

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

СОГЛАСОВАНО
Заместитель директора ГП
«Центр эталонов, стандаризации и метрологии»
В.П. Лобко

8 февраля 1999 г.

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный
санитарный врач Республики
Беларусь, заместитель
министра здравоохранения
В.И. Филонов

В.И. Филонов



30 марта 1999 г.
Регистрационный № 121-9711

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ НИТРАТОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

СОГЛАСОВАНО
Главный метролог Минздрава
Республики Беларусь
Е.В. Бондаренко



5 февраля 1998 г.

[Перейти к оглавлению](#)

Учреждение-разработчик: Белорусский научно-исследовательский санитарно-гигиенический институт

Авторы: канд. хим. наук Л.М. Кремко, Е.В. Веремейчик, Т.М. Скирденко

Рецензент: канд. хим. наук А.Л. Перцовский

Методика выполнения измерений концентраций нитратов в пищевых продуктах методом ионной хроматографии основана на извлечении нитратов из анализируемого продукта водой и анализе полученной водной вытяжки методом ионной хроматографии.

Методика предназначена для учреждений санэпиднадзора Министерства здравоохранения Республики Беларусь, научно-исследовательских работ, связанных с определением нитратов.

Методика утверждена Министерством здравоохранения Республики Беларусь в качестве официального документа.

Оглавление

1. ХАРАКТЕРИСТИКА ВЕЩЕСТВА	4
2. НОРМЫ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ	4
3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ	5
3.1. Средства измерений	5
3.2. Вспомогательные устройства	5
3.3. Реактивы	7
4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ	8
5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ	8
6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА	8
7. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ	9
8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ	10
8.2. Подготовка к работе разделительной колонки	10
8.3. Подготовка к работе подавительных колонок	11
8.4. Подготовка предварительной колонки	11
8.5. Подготовка дросселирующей колонки	11
8.6. Заполнение системы растворами, вывод прибора на режим	11
8.7. Приготовление растворов	12
8.8. Градуировка прибора	14
8.9. Отбор и подготовка проб	15
9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ	17
10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ	18
11. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МВИ	21

Настоящая методика выполнения измерений (МВИ) устанавливает ионохроматографическую методику количественного химического анализа проб овощей и фруктов, консервированных овощей и фруктов, детского питания (овощи консервированные) для определения в них содержания нитратов (нитрат-ионов) в пределах концентраций от 33,1 до 2649,6 мг $\text{NO}_3^-/\text{кг}$.

1. ХАРАКТЕРИСТИКА ВЕЩЕСТВА

Нитрат-ион, NO_3^- , $M = 62$, практически все соли, образуемые нитрат-ионом и металлами, растворимы в воде.

2. НОРМЫ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

МВИ концентраций нитратов обеспечивает выполнение измерений с суммарной погрешностью, не превышающей $\pm 27,5\%$ отн. при доверительной вероятности 0,95 в диапазоне концентраций от 33,1 до 2649,6 мг $\text{NO}_3^-/\text{кг}$. Степень обнаружения нитрат-иона в пищевых продуктах при использовании данной методики — 93,6%.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1. Средства измерений

Хроматограф жидкостный ионный с детектором по электропроводности (кондуктометром)

Цвет-3006,

ТУ 1.550.151.

Цвет-3006-М

ТУ 1.550.186.

Весы аналитические ВЛР-200М или АДВ-200М

ГОСТ 24104-80

Меры массы, Г-2-210

ГОСТ 7328-65

или Г-2-210

ГОСТ 7328-82

Пипетки 4(5)-2-1, 4(5)-2-2, 6-2-5, 6-2-10, 2-2-20

ГОСТ 7328-82

ГОСТ 20292-74

Колбы мерные 1-50-2, 2-100-2 и 2-1000-2

ГОСТ 1770-74

Термометр погружной контактный марки ТПК-М

ГОСТ 9871-75

Петля дозирующая объемом 100 мкл, установленная в прибор

с погрешностью дозирования 3,2%

Линейка измерительная с ценой деления 1 мм, диапазоном измерения 0–150 мм

ГОСТ 427-75

3.2. Вспомогательные устройства

Колонка хроматографическая разделительная (100 × 6 мм), заполненная сорбентом Аниекс-N.

Методика выполнения измерений концентраций нитратов в пищевых продуктах ...

Колонка предварительная (100 × 6 мм), заполненная анионитом АРА-12П (0,5–1,0 мм).

