

ИР ФБУЗ ФЦГиЭ

Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

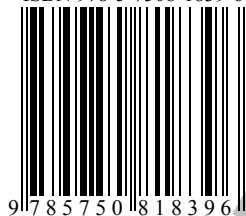
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение натрия, калия, кальция и
магния в пищевых продуктах методом
атомно-абсорбционной спектрометрии**

Методические указания
МУК 4.1.3606—20
с изменениями
МУК 4.1.3688—21

Издание официальное

ISBN 978-5-7508-1839-6



Москва • 2021

**Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей
и благополучия человека**

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение натрия, калия, кальция и магния
в пищевых продуктах методом атомно-
абсорбционной спектроскопии**

**Методические указания
МУК 4.1.3606—20
с изменениями
МУК 4.1.3688—21**

ББК 51.231

О-62

О-62 **Определение** натрия, калия, кальция и магния в пищевых продуктах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с изменениями: Методические указания.—М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2021.—26 с.

ISBN 978–5–7508–1839–6

1. Разработаны ФБУЗ «Федеральный центр гигиены и эпидемиологии» Роспотребнадзора (В. Ю. Ананьев, А. А. Гарбузова, М. В. Зароченцев, О. В. Андросова, А. А. Константинов, Е. Ю. Якимова, В. А. Смирнов, И. М. Кроль, И. И. Миронова, М. М. Дударев).

ББК 51.231

ISBN 978–5–7508–1839–6

© Роспотребнадзор, 2021

Содержание

| | |
|---|----|
| Определение натрия, калия, кальция и магния в пищевых продуктах методом атомно-абсорбционной спектрометрии: МУК 4.1.3606—20..... | 4 |
| Определение натрия, калия, кальция и магния в пищевых продуктах методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Изм. в МУК 4.1.3606—20: МУК 4.1.3688—21 | 21 |

УТВЕРЖДАЮ

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

29 июля 2020 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение натрия, калия, кальция и магния
в пищевых продуктах методом
атомно-абсорбционной спектроскопии**

**Методические указания
МУК 4.1.3606—20**

I. Общие положения и область применения

1.1. Настоящие методические указания (далее – МУК) распространяются на исследования пищевой продукции и устанавливают метод определения массовой концентрации натрия, калия, кальция и магния с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии (далее – ААС) с атомизацией в пламени.

1.2. МУК предназначены для органов и организаций Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, осуществляющих контроль качества и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов, а также могут быть использованы организациями, аккредитованными в установленном порядке на проведение исследований продовольственного сырья, пищевых продуктов.

1.3. МУК носят рекомендательный характер.

II. Метод измерений

2.1. Метод основан на предварительной минерализации пробы при повышенном давлении в присутствии азотной кислоты и последующем определении степени поглощения излучения резонансной длины волны атомарным паром натрия, калия, кальция и магния, образующимся в результате атомизации в ацетилен-воздушном пламени горелки ААС.

При измерении данных элементов для устранения мешающих влияний дополнительной ионизации добавляется матричный модификатор.

III. Метрологические характеристики

3.1. При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и её составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений, приведенных в табл. 1, для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Значения характеристики погрешности, нормативов оперативного контроля точности, повторяемости, воспроизводимости

| Анализируемый объект | Диапазон измеряемых концентраций, мг/кг | Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm\delta$, %, $P = 0,95$ | Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), σ_r , % | Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), σ_R , % | Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), t_c , % | Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R , %, ($P = 0,95$) |
|--|---|--|--|--|--|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Натрий | | | | | | |
| Хлебобулочные изделия без начинки (хлеб ржаной, ржано-пшеничный и др.) | 25— 20000 | 20 | 7,1 | 9,9 | 20 | 28 |
| Мукомольно-крупяные изделия (хлопья, готовые завтраки и др.) | | 30 | 9,9 | 13,8 | 28 | 39 |
| Макароны | | 40 | 14,9 | 20,9 | 42 | 59 |
| Колбасные изделия варенные (сосиски, варенные колбасы и др.) | | 30 | 7,4 | 10,4 | 21 | 29 |
| Рыбные консервы | | 30 | 10,0 | 14,0 | 28 | 39 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--|--------------|----|------|------|------|----|
| Магний | | | | | | |
| Хлебобулочные изделия без начинки (хлеб ржаной, ржано-пшеничный и др.) | 25— 10000 | 20 | 6,7 | 9,4 | 18,8 | 26 |
| Мукомольно-крупяные изделия (хлопья, готовые завтраки и др.) | | 15 | 2,4 | 3,4 | 6,8 | 10 |
| Макароны | | 30 | 10,2 | 14,2 | 28,5 | 40 |
| Колбасные изделия вареные (сосиски, вареные колбасы и др.) | | 35 | 11,8 | 16,5 | 33,0 | 46 |
| Рыбные консервы | | 30 | 9,0 | 12,6 | 25,2 | 35 |
| Калий | | | | | | |
| Хлебобулочные изделия без начинки (хлеб ржаной, ржано-пшеничный и др.) | 25— 5000 | 30 | 10,2 | 14,3 | 28,5 | 40 |
| Мукомольно-крупяные изделия (хлопья, готовые завтраки и др.) | | 15 | 4,6 | 6,4 | 12,8 | 18 |
| Макароны | | 25 | 5,6 | 7,8 | 15,6 | 22 |
| Колбасные изделия вареные (сосиски, вареные колбасы и др.) | | 30 | 10,5 | 14,7 | 29,4 | 41 |
| Рыбные консервы | | 15 | 3,4 | 4,8 | 9,5 | 14 |
| Кальций | | | | | | |
| Хлебобулочные изделия без начинки (хлеб ржаной, ржано-пшеничный и др.) | 25— 5000 | 20 | 6,6 | 9,2 | 18,4 | 26 |

