

ООО «Внедренческая научно-производственная фирма «ЮМХ»

Методика внесена в Государственный Реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора

ФР.1.31.2004.01115

МУ 08-47/157

(по реестру аккредитованной метрологической службы)

Молоко и молочные продукты. Инверсионно-вольтамперометрический метод измерения массовой концентрации кобальта

взамен МУ 08-47/036

Томск

gost.e-ecolog.ru

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА "ЮМХ"
АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ
(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-03 от 24.12.01)

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

№ 08-47/157

(взамен 08-47/036)

Методика выполнения измерений массовой концентрации ртути методом инверсионной вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ВНП Ф «ЮМХ» и регламентированная в МУ 08-47/157 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

МОЛОКО И МОЛОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ.
ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД
ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КОБАЛЬТА

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 элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг или мг/дм^3	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, %
Кобальт	От 0,7 до 3,0 включ.	10	17	35

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг или мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), *r*	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
Кобальт	От 0,7 до 3,0 включ.	$0,28 \cdot \overline{X}$	$0,48 \cdot \overline{\overline{X}}$

$\overline{X}$ - 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 19 марта 2004 г

Метролог метрологической службы ТПУ

_____ Н.П.Пикула

"19" марта 2004 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Главный метролог ТПУ

_____ Е.Н.Рузаев

"___" _____ 2004 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Руководитель органа ГМС
Главный метролог
ФГУ «Томский ЦСМ»

_____ М.М.Чухланцева

"15" 04 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ

_____ В.А.Власов

"__" 04 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____ Г.Б.Сайпченко

"19" марта 2004 г.

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА "ЮМХ"
АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ
(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-03 от 24.12.01)

"УТВЕРЖДАЮ"
Проректор по НР ТПУ
_____ В.А.Власов
"__" _____ 2004 г.

"УТВЕРЖДАЮ"
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»
_____ Г.Б.Слепченко
" 19 " марта 2004 г.

МУ 08-47/157
(по реестру метрологической службы)

МОЛОКО И МОЛОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ. ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КОБАЛЬТА

*взамен **МУ 08-47/036***
Методика количественного химического анализа проб молока и молочных продуктов на содержание массовой концентрации кобальта методом инверсионной вольтамперометрии

"СОГЛАСОВАНО"
Метролог
метрологической службы ТПУ
_____ Н.П. Пикула
" 19 " марта 2004 г.

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08–47/157) устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации кобальта методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) в пробах молока и молочных продуктов.

Химические помехи, влияющие на результаты определения массовой концентрации кобальта, устраняют в процессе пробоподготовки.

Методика применяется для выполнения измерений при определении массовой концентрации кобальта в диапазоне, указанном в таблице 1. Методика позволяет определять массовую концентрацию кобальта ниже предельно-допустимой концентрации кобальта в пробах молока и молочных продуктов. Если массовая концентрация кобальта в пробе выходит за верхнюю границу диапазона, допускается разбавление подготовленной к измерению 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 61-75 Реактивы. Кислота уксусная ледяная. 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 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

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

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрий гидроксид. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4462-78 Реактивы. Кобальт сернокислый 7-водный. Технические условия

ГОСТ 5381-72 Редуктор. Технические условия

ГОСТ 5712-78 Реактивы. Аммоний хлористый. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 7756-73 Реактивы. 1-нитрозо-2-нафтол. Технические условия

ГОСТ 8625-77 Манометр. Технические условия

ГОСТ 9293-74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия

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

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 13861-89 (ИСО 2503-83) Редукторы для газо-плазменной обработки. Общие технические условия

ГОСТ 14261-77 Реактивы. Кислота хлористоводородная особой чистоты. 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 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 17435-72 Линейки чертежные. Технические условия

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

ГОСТ 18300-87 Реактивы. Спирт этиловый высшей очистки. Технические условия

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 22280-76 Реактивы. Натрий лимоннокислый. Технические условия

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические условия

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

ГОСТ 26809-86 Молоко и молочные продукты. Правила приемки, методы отбора и подготовки проб к анализу

ГОСТ 26929-94 Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов

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

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 30004.2-93 Майонезы. Правила приемки и методы испытаний

ГОСТ Р 8.563-96 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 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 ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ И ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ

3.1 Измерение массовой концентрации кобальта выполняют методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) в растворе пробы после ее предварительной подготовки.

3.2 Предварительная подготовка проб молока и молочных продуктов для определения массовой концентрации кобальта основана на экстракционном выделении 1-нитрозо-2-нафталатных комплексов кобальта и меди из пробы с помощью хлороформа, удаление меди путем ее реэкстракции соляной кислотой и дальнейшем озолении экстракта, содержащего кобальт.

3.3 Принцип метода инверсионной вольтамперометрии состоит в концентрировании определяемого элемента на электроде в растворе определяемой пробы и последующем электрорастворении концентрата при определенном режиме изменения потенциала.

3.4 Определение массовой концентрации кобальта проводят путем электролиза его ионов на графитовом электроде (ГЭ) при заданном отрицательном потенциале, равном минус 1,3 В, в течение заданного времени.

Процесс электрорастворения элемента с поверхности электрода и регистрацию аналитического сигнала (анодного пика) на вольтамперограмме проводят при линейно меняющемся потенциале от минус 1,0 В до 0,05 В относительно хлорсеребряного электрода при заданной чувствительности прибора. Регистрируемые максимальные анодные токи кобальта линейно зависят от концентрации определяемого элемента.

Потенциал максимума регистрируемого пика (аналитического сигнала) для кобальта на хлоридно-аммиачном фоне равен минус $(0,4 \pm 0,05)$ В.

Массовую концентрацию кобальта в пробе определяют по методу добавок аттестованной смеси (АС) кобальта.

3.5 Алгоритм проведения измерения массовой концентрации кобальта в пробах молока и молочных продуктов методом ИВ приведен на рисунке 1.

