МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ООО «ЮМХ»

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ЮМХ»
_____ Г.Б.Слепченко
« 26 » января 2012 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР и И ТПУ
_____ В.А.Власов
« 26 » января 2012 г

Методика (метод) измерений МУ 08-47/303

КОРМА И КОРМОВЫЕ ДОБАВКИ. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЙОДА И ЕГО ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОРМ

Аттестована
Аккредитованной метрологической службой Томского политехнического университета

Регистрационный номер в Информационном фонде по обеспечению единства измерений

Томск 2012

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ
(аттестат аккредитации № РОСС RU 01.00143 от 03.04.2008 действителен до 03.04.2013)

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НРиИ ТПУ
_____ В.А.Власов
"25" января 2012 г

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ № 08 – 47/303 – 01.00143.2012

«КОРМА И КОРМОВЫЕ ДОБАВКИ. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЙОДА И ЕГО ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОРМ»

Разработана Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГБОУ ВПО «НИ ТПУ») (634050, г. Томск, пр. Ленина, 30) и регламентирована в **МУ 08-47/303 «Корма и кормовые добавки. Вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций йода и его органических и неорганических форм»** (2012 г., 34 с.)

Методика аттестована в соответствии с Федеральным законом «Об обеспечении единства измерений» № 102-ФЗ и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам теоретического и экспериментального исследования методики измерений. В результате аттестации установлено, что методика измерений обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1. Диапазоны измерений массовых концентраций йода и его форм, относительные значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений определяемого компонента, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta^1$, %
Йод общий			
От 0,03 до 1,0 включ.	8	11	23
Св. 1,0 до 60 включ.	6	8	16
Йод неорганический			
От 0,03 до 0,1 включ.	10	14	28
Св. 0,1 до 1,0 включ.	8	10	20
От 1,0 до 60 включ.	5	6	12
Йод органический			
От 0,03 до 1,0 включ.	8	11	22
Св 1,0 до 25 включ.	5	8	16

[1] - Соответствует расширенной относительной неопределенности с коэффициентом охвата k=2

2. Диапазон измерений массовых концентраций йода и его форм, абсолютные значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости (абсолютное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, мг/кг	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R, мг/кг
Йод		
От 0,03 до 1,0 включ.	$0,22 \cdot \overline{X}$	$0,30 \cdot \overline{\overline{X}}$
Св. 1,0 до 60 включ.	$0,17 \cdot \overline{X}$	$0,22 \cdot \overline{\overline{X}}$
Неорганические формы йода		
От 0,03 до 0,1 включ.	$0,28 \cdot \overline{X}$	$0,39 \cdot \overline{\overline{X}}$
Св. 0,1 до 1,0 включ.	$0,22 \cdot \overline{X}$	$0,28 \cdot \overline{\overline{X}}$
Св. 1,0 до 60 включ.	$0,14 \cdot \overline{X}$	$0,17 \cdot \overline{\overline{X}}$
Органические формы йода		
От 0,03 до 1,0 включ.	$0,22 \cdot \overline{X}$	$0,30 \cdot \overline{\overline{X}}$
Св. 1,0 до 25 включ.	$0,14 \cdot \overline{X}$	$0,22 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений; $\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов измерений, полученных в двух лабораториях.		

Дата выдачи свидетельства **25 января 2012 г**

СОГЛАСОВАНО
Главный метролог ТПУ

Л.А.Хустенко
«25» января 2012 г.

Метролог аккредитованной
метрологической службы ТПУ

Н.П.Пикула
«25» января 2012 г.

СВЕДЕНИЯ О РАЗРАБОТКЕ

РАЗРАБОТАНА: ФГБОУ ВПО « НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» (ТПУ)
ООО «ЮМХ»

ИСПОЛНИТЕЛЬ: ТПУ
ООО «ЮМХ»,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, ТПУ тел/факс (382-2) 56-38-60

Руководители
организаций-разработчиков: 1. Проректор по научной работе и инновациям ТПУ Власов В. А.

2. Директор ООО «ЮМХ» Слепченко Г. Б.

СВЕДЕНИЯ ОБ АТТЕСТАЦИИ

АТТЕСТОВАНА: Аккредитованной метрологической службой Томского политехнического университета

Номер и дата выдачи аттестата аккредитации юридического лица или индивидуального предпринимателя, аттестовавшего методику (метод) измерений: № РОСС RU 01.00143 от 03.04.2008 действителен до 03.04.2013.

Свидетельство об аттестации методики измерений № 08-47/ 303-01.00143.2012 от «25 » января 2012 г.

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, ТПУ, тел/факс (382-2) 56-38-60

Руководитель юридического лица или индивидуального предпринимателя, аттестовавшего методику (метод) измерений: проректор по научной работе и инновациям ТПУ Власов Виктор Алексеевич

СВЕДЕНИЯ О РЕГИСТРАЦИИ

Регистрационный код методики (метода) измерений по Федеральному реестру_____

1 Область применения

Настоящая методика (метод) измерений предназначена для измерений массовых концентраций йода и его органических и неорганических форм методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) в кормах и кормовых добавках.

К кормам относятся продукты растительного, животного, минерального, микробиологического, химического происхождения, используемые для кормления животных, содержащие питательные вещества в усвояемой форме и не оказывающие вредного воздействия на здоровье животных.

К кормовым добавкам относятся вещества органического, минерального и (или) синтетического происхождения, используемые в качестве источников недостающих питательных и минеральных веществ и витаминов в рационе животных.

Диапазон измеряемых массовых концентраций в пробах анализируемых объектов составляет: от 0,03 до 60,0 мг/кг для общего содержания йода, от 0,03 до 25 мг/кг – органических форм йода и от 0,03 до 60 мг/кг неорганических форм йода.

Если содержание элемента в пробе выходит за верхнюю границу диапазона измеряемых концентраций, допускается разбавление подготовленной к измерению пробы. Если содержание элемента выходит за нижнюю границу диапазона измеряемых концентраций, допускается взятие большей навески анализируемой пробы или увеличение времени электронакопления при ИВ измерениях (не более, чем в 10 раз).

2 Нормативные ссылки

В настоящей методике измерений использованы ссылки на следующие документы по стандартизации:

ГОСТ 12.0.004-90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие требования

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

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

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

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

ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия

ГОСТ 2156-76 Натрий двууглекислый. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4217-77 Калий азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4328-77 Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4234-77 Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 5841-74 Реактивы. Гидразин сернокислый. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9736-91 Приборы электрические прямого преобразования для измерения неэлектрических величин. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 11125-84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 13496.0-80 Комбикорма, сырье. Методы отбора проб

ГОСТ 13586.3-83 Зерно. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 13979.0-86 Жмыхи, шроты и горчичный порошок. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 14262-78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14919-83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 17681-82 Мука животного происхождения. Методы испытаний

ГОСТ 17792-72 Электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный образцовый 2-го разряда. Технические условия

ГОСТ 19908-90 Тигли, чашки, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия

ГОСТ 24104-88 Весы лабораторные. Общие технические условия

ГОСТ 24363-80 Калия гидроокись. Технические условия

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

ГОСТ 27262-87 Корма растительного происхождения. Методы отбора

ГОСТ 27668-88 Мука и отруби. Приемка и методы отбора проб

ГОСТ 27978 - Корма зеленые. Технические условия

ГОСТ 28165-89 Приборы и аппараты лабораторные из стекла. Аквадистилляторы. Испарители. Установки ректификационные. Общие технические условия

ГОСТ 29225-91 (ИСО 1775-75) Посуда и оборудование фарфоровые лабораторные. Общие требования и методы испытаний.

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

ГОСТ 29228-91 (ИСО 835-2-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 2. Пипетки градуированные без установленного времени ожидания

ГОСТ Р 51477-99 Тара стеклянная для химических реактивов и особо чистых веществ. Технические условия

ГОСТ Р ИСО 5725-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений

РМГ 60-2003 ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

РМГ 76-2004 Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

3 Характеристики показателей точности измерений

3.1. При соблюдении всех регламентируемых условий и проведении измерений в точном соответствии с данной методикой измерений, пределы погрешности (и ее составляющих) результатов измерений массовых концентраций йодид -ионов для всего диапазона измеряемых концентраций при доверительной вероятности Р=0,95 не превышают значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазоны измерений, относительные значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности Р=0,95

Диапазон измерений определяемого компонента, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности Р=0,95), $\pm\delta$, %
Йод общий			
От 0,03 до 1,0 включ.	8	11	23
Св. 1,0 до 60 включ.	6	8	16
Йод неорганический			
От 0,03 до 0,1 включ.	10	14	28
Св. 0,1 до 1,0 включ.	8	10	20
Св. 1,0 до 60 включ.	5	6	12
Йод органический			
От 0,03 до 1,0 включ.	8	11	22
Св. 1,0 до 25 включ.	5	8	16

3.2. Значения показателей точности методики используют при:

- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

4 Средства измерений, реактивы и материалы

При проведении количественного химического анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, посуду, материалы и реактивы:

4.1 Средства измерений

4.1.1 Комплекс аналитический вольтамперометрический СТА [1] в комплекте с IBM – совместимым компьютером и электрохимической ячейкой. В состав электрохимической ячейки входят:

- индикаторный электрод – серебряный электрод
- электрод сравнения – хлорсеребряный в растворе хлорида калия концентрации 1,0 моль/дм^3 с сопротивлением не более 3,0 кОм;
- вспомогательный электрод – хлорсеребряный в растворе хлорида калия концентрации 1,0 моль/дм^3 с сопротивлением не более 3,0 кОм.
- сменные кварцевые стаканчики вместимостью 20 – 25 см^3.

4.1.2 Весы лабораторные аналитические общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200г, 2-го класса точности по ГОСТ 24104.