Продолжение табл. 1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--|---|----|------|------|------|----|
| Мукомольно-крупяные изделия (хлопья, готовые завтраки и др.) | | 20 | 5,1 | 7,2 | 14,4 | 20 |
| Макароны | | 15 | 4,4 | 6,2 | 12,4 | 17 |
| Колбасные изделия вареные (сосиски, вареные колбасы и др.) | | 35 | 11,5 | 16,0 | 32,1 | 45 |
| Рыбные консервы | | 20 | 6,3 | 8,8 | 17,7 | 25 |

Полнота извлечения веществ, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для всего диапазона измерений ($n = 20$) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Полнота извлечения веществ, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для всего диапазона измерений ($n = 20$)

| Анализируемый объект | Метрологические параметры, $P = 0,95, n = 20$ | | | | |
|--|---|---|--------------------------------|---------------------------|---|
| | предел обнаружения, мг/кг | диапазон определяемых концентраций, мг/кг | полнота извлечения вещества, % | стандартное отклонение, % | доверительный интервал среднего результата, $\pm, \%$ |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Натрий | | | | | |
| Хлебобулочные изделия без начинки (хлеб ржаной, ржано-пшеничный и др.) | 25 | 25—20000 | 95,2 | 7,1 | 4,9 |
| Мукомольно-крупяные изделия (хлопья, готовые завтраки и др.) | | | 97,2 | 9,9 | 6,8 |
| Макароны | | | 106,4 | 14,9 | 10,3 |
| Колбасные изделия вареные (сосиски, вареные колбасы и др.) | | | 116,6 | 7,4 | 5,1 |
| Рыбные консервы | | | 109,1 | 10,0 | 6,9 |

Продолжение табл. 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|----|----------|-------|------|-----|
| Магний | | | | | |
| Хлебобулочные изделия без начинки (хлеб ржаной, ржано-пшеничный и др.) | 25 | 25—10000 | 103,6 | 6,7 | 4,6 |
| Мукомольно-крупяные изделия (хлопья, готовые завтраки и др.) | | | 94,8 | 2,4 | 1,7 |
| Макароны | | | 103,0 | 11,2 | 7,0 |
| Колбасные изделия вареные (сосиски, вареные колбасы и др.) | | | 107,6 | 11,8 | 8,2 |
| Рыбные консервы | | | 111,3 | 9,0 | 6,2 |
| Калий | | | | | |
| Хлебобулочные изделия без начинки (хлеб ржаной, ржано-пшеничный и др.) | 25 | 25—5000 | 85,2 | 10,2 | 7,1 |
| Мукомольно-крупяные изделия (хлопья, готовые завтраки и др.) | | | 95,3 | 4,6 | 3,2 |
| Макароны | | | 117,8 | 5,6 | 3,9 |
| Колбасные изделия вареные (сосиски, вареные колбасы и др.) | | | 97,7 | 10,5 | 7,3 |
| Рыбные консервы | | | 98,9 | 3,4 | 2,4 |
| Кальций | | | | | |
| Хлебобулочные изделия без начинки (хлеб ржаной, ржано-пшеничный и др.) | 25 | 25—5000 | 102,4 | 6,6 | 4,6 |
| Мукомольно-крупяные изделия (хлопья, готовые завтраки и др.) | | | 95,1 | 5,1 | 3,6 |

Продолжение табл. 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|---|---|-------|------|-----|
| Макаронны | | | 102,6 | 4,4 | 3,1 |
| Колбасные изделия вареные (сосиски, вареные колбасы и др.) | | | 94,1 | 11,5 | 9,7 |
| Рыбные консервы | | | 101,0 | 6,3 | 4,4 |