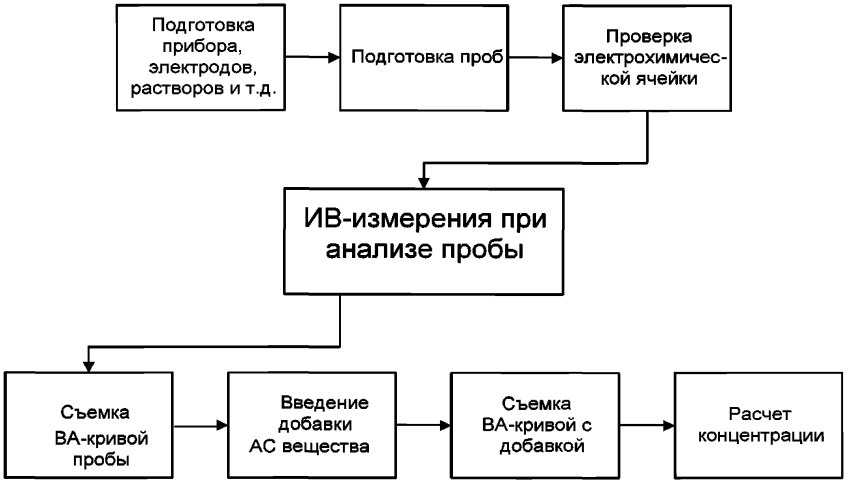

Рисунок 1. ИВ измерения при анализе проб

4 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

4.1 Методика выполнения измерений обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 - Диапазоны измерений, относительные значения показателей точности и воспроизводимости методики выполнения измерений проб молока и молочных продуктов методом вольтамперометрии при доверительной вероятности P= 0,95

Наименование определяемого элемента	Диапазон измерений массовой концентрации, мг/кг или мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r\left(\overset{0}{\delta}\right), \%$	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R \quad \delta^0 \quad, \%$	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), $\delta, \%$
Кобальт	от 0,7 до 3,0 включ.	10	17	35

4.2 Значения показателя точности методики используют:

- при оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

- при 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 с полярографом или 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 и мешалка в процессе эксплуатации должны быть надежно заземлены.

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 исполнителя

К выполнению измерений и обработке результатов по данной методике допускают лиц, владеющих техникой ИВ метода анализа и изучивших инструкцию по эксплуатации полярографа или вольтамперометрического анализатора.

6 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Метод отбора и хранения проб должен быть указан в нормативно-технической документации для данного типа лабораторий для конкретных целей и объектов анализа (по ГОСТ 30004.2-93, ГОСТ 26929-94, ГОСТ 26809-86 и др.).

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 Серийный полярограф (РА-2, ПУ-1 и др.) [1] в комплекте с двухкоординатным самописцем [2] и цифровым вольтметром типа Ф-203 [3],

или комплекс аналитический вольтамперометрический СТА [4] в комплекте с IBM-совместимым компьютером (приложение Б)

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

7.1.2 Электрохимическая ячейка, в состав которой входят:

- индикаторный электрод - графитовый на основе графита с рабочей поверхностью 0,3 - 0,5 $см^3$ и сопротивлением не более 1,0 кОм;
- электрод сравнения - хлорсеребряный с сопротивлением не более 3,0 кОм;
- сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 20 – 25 $см^3$;
- приспособление для перемешивания раствора: трубочка для подвода инертного газа для удаления кислорода из раствора и его перемешивания.

7.1.3 Магнитная мешалка (при использовании серийного полярографа).

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

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

7.1.6 Дозаторы типа ДП-1-50, или ДП-1-200, или ДП-1-1000 с дискретностью установки доз 1,0 или 2,0 мкл [5].

7.1.7 Шланги полиэтиленовые для подвода газа к ячейке.

7.1.8 Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919 или других марок.

7.1.9 Шкаф сушильный, обеспечивающий поддержание заданного температурного режима от 40 ^{0}С до 150 ^{0}С с погрешностью ± 5 ^{0}С.

7.1.10 Муфельная печь типа ПМ-8 или электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 ^{0}С до 600 ^{0}С с погрешностью ± 25 $^\circ$С.

7.1.11 Щипцы тигельные [6].

7.1.12 Линейка чертежная мерительная по ГОСТ 17435.

7.1.13 Аппарат для дистилляции воды АСД-4 по ГОСТ 15150 или [7].

7.2 Посуда

7.2.1 Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2-го класса точности вместимостью 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 см^3 по ГОСТ 29169 или ГОСТ 29227.

7.2.2 Посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770: колбы наливные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0; 1000,0 см^3; цилиндры вместимостью 10,0 см^3; пробирки мерные вместимостью 10,0; 15,0 см^3.

7.2.3 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

7.2.4 Воронки длительные лабораторные вместимостью 50,0 - 100,0 см^3 по ГОСТ 25336.

7.3 Реактивы и материалы

7.3.1 Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов кобальта с погрешностью не более 1 % отн. при P = 0,95. Концентрация элемента в стандартном образце должна быть не менее 0,1 мг/см^3 и не более 10,0 мг/см^3 [13].

Например, ГСО 7268-96 с содержанием кобальта 1,0 мг/см;

ГСО 8089-94 с содержанием кобальта 1,0 мг/см^3 ;

ГСО 8090-94 с содержанием кобальта 0,5 мг/см^3 ;

ГСО 8091-94 с содержанием кобальта 0,1 мг/см^3.

7.3.2 Кобальт сернокислый 7-водный без никеля по ГОСТ 4462.

7.3.3 Кислота уксусная ледяная по ГОСТ 61.

7.3.4 Пероксид водорода по ГОСТ 10929.

7.3.5 Калий хлористый по [8].

7.3.6 Кислота азотная концентрированная по ГОСТ 11125 ос.ч или по ГОСТ 4461 хч.

7.3.7 Кислота серная концентрированная по ГОСТ 14262 ос.ч или по ГОСТ 4204 хч.

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

7.3.9 Аммоний хлористый по ГОСТ 5712.

7.3.10 Аммиак водный по ГОСТ 3760.

7.3.11 Хлороформ [9].

7.3.12 Натрий лимоннокислый по ГОСТ 22280.

7.3.13 1-нитрозо-2-нафтол по ГОСТ 7756.

7.3.14 Натрия гидроксид по ГОСТ 4328.

