, согласно инструкции по эксплуатации на аналитическую колонку.

Объем вводимой пробы: 10—50 мкл.

7.3 Построение градуировочной зависимости

Проводят хроматографический анализ всех градуировочных растворов анионов. Регистрируют площади пиков и строят градуировочный график для каждого аниона — зависимость площади пика от массовой концентрации (массовой доли) аниона в градуировочном растворе.

Построение градуировочной зависимости проводят в соответствии с руководством по эксплуатации оборудования и руководством пользователя программным обеспечением.

Градуировочную зависимость выражают линейным уравнением:

$$y = kx. \quad (1)$$

Правильность построения градуировочной зависимости контролируют значением коэффициента корреляции (R^2), который характеризует уровень аппроксимации:

$$R^2 \geq 0{,}9997.$$

Из уравнения (1) следует, что площадь пиков стандартных растворов для каждого аниона S, мкСм·с или См·с, и их массовая концентрация c (мг/дм^3) или массовая доля X, млн$^{-1}$, находятся в соответствующей функциональной зависимости:

$$c(X) = \frac{S}{k}, \quad (2)$$

где k — градуировочный коэффициент, [мг/дм^3/мкСм·с]$^{-1}$:

$$k = \frac{\Sigma(S_i \cdot c_i)}{\Sigma c_i^2}; \quad (3)$$

S_i — площадь пика соответствующего аниона при анализе i-го стандартного раствора, мкСм·с или См·с;

c_i (X_i) — массовая концентрация или массовая доля этого же аниона при анализе i-го стандартного раствора, мг/дм^3 (млн$^{-1}$).

Градуировочную зависимость повторно определяют при замене оборудования, колонок, изменении условий хроматографического анализа или при выявлении несоответствия метрологическим требованиям результатов оперативного контроля или внутреннего аудита.

7.4 Определение анионов в пробах

Проводят хроматографический анализ проб, подготовленных по 6.2. Каждую пробу анализируют два раза в условиях повторяемости в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-1 (подраздел 3.14) и ГОСТ Р ИСО 5725-2. Регистрируют площадь пика каждого аниона. В случае если массовая концентрация или массовая доля какого-то из анионов в пробе настолько велика, что площадь соответствующего пика выходит за верхнюю границу диапазона градуировки хроматографа, готовят новую пробу с бóльшей степенью разбавления и измерение повторяют.

Пример хроматограммы с результатами определения анионов в яблочных и апельсиновом соках приведен в приложении Б.

8 Обработка и оформление результатов

Массовую концентрацию или массовую долю каждого аниона рассчитывают по градуировочным зависимостям с учетом степени разбавления пробы. Вычисления проводят до третьего десятичного знака.

Обработку хроматограмм и определение массовой концентрации или массовой доли аниона $c(X)$, мг/дм^3 (млн$^{-1}$) проводят с помощью программно-аппаратного комплекса сбора и обработки данных, с использованием градуировочной зависимости

$$c\,(X) = \frac{S_x \cdot V_2}{k \cdot V_1} \text{ или } c\,(X) = \frac{S_x \cdot m_{общ}}{k \cdot m(x)}, \quad (4)$$

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

$c(X)$ — массовая концентрация или массовая доля аниона в анализируемой пробе, мг/дм^3 (млн$^{-1}$);

S_x — площадь пика аниона в анализируемой пробе, мкСм·с или См·с;

V_2 — вместимость мерной колбы, взятой для разбавления, см^3;

V_1 — объем пробы, отобранный для анализа, см^3;

$m_{общ}$ — масса анализируемой пробы после разбавления, г;

$m(x)$ — масса анализируемой пробы до разбавления, г.

Вычисления проводят до второго десятичного знака.

Расхождение между двумя параллельными определениями, выполненными в условиях повторяемости, не должно превышать предела повторяемости r, приведенного в таблице 2, при вероятности $P = 0{,}95$.

При соблюдении этого условия за окончательный результат определения принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений $X_{ср}$, округленное до второго десятичного знака.

Границы относительной погрешности определения массовой концентрации или массовой доли анионов $\pm\delta$, %, при соблюдении условий, регламентированных настоящим методом, при вероятности P = 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 2. Результаты межлабораторных испытаний по определению нитратов в соках и другой соковой продукции приведены в приложении В.