4.1.3 Дозаторы пипеточные емкостью 0,01÷1,00 см^3 (10 ÷1000 мкл) типа П1 или другого типа [2]

Допускается использовать другое оборудование и приборы, позволяющие воспроизводить метрологические характеристики, указанные в данной методике анализа.

4.2 Стандартные образцы

Государственные стандартные образцы состава водных растворов йодид - ионов с погрешностью не более 1,0 % отн. при P = 0,95. Концентрация элемента в стандартном образце должна быть не менее 1,0 мг/см^3 (1000 мг/дм^3) . Например, ГСО 7620-99

4.3 Испытательное оборудование

Комплекс пробоподготовки “Темос -Экспресс” с диапазоном рабочих температур от 50 ^{0}C до 650 ^{0}C с погрешностью измерений ±15 ^{0}C (изготовитель ООО “ИТМ”, г.Томск).

4.4 Вспомогательное оборудование

4.4.1 Центрифуга ОПН-8 [3].

4.4.2 Щипцы тигельные [4].

4.4.3 Аппарат для бидистилляции воды (стеклянный) АСД-4 по ГОСТ 28165 или [5]

4.4.4 Аппарат для перегонки кислоты: холодильник стеклянный лабораторный, колба для перегонки вместимостью от 250,0 см^3 до 1дм^3 по ГОСТ 25336, баня водяная с обогревом.

4.4.5 Мешалка магнитная типа ММ [6] с вращающимся на дне стаканчика стержнем, изготовленным из железной проволоки длиной 12-15 мм и толщиной 1 мм, герметично впаянным в термостойкую фторопластовую трубку.

4.4.6 Ванна ультразвуковая [7]

4.5 Посуда и материалы

4.5.1 Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2-го класса точности вместимостью 0,10; 1,00; 2,00; 5,00; 10,0 $см^3$ по ГОСТ 29227.

4.5.2 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336 или посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770: колбы мерные вместимостью 25,0 $см^3$, 50,0 $см^3$, 100,0 $см^3$; цилиндры вместимостью 10,0; 50,0; 100,0 $см^3$; пипетки вместимостью 1,0; 5,0; 10,0 $см^3$ по ГОСТ 20292 и по ГОСТ 29169.

4.5.3 Кварцевые стаканчики по ГОСТ 19908 вместимостью 20,0 $см^3$.

4.5.4 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

4.5.5 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026 или фильтры обеззоленные (синяя лента).

4.5.6 Бумага индикаторная универсальная pH 1 – 10. [8]

4.5.7 Посуда из темного стекла по ГОСТ Р 51477

4.5.8 Фарфоровая ступка с пестиком по ГОСТ 29225

4.6 Реактивы

4.6.1 Калий йодистый [9], осч. или по ГОСТ 42

4.6.2 Натрий азотнокислый по ГОСТ 4168, х.ч.

4.6.3 Калий азотнокислый по ГОСТ 4217 х.ч.

4.6.4 Калий хлористый по ГОСТ 4234 х.ч. или [10]

4.6.5 Калия гидроокись по ГОСТ 4228 ос.ч.

4.6.6 Натрия гидроокись по ГОСТ 4328.

4.6.7 Кислота серная концентрированная по ГОСТ 14262 осч или по ГОСТ 4204 хч.

4.6.8 Кислота азотная по ГОСТ 4461 или по ГОСТ 11125 ос.ч.

4.6.9 Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156.

4.6.10 Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841

4.6.11 Энтеросорбент ЭСТ -1 [11]

4.6.12 Вода бидистиллированная [12] или дистиллированная по ГОСТ 6709, перегнанная в присутствии серной кислоты (0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты на 1,0 $дм^3$ дистиллированной воды) и калия марганцево-кислого (3,0 $см^3$ 3 % - ного раствора).

Все реактивы должны быть квалификации ос.ч. или х.ч. В противном случае они должны проверяться на чистоту по определяемому веществу.

5 Методика измерений

Количественный химический анализ проб кормов и кормовых добавок при определении массовых концентраций йода, а также его органических и неорганических форм заключается в переводе всех форм йода путем соответствующей подготовки анализируемых проб в электрохимически активную форму йодида (I^-) и последующем его определении методом ИВ.

Подготовка проб зависит от вида продукта и содержащихся в нем форм йода (I^-, IO_3^-, йод-казеин, витайод и др.)

Метод ИВ измерений основан на способности йодид - ионов накапливаться на поверхности серебряного электрода в виде малорастворимого соединения при определенном потенциале с последующим катодным восстановлением осадка при изменении потенциала. Аналитическим сигналом является величина катодного пика при потенциале минус (0,40± 0,05) В, который пропорционально зависит от концентрации йода.

Массовую концентрацию йода рассчитывают по методу добавки АС йодид - ионов в анализируемый раствор. Общая схема анализа проб методом ИВ представлена на рисунке 1.

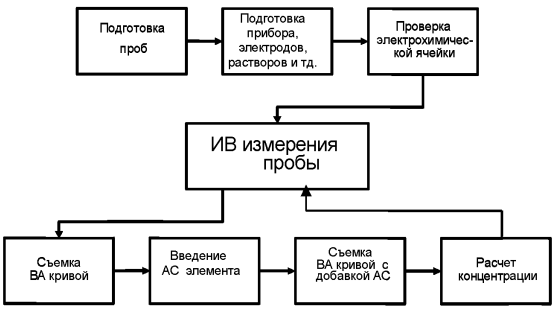


Рисунок 1. Основные этапы анализа проб методом ИВ

При определении массовых концентраций йода в исследуемых объектах все формы йода (без потерь йода элементарного) переводят форму йодида. Для устранения мешающего влияния органических веществ проводят щелочное окислительное плавление с последующей нейтрализацией раствора и восстановлением всех окисленных форм йода до йодида сернокислым гидразином по схеме рис. 2

Разделение органических и неорганических форм йода проводят в статическом режиме на сорбенте «Энтеросорбент ЭСТ-1». Для этого в анализируемый раствор вводят навеску сорбента, при этом органические формы йода количественно сорбируются на сорбенте, а неорганические остаются в растворе. После фильтрования смеси, в фильтрате методом вольтамперометрии определяют концентрацию неорганических форм йода, а осадок подвергают дальнейшей обработке с целью выделения органических форм йода. Для этого сорбент подвергают ультразвуковой обработке в соляно- щелочном растворе и после центрифугирования в надосадочной жидкости определяют концентрацию органических форм йода. Схемы подготовки проб кормов и кормовых добавок для определения органических и неорганических форм йода приведена на рис.3.

6 Отбор и хранение проб

Отбор и хранение проб для проведения анализа проводят в соответствии с национальным стандартом или другим нормативным документом,

регламентирующим отбор проб кормов, комбикормов, комбикормового сырья и кормовых добавок, например: по ГОСТ 13496.0 - проб комбикормов; по ГОСТ 13586.3, ГОСТ 27668 - проб зерна и продуктов его переработки; по ГОСТ 13979.0 - проб жмыхов, шротов; по ГОСТ 17681 - проб муки животного происхождения; по ГОСТ 27262 - кормов растительного происхождения; по ГОСТ 27668 -проб муки и отрубей; по ГОСТ 27978 - проб кормов зеленых.

Для анализа используют две параллельные пробы и одну холостую.

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды

7.1 Общие требования

При выполнении измерений необходимо соблюдать правила техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на испытательное и вспомогательное оборудование.

Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

7.2 Требования к квалификации оператора

К измерениям и обработке результатов допускаются лица с высшим или средним специальным образованием по химии и имеющие опыт работы в химической лаборатории, прошедшие соответствующую подготовку, изучившие инструкции по эксплуатации приборов.

8 Условия измерений

При выполнении измерений должны быть соблюдены следующие условия:

температура окружающей среды	$(25 \pm 10)^{0}$ С;.
относительная влажность воздуха	не более 80 %;
атмосферное давление	(760± 60) мм рт.ст
	или (1,01± 0,08) 10^5 Па;
напряжение питания в сети	(220± 11) В;
частота переменного тока	(50 ± 5) Гц

9 Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

9.1 Подготовка лабораторной посуды

Новую и загрязненную лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают раствором азотной или соляной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3, затем раствором серной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 и многократно бидистиллированной водой.

Новые кварцевые стаканчики, а также стаканчики после проведения

измерений, протирают сухой пищевой содой при помощи фильтровальной бумаги, многократно ополаскивают сначала водопроводной, затем бидистиллированной водой. Затем в каждый стаканчик добавляют по (0,1-0,2) $см^3$ коцентрированной серной кислоты, стаканчики помещают в комплекс пробоподготовки «Темос - Экспресс» (при открытой крышке) при температуре (300-350) ^{0}С. После полного прекращения выделения паров серной кислоты со стенок стаканчиков их прокаливают при температуре (500-600) ^{0}С в течение 15 мин в комплексе пробоподготовки «Темос- Экспресс» (при закрытой крышке).

Сменные кварцевые стаканчики хранят в эксикаторе.

9.2 Подготовка приборов к работе

Подготовку и проверку комплекса аналитического вольтамерометрического (типа СТА и др.), проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию прибора, паспортом на прибор и руководством пользователя. Режим работы средств измерения устанавливают в соответствии с таблицей 2.

Таблица 2 – Задаваемый режим работы прибора при определении массовых концентраций йода методом ИВ

Режим работы прибора	Определяемый элемент
	Йод
Система измерений	3-х электродная
Электроды: - рабочий - сравнения - сравнения	Серебряный электрод Хлорсеребряный Хлорсеребряный
Развертка	Катодная
Режим регистрации вольтамперограмм	Дифференциально-импульсная
Поляризующее напряжение для электронакопления, В	0,0 ± 0,05
Потенциал начала регистрации вольтамперной кривой, В	0,0
Конечное напряжение развертки, В	минус 1,2
Потенциал очистки электрода, В	минус 1,2
Время очистки электрода, с	20
Время электролиза (в зависимости от содержания элемента в приборе), с	10 – 60
Скорость линейного изменения потенциала, мВ/с	20 – 30
Потенциал максимума аналитического сигнала (катодного пика), В	минус (0,40 ± 0,05)
Фоновый электролит	0,1моль/ $дм^3$ $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$

9.3 Приготовление и проверка работы электродов

9.3.1. Подготовка индикаторного серебряного электрода

Серебряный электрод представляет собой полиэтиленовый стрежень с запрессованной серебряной проволокой диаметром (0,8 – 1,1) мм, длиной (5 – 10) мм, площадь поверхности составляет (0,2-0,3) $см^2$.

