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

ФР.1.31.2001.00247

МУ 08-47/088

(по реестру аккредитованной метрологической службы)

ВИТАМИНИЗИРОВАННЫЕ КОРМА И ПОДКОРМКИ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ВИТАМИНА B_2 МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Издание второе. С изменением №1

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

№ 08-47/088_А

(взамен 08-47/088)

Методика выполнения измерений массовой концентрации витамина B_2 методом дифференциальной вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ВНП Ф «ЮМХ» и регламентированная в МУ 08-47/088 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета) с Изменением №1

ВИТАМИНИЗИРОВАННЫЕ КОРМА И ПОДКОРМКИ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ВИТАМИНА B_2

МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563 (ГОСТ 8.010).

Аттестация осуществлена по результатам теоретического и экспериментального исследования МВИ.

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

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

Наименование определяемого компонента	Диапазон определяемых 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,%
Витамин B_2	От 10 до 3500 включ.	13	17	34

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

Наименование определяемого компонента	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), *r*	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
Витамин B_2	От 10 до 3500 включ.	$0{,}36 \cdot \overline{X}$	$0{,}48 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации элемента $\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях			

3 Дата выдачи свидетельства 26 июля 2004 г

Метролог метрологической
службы ТПУ

_____ Н.П.Пикула
" 26 " июля 2004 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Главный метролог ТПУ

_____ Е.Н.Рузаев
" ___ " _____ 2004 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Зам.директора по метрологии
ФГУ «Томский ЦСМ»
Руководитель органа ГМС

_____ М.М.Чухланцева
" ___ " _____ 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ

_____ В.А.Власов
" ___ " _____ 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____ Г.Б.Слепченко
" 26 " июля 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
"26" июля 2004 г.

МЕТОДИКА ВНЕСЕНА В ГОСУДАРСТВЕННЫЙ РЕЕСТР МЕТОДИК ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В СФЕРАХ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ГОСУДАРСТВЕННОГО МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ И НАДЗОРА

ФР.1.31.2001.00247

МУ 08-47/088

(по реестру метрологической службы)

ВИТАМИНИЗИРОВАННЫЕ КОРМА И ПОДКОРМКИ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ВИТАМИНА B_2 МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Издание второе. С изменением №1

«СОГЛАСОВАНО»
Метролог метрологической службы ТПУ
_____ Н.П.Пикула
"26" июля 2004 г

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методика предназначена для анализа проб витаминизированных кормов и подкормок и устанавливает порядок определения массового содержания витамина B_2 (рибофлавина) методом дифференциальной вольтамперометрии (ВА).

Методика применяется для определения массовых концентраций витамина B_2 в диапазоне от 10 до 3500 мг/кг.

(Измененная редакция, Изм. №1).

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.4.009-83 ССБТ. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

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

ГОСТ 2156-76 Натрий двууглекислый. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

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

ГОСТ 10852-86 Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 13496.0-80 Комбикорма, сырье. Методы отбора проб

ГОСТ 13586.3-83 Зерно. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 13979.0-86 Жмыхи, шроты и горчичный порошок. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 17435-72 Линейки чертежные. Технические условия

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

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия

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

ГОСТ 27262-87 Корма растительного происхождения. Методы отбора проб

ГОСТ 29225-91 (ИСО 1775-75) Посуда и оборудование фарфоровые лабораторные. Общие требования и методы испытаний.

ГОСТ 29227-91 (ИСО 835-1 -81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

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

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

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

3 СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ

Сущность методики состоит в переводе витамина из пробы витаминизированной подкормки и корма в раствор путем растворения навески пробы в воде с последующим дифференциальным вольтамперометрическим определением массовой концентрации витамина B_2.

Пробоподготовка витаминизированных подкормок и кормов отличается:

- при анализе пробы витаминизированной подкормки навеску пробы витаминизированной подкормки растворяют в воде, проводят фильтрование полученного раствора через бумажный фильтр с последующим дифференциальным вольтамперометрическим определением массовой концентрации витамина B_2 в фильтрате;

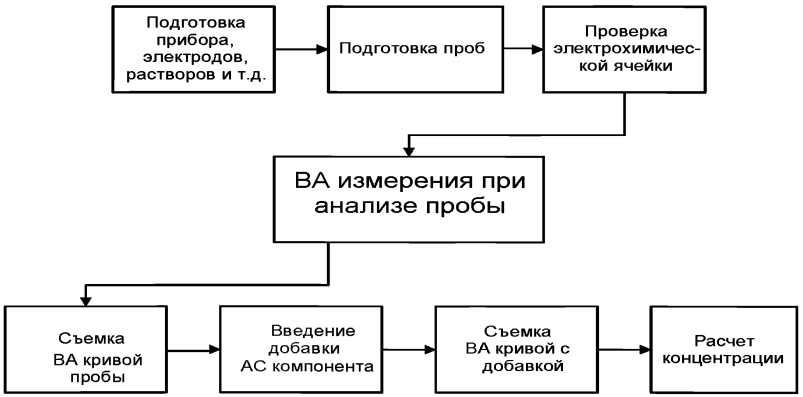
- при анализе пробы корма навеску пробы корма растворяют в воде, затем проводят высаливание белка натрием виннокислым кислым, отделяют осадок фильтрованием полученного раствора через бумажный фильтр с последующим дифференциальным вольтамперометрическим определением массовой концентрации витамина B_2 в фильтрате.