IV. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

4.1. Средства измерений и вспомогательные устройства

| | |
|---|----------------|
| Весы лабораторные | ГОСТ OIML R 76 |
| Спектрометр пламенной атомной абсорбции с рабочим диапазоном длин волн от 190 до 900 нм, укомплектованный воздушно-ацетиленовой горелкой (статичной, или с возможностью поворота), оснащенный лампами с полым катодом | |
| СВЧ-система минерализации проб при повышенном давлении с реакционными емкостями | |
| Баня водяная | |
| Электропечь лабораторная, обеспечивающая поддержание температурного режима в диапазоне от 150 °С до 500 °С с погрешностью не более ±20 °С | |
| Электроплитка бытовая | ГОСТ 14919 |
| Дозатор пипеточный одноканальный переменного объема 1—5 см ³ | ГОСТ 28311 |
| Чашки или тигли кварцевые или чашки (тигли) фарфоровые | ГОСТ 9147 |
| Фильтры обеззоленные «синяя лента», диаметром 7—10 см | |
| Шарики стеклянные, используемые для обеспечения равномерности кипения | |
| Делительная воронка ВД-2-250-29/32 ХС | ГОСТ 25336 |
| Стекла часовые или чашки Петри для накрытия тиглей (чашек) | |
| Колбы мерные 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2, 2-500-2, 2-1000-2 | ГОСТ 1770 |

| | |
|---|------------|
| Цилиндры пластиковые 1-50-2, 1-100-2 | ГОСТ 1770 |
| Стаканы В-1-50, В-1-100 | ГОСТ 25336 |
| Тефлоновые стаканы подходящей вместимости для минерализации проб в печи | |
| Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности 2-2-5, 2-2-10, 2-2-20 | ГОСТ 29169 |
| Пипетка градуированная 2-го класса точности 1,2,5 и 10 см ³ | ГОСТ 29227 |

4.2. Реактивы

Государственные стандартные образцы (далее – ГСО) состава водных растворов натрия, калия, кальция и магния с аттестованными значениями массовой концентрации 1 г/дм³

Хлорид цезия CsCl оптически чистый с массовой долей основного вещества не менее 99,5 %

Лантан (III) хлористый 7-водный LaCl₃·7H₂O с массовой долей 99,9 %

Концентрированная азотная кислота, осч

Ацетилен марки А

Вода

ГОСТ 11125

ГОСТ 5457

ГОСТ Р 52501

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

V. Требования безопасности

5.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

5.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004.

5.3. Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист, имеющий опыт работы в химической лаборатории, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля точности измерений.

VI. Отбор проб

6.1. Отбор проб пищевой продукции проводят с учетом требований нормативно-технической документации на конкретный вид пищевого продукта.

6.2. Рекомендуемая масса навески для минерализации – 0,6 г.

VII. Условия проведения измерений

7.1. При выполнении измерений соблюдают следующие условия: температура воздуха от 15 °С до 20 °С, относительная влажность не более 80 % (условия измерений должны соответствовать требованиям, изложенным в паспортах или иных документах на используемое оборудование и материалы).

VIII. Подготовка к выполнению измерений

8.1. При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы:

- подготовка атомно-абсорбционного спектрометра к работе;
- установка выбранной длины волны;
- установка высоты пламени над горелкой;
- проверка давления в системах подачи воздуха и ацетилен;
- проверка качества бидистиллированной воды;
- градуировка ААС, отбор и подготовка проб к анализу.

Для определения элементов используют следующие длины волн: для натрия – 589,0 нм, для кальция – 422,7 нм, для калия – 766,5 нм, для магния – 285,2 нм.

8.2. Подготовка посуды и реактивов. Используемую для отбора, хранения и анализа проб посуду сначала промывают дистиллированной водой, далее заполняют азотной кислотой, разбавленной дистиллированной водой в соотношении 1:1, выдерживают несколько часов, затем промывают большим количеством водопроводной воды и в заключение ополаскивают не менее пяти раз дистиллированной водой.

8.3. Приготовление растворов.

8.3.1. Раствор хлорида цезия с массовой концентрацией ионов цезия 40 г/дм³.

Навеску (40,00 ± 0,01) г хлорида цезия растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят объем содержимого бидистиллированной водой до метки.

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

8.3.2. Раствор хлорида лантана с массовой концентрацией ионов лантана 50 г/дм^3 .

Навеску ($13,40 \pm 0,01$) г хлорида лантана растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем содержимого бидистиллированной водой до метки.

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

8.3.3. Приготовление растворов матричных модификаторов.

При измерении натрия и калия приготавливают раствор хлорида цезия с массовой концентрацией $4,0 \text{ г/дм}^3$ путем разведения раствора из п. 8.3.1 в десять раз бидистиллированной водой. При измерении кальция и магния используют раствор хлорида лантана с массовой концентрацией $5,0 \text{ г/дм}^3$, приготовленный путем разведения раствора из п. 8.3.2 в десять раз бидистиллированной водой.

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

IX. Проведение измерений

9.1. Приготовление градуировочных растворов.

Основные градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией элементов 1 г/дм^3 .

9.1.1. Основные градуировочные растворы ионов натрия, калия, кальция, магния.