Электрод протирают фильтровальной бумагой и промывают бидистиллированной водой.

После проведения анализа рабочую поверхность электродов ополаскивают бидистиллированной водой.

Хранят электроды, погрузив рабочую часть в бидистиллированную воду.

9.3.2 Подготовка электрода сравнения и вспомогательного электрода

В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода используют хлоридсеребряные электроды. Новые хлоридсеребряные электроды заполняют одномолярным раствором хлорида калия, закрывают пробкой отверстие и выдерживают не менее 12-х ч для установления равновесного значения потенциала. После проведения анализа электроды хранят, погрузив их в одномолярный раствор хлорида калия. Перед использованием электроды тщательно ополаскивают бидистиллированной водой.

9.4 Приготовление растворов

9.4.1 Основным раствором йодид-ионов является ГСО состава водных раствора йодид-иона с аттестованным значением массовой концентрации 1000,0 $мг/дм^3$.

Рекомендуется использовать инструкцию по применению ГСО.

9.4.2 При отсутствии ГСО раствора йодид – иона основной раствор с массовой концентрацией йодид – иона 1000,0 $мг/дм^3$ готовят по ГОСТ 4212 из реактива калия йодистого марки х.ч или ос.ч.

Для этого реактив калия йодистый высушивают до постоянной массы при (105 –110) ^oC. Навеску (0,1308 ± 0,0002) г высушенного реактива калия йодистого помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 $см^3$, растворяют при перемешивании в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Приготовленный основной раствор йодид - ионов защищают от воздействия света, обернув колбу светозащитной бумагой, либо перелив раствор в посуду из темного стекла.

9.4.3 АС-1, АС-2, АС-3, АС-4 содержанием 100,0; 10,0, 5,0 и 1,0 $мг/дм^3$ йодид – иона соответственно готовят разбавлениями при перемешивании растворов в мерных колбах вместимостью 25$см^3$ бидистиллированной водой согласно табл. 3.

Таблица 3 – Приготовление АС йодид -ионов

Массовая концентрация исходного раствора для приготовления АС, мг/дм^3	Отбираемый объем, см^3	Объем мерный посуды, см^3	Массовая концентрация приготовленной АС, мг/дм^3	Шифр полученной АС
1000,0	2,50	25,0	100,0	АС-1
100,0	2,50	25,0	10,0	АС-2
100,0	1,25	25,0	5,0	АС-3
10,0	2,50	25,0	1,0	АС-4

При хранении в посуде из темного стекла АС-1 устойчива в течение 3 мес. АС-2 – в течение 30 дней

АС-3 и АС-4 готовят в день применения.

9.4.4 **Раствор азотнокислого калия молярной концентрации 0,5 моль/дм^3**

Навеску (5,05 ± 0,01) г азотнокислого калия помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют при перемешивании в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.5 **Раствор азотнокислого калия молярной концентрации 0,1 моль/дм^3**

Навеску (1,01±0,01) г азотнокислого калия помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют при перемешивании в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.6 **Раствор хлористого калия молярной концентрации 1,0 моль/дм^3**

Навеску (7,46±0,01) г хлористого калия помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют при перемешивании в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.7 **Раствор серной кислоты молярной концентрации 1,0 моль/дм^3**

В мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, наполовину заполненную бидистиллированной водой вносят (6,0 ±0,1)см^3 концентрированной серной кислоты, перемешивают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.8 **Раствор гидроокиси натрия или калия молярной концентрации 2,5 моль/дм^3**

Навеску (10,00±0,01) г гидроокиси натрия помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют при перемешивании в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Навеску (13,00±0,01) г гидроокиси калия помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют при перемешивании в небольшом количестве

бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.9 **Раствор натрия азотнокислого молярной концентрации 0,1 моль/дм^3**

Навеску (0,85±0,01) г азотнокислого натрия помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют при перемешивании в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.10 **Раствор гидразина сернокислого молярной концентрации 0,1 моль/дм^3**

Навеску (13,0 ± 0,01) г гидразина сернокислого помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют при перемешивании в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.11 Азотную кислоту (марки х.ч.) рекомендует перегонять с использованием аппаратуры по ГОСТ 28165.

9.5 Подготовка проб

При проведении анализа проб кормов и кормовых добавок для определения массовых концентраций йода и его органических и неорганических форм проводят следующие операции:

9.5.1 Для получения гомогенизированной средней пробы около (5 – 10) г анализируемого образца помещают в фарфоровую ступку и тщательно растирают пестиком до однородной массы.

Для анализа одновременно используют две параллельных и одну холостую пробу или две параллельных и одну резервную пробу.

9.5.2 Подготовка проб для определения общего содержания йода

Общая схема пробоподготовки для определения общего содержания йода представлена на рисунке 2.

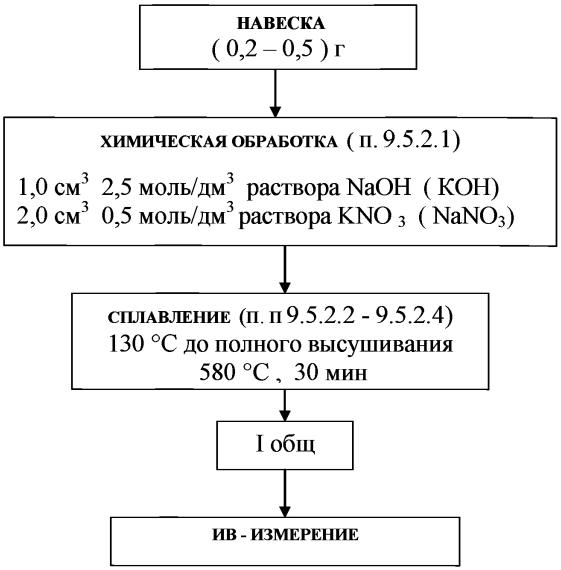


Рисунок. 2 Схема пробоподготовки для определения общего содержания йода, в кормах и кормовых добавках методом ИВ

9.5.2.1 В чистый кварцевый стаканчик объемом (20–25) $см^3$ помещают навески тщательно гомогенизированного образца массой (0,05 – 0,200) г, взятые с точностью до 0,001 г, добавляют по 1,0 $см^3$ раствора натрия гидроокиси (или калия гидроокиси) концентрации 2,5 моль/$дм^3$ и 2,0 $см^3$ раствора калия азотнокислого (или натрия азотнокислого) концентрации 0,5 моль/$дм^3$ и тщательно перемешивают стеклянной палочкой.

Стаканчики помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос – Экспресс» при температуре 140 ^{0}С и выдерживают до полного высушивания пробы.

9.5.2.2 Увеличивают температуру в комплексе до 180 ^{0}С (или переносят стаканчики в муфельную печь, разогретую до той же температуры), и выдерживают 10 мин. Увеличивают температуру до 250 ^{0}С и выдерживают 10 мин, затем увеличивают температуру до 320 ^{0}С и выдерживают (5 –10) мин (крышка у комплекса «Темос – Экспресс» должна быть открыта). Поднимают температуру до 580 ^{0}С (крышка у комплекса «Темос – Эксперсс» должна быть закрыта), и выдерживают при данной температуре 30 мин.

Открывают крышку комплекса пробоподготовки «Темос – Экспресс», вынимают стаканчики с пробой, охлаждают при комнатной температуре.

9.5.2.3 Добавляют 1,0 $см^3$ калия азотнокислого концентрации 0,5 моль/$дм^3$. Снова помещают стаканчики в комплекс пробоподготовки « Темос – Экспресс» при температуре (140 – 150) ^{o}С, раствор упаривают досуха, поднимают

температуру до 580 °С и спекают пробу в течение 15 мин. Если в пробе остаются темные вкрапления, то эту операцию повторяют еще раз.

9.5.2.4 Стаканчик охлаждают, добавляют 8,0 $см^3$ бидистиллированной воды, (1,5 – 2,0) $см^3$ серной кислоты концентрации 1,0 моль/$дм^3$ и 0,02 г сухой соли сернокислого гидразина, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и проверяют pH раствора индикаторной бумагой. Значение pH пробы должно быть от 2 до 3. Проба готова к измерению.

Примечание 1. Серную кислоту в стаканчики добавляют порциями: сначала добавляют 1,0 $см^3$ серной кислоты концентрации 1,0 моль/$дм^3$, перемешивают, проверяют pH раствора по индикаторной бумаге, а затем добавляют 0,6 – 0,8 $см^3$ серной кислоты концентрации 1,0 моль/$дм^3$, доводя pH раствора до значения 2 –3.

9.5.3. **Подготовка проб для определения неорганических и органических форм йода**

Общая схема пробоподготовки для определения неорганических и органических форм йода представлена на рисунке 3.

9.5.3.1. Для разделения формы йода используют сорбент «Энтеросорбент ЭТА-1».

В чистый кварцевый стаканчик объемом (20–25) $см^3$ помещают навеску тщательно гомогенизированного образца массой (0,20 – 0,5) г, взятые с точностью до 0,001 г, добавляют 10$см^3$ бидистиллированной воды и 0,20 г сорбента, перемешивают на магнитной мешалке в течение 5 мин.

Стаканчик с пробой оставляют на 1 час, периодически перемешивая стеклянной палочкой.

Затем полученную смесь фильтруют через фильтровальную бумагу.

9.5.3.2 Определение **неорганических форм йода**

Определение неорганических форм йода можно проводить по одному из приведенных способов.