Колонки подавительные (200 × 6 мм), заполненные катионитом КРС-6П (0,5–1 мм) или КРС-8П (0,5–1 мм).

Колонка дроселирующая (50 × 6 мм), заполненная анионитом АРА-12П или другим сорбентом.

Шприц медицинский объемом 2–5 см³

или

Мешалка магнитная, ММ 3М

Устройство для заполнения колонок

ГОСТ 18137-77

ТУ 64-1-3776-83

ТУ 25-11-834-73

Выполнена по а.с.№ 1052082,
прилагается к хроматографу

ГОСТ 25336-82

ГОСТ-25336-82

ГОСТ 25336-82

Колбы Кн-1-100-29/32

Воронки химические, В-75-120 ХС

Стаканы химические, В-1-100 ТС

Часы песочные 5, 10 мин

Палочки стеклянные.

Фильтры бумажные, белая лента

Шкаф сушильный электрический

круглый 2В-151

Мясорубка, терка овощная бытовая.

ТУ 6-09-1678-86

ТУ 64-1-1411-76

Могут быть использованы другие средства измерения и вспомогательные устройства, по точности не уступающие рекомендуемым в методике.

3.3. Реактивы

Сорбент-анионит Аниекс-N (20 мкм)

Сорбент-анионит АРА-12П (0,5–1,0 мм)

Сорбент-катионит КРС-8П (0,5–1,0 мм)
1,0 мм)

Натрия карбонат, ч.д.а.

Кислота азотная, ч.д.а.

Калий азотнокислый, х.ч.

Бария гидроксид, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$, ч.д.а.

Спирт этиловый, ректификованный

Хлороформ

Вода дистиллированная

Могут быть использованы реактивы-эквиваленты, по квалификации не уступающие указанным в методике, не влияющие на результат измерения.

предприятие «Вагос», Эстония

ТУ 6-09-10-818-78

ТУ 6-09-10-151-79 или КРС 6П (0,5–
ТУ 6-09-10-228-79

ГОСТ 83-79

ГОСТ 4461-77

ГОСТ 4217-777

Lachema, Чехия

ГОСТ 5962-67

ГОСТ 20015-88

ГОСТ 6709-72.

4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Для определения концентраций нитратов используется метод ионной хроматографии, основанный на разделении смеси компонентов пробы разделительной колонкой и детектировании их кондуктометрическим детектором.

Сопутствующие вещества — основные анионы, присутствующие в овощах и фруктах, а также консервированной продукции — хлорид-, ацетат-, лактат-, фосфат-, гидрофосфат-, дигидрофосфат-, малат-ионы отделяются от нитрат-иона в ходе хроматографического анализа разделительной колонкой (см. времена выхода, п. 8.8.). Влияние сульфат-ионов устраняют в ходе проведения анализа при обработке пробы гидроокисью бария. Хроматограммы, полученные при анализе яблок, капусты, моркови, детского питания прилагаются.

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении измерений концентраций нитратов в овощах, фруктах, консервированной продукции, детском питании соблюдают требования безопасности, изложенные в инструкции «Основные правила безопасной работы в химических лабораториях». — М.: Химия, 1979 и инструкции по эксплуатации ионного хроматографа.

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее специальное образование, изучившие работу на ионном хроматографе и настоящую методику.

7. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории согласно ГОСТу 15150-61 должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$,
- атмосферное давление 84,0–106,7 кПа,
- влажность воздуха не более 80% при температуре 25°C .

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка измерительной и вспомогательной аппаратуры, приготовление растворов, градуировка прибора, отбор и подготовка проб к измерениям.

8.2. Подготовка к работе разделительной колонки

Предварительно колонку необходимо промыть. Для этого с колонки снимаются штуцера, внутренняя поверхность трубки прочищается ватой, смоченной этиловым спиртом, промывается водопроводной и дистиллированной водой, просушивается воздухом. Чистота колонки контролируется визуально. Внутренняя поверхность колонки должна быть чистой, гладкой, без посторонних налипания. После этого на один из концов колонки навинчивается штуцер с фильтром. Для заполнения колонки подготавливается суспензия смолы в дистиллированной воде: 2,0 г сорбента-анионита Аниекс-Н и 15 см³ дистиллированной воды перемешивают на магнитной мешалке в течение 5–7 мин. К нижнему штуцеру колонки подсоединяется капилляр длиной 200–300 мм, колонка заполняется дистиллированной водой. После этого колонка подсоединяется к наполнителю. В наполнитель заливается суспензия, и наполнитель соединяется с насосом, заполненным водой. Включается насос, и заполнение колонки продолжается около 60 мин. В конце заполнения плавно снижают расход элюента до нуля, через 1–2 мин отсоединяют колонку от наполнителя. На слой адсорбента кладут немного стекловаты и наворачивают на колонку штуцер с фильтром. На колонке отмечают направление потока растворителя (вода) при заполнении. Эксплуатируют колонку в том же положении.