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят 5 см^3 стандартного раствора натрия/калия/кальция/магния, 5 см^3 раствора хлорида цезия по п. 8.3.1 для определения натрия и калия либо 5 см^3 хлорида лантана п. 8.3.2 для определения кальция и магния, доводят бидистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

9.1.2. Градуировочные растворы ионов натрия, калия, кальция и магния представлены в табл. 3.

Таблица 3

Состав градуировочных растворов с применением модификатора

| Компоненты градуировочного раствора | Концентрации компонентов в градуировочном растворе | | | | | |
|-------------------------------------|--|-----|-----|-----|-----|-----|
| | Основной по 9.1.1 | № 1 | № 2 | № 3 | № 4 | № 5 |
| Разведение, раз | – | 5 | 10 | 20 | 50 | 100 |
| Натрий, мг/дм^3 | 100 | 20 | 10 | 5 | 2 | 1 |
| Калий, мг/дм^3 | 100 | 20 | 10 | 5 | 2 | 1 |
| Кальций, мг/дм^3 | 100 | 20 | 10 | 5 | 2 | 1 |
| Магний, мг/дм^3 | 100 | 20 | 10 | 5 | 2 | 1 |

Градуировочные растворы № 1—5 готовят согласно табл. 4 в мерных колбах вместимостью 50 см³. Для приготовления градуировочных растворов № 1—5 с целью определения элементов калия и натрия вводится раствор модификатора матрицы – хлорид цезия по п. 8.3.1, а для элементов кальция и магния – хлорид лантана по п. 8.3.2.

Таблица 4

Приготовление градуировочных растворов

| № | Массовая концентрация элемента в градуировочном растворе, мг/дм ³ | № вводимого градуировочного раствора | Аликвота вводимого градуировочного раствора, см ³ | Аликвота вводимого модификатора, см ³ |
|---|--|--------------------------------------|--|--|
| 1 | 20 | основной | 10,00 | 4,00 |
| 2 | 10 | 1 | 25,00 | 1,00 |
| 3 | 5 | 2 | 25,00 | 2,50 |
| 4 | 2 | основной | 1,00 | 4,90 |
| 5 | 1 | 2 | 5,0, | 4,50 |

Приготовленные растворы доводят до метки бидистиллированной водой и тщательно перемешивают.

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

Срок годности основных градуировочных растворов – не более 3 мес.

Срок годности градуировочных растворов № 1—5 – не более двух недель.

9.2. Установление градуировочной характеристики.

9.2.1. Градуировочную характеристику устанавливают на каждый элемент перед началом анализа проб. Для этого проводят по два параллельных измерения и вычисляют значение откликов сигнала атомного поглощения (выходного) фонового раствора по п. 8.3.3, а затем и каждого градуировочного раствора – в порядке возрастания массовой концентрации элемента.

Реальное значение сигнала атомного поглощения есть разница между среднearифметическим значением сигнала градуировочного раствора и среднearифметическим значением сигнала фонового раствора:

$$A'_i = A_i - A_0, \text{ где} \quad (1)$$

A'_i – значение сигнала градуировочного раствора с учетом фона;

A_i – значение сигнала градуировочного раствора;

A_0 – значение сигнала фонового раствора.

Примечание. При получении достаточно больших сигналов атомного поглощения во время установления градуировочной характеристики целесообразно повернуть горелку на необходимый угол для уменьшения длины оптического пути. Реальные пробы должны быть исследованы в тех же условиях, что и установленная градуировочная характеристика.

9.2.2. Среднеарифметические сигналы атомного поглощения двух параллельных определений должны удовлетворять условиям предела повторяемости:

$$\frac{|A_1 - A_2|}{\bar{A}} \cdot 100 \leq r_{\text{омп}}, \text{ где} \quad (2)$$

A_1 – значение сигнала атомного поглощения при первом измерении;

A_2 – значение сигнала атомного поглощения при втором измерении,

е.о.п.;

\bar{A} – значение сигнала атомного поглощения, е.о.п.;

$r_{\text{омп}}$ – предел повторяемости, %.

В случае неудовлетворительных результатов измерения повторяют.

9.2.3. С помощью программного обеспечения прибора строят градуировочную зависимость сигнала атомного поглощения от концентрации градуировочного раствора. Градуировочную характеристику признают линейной, если она соответствует коэффициенту корреляции не менее 0,99. Допускается использовать квадратичную зависимость.

9.3. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

9.3.1. Для контроля стабильности градуировочной характеристики после каждой серии измерений (10—15 проб) проводят измерение градуировочного раствора, соответствующего середине диапазона калибровочного графика.

9.3.2. Градуировочная зависимость признается стабильной, если для градуировочного раствора выполняется условие:

$$100|C - C_k| \leq 0,84 \cdot \delta \cdot C_k, \text{ где} \quad (3)$$

C – результат измерения массовой концентрации элемента в градуировочном растворе, мг/дм³;

C_k – приписанное значение массовой концентрации элемента в градуировочном растворе, мг/дм³;

δ – относительная погрешность построения градуировочной характеристики, $\delta = 4$ %.