1 способ. В фильтрат, полученный после разделения форм йода (п.9.5.3.1), добавляют 0,02 г сухой соли сернокислого гидразина, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и проверяют pH раствора индикаторной бумагой. Значение pH пробы должно быть от 2 до 3. Проба готова к измерению.

2 способ. В полученный фильтрат добавляют по 1,0 $см^3$ раствора натрия гидроокиси (или калия гидроокиси) концентрации 2,5 моль/$дм^3$ и 2,0 $см^3$ раствора калия азотнокислого (или натрия азотнокислого) концентрации 0,5 моль/$дм^3$ и тщательно перемешивают стеклянной палочкой.

Стаканчики помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос – Экспресс» при температуре 140 °С и выдерживают до полного высушивания пробы. Дальнейшая обработка проводится по п.п. 9.5.2.3 – 9.5.2.4

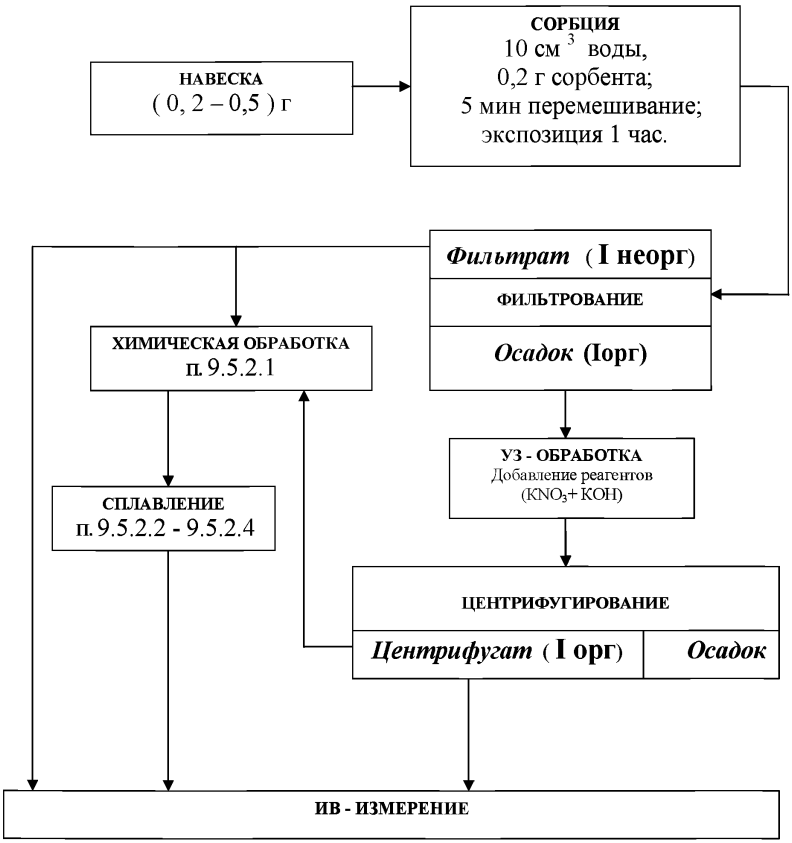


Рисунок. 3 Схема пробоподготовки для определения неорганических и органических форм йода в кормах и кормовых добавках методом ИВ

9.5.3.3 Определение **органических форм йода**

Осадок, полученный после разделения форм йода (п.9.5.3.1), количественно переносят с фильтрованной бумаги в пробирку (стаканчик), добавляют 8 $см^3$ бидистиллированной воды, 1 $см^3$ 0,5 моль/$дм^3$ раствора KNO_3 и 1 $см^3$ 2,5 моль/$дм^3$ раствора KOH. После тщательного перемешивания пробирку со смесью закрывают пробкой и помещают в ультразвуковую ванну. Ультразвуковую обработку проводят в течение 5 мин при мощности W= (110±22) Вт, частоте F = 20,35– 23,65 Гц и температуре 40^0С (пробирка должна закрыта). Охлажденную до комнатной температуры смесь разделяют на центрифуге в течение 15 мин, 6000

об/мин.

Далее используют любой из нижеприведенных способов.

1 способ. В полученный раствор (центрифугат) добавляют 0,02 г сухой соли сернокислого гидразина, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и проверяют pH раствора индикаторной бумагой. Значение pH пробы должно быть 2 – 3. Проба готова к измерению.

Примечание 2. Если после добавления сернокислого гидразина выпадает осадок, то проводят повторное центрифугирование.

2 способ. Полученный центрифугат подвергается дальнейшей обработке по п.п. 9.5.2.1 – 9.5.2.4

9.5.4 **Подготовку холостой пробы** проводят аналогично, добавляя те же реактивы, в тех же количествах и последовательности, но без анализируемой пробы, используя вместо нее бидистиллированную воду.

10 Выполнение измерений

Комплекс аналитический вольтамперометрический СТА должен быть предварительно подготовлен к работе в соответствии с «Руководством пользователя»

Выполнение вольтамперометрических измерений включает следующие основные операции:

- Устанавливают параметры ИВ измерений согласно таблицы 2;
- Проводят проверку электрохимической ячейки на чистоту;
- Проводят регистрацию вольтамперограммы – аналитического сигнала (I_1) элемента в растворе подготовленной пробы;
- Проводят регистрацию вольтамперограммы – аналитического сигнала (I_2) элемента в растворе подготовленной пробы с введенной добавкой АС элемента;

Измерения выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации, паспортом на прибор или приложениям;

Величина аналитического сигнала (пика) элемента пропорциональна массовой концентрации определяемого элемента.

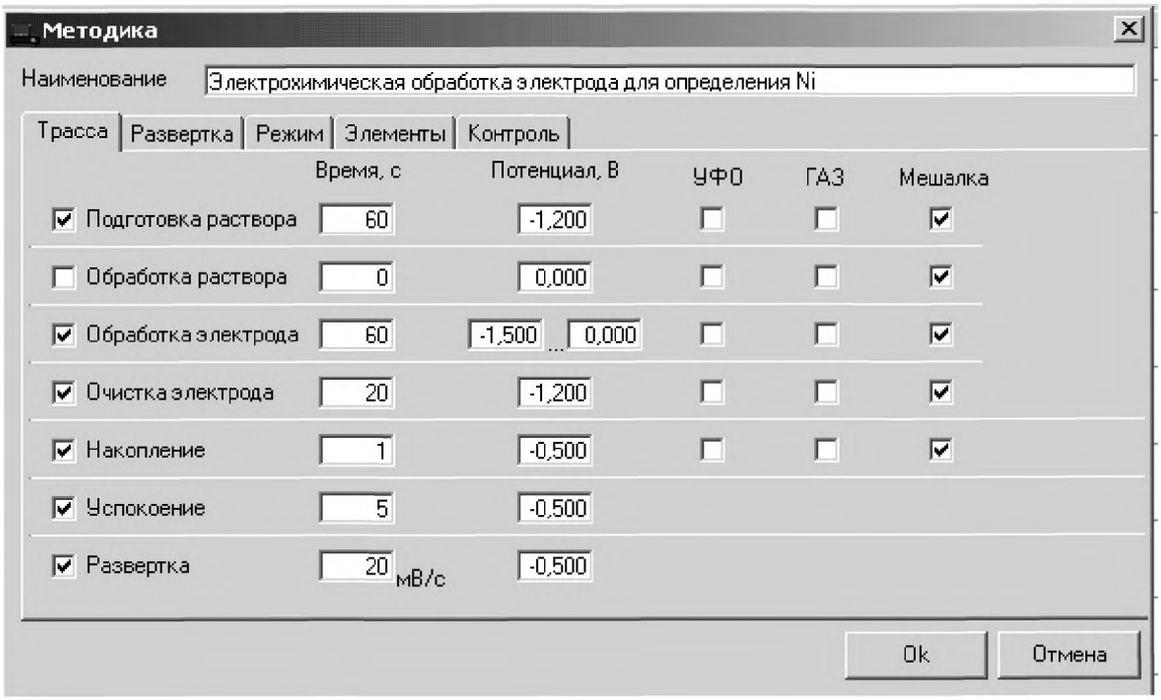
10.1 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту (электрохимическая очистка индикаторного электрода)

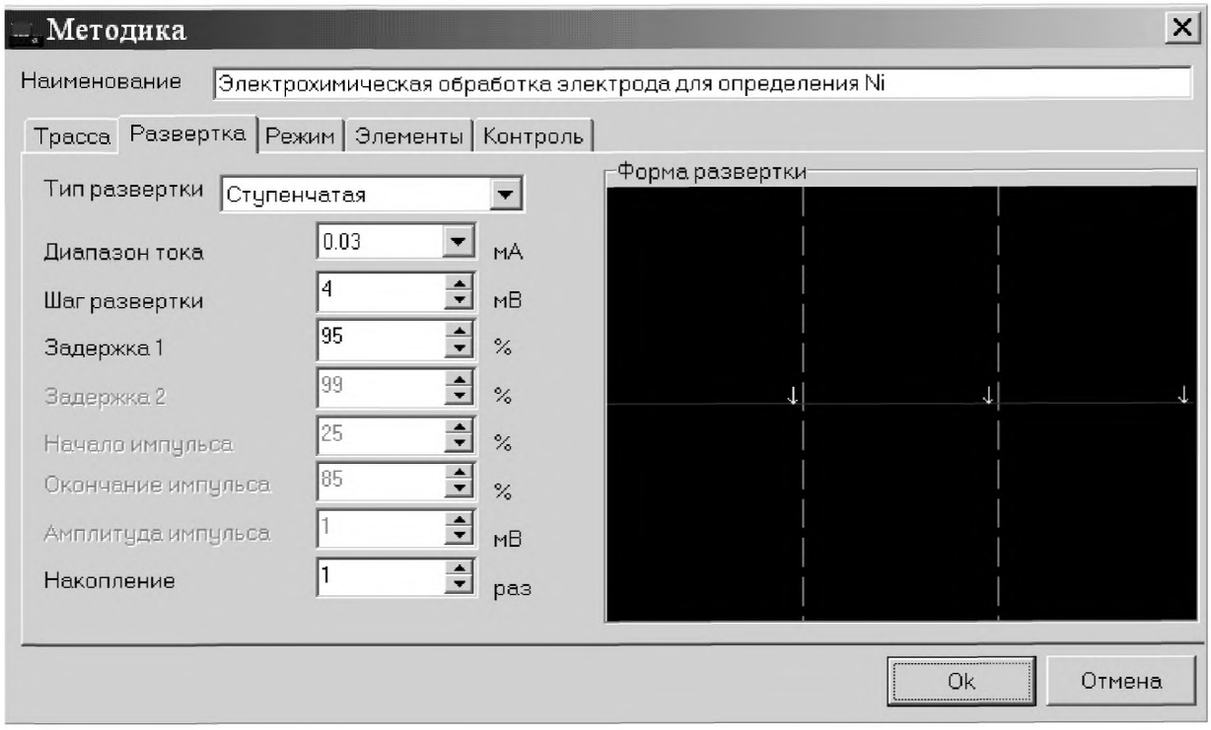
В три чистых кварцевых стаканчика вместимостью 20 – 25 $см^3$ наливают по 9 – 10 $см^3$ бидистиллированной воды, добавляют по 0,1 $см^3$ концентрированной азотной кислоты (ос.ч.). Этот раствор служит для очистки поверхности серебряного электрода.

