Методика зарегистрирована в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора (регистр. код ФР.1.31.2007. 03910)

МУ 08-47/204

(по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

МУКА, КРУПА, МУКОМОЛЬНО-КРУПЯННЫЕ ИЗДЕЛИЯ, ХЛЕБ И ХЛЕБОБУЛОЧНЫЕ ИЗДЕЛИЯ С ДОБАВКАМИ ВИТАМИННО-МИНЕРАЛЬНЫХ СМЕСЕЙ.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ВИТАМИНА B_1

gost.e-ecolog.ru

1 Методика выполнения измерений (МВИ) массовой концентрации витамина В1 в пробах муки, крупы, мукомольно-крупянных изделий, хлеба и хлебобулочных изделий с добавками витаминно-минеральных смесей методом вольтамперометрии (ВА) разработанная с учетом требований ГОСТ Р ИСО 5725, МИ 2336, МИ 2335 во Внедренческой научно-производственной фирме «ЮМХ», совместно с НИЛ микропримесей Томского политехнического университета.

2 МВИ аттестована аккредитованной метрологической службой Томского политехнического университета (аттестат об аккредитации № 01.00143-03 от 24.12.01). Прошла метрологическую экспертизу с согласованием свидетельств об аттестации в ФГУ «Томский ЦСМ».

3 Методика прошла апробацию в ряде испытательных лабораторий ЦГСЭН, ветлабораториях, промышленно-санитарных лабораториях предприятий различных отраслей промышленности.

4 Регламентированный в МВИ метод может применяться в испытательных лабораториях Госсанэпиднадзора, специализированных инспекциях аналитического контроля, промышленно-санитарных лабораториях предприятий различных отраслей промышленности.

5 **Держателем подлинника МВИ является ООО «ВНПФ «ЮМХ»**

МВИ считаются подлинниками при наличии печати разработчика и не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены без разрешения держателя подлинника
тел/факс (3822)563-860, 563-572

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ
(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01 00143-03 от 24 12 01)
ООО «ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА «ЮМХ»

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

№ 08-47/204

Методика выполнения измерений массовой концентрации витамина B_1 методом вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ВНП Ф «ЮМХ» и регламентированная в МУ 08-47/204 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

МУКА, КРУПА, МУКОМОЛЬНО-КРУПЯННЫЕ ИЗДЕЛИЯ, ХЛЕБ И ХЛЕБОБУЛОЧНЫЕ ИЗДЕЛИЯ С ДОБАВКАМИ ВИТАМИННО-МИНЕРАЛЬНЫХ СМЕСЕЙ. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ВИТАМИНА B_1

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8 563 (ГОСТ 8 010)

Аттестация осуществлена по результатам теоретического и экспериментального исследования МВИ

В результате аттестации МВИ установлено, что данная МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками

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

Определяемый компонент	Диапазон измеряемых концентраций, г/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
Витамин B_1 (тиамин)	От 0,002 до 0,2 включ	10	16	32
	Св 0,2 до 20 включ	6	12	24

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Определяемый компонент	Диапазон измеряемых концентраций, г/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), ***r***	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), ***R***
Витамин B_1 (тиамин)	От 0,002 до 0,2 включ.	$0,28 \cdot \overline{X}$	$0,45 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 0,2 до 20 включ.	$0,17 \cdot \overline{X}$	$0,34 \cdot \overline{\overline{X}}$

$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации элемента.

$\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях.

3 Дата выдачи свидетельства 14 июля 2006 г

Метролог метрологической
службы ТПУ

_____ Н.П.Пикула
" 14 " июля 2006 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Главный метролог ТПУ

_____ Е.Н.Рузаев
" " _____ 2006 г.

«СОГЛАСОВАНО»
и.о. директора
ФГУ «Томский ЦСМ»

_____ М.М.Чухланцева
" " _____ 2006 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ

_____ В.А.Власов
" " _____ 2006 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____ Г.Б.Слепченко
" 14 " июля 2006 г.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ

(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-03 от 24.12.01)

ООО «ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА «ЮМХ»

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ

_____В.А.Власов
«____» _____2006 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор
ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____Т.Б.Слепченко
“ 14 ” июля 2006 г.

МУ 08-47/204

(по реестру аккредитованной метрологической службы ТПУ)

МУКА, КРУПА, МУКОМОЛЬНО-КРУПЯННЫЕ ИЗДЕЛИЯ, ХЛЕБ И ХЛЕБОБУЛОЧНЫЕ ИЗДЕЛИЯ С ДОБАВКАМИ ВИТАМИННО-МИНЕРАЛЬНЫХ СМЕСЕЙ. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ВИТАМИНА B_1

«СОГЛАСОВАНО»
Метролог метрологической
службы ТПУ

_____Н.П.Пикула
“ 14 ” июля 2006 г.

Томск 2006

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика выполнения измерений (МУ 08-47/204) устанавливает вольтамперометрический метод измерений массовых концентраций витамина B_1 (тиамина) при анализе проб муки, крупы, мукомольно-крупянных изделий, хлеба и хлебобулочных изделий с добавками витаминно-минеральных смесей в диапазонах и с погрешностями, приведенными в таблице 1.

Если содержание компонента в пробе выходит за верхнюю границу диапазона определяемых концентраций, допускается разбавление подготовленной к измерению пробы или уменьшения навески анализируемой пробы.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

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

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 612-75 Реактивы. Марганца хлорид четырех водный ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$). Технические условия

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

ГОСТ 2156-76 Реактивы. Натрий двууглекислый. Технические условия

ГОСТ 2405-88 Манометры, вакуумметры, мановакуумметры, напоромеры, тягомеры и тягонапоромеры. Общие технические условия

ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4172-76 Реактивы. Натрий фосфорнокислый двузамещенный 12-водный. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 5381-72 Редуктор. Технические условия

ГОСТ 5667-65 Хлеб и хлебобулочные изделия. Правила приемки, методы отбора образцов, методы определения органолептических показателей и массы изделий

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 7045-90 Мука ржаная хлебопекарная. Технические условия

ГОСТ 7047-55 Витамины А, С, Д, В1, В2 и РР. Отбор проб, методы определения витаминов и испытания качества витаминных препаратов

ГОСТ 8625-77 Манометр. Технические условия

ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 10873-73 Аммоний сернокислый (сульфат аммония) очищенный. Технические условия

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 12183-66 Мука ржано-пшеничная и пшенично-ржаная обойная хлебоперкарная. Технические условия

ГОСТ 12306-66 Мука из мягкой стекловидной пшеницы для макаронных изделий. Технические условия

ГОСТ 12307-66 Мука из твердой пшеницы (дурум) для макаронных изделий. Технические условия

ГОСТ 14176-69 Мука кукурузная. Технические условия

ГОСТ 15150-69 Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды

ГОСТ 16439-70 Мука второго сорта из твердой пшеницы (дурум). Технические условия

ГОСТ 21400-75 Стекло химико-лабораторное. Технические требования. Методы испытаний

ГОСТ 22455-77 Мука и крупка кормовая водорослевая. Технические условия

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

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

ГОСТ 25832-89 Изделия хлебобулочные диетические. Технические условия

ГОСТ 26574-85 Мука пшеничная хлебопекарная. Технические условия

ГОСТ 27168-86 Мука для продуктов детского питания. Технические условия

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

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

ГОСТ 28620-90 Изделия хлебобулочные сдобные. Общие технические условия

ГОСТ 29138-91 Мука, хлеб и хлебобулочные изделия пшеничные витаминизированные. Метод определения витамина В1 (тиамина)

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

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 8.563-96 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений

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

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

3 СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ

Сущность методики состоит в переводе ***проб муки, крупы, мукомольно-крупянных изделий, хлеба и хлебобулочных изделий с добавками витаминно-минеральных смесей*** в раствор путем кислотного гидролиза навесок соответствующих проб, денатурации и высаливания белка из гидролизата с последующим вольтамперометрическим определением массовой концентрации витамина B_1 (тиамина).

Метод ВА измерения основан на способности витамина B_1 восстанавливаться на индикаторном ртутно-пленочном электроде при определенном потенциале, характерном для данного органического вещества.

Процесс электрохимического восстановления витамина B_1 проводят в растворе натрия фосфорнокислого двузамещенного концентрации 0,05 - 0,10 моль/дм^3 на индикаторном ртутнопленочном электроде в диапазоне потенциалов от минус 1,20 В до минус 1,40 В относительно хлорсеребряного электрода, заполненного раствором калия хлорида концентрации 1 моль/дм^3 в зависимости от содержания витамина B_1 в пробе.

Регистрация аналитического сигнала витамина В1 на вольтамперограмме проводится при линейно-меняющемся (в сторону отрицательных значений) потенциале на универсальном полярографе (ПУ-1 и др.) и в дифференциальном режиме записи вольтамперограмм (вольтамперометрический комплекс СТА).

Массовая концентрация витамина В1 в пробе определяется методом добавок аттестованных смесей витамина В1.

Общая схема анализа проб методом вольтамперометрии представлена на рисунке 1.

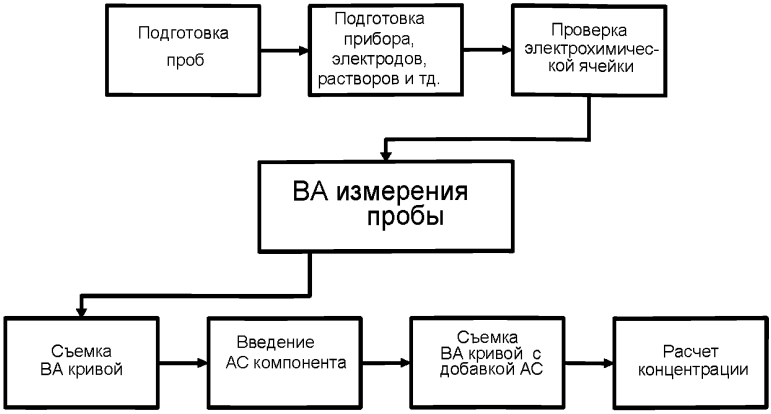


Рисунок 1. Основные этапы анализа проб методом ВА

4 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

4.1 Методика выполнения измерений массовых концентраций витамина B_1 в пробах муки, крупы, мукомольно-крупянных изделий, хлеба и хлебобулочных изделий с добавками витаминно-минеральных смесей методом вольтамперометрии обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

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

Определяемый компонент	Диапазон измеряемых концентраций, г/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
Витамин B_1 (тиамин)	от 0,002 до 0,2 включ.	10	16	32
	Св. 0,2 до 20 включ.	6	12	24

4.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ИЗМЕРЕНИЙ

5.1 Условия безопасного проведения работ

К работе с аналитическим оборудованием (полярографом или вольтамперометрическим анализатором), нагревательными приборами и химическими реактивами допускается персонал, изучивший инструкцию по эксплуатации прибора, правила работы с химическими реактивами и химической посудой.

При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005.

При работе с электроустройствами соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 и инструкцией по эксплуатации приборов.

Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5.2 Требования к квалификации операторов

Измерения может проводить химик-аналитик, владеющий техникой вольтамперометрического анализа и изучивший инструкцию по эксплуатации используемой аппаратуры.

5.3 Условия выполнения измерений

Измерения проводят в нормальных лабораторных условиях:

- Температура окружающего воздуха (25 ± 10) °С;
- Атмосферное давление (97 ± 10) кПа;
- Относительная влажность (65 ± 15) %;
- Частота переменного тока (50 ± 5) Гц;
- Напряжение в сети (220 ± 22) В.

6 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор и хранение проб пищевого сырья и продуктов проводят в соответствии с нормативными документами (НД) на данный вид сырья или продукта в соответствии с ГОСТ или другим конкретным норматив-

ным документом, регламентирующим отбор проб конкретных видов и типов: например, по ГОСТ 5667 - проб хлеба и хлебобулочных изделий; по ГОСТ 29138 - мука, хлеб и хлебобулочные изделия и др.). При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме.

Растворы проб пищевого сырья и продуктов хранят под темным колпаком и анализируют в течение рабочего дня, так как витамин В1 со временем в растворе разлагается на свету (происходит уменьшение его концентрации в пробе).

7 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

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

7.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование и реактивы

Комплекс аналитический вольтамперометрический СТА [1] с программным обеспечением *Windows* (с программным обеспечением *DOS* – приложение Б) с трехэлектродной ячейкой и системой сбора и обработки данных.

Допускается использовать другое оборудование и приборы, позволяющие воспроизводить технические и метрологические характеристики не хуже указанных в данной методике анализа.

Комплекс аналитический вольтамперометрический СТА должен содержать комплект для определения витамина В1:

- электроды:

- индикаторный электрод - ртутно-пленочный (РПЭ) на серебряной подложке с толщиной пленки ртути 10 – 15 мкм и рабочей поверхностью около 0,2 $см^3$;
- электрод сравнения - хлоридсеребряный (ХСЭ), заполненный раствором хлорида калия концентрации 1,0 мг/$дм^3$, с сопротивлением не более 3,0 кОм;
- вспомогательный электрод - хлоридсеребряный (ХСЭ), заполненный раствором хлорида калия концентрации 1,0 мг/$дм^3$, с сопротивлением не более 3,0 кОм.

- сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 20 – 25 $см^3$;
- трубка для подвода инертного газа с целью удаления растворенного кислорода и перемешивания раствора.

7.1.3 Редуктор по ГОСТ 5381 с манометром (250±1) атм. по ГОСТ 8625.

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

7.1.5 Дозаторы типа ДП-1-50 или ДП-1-200 или ДП-1-1000 с дискретностью установки доз 1,0 или 3,0 мкл и погрешностью не более 5 % отн.

7.1.6 Шланги резиновые для подвода газа к ячейке (при использовании инертного газа).

7.1.7 Темный бокс или светозащитная бумага.

7.1.8 Баня водяная одноместная с плиткой или любая другая.

7.1.9 Центрифуга ОПН-8 с ротором РУ 8Х10 или любая другая.

7.2 Посуда

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

7.2.2 Посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770: колбы вместимостью 50,0, 25,0; 100,0, 250,0 $см^3$, цилиндры вместимостью 25,0 $см^3$.

7.2.3 Стаканчики из оптически прозрачного кварца вместимостью 20 – 25 $см^3$. по ГОСТ 19908

7.2.4 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

7.2.5 Воронки лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336.

7.2.6 Ступка фарфоровая с пестиком по ГОСТ 29225.

7.3 Реактивы и материалы

7.3.1 Вода бидистиллированная по ГОСТ 6709.

7.3.2 Калий хлористый [2].

7.3.3 Аммоний сернокислый (сульфат аммония) по ГОСТ 10873 х.ч. или ч.д.а.

7.3.4 Марганца хлорид 4-водный по ГОСТ 612 ч.д.а

7.3.5 Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156.

7.3.6 Натрий фосфорнокислый двузамещенный 12-водный по ГОСТ 4172.

7.3.7 Тиамин (сухой порошок с содержанием основного вещества не менее 99,0 %).

7.3.8 Кислота серная концентрированная по ГОСТ 11125 ос.ч. или по ГОСТ 4461 х.ч.

7.3.9 Кислота соляная концентрированная по ГОСТ 14261 ос.ч. или по ГОСТ 3118 хч.

7.3.10 Азот газообразный по ГОСТ 9293 или другой инертный газ (аргон, гелий) с массовой долей кислорода не более 0,01 %.

7.3.11 Бумага индикаторная универсальная фирмы «Лахема» (Чехия) или аналогичная ПНД 50-975-84.

7.3.12 Фильтры беззольные любой марки.

7.3.13 Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие этапы работы:

- подготовка приборов к работе,
- проверка и подготовка лабораторной посуды,
- подготовка индикаторного электрода, электрода сравнения и вспомогательного электрода,
- приготовление основных и вспомогательных растворов, подготовка проб.

8.1 Подготовка приборов к работе

Подготовку и проверку комплекса аналитического СТА или универсального полярографа, самописца, цифрового вольтметра или др. проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации, «Руководством пользователя» и техническим описанием соответствующего прибора.

8.2 Проверка и подготовка лабораторной посуды

8.2.1 Лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки протирают фильтром с питьевой содой, промывают многократно дистиллированной водой и высушивают.

8.2.2 Проверку стаканчиков для анализа на чистоту проводят путем регистрации вольтамперограмм раствора фонового электролита после многократного ополаскивания их дистиллированной водой и раствором фонового электролита.

Оптимальными по чистоте являются реактивы и посуда, когда регистрируемые аналитические сигналы тиамина в растворе фонового электролита практически отсутствуют.

8.3 Подготовка электродов

8.3.1 Подготовка индикаторного (рабочего) ртутно-пленочного электрода

Индикаторный ртутно-пленочный электрод представляет собой полиэтиленовый стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром (0,8 – 1,1) мм длиной (5 – 10) мм, площадь поверхности составляет (0,2 – 0,3) $см^2$. Для подготовки электрода к работе проводят амальгамирование, то есть нанесение на поверхность серебра пленки ртути толщиной (10 -15) мкм. Покрытие ртутью производят путем опус-

кания рабочей части электрода (серебряной проволоки) в металлическую ртуть на (2 – 3) с, затем ртуть растирают фильтровальной бумагой для равномерного распределения по поверхности серебра. В том случае, если на конце серебряной проволоки "свисает" избыточное количество ртути в виде капли, ее удаляют мокрой фильтровальной бумагой или стряхиванием в бюкс со ртутью. Электрод промывают бидистиллированной водой.

Процедуру амальгамирования рабочей поверхности электрода повторяют при появлении не амальгамированных участков на поверхности электрода. При образовании серого налета на поверхности, электрод протирают фильтровальной бумагой.

После проведения анализа рабочую поверхность электродов ополаскивают бидистиллированной водой и хранят в стаканчике с бидистиллированной водой.

8.3.2 Подготовка к работе электрода сравнения

В качестве электрода сравнения используют хлоридсеребряный электрод (ХСЭ)

ХСЭ представляет собой спираль из серебряной проволоки, покрытой хлоридом серебра, помещенную в корпус с полупроницаемой пробкой, корпус заполнен раствором калия хлорида концентрации 1 моль/дм^3. Конец серебряной проволоки имеет токовыводящий контакт для подключения к прибору.

Перед работой корпус электрода заполняют с помощью дозатора или шприца раствором калия хлорида концентрации 1 моль/дм^3, закрывают и выдерживают не менее 12 ч (при первом заполнении) в растворе калия хлорида концентрации 1 моль/дм^3 для установления равновесного значения потенциала электрода.

Заполнение электродов производят не реже 1 раза в 2 недели.

Хранят электроды в растворе хлорида калия.

8.3.3 Подготовка к работе вспомогательного электрода

В качестве вспомогательного электрода используют хлоридсеребряный электрод (раздел 8.3.2). Готовят вспомогательный электрод аналогично разделу 8.3.2.

Проверку работы индикаторного ртутнопленочного электрода, электрода сравнения и вспомогательного электрода проводят в соответствии с 9.1 настоящей методики.

8.4 Приготовление растворов

8.4.1 Основной раствор (ОР), витамина B_1 концентрации 1000 мг/дм^3

На аналитических весах берут навеску (0,050 ± 0,001) г витамина B_1 и переносят в мерную колбу вместимостью 50,0 см^3, приливают 5,0 - 10,0 см^3 раствора соляной кислоты концентрации 0,10 моль/дм^3, тщательно перемешивают до полного растворения витамина B_1 и доводят объем колбы до метки бидистиллированной водой. Основной раствор витамина B_1 устойчив в течение месяца.

Основной раствор витамина B_1 концентрации 1000 мг/дм^3 одновременно является и аттестованной смесью (АС-1) этого компонента.

8.4.2 Раствор лимонной кислоты концентрации 0,10 моль/дм^3

На аналитических весах взвешивают навеску лимонной кислоты массой (19,213 ± 0,100) г, переносят в мерную колбу вместимостью 1,0 дм^3, приливают небольшое количество бидистиллированной воды, перемешивают до полного растворения кислоты и доводят бидистиллированной водой до метки.

8.4.3 Раствор натрия фосфорнокислого двузамещенного 12-водного концентрации 0,10 моль/дм^3

На аналитических весах взвешивают навеску натрия фосфорнокислого двузамещенного 12-водного массой (35,8 ± 0,1) г, переносят в мерную колбу вместимостью 1,0 дм^3, приливают небольшое количество бидистиллированной воды, перемешивают до полного растворения соли и доводят бидистиллированной водой до метки.

8.4.4 Раствор фонового электролита – цитратно-фосфатного буфера (для выполнения измерения на вольтамперометрическом комплексе СТА ***с программным обеспечение Windows***)

В мерную колбу вместимостью 100 дм^3 наливают 55,75 см^3 раствора натрия фосфорнокислого двузамещенного 12-водного концентрации 0,10 моль/дм^3 и 44,25 см^3 раствора лимонной кислоты концентрации 0,10 моль/дм^3. Значение pH раствора должно быть в диапазоне значения от 5 до 6.

8.4.5 Раствор соляной кислоты примерной концентрации 0,1 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 вносят 0,80 см^3 перегнанной соляной кислоты концентрации 7 – 8 моль/дм^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.5 Подготовка проб

Анализируемые пробы ***муки, крупы, мукомольно-крупянных изделий, хлеба и хлебобулочных изделий с введенной минерально-витаминной смесью*** готовят для анализа, предварительно проведя кислотный гидролиз.

Перед взятием навески образца на анализ её тщательно измельчают, отбирают навеску пробы массой 10 – 20 г, помещают в коническую колбу вместимостью 250,0 $см^3$, добавляют 190,0 $см^3$ бидистиллированной воды и 10 $см^3$ раствора соляной кислоты концентрации 0,01 моль/$дм^3$. Колбу с содержимым помещают в водяную баню с температурой 60 – 70 °С, периодически колбу встряхивают и помешивают в течение 30 мин. По истечении времени колбу вынимают, охлаждают до комнатной температуры, затем центрифугируют в течении 10 – 15 мин при скорости 3000 об/мин.

К полученному центрифугату добавляют 2 – 3 г сухого сульфата аммония ($(NH_4)_2SO_4$) или 0,5 – 1,0 г хлорида марганца 4-водного ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$), полностью растворяют и оставляют на 15 – 20 мин, затем раствор центрифугируют в течении 10 – 15 мин или отфильтровывают через двойной бумажный фильтр. Полученный фильтрат является подготовленной пробой для анализа на содержание витамина В1.

Для ВА измерений берут аликвоту, объемом 1 – 5 $см^3$, взятую с точностью до 0,1 $см^3$ (в зависимости от ожидаемой концентрации витамина B_1).

При анализе проб анализируемого объекта «холостую» пробу делать не обязательно, так как витамин В1 как загрязнение ни в реактивах, ни в воде не обнаружены.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении ВА измерений для определения массовых концентраций витамина B_1 ***с программным обеспечением Windows*** выполняют следующие операции:

- устанавливают параметры измерений ;
- проводят проверку электрохимической ячейки (электроды, раствор фонового электролита) на чистоту;
- проводят регистрацию вольтамперограммы – аналитического сигнала (I_1) элемента в растворе подготовленной пробы;
- проводят регистрацию вольтамперограммы – аналитического сигнала (I_2) элемента в растворе пробы с введенной добавкой АС компонента.

Величина аналитического сигнала (пика) компонента пропорциональна массовой концентрации компонента.

Выполнение измерений с использованием комплекса аналитического вольтамперометрического СТА (с программным обеспечением Windows)

Комплекс СТА должен быть предварительно подготовлен к работе в соответствии с «Руководством пользователя» на данный вольтамперометрический комплекс.

9.1 Подготовка электродов и стаканчиков

Электроды:

- **индикаторный электрод** – *ртутно-пленочный на серебряной подложке* с толщиной пленки ртути 10 – 15 мкм и рабочей поверхностью 0,2 – 0,3 см3;
- **электрод сравнения** – *хлоридсеребряный,* заполненный хлоридом калия концентрации 1,0 моль/дм3 с сопротивлением не более 30, кОм.
- **вспомогательный электрод** – *хлоридсеребряный,* заполненный хлоридом калия концентрации 1,0 моль/дм3 с сопротивлением не более 30, кОм.

Сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 15 – 20 см3.
Трубки тефлоновые для подвода инертного газа с целью удаления растворенного кислорода и перемешивания раствора.
Раствор фонового электролита - цитратно-фосфатный буфер pH раствора 5 – 6.

9.2 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту при определении концентрации витамина В1

9.2.1 Выбор или создание параметров определения

Для загрузки существующей методики в главном меню выбирают пункт  **МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ.** В окне выбора файла выбирают необходимый файл методики и нажимают кнопку **ОТКРЫТЬ ФАЙЛ** (например, «Витамин_В1»).

Создание новой методики (см. раздел 3.1 «Руководства пользователя»). В главном меню выбирают пункт  **Методика / Новая.** В окно редактирования вводят параметры согласно методике проведения количественного химического анализа.

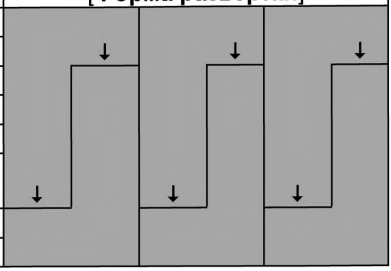
Трасса

Методика

Наименование [**Витамин В 1**]

	Трасса	Развертка	Режим		Элемент		Контроль
		Время, с	Потенциал, В		УФО	Газ	Мешалка
Y	**Подготовка раствора**	**60**	**-1,600**		-	Y	
	Обработка раствора	0	0,000		-		
	Обработка электрода	0	0,000	0,000	-		
Y	**Очистка электрода**	**10**	**-1,600**		-	Y	
Y	**Накопление**	**30**	**-0,800**		-	Y	
Y	**Успокоение**	**5**	**-1,100**				
Y	**Развертка**	**50 мВ/с**	**-1,100**	**-1,600**			

Развертка

Трасса	**Развертка**	Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки	[**Импульсная**]	[**Форма развертки**]		
Диапазон тока	**0,03** мВ			
Шаг развертки	**8** мВ			
Задержка 1	**40** %			
Задержка 2	**70** %			
Начало импульса	**1** %			
Окончание импульса	**50** %			
Амплитуда	**40** мВ			
Накопление	**1**			

Режим

Трасса	Развертка	**Режим**	Элемент	Контроль

Y	Ячейка 1	Число опытов **[3]**	Фильтр **70**	
Y	Ячейка 2			
Y	Ячейка 3	Схема **[3-х электродная]**	Y	**Инверсия по току**
				Инверсия по потенциалу
			Y	**Первая производная**

Разметка		**Форма разметки**	
Ручная	**[Автомат]**	**[Линия]**	Сплайн

Элемент

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
	Имя	Потенциал, В	Зона, мВ	
1	**B1**	**-1,300**	**100**	
2		0,000	0,000	

Контроль

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
	Эле-мент	Относительный предел повторяемости, r, %		Характеристика погрешности, σ, %
1	**B1**	**28**		**32**

Сохраняют методику: в команде главного меню «**Сохранить методику**» или на панели управления  (например «Определение витамина В1 в хлебе»).

9.2.2 Измерение фона. В чистые кварцевые стаканчики, подготовленные по 9.1, с помощью пипетки или дозатора вносят по 10,0 $см^3$ раствор фонового электролита – ***цитратно-фосфатный буферный раствор***, стаканчики помещают в ячейку анализатора, опускают электроды.

Запускают команду «  **ФОН**» (см. «Руководство пользователя» раздел «Запуск анализа фонового раствора»). Снимают 5 вольтамперограмм.

Проводят разметку полученных вольтамперограмм (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 компонента высотой более 0,1 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды по 9.1 так, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики определяемого компонента (или были менее 0,1 мкА). По окончании измерения фона содержимое стаканчиков не выливают.

9.2.3 Проверка работы ртутно-пленочных электродов по контрольной пробе (методом «введено-найдено»)

Проверку работы ртутно-пленочных электродов (РПЭ) проводят:

1) после нанесения пленки ртути на поверхность РПЭ;
2) при неудовлетворительной сходимости результатов анализа;
3) при отсутствии на вольтамперограммах пробы с добавкой пика определяемого компонента.

Вводят в стаканчики с раствором фонового электролитом 0,02 $см^3$ аттестованного раствора витамина B_1 концентрации 1000,0 $мг/дм^3$. Полученный раствор является контрольной пробой с содержанием витамина B_1 равным 2,0 $мг/дм^3$ при объеме пробы 10,0 $см^3$.

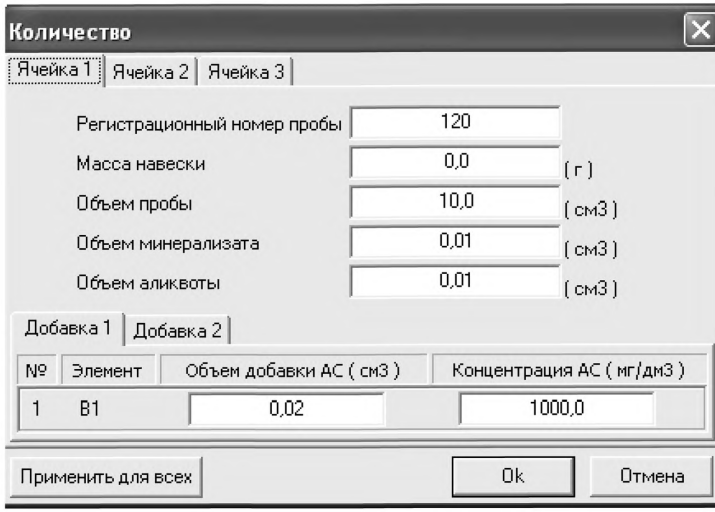
Запускают команду «» **Получение вольтамперограмм пробы**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых (см. раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

Измерение пробы с первой добавкой. Вводят в каждый стаканчик еще одну добавку аттестованного раствора витамина В1 объемом 0,02 $см^3$ концентрации 1000,0 мг/дм3. Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы с добавкой**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку.

Измерение пробы со второй добавкой. Вводят в каждый стаканчик еще одну добавку аттестованного раствора витамина В1 объемом 0,02 $см^3$ концентрации 1000,0 $мг/дм^3$. Запускают команду «**Получение вольтамперограмм пробы с 2-мя добавками**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку.

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

Расчет массовой концентрации компонента 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 расхождения между полученными и введенными концентрациями не превышают 30 %, ртутно-пленочные электроды считают пригодными к работе. В противном случае проверку ртутно-пленочных электродов следует повторить еще раз.

9.3 Анализ подготовленной для анализа пробы на содержание витамина B1

Одновременно рекомендуется проводить анализ двух параллельных и одной резервной пробы в трех стаканчиках.

В проверенные на чистоту стаканчики по 9.2 с раствором фонового электролита (цитратно-фосфатный буферный раствор) объемом по 7 – 9 $см^3$ переносят аликвотную часть анализируемой пробы объемом по 1 – 3 $см^3$, подготовленной по разделу 8.5 «Подготовка проб» настоящей методики .

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 витамина В1 в таких объемах, чтобы высоты пиков на вольтамперограмме увеличились примерно в 2 раза (например 0,02 $см^3$ аттестованного раствора витамина B_1 концентрации 1000,0 $мг/дм^3$).

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

При необходимости в стаканчики с пробой вводят вторую добавку АС компонента, запускают команду **«** **Получение вольтамперограмм пробы с двумя добавками»**, снимают 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку.

В окне «  **Просмотр результатов измерения сигнала**» смотрят результаты разметки для всех типов вольтамперограмм во всех 3-х ячейках (после второй добавки).

Вычисление массовых концентраций витамина В1. В таблице «**Количество**» . для каждой активной ячейки указывают: массу навески или объем 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 витамина В1 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.

Сохранение документа. Для сохранения документа на панели управления нажимают кнопку « **Сохранить файл архива (F6)»** 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 « **Печать кривых вольтамперограмм»** 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).

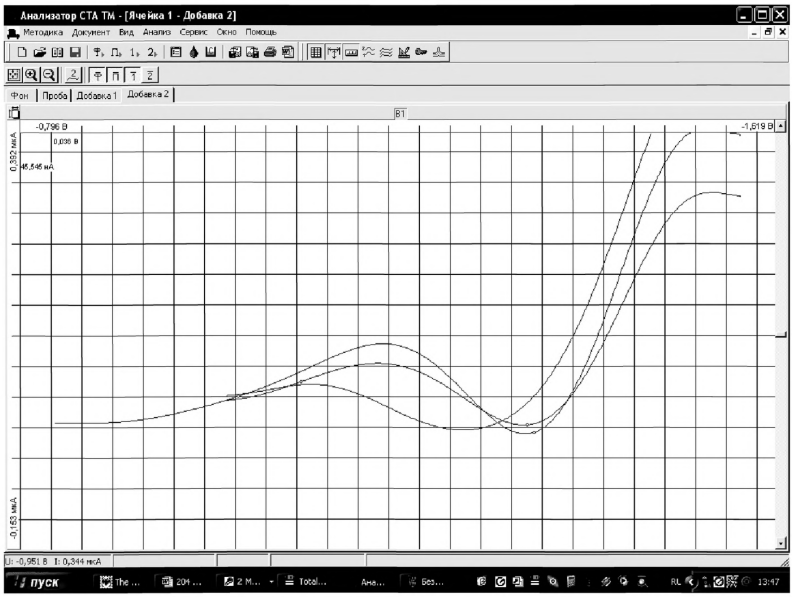


Рисунок 1. Вольтамперограммы фонового электролита, пробы и пробы с добавками АС компонента при определении массовой концентрации витамина В1

10 ВЫЧИСЛЕНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

10.1 При использовании вольтамперометрического анализатора СТА в комплекте с компьютером регистрацию и обработку результатов измерений аналитических сигналов и расчет массовых концентраций компонента в пробе (г/кг) выполняет автоматически система сбора и обработки данных анализатора по формуле:

$$X_i = \frac{I_1 \cdot C_{AC} \cdot V_{AC} \cdot V_{пр}}{(I_2 - I_1) \cdot V_{ал} \cdot m}, \quad (1)$$

где: X_i – содержание компонента в анализируемой пробе, г/кг ;

C_{AC} – концентрация аттестованной смеси компонента, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм^3;

VАС – объем добавки АС компонента, см^3;

I_1 – величина максимального катодного тока компонента в анализируемой пробе, А или мм;

I_2 – величина максимального катодного тока компонента в пробе с добавкой АС,
А или мм;

m – масса анализируемой пробы, г;

$V_{пр}$ – объем раствора приготовленной пробы, см^3;

$V_{ал}$ – объем аликвоты раствора пробы, взятой для ВА измерения, см^3.

Комплекс проводит вычисления для каждой из двух параллельных анализируемых проб; получают соответственно значения X_1 и X_2

10.2 Проверка приемлемости результатов измерений

10.2.1 Проверяют приемлемость полученных результатов параллельных определений. Расхождение между полученными результатами двух параллельных анализируемых проб не должно превышать предела повторяемости *r*. Значение предела повторяемости для двух результатов параллельных определений приведено в таблице 2.

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости при доверительной вероятности P=0,95

Компонент	Диапазон измеряемых концентраций, г/кг	Предел повторяемости (для **двух** результатов параллельных определений), r	Предел повторяемости (для **четырех** результатов параллельных определений), r^*
Витамин B_1 ***(тиамин)***	От 0,002 до 0,2 включ.	$0{,}28 \cdot \overline{X}$	$0{,}36 \cdot \overline{X}$
	Св. 0,2 до 20 включ.	$0{,}17 \cdot \overline{X}$	$0{,}22 \cdot \overline{X}$
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации компонента			

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

$$|X_1 - X_2| \le r. \qquad (2)$$

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

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}. \qquad (3)$$

по таблице 2.

При выполнении условия (2) значение $\overline{X}$ принимается за результат измерения массовой концентрации определяемого компонента в пробе.

10.2.4 При превышении предела повторяемости (r) необходимо дополнительно получить еще два результата параллельных определений. Если при этом размах ($X_{max} - X_{min}$) результатов четырех параллельных определений равен или меньше предела повторяемости r^*, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных определений. Значения предела повторяемости (r^*) для четырех результатов параллельных определений приведены в таблице 2.

Если размах ($X_{max} - X_{min}$) больше r^*, выясняют причины появления неприемлемых результатов параллельных определений. При этом

проводят оперативный контроль повторяемости по МИ 2335 [3] или разделу А.2 приложения А настоящего документа на методику.

10.2.5 Числовое значение результата измерения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение предела повторяемости результатов параллельных определений, и содержать не более двух значащих цифр.

10.3 Оформление результатов измерений

10.3.1 Результаты измерений хранят в памяти компьютера (при использовании компьютеризированного вольтамперометрического анализатора) или оформляют записью в журнале. При этом приводят сведения об анализируемой пробе, условиях измерений, дате получения результата измерений. Запись в журнале удостоверяет лицо, проводившее измерения.

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

$\left(\overline{X} \pm \Delta\right)$, г/кг, P=0,95,

или $\left(\overline{X} \pm \Delta_{Л}\right)$, г/кг, P=0,95, при условии $\Delta_{Л} \le \Delta$,

где: $\overline{X}$ – результат измерения, полученный в соответствии с настоящим документом на методику выполнения измерений;

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

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

$$\Delta = 0{,}01.\delta \cdot \overline{X}, \qquad (4)$$

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

Примечание 1. Для получения результата анализа в мг/100 г продукта необходимо полученное значение $\overline{X}$ и Δ (в мг/кг) разделить на 10.

Примечание 2. Характеристику погрешности результатов измерений при реализации методики в лаборатории допускается устанавливать по формуле

$$\Delta_{Л} = 0{,}84 \cdot \Delta \qquad (5)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений по разделам 12.3 и 12.4 настоящего документа.

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

12.1 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).

12.2 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 МИ 2335 [3] или по приложению А настоящего документа на методику.

12.3 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.

12.4 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 МИ 2335.

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

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

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ДВУХ ЛАБОРАТОРИЙ

13.1 Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости (в двух лабораториях, m=2), проводят с учетом требований 5.3.2.1 ГОСТ Р ИСО 5725-6 по отношению к пределу воспроизводимости, приведенному в таблице 3, 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, полученных в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 3.

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 3 - Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Компонент	Диапазон измеряемых концентраций, г/кг	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
Витамин B_1 (тиамин)	От 0,002 до 0,2 включ.	$0{,}45 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 0,2 до 20 включ.	$0{,}34 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ - среднеарифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях		

13.2 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 МИ 2334 [4]);
- 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

$$r_K = |X_1 - X_2|. \qquad (А.1)$$

Норматив контроля повторяемости равен пределу повторяемости r при n=2, значение которого приведено в таблице 3.

Проверяют условие

$$r_K \le r. \qquad (А.2)$$

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.

А.3.2 Рассчитывают результат контрольной процедуры

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

Рассчитывают или устанавливают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности

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

где R – значение предела воспроизводимости, приведенное в таблице 3,

$\overline{\overline{X}}$ – 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

$$R_{ЛК} \le R_{Л}. \qquad (А.5)$$

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 невыполнения 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:

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

$\overline{X}^{/}$ - 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 3.

$\overline{X}$ - 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

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

$\Delta_{л\overline{X}^{/}}$, $\Delta_{л\overline{X}}$ – 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:

$$Кк \leq Кд . \qquad \text{(А.8)}$$

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 с отсутствием данного компонента или малой концентрацией компонента, в которые введена точная концентрация искомого компонента (аттестованная характеристика – *С*). Компонент концентрации *С* вводят в пробу до стадии пробоподготовки.

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

Результат контрольной процедуры равен

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

Норматив контроля точности К рассчитывают по формуле:

$$К = \Delta_П = 0{,}84 \cdot \Delta = 0{,}0084 \cdot \delta \cdot \overline{X} , \qquad \text{(А.10)}$$

где значение δ приведено в таблице 1.

А.5.3 Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$Кк \le К . \qquad \text{(А.11)}$$

При невыполнении условия (А.11) эксперимент повторяют.

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

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

выполнение измерений с использованием аналитического вольтамперометрического комплекса СТА для определения витамина B_1 (с программным обеспечением DOS)

Комплекс СТА должен быть предварительно подготовлен к работе в соответствии с «Руководством пользователя» на данный прибор.

Б.1 Проверяют работу ***ртутно-пленочного*** электрода ***по контрольным пробам витамина B_1.***

Для этого проводят следующие операции:

Из команды «ВЫБОР» выбирают или создают файл «Вит.В1».

Б.1.1 Загружают или создают трассу анализа со следующими параметрами:

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td colspan="2">1 - Вкл. 2 – Вкл.</td><td colspan="2">3 - Вкл.</td><td></td><td>Тип развертки</td></tr>
<tr><td>Этапы</td><td>Время</td><td>Потенциал</td><td>УФО</td><td>Газ</td><td>Меш.</td><td rowspan="6">Дифференциально-импульсная

Шаг - 8
Амплитуда – 25
Задержка 1 - 80
Задержка 2 - 20
Заполнение - 50
Потенциал – 0,0
I рез = 11 – 12
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>60 с</td><td>-1,600</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>20</td><td>-1,600</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">0 с
Цикл мс 1: 0,000
0 2 : 0,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>0 с</td><td>-1,600</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>30 с</td><td>-0,800</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>10 с</td><td>-1,100</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 10 мВ/с</td><td>-1,600</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="3">Число циклов – 5
Множитель - 1· 10-10
Производная – Вкл.
Циклическая - Выкл.
Инверсия – Выкл. Реверс – Выкл.
Фильтр – 40</td><td colspan="3">Сплайн-разметка
Выкл.
Вычитание ФОНа
0%</td></tr>
<tr><td colspan="6">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент B1
Потенциал - 1,30
Зона [+/- мВ] 100</td></tr>
</table>

Б.1.2 Стаканчик с раствором фонового электролита (***раствор натрия фосфорнокислого двузамещенного 12-водного концентрации 0,10 моль/дм^3)*** объемом 10,0 см3 помещают в анализатор.

Б.1.3 Устанавливают электроды:

Ртутно-пленочный (катод) – в гнездо РЭ,

Хлорсеребряный (анод) – в гнездо ХСЭ,

Трубочки для подачи газа.

Б.1.4 Погружают электроды в раствор фонового электролита и запускают команду «ФОН» (См. «Руководство пользователя» команда ФОН).

Б.1.5 Снимают 3 – 5 вольтамперограмм (первые две исключают), проводят их обработку («УСРЕДНЕНИЕ»).

Б.1.6 Проводят команду «ВЫХОД».

Б.1.7 Переходят в команду «ПРОБЫ».

Б.1.8 Вводят в стаканчики с фоновым электролитом 0,02 см^3 аттестованного раствора витамина B_1 концентрации 1000,0 мг/дм^3. Полученный раствор является контрольной пробой с содержанием витамина B_1 2,0 мг/дм^3 при объеме пробы 10,0 см^3.

Б.1.9 Запускают команду «ПРОБА» (устанавливают курсор на «ПУСК/СТОП», щелкают левой клавишей мыши один раз), производят несколько съемок вольтамперных кривых, и проводят их обработку («УСРЕДНЕНИЕ»). Переходят в команду «ДОБАВКА» (см. «Руководство пользователя» команда ДОБАВКА).

Б.1.10 Вводят в стаканчик с пробой еще одну добавку витамина B_1 объемом 0,02 см^3 концентрации 1000 мг/дм^3 и запускают команду «ДОБАВКА».

Б.1.11 Пока комплекс проводит измерения, заполняют таблицу в графе «КОЛИЧЕСТВО».

Масса навески	0.00 [г]	
Объем пробы	10,00 [см3]	
Объем минерализата	10,00 [см3]	
Объем аликвоты	10,00 [см3]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [см3]	Концентрация АС [мг/дм3]
B1	0,02	1000

После обработки вольтамперных кривых добавки («УСРЕДНЕНИЕ») смотрят «СОДЕРЖАНИЕ».

Если расхождение между результатами в ячейках составляет менее 30%, электроды считают пригодными к работе. После этого приступают к измерению проб в такой же последовательности.

Б.2 Измерения при анализе пробы на содержание витамина B_1

Одновременно проводят анализ двух параллельных и одной резервной пробы в трех стаканчиках.

Б.2.1 В проверенные на чистоту кварцевые стаканчики вносят аликвоты проб, подготовленных по 8.5 настоящей методики, и доводят объем пробы до 10 $см^3$ раствором фонового электролита.

Б.2.2 Запускают команду «ПРОБА» из колонки «ДЕЙСТВИЯ». Затем команду «ПУСК». После каждого цикла измерений на экран выводятся очередные вольтамперограммы характерного типа. В результате выполнения серии измерений на экране должно быть по 3 - 5 вольтамперограмм в каждом из окон вывода, соответствующим ячейкам 1, 2, 3. Невоспроизводимые вольтамперограммы исключают.

Б.2.3 После измерения сигнала витамина В1 в пробе выходят из меню действий по пробе и входят в меню "ДОБАВКА". Заполняют таблицу "КОЛИЧЕСТВО" в меню действий по «ДОБАВКЕ».

Например:

Масса навески	10,00 [г]
Объем пробы	0,00 [см3]
Объем минерализата	100,00 [см3]
Объем аликвоты	10,00 [см3]

ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [см3]	Концентрация АС [мг/дм3]
B1	0,02	1000

Б.2.4 Вносят с помощью пипетки или дозатора добавку АС витамина B_1 с такими же параметрами в каждую ячейку и запускают измерение по добавке, нажав "ПУСК" в меню действий по «ДОБАВКЕ».

Если к этому моменту времени комплекс провел измерение и разметка кривых проведена, смотрят результаты анализа в таблице «СОДЕРЖАНИЕ» (см. «Руководство пользователя»).

После завершения всех измерений, исключения выпавших кривых и усреднения результатов - анализ пробы на содержание витамина

B1 завершен. Окончательный результат смотрят в «СОДЕРЖАНИЕ» и заносят в «АРХИВ» (см. «Руководство пользователя»).

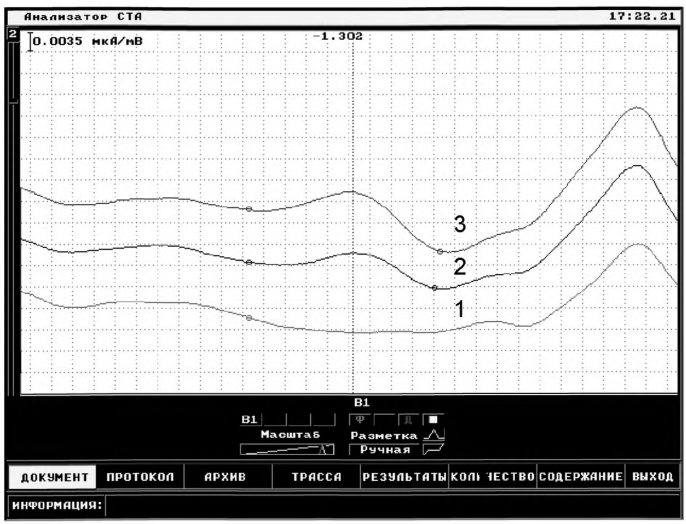


Рисунок 2. Вольтамперограмма определения витамина B_1 в растворе фонового электролита (1), в пробе (2) и в пробе с добавкой (3) стандартного раствора

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(Информационное)

Библиография

[1] ТУ 4215-001-20694097-98 Комплекс СТА аналитический вольтамперометрический. Технические условия

[2] ТУ 6-09-3678-74 Калия хлорид ос. ч.. Технические условия

[3] МИ 2335–2003 Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

[4] МИ 2334-2002 Рекомендация. ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

1. *Филичкина О.Г.* – н.с. НИЛ микропримесей Томского политехнического университета, сотрудник ООО «ВНПФ «ЮМХ»;
2. *Слепченко* Г.Б. – д.х.н., с.н.с., науч. руководитель НИЛ микропримесей Томского политехнического университета; директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»
3. *Пикула* Н.П. - к.х.н., доцент каф. ФАХ ТПУ, эксперт Госстандарта по аккредитации аналитических лабораторий.

© ООО «Внедренческая научно-производственная фирма «ЮМХ»

(382-2) 563-860, 563-572,

microlab@tpu.ru, *www.microlab.tpu.ru*

gost.e-ecolog.ru