В случае невыполнения условия (3) для градуировочного раствора проводят повторную градуировку прибора. Если при повторном измерении условие (3) выполняется, то градуировочная характеристика является стабильной.

9.4. Подготовка проб.

9.4.1. Автоклавная минерализация.

Для разложения пробы используют метод микроволновой подготовки при повышенном давлении. Отбирают две навески по 0,600 г с точностью до 0,001 г и помещают их в тефлоновые стаканы. Добавляют 3,0 мл бидистиллированной воды и 6,0 мл концентрированной HNO_3 . Сосуд плотно герметизируют и пробу подвергают микроволновому разложению при 195 °С. По окончании минерализации тефлоновый стакан охлаждают до комнатной температуры, а полученный минерализат количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл, омывая стенки сосуда бидистиллированной водой. Вносят 2,5 мл исходного раствора хлорида цезия по п. 8.3.1. для определения натрия и калия либо 2,5 мл исходного раствора хлорида лантана по п. 8.3.2 для определения кальция и магния, после чего доводят водой для лабораторного анализа до метки.

Примечание. Допускается изменять массу навески образца и температурную программу на определенный вид продукции в соответствии с инструкцией по эксплуатации системы микроволновой подготовки. Для продукции с содержанием жира более 40 % целесообразно уменьшать массу навески, но не менее чем до 0,300 г.

9.4.2. Сухая минерализация.

Подготовку проб методом сухой минерализации проводят в соответствии с ГОСТ 26929. Данный вид минерализации не подходит для продуктов с содержанием жира более 60 %.

В фарфоровый или кварцевый тигель (чашку) берут навеску продукта массой 2—5 г. Для жидких проб молочных и кисломолочных продуктов добавляют раствор азотной кислоты из расчета 1 см³ на 50 г продукта. Продукты, содержащие углекислый газ, изначально дегазируют.

Перед началом минерализации пробы, содержащие влагу, предварительно выпаривают. Для этого проводят осторожный нагрев на электроплитке, не допуская сильного дымления пробы. После прекращения выделения дыма тигель (чашку) помещают в электропечь при температуре 250 °С, для проб с содержанием сахаров более 20 % – 150 °С.

Для продукции с высоким содержанием влаги (соковая продукция, безалкогольная продукция, вина, пиво и т. д.) проводят упаривание навески досуха на электроплитке до прекращения выделения дыма. Затем переносят в электропечь, предварительно прогретую до 150 °С.

После окончания обугливания минерализацию проб проводят в электропечи, постепенно повышая температуру до 450 °С:

250 °С – 30 мин;

300 °С – 30 мин;

350 °С – 30 мин;

400 °С – 30 мин;

450 °С – 1—3 ч до получения серой золы.

Тигель с золой вынимают из электропечи, после охлаждения до комнатной температуры золу смачивают раствором азотной кислоты (1 : 1) и раствор выпаривают на плитке досуха. Охлажденный тигель с навеской снова помещают в электропечь при температуре 250 °С и постепенно доводят температуру до 400 °С, выдерживают 30 мин. Данный цикл проводят несколько раз. Минерализацию считают оконченной, когда зола станет белой или слегка окрашенной, без обугленных частиц. При наличии обугленных частиц повторяют обработку раствором азотной кислоты (1 : 1).

В тигель (чашку) с золой добавляют 1 см³ раствора азотной кислоты (1 : 1) и нагревают на водяной бане до растворения солей. Затем раствор упаривают до влажных солей, добавляют 5 см³ бидистиллированной воды, слегка нагревают на водяной бане до полного растворения солей, охлаждают и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³. Вносят 2,5 мл* исходного раствора хлорида цезия по 8.3.1 для определения натрия и калия либо 2,5 мл исходного раствора хлорида лантана по 8.3.2 для определения кальция и магния, после чего доводят водой для лабораторного анализа до метки.

9.4.3. Кислотная экстракция.

Способ основан на экстракции элементов из пробы продукта с высоким содержанием жиров путем кипячения с разбавленной азотной кислотой. Для этого в термостойкую колбу с навеской продукта массой 5—10 г вносят цилиндром 40 см³ раствора азотной кислоты (1 : 2) по объему и добавляют несколько стеклянных шариков, вставляют в нее холодильник стеклянный, помещают на электроплитку, покрытую асбестом, кипятят в течение 1,5 ч с момента закипания. После чего содержимое колбы медленно охлаждают до комнатной температуры, не вынимая холодильник.

Колбу с экстракционной смесью сливочного масла, жиров или маргарина с кислотой помещают в холодную водяную баню для затвердевания жира. Затвердевший жир прокалывают стеклянной палочкой, водный слой фильтруют через фильтр, смоченный раствором кислоты, используемой для экстракции, в кварцевую или фарфоровую чашку. Оставшийся в колбе жир расплавляют на водяной бане, добавляют 10 см³

* Примечание редакции: вероятно, авторы имели в виду см³.