8.3. Подготовка к работе подавительных колонок

Подготовку подавительных колонок проводят аналогично подготовке разделительной колонки. Для заполнения одной подавительной колонки готовят суспензию 3 г катионита высокой емкости КРС-6П или КРС-8П (0,5–1,0 мм) и 15 см³ дистиллированной воды. Заполнение колонок аналогично заполнению разделительной колонки (п. 8.2.).

Для обеспечения длительной непрерывной работы прибор содержит 2 подавительных колонки. Одна колонка постоянно включена последовательно с разделительной колонкой, другая в это время либо регенерируется, либо находится в запасе. Регенерация производится путем прокачивания через колонку с помощью насоса регенерации 0,5 моль раствора азотной кислоты.

8.4. Подготовка предварительной колонки

Для заполнения предварительной колонки используют 1,5 г сорбента-анионита высокой емкостью АРА-12П (0,5–1,0 мм). Подготовка и заполнение колонки аналогичны подготовке разделительной колонки (п. 8.2.).

8.5. Подготовка дросселирующей колонки

Дросселирующую колонку заполняют адсорбентом АРА-12П или другим сорбентом. Подготовка ее к работе аналогична подготовке разделительной колонки (п. 8.2.).

8.6. Заполнение системы растворами, вывод прибора на режим

Заполнение системы растворами и вывод прибора на режим производится согласно Инструкции по эксплуатации хроматографа. Время выхода прибора на режим — не более 1,5 ч. Контролем готовности прибора к работе является дрейф нулевой линии, который не должен превышать согласно паспортным данным 0,07 мВ/ч, т.е. 7% шкалы регистратора в час.

8.7. Приготовление растворов

8.7.1. Раствор карбоната натрия с концентрацией $2,4 \text{ ммоль/дм}^3$ готовят в мерной колбе объемом 2 дм^3 $0,5 \text{ г}$ карбоната натрия взвешивают с точностью $\pm 0,0002 \text{ г}$, растворяют в $200\text{--}500 \text{ см}^3$ дистиллированной воды, объем раствора доводят до метки дистиллированной водой.

8.7.2. Раствор азотной кислоты с концентрацией $0,5 \text{ моль/дм}^3$. $78,8 \text{ см}^3$ азотной кислоты ($d = 1,36$) разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе до 2 дм^3 .

8.7.3. Раствор гидрооксида бария с массовой долей 4% .

$4,0 \text{ г}$ гидрооксида бария взвешивают на технических весах в конической колбе с пришлифованной пробкой, прибавляют 96 см^3 дистиллированной воды, закрывают пробкой, интенсивно перемешивают. Нерастворимый осадок карбоната бария BaCO_3 , образующийся в гидроокиси бария в результате контакта с воздухом, определению нитрат-иона не мешает. Для ограничения контакта с воздухом раствор держат в закрытом состоянии, открывая на короткое время для набора раствора.

8.7.4. Основной градуировочный раствор А.

$1,0111 \text{ г}$ азотнокислого калия, высушенного при $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ до постоянной массы, растворяют в мерной колбе объемом 1 дм^3 в 200 см^3 дистиллированной воды, добавляют 1 см^3 хлороформа, доводят объем до метки дистиллированной водой. 1 дм^3 этого раствора содержит $620,0 \text{ мг NO}_3^-$ -аниона (620 мкг/см^3).

Раствор устойчив в течении 1 месяца при хранении в холодильнике (ИСО 7890/3-88).

8.7.5. Рабочие градуировочные растворы, содержащие от $3,1$ до $248,0 \text{ мг NO}_3^-/\text{дм}^3$ (мкг/см^3), предназначенные для проведения градуировки прибора, готовят в мерных колбах объемом 100 см^3 путем разбавления основного градуировочного раствора А дистиллированной водой согласно табл. 1.

