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

ФР.1.31.2005.01918

МУ 08-47/188

(по реестру аккредитованной метрологической службы ТПУ)

ЖИРОВЫЕ ПРОДУКТЫ. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ НИКЕЛЯ

Томск - 2005

gost.e-ecolog.ru

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

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ
(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-03 от 24.12.01)

ООО «ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА «ЮМХ»

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

№ 08-47/188

Методика выполнения измерений массовой концентрации никеля методом вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ВНПФ «ЮМХ» и регламентированная в МУ 08-47/188 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

ЖИРОВЫЕ ПРОДУКТЫ.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ 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 измеряемых концентраций, мг/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
Никель	От 0,2 до 1,0 включ.	5	14	28
	Св. 1,0 до 10,0 включ.	12	22	44

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон измеряемых концентраций, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
Никель	От 0,2 до 1,0 включ.	$0{,}14 \cdot \overline{X}$	$0{,}39 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 1,0 до 10,0 включ.	$0{,}34 \cdot \overline{X}$	$0{,}62 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации компонента. $\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях			

3 Дата выдачи свидетельства 24 октября 2005 г

Метролог метрологической
службы ТПУ

Н.П.Пикула
« 24 » октября 2005 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Главный метролог ТПУ

Е.Н.Рузаев
« » 2005 г

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

М.М.Чухланцева
« » 2005 г

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ

В.А.Власов
“ ” 2005 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

Г.Б.Слепченко
“ 24 ” октября 2005 г.

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

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ
(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-03 от 24.12.01)

ООО «ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА «ЮМХ»

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ
_____ В.А.Власов
« » 2005 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»
_____ Слепченко Г.Б.
«24» октября 2005 г

МУ 08-47/188
(по реестру аккредитованной метрологической службы)

ЖИРОВЫЕ ПРОДУКТЫ.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ НИКЕЛЯ

«СОГЛАСОВАНО»
Метролог аккредитованной
метрологической службы ТПУ
_____ Н.П.Пикула
« 24 » октября 2005 г.

Томск - 2005

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08-47/188) устанавливает методику выполнения измерений массовых концентраций никеля методом вольтамперометрии при анализе проб жировых продуктов (в том числе масла растительные всех видов, продукты переработки растительных масел и животных жиров, включая жир рыбный, маргарины, кулинарные жиры, кондитерские жиры, майонезы и др., масло коровье, жировые продукты на основе животных жиров, включая молочный жир, и растительные жиры) в диапазоне концентраций от 0,2 до 10,0 мг/кг включительно.

Химические помехи, влияющие на результаты определения массовых концентраций никеля, устраняются в процессе пробоподготовки.

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

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике использованы ссылки на следующие стандарты:

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

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

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

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

ГОСТ 240-85 Маргарин. Общие технические условия

ГОСТ 976-81 Маргарин, жиры для кулинарии, кондитерской и хлебопекарной промышленности. Правила приемки и методы испытаний

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. Технические условия

ГОСТ 4658-73 Ртуть металлическая. Технические условия

ГОСТ 5471-83 Масла растительные. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 5828-77 Реактивы. Диметилглиоксим. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9293-74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия

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 газоплазменной обработки. Общие 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 17792-72 Электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный образцовый 2-го разряда

ГОСТ 18300-87 Реактивы. Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 19708-74 Переработка растительных масел, жиров и жирных кислот - гидрогенизационное производство. Термины и определения

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

ГОСТ 20490-75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия

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

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические 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 28414-89 Жиры для кулинарии, кондитерской и хлебопекарной промышленности. Общие технические условия

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 30004.1-93 Майонезы. Общие технические условия

ГОСТ 30004.2-93 Майонезы. Правила приемки и методы испытаний

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

ГОСТ Р 52062-2003 Масла растительные. Правила приемки и метод 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 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

3.1 Методика выполнения измерений массовых концентраций никеля при анализе проб жировых продуктов (в том числе масла растительные всех видов, продукты переработки растительных масел и животных жиров, включая жир рыбный, маргарины, кулинарные жиры, кондитерские жиры, майонезы и др., масло коровье, жировые продукты на основе животных жиров, включая молочный жир, и растительные жиры) методом вольтамперометрии обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон измеряемых концентраций, мг/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
Никель	От 0,2 до 1,0 включ.	5	14	28
	Св. 1,0 до 10,0 включ.	12	22	44

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

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

4 СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ И ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ

4.1 Измерение массовых концентраций никеля выполняют методом адсорбционной катодной дифференциально-импульсной инверсионной вольтамперометрии. Принцип метода основан на предварительной адсорбции диметилглиоксимата никеля (II) на индикаторном ртутно-пленочном электроде с последующим катодным восстановлением данного комплекса. Регистрируемый максимальный катодный ток линейно зависит от концентрации никеля в анализируемом растворе в интервале от 0,2 мг/кг до 10,0 мг/кг.

Процесс адсорбционного концентрирования диметилглиоксимата никеля (II) на индикаторном электроде происходит при заданном отрицательном потенциале электролиза, равном минус 0,70 В в течение 30 с.

Процесс катодного восстановления комплекса и регистрация аналитического сигнала (катодного пика) на вольтамперограмме проводится при дифференциально-импульсной развертке потенциала от минус 0,70 В до минус 1,30 В относительно хлорсеребряного электрода при заданной чувствительности прибора.

Потенциал максимума регистрируемого пика (аналитического сигнала) для никеля на хлоридно-аммиачном фоне со значением pH 9,2 равен (минус 1,05 $\pm$ 0,05) В.

Массовая концентрация никеля в пробе определяется по методу добавок аттестованных смесей никеля.