Таблица 2 — Основные метрологические характеристики метода определения массовой концентрации или массовой доли анионов (расчет значений по [1])

Наименование аниона	Показатель повторяемости, $S_{r\,отн}$, %	Показатель воспроизводимости, $S_{R\,отн}$, %	Предел повторяемости, $r_{отн}$, %	Предел воспроизводимости, $R_{отн}$, %	Границы относительной погрешности (P = 0,95) $\pm\delta$, %
Хлорид	4	6	11	17	12
Нитрат	3	5	8	14	10
Фосфат	3	5	8	14	10
Сульфат	3	5	8	14	10

Окончательный результат определения массовой концентрации или массовой доли для каждого аниона представляют в следующем виде:

$$X_{ср} \pm \Delta, \tag{5}$$

где $X_{ср}$ — среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений массовой концентрации или массовой доли данного аниона, выполненных в условиях повторяемости, мг/дм^3 (млн$^{-1}$);

Δ — значение границы абсолютной погрешности определений массовой концентрации или массовой доли аниона, мг/дм^3 (млн$^{-1}$), рассчитанное по формуле

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X_{ср}}{100}. \tag{6}$$

9 Контроль точности результатов определения

9.1 Контроль повторяемости

Контроль повторяемости результатов измерений массовых концентраций или массовых долей анионов проводят при получении каждого результата определения путем сравнения расхождения между результатами двух параллельных определений, выполненных в условиях повторяемости с пределом повторяемости, приведенным в таблице 2.

Повторяемость результатов признают удовлетворительной при условии

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01\, r X_{ср}. \tag{7}$$

При превышении предела повторяемости определение повторяют. При повторном превышении указанного предела выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, их устраняют и определение повторяют.

9.2 Контроль воспроизводимости результатов определения

Абсолютное расхождение между результатами двух независимых определений, которые получены в условиях воспроизводимости (одна и та же методика, идентичный объект испытания, разные лаборатории, разные операторы, различное оборудование), не должно превышать предела воспроизводимости, приведенного в таблице 2. При превышении указанного предела воспроизводимости контрольное определение повторяют. При повторном превышении указанного предела воспроизводимости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

9.3 Контроль погрешности (точности) результатов определения

Контроль погрешности (точности) результатов определения осуществляют методом добавок с использованием проб соков или другой соковой продукции, объем или масса которых должны соотве-

тствовать удвоенному количеству, необходимому для проведения измерений. Пробу делят на две равные части. В одну из них добавляют градуировочный стандарт анионов в таких количествах, чтобы добавка составляла 50 %—150 % исходного содержания анионов в пробе, но не превышала верхней границы диапазона определения массовой концентрации или массовой доли компонента с учетом границ погрешности определения (см. таблицу 2). Обе части пробы подвергают измерениям в точном соответствии с требованиями настоящего стандарта.

Результаты контрольных определений признают удовлетворительными, если погрешность определения массовой концентрации или массовой доли анионов в добавке не превышает норматива оперативного контроля погрешности (точности), то есть выполняется условие

$$|X_{доб} - X_{ср} - c_{доб}| \le K_{доб}, \quad (8)$$

где $X_{доб}$ — среднеарифметическое значение двух определений массовой концентрации или массовой доли аниона в пробе с добавкой, мг/дм^3 (млн$^{-1}$);

$X_{ср}$ — среднеарифметическое значение двух определений массовой концентрации или массовой доли аниона в пробе без внесения добавки, мг/дм^3 (млн$^{-1}$);

$c_{доб}$ — значение добавки аниона, мг/дм^3 (млн$^{-1}$);

$K_{доб}$ — норматив оперативного контроля погрешности, мг/дм^3 (млн$^{-1}$).

При проведении внутрилабораторного контроля значение $K_{доб}$ рассчитывают по формуле

$$K_{доб} = 0{,}84 \cdot \frac{\delta}{100} \cdot \sqrt{X_{доб}^2 + X_{ср}^2}. \quad (9)$$

При проведении внешнего контроля значение $K_{доб}$ рассчитывают по формуле

$$K_{доб} = \frac{\delta}{100} \cdot \sqrt{X_{доб}^2 + X_{ср}^2}, \quad (10)$$

где δ — границы относительной погрешности определения массовой концентрации или массовой доли анионов, указанные в таблице 2.

При превышении норматива оперативного контроля погрешности проводят повторные контрольные измерения. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

Периодичность контроля погрешности (точности) устанавливается самой лабораторией с учетом фактического состояния работ. При замене оборудования, колонок, реактивов, изменении условий хроматографического анализа или при выявлении несоответствия метрологическим требованиям результатов оперативного контроля или внутреннего аудита.

10 Требования безопасности

10.1 Условия безопасного проведения работ

При работе с химическими реактивами следует соблюдать требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005 и ГОСТ 12.1.007. При подготовке проб к анализу и выполнении измерений с использованием ионообменного хроматографа соблюдают правила пожаровзрывобезопасности по ГОСТ 12.1.018, по электробезопасности — по ГОСТ Р 12.1.019, и инструкции по эксплуатации прибора.