Приготовление градуировочных растворов нитрат-иона

№ раствора	Содержание нитрат-иона. мг/дм ³ (мкг/см ³)	Объем градуировочного раствора А, см ³	Объем дистиллированной воды, см ³
1	3,1	0,5	до 100,0
2	6,2	1,0	до 100,0
3	12,4	2,0	до 100,0
4	31,0	5,0	до 100,0
5	62,0	10,0	до 100,0
6	124,4	20,0	до 100,0
7	248,0	40,0	до 100,0

Рабочие градуировочные растворы готовят в день проведения анализа в трех повторностях каждый. Таким образом получают 3 серии градуировочных растворов.

8.8. Градуировка прибора

Градуировку прибора проводят по 3 сериям градуировочных растворов путем их хроматографического анализа и построения градуировочного графика.

Условия хроматографического анализа

Колонка разделительная	100×6 мм, заполненная сорбентом-анионитом Аниекс-N.
Колонки подавительные (2)	200× 6 мм, заполненные сорбентом-катионитом КРС-КРС-8П.
Колонка предварительная	100×6 мм, заполненная сорбентом-анионитом АРА-12П.
Колонка дросселирующая	50×6 мм, заполненная сорбентом АРА-12П или другим сорбентом.
Состав элюента	раствор карбоната натрия, 2,4 ммоль/дм ³ .
Расход элюента	2,0–3,0 см ³ /мин (устанавливается в зависимости от гидродинамического сопротивления колонки).
Тип детектора	детектор по электропроводности (кондуктометр).
Объем вводимой в хроматограф пробы	2–5 см ³ анализируемого раствора вводят в петлевой дозатор хроматографа объемом 0,1 см ³ .
Время удерживания при скорости элюента 3 см ³ /мин:	нитрат-ион 734 с.
Показания шкалы электрометра	16–64 (устанавливаются в зависимости от концентрации нитрат-иона в пробе).
Скорость протяжки ленты самописца	60 мм/ч.

(Возможны колебания времени выхода из-за использования нестандартных колонок, срабатывания колонок при эксплуатации. Время выхода нитрат-иона контролируется путем анализа градуировочного раствора).

Каждый раствор хроматографируют не менее 2 раз, начиная с самой низкой концентрации. Измеряют высоты пиков нитрат-иона или их площади. Вычисляют среднее значение аналитического сигнала для каждой концентрации из результатов трех параллельных измерений. Строят градуировочный график в координатах высота (площадь) пика (ось ординат) — концентрация нитрат-иона в водном растворе (ось абсцисс).

Для диапазона концентраций 3,1–248,0 мг $\text{NO}_3^-/\text{дм}^3$ сохраняется линейная зависимость высоты (площади) хроматографического пика от концентрации нитрат-иона.

Суммарная погрешность построения градуировочного графика 16,4%, расхождение между пиками при повторном хроматографировании одного раствора — 11,0%.

8.9. Отбор и подготовка проб

Отбор проб проводят согласно СТБ 1036-97. «Продукты пищевые и продовольственное сырье. Методы отбора проб для определения показателей безопасности».

Овощи и фрукты перед проведением анализа измельчают с помощью мясорубки или терки, тщательно перемешивают. Консервированную продукцию тщательно перемешивают.

Методика выполнения измерений концентраций нитратов в пищевых продуктах ...

5 г анализируемого продукта взвешивают в химическом стакане на аналитических весах с точностью $\pm 0,0002$ г, прибавляют 10 см³ дистиллированной воды, нагретой до 60–70°C. Массу тщательно перемешивают стеклянной палочкой, оставляют на 10–15 мин при комнатной температуре, периодически перемешивая. По истечении указанного времени к полученной смеси прибавляют 10 см³ спирта этилового с объемной долей 96% и 2 см³ раствора гидроксида бария с массовой долей 4%. Полученную массу перемешивают и через 5 мин количественно переносят в мерную колбу объемом 50 см³. Объем доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают, фильтруют через бумажный фильтр «белая лента».

Пробу пищевого продукта готовят в трех повторностях.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений концентраций нитрат-иона в пищевых продуктах проводят следующие операции: 2–5 см³ полученного по п. 8.9. фильтрата медицинским шприцем вводят в петлевой дозатор хроматографа. Анализ проводят в соответствии с п. 8.8. настоящей методики.

