Методика выполнения измерений зарегистрирована в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора
(регистр. код ФР.1.31.2005.01554)

МУ 08-47/177

(по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ДОБАВКИ. ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЙОДА

Томск - 2009

gost.e-ecolog.ru

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

№ 08-47/177

Методика выполнения измерений массовой концентрации йода методом инверсионной вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ВНП Ф «ЮМХ» и регламентированная в МУ 08-47/177 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ДОБАВКИ.
ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЙОДА

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

Наименование определяемого компонента	Диапазон измеряемых концентраций, мг/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,%
Йод	От 2,0 до 2500 включ.	11	13	28

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

Наименование определяемого компонента	Диапазон измеряемых концентраций, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений),	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
Йод	От 2,0 до 2500 включ.	$0{,}31 \cdot \overline{X}$	$0{,}36 \cdot \overline{\overline{X}}$

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

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

3 Дата выдачи свидетельства **25 января** **2005 г**

Метролог метрологической
службы ТПУ

_____ Н.П.Пикула

" 25 " января 2005 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Главный метролог ТПУ

_____ Е.Н.Рузаев

« » 2005 г

«СОГЛАСОВАНО»
Зам.директора по метрологии
ФГУ «Томский ЦСМ»

_____ М.М.Чуланцева

« » 2005 г

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ

_____ В.А.Власов

" " 2005 г

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____ Г.Б.Слепченко

" " 2005 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

«____» _____ 2005

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор
ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____ Б.Слепченко

«25» января 2005 г.

МУ 08-47/177

(по реестру метрологической службы)

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ДОБАВКИ. ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЙОДА

«СОГЛАСОВАНО»
Метролог аккредитованной
метрологической службы ТПУ

_____ Н.П.Пикула

"25" января 2005 г

Томск - 2005

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08-47/177) устанавливает методику выполнения измерений массовых концентраций йода методом инверсионной вольтамперометрии в пробах биологически-активных добавок (БАД) к пище:

БАД - источников преимущественно: углеводов и сахаров (кисели др.), пищевых волокон, водорастворимых витаминов, макро- и микроэлементов, бактериальных препаратов;

БАД - на растительной основе (сухие, жидкие) и на основе переработки морепродуктов;

БАД изготовленные в виде таблеток, капсул, гранул, растворов.

Методика позволяет определять массовую концентрацию йода в диапазоне концентраций от 2,0 до 2500 мг/кг включ.

Если содержание йода в пробе выходит за верхнюю границу диапазона определяемых содержаний, допускается разбавление (до пяти раз) подготовленной к измерению пробы или уменьшение объема аликвоты анализируемой пробы. Если содержание йода выходит за нижнюю границу диапазона определяемых содержаний, допускается взятие большего объема аликвоты анализируемой пробы.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике 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 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия

ГОСТ 29188.0-91 Реактивы. Натрий двууглекислый. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4212-76 Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа

ГОСТ 4217–77 Реактивы. Калий азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4228-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4232–77 Реактивы. Калий йодистый. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4658-73 Ртуть металлическая. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

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

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

ГОСТ 10929-76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 11125-84 Реактивы. Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 14262-78 Реактивы. Кислота серная особой чистоты. Технические условия

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

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

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

ГОСТ 20490-75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия

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

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

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

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

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

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 51301-99 Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперометрические методы определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка)

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

СанПиН 2.3.2.1290-03 Гигиенические требования к организации производства и оборота биологически активных добавок к пище (БАД)

3 СУЩНОСТЬ ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА

Сущность количественного химического анализа проб биологически-активных добавок на содержание йода заключается в переводе всех форм йода путем соответствующей подготовки в электрохимически активную форму иодида (I^-) и последующем определении иодида методом ИВ.

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

Для перевода всех форм йода (без потерь йода элементарного) в одну форму и устранения мешающего влияния органических веществ проводят щелочное окислительное плавление с последующей нейтрализацией раствора и восстановлением всех окисленных форм йода до иодида аскорбиновой кислотой.

Метод ИВ измерений основан на способности иодид-ионов накапливаться на поверхности ртутно-пленочного электрода в виде малорастворимого соединения со ртутью при определенном потенциале с последующим катодным восстановлением осадка при изменении потенциала. Аналитическим сигналом является величина катодного пика при потенциале (минус 0,30 $\pm$ 0,05) В, который пропорционально зависит от концентрации йода.

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

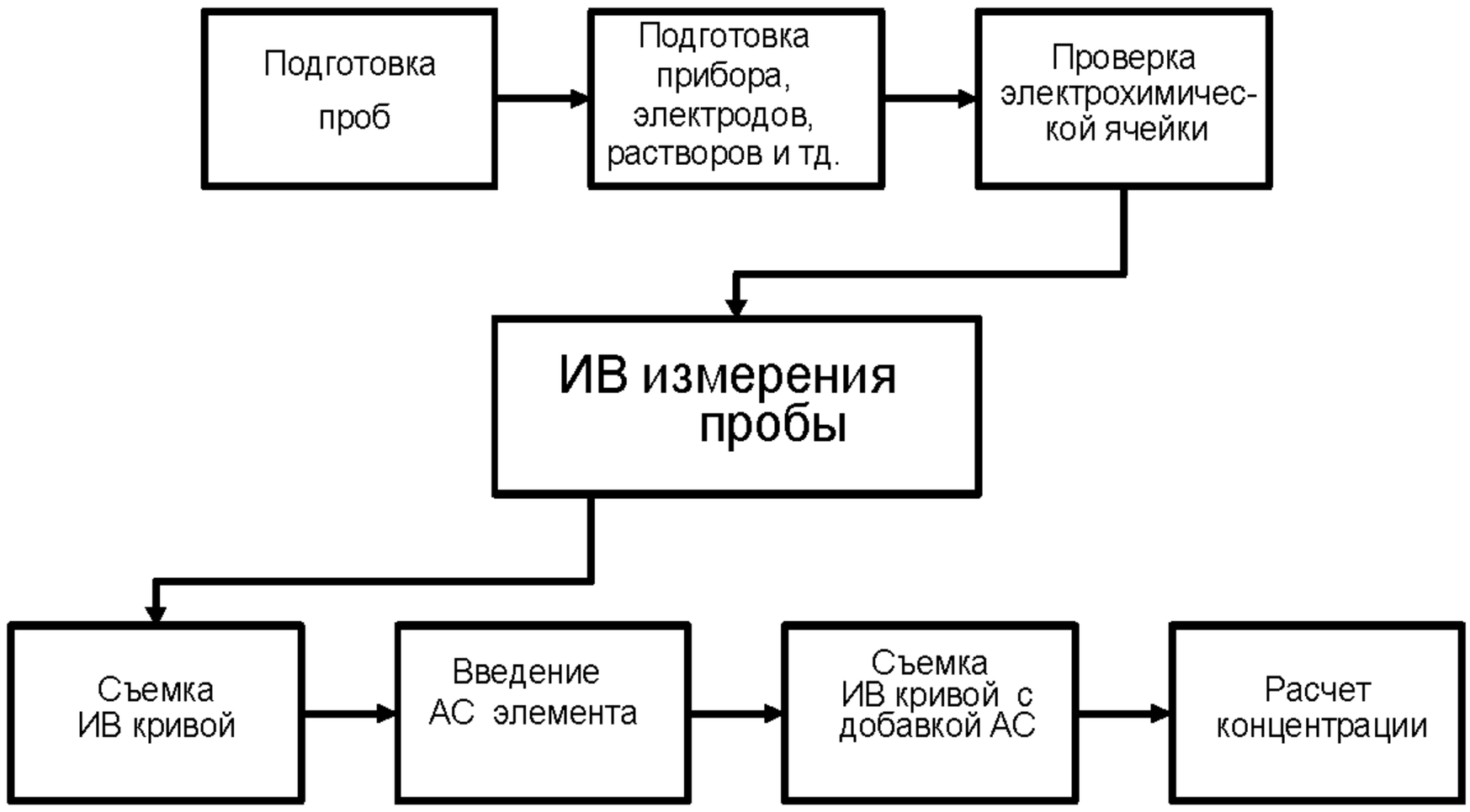


Рисунок 1. Основные этапы анализа проб методом ИВ

4 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

4.1 Методика выполнения измерений массовых концентраций йода в пробах биологически-активных добавок методом инверсионной вольтамперометрии обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

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

Наименование определяемого компонента	Диапазон измеряемых концентраций, мг/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,%
Йод	От 2,0 до 2500 включ.	11	13	28

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

5.1.1 К работе вольтамперометрическим анализатором, нагревательными приборами и химическими реактивами допускается персонал, изучивший инструкцию по эксплуатации прибора, правила работы с химическими реактивами и химической посудой.

5.1.2 Прибор в процессе эксплуатации должен быть надежно заземлен.

5.1.3 При выполнении аналитических измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами.

5.1.4 Электробезопасность при работе с электроустановками – по ГОСТ 12.1.009.

5.1.5 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

Выполнение измерений производится лаборантом или химиком–аналитиком, владеющим техникой вольтамперометрического анализа и изучившим инструкцию по эксплуатации используемой аппаратуры.

5.3 Условия выполнения измерений

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях:

- температура окружающего воздуха (25 ± 10) °С;
- атмосферное давление (760 ± 30) мм.рт.ст ;
- относительная влажность воздуха (65 ± 15) %;
- частота переменного тока (50 ± 5) Гц ;
- напряжение питания в сети (220 ± 10) В

6 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор и хранение проб проводят по нормативной документации для данной группы анализируемой однородной продукции.

Для анализа используют две параллельных пробы и одну холостую пробу.

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 и вспомогательное оборудование

7.1.1 Комплекс аналитический вольтамперометрический СТА [1], имеющий дифференциально-импульсный режим развертки потенциала, в комплекте с IBM-совместимым компьютером.

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

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

7.1.3 Весы лабораторные по ГОСТ 24104.

7.1.4 Дозаторы пипеточные емкостью 0,01 - 1,00 $см^3$ (10 - 1000 мкл).

7.1.5 Муфельная печь по ГОСТ 9736;

или электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 °С до 600 °С с погрешностью ± 25 °С;

или комплекс пробоподготовки “Темос-Экспресс” с диапазоном рабочих температур от 50 °С до 650 °С с погрешностью измерений ±15 °С (изготовитель ООО “ИТМ”, г.Томск).

7.1.6 Аппарат для дистилляции воды по ГОСТ 28165.

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

7.1.8 Темный бокс или светозащитная бумага.

7.1.9 Щипцы тигельные [2].

7.1.10 Фильтры обеззоленные [3] .

7.1.11 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

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 10,0; 25,0; 50,0 $см^3$, цилиндры вместимостью 10,0; 25,0 $см^3$.

7.2.3 Воронки лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336.

7.2.4 Эксикатор 2-250 (без крана) диаметром корпуса 250 мм по ГОСТ 25336.

7.2.5 Аппарат для перегонки воды [4], кислоты: холодильник стеклянный лабораторный, колба для перегонки вместимостью от 250,0 $см^3$ до 1 $дм^3$ по ГОСТ 25336, баня водяная с обогревом.

7.3. Реактивы и материалы

7.3.1 Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов иодида с погрешностью не более 1,0 % отн. при P=0,95. Концентрация элемента в стандартном образце должна быть не менее 1,0 мг/$см^3$. Например, ГСО 6088–91 – раствор иодид–ионов концентрации 1,0 мг/$см^3$ (1000 мг/$дм^3$).

7.3.2 Калий йодистый [5] или ГОСТ 4232 х.ч..

7.3.3 Натрий азотнокислый по ГОСТ 4168 х.ч..

7.3.4 Калий азотнокислый по ГОСТ 4217 х.ч..

7.3.5 Калия гидроокись по ГОСТ 4228 ос.ч..

7.3.6 Калий хлористый по ТУ 6–09–3678 ос.ч. [6].

7.3.7 Натрия гидроокись по ГОСТ 4328.

7.3.8 Кислота аскорбиновая (порошок) по ГОСТ 6245.

7.3.9 Кислота азотная концентрированная по ГОСТ 11125 ос.ч или по ГОСТ 4461 х.ч..

7.3.10 Кислота серная концентрированная по ГОСТ 14262 ос.ч. или по ГОСТ 4204 х.ч..

7.3.11 Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156.

7.3.12 Ртуть металлическая по ГОСТ 4658.

7.3.13 Вода бидистиллированная [7] или дистиллированная по ГОСТ 6709, перегнанная в присутствии серной кислоты (0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и 3 $см^3$ 3 % -ного раствора калия марганцовокислого на 1 $дм^3$ дистиллированной воды).

7.3.14 Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.

7.3.15 Азот газообразный по ГОСТ 9293.

7.3.16 Бумага индикаторная универсальная (pH 1 – 10) [8].

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

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка прибора к работе

Подготовку и проверку комплекса аналитического вольтамперометрического СТА проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию прибора, Паспортом на комплекс аналитический вольтамперометрический СТА и Руководству пользователя.

8.2 Подготовка и проверка лабораторной посуды

8.2.1 Лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки протирают фильтром с питьевой содой (натрий двууглекислый), ополаскивают азотной кислотой, промывают многократно бидистиллированной водой.

8.2.2 Кварцевые стаканчики протирают натрием двууглекислым, промывают раствором азотной кислоты (1:1) и многократно бидистиллированной водой. Прокаливают в муфельной печи при температуре 400 °С – 550 °С и хранят закрытыми калькой или в эксикаторе в сухом виде.

8.2.3 Проверку стаканчиков для анализа на чистоту проводят путем регистрации вольтамперограмм раствора фонового электролита по 9.1. Оптимальными по чистоте являются реактивы и посуда, когда регистрируются аналитические сигналы элемента в растворе фонового электролита по высоте равные или близкие к нулю. Очистку стаканчиков после проведения анализа проводят по 8.2.2.

8.3 Подготовка электрохимической ячейки

В состав электрохимической ячейки, входящей в комплекс вольтамперометрический СТА, входят:

- индикаторный (рабочий) электрод – ртутно-пленочный;
- электрод сравнения и вспомогательный электрод – хлорсеребряный в растворе хлорида натрия или калия концентрации 1,0 моль/дм^3 с сопротивлением не более 3,0 кОм.
- сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 20 – 25 см^3;
- тефлоновая трубка с оттянутым концом для подвода инертного газа для удаления кислорода из раствора и его перемешивания.

8.4 Приготовление и проверка работы индикаторного электрода и электрода сравнения

8.4.1 Подготовка индикаторного ртутно-пленочного электрода

Индикаторный ртутно-пленочный электрод представляет собой полиэтиленовый стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром 0,8 мм длиной 5 – 7 мм, площадь поверхности составляет около 0,2 см^2. Для подготовки электрода к работе проводят амальгамирование, то

есть нанесение на поверхность серебра пленки ртути толщиной 10 – 20 мкм. Покрытие ртутью производят путем опускания 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 ежедневно. Ртуть металлическую объемом не более 1,0 $см^3$ хранят под слоем бидистиллированной воды в стеклянном бюксе с притертой крышкой.

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

8.4.2 Подготовка к работе электрода сравнения и вспомогательного электрода

В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода используют хлорсеребряные электроды. Новые хлорсеребряные электроды заполняют одномолярным раствором калия хлористого и выдерживают не менее 12 ч для установления равновесного значения потенциала. После проведения анализов электроды хранят, погрузив их в одномолярный раствор калия хлористого. Перед использованием электроды тщательно ополаскивают бидистиллированной водой.

8.5 Приготовление растворов

8.5.1 Основным раствором ***иодид–ионов*** является государственный стандартный образец (ГСО 6088–91 или др.) состава растворов иодид-ионов с аттестованным значением концентрации 1000,0 $мг/дм^3$.

Рекомендуется использовать инструкцию по применению ГСО.

8.5.2 При отсутствии ГСО раствора ***иодид–ионов*** возможно приготовление основного раствора из соли калия йодистого марки х.ч. или ос.ч. следующим образом:

Реактив калий йодистый высушивают до постоянной массы при 105 °С – 110 °С. Навеску (0,1308 $\pm$ 0,0002) г калия йодистого помещают в колбу объемом 100,0 $см^3$, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой. Защищают от воздействия света с помощью посуды из темного стекла или посуды, обернутой светозащитной бумагой.

8.5.3 Аттестованные смеси серий АС-1, АС-2, АС-3, АС-4 и АС-5 с содержанием ионов по 100,0; 10,0; 5,0; 2,5 и 2,0 $мг/дм^3$ соответственно

готовят соответствующим разбавлением исходных растворов в мерных колбах бидистиллированной водой, согласно таблице 2.

При повторном приготовлении растворы выливают, колбы не промывают водой, а заполняют свежеприготовленным раствором той же концентрации.

Таблица 2 - Приготовление аттестованных смесей (АС) иодид-ионов

Концентрация исходного раствора для приготовления АС, мг/дм^3	Отбираемый объем, см^3	Объем мерной посуды, см^3	Концентрация приготовленного раствора АС, мг/дм^3	Код полученного (АС) раствора иодид-иона
1000,0	2,50	25,00	100,0	АС-1
100,0	2,50	25,00	10,0	АС-2
10,00	5,00	10,00	5,00	АС-3
10,0	2,50	10,0	2,50	АС-4
10,0	2,00	10,0	2,00	АС-5

АС-1 устойчива в течение 3 мес. при хранении в посуде защищенной от воздействия света.

АС-2, АС-3 - в течение 30 дней при хранении в посуде защищенной от воздействия света;

АС-4, АС-5 - в течение 10 дней при хранении в посуде защищенной от воздействия света.

8.5.4 Раствор калия хлористого концентрации 1,0 моль/дм^3

Навеску калия хлористого массой (7,46 $\pm$ 0,01) г помещают в колбу объемом 100,0 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.5.5 Раствор калия азотнокислого концентрации 0,1 моль/дм^3

Навеску калия азотнокислого массой (1,01 $\pm$ 0,01) г помещают в колбу объемом 100,0 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.5.6 Раствор калия азотнокислого концентрации 0,5 моль/дм^3

Навеску калия азотнокислого массой (5,05 $\pm$ 0,01) г помещают в колбу объемом 100,0 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.5.7 Рабочий раствор серной кислоты концентрации 1 моль/дм^3

В мерный термостатический стакан вместимостью 200 см^3, наполовину заполненный бидистиллированной водой, вносят 12,0 см^3 концентрированной серной кислоты, перемешивают, охлаждают и доводят объем до метки бидистиллированной водой. Рабочий раствор серной кислоты хранят в стеклянной колбе с притертой или прикручивающейся крышкой.

8.5.8 Раствор натрия или калия гидроокиси мольной концентрации 2,5 моль/дм^3

Навеску натрия гидроокиси массой (10,0 ± 0,01) г или калия гидроокиси массой (14,02 ± 0,01) г помещают в колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор переносят в полиэтиленовую или тефлоновую колбу вместимостью 100,0 см^3.

8.5.9 Азотную кислоту (марки ХЧ) рекомендуется перегонять.

8.6 Подготовка проб

Для получения гомогенизированной средней пробы содержание 5 -10 таблеток (капсул, предварительно очищенных от оболочки) БАД растирают в фарфоровой ступке. Отбор пробы БАД для анализа соответствует СанПиН 2.3.2.1290-03.

Для анализа берут две параллельных и одну холостую пробу (при необходимости).

8.6.1 Подготовка проб ***биологически активных добавок (БАД)***

8.6.1.1 Навеску пробы массой от 0,2 до 0,05 г, взятую с точностью до 0,001 г, помещают в кварцевый стаканчик объемом по 20 – 25 см^3, добавляют 10,0 см^3 бидистиллированной воды и выдерживают в течение 60 мин, время от времени перемешивая раствор. Затем раствор фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента» в другой чистый кварцевый стаканчик, из отфильтрованного раствора берут аликвоту объемом 2,0 см^3 с точностью до 0,1 см^3, добавляют 1,0 см^3 раствора натрия гидроокиси концентрации 2,5 моль/дм^3 и 2,0 см^3 раствора калия азотнокислого концентрации 0,5 моль/дм^3.

8.6.1.2 Стаканчик с аликвотой пробы помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос–Экспресс» с температурой 120 - 130 °С до полного выпаривания раствора. После этого температуру комплекса увеличивают до 200 °С и выдерживают 10 мин, затем увеличивают температуру до 300 °С и выдерживают 5 мин, затем увеличивают температуру до 480 °С и выдерживают 15 мин.

Стаканчики вынимают, охлаждают, добавляют 1,0 см^3 раствора калия азотнокислого концентрации 0,5 моль/дм^3, снова помещают стаканчик в комплекс пробоподготовки или на плитку с температурой

130 °С – 150 °С; раствор упаривают досуха. После этого увеличивают температуру до 480 °С на 10 мин.

Обработку раствором калия азотнокислого концентрации 0,5 моль/дм^3 повторяют еще раз, то есть стаканчики охлаждают, добавляют 1,0 см^3 раствора калия азотнокислого концентрации 0,5 моль/дм^3, упаривают досуха, увеличивают температуру до 480 °С и выдерживают при этой температуре в течение 10 мин.

После такой обработки осадок в стаканчиках белый без вкраплений черных или серых частиц пробы.

Стаканчики с пробой охлаждают, добавляют 9,0 см^3 бидистиллированной воды и 1,0 см^3 раствора серной кислоты концентрации 1,0 моль/дм^3. Перемешивают раствор стеклянной палочкой, проверяют pH раствора по индикаторной бумаге. Если pH раствора щелочная (значение более 7), то добавляют еще раствора серной кислоты концентрации 1,0 моль/дм^3 (0,6 – 0,8 см^3), доводя pH раствора до значения 2 – 5. Затем в стаканчик добавляют примерно 0,02 г сухого порошка аскорбиновой кислоты, тщательно перемешивают стеклянной палочкой.

8.6.1.3 Проба в стаканчике готова к измерению.

8.6.2 Подготовка проб ***биологически активных добавок (БАД) – ламинария – сырье для приготовления БАД***

Навеску пробы (ламинария) массой 0,05 г, взятую с точностью до 0,001 г, помещают в кварцевый стаканчик объемом по 20 – 25 см^3, добавляют 1,0 см^3 раствора натрия гидроокиси концентрации 2,5 моль/дм^3 и 2,0 см^3 раствора калия азотнокислого концентрации 0,5 моль/дм^3.

Далее проводят пробоподготовку по 8.6.1.2.

Раствор из стаканчика переносят в мерную колбу вместимостью 50,0 см^3, стаканчик ополаскиваю бидистиллированной водой несколько раз, сливая воду в колбу. Доводят объем колбы до метки бидистиллированной водой.

Для анализа отбирают из колбы аликвоту объемом 0,1 - 0,2 см^3.

8.6.3 Подготовку холостых проб проводят в тех же условиях, что и пробоподготовку анализируемых объектов, со всеми реактивами, но без внесения анализируемого объекта, используя вместо него бидистиллированную воду.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА СТА

При выполнении ИВ измерений массовой концентрации йода в анализируемой пробе БАД проводят следующие операции:

- проверку электрохимической ячейки на чистоту;
- регистрацию вольтамперограммы – аналитического сигнала (I_1) йода в растворе подготовленной пробы;
- регистрацию вольтамперограмм – аналитического сигнала (I_2) йода в растворе с введенной добавкой АС йода.

Величины аналитических сигналов (анодных пиков) йода пропорциональны массовой концентрации йода.

Значение потенциала катодного пика йода в выбранных условиях составляет (минус 0,30 $\pm$ 0,05) В относительно ХСЭ.

Подготовка и включение анализатора вольтамперометрического проводится в соответствии с «Руководством пользователя».

9.1 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

9.1.1 Электрохимическая очистка индикаторного электрода

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

Опускают в раствор индикаторные электроды (приготовленные по 8.4), электроды сравнения, вспомогательные электроды, азотные трубочки и подключают их к соответствующим клеммам прибора в каждой ячейке.

Из команды ВЫБОР загружают файл «Электрохимическая обработка электрода «**HNO3J**» или создают файл для очистки поверхности индикаторного электрода со следующими параметрами.

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td colspan="5">1 – Вкл. 2 – Вкл. 3 – Вкл.</td><td>Тип развертки</td></tr>
<tr><td>Этапы</td><td>Время</td><td>Поте-
циал</td><td>УФО</td><td>Газ</td><td>Меш.</td><td rowspan="6">Диф. импульсная

Шаг – 4
Амплитуда – 0
Задержка 1– 65
Задержка 2 – 5
Заполнение – 0
Потенциал –0,0
I рез = I 1 – I 2
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>60 с</td><td>–1,200</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>0 с</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">10 с
Цикл мс 1 : –1,500
1000 2 : +0,00</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>20 с</td><td>–1,200</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>0 с</td><td>–0,500</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>5 с</td><td>–0,500</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Ско-
рость
20 мВ/с</td><td>0,000</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="3">Число циклов – 5
Множитель – 1· 10^{-10}
Производная – Выкл.
Инверсия – Вкл.
Фильтр – 20</td><td colspan="3">Сплайн–разметка
Выкл.
Вычитание ФОНа
Выкл.</td></tr>
<tr><td colspan="6">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент J
Потенциал –0,3
Зона [+/– мВ] 50</td></tr>
</table>

Запускают команду **ФОН**, нажимают на **ПУСК** и производят 5 – 10 циклов поляризации электрода.

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

9.2 Оценка качества приготовленных электродов

Для оценки качества приготовленных электродов проводят следующие операции:

9.2.1 Из команды **ВЫБОР** загружают файл «**J**» или создают файл для определения йода в пробах БАД со следующими параметрами:

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

Шаг – 8
Амплитуда – 40
Задержка 1– 65
Задержка 2 – 25
Заполнение – 50
Потенциал – 0,0
Iрез = I 1 – I 2
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>60 с</td><td>–1,2</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>0 с</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">10 с
Цикл мс 1 : –1,5
1000 2 : 0,0</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>20 с</td><td>–1,200</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>60 с</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>5 с</td><td>0,000</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Ско-рость 20 мВ/с</td><td>–1,200</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="3">Число циклов – 5
Множитель – 1· 10–10
Производная – Выкл.
Инверсия – Вкл.
Фильтр – 20</td><td colspan="3">Сплайн–разметка
Выкл.
Вычитание ФОНа
Выкл.</td></tr>
<tr><td colspan="6">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент J
Потенциал –0,3
Зона [+/– мВ] 50</td></tr>
</table>

9.2.2 В чистые стаканчики помещают по 10 см^3 раствора калия азотнокислого концентрации 0,1 моль/дм^3, стаканчики помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду **ФОН**. Снимают 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (УСРЕДНЕНИЕ), нажимают кнопку **ВЫХОД**, переходят в команду ПРОБА.

9.2.3 В стаканчики с фоновым электролитом вносят дозатором или пипеткой по 0,01 см^3 АС–2 иодид-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 .

9.2.4 Нажимают кнопку **ПУСК**, проводят цикл съемок вольтамперных кривых, проводят их обработку (усреднение) и переходят в команду **ДОБАВКА** (см. «Руководство пользователя» команда **ДОБАВКА**)

9.2.5 Вводят в каждый стаканчик с пробой вторую добавку АС-2 иодид-ионов концентрации 10,0 мг/дм^3 объемом 0,01 см^3 и нажимают кнопку ПУСК.

9.2.6 Заполняют таблицу в графе **КОЛИЧЕСТВО**

Масса навески	0,00 [г]	
Объем пробы	10,0 [см3]	
Объем минерализата	10,0 [см3]	
Объем аликвоты	10,0 [см3]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [см3]	Концентрация АС [мг/дм3]
J	0,01	10,0

9.2.7 После обработки вольтамперных кривых добавки (**УСРЕДНЕНИЕ**) смотрят «содержание йода».

9.2.8 Если расхождение между полученными и введенными концентрациями не превышает 30 %, ртутно-пленочные электроды считают пригодными к работе. После этого приступают к измерению пробы.

9.3 Выполнение измерений при анализе пробы на содержание йода

При определении йода в пробах ***биологически активных добавок и сырья для приготовления БАД*** на анализаторе СТА используют 3–х электродную ячейку и дифференциально-импульсный режим развертки.

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

9.3.1 Выполнение измерений при анализе ***пробы биологически активных добавок*** на содержание йода

9.3.1.1 Стаканчики подготовленные для измерения по 8.6.1 помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

9.3.1.2 Запускают команду ПРОБА из колонки ДЕЙСТВИЯ. Запускают 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.

9.3.1.3 После измерения выходят из меню ПРОБА и входят в меню ДОБАВКА.

9.3.1.4 Вносят с помощью пипетки или дозатора добавку АС иодид–иона согласно таблице 3.

Таблица 3 – Рекомендуемые условия измерения проб при различном содержании иодид-ионов

Диапазон определяемых содержаний иодид–ионов, мг/кг	1 – 5	5 - 10	10 - 50	50 - 2500
Навеска, г	0,01 – 0,05	0,01 – 0,02	0,01 - 0,02	0,05 разбавление
Время электролиза, с	60	60	60	60
Концентрация АС для добавки, мг/дм^3	5,0	5,0 или 10,0	10,0	10,0
Рекомендуемый объем добавки АС, см^3	0,01	0,01 – 0,02	0,02 – 0,05	0,01 - 0,02

9.3.1.5 Нажимают кнопку **ПУСК** в меню действий по **ДОБАВКЕ**, проводят цикл съемок вольтамперных кривых.

Заполняют таблицу **КОЛИЧЕСТВО** в меню действий по ДОБАВКЕ. Например:

	БАД	**Сырье для приготовления БАД**
Масса навески	0,05 [г]	0,05 [г]
Объем пробы	-	-
Объем минерализата	10,0 [см3]	50,0 [см3]
Объем аликвоты	2,0 [см3]	0,1 – 0,2 [см3]

ДОБАВКА

Элемент	Объем добавки АС [см3]	Концентрация АС [мг/дм3]
J	0,01	10,0

Если к этому моменту комплекс провел измерение и разметка кривых у Вас проведена, можно сразу посмотреть результаты анализа в таблице **СОДЕРЖАНИЕ** (см. «Руководство пользователя»).

9.3.1.6 После завершения всех измерений, исключения выпавших кривых и усреднения результатов – анализ пробы завершен. Окончательный результат смотрят в **СОДЕРЖАНИЕ** и заносят в **АРХИВ** (см. «Руководство пользователя» раздел Документирование результатов анализа).

9.3.2 Выполнение измерений при анализе ***пробы сырья для приготовления биологически активных добавок*** на содержание йода

9.3.2.1 В чистые стаканчики добавляют по 10 см^3 раствора калия азотнокислого концентрации 0,1 моль/дм^3, стаканчики помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду **ФОН**. Снимают 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (УСРЕДНЕНИЕ), нажимают кнопку **ВЫХОД**, переходят в команду **ПРОБА**.

9.3.2.2 В каждый стаканчик добавляют по 0,1 – 0,2 см^3 минерализата, подготовленного по 8.6.2.

9.3.2.3 Далее выполняют операции по 9.3.1.2 – 9.3.1.6.

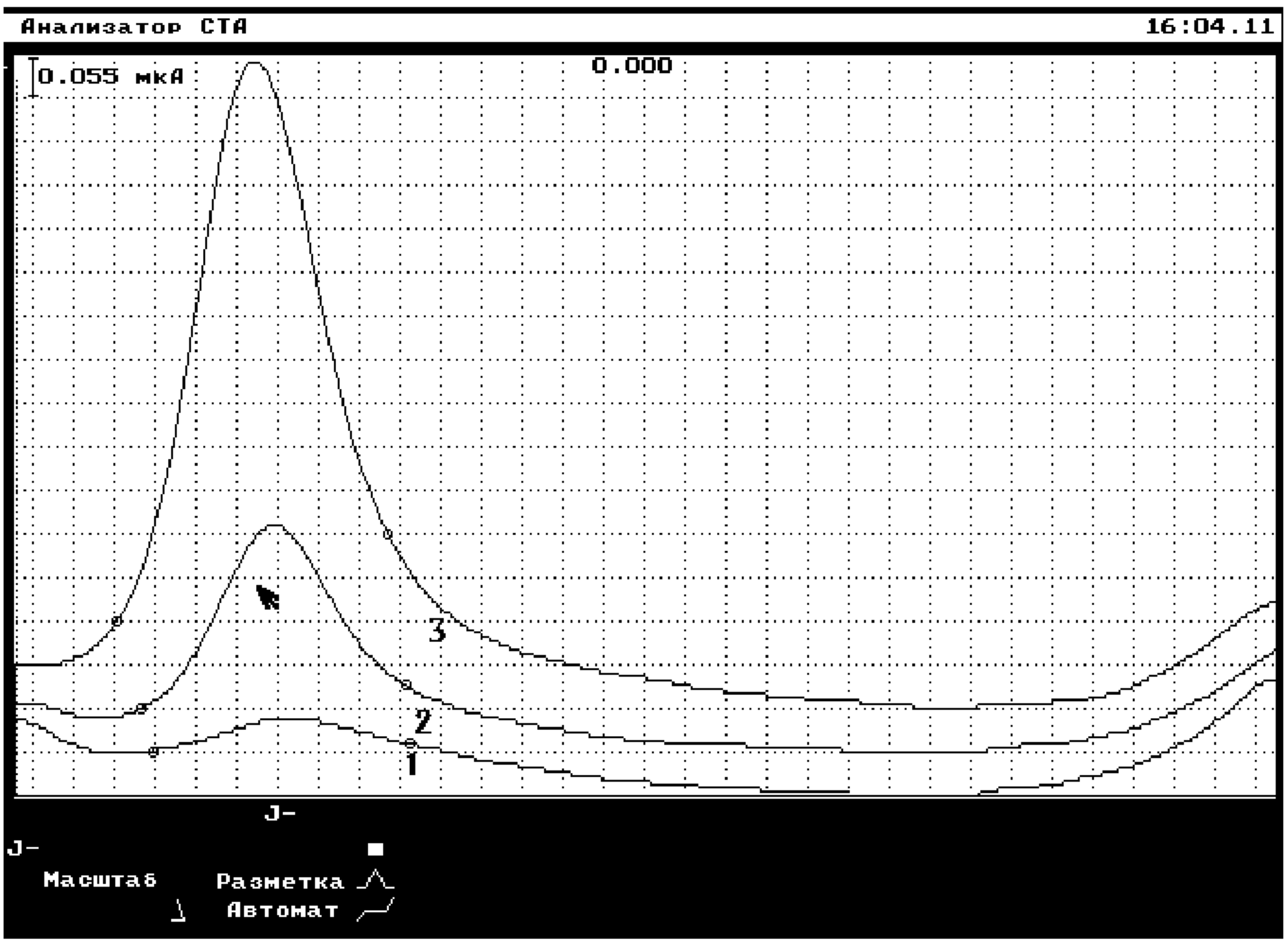


Рисунок 2. Вольтамперограмма измерения массовой концентрации йода в фоновом электролите (1), в пробе (2) и в пробе с добавкой АС (3)

10 ВЫЧИСЛЕНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

При использовании вольтамперометрического анализатора в комплекте с компьютером регистрацию и обработку результатов измерений аналитических сигналов и расчет массовых концентраций йодид-иона в пробе (мг/кг) выполняет система сбора и обработки данных анализатора.

10.1 Расчет массовой концентрации компонента в пробе

10.1.1 Для определения иодид-иона комплекс рассчитывает среднее значение в пробе и в пробе с добавкой (см. Руководство пользователя «Команда ПРОБА» и «Команда ДОБАВКА»)

Программа ведет расчет концентраций по средним значениям результатов обработки полученных на настоящий момент кривых. После усреднения расчет производится только по средним кривым ФОНа, ПРОБы и ДОБАВКи.

Массовую концентрацию иодид-иона вычисляют по формуле:

$$X'_{в\ пробе} = \frac{I_{пробы} \cdot C_{добавки} \cdot V_{добавки} \cdot V_{минерализата}}{(I_{проба\ с\ добавкой} - I_{проба}) \cdot V_{аликвота} \cdot M_{навеска}}, \quad [мг/кг] \quad (1)$$

где $I_{пробы}$ - высота пика иодид-иона на кривой пробы [А];

$C_{добавки}$ - концентрация АС иодид-иона [мг/дм^3];

$V_{добавки}$ - объём добавки [см^3];

$V_{минерализата}$ - объём минерализата [см^3];

$I_{пробы\ с\ добавкой}$ - высота пика иодид-иона на ВА-кривой пробы с добавкой АС иодид-ионов [А];

$V_{аликвоты}$ - объём аликвоты [см^3];

$M_{навески}$ - величина навески [г].

10.1.2 Комплекс проводит вычисления для каждой из двух параллельных анализируемых проб и «холостой» пробы, получают соответственно значения X'_1, X'_2 и $X'_{хол}$.

10.1.3 Из каждого значения пробы вычитают значение «холостой» пробы (вычитание делает оператор).

$$X_1 = X'_1 - X'_{хол}. \quad (2)$$

Получают соответственно 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 4.

Таблица 4 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости при доверительной вероятности P=0,95

Компонент	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), *r*	Предел повторяемости (для четырех результатов параллельных определений), r^*
Йод	от 2,0 до 2500 включ.	$0{,}31 \cdot \overline{X}$	$0{,}40 \cdot \overline{X}$
$\overline{X}$ – среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации компонента			

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

$$|X_1 - X_2| \le r. \quad (3)$$

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

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2} \quad (4)$$

по формуле

$$r = 0{,}31 \cdot \overline{X} \quad (5)$$

При выполнении условия (3) значение $\overline{X}$ принимается за результат измерения массовой концентрации определяемого компонента в пробе.

10.2.2 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 4.

Если размах ($X_{max} – X_{min}$) больше r^*, выясняют причины появления неприемлемых результатов параллельных определений. При этом проводят оперативный контроль повторяемости по МИ 2335–2003 [9] или разделу А.2 приложения А настоящего документа на методику.

10.3 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.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 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.

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

$\overline{X} \pm \Delta$, мг/кг , P=0,95

или $\overline{X} \pm \Delta_{Л}$, мг/кг , P=0,95, при условии $\Delta_{Л} \leq \Delta$,

где: X – 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

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X, \qquad (6)$$

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

$$\Delta_{Л} = 0,84 \cdot \Delta \qquad (7)$$

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 2335–2003 [9] 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 2335–2003.

Ответственность за организацию проведения контроля стабильности результатов анализа возлагают 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 5, 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.

При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 5.

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 P=0,95

Компонент	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
Йод	от 2,0 до 2500 включ.	$0{,}36 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ – 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 2334–2002 [10]);

– 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

$$r_K = \left| X_1 - X_2 \right| \quad . \qquad \text{(А.1)}$$

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

Проверяют условие

$$r_K \le r \, . \qquad \text{(А.2)}$$

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 удвоенной массе, необходимому для проведения измерений. Отобранную массу 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.

А.3.2 Рассчитывают результат контрольной процедуры

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

Рассчитывают или устанавливают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности

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

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:

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

$\overline{X}^{/}$ – 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

$$К_Д = \sqrt{\Delta_{л\overline{X}^{/}}^{2} + \Delta_{л\overline{X}}^{2}}, \qquad \text{где} \qquad (A.7)$$

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

$$Кк \leq Кд \ . \qquad (A.8)$$

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 – *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 $К_к$, равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля – *Х* и его аттестованным значением – *С*, с нормативом оперативного контроля точности – *К*.

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

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

[2] ТУ 64-1.973-76 Щипцы тигельные. Технические условия

[3] ТУ 6-09-1678-95 Фильтры обеззоленные. Технические условия

[4] ТУ 25-1173.103-84 Аппарат для бидистилляции воды. Технические условия

[5] ТУ 6-09-3909-88 Калий йодистый. Технические условия

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

[7] ТУ 25-1173.103-84 Вода бидистиллированная. Технические условия

[8] ТУ 6-09-1181-76 Бумага индикаторная универсальная (pH 1–10)

[9] МИ 2335-95 Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

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

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

Пичугина В.М. – с.н.с. научно–исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета, сотрудник ООО «ВНПФ «ЮМХ»;

Слепченко Г.Б. – с.н.с, д.х.н., зав.лаб. научно–исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета, директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»;

Пикула Н.П. – к.х.н., доцент каф.ФАХ ТПУ, эксперт по аккредитации аналитических лабораторий (центров).

© ООО «Внедренческая научно-производственная фирма «ЮМХ»

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

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

gost.e-ecolog.ru