раствора используемой кислоты, встряхивают, охлаждают, после охлаждения жир прокалывают и промывную жидкость сливают в тот же сосуд через тот же фильтр, затем фильтр промывают 5—7 см³ бидистиллированной воды.

Экстракционную смесь растительного масла с кислотой вносят в делительную воронку. Колбу ополаскивают 10 см³ раствора используемой кислоты, который затем сливают в воронку. После разделения слоев нижний водный слой сливают через фильтр, смоченный раствором используемой кислоты, в кварцевую или фарфоровую чашку, затем фильтр промывают 5—7 см³ бидистиллированной воды.

Экстракционную смесь сыра с кислотой фильтруют через фильтр, смоченный раствором используемой кислоты, в кварцевую или фарфоровую чашку. Колбу ополаскивают 10 см³ раствора кислоты, который фильтруют через тот же фильтр, затем фильтр промывают 5—7 см³ воды.

Экстракционную смесь фильтруют в кварцевую или фарфоровую чашку, а затем осторожно выпаривают и обугливают на электроплитке. Чашку помещают в электропечь и продолжают минерализацию по п. 9.4.2.

9.5. Выполнение измерений.

9.5.1. После установления градуировочной характеристики последовательно регистрируют значения сигнала атомного поглощения по два раза для холостой пробы и рабочего анализируемого раствора. Их разность есть истинное значение сигнала атомной абсорбции определяемого элемента.

9.5.2. По градуировочной характеристике находят значение массовой концентрации определяемых элементов в анализируемых растворах.

9.5.3. Если массовая концентрация элемента выходит за пределы градуировочной характеристики, увеличивают разбавление раствора минерализата по п. 9.4 (но не более чем в 100 раз) фоновым раствором и повторяют измерения.

9.6. Контроль матрицы модификатора.

Такой вид контроля производят при применении в анализе модификатора пробы.

Измерения производят по п. 9.5. для растворов, приготовленных по п. 9.1. Значения сигналов на определённой длине волны характеристического излучения измеряемого элемента не могут превышать 20 % от значения сигнала данного элемента по градуировочному раствору с наименьшей концентрацией.

При отклонении от данного критерия растворы модификаторов готовят заново, при этом возможна смена партий реактивов для устранения влияния матрицы модификаторов. Новую градуировку строят после устранения причин, обуславливающих значительное повышение сигнала матрицы.

9.7. Контроль кислотной минерализации.

Для выявления фонового содержания анализируемых элементов в используемых кислотах, взятых для проведения пробоподготовки, используют данный тип контроля. Проводят подготовку проб в соответствии с п. 9.4. Холостую пробу подготавливают в тех же условиях, что и реальную пробу, без добавления навески пробы. Отклик сигнала холостой пробы не должен превышать 20 % от отклика сигнала градуировочного раствора с наименьшей концентрацией. При отклонении от данного критерия холостую пробу готовят заново, при этом производится смена партий кислот, взятых на минерализацию проб.

Х. Обработка результатов измерений

10.1. Массовую концентрацию элемента в пробе C (мг/кг) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{V(C_{sp} - C_0)k}{m}, \text{ где} \quad (4)$$

C_{sp} – массовая концентрация элемента, найденная по градуировочному графику в рабочей пробе, мг/дм³;

C_0 – массовая концентрация элемента, найденная по градуировочному графику в холостой пробе, мг/дм³;

V – объем минерализата пробы, взятой на исследования, мл;

m – масса навески пробы, взятой на исследования, г;

k – коэффициент разбавления пробы.

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

XI. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

$$\frac{2|X_1 - X_2| \cdot 100}{X_1 + X_2} \leq r, \text{ где} \quad (5)$$

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

r – значение предела повторяемости (табл. 1), при этом $r = 2,8 \cdot \sigma_r$.

При невыполнении условия (5) выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

ХII. Оформление результатов

12.1. Результат анализа представляют в виде:

$(\bar{X} \pm \Delta)$, мг/кг при вероятности $P = 0,95$, где

\bar{X} – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/кг;

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X}{100}, \text{ где}$$

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 1), %.

ХIII. Контроль качества результатов измерений

13.1. Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6-2002.

Библиографические ссылки

1. ГОСТ 12.1.004 «Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования».
2. ГОСТ 12.1.005 «Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».
3. ГОСТ 12.1.007 «Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности».
4. ГОСТ 12.1.018 «Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования».
5. ГОСТ 12.1.019 «Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты».
6. ГОСТ 1770 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) «Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия».
7. ГОСТ 5457 «Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия».

8. ГОСТ ИСО 5725-1 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения».

9. ГОСТ ИСО 5725-6 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике».