Каждую пробу хроматографируют не менее двух раз. Одновременно для контроля градуировочного графика не менее двух раз хроматографируют градуировочный раствор нитрат-иона, лежащий в интервале 3,1–248,0 мг/дм³, близкий по концентрации к полученному при подготовке пробы раствору пищевого продукта. (Ориентиром для выбора его концентрации могут служить ДУ содержания нитратов в пищевых продуктах). Измеряют высоты или площади пиков на хроматограмме. Расхождение между пиками при хроматографировании одной и той же пробы, а также градуировочного раствора не должно превышать 11,0%. Высоту пика, полученную при его хроматографировании ($h_{\text{изм.}}$) сравнивают с высотой пика, соответствующей концентрации градуировочного раствора, найденной по градуировочному графику ($h_{\text{гр.}}$). Отношение разности между высотами $h_{\text{изм.}}$ и $h_{\text{гр.}}$ к $h_{\text{гр.}}$ не должно превышать общей погрешности построения градуировочного графика, т.е. 16,4%.

В случае, когда концентрация нитрат-иона в фильтрате превысит значение 248 мг/дм³, применяют разбавление его дистиллированной водой. При разбавлении раствора в 10 раз 10 см³ полученного фильтрата пипеткой 6-2-5 переносят в мерную колбу 1-50-2 и доводят дистиллированной водой до метки, раствор перемешивают.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Концентрацию нитрат-ионов (C_i , мг/кг) в пищевых продуктах рассчитывают по формуле:

$$C_i = \frac{A_i \times 50 \times 100 \times K}{m \times B},$$

где C_i — концентрация нитрат-иона в пищевом продукте, найденная при проведении i -го параллельного измерения, мг/кг;

A_i — концентрация нитрат-иона в водном растворе продукта, найденная по градуировочному графику для i -того измерения, мг/дм³ (мкг/см³);

m — навеска образца, г;

100 — коэффициент, учитывающий полное содержание нитрат-иона в продукте;

50 — объем полученного экстракта, см³;

K — степень разбавления фильтрата;

B — степень обнаружения нитрат-иона в пищевых продуктах.

Степени обнаружения нитратов в пищевых продуктах

№ п/п	Продукт	Степень обнаружения нитрат-иона	Среднее значение степени обнаружения
1	Картофель	92,3	93,6
2	Капуста	96,5	
3	Морковь	81,5	
4	Свекла	93,3	
5	Редька	98,8	
6	Лук	95,8	
7	Яблоки	88,7	
8	Детское питание	95,3	
9	Овощи консервированные	97,9	
10	Фрукты консервированные	95,1	

Для пищевых продуктов, не приведенных в таблице, используют среднее значение степени обнаружения, равное 93,6%.

При $m = 5$ г формула принимает вид:

$$C = \frac{A_i \times 10 \times 100 \times K}{B} \quad (2.1)$$

За результат анализа (C_{cp}) принимают среднее арифметическое значение результатов трех параллельных измерений, расхождение между максимальным и минимальным значениями которых не превышает 24,3% по отношению к среднему значению.

Методика выполнения измерений концентраций нитратов в пищевых продуктах ...

При превышении данного показателя анализ повторяют.

Гарантированный результат анализа представляют в следующем виде: $C = C_{cp} \pm \Delta$ МВИ,

где Δ МВИ — суммарная погрешность результатов измерения, равная 27,5%.

Для перевода в абсолютные единицы применяют формулу:

$$\Delta = \frac{A_i \times 10 \times 100 \times K}{B}$$

11. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МВИ

Внутренний оперативный контроль (ВОК) показателей качества результатов измерений концентраций нитратов в пищевых продуктах методом ионной хроматографии осуществляют с целью получения оперативной информации о качестве этих анализов и принятия при необходимости оперативных мер по его повышению. ВОК осуществляют по следующим показателям: стабильность градуировочного графика, сходимость параллельных определений и точность (погрешность) результатов параллельных измерений, сходимость хроматографических пиков.

Таблица 3

Нормативы оперативного контроля для МВИ концентраций нитратов в пищевых продуктах

Суммарная погрешность построения градуировочного графика, %	Норматив сходимости результатов параллельных определений, %	Точность (погрешность) результатов параллельных измерений, %	Норматив сходимости пиков, %
16,4	24,3	27,5	11,0

11.1. Контроль стабильности градуировочного графика

Средством контроля является градуировочный раствор, приготовленный по п. 8.7.5. методики. Одновременно с выполнением измерений концентраций нитратов в пищевых продуктах хроматографируют градуировочный раствор по п. 8.8. методики. Высоту пика, полученную при его хроматографировании ($h_{\text{изм.}}$) сравнивают с высотой пика, соответствующей концентрации градуировочного раствора, найденной по градуировочному графику ($h_{\text{гр.}}$). Отношение разности между высотами $h_{\text{изм.}}$ и $h_{\text{гр.}}$ к $h_{\text{гр.}}$ не должно превышать общей погрешности построения градуировочного графика, т.е. 16,4%.

$$\frac{h_{\text{изм.}} - h_{\text{гр.}}}{h_{\text{гр.}}} \times 100 \leq 16,4\%$$

В случае превышения этого значения готовят градуировочный раствор с другой концентрацией нитрат-иона. Операцию повторяют. При повторном отличии высот пиков более, чем на 16,4% от градуировочных величин, повторяют градуировку прибора. График строят заново при использовании новой разделительной колонки.

11.2. ВОК сходимости результатов параллельных измерений (определений) нитратов в продуктах питания проводят путем сравнения расхождения между максимальным и минимальным результатами, выраженного в процентах по отношению к среднему значению, с нормативом ВОК сходимости — d , равного 24,3% (табл. 3).

$$d_k = \frac{(C_{\max} - C_{\min})}{C_{\text{ср}}} \leq d,$$

где d — норматив сходимости, %;

C_{\max} — максимальный результат, рассчитанный по среднему значению $h(S)$ из двух значений высот пиков, мг/кг;

C_{\min} — минимальный результат, рассчитанный по среднему значению $h(S)$ из двух значений высот пиков, мг/кг;

$C_{\text{ср}}$ — среднее арифметическое значение результатов трех параллельных определений, мг/кг.

Если $d_k \leq d$, то сходимость результатов параллельных измерений признают удовлетворительной, и по ним может быть вычислен результат содержания нитрат-иона в рабочей пробе.

При превышении норматива ВОК сходимости измерений эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их. Допустимые расхождения между параллельными определениями должны соблюдаться для каждого измерения.

11.3. ВОК точности (погрешности) осуществляют в течение квартала. Средством контроля является основной градуировочный раствор А, приготовленный по п. 8.7.4. 0,5 см³ раствора пипеткой 4(5)-2-1 вносят в химический стакан ВН-100, пипетками 6-2-10 к нему прибавляют 10 см³ дистиллированной воды, нагретой до 60–70°С, 10 см³ этилового спирта с массовой долей 96% и пипеткой 4(5)-2-2 2 см³ раствора гидроксида бария с массовой долей 4%. После перемешивания раствор количественно переносят в мерную колбу 1-50-2. Стакан многократно ополаскивают дистиллированной водой порциями по 5 см³, перенося смывы в мерную колбу. Объем доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и фильтруют через беззольный фильтр «белая лента».

Анализ фильтрата проводят по п. 9 методики, хроматографируя его не менее 2-х раз. Измеряют высоты (площади) полученных пиков.

По градуировочному графику находят концентрацию нитрат-иона в полученном растворе. Расчет содержания нитрат-иона в основном градуировочном растворе, являющимся средством контроля, проводят по формуле:

$$C \text{ мг/дм}^3 = \frac{A \times 100 \times 100}{93,6},$$

где А — концентрация нитрат-иона в водном растворе, найденная по градуировочному графику, мг/дм³ (мкг/см³);

100 — множитель, учитывающий разбавление основного градуировочного раствора при обработке;

100 — множитель, учитывающий полное содержание нитрат-иона в пробе;

93,6 — среднее значение степени обнаружения нитрат-иона в пищевых продуктах.

Градуировочный раствор необходимо как и пробу готовить в трех повторностях с контролем допустимых расхождений между параллельными определениями.

Единичные контрольные измерения выполняют в одной серии с рабочими пробами пищевых продуктов. Равномерно, в течение всего контролируемого периода, выполняют n его измерений и рассчитывают среднее арифметическое значение концентрации нитрат-иона из n измерений:

$$C_{\text{cp}} = \frac{\sum C_i}{n}$$

Точность контрольного измерения, а также точность результатов определения нитратов в рабочих пробах пищевых продуктов, выполненных за период, в течение которого условия проведения анализа считают стабильными и соответствующими условиям проведения контрольного измерения, признают удовлетворительной, если $K_k \leq K$ ($K = 27,5\%$, табл. 3).

$$K_k = \frac{IC_{\text{cp}} - CI \times 100}{C} \leq K ,$$

где C_{cp} — среднее значение найденного содержания нитрат-иона в основном стандартном растворе;

С — исходное содержание нитрат-иона в основном стандартном растворе;

К — норматив ВОК точности.

11.4. ВОК сходимости между значениями высот (площадей) хроматографических пиков нитрат-иона при проведении двух параллельных наблюдений одной и той же пробы, осуществляют путем сравнения расхождения между высотами пиков, выраженного в процентах по отношению к среднему значению, с нормативом ВОК сходимости параллельных наблюдений $d_{\text{пик}} = 11,0\%$ (табл. 3).

Сходимость пиков рассчитывают по формуле:

$$d_{\text{к пик}} = \frac{[h_{\text{max}}(S_{\text{max}}) - h_{\text{min}}(S_{\text{min}})] \times 100}{h_{\text{cp}}(S_{\text{cp}})} \leq d_{\text{пик}},$$

где $d_{\text{пик}}$ — норматив сходимости пиков;

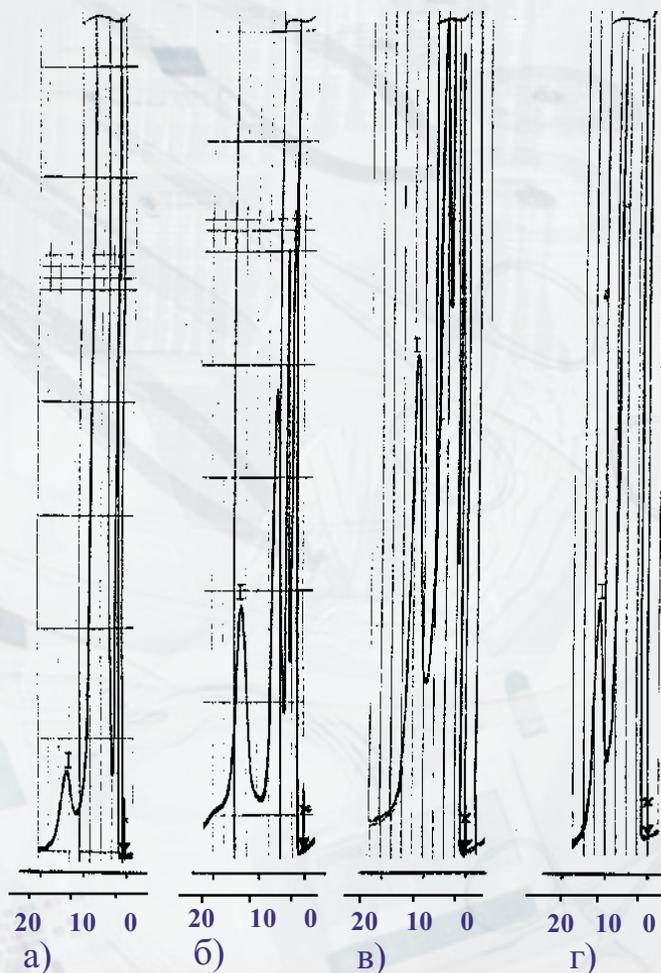
$d_{\text{к пик}}$ — найденное расхождение между пиками;

$h_{\text{max}}(S_{\text{max}})$ — максимальная высота (площадь) пика для измеряемой пробы;

$h_{\text{min}}(S_{\text{min}})$ — минимальная высота (площадь) пика для измеряемой пробы;

$h_{\text{cp}}(S_{\text{cp}})$ — среднее значение высоты (площади) пика из двух параллельных наблюдений.

Если $d_{\text{к пик}} \leq d_{\text{пик}}$, сходимость параллельных наблюдений признают удовлетворительной, и по ним может быть рассчитано содержание нитратов в продукте питания.



Хроматограммы, полученные при определении нитратов в яблоках (а), капусте (б), моркови (в), детском питании (г) на колонке (100 × 6 мм), заполненной сорбентом Аниекс-N (20 мкм). Элюент — раствор карбоната натрия с концентрацией 2,4 ммоль/дм³, скорость подачи элюента — 3,0 см³/мин, скорость диаграммной ленты — 60 мм/ч