Метод ВА измерения основан на способности витамина B_2 окисляться на индикаторном стеклоуглеродном электроде при определенном потенциале характерном для данного органического вещества.

Процесс электрохимического окисления витамина B_2 проводят в растворе аммония лимоннокислого двузамещенного концентрации 0,1 моль/дм^3 при анализе витаминизированных подкормок и в растворе натрия виннокислого кислого концентрации 0,1 моль/дм^3 при анализе кормов на индикаторном стеклоуглеродном электроде. Регистрацию аналитического сигнала на вольтамперограмме проводят при линейно-меняющемся (в сторону положительных значений) потенциале на серий-

ном поля-рографе ПУ-1 и при накопительной развертке потенциала с использованием комплекса СТА (Приложение Б). Потенциал пика при разных содержаниях витамина B_2 в растворе аммония лимоннокислого двузамещенного концентрации 0,1 моль/дм^3 регистрируют в диапазоне от минус 0,40 В до минус 0,30 В, в растворе натрия виннокислого кислого концентрации 0,1 моль/дм^3 в диапазоне от минус 0,30 В до минус 0,20 В. Массовая концентрация витамина B_2 в пробе определяется методом добавок аттестованных смесей витамина B_2 (рибофлавина).

Общая схема анализа методом ВА состоит из следующих этапов:



(Измененная редакция, Изм. №1).

4 ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТА ТОВ АНАЛИЗА

4.1 Методика выполнения измерений массовых концентраций витамина B_2 в пробах витаминизированных кормов и подкормок методом дифференциальной вольтамперометрии обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1 А.

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

Наименование определяемого компонента и диапазон измеряемых содержаний, мг/кг	Характеристика погрешности (границы интервала, в котором погрешность находится с заданной вероятностью), $\pm\delta$, %	Характеристика случайной составляющей погрешности (среднеквадратическое отклонение случайной составляющей) $\sigma\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Характеристика систематической составляющей погрешности (границы интервала, в котором систематическая составляющая погрешности находится с заданной вероятностью), $\pm\delta_c$, %
ВИТАМИН B_2 от 10 до 3500 вкл.	13	17	34

4.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

(Измененная редакция, Изм. №1)
Таблица 1 (Исключена, Изм. №1)
Таблица 1 А (Введена дополнительно, Изм. №1)

5 ТРЕБОВАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

5.1 Условия безопасного проведения работ

5.1.1 При выполнении анализов соблюдают требования техники безопасности при работе с химическими реактивами.

5.1.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

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

5.2 Требования к квалификации операторов

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

5.3 Условия выполнения измерений

Измерения проводят в нормальных лабораторных условиях:

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

6 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб проводят согласно требованиям по ГОСТ 10852, ГОСТ 13496.0, ГОСТ 13586.3, ГОСТ 13979.0, ГОСТ 27262.

Растворы проб кормов и витаминизированных подкормок хранят под темным колпаком и анализируют в течение рабочего дня, так как витамин B_2 со временем в растворе разлагается на свету (происходит уменьшение его концентрации).

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 Полярограф (РА-2, ПУ-1 или другой) в комплекте с двухкоординатным самописцем и цифровым вольтметром типа Ф-203 [1];

- или комплекс аналитический вольтамперометрический СТА [2] в комплекте с IBM-совместимым компьютером (Приложение Б).

Допускается использование другого оборудования и приборов, позволяющих воспроизводить метрологические характеристики, указанные в данной методике анализа.

7.1.2 Электроды, изготовленные фирмой ООО ВНПФ "ЮМХ":

- индикаторный электрод - стеклоуглеродный с рабочей поверхностью 25 – 30 мм^2;
- электрод сравнения - насыщенный хлорсеребряный (нас.х.с.) в насыщенном растворе хлорида калия [3] с сопротивлением не более 3.О кОм.

7.1.3 Электролитическая ячейка в состав которой входят:

- сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 15 –

20 $см^3$;

- стеклянная или тефлоновая трубка с оттянутым концом для подвода инертного газа для удаления кислорода из раствора и его перемешивания.