10.2 Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений, обработке и оформлению результатов допускаются инженер-химик, техник или лаборант, имеющие высшее или среднее специальное образование, опыт работы в химической лаборатории и изучившие инструкцию по эксплуатации ионообменного хроматографа. Первое применение метода ионообменной хроматографии в лаборатории следует проводить под руководством специалиста, владеющего теорией метода ионообменной хроматографии и имеющего практические навыки в этой области.

Приложение А
(справочное)

Методика расчета коэффициента разделения хроматографических пиков и эффективности хроматографической колонки

Коэффициент разделения k, описывающий качество разделения соседних пиков, рассчитывают по формуле

$$k = \frac{L}{w_1 + w_2}, \quad (A.1)$$

где L — расстояние между вершинами пиков, используемых для расчета коэффициента разделения, мм;

w_1 и w_2 — значения ширины пиков на половине их высоты, мм.

Эффективность хроматографической колонки, выражаемую числом теоретических тарелок N, рассчитывают по формуле

$$N = 5{,}54 \frac{l^2}{w^2}, \quad (A.2)$$

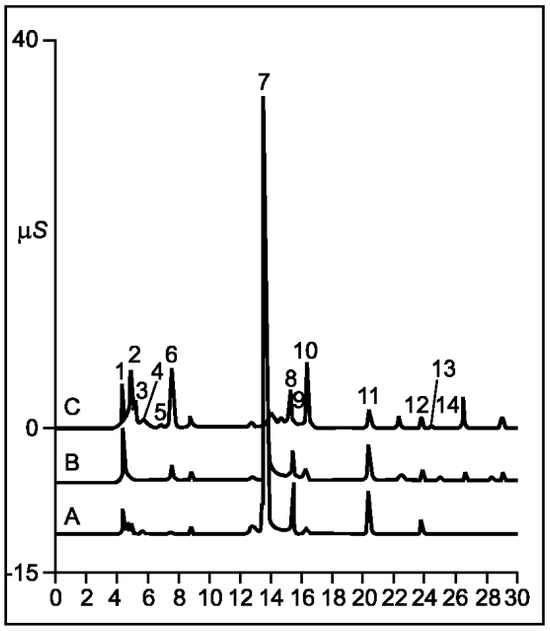
где l — расстояние от вершины пика, используемого для расчета числа теоретических тарелок, до пика вещества, не удерживаемого колонкой (возмущение базовой линии в начале хроматограммы), мм;

w — значение ширины этого же пика на половине его высоты, мм.

Приложение Б
(справочное)

Результаты определения анионов в яблочных и апельсиновом соках методом ионообменной хроматографии

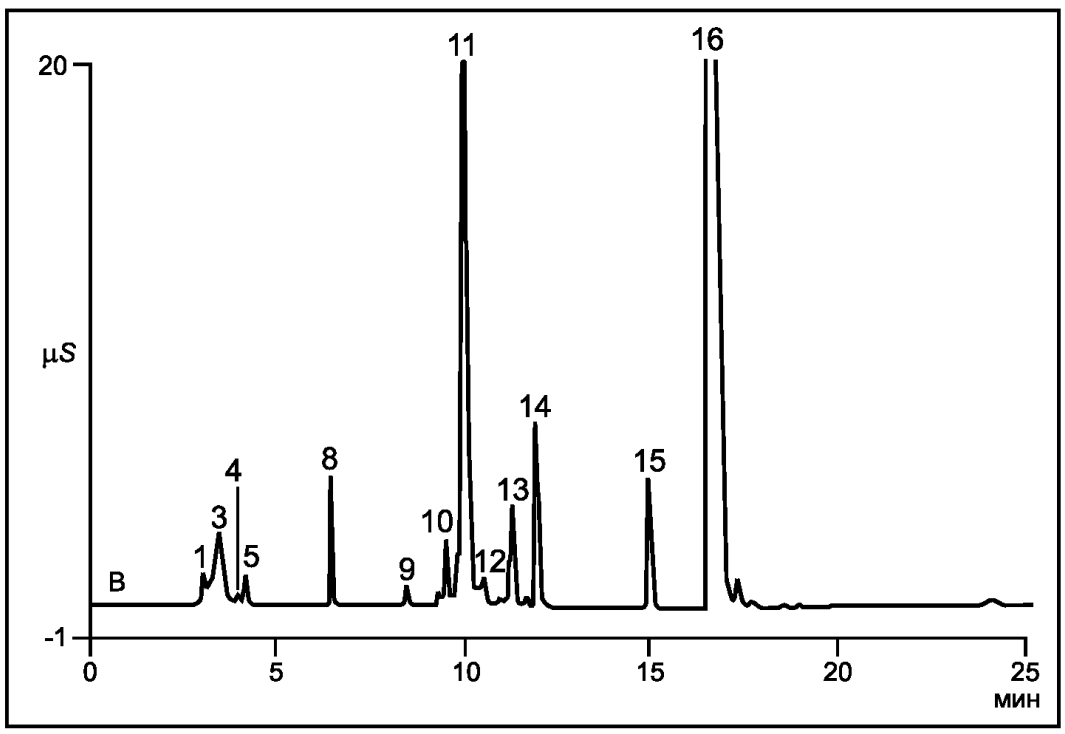
Б.1 Результаты определения анионов в яблочных и апельсиновом соках методом ионообменной хроматографии представлены на рисунках Б.1 и Б.2.



Примечание — хроматографическое определение проведено с использованием ионообменного хроматографа ICS-2100 с аналитической колонкой IonSwift MAX-100G (Dionex).

Обозначения пиков:
1 — хинат; *2* — лактат; *3* — пропионат; *4* — формиат; *5* — D-галактуронат; *6* — хлорид; *7* — сукцинат + малат; *8* — сульфат; *9* — оксалат; *10* — фумарат; *11* — фосфат; *12* — цитрат; *13* — изоцитрат; *14* — цис-аконитат

Рисунок Б.1 — Анионы в свежеотжатом яблочном соке (А) и яблочных соках из розничной торговой сети (В, С)



Примечание — Хроматографическое определение проведено с использованием ионообменного хроматографа ICS-2100 с аналитической колонкой IonSwift MAX-100G (Dionex).

Обозначения пиков:
1 — хинат; *3* — лактат; *4* — ацетат; *5* — формиат; *8* — хлорид; *9* — нитрат; *10* — глютарат; *11* — малат; *12* — малонат; *13* — сульфат; *14* — оксалат; *15* — фосфат; *16* — цитрат

Рисунок Б.2 — Анионы в апельсиновом соке

Приложение В
(справочное)

Результаты межлабораторного испытания по определению нитратов в соках и другой соковой продукции[1)]

Таблица В.1

Показатель (P = 0,95)	Значение показателя
Предел повторяемости (сходимости) r, мг/дм^3	Апельсиновый сок — 1,4 (n = 10), среднее значение 3,00 мг/дм^3
	Грейпфрутовый сок — 1,0 (n = 12), среднее значение 1,40 мг/дм^3
	Апельсиновый нектар — 1,4 (n = 12), среднее значение 1,50 мг/дм^3
	Грейпфрутовый нектар — 0,5 (n = 13), среднее значение 1,10 мг/дм^3
	Сокосодержащий напиток на основе смеси соков — 1,0 (n = 10), среднее значение 2,90 мг/дм^3
	Лимонный сок — 0,4 (n = 9), среднее значение 1,30 мг/дм^3
	Соус на основе лимонного сока — 3,3 (n = 11), среднее значение 2,10 мг/дм^3
Предел воспроизводимости R, мг/дм^3	Апельсиновый сок — 3,4 (n = 10), среднее значение 3,00 мг/дм^3
	Грейпфрутовый сок — 2,3 (n = 12), среднее значение 1,40 мг/дм^3
	Апельсиновый нектар — 2,7 (n = 12), среднее значение 1,50 мг/дм^3
	Грейпфрутовый нектар — 2,4 (n = 13), среднее значение 1,10 мг/дм^3
	Сокосодержащий напиток на основе смеси соков — 1,2 (n = 10), среднее значение 2,90 мг/дм^3
	Лимонный сок — 3,1 (n = 9), среднее значение 1,30 мг/дм^3
	Соус на основе лимонного сока — 6,0 (n = 11), среднее значение 2,10 мг/дм^3

[1)] Межлабораторное испытание проведено Международной федерацией производителей фруктовых соков в 1998 г. [International Federation of Fruit Juice Producers, IFU Analyses, IFMA74, Rev. 2000 «Determination of Nitrate by ion chromatography»].

Библиография

[1] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 61—2010 — Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

УДК 664.863.001.4:006.354 ОКС 67.050, 67.080 Н59 ОКСТУ 9109

Ключевые слова: фруктовые и овощные соки, соковая продукция из фруктов и овощей, идентификация, безопасность, подлинность, метод ионообменной хроматографии, анионы, массовая концентрация, массовая доля, хлорид, нитрат, фосфат, сульфат

Редактор *М.Е. Никулина*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *Ю.В. Демениной*

Сдано в набор 09.10.2013. Подписано в печать 24.10.2013. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 1,86. Тираж 123 экз. Зак. 1227.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru