

ООО «Внедренческая научно-производственная фирма «ЮМХ»

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

ФР.1.31.2004.01114

МУ 08-47/156

(по реестру аккредитованной метрологической службы)

Напитки алкогольные. Инверсионно-вольтамперометрический метод измерения массовой концентрации никеля

взамен МУ 08-47/031

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

№ 08-47/156

(взамен 08-47/031)

Методика выполнения измерений массовой концентрации ртути методом инверсионной вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ВНП Ф «ЮМХ» и регламентированная в МУ 08-47/156 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

НАПИТКИ АЛКОГОЛЬНЫЕ.

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НИКЕЛЯ

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/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, %
Никель	От 0,3 до 2,0 включ.	10	15	30

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
Никель	От 0,3 до 2,0 включ.	$0{,}28 \cdot \overline{X}$	$0{,}42 \cdot \overline{\overline{X}}$

$\overline{X}$ - 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 15 марта 2004 г

Метролог метрологической службы ТПУ

Н.П.Пикула

" 15 " 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

" 21 " 04 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

Г.Б.Слепченко

" 15 " 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
" 15 " марта 2004 г.

МУ 08-47/156
(по реестру метрологической службы)

НАПИТКИ АЛКОГОЛЬНЫЕ.
ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НИКЕЛЯ

взамен ***МУ 08-47/031***
Методика количественного химического анализа
проб алкогольных напитков на содержание
массовой концентрации никеля
методом инверсионной вольтамперометрии

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

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08–47/156) устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации никеля при анализе проб алкогольных напитков методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

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

Методика применяется для выполнения измерений при определении массовой концентрации никеля в диапазоне, указанном в таблице 1. Методика позволяет определять массовую концентрацию данного элемента ниже его предельно-допустимой концентрации в алкогольных напитках. Если массовая концентрация никеля 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 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

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

ГОСТ 849-70 Реактивы. Никель металлический. 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 3760-79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 4055-78 Реактивы. Никель(II) азотнокислый 6-водный. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

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

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная концентрированная. Технические условия

ГОСТ 5712-78 Реактивы. Аммоний хлористый. Технические условия

ГОСТ 5828-77 Реактивы. Диметилглиоксим. Технические условия

ГОСТ 5837-73 Реактивы. Натрий виннокислый. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. 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 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 газопламенной обработки. Общие технические условия

ГОСТ 14137-74 Вина, виноматериалы, коньяки и коньячные спирты. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 14261-77 Реактивы. Кислота соляная 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 ректификованный технический. 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 28165-89 Приборы и аппараты лабораторные из стекла. Аквадистилляторы. Испарители. Установки ректификационные. Общие технические требования

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 51135-98 Изделия ликероводочные. Правила приемки и методы анализа

ГОСТ Р 51144-98 Продукты винодельческой промышленности. Правила приемки и методы отбора проб

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 массовых концентраций никеля выполняют методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) в растворе пробы после ее предварительной подготовки.

3.2 Предварительная подготовка проб вин, ликеров, коньяков и других алкогольных напитков для измерения массовой концентрации никеля основана на экстракционном выделении с помощью диметилглиоксиматных комплексов никеля и меди из пробы, удаление меди путем ее реэкстракции аммиаком и дальнейшем озолении экстракта, содержащего никель.

3.3 Принцип метода инверсионной вольтамперометрии состоит в концентрировании определяемого элемента на электроде в растворе под-

готовленной пробы и последующем электрорастворении концентрата при определенном режиме изменения потенциала.

3.4 Определение массовой концентрации никеля проводят путем электролиза его ионов на графитовом электроде (ГЭ) при заданном отрицательном потенциале, равном минус 1,0 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 никеля линейно зависят от концентрации определяемого элемента.

Потенциал максимума регистрируемого пика (аналитического сигнала) для никеля на хлоридно-аммиачном фоне равен (минус 0,4 ± 0,05) В.

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

3.5 Алгоритм проведения измерения массовой концентрации никеля в пробах алкогольных напитков методом ИВ приведен на рисунке 1.