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

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

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

7.1.7 Линейка чертежная мерительная по ГОСТ 17435.

7.1.8 Темный бокс.

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 29227.

7.2.2 Посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770: колбы вместимостью 25,0; 50,0; 100,0; 250,0; 1000,0 $см^3$, цилиндры вместимостью 10,0 $см^3$.

7.2.3 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

7.2.4 Воронки лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336.

7.2.5 Ступка фарфоровая с пестиком по ГОСТ 29225.

7.3 Реактивы и материалы

7.3.1 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

7.3.2 Аммоний лимоннокислый двузамещенный [4].

7.3.3 Калия хлорид по [3].

7.3.4 Натрия гидроксид по [5].

7.3.5 Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156.

7.3.6 Фармакопейный препарат: сухой порошок рибофлавина с содержанием основного вещества не менее 99,0 %.

7.3.7 Натрий виннокислый кислый 1-водный [6].

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

7.3.9 Бумага фильтровальная любой марки по ГОСТ 12026.

7.3.10 Бумага масштабно-координатная.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка приборов к работе

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

ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СЕРИЙНОГО ПОЛЯРОГРАФА

8.1.1 Устанавливают режим работы приборов:

- двухэлектродную систему измерений;
- дифференциальный режим регистрации вольтамперограмм;
- поляризующее напряжение для электронакопления витамина B_2 - минус 0,60 В;
- скорость линейного изменения потенциала 40 мВ/с;
- чувствительность прибора при регистрации вольтамперограммы $1 \cdot 10^{-9}$ ... $5 \cdot 10^{-9}$ А/мм (в зависимости от содержания витамина в анализируемой пробе);
- время электронакопления 30 с.

8.2 Проверка и подготовка лабораторной посуды

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

8.2.2 Проверку стаканчиков для анализа на чистоту проводят путем регистрации вольтамперограмм раствора фонового электролита по 9.1 после многократного ополаскивания их дистиллированной водой и раствором фонового электролита.

Оптимальными по чистоте являются реактивы и посуда, когда регистрируются аналитические сигналы органического соединения в растворе фонового электролита по высоте равные или близкие к нулю (пик менее 2 мм при чувствительности прибора $1 \cdot 10^{-9}$ А/мм).

8.3 Приготовление и проверка работы индикаторного электрода и электрода сравнения

8.3.1 Подготовка индикаторного стеклоуглеродного электрода (СУЭ)

Индикаторный стеклоуглеродный электрод представляет собой стеклоуглеродный стержень длиной 5 – 8 мм, запрессованный в фторопластовый держатель (поставляется потребителю в готовом виде фирмой изготовителем ООО ВНПФ «ЮМХ» г.Томск).

8.3.2 Подготовка к работе электрода сравнения

В качестве электрода сравнения используют насыщенный хлорсеребряный электрод. Электрод сравнения заполняют насыщенным раствором хлорида калия. При первом заполнении электрод выдерживают не менее 48 час.

8.3.3 Проверку работы индикаторного стеклоуглеродного электрода и электрода сравнения проводят по 9.1 настоящей методики.

8.4 Приготовление растворов

8.4.1 Приготовление основного раствора витамина B_2 концентрации 100,0 мг/дм^3

Основной раствор витамина B_2 концентрации 100,0 мг/дм^3 готовят из фармакопейного препарата сухого порошка рибофлавина. Для этого на аналитических весах берут навеску (0,0100 ± 0,0002) г рибофлавина, переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, добавляют 10,0 см^3 раствора гидроксида натрия концентрации 0,10 моль/дм^3, перемешивают до полного растворения порошка рибофлавина и доводят объем до метки дистиллированной водой.

8.4.2 Приготовление рабочего раствора витамина B_2 концентрации 10,0 мг/дм^3

Рабочий раствор витамина B_2 готовят разбавлением основного раствора. Для этого 5,0 см^3 основного раствора витамина B_2 переносят в мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Основной и рабочий раствор витамина B_2 хранят под темным колпаком.

8.4.3 Приготовление раствора фонового электролита - раствор аммония лимоннокислого двузамещенного концентрации 0,1 моль/дм^3 (для анализа витаминизированных подкормок)

Навеску (22,618 ± 0,001) г аммония лимоннокислого двузамещенного переносят в мерную колбу вместимостью 1,0 дм^3, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят объем до метки дистиллированной водой.

8.4.4 Приготовление раствора фонового электролита - раствор натрия виннокислого кислого концентрации 0,1 моль/дм^3 (для анализа кормов)

Навеску (19,00 ± 0,01) г натрия виннокислого кислого переносят в мерную колбу вместимостью 1,0 дм^3, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят объем до метки дистиллированной водой.

8.4.5 Раствор гидроксида натрия концентрации 0,10 моль/дм^3

Навеску (0,40 ± 0,01) г гидроксида натрия переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят объем до метки дистиллированной водой.

8.5 Подготовка проб

Для анализа берут две параллельные пробы.

8.5.1 Анализ витаминизированных подкормок

Пробу витаминизированной подкормки готовят для анализа путем растворения навески витаминизированной подкормки в воде.

Пробоподготовку необходимо проводить в темном боксе.

Навеску пробы подкормки массой 0,100 г (согл. таблицы 2), взятой с точностью до 0,001 г, переносят в колбу вместимостью 250,0 см^3, добавляют 1,0 см^3 раствора гидроксида натрия концентрации 0,10 моль/дм^3, далее небольшими порциями примерно по 10,0 см^3 приливают 50,0 см^3 дистиллированной воды, каждый раз тщательно перемешивая раствор. Осадку дают отстояться в течение 2 – 5 мин. Раствор над осадком фильтруют через бумажный фильтр. Из полученного фильтрата для ВА измерений берут аликвоту объемом от 0,1 до 0,5 см^3.

8.5.2 Анализ кормов

Пробу корма (при необходимости) растирают в фарфоровой ступке фарфоровым пестиком, затем навеску пробы растворяют в воде и проводят высаливание белков солью натрия виннокислого кислого как описано ниже:

Навеску пробы массой 1,00 - 2,00 г, взятую с точностью до 0,01 г, переносят в колбу вместимостью 250,0 см^3, добавляют 2,0 см^3 раствора гидроксида натрия концентрации 0,10 моль/дм^3. Далее небольшими порциями примерно по 10,0 см^3 приливают 100,0 см^3 дистиллированной воды, каждый раз тщательно перемешивая раствор. Осадку дают отстояться в течение 2 – 5 мин. Раствор над осадком сливают в другую колбу вместимостью 250,0 см^3, туда же вносят 2,0 г сухой соли натрия виннокислого кислого, тщательно перемешивают. Осадку дают отстояться в течение 15 – 20 мин. Раствор над осадком фильтруют через бумажный фильтр. Из полученного фильтрата для ВА измерений берут аликвоту объемом 10,0 см^3.

8.5.3 При анализе проб кормов и витаминизированных подкормок «холостую» пробу делать не обязательно, так как витамин B_2 как загрязнение ни в реактивах, ни в воде не обнаружен. Посуда отмывается от витамина B_2 очень легко.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При проведении анализов проб витаминизированных подкормок и кормов для определения массовой концентрации витамина B_2 методом ВА выполняют следующие операции:

ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СЕРИЙНОГО ПОЛЯРОГРАФА

Полярограф предварительно должен быть подготовлен по 8.1.1.

9.1 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту

9.1.1 В кварцевый стаканчик вместимостью 15 – 20 $см^3$ с помощью пипетки вносят 10,0 $см^3$ раствора фонового электролита –

раствор аммония лимоннокислого двузамещенного концентрации 0,1 моль/$дм^3$ *(для анализа проб витаминизированной подкормки)*

или раствор натрия виннокислого кислого концентрации 0,1 моль/$дм^3$ *(для анализа кормов).*

Стаканчик с фоновым раствором помещают в электролитическую ячейку или датчик.

9.1.2 Подключают к прибору индикаторный электрод и электрод сравнения, устанавливают потенциал минус 0,60 В. Электроды опускают в раствор.

9.1.3 Устанавливают чувствительность прибора $1 \cdot 10^{-9}$.... $5 \cdot 10^{-9}$ А/мм.

9.1.4 Включают газ и проводят процесс электронакопления при потенциале минус 0,60 В в течение 30 с при перемешивании раствора.

9.1.5 По окончании электролиза отключают газ и через 5 с начинают регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от минус 0,60 В до минус 0,10 В.

Потенциал анодного пика витамина B_2 находится в диапазоне от минус 0,40 В до минус 0,30 В (в растворе аммония лимоннокислого двузамещенного концентрации 0,1 моль/$дм^3$) или в диапазоне от минус 0,30 В до минус 0,20 В (в растворе натрия виннокислого кислого концентрации 0,1 моль/$дм^3$).

9.1.6 Повторяют операции по 9.1.4, 9.1.5 три раза.

9.1.7 При наличии на вольтамперограмме сигнала органического вещества с высотой пика менее 2 мм стаканчик, фоновый раствор и индикаторный электрод считают готовыми к проведению измерений. В противном случае проводят очистку электрода или стаканчика и повторяют операции по 9.1.1...9.1.6.

9.1.8 Отключают электроды от прибора, вынимают стаканчик с раствором из ячейки или датчика и выливают содержимое стаканчика.

9.1.2 (Измененная редакция, Изм. № 1).

9.2 В А измерения пробы

9.2.1 При анализе ***проб витаминизированных подкормок*** в стаканчик, проверенный по 9.1, помещают 0,30 $см^3$ анализируемой пробы, подготовленной к измерению по 8.5.1, и доводят объем раствора фоновым электролитом (раствором аммония лимоннокислого двузамещенного) до 10,0 $см^3$.

При анализе ***проб кормов*** в стаканчик, подготовленный к проведению ВА измерений по 9.1, помещают 10,0 $см^3$ анализируемой пробы, подготовленной к измерению по 8.5.2.

9.2.2 Помещают стаканчик с анализируемым раствором в электролитическую ячейку или датчик.

9.2.3 Повторяют последовательно операции по 9.1.2... 9.1.6.

9.2.4 Потенциал пика витамина B_2 в растворе аммония лимоннокислого двузамещенного концентрации 0,1 моль/$дм^3$ регистрируется в диапазоне от минус 0,40 В до минус 0,30 В, в растворе натрия виннокислого кислого концентрации 0,1 моль/$дм^3$ в диапазоне от минус 0,30 В до минус 0,20 В.

Если высота анодного пика витамина B_2 превышает 200 мм, то уменьшают чувствительность прибора (загрубляют). Если высота анодного пика витамина B_2 будет меньше 5 мм, то увеличивают чувствительность прибора.

9.2.5 Операции по 9.1.4 ... 9.1.6 повторяют три раза.

9.2.6 Измеряют линейкой высоты анодных пиков определяемого компонента.

9.2.7 В стаканчик с анализируемым раствором с помощью пипетки или дозатора вносят добавкуаттестованной смеси витамина B_2 в таком объеме, чтобы высота пика на вольтамперной кривой увеличилась примерно в два раза по сравнению с первоначальной.

Добавку вносят в малом объеме, чтобы предотвратить изменение концентрации пробы. Рекомендуемые добавки аттестованной смеси известной концентрации приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Рекомендуемые добавки аттестованных смесей при регистрации вольтамперограмм при анализе проб кормов и витаминизированных подкормок

Диапазон определяемых концентраций компонента, мг/кг	10 … 100	100 … 200	200 … 500	500 … 1000	1000 … 2000	2000… 3500
Время электролиза, с	30	30	30	30	30	30
Навеска пробы, г	2	1	0,5	0,1	0,1	0,1
Объем растворенной пробы, $см^3$	100	100	50	50	50	50
Объем аликвоты, $см^3$	10	10	1	0,5	0,3	0,1
Концентрация аттестованной смеси для добавок, $мг/дм^3$	100	100	100	10	10	10
Рекомендуемый объем добавок, $см^3$	0,02 … 0,2	0,1 … 0,2	0,02 … 0,05	0,05… 0,10	0,06 … 0,12	0,04… 0,07 0

9.2.8 Проводят электронакопление и регистрацию вольтамперограмм по 9.1.4...9.1.6 три раза.

9.2.9 Измеряют высоты анодных пиков витамина B_2в пробе с добавкой аттестованных смесей.

9.2.10 Выливают содержимое стаканчика.

9.2.11 Стаканчик протирают фильтром с питьевой содой, промывают дистиллированной водойили фоновым раствором.

9.2.12 Операции по 9.2.1 ... 9.2.11 проводят для каждой из параллельных анализируемых проб в одинаковых условиях.

9.2.13 При выполнении анализа по настоящей методике рекомендуется ведение записей условий анализа в рабочем журнале и регистрация вольтамперограммы на ленте самописца с указанием пробы и условий анализа согласно таблице 3.

Таблица 3 - Рекомендуемая форма записи результатов измерений при анализе проб

Определяемый компонент	Анализируемая проба (характеристика, номер, дата...)	Условия измерений (чувствительность; время электролиза; объем аликвоты)	Высота пика компонента в пробе, мм, или ток, А	Добавка АС: $V_{Д\ см}^{з}$, $C_{доб}$ мг/дм^{3}.	Высота пика компонента после добавки АС, мм, или ток, А

9.2.4, 9.2.7 (Измененная редакция, Изм. № 1).

10 ВЫЧИСЛЕНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Обработку результатов измерений аналитических сигналов (высот анодных пиков определяемого компонента) и расчет концентраций в анализируемой пробе проводят следующим образом:

10.1 Расчет величин максимальных анодных токов (аналитических сигналов)

10.1.1 Для определяемого компонента рассчитывают среднее из трех значений аналитических сигналов, полученных при трехкратной регистрации вольтамперограммы пробы.

10.1.2 По средней высоте анодного пика для данного компонента вычисляют значение максимального анодного тока витамина по формуле (1):

$$I_i = h_i \cdot \alpha \text{ , где} \qquad (1)$$

индекс i относится к анализируемой пробе (i =1) и к пробе с добавкой АС компонента (i =2);

I_i - величина максимального анодного тока данного компонента в данной пробе, А;

h_i - средняя высота пика компонента на вольтамперограмме, мм;

α- чувствительность прибора при регистрации данного пика, А/мм.

Такой расчет проводят как для вольтамперных кривых при регистрации анализируемой пробы (i =1), так и для анализируемой пробы с добавкой аттестованной смеси компонента (i =2).

10.1.3 Если регистрацию вольтамперограмм пробы и пробы с добавкой АС компонента проводят без изменения чувствительности прибора и самописца, то операции по 10.1.2 не проводят, используют в дальнейших расчетах величины высот пиков вместо токов пиков.

10.2 Расчет содержания компонента в пробе

10.2.1 Расчет содержания *витамина* B_2 в анализируемой пробе проводят по формуле (2):

$$X_i = \frac{I_1 \cdot C_д \cdot V_д \cdot V_{пр}}{I_2 - I_1 \cdot m \cdot V_{ал}}, \qquad (2)$$

где: X_i – содержание ***витамина*** B_2 в анализируемой пробе, мг/кг;

$C_д$ – концентрация АС витамина B_2, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм^3;

$V_д$ – объем добавки АС витамина B_2, см^3;

I_1 – величина максимального анодного тока витамина B_2, в анализируемой пробе, А;

I_2 – величина максимального анодного тока витамина B_2 в пробе с добавкой АС, А;

m – масса анализируемой пробы, г;

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

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

Таким образом получен результат анализа первой параллельной пробы – X_1.

10.2.2 Аналогичные вычисления проводят для второй параллельной анализируемой пробы. Получают соответственно значения X_2.

10.4 Проверка приемлемости результатов измерений

10.4.1 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 5 А.

Таблица 5 А – Диапазон измерении, значения пределов повторяемости при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого компонента	Диапазон измеряемых концентраций, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Предел повторяемости (для четырех результатов параллельных определений), r^*
Витамин B_2	От 10 до 3500, включ.	$0{,}36 \cdot \overline{X}$	$0{,}47 \cdot \overline{X}$
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации компонента			

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

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

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

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

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

10.4.2 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 5А.

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 «Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного хими-

ческого анализа» или разделу А.2 приложения А настоящего документа на методику.

10.5 Оформление результатов измерений

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

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

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

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

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

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

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

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

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

10.3 (Исключен, Изм. №1).
10.4,10.5 (Введены дополнительно, Изм. №1).

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 «Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа» 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 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике» или по МИ 2335-2003 «Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа».

Ответственность за организацию проведения контроля стабильности результатов анализа возлагают на лицо, ответственное за систему качест-

ва 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, т=2), проводят с учетом требований 5.3.2.1 ГОСТ Р ИСО 5725-6 по отношению к пределу воспроизводимости, приведенному в таблице 6 А, 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 6 А.

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

Таблица 6 А - Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности Р=0,95

Компонент	Диапазон измеряемых концентраций, мг/кг	Предел воспроизводимости (для двух результатов) *R*
Витамин B_2	От 10 до 3500, включ.	0,48 . $\overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ - 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».

11 (Исключен, Изм.№1).

Таблица 4 (Исключена, Изм. №1).

12,13 (Введены дополнительно, Изм. №1).

Таблицы 5А, 6А (Введены дополнительно, Изм. №1).

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 (ГСО природных вод или АС по МИ 2334-2002 «Смеси аттестованные. Общие требования к разработке»);
- 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

Образцами для контроля являются любые средства контроля (по А.1.2).

А.2.1 Получают два результата параллельных определений средства контроля.

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 А.

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 настоящей методики 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

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

Рассчитывают или устанавливают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности

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

где R – значение предела воспроизводимости, приведенное в таблице 6А,

$\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов, полученных в условиях внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности.

А.3.3 Результаты, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности ($\overline{X_1}, \overline{X_2}$), считают удовлетворительными при условии

$$R_{ЛК} \le R_{Л}. \qquad (А.5)$$

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

При невыполнении условия (А.5) измерения повторяют.

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

А.4 Алгоритм контроля точности 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 5А.

$\overline{X}$ - 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

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

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

При установлении $\Delta_П$ можно использовать примечание в разделе 10.5.2 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 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 – *X* 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:

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

А.5.3 Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$Кк \le К . \qquad (А.11)$$

При невыполнении условия (А.11) эксперимент повторяют.

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

(Измененная редакция, Изм. №1).
Таблицы А1, А2, А3 исключены (Изм. №1).

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА АНАЛИТИЧЕСКОГО ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИТАМИНА B_2 В ВИТАМИНИЗИРОВАННЫХ КОРМАХ И ПОДКОРМКАХ

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

Б.1 Работу нового стеклоуглеродного электрода рекомендуется проверить его работу по контрольным пробам витамина B_2.

Для этого проводят следующие операции:

Из команды «ВЫБОР» выбирают файл «В2».

Б.1.1 Загружают или создают трассу анализа со следующими параметрами: Трасса «В2»

<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="6">Накопительная

Шаг - 4
Амплитуда – 0
Задержка 1- 60
Задержка 2 – 28
Заполнение – 0
Потенциал - 0,0

Iрез = 11 – 12
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>120 с</td><td>- 0,600</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>0 с</td><td>0,000</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</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>Выкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>0 с</td><td>0</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>30 с</td><td>- 0,600</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>5 с</td><td>- 0,600</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>скорость 40 мВ/с</td><td>- 0,100</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="3">Число циклов – 5
Множитель - 1· 10^{-10}
Производная – Вкл.
Инверсия – Выкл.
Фильтр – 15</td><td colspan="3">Сплайн-разметка
Выкл.
Вычитание ФОНа
Выкл.</td></tr>
<tr><td colspan="6">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент В2
Потенциал - 0,33
Зона [+/- мВ] 50</td></tr>
</table>

Б.1.2 Стаканчики с раствором фонового электролита - раствор аммония лимоннокислого двузамещенного концентрации 0,1 моль/дм^3 (для анализа проб витаминизированных подкормок) или раствор натрия винно-

кислого кислого концентрации 0,1 моль/дм^3 (для анализа кормов) объемом 10,0 см^3 помещают в анализатор.

Б.1.3 Устанавливают электроды:

Стеклоуглеродный (анод) - в гнездо РЭ, Хлорсеребряный (катод) - в гнездо ХСЭ, Трубочки для подачи газа.

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

Б.1.5 Снимают три - пять вольтамперограмм, проводят их обработку («УСРЕДНЕНИЕ»).

Б.1.6 Производят команду «ВЫХОД».

Б.1.7 Переходят в команду «ПРОБЫ».

Б.1.8 Вводят в стаканчики с раствором фонового электролитом 0,02 см^3 аттестованного раствора витамина B_2 концентрации 100,0 мг/дм^3. Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием витамина B_2 равным 0,20 мг/дм^3 при объеме пробы 10,0 см^3.

Б.1.9 Запускают команду «ПРОБА» (установить курсор на «ПУСК/СТОП», щелкнуть левой клавишей мыши один раз), производят несколько съемок вольтамперных кривых, производят их обработку («УСРЕДНЕНИЕ») (См. «Руководство пользователя») и переходят в команду «ДОБАВКА» (см. «Руководство пользователя»).

Б.1.10 Вводят в этот же стаканчик еще одну добавку аттестованного раствора витамина B_2 объемом 0,02 см^3 концентрации 100,0 мг/дм^3 и запускают команду «ДОБАВКА».

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

Масса навески		-
Объем пробы		10,00 [см3]
Объем минерализата		10,00 [см3]
Объем аликвоты		10,00 [см3]
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [см^3]	Концентрация АС [мг/дм^3]
B2	0,02	100,0

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

Если расхождение между результатами в ячейках составляет <30%, стеклоуглеродный электрод считают пригодным к работе. После этого можно приступать к измерению проб в такой же последовательности. Электроды готовы к работе.

Б.2 Измерения при анализе пробы на содержание витамина B_2

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

Б.2.1 В проверенные на чистоту кварцевые стаканчики вносят аликвоты проб, подготовленных по 8.5 настоящей методики.

Б.2.2 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.

Б.2.3 После измерения сигнала В2 в пробе выходят из меню действий по пробе и входят в меню "ДОБАВКА". Заполняют таблицу "КОЛИЧЕСТВО" в меню действий по «ДОБАВКЕ» (согласно таблице 2).

Например:

Масса навески	1,00 [г]	
Объем пробы	-	
Объем минерализата	100,00 [см3]	
Объем аликвоты	10,00 [см3]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
B2	0,10	100,0

Б.2.4 Вносят с помощью пипетки или дозатора добавку АС витамина B_2 с такими же параметрами в каждую ячейку и запускают измерение по добавке, нажав "ПУСК" в меню действий по «ДОБАВКЕ».

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

После завершения всех измерений, исключения выпавших кривых и усреднения результатов - анализ пробы на содержание витамина B_2 завершен. Окончательный результат смотрят в «Содержание» и заносят в «АРХИВ» (см. «Руководство пользователя»).

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(Информационное)
Библиография

[1] ТУ 25-04-1696-75 Вольтметр цифровой. Технические условия
[2] ТУ 4215-001-20694097-98 Комплекс СТА аналитический вольтамперометрический. Технические условия
[3] ТУ 6-09-3678-74 Калия хлорид ос.ч. Технические условия
[4] ТУ 6-09-01-755-88 Аммоний лимоннокислый двузамещенный. Технические условия
[5] ТУ 6-09-2540-87 Натрия гидроксид. Технические условия
[6] ТУ 6-09-08-2001-88 Натрий виннокислый кислый 1-водный. Технические условия

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА "ЮМХ"
АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА
НИЛ МИКРОПРИМЕСЕЙ ТПУ и ТЦСМ
(свидетельство об Аккредитации № РОСС RU 01.00017)

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ
(№ 08-47/088)

Методика выполнения измерений массовой концентрации витамина B_2 методом дифференциальной вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ВНПФ "ЮМХ" и регламентированная в МУ 08-47/088 (по реестру метрологической службы)

Корма и витаминизированные подкормки. Определение массовых концентраций витамина B_2 методом дифференциальной вольтамперометрии

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам теоретического и экспериментального исследования МВИ.

В результате аттестации МВИ установлено, что данная МВИ обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1. Значения характеристики относительной погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого компонента и диапазон измеряемых содержаний, X, мг/кг	Характеристика погрешности (границы интервала, в котором погрешность находится с заданной вероятностью), $\pm\delta$, %	Характеристика случайной составляющей погрешности (среднеквадратическое отклонение случайной составляющей), $\sigma\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Характеристика систематической составляющей погрешности (границы интервала, в котором систематическая составляющая погрешности находится с заданной вероятностью). $\pm\delta_c$, %
ВИТАМИН B_2 от 10 до 3500 включ.	41	17	23

2. Значение нормативов оперативного контроля

2.1 Значения нормативов оперативного контроля случайной составляющей относительной погрешности (сходимости и воспроизводимости) при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого компонента и диапазон измеряемых содержаний, X, мг/кг	Норматив оперативного контроля воспроизводимости (для двух результатов измерений, m=2), D, %	Норматив оперативного контроля сходимости (для двух результатов параллельных определений, n=2), d, %
ВИТАМИН B_2 от 10 до 3500 включ.	47	36

2.2. Значения нормативов оперативного контроля относительной погрешности при проведении контроля с использованием образцов для контроля

Наименование определяемого компонента и диапазон измеряемых содержаний, X, мг/кг	Норматив внутрилабораторного оперативного контроля погрешности (P=0,90),K, %	Норматив внешнего контроля погрешности (P=0,95), K, %
ВИТАМИН B_2 от 10 до 3500 включ.	34	41

2.3. Значения нормативов оперативного контроля погрешности при проведении контроля методом добавок

Норматив оперативного контроля погрешности (допускаемое значение разности между результатом контрольного измерения пробы с добавкой - X, пробы - X и величиной добавки - C) во всем диапазоне измеряемых содержаний определяемого компонента рассчитывают по формулам :

- при проведении внутрилабораторного контроля (P=0,90):

$$K' = 0{,}84\sqrt{(\Delta x')^2 + (\Delta x)^2}\ , \text{мг/кг}$$

- при проведении внешнего контроля (P=0,95):

$$K' = \sqrt{(\Delta x')^2 + (\Delta x)^2}\ , \text{мг/кг}$$

где Δx ($\Delta x'$) - характеристика погрешности, соответствующая содержанию определяемого компонента в исходной рабочей пробе (рабочей пробе с добавкой);

$\Delta x = 0{,}01 * \delta_x * X$ (X - содержание определяемого компонента в пробе);

$\Delta x' = 0{,}01 * \delta_{x'} * X$ (X - содержание определяемого компонента в пробе с добавкой)

Метролог аккредитованной
метрологической службы

_____ Н.П.Пикула

"27" марта 2000г.

УТВЕРЖДАЮ

Проректор [illegible]

"3" [illegible] 2000г.

УТВЕРЖДАЮ

Директор ВНПФ "ЮМХ"

_____ Г.Б.Слепченко

"27" марта 2000г.

СОГЛАСОВАНО

Зам.директора УНИИМ

_____ И.Е.Добровинский

"21" _____ 2000 г

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

Михеева Е.В. - инженер НИЛ микропримесей Томского политехнического университета; ООО ВНПФ «ЮМХ»

Анисимова Л. С. - к.х.н., доцент кафедры физической и аналитической химии Томского политехнического университета; ООО ВНПФ «ЮМХ»

Слипченко В.Ф. - к.х.н., не. НИЛ микропримесей Томского политехнического университета; ООО ВНПФ «ЮМХ»

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

Слепченко Г.Б. - к.х.н., с.н.с, зав. НИЛ микропримесей ТПУ; 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