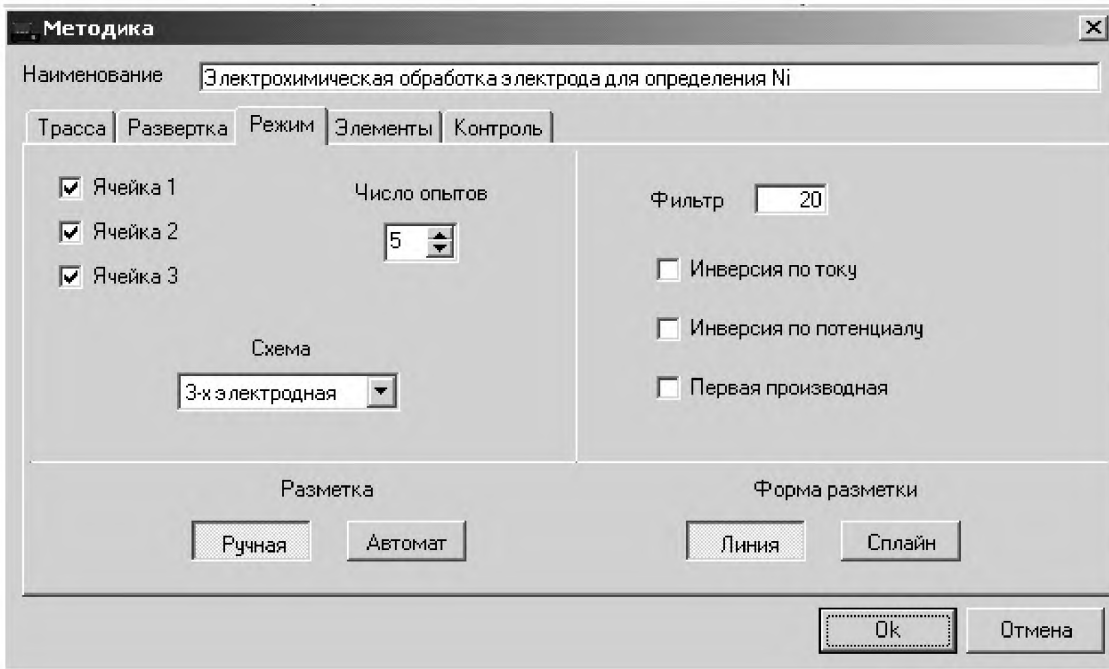
Опускают в раствор индикаторные электроды, электроды сравнения, и подключают их к соответствующим клеммам прибора в каждой ячейке.

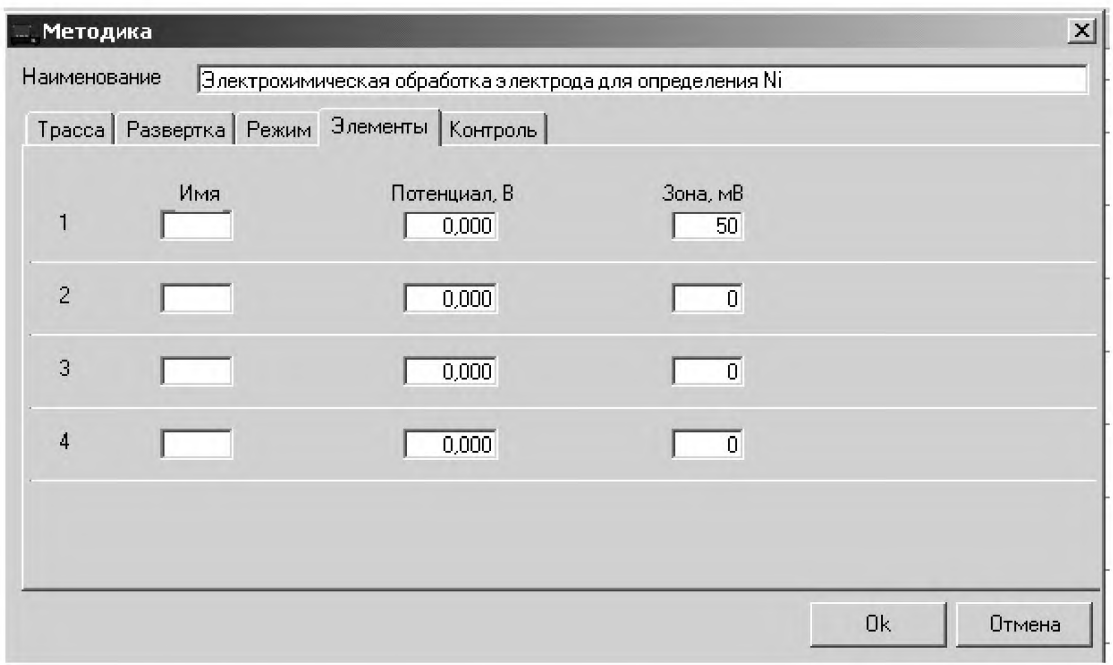
Загружают файл созданной заранее методики (***подходит файл*** «Электрохимическая обработка электрода для определения Ni»), в главном меню выбирают пункт **МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ)** или создают новую методику для

очистки поверхности индикаторного электрода см. «Руководство пользователя» раздел.3.1 «Создание новой методики»). В главном меню выбирают пункт **Методика / Новая методика.** Вводят следующие параметры:









Убирают стаканчики с азотной кислотой, раствор выливают, ополаскивают электроды бидистиллированной водой. Электроды готовы для определения йодид - ионов.

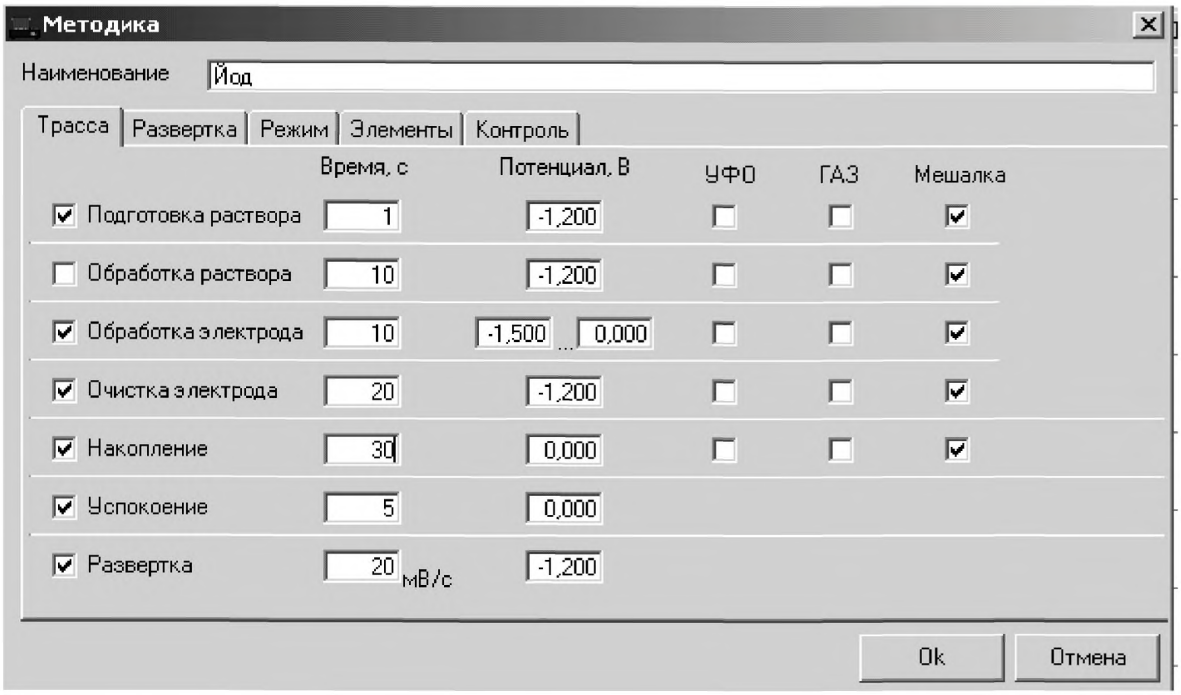
10.2 Оценка качества приготовленных электродов

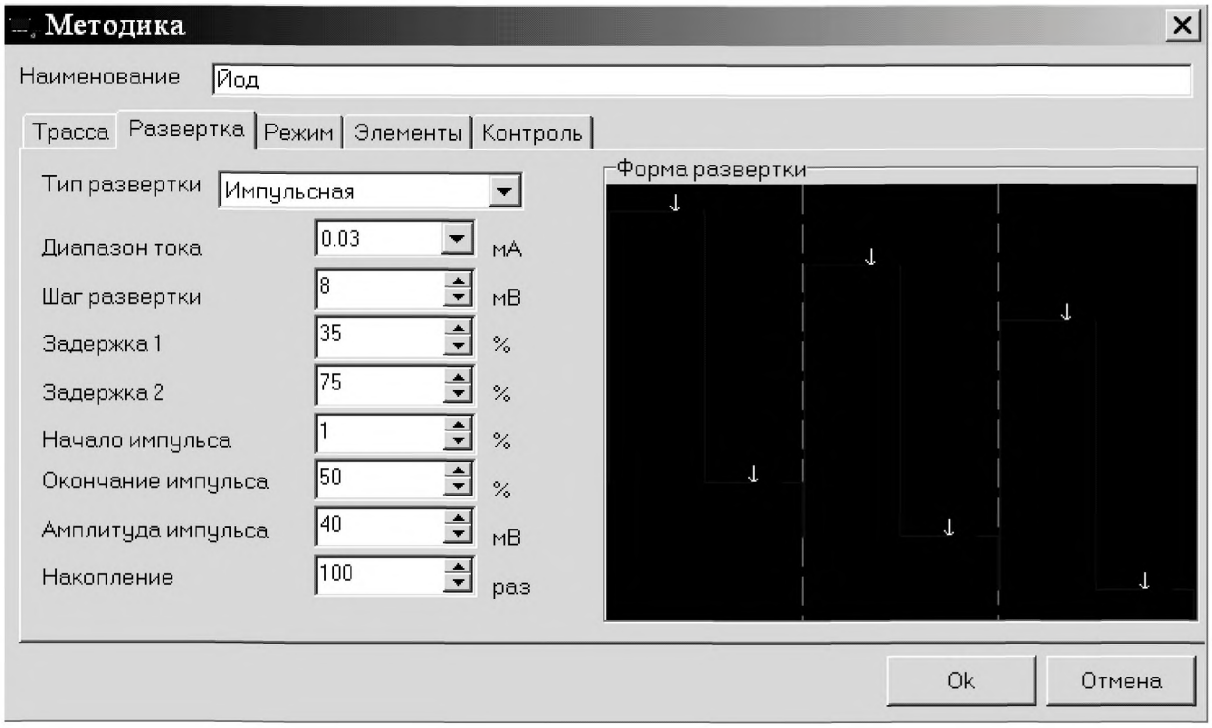
Для оценки качества приготовленных электродов проводят следующие операции:

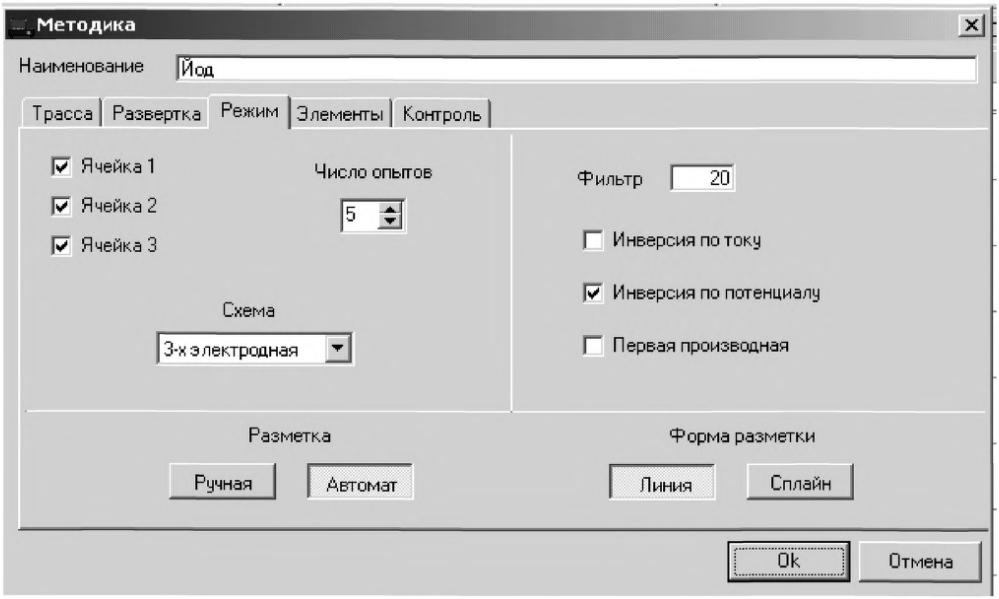
Загружают файл созданной заранее методики (например, **«Йод»**), в главном

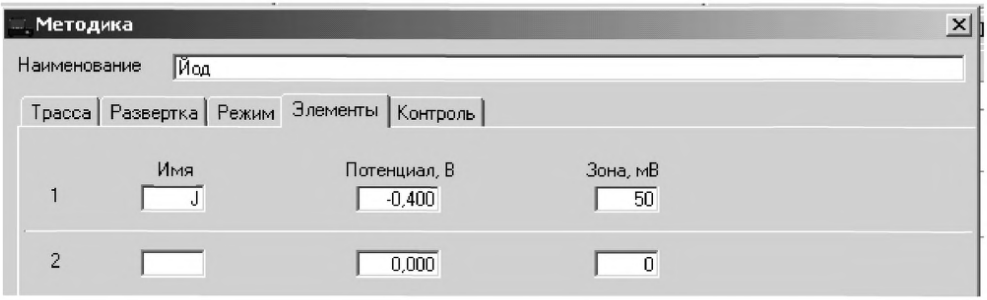
меню выбирают пункт **МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ)** или создают новую методику.

Создание новой методики (см. «Руководство пользователя» раздел.3.1 «Создание новой методики»). В главном меню выбирают пункт **Методика / Новая методика.** Вводят следующие параметры.









Сохраняют методику: в команде главного меню «**Сохранить методику**» или панели управления (например «**«Определение йода в напитках»**).

Измерение фона. В чистые стаканчики наливают по 10 $см^3$ раствора сернокислого гидразина концентрации 0,1 моль/$дм^3$, стаканчики помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду «**ФОН**» (см. «Руководство пользователя» раздел 4.2 «Запуск анализа фонового раствора»).

Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых» (см. «Руководство пользователя», раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»,).

При наличии на вольтамперных кривых пиков определяемого элемента высотой более 0,2 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики

и электроды так, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики определяемого элемента (или были менее 0,2 мкА).

Измерение контрольной пробы (см. «Руководство пользователя» раздел 4.6 «Запуск анализа пробы»)

В стаканчик с фоновым электролитом вносят пипеткой или дозатором по 0,01 $см^3$ АС–4 йодид -ионов концентрации 10,0 $мг/дм^3$. Полученный раствор является контрольной пробой с содержанием 0,01 $мг/дм^3$ при объеме пробы 10 $см^3$. Запускают команду «**Получение вольтамперограмм пробы**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых (см. раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

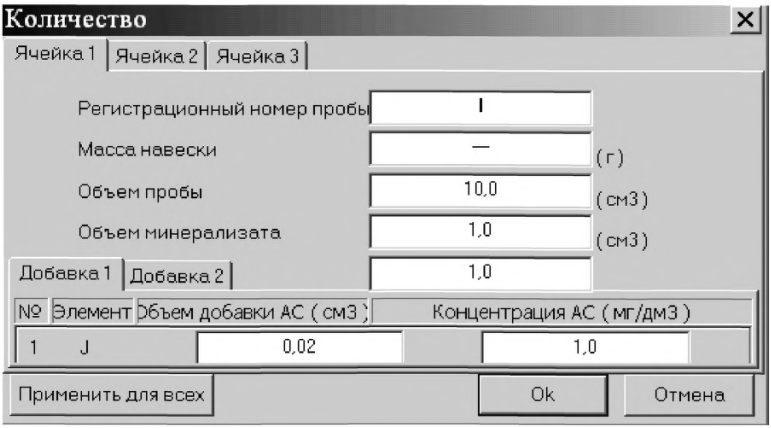
Измерение пробы с добавкой (см. «Руководство пользователя», раздел 4.7 «Запуск анализа добавки»).

Вносят в стаканчики с пробой добавки АС йодид -ионов объемом 0,01 $см^3$ АС–4 йодид -ионов концентрации 10,0 $мг/дм^3$. Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы с добавкой**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку аналогично.

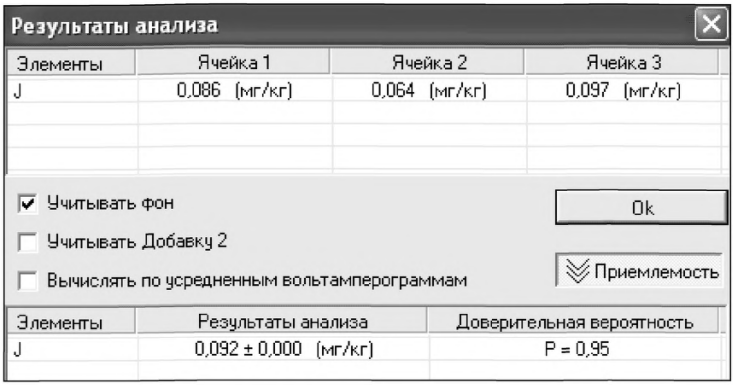
В окне «Результаты измерения сигналов» отображаются результаты разметки для всех типов вольтамперограмм.

Расчет массовой концентрации йодид -ионов в контрольной пробе

Заполняют таблицу «**Количество**», например:



Для перехода в таблицу «**Концентрация**» в главном окне на панели управления нажимают кнопку – **Окно просмотра результаты анализа.** (См. «Руководство пользователя», раздел 4.9 «Вычисление концентрации»



Если расхождение между полученными и введенными концентрациями не превышает 20 %, серебряные электроды считают пригодными к работе. После этого приступают к измерению при анализе проб в такой же последовательности.

10.3 Выполнение измерений при анализе реальной пробы анализируемого продукта на содержание йода

Одновременно рекомендуется проводить измерения при анализе двух параллельных и одной резервной пробы в трех стаканчиках.

Стаканчики с пробой анализируемого объекта, подготовленные для измерения по разделу «Подготовка пробы» методики количественного химического анализа, помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

Запускают команду «**Получение вольтамперограмм пробы**» (см. Руководство пользователя раздел 4.6 «Запуск анализа пробы»). Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых» (см. «Руководство пользователя», раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки АС йодид -ионов в таких объемах, чтобы высоты пиков на вольтамперограмме увеличились примерно в 2 раза ((по 0,01 см^3 АС – 4 йодид -ионов концентрации 10,0 мг/дм^3).

Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы с добавкой**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку так же, как и при измерении пробы.

10.4 Вычисление массовых концентраций определяемых элементов

В таблице «**Количество**» для каждой активной ячейки указывают: массу

навески пробы, объем минерализата, пошедший на растворение озолённой пробы, и объем аликвотной части подготовленной к анализу пробы.

Нажимают кнопку – **Окно просмотра результатов анализа** в главном окне на панели управления.

В таблице представлены значения массовых концентраций йода для каждой из параллельных проб. Нажимают кнопку [**Приемлемость**], в случае, когда результаты измерений параллельных проб приемлемы, вычисляется среднее арифметическое значение, которое принимают за результат анализа.

10.5 Сохранение документа

Для сохранения документа на панели управления нажимают кнопку или в главном меню выбирают пункт **Документ/Сохранить в архиве.** (См. «Руководство пользователя», раздел 5 «Работа с документом»).

Для печати вольтамперных кривых на принтере нажимают кнопку или в главном меню выбирают пункт **Документ / Печать графиков** (См. «Руководство пользователя», раздел 6 «Печать»).

Данные результата анализа могут быть распечатаны в виде протокола в формате Microsoft ® Word по существующему шаблону отчета (См. «Руководство пользователя», раздел 7.2). Так же возможно создание шаблона по требуемому типу оформления отчета (См. «Руководство пользователя», раздел 7.1).

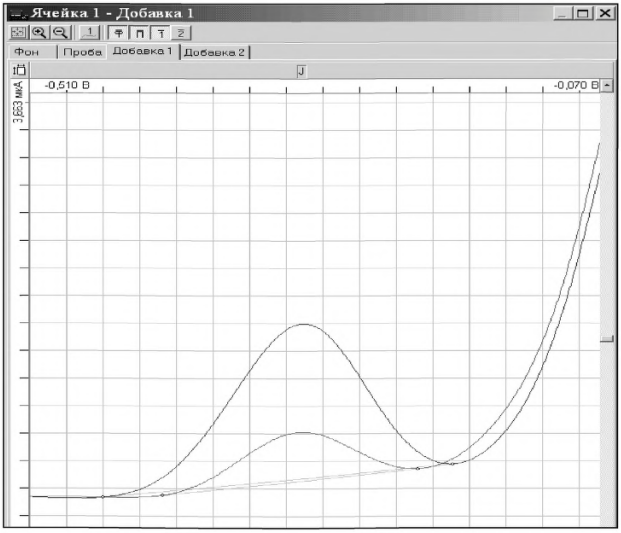


Рисунок 4. Вольтамперограммы измерения массовой концентрации йодид -ионов в пробе и в пробе с добавкой АС йодид -ионов

11 Обработка результатов измерений

11.1 Расчет массовой концентрации компонента в пробе

При использовании вольтамперометрических анализаторов в комплекте с компьютером регистрацию и обработку результатов измерений каждой параллельной пробы и расчет массовой концентрации элемента в пробе (X) выполняет система сбора и обработки данных анализатора. Результаты измерений могут быть распечатаны на принтере, выведены на дисплей и сформированы в отчет.

Обработку результатов измерений аналитических сигналов йода, а также расчет концентрации йода в анализируемой пробе можно проводить следующим образом:

11.1.1 Для определяемого элемента (йода) рассчитывают среднее (I_1) не менее чем из трех значений воспроизводимых аналитических сигналов (катодных токов), полученных при регистрации вольтамперограмм пробы.

Такой же расчет проводят и для вольтамперограмм при регистрации анализируемой пробы с добавкой АС элемента. Получают значение I_2.

11.1.2 Массовую концентрацию (X, мг/кг или мг/дм^3) каждой из форм йода в анализируемой пробе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{I_1 \cdot C_д \cdot V_д \cdot V_{мин}}{(I_2 - I_1) \cdot m_{пр} \cdot V_{ал}}, \text{ мг/кг} \qquad (1)$$

где:

X - содержание йода в анализируемой пробе, мг/кг;

$C_д$ - концентрация АС йода, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм^3;

$V_д$ - объем добавки АС йода, см^3;

I_1 - величина аналитического сигнала йода в анализируемой пробе, единицы тока, мм;

I_2 - величина аналитического сигнала йода в пробе с добавкой, единицы тока, мм;

$m_{пр}$ - масса пробы, взятой для анализа, г;

$V_{мин}$ - объем минерализата – общий объем подготовленной пробы, из которой отбирается аликвота для выполнения процедуры разделения форм на ионообменниках и вольтамперометрических измерений, см^3;

$V_{ал}$ - объем аликвоты, см^3;

11.1.3 Вычисления проводят по 11.1.2 для каждой из двух параллельных анализируемых проб; получают соответственно значения X_1 и X_2.

11.2 Проверка приемлемости результатов измерений

11.2.1 Проверяют приемлемость полученных результатов параллельных определений анализируемой пробы. Расхождение между полученными результатами двух параллельных определений анализируемых проб не должно превышать предела повторяемости *r*. Значение предела повторяемости для двух результатов параллельных определений приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и критической разности при доверительной вероятности P = 0,95

Диапазон измерений определяемого компонента, мг/кг	Предел повторяемости (абсолютное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), *r, мг/кг*	Критическая разность (для трех результатов параллельных определений), $CR_{(3)}$, *мг/кг*
Общий йод		
От 0,03 до 1,0 включ.	$0,23 \cdot \overline{X}$	$0,26 \cdot \overline{X}$
Св. 1,0 до 60 включ	$0,17 \cdot \overline{X}$	$0,20 \cdot \overline{X}$
Йод неорганический		
От 0,03 до 0,1 включ.	$0,28 \cdot \overline{X}$	$0,33 \cdot \overline{X}$
Св. 0,1 до 1,0 включ	$0,22 \cdot \overline{X}$	$0,26 \cdot \overline{X}$
Св. 1,0 до 60 включ	$0,14 \cdot \overline{X}$	$0,17 \cdot \overline{X}$
Йод органический		
От 0,03 до 1,0 включ.	$0,22 \cdot \overline{X}$	$0,26 \cdot \overline{X}$
От 1,0 до 25 включ	$0,14 \cdot \overline{X}$	$0,17 \cdot \overline{X}$
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений		

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

$$|X_1 - X_2| \le r$$

Абсолютное значение предела повторяемости рассчитывается для среднеарифметического значения результатов двух параллельных определений

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2} \qquad (2)$$

по выражению, приведенному в таблице 4.

При выполнении данного условия значение $\cdot\overline{X}$ принимается за результат измерения йодид -ионов в анализируемой пробе.

11.2.2 При превышении предела повторяемости *(r)* необходимо

дополнительно использовать или получить еще один результат параллельного (резервного) определения. Если при этом размах $(X_{max} - X_{min})$ результатов трех параллельных определений равен или меньше критической разности $CR_{(3)}$, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов трех параллельных определений. Значения критической разности $CR_{(3)}$ для трех результатов параллельных определений приведены в таблице 4.

Если размах $(X_{max} - X_{min})$ больше $CR_{(3)}$, выясняют причины появления неприемлемых результатов параллельных определений. При этом проводят оперативный контроль повторяемости по РМГ 76 или разделу А.2 приложения А настоящего документа на методику.

12 Оформление результатов измерений

12.1 Результаты измерений оформляют записью в журнале. При этом приводят сведения об анализируемой пробе, условиях измерений, дате получения результатов измерений. Запись в журнале удостоверяет лицо, проводившее измерения.

12.2 Результат измерения (анализа) в документах, выдаваемых лабораторией, представляют в следующих видах:

$(X_{пр} \pm \Delta)$, мг/дм^3, P=0,95

или $(X_{пр} \pm \Delta_{Л})$, мг/дм^3, P=0,95, при условии $\Delta_{Л} \le \Delta$,

где $X_{пр}$ – результат измерения, полученный в соответствии с настоящим документом на методику выполнения измерений;

$\pm\Delta_{Л}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории;

$\pm\Delta$ - значения характеристики погрешности настоящей методики выполнения измерений, которые рассчитываются по формуле

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X_{пр}, \quad (3)$$

где относительное значение показателя точности (характеристики погрешности - δ) методики приведено в таблице 1.

Примечание: Характеристику погрешности результатов измерений при реализации методики в лаборатории допускается устанавливать по формуле

$$\Delta_{Л} = 0{,}84 \cdot \Delta \quad (4)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений по разделам 13.3 и 13.4 настоящего документа.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности результатов анализа при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности, среднеквадратического отклонения повторяемости).

13.2 Оперативный контроль процедуры анализа (выполнения измерений) проводят:

- при внедрении методики выполнения измерений в лаборатории;
- при появлении факторов, которые могут повлиять на стабильность процесса анализа (например, при смене партии реактивов, после ремонта прибора, при длительном промежутке времени между анализами и т.д.).

Оперативный контроль процедуры анализа проводит сам исполнитель с целью проверки его готовности к проведению анализа рабочих проб.

Оперативный контроль процедуры анализа проводят по РМГ 76 или по приложению А настоящего документа на методику.

13.3 Одной из форм **контроля стабильности результатов анализа** является контроль стабильности результатов анализа в пределах лаборатории с использованием контрольных карт, реализуемый:

- путем контроля и поддержания на требуемом уровне погрешности результатов измерений;
- путем контроля и поддержания на требуемом уровне внутрилабораторной прецизионности;
- путем контроля и поддержания на требуемом уровне повторяемости результатов параллельных определений.

13.4 Процедуры и периодичность контроля точности (контроля стабильности) получаемых результатов измерений в пределах лаборатории проводят с учетом требований раздела 6 ГОСТ Р ИСО 5725-6 или по РМГ 76.

Ответственность за организацию проведения контроля стабильности результатов анализа возлагают на лицо, ответственное за систему качества в лаборатории.

13.5 Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

14 Проверка приемлемости результатов измерений для двух лабораторий

14.1 Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости (в двух лабораториях), проводят с учетом требований 5.3.2.1 ГОСТ Р ИСО 5725-6 по отношению к пределу воспроизводимости, приведенному в таблице 4, или к критической разности для двух среднеарифметических результатов измерений в соответствии с 5.3.2.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 5.

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

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Таблица 5 – Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности Р=0,95.

Диапазон измерений определяемого компонента, мг/кг	Предел воспроизводимости , R, мг/кг
Общий йод	
От 0,03 до 1,0 включ.	$0{,}30 \cdot \overline{\overline{X}}$
Св. 1,0 до 60 включ	$0{,}22 \cdot \overline{\overline{X}}$
Йод неорганический	
От 0,03 до 0,1 включ.	$0{,}39 \cdot \overline{\overline{X}}$
Св. 0,1 до 1,0 включ.	$0{,}28 \cdot \overline{\overline{X}}$
Св. 1,0 до 60 включ.	$0{,}17 \cdot \overline{\overline{X}}$
Йод органический	
От 0,03 до 1,0 включ.	$0{,}30 \cdot \overline{\overline{X}}$
Св. 1,0 до 25 включ.	$0{,}22 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов измерений, полученных в разных лабораториях	

14.2 Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа

А.1 Общие положения

А.1.1 Оперативный контроль процедуры анализа осуществляет непосредственно исполнитель на основе информации, получаемой при реализации отдельно взятой контрольной процедуры с использованием средств контроля.

А.1.2 Роль средств контроля выполняют:
– образцы для контроля (АС по РМГ 60-2003 [12]);
– рабочие пробы с известной добавкой определяемого компонента;
– рабочие пробы стабильного состава.

А.1.3 Схема оперативного контроля процедуры анализа предусматривает:
– реализацию контрольной процедуры;
– расчет результата контрольной процедуры;
– расчет норматива контроля;
– сравнение результата контрольной процедуры с нормативом контроля;
– принятие решения по результатам контроля.

А.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости результатов контрольных измерений

А.2.1 Получают два результата параллельных определений любого средства контроля (по А.1.2).

А.2.2 Реализуют схему контроля повторяемости (по А.1.3), получая два результата параллельных определений. Результат контрольной процедуры равен

$$r_K = |X_1 - X_2| \quad . \qquad (А.1)$$

Норматив контроля повторяемости равен пределу повторяемости r при n=2, значение которого приведено в таблице 4.
Проверяют условие

$$r_K \le r \quad . \qquad (А.2)$$

А.2.3 Если условие (А.2) выполняется, то рассчитывают результат контрольной процедуры анализа как среднее арифметическое из результатов двух параллельных определений.

Если $r_K > r$, то делают повторную контрольную процедуру, получая заново два результата параллельных определений.
При повторном превышении предела повторяемости процедуру анализа прекращают и выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

А.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа в условиях внутрилабораторной прецизионности

А.3.1 Образцами для выполнения данной процедуры являются средства контроля по А.1.2. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему (массы), необходимому для проведения измерений. Отобранный объем (масса) делят на две части и анализируют в соответствии с требованиями настоящего стандарта в условиях внутрилабораторной прецизионности или различными операторами, или в различное время или с использованием различных средств измерений и т.д., при соблюдении условий и сроков хранения проб. Получают соответственно $\overline{X_1}$ и $\overline{X_2}$, мг/кг или мг/дм^3.

А.3.2 Рассчитывают результат контрольной процедуры

$$R_{\text{ЁЁ}} = \left|\overline{X_1} - \overline{X_2}\right| \qquad \text{(А.3)}$$

Рассчитывают или устанавливают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности

$$R_{\text{Ё}} = 0{,}84 \cdot R, \qquad \text{(А.4)}$$

где R – значение предела воспроизводимости, приведенное в таблице 5, $\overline{\overline{X}}$ – среднее арифметическое значение результатов, полученных в условиях внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности.

А.3.3 Результаты, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности ($\overline{X_1}, \overline{X_2}$), считают удовлетворительными при условии

$$R_{\text{ЛК}} \le R_{\text{Л}}. \qquad \text{(А.5)}$$

А.3.4 При выполнении условия (А.5) общее среднее арифметическое $\overline{\overline{X}}$ представляют в качестве результата контрольной процедуры.
При невыполнении условия (А.5) измерения повторяют.
При повторном невыполнении условия (А.5) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

А.4 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

А.4.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры Кк с нормативом контроля Кд.
А.4.2 Результат контрольной процедуры Кк рассчитывают по формуле:

$$K_K = \left|\overline{X}^{/} - \overline{X} - C\right|, \qquad \text{где} \qquad \text{(А.6)}$$

$\overline{X}^{/}$ – результат контрольного измерения массовой концентрации компонента в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела

повторяемости r. Значение r приведено в таблице 4.

$\overline{X}$ – результат контрольного измерения массовой концентрации компонента в пробе без добавки – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости r;

С – величина добавки.

Примечание. Величина добавки должна составлять от 50 до 150 % от массовой концентрации компонента в пробе без добавки.

А.4.3 Норматив оперативного контроля Кд рассчитывают по формуле

$$K_Д = \sqrt{\left(\Delta_{л\overline{X}'}\right)^2 + \left(\Delta_{л\overline{X}}\right)^2}, \quad \text{где} \qquad (А.7)$$

$\Delta_{л\overline{X}'}$, $\Delta_{л\overline{X}}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации компонента в пробе без добавки и в пробе с добавкой соответственно.

При установлении $\Delta_Л$ можно использовать примечание в разделе 11.2 настоящего документа.

А.4.4 Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$Кк \le Кд . \qquad (А.8)$$

При невыполнении условия (А.8) эксперимент повторяют.

При повторном невыполнении условия (А.8) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

А.5 *Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля*

А.5.1 Образцами для контроля являются рабочие пробы анализируемых объектов с отсутствием данного компонента или малой концентрацией компонента, в которые введена точная концентрация искомого компонента (аттестованная характеристика – C). Компонент концентрации C вводят в пробу до стадии пробоподготовки.

А.5.2 Алгоритм проведения контроля точности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры $К_к$, равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля – X и его аттестованным значением – C, с нормативом оперативного контроля точности – K.

Результат контрольной процедуры равен

$$K_K = \left|\overline{X} - C\right|. \qquad (А.9)$$

Норматив контроля точности К рассчитывают по формуле:

$$К = \Delta_Л = 0{,}84 \cdot \Delta. \qquad (А.10)$$

А.5.3 Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$Кк \le К . \qquad (А.11)$$

При невыполнении условия (А.11) эксперимент повторяют.
При повторном невыполнении условия (А.11) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(Информационное)
Библиография

ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

[1].ТУ 4215-001-20694097-98 Комплекс СТА аналитический вольтамперометрический. Технические условия
[2] ТУ 9452-001-33189998-95 Дозаторы пипеточные. Технические условия
[3] ТУ 5.375-4261-76 Центрифуга ОПН-8. Технические условия
[4] ТУ 64-1.973-76 Щипцы тигельные. Технические условия
[5] ТУ 25-1173.103-84 Аквадистиллятор стеклянный двуступенчатый АСД-4. Технические условия
[6] ТУ 25-11-834-80 Магнитная мешалка ММ-5. Технические условия
[7] ТУ 3444-003-26285789-97. Ванна ультразвуковая УЗВ- 10/150-ТН УХЛ4. Технические условия
[8] ТУ 6-09-1181-76 Бумага индикаторная универсальная (pH 1–10). Технические условия
[9] ТУ 6-09-3909-88 Калий йодистый. Технические условия
[10] ТУ 6-09-3678-74 Калия хлорид ос. ч. Технические условия
[11] ТУ 9369-040-00493929-09 . Энтеросорбент ЭСТ -1. Технические условия
[12] ТУ 25-1173.103-84 Вода бидистиллированная. Технические условия

МУ 08-47/303

УДК 543.38

Ключевые слова: вольтамперометрия, корма, кормовые добавки, йодид-ионы

Руководитель разработки директор ООО «ЮМХ» _____ Слепченко Г.Б.

Докторант кафедры физической и аналитической химии ФГБОУ ВПО «НИ ТПУ»

_____ Дерябина В.И.

Аспирант кафедры физической и аналитической химии ФГБОУ ВПО «НИ ТПУ»

_____ Фам Кам Ньунг

Доцент кафедры физической и аналитической химии ФГБОУ ВПО «НИ ТПУ», эксперт по аккредитации аналитических лабораторий _____ Пикула Н. П.

Инженер НИЛ микропримесей кафедры физической и аналитической химии ФГБОУ ВПО «НИ ТПУ» _____ Максимчук И.О.

Соисполнители

Научный сотрудник лабораторно-аналитического центра ГНУ Сибирского НИИ сельского хозяйства и торфа. _____ Малиновская Л.А.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ЮМХ»

_____ Г.Б.Слепченко
«26» января 2012 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР и И ТПУ

_____ В.А.Власов
«26» января 2012 г

gost.e-ecolog.ru