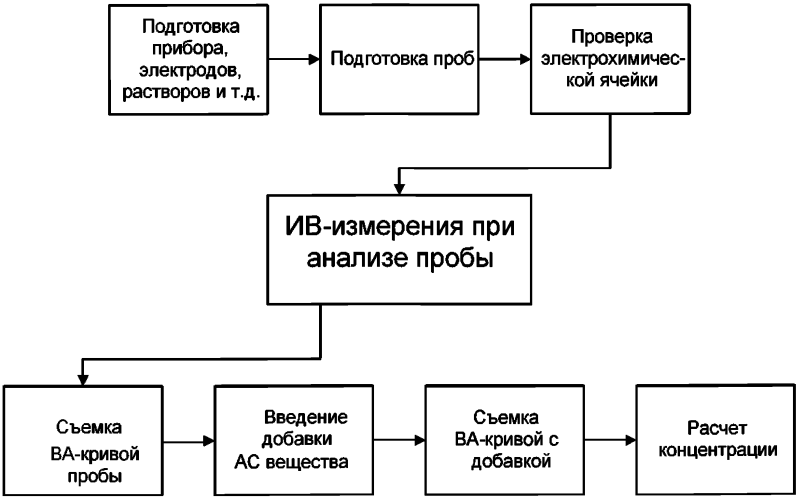

Рисунок 1. ИВ измерения при анализе проб

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 алкогольных напитков методом вольтамперометрии при доверительной вероятности P= 0,95

Наименование определяемого элемента	Диапазон измерений массовой концентрации, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) $\sigma_r\left(\overset{0}{\delta}\right), \%$	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R \ \delta^0 \ , \%$	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), $\delta, \%$
Никель	от 0,3 до 2,0 включ.	10	15	30

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 51144, ГОСТ 51135, ГОСТ 14137 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 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 МР-64-0215 по ГОСТ 9736;

или электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 °С до 600 ^{0}С с погрешностью ± 25 ^{0}С ;

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

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.

7.1.14 Аппарат для бидистилляции воды [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 никеля 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/$см^3$ [8].

Например, ГСО 7265-96 с содержанием никеля 1 мг/$см^3$ и др.

7.3.2 Никель азотнокислый 6-водный по ГОСТ 4055.

7.3.3 Никель металлический по ГОСТ 849.

7.3.4 Диметилглиоксим по ГОСТ 5828.

7.3.5 Калий хлористый по [9].

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 [10].

7.3.12 Натрий лимоннокислый по ГОСТ 22280.

7.3.13 Натрий виннокислый по ГОСТ 5837.

7.3.14 Вода бидистиллированная [11] 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).

7.3.15 Спирт этиловый высшей очистки по ГОСТ 18300.

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

7.3.17 Бумага индикаторная универсальная [12].

7.3.18 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

7.3.19 Бумага масштабно-координатная.

Все реактивы должны быть квалификации ОС.Ч или Х.Ч. Реактивы по 7.3.2, 7.3.3 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
	Никель
- система измерений	двухэлектродная
- вид развертки	анодная
- режим регистрации вольтамперограмм	постояннотоковый
- поляризующее напряжение для электронакопления, В	минус 1,0
- время электролиза, с	120 - 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) 10^{-9} (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 и загрязненную 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 со стенок стаканчиков, 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 получаемый аналитический сигнал элемента в растворе фонового электролита равен или близок к нулю (менее 5 мм при чувствительности прибора 5· 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 никеля 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 никеля и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Рекомендуется использовать инструкцию по применению ГСО ионов металлов.

б) Приготовление из соли металла по ГОСТ 4212

На аналитических весах берут навеску никеля (II) сернокислого семиводного массой (0,4785 ± 0,0002) г. В мерную колбу вместимостью 1000,0 см^3 количественно переносят навеску соли металла; наливают 1/3 объема бидистиллированной воды, добавляют с помощью мерной пипетки 0,5 см^3 концентрированной серной кислоты, растворяют навеску соли металла. Раствор в колбе доводят до метки бидистиллированной водой.

в) Приготовление из металлического никеля

На аналитических весах берут навеску никеля металлического массой (0,1000 ± 0,0002) г, растворяют при нагревании на водяной бане в фарфоровой чашке в 5,0 см^3 разбавленной азотной кислоты (3:2). Содержимое чашки выпаривают до объема 3,0 - 5,0 см^3, растворяют в 30,0 - 40,0 см^3 бидистиллированной воды. Переносят в мерную колбу вместимостью 1000,0 см^3; раствор в колбе доводят до метки бидистиллированной водой.