Алгоритм проведения измерения массовых концентраций элемента в пробах жировых продуктов методом вольтамперометрии приведен на рисунке 1.

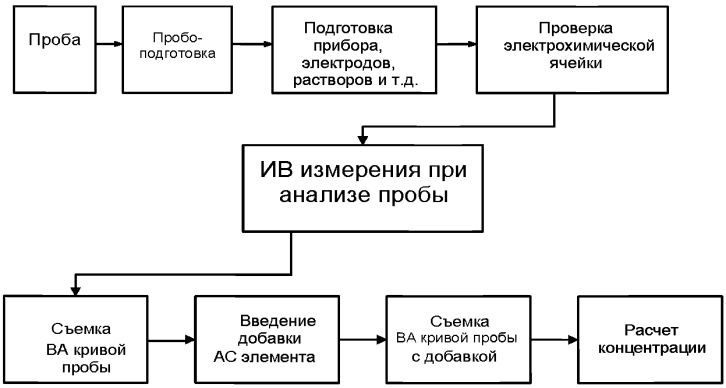


Рисунок 1. Измерения при анализе проб жировых продуктов

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ИЗМЕРЕНИЙ

5.1 Условия безопасного проведения работ

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

5.1.2 Прибор в процессе эксплуатации должен быть надежно заземлен.

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

5.1.4 Электробезопасность при работе с электроустановками – по ГОСТ 12.1.009.

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

5.2 Требования к квалификации операторов

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

5.3 Условия выполнения измерений

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях:

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

6 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб жировых продуктов на анализ проводят в соответствии с ГОСТ или другим конкретным нормативным документом, регламентирующим отбор проб конкретных видов и типов масличного сырья и жировых продуктов: по ГОСТ 5471 – проб растительных масел, ГОСТ 976 – проб маргаринов, жиров для кулинарии, кондитерской и хлебопекарной промышленности, ГОСТ 30004.2 – проб майонезов, по ГОСТ 52062 - проб растительных масел и др.

Срок хранения проб при определении никеля – 10 сут.

Для анализа используют две параллельных пробы.

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

При выполнении анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, посуду, материалы и реактивы:

7.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование

7.1.1 Комплекс аналитический вольтамперометрический СТА [1] в комплекте с IBM-совместимым компьютером.

В состав 3х-электродной электрохимической ячейки аналитического вольтамперометрического комплекса СТА входят:

- индикаторный электрод - ртутно-пленочный на серебряной подложке с толщиной пленки ртути 10 – 20 мкм и рабочей поверхностью 0,03 - 0,2 $см^3$;

- электрод сравнения - хлорсеребряный, заполненный раствором хлорида калия концентрации 1 моль/$дм^3$, с сопротивлением не более 3,0 кОм.

- вспомогательный электрод – хлорсеребряный, заполненный раствором хлорида калия концентрации 1 моль/$дм^3$, с сопротивлением не более 3,0 кОм.

7.1.2 Весы лабораторные аналитические общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104.

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

7.1.4 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 °С с погрешностью ±25 °С;

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

7.1.5 Щипцы тигельные [2].

7.1.6 Шланги полиэтиленовые для подвода газа к ячейке.

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

7.1.8 Дозаторы типа ДП-1-50, или ДП-1-200, или ДП-1-1000 с дискретностью установки доз 1,0 или 2,0 мкл [3] .

7.1.9 Аппарат для дистилляции воды АСД-4 по ГОСТ 15150.

7.1.10 Холодильник бытовой.

7.2 Посуда

7.2.1 Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2-го класса точности вместимостью 0,50; 1,00; 2,00; 5,00; 10,0 $см^3$ по ГОСТ 29227.

7.2.2 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336 или 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 $см^3$.

7.2.3 Эксикатор по ГОСТ 25336.

7.3 Реактивы и материалы

7.3.1 Государственные стандартные образцы состава растворов ионов никеля с погрешностью не более 1 % отн. при P = 0,95. Концентрация элемента в стандартном образце должна быть не менее 0,1 $мг/см^3$.

Например: государственные стандартные образцы состава растворов ионов никеля ГСО 7265-96; набор ГСО 8001-8003 и др.

7.3.2 Никель азотнокислый 6-водный по ГОСТ 4055.

7.3.3 Диметилглиоксим по ГОСТ 5828.

7.3.4 Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

7.3.5 Аммиак водный по ГОСТ 3760.

7.3.6 Пероксид водорода по ГОСТ 10929.

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

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

7.3.9 Ртуть металлическая по ГОСТ 4658.

7.3.10 Вода бидистиллированная [4] 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).

7.3.11 Калий хлористый ос.ч. [5].

7.3.12 Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.

7.3.13 Натрий двууглекислый (пищевая сода) по ГОСТ 2156.

7.3.14 Азот газообразный по ГОСТ 9293 или другой инертный газ (аргон, гелий) с содержанием кислорода не более 0,03%.

7.3.15 Бумага индикаторная универсальная [6].

7.3.16 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

Все реактивы должны быть квалификации ос.ч или х.ч. реактивы по 7.3.2 применяются при отсутствии стандартных образцов.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка приборов к работе

Подготовку и проверку вольтамперометрического комплекса СТА, компьютера, а также нагревательных приборов производят в соответствии с руководством пользователя, инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующего прибора.

8.2 Подготовка и проверка лабораторной посуды

8.2.1 Новую и загрязненную лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают азотной кислотой, затем серной кислотой и многократно бидистиллированной водой.