7.3.15 Вода бидистиллированная [10] или дистиллированная по ГОСТ 6709, перегнанная в присутствии серной кислоты и перманганата калия (0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и 3,0 $см^3$ 3%-ного раствора перманганата калия на 1,0 $дм^3$ дистиллированной воды).

7.3.16 Спирт этиловый высшей очистки по ГОСТ 18300.

7.3.17 Азот газообразный по ГОСТ 9293 или другой инертный газ (аргон, гелий) с содержанием кислорода не более 0,3 %.

7.3.18 Бумага индикаторная универсальная [11].

7.3.19 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

7.3.20 Бумага масштабно-координатная.

Все реактивы должны быть квалификации ОС.Ч или Х.Ч. Реактив по 7.3.2 применяют при отсутствии государственных стандартных образцов.

8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- Температура окружающего воздуха $(25 \pm 10)^0$ С;
- Атмосферное давление (97 ± 10) кПа;
- Относительная влажность (65 ± 15) %;
- Частота переменного тока (50 ± 5) Гц;
- Напряжение в сети (220 ± 10) В.

8.2 Конкретные условия регистрации аналитических сигналов определяемых элементов приведены в разделах 9,10 и приложении Б настоящей методики.

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Подготовка приборов к работе

Подготовка и проверка полярографа или вольтамперометрического анализатора (СТА или др.), самописца и цифрового вольтметра или компьютера производится в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующего прибора.

9.1.1 При использовании серийных полярографов установить следующий режим работы:

Режим работы прибора	Определяемый элемент

	Кобальт
- система измерений	двухэлектродная
- вид развертки	анодная
- режим регистрации вольтамперограмм	постояннотоковый
- поляризующее напряжение для электронакопления, В	минус 1,3
- время электролиза, с	60 - 300
- потенциал начала регистрации вольтамперной кривой, В	минус 1,0
- конечное напряжение развертки, В	0,05
- потенциал очистки электрода, В	0,05
- время очистки, с	30
- скорость линейного изменения потенциала, мВ/с	30
- чувствительность прибора при регистрации вольтамперограммы (А/мм)	1·10-8 - 2·10-6 (в зависимости от содержания элемента в анализируемой пробе)

9.1.2 Режим работы вольтамперометрического комплекса СТА устанавливают согласно приложению Б.

9.2 Подготовка и проверка лабораторной посуды

9.2.1 Новую лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают азотной кислотой, затем серной кислотой и многократно бидистиллированной водой. Кварцевые стаканчики протирают влажной пищевой содой при помощи фильтровальной бумаги, многократно ополаскивают сначала водопроводной, затем бидистиллированной водой. Затем в каждый стаканчик добавляют по 0,1 – 0,2 $см^3$ концентрированной серной кислоты, стаканчики помещают на электроплитку или комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке) при температуре 300 ^{0}С – 350 ^{0}С. После полного прекращения выделения паров серной кислоты из стаканчика, их прокаливают при температуре 500 ^{0}С – 600 ^{0}С в течение 10 – 15 мин в муфельной печи или комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при закрытой крышке). Сменные кварцевые стаканчики хранят в эксикаторе.

9.2.2 Проверку стаканчиков для анализа на чистоту проводят путем регистрации вольтамперограмм фонового электролита по 10.1 после многократного ополаскивания их бидистиллированной водой и раствором фонового электролита.

Оптимальными являются такие качества реактивов и чистота посуды, когда получаются аналитические сигналы элементов в растворе фонового электролита, равные или близкие к нулю при чувствительности прибора $5 \cdot 10^{-9}$ А/мм (0,025 мкА, 25 нА) при максимальном времени накопления, используемом при измерении.

9.3 Подготовка к работе индикаторного электрода и электрода сравнения

9.3.1 Подготовка индикаторного электрода

Индикаторный (рабочий) электрод представляет собой графитовый, импрегнированный полиэтиленом и парафином, торцевой электрод (ГЭ) с диаметром рабочей поверхности 3 - 5 мм. Перед работой ГЭ шлифуют на фильтре и промывают бидистиллированной водой.

9.3.2 Подготовка электрода сравнения.

Электрод сравнения заполняют 1,0 моль/дм^3 раствором хлорида калия, закрывают пробкой и выдерживают не менее 2 ч для установления равновесного значения потенциала. Хранят электроды в растворе хлорида калия. Заполнение электродов производят по мере надобности (примерно 1 раз в месяц).

9.4 Приготовление растворов

9.4.1 Основной раствор (ОР), содержащий 100,0 мг/дм^3 кобальта готовят одним из следующих способов:

а) Приготовление из государственных стандартных образцов состава растворов с аттестованными концентрациями металла 1,0 мг/см^3

В мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 вводят 5,0 см^3 стандартного образца состава кобальта и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Рекомендуется использовать инструкцию по применению государственных стандартных образцов.

б) Приготовление ОР из соли металла по ГОСТ 4212

На аналитических весах берут навеску кобальта (II) сернокислого семиводного массой (0,4769 ± 0,0002) г. В мерную колбу вместимостью 1000,0 см^3 количественно переносят навеску соли металла; наливают 1/3

объема бидистиллированной воды, 0,5 см^3 концентрированной серной кислоты, растворяют навеску соли металла; раствор в колбе доводят до метки бидистиллированной водой.

Погрешность приготовления данных растворов не превышает 2% отн.

Основные растворы (ОР) устойчивы в течение 6 месяцев.

9.4.2 Аттестованные смеси серий АС-1, АС-2, АС-3 с содержанием по 10,0; 5,0; 1,0 мг/дм^3 кобальта соответственно готовят соответствующими разбавлениями растворов в мерных колбах вместимостью 50,0 см^3 бидистиллированной водой согласно таблице 2. При повторном приготовлении растворы взбалтывают, сливают в специальный сборник, колбы не промывают водой, а заполняют свежеприготовленным раствором той же концентрации.

Таблица 2 - Приготовление аттестованных смесей

Исходный раствор для приготовления АС, мг/дм^3	Отбираемый объем, см^3	Объем мерной посуды, см^3	Концентрация приготовленного раствора АС, мг/дм^3	Обозначение раствора АС
100,0	5,00	50,0	10,00	АС-1
100,0	2,50	50,0	5,00	АС-2
10,0	5,00	50,0	1,00	АС-3

АС-1, АС-2 - устойчивы в течение 30 дней;

АС-3 - устойчив в течение 15 дней.

9.4.3 Раствор калия хлорида концентрации 1,0 моль/дм^3

На аналитических весах берут навеску калия хлорида массой 7,460 г взятую с точностью до 0,001 г, переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, наливают 1/3 объема бидистиллированной воды, растворяют навеску соли и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.4 Раствор пероксида водорода концентрации 3%

Используют метод разбавления исходного реактива (готовят в день проведения анализа).

9.4.5 Раствор натрия лимоннокислого концентрации 20%

На аналитических весах берут навеску 5,5-водного натрия лимоннокислого массой 43,75 г, взятую с точностью до 0,01 г, переносят в мерную колбу, вместимостью 100,0 см^3 и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.6 Раствор 1-нитро-2-нафтола концентрации 1 %

На аналитических весах берут навеску 1-нитро-2-нафтола массой 1,00 г, взятую с точностью до 0,01 г реактива, переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 $см^3$ и доводят объем до метки ледяной уксусной кислотой; добавляют 1,0 г активированного угля. Раствор перед употреблением встряхивают и отфильтровывают необходимое количество полученного раствора.

9.4.7 Раствор аммония хлорида концентрации 0,1 моль/$дм^3$

На аналитических весах берут навеску аммония хлорида массой 0,534 г, с точностью до 0,001 г, переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 $см^3$, добавляют небольшое количество бидистиллированной воды и тщательно перемешивают, доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.8 Раствор соляной кислоты концентрации 2,0 моль/$дм^3$

Аликвоту 15,4 $см^3$ концентрированной соляной кислоты прибавляют к 50,0 $см^3$ бидистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 100,0 $см^3$, перемешивают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.9 Раствор натрия гидроксида концентрации 2,0 моль/$дм^3$

На аналитических весах берут навеску натрия гидроксида массой 7,83 г с точностью до 0,01 г, переносят в мерную колбу, вместимостью 100,0 $см^3$, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды, тщательно перемешивают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.10 Раствор фонового электролита

В раствор хлорида аммония концентрации 0,1 моль/$дм^3$ объемом 20,0 - 30,0 $см^3$ добавляют по каплям водный раствор аммиака до значения pH 8 - 9, контролируя pH раствора по индикаторной бумаге.

9.5 Подготовка проб

9.5.1 Предварительная подготовка проб молока и молочных продуктов для выполнения ИВ-измерений при определении массовой концентрации кобальта включает в себя экстракцию и озоление.

Навеску анализируемого продукта массой 0,50 г, взятую с точностью до 0,01 г, помещают в кварцевый стаканчик вместимостью 20 – 25 $см^3$, подготовленный по 9.2, прибавляют к пробе 1,0 $см^3$ бидистиллированной воды и 3,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты. Стаканчик помещают на электроплитку или комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» и проводят упаривание раствора при температуре 110 ^{0}С -120 ^{0}С до влажных солей.

Повторно обрабатывают пробу, добавляя 2,0 $см^3$ азотной кислоты и 2,0 $см^3$ пероксида водорода, и упаривают при температуре 110 ^{0}С -120 ^{0}С досуха.

Затем стаканчик помещают в муфельную печь или комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» и озоляют пробу при температуре (450 ± 20) ^{0}С в течение 30 мин. Если в золе присутствуют угольные включения, повторяют обработку пробы азотной кислотой (0,5 $см^3$) с добавлением пероксида водорода (0,5 $см^3$) и выдерживают при температуре (450 ± 20) ^{0}С в течение 15 мин. Образовавшаяся зола должна быть однородная, белого или серого цвета, стаканчик охлаждают до комнатной температуры.

В стаканчик с озоленной пробой вносят 6,0 $см^3$ раствора натрия лимоннокислого концентрации 20 % и добавляют по каплям концентрированную соляную кислоту до значения pH 3 - 4 по универсальной индикаторной бумаге. Осадок растворяют при слабом нагревании, охлаждают.

Добавляют к полученному раствору 5,0 $см^3$ раствора пероксида водорода концентрации 3% и выдерживают 3 – 5 мин. Затем в стаканчик вносят 1 $см^3$ раствора 1-нитрозо-2-нафтола концентрации 1%, перемешивают. Раствор выдерживают в течение 30 мин для полного связывания кобальта в комплекс.

Мерным цилиндром отмеряют 5,0 $см^3$ хлороформа. Содержимое стаканчика переносят в делительную воронку, ополаскивая стаканчик небольшими порциями хлороформа из цилиндра. Добавляют в делительную воронку оставшийся хлороформ и проводят экстракцию в течение 3 - 4 мин, энергично встряхивая содержимое делительной воронки.

Выливают хлороформенный экстракт (нижний слой), содержащий комплексы кобальта, в другую делительную воронку. Добавляют 5,0 $см^3$

хлороформа к оставшемуся водному раствору в первой воронке и вторично проводят экстракцию для более полного выделения кобальта из пробы. Хлороформенный экстракт объединяют во второй делительной воронке с порцией после первой экстракции, а водную фазу (верхний слой) выбрасывают.

Для устранения мешающего влияния меди, находящейся в хлороформенном экстракте совместно с кобальтом, проводят реэкстракцию меди. В делительную воронку с хлороформенным экстрактом добавляют 5,0 $см^3$ раствора соляной кислоты концентрации 2,0 моль/$дм^3$, энергично встряхивают в течение 1 мин и отделяют освобожденный от меди хлороформенный экстракт в третью делительную воронку. Вторично добавляют 5,0 $см^3$ раствора соляной кислоты концентрации 2,0 моль/$дм^3$, и после реэкстракции меди в течение 1 мин хлороформенный экстракт переносят в четвертую делительную воронку. К содержимому в четвертой делительной воронке добавляют 10,0 $см^3$ раствора натрия гидроксида концентрации 2,0 моль/$дм^3$, встряхивают в течение 1 мин, после чего хлороформенный экстракт переносят в чистый кварцевый стаканчик, подготовленный по 9.2.

Стаканчик с раствором помещают на плитку или комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» и упаривают досуха при температуре 50 ^{0}С - 60 ^{0}С. К осадку добавляют 0,5 $см^3$ серной кислоты и упаривают досуха при температуре 250 ^{0}С – 300 ^{0}С до полного прекращения выделения белых паров. Стаканчик прокаливают в муфельной печи или комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» (с закрытой крышкой) при температуре (450 ± 20) ^{0}С в течение 10 - 15 мин.

Охлажденную пробу в стаканчике растворяют в 10,0 $см^3$ раствора фонового электролита.

9.5.2 Подготовку «холостой» пробы проводят по 9.5.1, добавляя те же реактивы, в тех же количествах и последовательности, но без анализируемой пробы, используя вместо нее бидистиллированную воду. Анализ «холостой пробы» проводят при смене партий реактивов.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КОБАЛЬТА

При выполнении измерений для определения массовой концентрации кобальта методом ИВ в пробах молока и молочных продуктов выбирают следующие условия:

- индикаторный электрод - графитовый;

- электрод сравнения – хлорсеребряный в одномолярном растворе калия хлористого;

- фоновый электролит – хлоридно-аммиачный буферный раствор готовят по 9.4.10.

Полярограф или анализатор предварительно подготавливают по 9.1.1.

Выполнение измерений на анализаторе СТА изложено в приложении Б.

10.1 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электрода на чистоту

10.1.1 В кварцевый стаканчик вместимостью 20 – 25 см^3, подготовленный по 9.2, вносят 10,0 см^3 раствора фонового электролита.

10.1.2 Стаканчик с раствором фонового электролита помещают в электрохимическую ячейку, ячейку закрывают крышкой с трубкой для продувки и перемешивания раствора газом.

10.1.3 Опускают в раствор индикаторный электрод и электрод сравнения. Подключают к прибору индикаторный электрод и электрод сравнения.

10.1.4 Включают газ и перемешивают раствор в течение 200 с.

10.1.5 Отключают газ.

10.1.6 Включают газ и проводят процесс электронакопления из фонового раствора в течение 120 – 300 с при заданной чувствительности прибора при потенциале (минус 1,30 ± 0,05) В.

10.1.7 По окончании электролиза отключают газ, изменяют потенциал до минус 1,0 В и через 15 - 20 с начинают регистрацию вольтамперной кривой в диапазоне потенциалов от минус 1,00 В до 0,05 В.

Останавливают потенциал при 0,05 В и проводят дорастворение примесей с поверхности электрода при перемешивании раствора газом в течение 30 с.

Операции по 10.1.6 - 10.1.8 повторяют три раза.

10.1.10 При наличии на вольтамперных кривых аналитических сигналов определяемого элемента высотой менее 5 мм стаканчик, фоновый раствор и индикаторный электрод считают готовыми к проведению ИВ-измерений.

10.1.11 При наличии на вольтамперных кривых аналитических сигналов определяемого элемента высотой более 5 мм стаканчик с раствором вынимают из электрохимической ячейки, выливают из него фоновый раствор, промывают стаканчик в соответствии с 9.2.1 настоящей методики и повторяют операции по 10.1.1 - 10.1.8.

10.1.12 Выливают содержимое стаканчика.

10.2 Выполнение ИВ-измерений при анализе пробы

10.2.1 В стаканчик, подготовленный к проведению измерений по 10.1, вносят анализируемую пробу, подготовленную по 9.5.1. Стаканчик помещают в электрохимическую ячейку, ячейку закрывают крышкой с трубкой для продувки и перемешивания раствора газом.

10.2.2 Повторяют последовательно операции по 10.1.3 - 10.1.8. Потенциал максимума регистрируемого пика кобальта составляет (минус 0,40 ± 0,05) В.

10.2.3 Операции по 10.1.6 - 10.1.8 повторяют три раза.

10.2.4 Измеряют мерительной линейкой высоты анодных пиков определяемого элемента. Потенциал максимума анодного тока кобальта составляет (минус 0,40 ±0,05) В.

10.2.5 В стаканчик с анализируемым раствором с помощью пипетки или дозатора вносят добавку аттестованной смеси элемента в таком объеме, чтобы высота анодного пика элемента на вольтамперной кривой увеличилась примерно в два раза по сравнению с первоначальной.

Добавку вносят в малом объеме (не более 0,20 $см^3$), чтобы предотвратить изменение концентрации раствора и избежать учета разбавления анализируемой пробы. Рекомендуемые добавки аттестованной смеси (АС) кобальта известной концентрации приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Рекомендуемые условия измерений аналитических сигналов и величины добавок аттестованных смесей (АС) кобальта при анализе проб молока и молочных продуктов методом ИВ

Диапазон определяемых концентраций элемента, мг/кг или $мг/дм^3$	Время электролиза, с	Концентрация аттестованной смеси, используемой для добавок, $мг/дм^3$	Рекомендуемый объем добавок, $см^3$
0,3 - 0,5	300 - 180	10,0	0,05 - 0,03
0,5 - 3,0	120 - 60	10,0	0,05 - 0,1

10.2.6 Проводят регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенной добавкой кобальта по 10.1.6 -10.1.8 три раза.

10.2.7 Измеряют высоты анодных пиков элемента в пробе с добавкой.

10.2.8 Выливают содержимое стаканчика.

10.2.9 Промывают стаканчик по 9.2.1.

10.2.10 Операции по 10.2.1 - 10.2.9 проводят для каждой из параллельных анализируемых проб и для "холостой" пробы в одинаковых условиях.

11 ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КОБАЛЬТА В АНАЛИЗИРУЕМОЙ ПРОБЕ

При использовании вольтамперометрического анализатора в комплекте с компьютером регистрацию и обработку результатов измерений аналитических сигналов и расчет массовой концентрации кобальта в анализируемой пробе (мг/кг или мг/дм^3) выполняет система сбора и обработки данных анализатора.

При использовании полярографов в комплекте с самописцем обработку результатов измерений аналитических сигналов (высот анодных пиков определяемого элемента), расчет концентраций в анализируемой пробе проводят следующим образом:

11.1 Расчет величин максимальных анодных токов

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

Такой же расчет проводят и для вольтамперограмм при регистрации раствора анализируемой пробы с добавкой АС кобальта, получают значение I_2.

11.1.2 Вычисляют массовую концентрацию кобальта (X_1, мг/кг или мг/дм^3) в пробе по формуле (1):

$$X_1 = \frac{I_1 \cdot C_{AC} \cdot V_{AC}}{I_2 - I_1 \cdot m}, \qquad (1)$$

где: X_1 - содержание кобальта в анализируемой пробе, мг/кг или мг/дм^3;

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

V_{AC} - объем добавки АС кобальта, см^3;

I_1 - величина максимального анодного тока кобальта в анализируемой пробе, А;

I_2 - величина максимального анодного тока кобальта в пробе с добавкой АС, А;

m - масса или объем анализируемой пробы, г или см^3.

11.1.3 Аналогичные вычисления по 11.1.1 - 11.1.2 проводят для второй параллельной анализируемой пробы и для «холостой» пробы.

11.1.4 Если в «холостой» пробе содержится соизмеримое количество определяемого элемента, то оценивают действительное содержание кобальта в каждой из параллельных проб:

$$X' = X_1 - X_{хол};$$
$$X'' = X_2 - X_{хол}.$$

11.2 Проверка приемлемости результатов измерений

11.2.1 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

Элемент	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг или мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), *r*	Предел повторяемости (для четырех результатов параллельных определений), r^*
Кобальт	От 0,7 до 3,0 включ.	$0{,}28 \cdot \overline{X}$	$0{,}36 \cdot \overline{X}$
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации элемента			

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

$$\left|X' - X''\right| \le r \quad . \tag{2}$$

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

$$\overline{X} = \frac{X' + X''}{2} \tag{3}$$

по формуле

$$r = 0{,}28 \cdot \overline{X} \quad . \tag{4}$$

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

11.2.2 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.

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 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.

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

$\bar{X} \pm \Delta$, мг/кг или мг/дм^3, Р=0,95,

или $\bar{X} \pm \Delta_{Л}$, мг/кг или мг/дм^3, Р=0,95, при условии $\Delta_{Л} \leq \Delta$,

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

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

± Δ – значения характеристики погрешности настоящей методики выполнения измерений, которые рассчитываются по формуле

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X, \qquad (5)$$

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

$$\Delta_{Л} = 0{,}84 \cdot \Delta \qquad (6)$$

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

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

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

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности результатов анализа при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности, среднеквадратического отклонения повторяемости).

13.2 Оперативный контроль процедуры анализа ***(выполнения измерений) проводят:***

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

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

Оперативный контроль процедуры анализа проводят по МИ 2335-2003 [12] или по приложению А настоящего документа на методику.

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

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

13.4 Процедуры и периодичность контроля точности (контроля стабильности) получаемых результатов измерений в пределах лаборатории проводят с учетом требований раздела 6 ГОСТ Р ИСО 5725-6 или по МИ 2335-2003.

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

13.5 Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности ре-

зультатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

14 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ДВУХ ЛАБОРАТОРИЙ

14.1 Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости (в двух лабораториях, 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

Элемент	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг или мг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
Кобальт	от 0,7 до 3,0 включ.	$0{,}48 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях		

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 [13]);
- рабочие пробы с известной добавкой определяемого элемента;
- 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

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

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

Проверяют условие

$$r_K \le r \quad . \qquad (A.2)$$

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

Если $r_K > r$, то делают повторную контрольную процедуру, получая заново два результата параллельных определений.

При повторном превышении предела повторяемости процедуру анализа прекращают и выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

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

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

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

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

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 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:

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

$\overline{X}^{/}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации элемента 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 элемента 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 элемента в пробе без добавки.

А.4.3 Норматив оперативного контроля Кд рассчитывают по формуле

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

$\Delta_{л\overline{X}^{/}}$, $\Delta_{л\overline{X}}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации элемента 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:

$$Кк \leq Кд . \qquad (А.8)$$

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 анализируемой пробы с отсутствием данного элемента или малой концентрацией элемента, в которые введена точная концентрация искомого элемента (аттестованная характеристика – *С*). Элемент 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

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

Норматив контроля точности К рассчитывают по формуле:

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

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 [12].

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Выполнение измерений массовой концентрации кобальта с использованием анализатора СТА на хлоридно-аммиачном фоне с применением инертного газа.

Анализатор СТА предварительно готовят к работе в соответствии с «Руководством пользователя» на данный прибор.

Б.1 Подготовка стаканчиков и электродов

Подготовку стаканчиков и электродов проводят в соответствии с 9,2; 9,3.

Б.2 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту при определении массовой концентрации кобальта

Б.2.1 Из команды «ВЫБОР» загружают файл «COMOL» со следующими параметрами трассы:

<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>Потенциал</td><td>УФО</td><td>Газ</td><td>Меш.</td><td rowspan="6">Ступенчатая

Шаг - 4
Амплитуда - 0
Задержка 1- 5
Задержка 2 - 0
Заполнение - 0
Потенциал-0,0
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>200 с</td><td>0,05</td><td>Выкл .</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>20 с</td><td>0,05</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">0 с
Цикл мс 1: 0.00
0 2 :0.00</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>30 с</td><td>0,05</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>120 с</td><td>-1,3</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>5 с</td><td>-1,0</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="3"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 30 мВ/с</td><td>0,05</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="4">Число циклов – 5
Множитель - $1 \cdot 10^{-10}$ Циклическая–Выкл.
Производная – Выкл. Реверс – Выкл.
Инверсия – Выкл.
Фильтр – 20</td><td colspan="2">Сплайн-разметка
Выкл.
Вычитание ФО-На
0%</td></tr>
</table>

Диапазоны поиска пиков элементов: Элемент Co Потенциал -0,40 Зона [+/- мВ] 70	

Б.2.2 Устанавливают электроды в соответствии со схемой на анализаторе; устанавливают трубочки для подачи газа.

Б.2.3 В подготовленные кварцевые стаканчики с помощью пипетки вносят 10,0 $см^3$ раствора фонового электролита.

Б.2.4 Стаканчики с раствором фонового электролита помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду «ФОН», нажимая команду «ПУСК» (см. «Руководство пользователя» команда ФОН).

Б.2.5 Снимают 3 - 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (удаление «выпадающих» кривых, «УСРЕДНЕНИЕ» согласно «Руководства пользователя»).

Б.2.6 При наличии на полученной усредненной вольтамперной кривой пика определяемого элемента высотой более 0,1 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды, чтобы в чистом фоне отсутствовал пик кобальта (или был менее 0,1 мкА).

Б.3 Проверка работы графитовых электродов по контрольной пробе

Б.3.1 Проводят проверку стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту по Б.1. После проведения измерений раствор фонового электролита из стаканчиков не выливают.

Б.3.2 В стаканчики с раствором фонового электролита вносят по 0,02 $см^3$ АС кобальта концентрации 10,0 $мг/дм^3$.

Полученный раствор является контрольной пробой с массовой концентрацией кобальта 0,2 $мг/дм^3$ при объеме пробы 1,0 $см^3$.

Б.3.3 Запускают команду «ПРОБА» (см. «Руководство пользователя» команда ПРОБА). В ТРАССЕ устанавливают время подготовки раствора 0 с. Запускают команду «ПУСК». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (удаление «выпадающих» кривых, «УСРЕДНЕНИЕ» согласно «Руководства пользователя»).

Б.3.2.4 Запускают команду «ДОБАВКА».

Б.3.2.5 Заполняют таблицу «КОЛИЧЕСТВО», например:

Масса навески	0,00 [г]	
Объем пробы	1,00 [$см^3$]	
Объем минерализата	1,00 [$см^3$]	
Объем аликвоты	1,00 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
Co	0,02	10,0

Вносят с помощью пипетки или дозатора АС кобальта с такими же параметрами в каждую ячейку и запускают измерение по добавке, нажав «ПУСК».

Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (удаление «выпадающих» кривых, «УСРЕДНЕНИЕ» согласно «Руководства пользователя»). Получают значения массовых концентраций кобальта для каждой ячейки, которые смотрят в таблице «СОДЕРЖАНИЕ».

Если расхождения между полученными и введенными концентрациями не превышают 15 %, РПЭ считают пригодными к работе. В противном случае проверку по Б.2 повторяют еще раз.

Б.4 Проведение измерений при определении массовой концентрации кобальта

Одновременно проводят анализ двух параллельных и одной резервной (или «холостой») пробы в трех стаканчиках.

Б.4.1 В проверенные на чистоту стаканчики (по Б.1 приложения Б) с фоновым электролитом вносят мерной пипеткой или дозатором анализируемую пробу.

Б.4.2 Запускают команду «ПРОБА» (см. «Руководство пользователя» команда ПРОБА). В трассе устанавливают время подготовки раствора 200 с. Запускают команду «ПУСК».

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, оставшиеся усредняют.

Б.4.3 Запускают команду «ДОБАВКА» (см. «Руководство пользователя» команда ДОБАВКА)

Б.4.4 Заполняют таблицу «КОЛИЧЕСТВО», например:

Масса навески	0,500 [г]	
Объем пробы	-	
Объем минерализата	5,0 [$см^3$]	
Объем аликвоты	5,0 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
Co	0,05	10,0

Вносят добавку АС кобальта с такими же параметрами в каждую ячейку и запускают измерение по добавке, нажав "ПУСК".

Полученные вольтамперограммы обрабатывают так же, как при измерении пробы по Б.4.2 приложения Б или по «Руководству пользователя».

В результате получают три значения концентрации кобальта (каждое значение для соответствующей параллельной пробы), которые смотрят в таблице «СОДЕРЖАНИЕ» и заносят в «АРХИВ» (см. «Руководство пользователя»).

Б.4.5 После проведения измерений электроды ополаскивают бидистиллированной водой, стаканчики промывают по 9.2 методики.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(Информационное)

Библиография

[1] ТУ 4215-000-11696625-95 Устройство ПУ-1. Технические условия

[2] ТУ 25-74.24.021-86 Самописец ПДА-1. Технические условия

[3] ТУ 25-04-1696-75 Вольтметр цифровой. Технические условия

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

[5] ТУ 64-1-3329-81 Дозатор пипеточный. Технические условия

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

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

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

[9] ТУ 6-09-4263-76 Хлороформ стабилизированный. Технические условия

[10] ТУ 6-09-2502-77 Вода бидистиллированная. Технические условия

[11] ТУ 2642-008-11764404-99 Бумага индикаторная универсальная. Технические условия.

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

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

Государственный Комитет РФ по высшему образованию
Министерство науки и технической политики РФ
Томский политехнический университет
Фирма "Техноаналит Лтд."

СОГЛАСОВАНО
Госстандарт РФ
Зам.директора УНИИМ
Добровинский И.Е.
"__" ____ 199_г.

УТВЕРЖДАЮ
Директор "Техноаналит Лтд."
Иванов Ю.А.
"27" 01 1995г.

УТВЕРЖДАЮ
Директор по НР ТПУ
Ушаков В.Я.
"12" 01 1995г.

СОГЛАСОВАНО
Зав. отделом
метрологии ТПУ
Рузаев Е.Н.
26 01 1995г.

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 08-47/036

о метрологической аттестации методики количественного химического анализа проб молока и молочных продуктов на содержание кобальта методом инверсионной вольтамперометрии

В процессе метрологической аттестации методики количественного химического анализа проб молока и молочных продуктов на содержание кобальта установлены следующие значения характеристик погрешности (и ее составляющих) и значения нормативов оперативного контроля :

1. Приписанные характеристики погрешности (и ее составляющих) результатов определения содержания кобальта в молоке и молочных продуктах методом инверсионной вольтамперометрии :

Характеристики погрешности (и ее составляющие)	Диапазон определяемых содержаний кобальта, мг/дм3 или г/кг	Вид зависимостей значений характеристик погрешности (и ее составляющих) от содержания (X, мг/дм3 или г/кг) кобальта в пробе
Показатель сходимости - $\sigma_{сх}$.	0,7...3,0	$\sigma_{сх} = 0,10*X$
Показатель воспроизводимости - σ (Δ)		$\lg\sigma(\Delta) = 0,690*\lg X - 0,681$
Показатель правильности - $\Delta_с$		$\Delta_с = 0,08*X$
Показатель точности - Δ		$\lg \Delta = 0,608*\lg X - 0,358$

2. Виды зависимостей значений нормативов оперативного контроля

сходимости, воспроизводимости и точности (в соответствии с принятой системой контроля) при определении содержания кобальта в пробах молока и молочных продуктов методом инверсионной вольтамперометрии, приведены ниже :

Элемент	Норматив оперативного контроля	Диапазон определяемых содержаний элемента, мг/дм3 или г/кг	Виды зависимостей значений нормативов контроля от содержания (X, мг/дм3 или г/кг) кобальта в пробе
Co	Норматив контроля сходимости - d при P = 0,95	0,7...3,0	d = 0,277•X
	Норматив контроля воспроизводимости - D при P = 0,95		lgD = 0,690•lgX - 0,239
	Норматив контроля точности - K при P = 0,95		lgK = 0,608•lgX - 0,358
	Норматив контроля точности - K1 при P = 0,90		lgK1 = 0,729•lgX - 0,254

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

Филичкина О.Г. – н.с. проблемной лаборатории микропримесей Томского политехнического университета, ООО «ВНПФ «ЮМХ»;

Слепченко Г.Б. - к.х.н., с.н.с., научный руководитель лаборатории микропримесей Томского политехнического университета, директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»;

Пикула Н.П. - доцент каф. ФАХ Томского политехнического университета, эксперт по аккредитации аналитических лабораторий Госстандарта России;

Мордвинова Н.М. - к.х.н., зав.лабораторией анализа пищевых продуктов ТЦСМ.

ООО «Внедренческая научно-производственная фирма «ЮМХ»

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

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

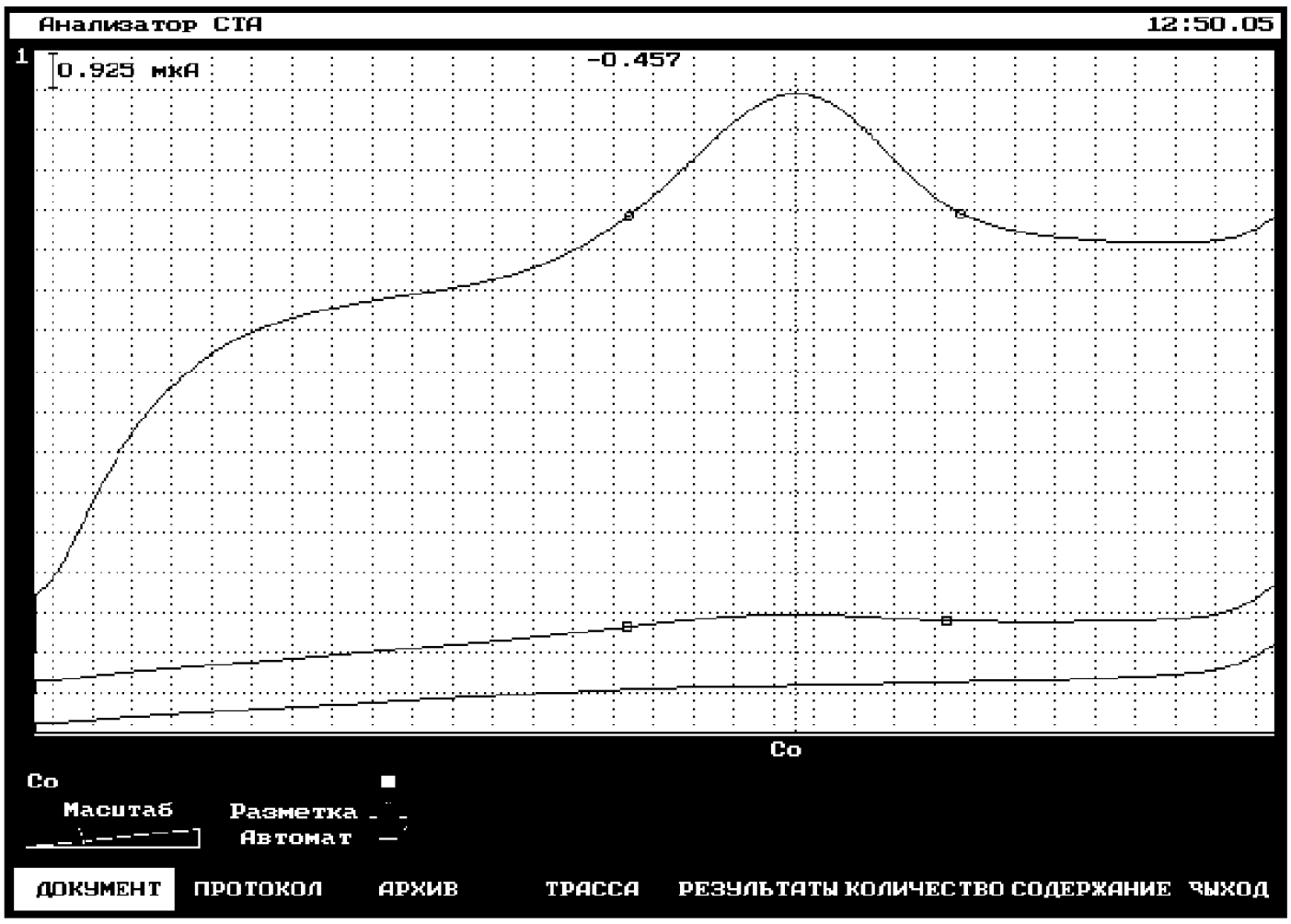

Рисунок 2. Вольтамперограмма кобальта в растворе фонового электролита (1), в пробе (2) и в пробе с добавкой стандартных растворов (3)

gost.e-ecolog.ru