10. ГОСТ 9147 «Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия».

11. ГОСТ 11125 «Кислота азотная особой чистоты. Технические условия».

12. ГОСТ 14919 «Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия».

13. ГОСТ ISO/IEC 17025 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий».

14. ГОСТ 25336 «Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы. Основные параметры и размеры».

15. ГОСТ 26671 «Продукты переработки фруктов и овощей, консервы мясные и мясорастительные. Подготовка проб для лабораторных анализов».

16. ГОСТ 28311 «Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний».

17. ГОСТ 29169 (ИСО 648) «Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой».

18. ГОСТ 29227 «Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования».

19. ГОСТ Р 8.753 «Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы материалов (веществ). Основные положения».

20. ГОСТ Р 52501 «Вода для лабораторного анализа. Технические условия».

21. ГОСТ 33462 «Продукция соковая. Определение натрия, калия, кальция и магния методом атомно-абсорбционной спектрометрии».

22. ГОСТ 26929 «Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов».

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

Примечание редакции: в п. 4.1. Средства измерений и вспомогательные устройства пропущено «холодильник стеклянный», он упоминается в п. 9.1.2 и п. 9.4.3.

УТВЕРЖДАЮ

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

А. Ю. Попова

26 февраля 2021 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение натрия, калия, кальция и магния
в пищевых продуктах методом
атомно-абсорбционной спектрометрии**

Изменения в МУК 4.1.3606—20

**Методические указания
МУК 4.1.3688—21**

1. Главу 3 изложить в следующей редакции:

«III. Метрологические характеристики

3.1. При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и её составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений, приведенных в табл. 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Значения характеристики погрешности, нормативов оперативного контроля точности, повторяемости, воспроизводимости

| Анализируемый объект | Диапазон измеряемых концентраций, мг/кг | Показатель точности (границы относительной погрешности, $\pm \delta$, % $P = 0,95$) | Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости) σ_r , % | Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости) σ_R , % | Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r , % | Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученных в разных лабораториях), R , % ($P = 0,95$) |
|--|---|--|---|---|--|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Натрий | | | | | | |
| Хлебобулочные изделия без начинки (хлеб ржаной, ржано-пшеничный и др.) | 25— 2×10^4 | 20 | 3,9 | 5,5 | 11 | 15 |
| Мукомольно-крупяные изделия (хлопья, готовые завтраки и др.) | | 30 | 5,5 | 7,6 | 15 | 21 |
| Макаронны | | 40 | 3,7 | 5,2 | 10 | 15 |
| Колбасные изделия варенные (сосиски, варенные колбасы и др.) | | 30 | 7,4 | 10,4 | 21 | 29 |
| Рыбные консервы | | 30 | 6,9 | 9,6 | 19 | 27 |
| Магний | | | | | | |
| Хлебобулочные изделия без начинки (хлеб ржаной, ржано-пшеничный и др.) | 25— 1×10^4 | 20 | 3,5 | 4,9 | 10 | 14 |

Продолжение табл. 1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--|----------------------------|----|-----|------|----|----|
| Мукомольно-крупяные изделия (хлопья, готовые завтраки и др.) | | 15 | 2,4 | 3,4 | 7 | 10 |
| Макароны | | 30 | 1,9 | 2,7 | 5 | 8 |
| Колбасные изделия варенные (сосиски, варенные колбасы и др.) | | 35 | 3,2 | 4,5 | 9 | 13 |
| Рыбные консервы | | 30 | 3,4 | 4,8 | 10 | 13 |
| Калий | | | | | | |
| Хлебобулочные изделия без начинки (хлеб ржаной, ржано-пшеничный и др.) | 25— 5 × 10 ³ | 30 | 7,5 | 10,5 | 21 | 30 |
| Мукомольно-крупяные изделия (хлопья, готовые завтраки и др.) | | 15 | 4,6 | 6,4 | 13 | 18 |
| Макароны | | 25 | 5,6 | 7,8 | 16 | 22 |
| Колбасные изделия варенные (сосиски, варенные колбасы и др.) | | 30 | 2,5 | 3,4 | 7 | 10 |
| Рыбные консервы | | 15 | 3,4 | 4,8 | 10 | 14 |
| Кальций | | | | | | |
| Хлебобулочные изделия без начинки (хлеб ржаной, ржано-пшеничный и др.) | 25— 5 × 10 ³ | 20 | 6,6 | 9,2 | 18 | 26 |

Продолжение табл. 1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--|---|----|-----|-----|----|----|
| Мукомольно-крупяные изделия (хлопья, готовые завтраки и др.) | | 20 | 5,1 | 7,2 | 14 | 20 |
| Макароны | | 15 | 4,4 | 6,2 | 12 | 17 |
| Колбасные изделия варенные (сосиски, варенные колбасы и др.) | | 35 | 3,9 | 5,5 | 11 | 15 |
| Рыбные консервы | | 20 | 6,3 | 8,8 | 18 | 25 |

Полнота извлечения веществ, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для всего диапазона измерений приведены в табл. 2.