Кварцевые стаканчики протирают сухой пищевой содой при помощи фильтровальной бумаги, многократно ополаскивают сначала водопроводной, затем бидистиллированной водой. Затем в каждый стаканчик добавляют по 0,1 - 0,2 $см^3$ концентрированной серной кислоты, стаканчики помещают на электроплитку или комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке) при температуре 300 °С - 350 °С. После полного прекращения выделения паров серной кислоты со стенок стаканчиков, их прокаливают при температуре 500 °С – 600 °С в течение 10 – 15 мин в муфельной печи или комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при закрытой крышке). Сменные кварцевые стаканчики хранят в эксикаторе.

8.2.2 Проверку стаканчиков для анализа на чистоту проводят путем регистрации вольтамперограмм фонового электролита по 9.1 после подготовки по 8.2.1.

Оптимальными являются такие качества реактивов и чистота посуды, когда получаются аналитические сигналы элементов в растворе фонового электролита, равные или близкие к нулю при максимальном времени накопления, используемом при измерении.

8.3 Приготовление и хранение индикаторного электрода, электрода сравнения и вспомогательного электрода

8.3.1 Подготовка индикаторного ртутно-пленочного электрода

Индикаторный ртутно-пленочный электрод представляет собой полиэтиленовый стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром 0,8 мм длиной 5 – 7 мм, площадь поверхности составляет около 0,2 $см^2$. Для подготовки электрода к работе проводят амальгамирование, то есть нанесение на поверхность серебра пленки ртути толщиной 10 – 20 мкм. Покрытие ртутью производят путем опускания рабочей части электрода (серебряной проволоки) в металлическую ртуть на 2 – 3 с, затем ртуть растирают фильтровальной бумагой для равномерного распределения по поверхности серебра. В том случае, если на конце серебряной проволоки "свисает" избыточное количество ртути в виде капли, ее удаляют стряхиванием в бюкс с ртутью. Электрод промывают бидистиллированной водой.

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

После проведения анализа электроды обмывают бидистиллированной водой и хранят в стаканчике с бидистиллированной водой.

8.3.2 Подготовка к работе электрода сравнения и вспомогательного электрода

Электрод сравнения и вспомогательный электрод заполняют раствором хлорида калия концентрации 1,0 моль/$дм^3$, закрывают пробкой и выдерживают не менее 2 ч для установления равновесного значения потенциала. Хранят электроды в стаканчике с раствором хлорида калия концентрации 1,0 моль/$дм^3$. Заполняют электроды по мере надобности (примерно 1 раз в месяц).

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

8.4 Приготовление растворов

8.4.1 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 никеля 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 азотнокислого 6-водного массой (0,495 ± 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 азотной кислоты, растворяют навеску соли металла. Раствор в колбе доводят до метки бидистиллированной водой.

Основные растворы (ОР) устойчивы в течение 6 месяцев.

Погрешность приготовления данных растворов не превышает 2% отн.

8.4.2 Рабочие растворы или аттестованные смеси серий АС-1, АС-2, АС-3 с содержанием по 10,0; 2,0 и 1,0 мг/дм^3 готовят соответствующими разбавлениями растворов в мерных колбах вместимостью 50,0, 25,0 см^3 бидистиллированной водой согласно таблице 2. При повторном приготовлении растворы взбалтывают, сливают, 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	10,0	АС-1
10,0	5,00	25,0	2,0	АС-2
10,0	2,50	25,0	1,0	АС-3

АС-1 устойчив в течение 30 дней; АС-2 и АС-3 - в течение 14 дней.

8.4.3 Азотную кислоту рекомендуется перегонять при температуре 120 ^{0}С. Перегнанная азотная кислота должна быть концентрации не менее 9 моль/дм^3.

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

На аналитических весах берут навеску хлорида калия массой 7,460 г, переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.4.5 Раствор диметилглиоксима концентрации 0,1 моль/дм^3

На аналитических весах берут навеску 0,290 г диметилглиоксима, переносят в мерную колбу вместимостью 25 дм^3 и доводят объем до метки этиловым спиртом. Раствор хранят в темном месте.

8.4.6 Хлоридно-аммиачный буферный раствор с pH 9,2

На аналитических весах берут навеску аммония хлорида массой 0,534 г, взвешенную с точностью до 0,001 г, переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, приливают 1/3 объема бидистиллированной воды, растворяют навеску соли, добавляют 2 – 2,5 см^3 концентрированного водного раствора аммиака и доводят до метки бидистиллированной водой. pH раствора контролируют по индикаторной бумаге.

8.5 Подготовка проб

Для проведения анализа проб жировых продуктов на содержание никеля берут две параллельные и одну «холостую» пробы.

8.5.1 Предварительная подготовка ***проб жировых продуктов*** (в том числе масла растительные всех видов, продукты переработки растительных масел и животных жиров, включая жир рыбный, маргарины, кулинарные жиры, кондитерские жиры, майонезы и др., масло коровье, жировые продукты на основе животных жиров, включая молочный жир, и растительные жиры) включает в себя кислотную экстракцию и озоление.

Навеску пробы жировых продуктов массой 1,00 г, взвешенной с точностью до 0,001 г помещают в чистый кварцевый стаканчик объемом 15 - 20 см^3, предварительно на стенке кварцевого стаканчика маркером или карандашом по стеклу делают пометку, соответствующую объему 9 см^3. Добавляют в стаканчик 3,0 см^3 концентрированной азотной кислоты и 6,0 см^3 бидистиллированной воды. Стаканчик накрывают крышкой-дефлегматором.

Стаканчик с пробой, накрытый крышкой-дефлегматором, помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» и нагревают до температуры 100 °С – 120 ^{0}С, выдерживают при этой температуре 90 мин. Вынимают стаканчик из комплекса пробоподготов-

ки «Темос-Экспресс» или снимают с плитки, охлаждают до комнатной температуры.

Примечание: Если объем пробы в стаканчике стал менее 9 $см^3$ (ниже проставленной метки), раствор в стаканчике доводят до метки бидистиллированной водой.

Стаканчик с пробой помещают в морозильную камеру бытового холодильника и охлаждают пробу до образования затвердевшей пленки жира, затем стаканчик вынимают и аккуратно убирают замерзшую пленку жира.

Из раствора пробы, оставшегося в стаканчике отбирают пипеткой или дозатором аликвоту объемом 0,5 - 1 $см^3$.

Помещают эту аликвоту в другой чистый кварцевый стаканчик объемом 15 – 20 $см^3$.

Стаканчик с аликвотой пробы помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» с температурой 130 °С, пробу в стаканчике выпаривают досуха при этой температуре. Вынимают стаканчик из комплекса или с плитки, добавляют 0,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 0,5 $см^3$ перекиси водорода, снова помещают стаканчик в комплекс или на плитку, пробу в стаканчике выпаривают досуха при этой температуре. Операцию повторяют еще два раза (т.е. добавляют реактивы и выпариваю досуха).

Вынимают стаканчик из комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс» или снимают с плитки, охлаждают до комнатной температуры. Добавляют 0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты, тщательно ополаскивая стенки стаканчика кислотой.

Помещают стаканчик в муфельную печь или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» с температурой 300 °С, пробу в стаканчике выпаривают досуха при этой температуре (до полного прекращения выделения паров SO_3). Увеличивают температуру в муфельной печи или комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» (закрывают крышку комплекса) до температуры 580 °С и выдерживают при этой температуре 15 - 20 мин.

Стаканчик вынимают, охлаждают до комнатной температуры, добавляют 10 $см^3$ раствора фонового электролита (8.4.6), добавляют 0,03 $см^3$ диметилглиоксима концентрации 0,1 моль/$дм^3$.

Проба готова к измерению.

8.5.2 Подготовку холостой пробы проводят аналогично (8.5.1), добавляя те же реактивы, в тех же количествах и в той же последовательности, но без внесения анализируемого объекта, используя вместо него бидистиллированную воду.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ при определении массовых концентраций никеля в пробах масличных культур и жировых продуктов на вольтамперометрическом комплексе СТА (с программным обеспечением DOS)

Проведение измерений при определении массовых концентраций никеля в пробах жировых продуктов на вольтамперометрическом анализаторе СТА с программным обеспечением *Windows* приведено в ***приложении Б***.

9.1 Проведение измерений при определении массовой концентрации никеля в анализируемой пробе

Для определения массовой концентрации никеля методом катодной адсорбционной дифференциально-импульсной инверсионной вольтамперометрии выбирают следующие условия:

– индикаторный электрод – ртутно-пленочный на серебряной подложке с толщиной пленки ртути 10 – 20 мкм и рабочей поверхностью 0,03 – 0,2 $см^3$;

– электрод сравнения и вспомогательный электрод – хлорсеребряный в одномолярном растворе хлористого калия (по 8.3.2 настоящей методике).

***Примечание**:* Рекомендуется использовать отдельный комплект электродов для определения никеля.

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

9.2 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

9.2.1 ***Электрохимическая очистка индикаторного электрода***

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

9.2.1.2 Опускают в раствор индикаторные электроды (приготовленные по 8.3.1), электроды сравнения, вспомогательные электроды, азотные трубочки и подключают их к соответствующим клеммам прибора в каждой ячейке.

9.2.1.3 Из команды **ВЫБОР** загружают файл «**Электрохимическая обработка электрода**» («**HNO3 Ni**») или создают файл для очистки поверхности индикаторного электрода со следующими параметрами.

Ячейки	1 - Вкл.		2 – Вкл.	3 - Вкл.		Тип развертки
Этапы	Время	Потенциал	УФО	Газ	Меш.	Дифференциально-импульсная Шаг - 8 Амплитуда - 40 Задержка 1- 75 Задержка 2 - 15 Заполнение - 50 Потенциал - 0,0 I рез = I1 – I2 График разв.
1. Подготовка раствора	60 с	-1,200	Выкл.	Вкл.	Вкл.	
2. Обработка раствора	0	0,00	Выкл.	Выкл.	Выкл.	
3. Обработка электрода	10 с Цикл мс 1: -1,500 100 2 : 0,00		Выкл.	Выкл.	Выкл.	
4. Очистка электрода	30 с	- 1,200	Выкл.	Выкл.	Выкл.	
5. Накопление	1 с	-0,500	Выкл.	Выкл.	Выкл	
6. Успокоение	5 с	-0,500	Отключено			
7. Развертка	Скорость 20 мВ/с	0,00	Отключено			
Число циклов – 5 Множитель - 1· 10^{-10} Циклическая–Выкл. Производная – Выкл. Реверс – Выкл. Инверсия – Выкл. Фильтр – 20			Сплайн-разметка Выкл. Вычитание ФОНа 0%.			

9.2.1.4 Запускают команду **ФОН**, нажимают на **ПУСК** и производят 3 – 5 циклов поляризации электрода.

9.2.1.5 Убирают стаканчики с азотной кислотой, раствор выливают, ополаскивают электроды бидистиллированной водой. Электроды готовы для определения никеля.

9.2.2 Оценка качества приготовленных электродов

Для оценки качества приготовленных электродов проводят следующие операции:

9.2.2.1 Из команды **ВЫБОР** загружают файл «**Определение никеля в жировых продуктах» («NiV»)** или создают файл для определения никеля в пробах жировых продуктов со следующими параметрами:

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td colspan="2">1 - Вкл.</td><td colspan="2">2 – Вкл.</td><td colspan="2">3 - Вкл.</td><td>Тип развертки</td></tr>
<tr><td>Этапы</td><td>Время</td><td>Потен-циал</td><td>УФО</td><td>Газ</td><td>Меш.</td><td rowspan="8">Дифференци-ально-импульсная

Шаг - 8
Амплитуда - 40
Задержка 1- 75
Задержка 2 - 15
Заполнение - 50
Потенциал-0,0
Iрез
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>60 с</td><td>0,05</td><td>Выкл .</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>0 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">10 с
Цикл мс 1: -1,300
200 2 : +0,100</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>30 с</td><td>-1,30</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>30 с</td><td>-0,70</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>2 с</td><td>-0,70</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 15 мВ/с</td><td>-1,30</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="4">Число циклов – 5
Множитель - 1· 10^{-10}
Циклическая–Выкл.
Производная – Выкл.
Реверс – Выкл.
Инверсия – Вкл.
Фильтр – 20</td><td colspan="3">Сплайн-разметка Выкл.
Вычитание ФОНа 0%.</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="7">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент Ni
Потенциал -1,05
Зона [+/- мВ] 70</td><td></td></tr>
</table>

9.2.2.2 В чистые стаканчики наливают 10 $см^3$ раствора фонового электролита, добавляю 0,03 $см^3$ диметилглиоксима концентрации 0,1 моль/$дм^3$, стаканчики помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду **ФОН**. Снимают 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (**УСРЕДНЕНИЕ**), нажимают кнопку **ВЫХОД**, переходят в команду **ПРОБА**.

9.2.2.3 В стаканчики с раствором фонового электролита вносят дозатором или пипеткой по 0,01 $см^3$ АС–2 никеля концентрации 2,0 мг/$дм^3$.

Полученный раствор является контрольной пробой с содержанием 0,002 мг/$дм^3$ при объеме пробы 10 $см^3$.

9.2.2.4 Нажимают кнопку **ПУСК**, проводят цикл съемок вольтамперных кривых, проводят их усреднение. Разметку и измерение высот пиков вольтамперометрический комплекс СТА выполняет автоматиче-

ски (см. Руководство пользователя). Затем переходят в команду ДОБАВКА (см. «Руководство пользователя» команда ДОБАВКА).

9.2.2.5 Вводят в каждый стаканчик с пробой вторую добавку АС-2 никеля концентрации 2,0 мг/дм^3 объемом 0,01 см^3 и нажимают кнопку **ПУСК**.

9.2.2.6 Заполняют таблицу в графе КОЛИЧЕСТВО

Масса навески	0.00 [г]	
Объем пробы	10,0 [см3]	
Объем минерализата	10,0 [см3]	
Объем аликвоты	10,0 [см3]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [см3]	Концентрация АС [мг/дм3]
Ni	0,01	2,0

9.2.2.7 После обработки вольтамперных кривых добавки (УСРЕДНЕНИЕ) смотрят «содержание никеля».

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

9.3 Выполнение измерений при анализе проб на содержание никеля

При определении никеля в анализируемых пробах жировых продуктов на анализаторе СТА одновременно рекомендуется проводить измерения при анализе двух параллельных и одной «холостой» или резервной пробы в трех стаканчиках.

9.3.1 Два стаканчика с подготовленной (по 8.5.1) пробой и один стаканчик с «холостой» или резервной пробой (по 8.5.2 методики), помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

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

9.3.3. После измерения выходят из меню **ПРОБА** и входят в меню **ДОБАВКА**. Разметку пиков и измерение высот пиков проводят по 9.2.2.4.

9.3.4 Вносят с помощью пипетки или дозатора добавку по 0,01 $см^3$ АС–2 никеля концентрации 2,0 $мг/дм^3$ в каждый стаканчик.

Рекомендуемые величины добавки и условия измерения проб приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Рекомендуемые условия измерения проб при различном содержании никеля

Диапазон определяемых содержаний никеля, $мг/дм^3$	0,2 … 0,4	0,4… 0,8	0,8 … 4,0	4,0 .. 10,0
Время электролиза, с	30	30	30	30
Концентрация АС для добавки, $мг/дм^3$	2,0	2,0	2,0	2,0
Рекомендуемый объем добавки АС, $см^3$	0,01	0,02	0,02	0,02
Масса навески, г	0,10 … 0,05	0,05	0,01 … 0,05	0,01

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

Заполняют таблицу КОЛИЧЕСТВО в меню действий по ДОБАВКЕ.

Например:

Масса навески	1,00 [г]	
Объем пробы	0,0 [см3]	
Объем минерализата	9,0 [см3]	
Объем аликвоты	1,0 [см3]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [см3]	Концентрация АС [мг/дм3]
Ni	0,01	2,0

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

В результате выполнения измерений получают два значения концентрации никеля в пробе.

9.3.6 После завершения всех измерений, исключения выпавших кривых и усреднения результатов – анализ пробы завершен. Окончательный результат смотрят в СОДЕРЖАНИЕ и заносят в АРХИВ (см.

«Руководство пользователя» раздел Документирование результатов анализа).

Примечание.

1. После проведения анализа содержимое стаканчиков выливают. Стаканчики, электроды, трубочки для подачи газа тщательно ополаскивают бидистиллированной водой, затем в стаканчики наливают 9 – 10 $см^3$ раствора фонового электролита.