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 никеля 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 с точностью до 0,001 г и 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 натрия виннокислого концентрации 10%

На аналитических весах берут навеску натрия виннокислого массой 10,00 г с точностью до 0,01 г и переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, наливают 1/3 объема бидистиллированной воды, растворяют навеску соли, доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.5 Раствор диметилглиоксима концентрации 1%

На аналитических весах берут навеску диметилглиоксима массой 1,00 г с точностью до 0,01 г, переносят в мерную колбу с притертой пробкой вместимостью 100,0 см^3, добавляют около 50,0 см^3 спирта этилового, перемешивают (для более полного растворения реагента раствор в колбе можно подогреть на водяной бане) и доводят объем до метки спиртом этиловым.

9.4.6 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, наливают 1/3 объема бидистиллированной воды, растворяют навеску соли, доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.7 Раствор аммиака концентрации 0,5 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 вносят 4,0 см^3 раствора аммиака водного концентрации 13,0 моль/дм^3, добавляют небольшое количество бидистиллированной воды, перемешивают, доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.8 Раствор фонового электролита

В раствор аммония хлорида 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 ***алкогольных напитков*** для выполнения ИВ-измерений при определении массовой концентрации никеля включает в себя экстракцию и озоление.

9.5.1.1 Экстракция

Пробу алкогольного напитка (вина, коньяка, водки, ликера и др.) объемом 1,00 - 2,00 см^3, взятую пипеткой или дозатором с точностью до 0,01 см^3, помещают в кварцевый стаканчик вместимостью 20 – 25 см^3, подготовленный по 9.2, прибавляют к пробе 1,0 см^3 раствора азотной кислоты (1:1). Стаканчик помещают на электроплитку или комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» и проводят упаривание раствора при температуре 130 ^{0}С -140 ^{0}С до полного удаления окислов азота. Стаканчик с осадком влажных солей охлаждают.

В мерный цилиндр помещают 5,0 см^3 раствора натрия виннокислого концентрации 10% и добавляют аммиак до значения pH 7,5 - 9,0 по универсальной индикаторной бумаге. Приготовленный раствор натрия виннокислого с аммиаком порциями по 1,0 - 1,5 см^3 вносят в стаканчик, тщательно растворяя осадок.

Содержимое стаканчика количественно переносят в делительную воронку, ополаскивая стаканчик небольшими порциями раствора натрия виннокислого с аммиаком. Добавляют в делительную воронку 0,2 см^3 спиртового раствора диметилглиоксима концентрации 1 % и 5,0 см^3 хлороформа. Проводят экстракцию в течение 45 – 60 с, энергично встряхивая содержимое делительной воронки.

Выливают хлороформенный экстракт (нижний слой), содержащий комплексы никеля, в другую делительную воронку. К оставшемуся водному раствору в первой воронке добавляют ещё 5,0 см^3 хлороформа и вторично проводят экстракцию для более полного выделения никеля 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 никелем, проводят реэкстракцию меди. В делительную воронку с хлороформенным экстрактом добавляют 5,0 $см^3$ раствора аммиака концентрации 0,5 моль/$дм^3$, энергично встряхивают в течение 30 с, отделяют освобожденный от меди хлороформенный экстракт в третью делительную воронку. Вторично добавляют 5,0 $см^3$ раствора аммиака концентрации 0,5 моль/$дм^3$, и после реэкстракции меди в течение 30 с хлороформенный экстракт переносят в чистый кварцевый стаканчик вместимостью 20 – 25 $см^3$, подготовленный по 9.2.

9.5.1.2 Озоление

Стаканчик с хлороформенным экстрактом 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 при температуре 200 °С - 250 ^{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 9.5.1.1, 9.5.1.2, 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 НИКЕЛЯ

При выполнении измерений для определения массовой концентрации никеля методом ИВ в пробах алкогольных напитков выбирают следующие условия:

индикаторный электрод - графитовый;

электрод сравнения – хлорсеребряный в одномолярном растворе хлористого калия;

раствор фонового электролита – хлоридно-аммиачный буферный раствор готовят по 9.4.8.

Полярограф или анализатор предварительно готовят 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 им раствор в течение 60 с.

10.1.5 Устанавливают чувствительность прибора $2 \cdot 10^{-8}$ А/мм.

10.1.6 Включают газ и проводят процесс электронакопления из фонового раствора в течение 120 – 300 с при заданной чувствительности прибора при потенциале (минус 1,00 $\pm$ 0,05) В.

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

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

10.1.9 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, раствор фонового электролита 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 раствор фонового электролита, 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 и проводят пробоподготовку согласно 9.5. Стаканчик после пробоподготовки 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.

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 никеля составляет (минус 0,50 ±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 никеля известной концентрации приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Рекомендуемые условия измерений аналитических сигналов и величины добавок аттестованных смесей никеля при анализе проб алкогольных напитков методом ИВ

Диапазон определяемых концентраций элемента, $мг/дм^3$	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	0,03 – 0,05
0,5 - 2,0	120 - 60	10,0	0,05 – 0,2

10.2.6 Проводят регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенной добавкой никеля 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 НИКЕЛЯ В АНАЛИЗИРУЕМОЙ ПРОБЕ

При использовании вольтамперометрического анализатора в комплекте с компьютером регистрацию и обработку результатов измерений аналитических сигналов и расчет массовой концентрации никеля в анализируемой пробе (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 никеля, получают значение I_2.

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

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

где: X_1 - содержание никеля в анализируемой пробе, мг/дм^3;

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

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

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

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

$V_{проб}$ - объем анализируемой пробы, 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 никеля, то оценивают действительное содержание никеля 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/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Предел повторяемости (для четырех результатов параллельных определений), r*
Никель	От 0,3 до 2,0 включ.	$0,28 \cdot \overline{X}$	$0,35 \cdot \overline{X}$
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации никеля			

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

$$|X' - X''| \le r \ . \qquad (2)$$

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

$$\overline{X} = \frac{X' + X''}{2} \qquad (3)$$

по формуле

$$r = 0,28 \cdot \overline{X} \qquad (4)$$

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

11.2.2 При превышении предела повторяемости (*r*) необходимо дополнительно получить еще два результата параллельных определе-

ний. 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/дм^3, Р=0,95,

или

$\bar{X} \pm \Delta_Л$, 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 12.3 и 12.4 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 [13] 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 результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

14 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ДВУХ ЛАБОРАТОРИЙ

14.1 Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости (в двух лабораториях, 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/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
Никель	от 0,3 до 2,0 включ.	$0{,}42 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ - среднеарифметическое 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 [14]);
- 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

$$r_K = |X_1 - X_2|. \qquad (А.1)$$

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

Проверяют условие

$$r_K \le r \quad . \qquad (А.2)$$

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

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

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

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

А.3.1 Образцами для выполнения данной процедуры являются средства контроля по А.1.2. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения измерений. Отобранный объем 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:

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

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

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

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

$$Кк \le Кд\ . \qquad (А.8)$$

При невыполнении условия (А.8) эксперимент повторяют.

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

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

А.5.1 Образцами для контроля являются рабочие пробы анализируемого объекта 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

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

Норматив контроля точности К рассчитывают по формуле:

$$К = \Delta_Л = 0{,}84 \cdot \Delta = 0{,}24 \cdot \overline{X}. \qquad (А.10)$$

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

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СТА

Выполнение измерений массовой концентрации никеля 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 разделами 9.2 и 9.3 настоящей методики.

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

Б.2.1 Из команды «ВЫБОР» загружают файл «NINA» 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>-1,0</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="4"></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>
<tr><td colspan="6">Диапазоны поиска пиков элементов:</td></tr>
</table>

Элемент	Ni	
Потенциал	-0,50	
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 по 10,0 $см^3$ фонового электролита в каждый стаканчик.

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 никеля (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 никеля концентрации 10,0 мг/$дм^3$.

Полученный раствор является контрольной пробой с массовой концентрацией никеля 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 [$мг/дм^3$]
Ni	0,02	10,0

Вносят с помощью пипетки или дозатора АС никеля 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 никеля для каждой ячейки, которые находятся в таблице «СОДЕРЖАНИЕ».

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

Б.4 Проведение измерений пробы при определении массовой концентрации никеля

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

Б.4.1 Стаканчики с подготовленной для измерения пробой по 9.5 помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

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	0,00 [г]	
Объем пробы	1,0 [$см^3$]	
Объем минерализата	5,0 [$см^3$]	
Объем аликвоты	5,0 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
Ni	0,05	10,0

Вносят добавку АС никеля 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 никеля (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.

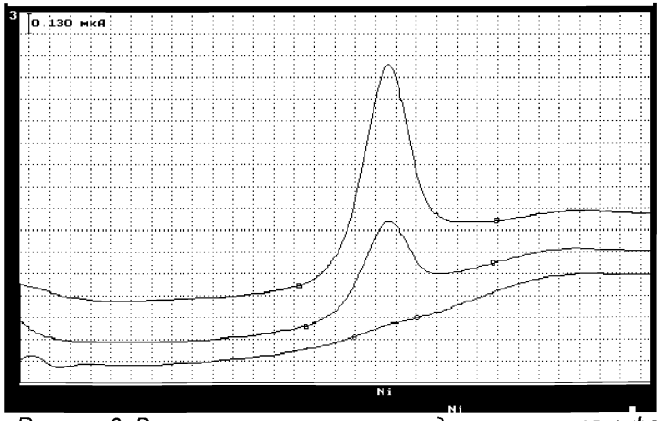

Рисунок 2. Вольтамперограммы определения никеля в фоновом электролите (1), в пробе (2) и в пробе с добавкой (3) стандартного раствора

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(Информационное)

Библиография

[1] ТУ 4215-000-11696625-95 Устройство ПУ-4Э. 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] МИ 2334-2002 Рекомендация. ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

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

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

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

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

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

[14] 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.
01 03 1995г.

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

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по НР ТПУ
Ушаков В.Я.
27 01 1995г.

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

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 08-47/031

о метрологической аттестации методики количественного химического анализа проб алкогольных напитков на содержание микроколичеств никеля методом инверсионной вольтамперометрии

В процессе метрологической аттестации методики количественного химического анализа проб алкогольных напитков на содержание микроколичеств никеля установлены следующие значения характеристик погрешности (и ее составляющих) и значения нормативов оперативного контроля :

1. *Приписанные характеристики погрешности (и ее составляющих)* результатов определения содержания никеля в алкогольных напитках методом инверсионной вольтамперометрии :

Характеристики погрешности (и ее составляющие)	Диапазон определяемых содержаний никеля, мг/дм3 или г/кг	Вид зависимостей значений характеристик погрешности (и ее составляющих) от содержания (X, мг/дм3 или г/кг) никеля в пробе
	0,3...2,0	
Показатель сходимости - $\sigma_{сх}$		$\lg \sigma_{сх} = 0,866*\lg X - 1,103$
Показатель воспроизводимости - $\sigma(\Delta)$		$\lg \sigma(\Delta) = 0,651*\lg X - 0,996$
Показатель правильности - Δ_c		$\lg \Delta_c = 0,738*\lg X - 0,967$
Показатель точности - Δ		$\lg \Delta = 0,789*\lg X - 0,626$

2. Виды зависимостей значений нормативов оперативного контроля сходимости, воспроизводимости и точности (в соответствии с принятой системой контроля) при определении содержания никеля в пробах алкогольных напитков 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) никеля в пробе
Ni	Норматив контроля сходимости - d при P = 0,95	0,3...2,0	lgd = 0,866*lgX - 0,661
	Норматив контроля воспроизводимости - D при P = 0,95		lgD = 0,651*lgX - 0,554
	Норматив контроля точности - K при P = 0,95		lgK = 0,789*lgX - 0,626
	Норматив контроля точности - K1 при P = 0,90		lgK1 = 0,675*lgX - 0,484

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

Пичугина В.М. - старший научный сотрудник проблемной лаборатории микропримесей Томского политехнического университета и сотрудник ООО «ВНПФ «ЮМХ»;

Слепченко Г.Б. - к.х.н., старший научный сотрудник, зав.лаб. микропримесей Томского политехнического университета, директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»;

Пикула Н.П. - к.х.н., доцент каф. ФАХ ХТФ Томского политехнического университета, эксперт-аудитор Системы аккредитации аналитических лабораторий,

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

gost.e-ecolog.ru