Таблица 2

Полнота извлечения веществ, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для всего диапазона измерений

| Анализируемый объект | Метрологические параметры, $P = 0,95$ | | | | |
|--|---------------------------------------|---|--------------------------------|--------------------------|---|
| | предел обнаружения, мг/кг | диапазон определяемых концентраций, мг/кг | полнота извлечения вещества, % | стандартное отклонение % | доверительный интервал среднего результата, $\pm, \%$ |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Натрий | | | | | |
| Хлебобулочные изделия без начинки (хлеб ржаной, ржано-пшеничный и др.) | | | 98,2 | 3,9 | 2,5 |
| Мукомольно-крупяные изделия (хлопья, готовые завтраки и др.) | 25 | 25— 2×10^4 | 98,2 | 5,5 | 3,4 |
| Макароны | | | 92,6 | 3,7 | 2,5 |
| Колбасные изделия варенные (сосиски, варенные колбасы и др.) | | | 108,8 | 3,1 | 1,8 |

Продолжение табл. 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|----|------------------------|-------|-----|-----|
| Рыбные консервы | | | 100,9 | 6,9 | 4,2 |
| Магний | | | | | |
| Хлебобулочные изделия без начинки (хлеб ржаной, ржано-пшеничный и др.) | 25 | 25—1 × 10 ⁴ | 100,3 | 3,5 | 2,2 |
| Мукомольно-крупяные изделия (хлопья, готовые завтраки и др.) | | | 94,8 | 2,4 | 1,7 |
| Макароны | | | 95,8 | 1,9 | 2,5 |
| Колбасные изделия вареные (сосиски, вареные колбасы и др.) | | | 107,2 | 3,2 | 1,9 |
| Рыбные консервы | | | 102,5 | 3,4 | 2,1 |
| Калий | | | | | |
| Хлебобулочные изделия без начинки (хлеб ржаной, ржано-пшеничный и др.) | 25 | 25—5 × 10 ³ | 93,5 | 7,5 | 5,0 |
| Мукомольно-крупяные изделия (хлопья, готовые завтраки и др.) | | | 95,3 | 4,6 | 3,2 |
| Макароны | | | 117,8 | 5,6 | 3,9 |
| Колбасные изделия вареные (сосиски, вареные колбасы и др.) | | | 103,2 | 2,5 | 5,5 |
| Рыбные консервы | | | 98,9 | 3,4 | 2,4 |
| Кальций | | | | | |
| Хлебобулочные изделия без начинки (хлеб ржаной, ржано-пшеничный и др.) | 25 | 25—5 × 10 ³ | 102,4 | 6,6 | 4,6 |
| Мукомольно-крупяные изделия (хлопья, готовые завтраки и др.) | | | 95,1 | 5,1 | 3,6 |

Продолжение табл. 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|---|---|-------|-----|-----|
| Макароньы | | | 102,6 | 4,4 | 3,1 |
| Колбасные изделия вареные (сосиски, вареные колбасы и др.) | | | 101,4 | 3,9 | 2,8 |
| Рыбные консервы | | | 101,0 | 6,3 | 4,4 |

2. Пункт 7.1. изложить в следующей редакции:

«7.1. При подготовке к выполнению измерений и проведении измерений соблюдают следующие условия:

- температура воздуха, °С (20 ± 5);
- относительная влажность воздуха, % не более 80;
- атмосферное давление, кПа от 84,0 до 106,7.

Условия измерений должны соответствовать требованиям, изложенным в паспортах или иных документах на используемое оборудование и материалы.»

3. Пункт 8.2 изложить в следующей редакции:

«8.2. Подготовка посуды и реактивов. Используемую для отбора, хранения и анализа проб посуду сначала промывают дистиллированной водой, далее заполняют азотной кислотой, разбавленной водой по ГОСТ Р 52501 в соотношении 1 : 1, выдерживают несколько часов, затем промывают большим количеством водопроводной воды и в заключение ополаскивают не менее пяти раз водой по ГОСТ Р 52501.»

4. Пункт 9.2.2 исключить.

5. Абзац второй главы 9 пункта 9.6 изложить в следующей редакции:

«Измерения производят по п. 9.5 для растворов, приготовленных по п. 8.3.3. Значения сигналов на определённой длине волны характеристического излучения измеряемого элемента не могут превышать 20 % от значения сигнала данного элемента по градуировочному раствору с наименьшей концентрацией.»

Определение натрия, калия, кальция и магния в пищевых продуктах методом атомно-абсорбционной спектроскопии

**Методические указания
МУК 4.1.3606—20
с изменениями
МУК 4.1.3688—21**

Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 12.05.2021

Формат 60x88/16

Тираж 100 экз.

Печ. л. 1,75
Заказ 49

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
Федеральным центром гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19А
Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 633-86-59