Изменяют в трассе только параметры «1 Подготовка раствора»

Этапы	Время	Потенциал	УФО	Газ
1. Подготовка раствора	**120 с**	**- 1,30**	Выкл .	**Вкл.**

На этапе «Очистка электрода», когда до конца операции останется 2 – 3 с , нажать на СТОП. Раствор из стаканчиков вылить, снова наливают раствор фонового электролита и еще раз запускают команду ПУСК.

2. Изменяют в трассе только параметры «1 Подготовка раствора» на исходные, т.е.

Этапы	Время	Потенциал	УФО	Газ
1. Подготовка раствора	**60 с**	**0,05**	Выкл .	**Вкл.**

3. Далее можно проводить следующий анализ проб жировых продуктов.

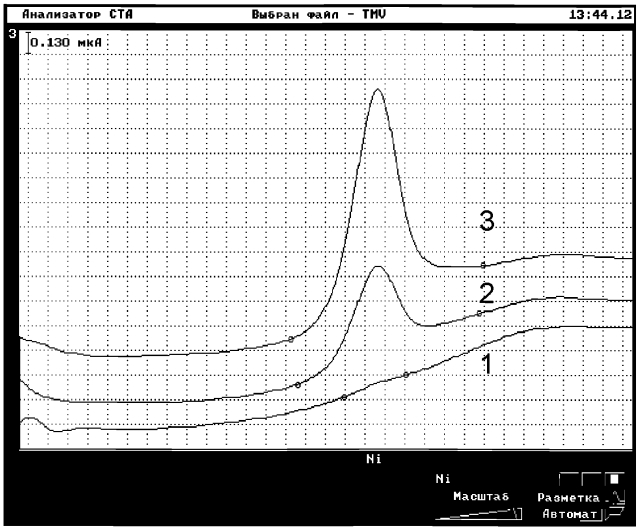


Рисунок 1. Вольтамперограммы никеля в растворе фонового электролита (1), пробы (2) и пробы с добавкой (3)

10 ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

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

10.1 Расчет массовой концентрации компонента в пробе

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

Программа ведет расчет концентраций по средним значениям результатов обработки полученных на настоящий момент кривых. После усреднения расчет производится только по средним кривым фона, пробы и добавки.

Массовую концентрацию никеля в пробе вычисляют по формуле:

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

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

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

$V_{добавки}$ - объём добавки [см^3];

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

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

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

$M_{навески}$ - навеска пробы [г].

10.2 Проверка приемлемости результатов измерений

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

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон измеряемых концентраций, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), *r*	Предел повторяемости (для четырех параллельных определений), *r**
Никель	От 0,2 до 1,0 включ.	0,14 · $\overline{X}$	0,18 · $\overline{X}$
	Св. 1,0 до 10,0 включ.	0,34 · $\overline{X}$	0,43 · $\overline{X}$
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации компонента.			

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

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

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

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

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

10.2.2 При превышении предела повторяемости (*r*) необходимо дополнительно получить еще два результата параллельных определений. Если при этом размах ($X_{max} - X_{min}$) результатов четырех параллельных определений равен или меньше предела повторяемости r^*, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных определений. Значения предела повторяемости (r^*) для четырех результатов параллельных определений приведены в таблице 4.

Если размах ($X_{max} - X_{min}$) больше r^*, выясняют причины появления неприемлемых результатов параллельных определений. При этом проводят оперативный контроль повторяемости по МИ 2335–2003 [7] или разделу А.2 приложения А настоящего документа на методику.

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

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

$\overline{X} \pm \Delta$, мг/кг, P=0,95 (4)

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

где: X – результат измерения, полученный в соответствии с настоящим документом на методику выполнения измерений;

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

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

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

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

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

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

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

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

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

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

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

– при внедрении методики выполнения измерений в лаборатории;

– при появлении факторов, которые могут повлиять на стабильность процесса анализа (например, при смене партии реактивов, после ремонта прибора, при длительном промежутке времени между анализами и т.д.).

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

Оперативный контроль процедуры анализа проводят по МИ 2335–2003 [7] или по приложению А настоящего документа на методику.

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

– путем контроля и поддержания на требуемом уровне погрешности результатов измерений;

– путем контроля и поддержания на требуемом уровне внутрилабораторной прецизионности;

– путем контроля и поддержания на требуемом уровне повторяемости результатов параллельных определений.

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

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

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

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ДВУХ ЛАБОРАТОРИЙ

13.1 Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости (в двух лабораториях, m=2), проводят с учетом требований 5.3.2.1 ГОСТ Р ИСО 5725–6 по отношению к пределу воспроизводимости, приведенному в таблице 5, или к критической разности для двух среднеарифметических результатов измерений в соответствии с 5.3.2.2 ГОСТ Р ИСО 5725–6.

Расхождение между результатами измерений, полученных в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости.

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

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

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон измеряемых концентраций, мг/кг	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
Никель	От 0,2 до 1,0 включ.	$0{,}39 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 1,0 до 10,0 включ.	$0{,}62 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ - среднеарифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях		

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

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа

А.1 Общие положения

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

А.1.2 Роль средств контроля выполняют:

– образцы для контроля (АС по МИ 2334–2002 [8]);

– рабочие пробы с известной добавкой определяемого компонента;

– рабочие пробы стабильного состава.

А.1.3 Схема оперативного контроля процедуры анализа предусматривает:

– реализацию контрольной процедуры;

– расчет результата контрольной процедуры;

– расчет норматива контроля;

– сравнение результата контрольной процедуры с нормативом контроля;

– принятие решения по результатам контроля.

А.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости результатов контрольных измерений

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

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

$$r_K = |X_1 - X_2|. \qquad (А.1)$$

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

Проверяют условие

$$r_K \le r. \qquad (А.2)$$

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

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

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

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

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

А.3.2 Рассчитывают результат контрольной процедуры

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

Рассчитывают или устанавливают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности

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

где R – значение предела воспроизводимости, приведенное в таблице 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

$$R_{ЛК} \le R_{Л}. \qquad (А.5)$$

А.3.4 При выполнении условия (А.5) общее среднее арифметическое $\overline{\overline{X}}$ представляют в качестве результата контрольной процедуры.

При невыполнении условия (А.5) измерения повторяют.

При повторном невыполнении условия (А.5) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

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

А.4.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры Кк с нормативом контроля Кд.

А.4.2 Результат контрольной процедуры Кк рассчитывают по формуле:

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

$\overline{X}^{/}$ – результат контрольного измерения массовой концентрации компонента в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости *r*. Значение *r* приведено в таблице 4.

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

С – величина добавки.

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

А.4.3 Норматив оперативного контроля Кд рассчитывают по формуле

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

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

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

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

$$Кк \le Кд . \qquad (А.8)$$

При невыполнении условия (А.8) эксперимент повторяют.

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

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

А.5.1 Образцами для контроля являются рабочие пробы анализируемых объектов с отсутствием данного компонента или малой кон-

центрацией компонента, в которые введена точная концентрация искомого компонента (аттестованная характеристика – *С*). Компонент концентрации *С* вводят в пробу до стадии пробоподготовки.

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

Результат контрольной процедуры равен

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

Норматив контроля точности К рассчитывают по формуле:

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

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.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
выполнение измерений массовой концентрации никеля в растворе подготовленной пробы жировых продуктов с использованием комплекса вольтамперометрического СТА (с программным обеспечением Windows)

Б.1 Анализатор СТА должен быть предварительно подготовлен к работе в соответствии с «Руководством пользователя» на данный вольтамперометрический комплекс.

Б.2 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

Б.2.1 Электрохимическая очистка индикаторного электрода

Б.2.1.1 В три чистых кварцевых стаканчика вместимостью 20 – 25 см^3 наливают по 9 – 10 см^3 бидистиллированной воды, добавляют по 0,1 см^3 концентрированной азотной кислоты, ос.ч.. Этот раствор служит для очистки поверхности ртутно-пленочного электрода.

Б.2.1.2 Опускают в раствор индикаторные электроды (приготовленные по 8.3.1), электроды сравнения, вспомогательные электроды, азотные трубочки и подключают их к соответствующим клеммам прибора в каждой ячейке.

Б.2.1.3 Загружают файл созданной заранее методики (**«Электрохимическая обработка электрода»**), в главном меню выбирают пункт **МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ)** или создают новую методику для очистки поверхности индикаторного электрода.

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

Трасса

Методика

Наименование [**Электрохимическая обработка электрода для опред. Ni**]

Трасса		Развертка	Режим	Элемент	Контроль	
		Время, с	**Потенциал, В**	**УФО**	**Газ**	**Мешалка**
Y	Подготовка раствора	60	-1,200	-	Y	Y
	Обработка раствора	0	0,000	-	Y	Y
Y	Обработка электрода	60	-1,500 0,000	-	Y	Y
Y	Очистка электрода	20	-1,200	-	Y	Y
Y	Накопление	1	-0,500	-	Y	Y
Y	Успокоение	5	-0,500			
Y	Развертка	20 мВ/с	-0,500			

Развертка

Трасса	**Развертка**	Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки	[**Ступенчатая**]	[**Форма развертки**]		
Диапазон тока	**0,03** мВ			
Шаг развертки	**4** мВ	↓	↓	↓
Задержка 1	**95** %			
Задержка 2	**-** %			
Начало импульса	**-** %			
Окончание импульса	**-** %			
Амплитуда	**-** мВ			
Накопление	**1** **раз**			

Режим

Трасса	Развертка	**Режим**	Элемент	Контроль
Y	Ячейка 1	Число опытов **[5]**	Фильтр **20**	
Y	Ячейка 2			
Y	Ячейка 3	Схема **[2-х электродная]**	Инверсия по току	
			Инверсия по потенциалу	
			Первая производная	
Разметка			Форма разметки	
[Ручная]		[Автомат]	**[Линия]**	Сплайн

Элемент

Трасса	Развертка	Режим	**Элемент**	Контроль
	Имя	Потенциал, В	Зона, мВ	
1		0,000	50	
2		0,000	0,000	

Контроль

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	**Контроль**
	Элемент	Относительный предел повторяемости, r, %		Характеристика погрешности, σ, %
1	**Ni**	**14**		**28**

Сохраняют методику: или в команде главного меню «**Сохранить методику**» или панели управления (например **«Электрохимическая обработка электрода для определения Никеля»**).

Убирают стаканчики с азотной кислотой, раствор выливают, опо-

ласкивают электроды бидистиллированной водой. Электроды готовы для определения ионов никеля.

Оценка качества приготовленных электродов. Для оценки качества приготовленных электродов проводят следующие операции:

Загружают файл созданной заранее методики (например, **«Определение никеля»**), в главном меню выбирают пункт  **МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ)** или создают новую методику.

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

Трасса

Методика

Наименование [**Электрохимическая обработка электрода для опред. Ni**]

Трасса		Развертка	Режим	Элемент	Контроль	
		Время, с	**Потенциал, В**	**УФО**	**Газ**	**Мешалка**
Y	Подготовка раствора	60	0,050	-	Y	Y
	Обработка раствора	0	0,050	-	Y	Y
Y	Обработка электрода	20	-1,300 0,100	-	Y	Y
Y	Очистка электрода	30	0,050	-	Y	Y
Y	Накопление	30	-0,700	-	Y	Y
Y	Успокоение	5	-0,700			
Y	Развертка	15 мВ/с	-1,300			

Развертка

Трасса	**Развертка**	Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки	[**Импульсная**]	[**Форма развертки**]		
Диапазон тока	**0,03** мВ	↓	↓	↓
Шаг развертки	**8** мВ			
Задержка 1	**35** %			
Задержка 2	**75** %			
Начало импульса	**1** %			
Окончание импульса	**50** %	↓	↓	↓
Амплитуда	**40** мВ			
Накопление	**-**			

Режим

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
Y	Ячейка 1	Число опытов [5]	Фильтр 50	
Y	Ячейка 2			
Y	Ячейка 3	Схема [2-х электродная]	Инверсия по току	
			Инверсия по потенциалу	
			Первая производная	
Разметка			Форма разметки	
[Ручная]		[Автомат]	[Линия]	Сплайн

Элемент

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
	Имя	Потенциал, В	Зона, мВ	
1	Ni	-1,500	70	
2		0,000	0,000	

Контроль

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
	Элемент	Относительный предел повторяемости, r, %		Характеристика погрешности, σ, %
1	Ni	14		28

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

Измерение фона. В чистые стаканчики наливают по 10 см^3 раствора фонового электролита (хлоридно-аммиачный буферный раствор с pH 9,2) и по 0,03 см^3 диметилглиоксима концентрации 0,1 моль/дм^3, стаканчики помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду « **ФОН**» (см. «Руководство пользователя» раздел 4.2 «Запуск анализа фонового раствора»).

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

При наличии на вольтамперных кривых пиков определяемого элемента высотой более 0,001 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды так, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики определяемого элемента (или были менее 0,001 мкА).

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

В стаканчик с фоновым электролитом вносят пипеткой или дозатором по 0,01 $см^3$ АС–2 никеля концентрации 2,0 $мг/дм^3$. Полученный раствор является контрольной пробой с содержанием 0,002 $мг/дм^3$ при объеме пробы 10 $см^3$.

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

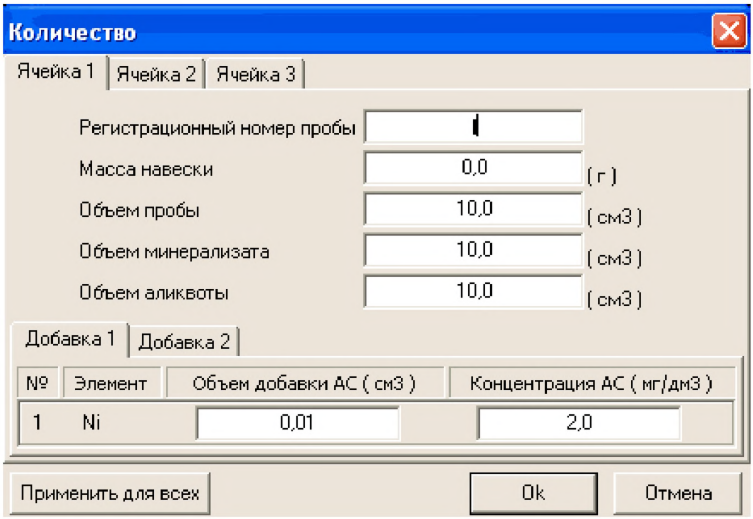
Измерение пробы с добавкой (см. «Руководство пользователя», раздел 4.7 «Запуск анализа добавки»).

Вносят в стаканчики с пробой добавки АС никеля объемом 0,01 $см^3$ АС–2 никеля концентрации 2,0 $мг/дм^3$. Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы с добавкой**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку аналогично А.2.5.2.

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

А.4 **Расчет массовой концентрации никеля в контрольной пробе**

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



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

Если расхождение между полученными и введенными концентрациями не превышает 30 %, ртутно-пленочные электроды считают пригодными к работе. После этого приступают к измерению при анализе проб в такой же последовательности.

Выполнение измерений при анализе пробы на содержание никеля

Одновременно рекомендуется проводить измерения двух параллельных и одной холостой пробы в трех стаканчиках.

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

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

В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки АС-2 никеля в таких объемах, чтобы высоты пиков на вольтамперограмме увеличились примерно в 2 раза.

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

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

Вычисление массовых концентраций элемента

В таблице «**Количество**» . для каждой активной ячейки указывают: массу навески или объем пробы, объем минерализата, пошедший на растворение озолённой пробы, и объем аликвотной части подготовленной к анализу пробы.

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

Нажимают кнопку [**Приемлемость**], в случае, когда результаты измерений параллельных проб приемлемы, вычисляется среднее арифметическое значение, которое принимают за результат анализа.

Создание документа

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

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

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

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(Информационное)

Библиография

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

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

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

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

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

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

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

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

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

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

Слепченко Г.Б. – к.х.н., с.н.с., зав. лаб.НИЛ микропримесей Томского политехнического университета, директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»;

Пикула Н.П. - к.х.н., доцент кафедры физической и аналитической химии Томского политехнического университета, эксперт по аккредитации аналитических лабораторий (центров).

Щукина Т.И. – н.с. НИЛ микропримесей ТПУ, сотрудник ООО «ВНПФ «ЮМХ».

© ООО «Внедренческая научно-производственная фирма «ЮМХ»

(382-2) 563-860, 563-572, *microlab@tpu.ru*, gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru