

Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»
УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»

СОГЛАСОВАНО

Директор УНИИМ – филиала

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

Е.П. Собина



06 2024 г.

ГСИ. Комплекс автоматизированный измерительный

для испытаний молока. Методика поверки

МП 89-241-2023

Екатеринбург

2024

ПРЕДИСЛОВИЕ

1 РАЗРАБОТАНА Уральским научно-исследовательским институтом метрологии – филиалом Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» (УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»)

2 ИСПОЛНИТЕЛЬ Сергеева А.С.

3 СОГЛАСОВАНА директором УНИИМ - филиала ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» в июне 2024 г.

1 Общие положения

1.1 Настоящая методика поверки распространяется на комплекс автоматизированный измерительный для испытаний молока производства «FOSS Electric», Дания, серийный номер 1810-2000-04-1996-02-03 (далее – комплекс), и устанавливает методы и средства первичной и периодической поверок.

1.2 При проведении поверки должна обеспечиваться прослеживаемость комплекса к следующим государственным первичным эталонам единиц величин (далее - ГПЭ):

- ГПЭ единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2019 в соответствии с государственной поверочной схемой, утвержденной приказом Росстандарта от 19.02.2021 г. № 148 с изменениями, утвержденными приказом Росстандарта от 17.05.2021 г. № 761. Передача единицы массовой доли белка, массовой доли лактозы осуществляется методом прямых измерений величин, воспроизводимых СО состава молочных продуктов, выполняющих функцию рабочих эталонов 1-го разряда;

- ГПЭ единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии ГЭТ 208-2024 в соответствии с государственной поверочной схемой, утвержденной приказом Росстандарта от 10.06.2021 № 988. Передача единицы массовой доли мочевины осуществляется методом косвенных измерений с помощью СО состава мочевины, выполняющего функцию эталона сравнения;

- ГПЭ единицы массы - килограмма ГЭТ 3-2020 в соответствии с государственной поверочной схемой, утвержденной приказом Росстандарта от 04.07.2022 № 1622. Передача единицы массовой доли жира осуществляется методом прямых измерений величин, воспроизводимых СО состава молочных продуктов, аттестованные значения которых установлены с помощью поверенных весов;

- ГПЭ единицы показателя pH активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2019 в соответствии с государственной поверочной схемой, утвержденной приказом Росстандарта от 09.02.2022 № 324. Передача единицы pH осуществляется методом непосредственного сличения с поверенным pH-метром;

- ГПЭ единиц времени, частоты и национальной шкалы времени ГЭТ 1-2022 в соответствии с государственной поверочной схемой, утвержденной приказом Росстандарта от 26.09.2022 № 2360. Передача единицы счетной концентрации соматических клеток осуществляется методом непосредственного сличения с анализатором молока вискозиметрическим, поверенным с помощью секундомера.

1.3 В результате поверки должны быть подтверждены метрологические характеристики, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 – Метрологические характеристики

Наименование характеристики	Значение
Диапазоны измерений массовой доли компонентов молока, %: - жира - белка - лактозы	от 0,5 до 6 от 1 до 6 от 1 до 6
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений массовой доли компонентов молока, %: - жира - белка - лактозы	$\pm 0,1$ $\pm 0,14$ $\pm 0,5$
Диапазон измерений массовой концентрации мочевины, мг/дм ³	от 100 до 800
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений массовой концентрации мочевины, мг/дм ³	± 50
Диапазон измерений pH	от 4,2 до 6,7
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений pH	$\pm 0,1$
Диапазон измерений счетной концентрации соматических клеток, см ⁻³	от $1 \cdot 10^5$ до $1,5 \cdot 10^6$
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений счетной концентрации соматических клеток, %	± 15

2 Нормативные ссылки

В настоящей методике поверки использованы ссылки на следующие документы:

Приказ Минтруда России от 15.12.2020 № 903н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок»

Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 04 июля 2022 г. № 1622 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений массы»

Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 10 июня 2021 г. № 988 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания органических и элементорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах»

Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 19 февраля 2021 г. № 148 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств

измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах»

Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 17 мая 2021 года № 761 «О внесении изменения в приложение А к Государственной поверочной схеме для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах, утвержденной приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 19 февраля 2021 г. № 148»

Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 09 февраля 2022 г. № 324 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений показателя pH активности ионов водорода в водных растворах»

Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 26 сентября 2022 г. № 2360 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений времени и частоты»

ГОСТ 12.2.007.0-75 Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности

ГОСТ 618-2014 Фольга алюминиевая для технических целей. Технические условия

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензуры, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 4147-74 Реактивы. Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия

ГОСТ 4145-74 Реактивы. Калий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4165-78 Реактивы. Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 9656-75 Реактивы. Кислота борная. Технические условия

ГОСТ 10929-76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

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

Общие технические условия

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

ГОСТ 29169-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1.

Общие требования

ГОСТ Р 52501-2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия

ГОСТ Р 55282-2012 Молоко сырое. Колориметрический метод определения содержания мочевины

ГОСТ Р 55878-2013 Спирт этиловый технический гидролизный ректифицированный. Технические условия

ГОСТ Р 58144-2018 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ ОИМЛ Р 76-1-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

3 Перечень операций поверки

3.1 При поверке должны быть выполнены операции, указанные в таблице 2.

Таблица 2 – Операции поверки

Наименование операции	Обязательность проведения операций при		Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной поверке	периодической поверке	
1	2	3	4
Внешний осмотр	да	да	8
Подготовка к поверке и опробование	да	да	9
Проверка программного обеспечения	да	да	10
Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям			
- абсолютной погрешности измерений массовой доли компонентов молока (жир, белок, лактоза)	да	да	11.2
- абсолютной погрешности измерений массовой концентрации мочевины	да	да	11.3
- абсолютной погрешности измерений pH	да	да	11.4
- относительной погрешности измерений счетной концентрации соматических клеток	да	да	11.5
- диапазонов измерений	да	нет	11.7

3.2 В случае невыполнения требований хотя бы к одной из операций поверка прекращается, комплекс бракуется.

3.3 На основании письменного заявления владельца комплекса или лица, представившего комплекс на поверку, допускается проведение периодической поверки в сокращенном объеме: для меньшего числа измеряемых величин, с указанием в сведениях о поверке информации об объеме проведенной поверки.

4 Требования к условиям проведения поверки

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °C от +15 до +25
 - относительная влажность воздуха (при 25 °C), % от 20 до 80.

5 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

К проведению работ по поверке комплекса допускаются лица, прошедшие специальное обучение в качестве поверителя, изучившие Паспорт и методику поверки. Для получения данных, необходимых для поверки, допускается участие в поверке оператора, обслуживающего комплекс (под контролем поверителя).

6 Метрологические и технические требования к средствам поверки

6.1 При проведении поверки применяют средства поверки, приведенные в таблице 3.

Таблица 3 – Средства поверки

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
1	2	3
Раздел 9 Подготовка к поверке и опробование	диапазоны измерений температуры и влажности не менее требуемых по разделу 4, пределы допускаемой погрешности измерений температуры $\pm 0,5$ $^{\circ}\text{C}$, относительной влажности $\pm 3\%$	термогигрометр автономный ИВА-6А-Д, рег. № 82393-21
Раздел 11 Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	<p>СО состава молока и молочных продуктов с аттестованными значениями массовой доли жира от 0,50 % до 6,00 %, границами абсолютной погрешности не более $\pm 0,05\%$ при $P=0,95$; массовой доли белка от 1,00 % до 6,00 %, границами абсолютной погрешности не более $\pm 0,07\%$ при $P=0,95$; массовой доли лактозы от 1,00 % до 6,00 %, границами абсолютной погрешности не более $\pm 0,25\%$ при $P=0,95$</p> <p>Пробы на основе разбавления СО молока и молочных продуктов, обеспечивающие охват диапазонов измерений массовой доли компонентов молока (жир, белок, лактоза), приготовленные в соответствии с Приложением А</p>	СО состава молока и молочных продуктов (набор МС-1 СО УНИИМ) ГСО 11504-2020/ГСО 11505-2020

Продолжение таблицы 3

1	2	3
	<i>Рабочие пробы молока, обеспечивающие охват диапазонов измерений массовой концентрации мочевины, pH, счетной концентрации (количества) соматических клеток в молоке, проанализированные в соответствии с п. 9.4, Приложением Б</i>	
Раздел 11 Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	<p><i>Средства измерений, стандартные образцы в соответствии с п. 9.4, Приложениями А, Б, В.</i></p> <p><i>СО состава мочевины с аттестованным значением массовой доли мочевины от 99,00 до 99,99 %, границами абсолютной погрешности не более $\pm 1,0\%$ при $P=0,95$</i></p> <p><i>СО состава карбоната натрия с аттестованным значением массовой доли карбоната натрия от 99,00 % до 100,00 %, границами абсолютной погрешности аттестованного значения не более $\pm 0,10\%$ при $P=0,95$.</i></p> <p><i>Весы неавтоматического действия I (специальный) класс точности по ГОСТ OIML R 76-1, предел взвешивания не менее 200 г, цена деления не более 0,1 мг</i></p> <p><i>pH-метр со стеклянным и хлорсеребряным электродами (или комбинированным стеклянным электродом), диапазон измерений от 0 до 12 pH, пределы допускаемой основной абсолютной погрешности измерения не более $\pm 0,05\text{ pH}$</i></p> <p><i>Анализатор молока вискозиметрический, диапазон измерений количества соматических клеток в 1 см³ от $1 \cdot 10^5$ до $1,5 \cdot 10^6$, пределы допускаемой относительной погрешности измерения не более $\pm 5\%$</i></p> <p><i>Колориметр фотоэлектрический спектральный, спектральный диапазон от 315 до 980 нм, пределы допускаемого значения основной абсолютной погрешности при измерении коэффициента пропускания не более $\pm 1\%$</i></p> <p><i>Термометр с диапазоном измерения температуры от 0 °C до 55 °C, ценой деления шкалы 1 °C</i></p> <p><i>Титратор автоматический, диапазон измерений массовой доли веществ в пробе в режиме титрования с точкой эквивалентности или до заданного потенциала от 0,001 до 100 %, пределы относительной погрешности $\pm 3\%$</i></p>	<p><i>СО состава мочевины (МЧ-ВНИИМ) ГСО 11918-2022</i></p> <p><i>СО массовой доли карбоната натрия в карбонате натрия высокой чистоты (Na₂CO₃ СО УНИИМ) ГСО 10450-2014</i></p> <p><i>весы лабораторные электронные LE225D, рег.№ 28158-04</i></p> <p><i>pH-метр-термометр НИТРОН-pH, рег.№ 27376-09</i></p> <p><i>анализатор молока вискозиметрический «Соматос-Мини», рег.№ 39563-08</i></p> <p><i>спектрофотометр UV/VIS Excellence модель UV5, рег.№ 64436-16</i></p> <p><i>термометр стеклянный керосиновый типа СП-2П, рег. № 4657-12</i></p> <p><i>титратор автоматический серии Excellence, рег. № 65147-16</i></p>

Продолжение таблицы 3

1	2	3
Раздел 11 Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	<p><i>Вспомогательные средства поверки:</i></p> <p>Шкаф сушильный, обеспечивающий поддержание температуры (270 ± 10) °С.</p> <p>Баня водяная термостатируемая.</p> <p>Центрифуга с частотой вращения не менее 1000 об/мин.</p> <p>Плитка электрическая по ГОСТ 14919.</p> <p>Автоматический дистиллятор Behr S1 или другие.</p> <p>Установка для разложения по методу Къельдаля InKjel M или другие.</p> <p>Пипетки с одной меткой вместимостью 10 см³ 2 кл. ГОСТ 29169.</p> <p>Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5, 10 см³ 2 кл. по ГОСТ 29227.</p> <p>Колбы мерные вместимостью 100, 250, 500, 1000 см³ 2 кл. по ГОСТ 1770.</p> <p>Цилиндры мерные вместимостью 100, 500 см³ 2 кл. по ГОСТ 1770.</p> <p>Воронка В-36-80 ХС по ГОСТ 25336.</p> <p>Колбы Кн-1-100-14/23 ТС, Кн-1-250-29/32 ТС по ГОСТ 25336.</p> <p>Пробирки П4-15-14/23-ХС по ГОСТ 25336.</p> <p>Стакан фарфоровый по ГОСТ 9147.</p> <p>Ступка фарфоровая с пестиком по ГОСТ 9147.</p> <p>Алюминиевые бюксы с крышками.</p> <p>Эксикатор по ГОСТ 25336.</p> <p>Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.</p> <p>Фольга алюминиевая для технических целей по ГОСТ 618.</p> <p>Диацетилмоноксим массовой долей основного вещества не менее 99,98 %.</p> <p>Железо (III) хлорид 6-водный по ГОСТ 4147, ч.д.а.</p> <p>Медь (II) сернокислая пятиводная, ГОСТ 4165, ч.д.а. или х.ч.</p> <p>Кислота серная по ГОСТ 4204, х.ч.</p> <p>Кислота борная, ГОСТ 9656, ч.д.а. или х.ч.</p> <p>Кислота трихлоруксусная.</p> <p>Спирт этиловый по ГОСТ Р 55878.</p> <p>Тиосемикарбазид гидрохлорид.</p> <p>Натрия гидроокись, ГОСТ 4328, ч.д.а. или х.ч.</p> <p>Калий сернокислый, ГОСТ 4145, ч.д.а. или х.ч.</p> <p>Водорода пероксид ГОСТ 10929, ч.д.а или х.ч.</p> <p>Кислота серная, стандарт-титр, водный раствор с концентрацией 0,05 моль/дм³.</p> <p>Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144 или для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501 (2-ой степени чистоты).</p> <p>Вода деионизированная.</p>	

6.2 Допускается применение образцов молока и молочных продуктов, проанализированных по аттестованным в установленном порядке методикам (методам) измерений, обеспечивающим запас по точности с поверяемым комплексом не менее, чем в полтора раза при условии соблюдения требований к прослеживаемости измерений согласно раздела 1.

6.3 Средства измерений, применяемые при поверке, должны быть поверены, стандартные образцы должны иметь действующий паспорт.

6.4 Допускается применение других средств поверки – стандартных образцов и средств измерений утвержденного типа, обеспечивающих требуемую точность.

7 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

При проведении поверки должны быть соблюдены «Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок», утвержденные Приказом Минтруда России №903н от 15 декабря 2020 г., требования ГОСТ 12.2.007.0.

8 Внешний осмотр средства измерений

8.1 При внешнем осмотре установить:

- соответствие внешнего вида комплекса сведениям, приведенным в описании типа;
- отсутствие видимых повреждений составляющих комплекса;
- соответствие комплектности, указанной в Паспорте;
- четкость обозначений и маркировки.

8.2 В случае, если при внешнем осмотре комплекса выявлены повреждения или дефекты, способные оказать влияние на безопасность проведения поверки или результаты, то поверка может быть продолжена только после устранения этих повреждений или дефектов.

9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений

9.1 Комплекс подготовить к работе в соответствии с Паспортом.

Провести контроль окружающих условий с помощью термогигрометра по таблице 3 на соответствие разделу 4.

9.2 Подготовить СО по таблице 3, предусмотренные в качестве средств поверки, в соответствии с инструкциями по применению на СО.

9.3 Подготовить пробы на основе разбавления СО молочных продуктов в соответствии с Приложением А.

9.4 Провести измерения массовой концентрации мочевины в рабочих пробах молока в соответствии с Приложением Б.

Подготовить pH-метр и анализатор молока вискозиметрический к работе в соответствии с Руководством по эксплуатации (далее – РЭ).

Провести измерения pH и счетной концентрации соматических клеток в рабочих пробах молока с использованием pH-метра и анализатора молока вискозиметрического соответственно.

9.5 Опробование

Проверка (тестирование) правильности работы основных блоков комплекса производится автоматически после запуска ПО и проведения контрольных проверок комплекса в соответствии

с Паспортом. В случае успешного прохождения проверок комплекс переходит в режим ожидания.

10 Проверка программного обеспечения средства измерений

Провести проверку соответствия идентификационных данных ПО комплекса указанным в таблице 4. Вывод на дисплей окна, в котором указаны наименование и версия ПО, происходит сразу же после запуска ПО. Вид окна представлен на рисунке 1.

Таблица 4 – Идентификационные данные ПО

Идентификационные данные	Значение
Идентификационное наименование ПО	Foss Integrator
Номер версии ПО	3.6.0
Цифровой идентификатор ПО	-



Рисунок 1 - Вид окна с наименованием и номером версии ПО

11 Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

11.1 При определении метрологических характеристик комплекса, СО и пробы молока и молочных продуктов подобрать таким образом, чтобы значения измеряемых величин находились в начале и в конце соответствующего диапазона измерений. Провести не менее трех измерений значения измеряемых величин в каждом СО (пробе).

11.2 Определение абсолютной погрешности измерений массовой доли компонентов молока

Определение абсолютной погрешности измерений массовой доли жира, белка, лактозы провести с применением СО состава молочных продуктов по таблице 3 и проб на их основе, приготовленных в соответствии с приложением А.

Абсолютную погрешность измерений массовой доли компонентов молока рассчитать по формуле

$$\Delta X = X_{ij} - X_{Aj}, \quad (1)$$

где X_{ij} - результат i -го измерения массовой доли компонентов молока в j -ом СО (пробе) на комплексе, %;

X_{Aj} - аттестованное значение массовой доли жира, белка, лактозы в j -ом СО или расчетное значение массовой доли жира, белка, лактозы в j -ой пробе, %.

11.3 Определение абсолютной погрешности измерений массовой концентрации мочевины

Определение абсолютной погрешности измерений массовой концентрации мочевины провести с применением проб молока, в которых массовая концентрация мочевины установлена в соответствии с Приложением Б.

Абсолютную погрешность измерений массовой концентрации мочевины рассчитать по формуле

$$\Delta C = C_{ij} - C_{Aj}, \quad (2)$$

где C_{ij} - результат i -го измерения массовой концентрации мочевины в j -ой пробе на комплексе, мг/дм³;

C_{Aj} - массовая концентрация мочевины в j -ой пробе, измеренная в соответствии с Приложением Б, мг/дм³.

11.4 Определение абсолютной погрешности измерений pH

Определение абсолютной погрешности измерений pH провести с применением проб молока, в которых значение pH установлено с помощью pH-метра по таблице 3.

Абсолютную погрешность измерений pH рассчитать по формуле

$$\Delta pH = pH_{ij} - pH_{\text{эмп}}, \quad (3)$$

где pH_{ij} - результат i -го измерения значения pH в j -ой пробе на комплексе;

$pH_{\text{эмп}}$ - значение pH в j -ой пробе, измеренное с помощью pH-метра.

11.5 Определение относительной погрешности измерений счетной концентрации соматических клеток

Определение относительной погрешности измерений счетной концентрации соматических клеток в молоке провести с применением проб молока, в которых значение счетной концентрации соматических клеток установлено с помощью анализатора молока вискозиметрического по таблице 3.

Относительную погрешность измерений счетной концентрации соматических клеток в молоке рассчитать по формуле

$$\Delta C_{CK} = \frac{C_{CKij} - C_{CK, \text{эм}}}{C_{CK, \text{эм}}} \cdot 100, \quad (4)$$

где C_{CKij} - результат i -го измерения счетной концентрации соматических клеток в j -ой пробе на комплексе, тыс/см³;

$C_{CK, \text{эм}}$ - значение счетной концентрации соматических клеток в j -ой пробе, измеренное с помощью анализатора молока вискозиметрического, тыс/см³.

11.6 Полученные значения абсолютной погрешности измерений массовой доли компонентов молока (жир, белок, лактоза), абсолютной погрешности измерений массовой концентрации мочевины, абсолютной погрешности измерений pH, относительной погрешности измерений счетной концентрации соматических клеток должны удовлетворять требованиям таблицы 1.

11.7 Проверка диапазонов измерений

Проверку диапазонов измерений провести одновременно с определением характеристик погрешности измерений путем проведения измерений значений измеряемых величин в начале и в конце каждого диапазона измерений в соответствии с п. 11.2-11.5.

12 Оформление результатов поверки

12.1 Оформляют протокол проведения поверки в произвольной форме.

12.2 При положительных результатах поверки комплекс признают пригодным к применению. Нанесение знака поверки на комплекс и пломбирование комплекса не предусмотрено.

12.3 При отрицательных результатах поверки комплекс признают непригодным к применению.

12.4 По заявлению владельца комплекса или лица, представляющего комплекс на поверку, при положительных результатах поверки оформляется свидетельство о поверке, при отрицательных – извещение о непригодности.

12.5 Сведения о результатах поверки передают в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с установленным порядком. В сведениях о результатах поверки приводят данные об объеме проведенной поверки и о составе СИ.

С.н.с. лаб. 241 УНИИМ – филиала

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

А.С. Сергеева

Приложение А (обязательное)

Процедура приготовления проб на основе разбавления СО состава молочных продуктов

А.1 Для приготовления проб на основе разбавления СО (далее - растворы) используют следующие СО, реактивы и посуду лабораторную:

- СО состава молочных продуктов по таблице 3;

- вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144 или для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501 (2-ой степени чистоты);

- пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5, 10 см³ 2 кл. по ГОСТ 29227;

- колбы мерные вместимостью 100, 250, 500, 1000 см³ 2 кл. по ГОСТ 1770.

А.2 Приготовить растворы путем последовательного разбавления СО. В чистую и сухую мерную колбу отобрать аликовотную часть исходного СО объемом $V_{al,j}$, см³, вычисляемым по формуле

$$V_{al,j} = \frac{A \cdot V_{mk,j}}{X_j}, \quad (A.1)$$

где A - аттестованное значение массовой доли компонента в СО (приведено в паспорте), %;

X_j - значение массовой доли компонента, которое необходимо получить, %;

$V_{mk,j}$ - заданный объем мерной колбы, см³.

Объем колбы довести до метки водой по А.1.

А.3 Абсолютная погрешность массовой доли компонентов молока рассчитывается по формуле

$$\Delta X_j = X_j \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{al,j}}{V_{al,j}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{mk,j}}{V_{mk,j}}\right)^2}, \quad (A.2)$$

где ΔA - абсолютная погрешность аттестованного значения компонента СО (из паспорта на СО), %;

$\Delta V_{al,j}$ - абсолютная погрешность объема пипетки по ГОСТ 29227, см³;

$\Delta V_{mk,j}$ - абсолютная погрешность объема колбы по ГОСТ 1770, см³.

А.4 Пробы на основе разбавления СО тщательно перемешать перед проведением измерений.

Приложение Б (обязательное)

Методика измерений массовой концентрации мочевины в пробах молока колориметрическим методом (на основе ГОСТ Р 55282-2012)

Настоящая методика устанавливает процедуру измерений массовой концентрации мочевины в пробах молока колориметрическим методом в диапазоне от 100 до 800 мг/дм³.

Границы абсолютной погрешности измерений массовой концентрации мочевины ± 20 мг/дм³ при доверительной вероятности $P=0,95$.

Б.1 Метод измерений

Метод основан на взаимодействии мочевины с диацетилмоноксимом в кислой среде в присутствии тиосемикарбазида и трехвалентного железа с образованием окрашенного комплекса. Количество мочевины определяют колориметрическим методом.

Б.2 Требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, материалам и реактивам

Весы неавтоматического действия с наибольшим пределом взвешивания не менее 200 г, ценой деления не более 0,1 мг по ГОСТ OIML R 76-1.

Колориметр фотоэлектрический спектральным диапазоном измерения от 315 до 980 нм, пределом допускаемого значения основной абсолютной погрешности при измерении коэффициента пропускания не более ± 1 %, с кюветами рабочей длиной 5 мм.

Термометр жидкостной диапазоном измерения температуры от 0 °С до 55 °С ценой деления шкалы 1 °С.

СО состава мочевины с аттестованным значением массовой доли мочевины от 99,00 до 99,99 %, границами абсолютной погрешности не более $\pm 2,0$ % при $P=0,95$

Баня водяная термостатируемая.

Центрифуга с частотой вращения не менее 1000 об/мин.

Колбы мерные вместимостью 100 см³ 2 кл. по ГОСТ 1770.

Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5 см³ 2 кл. по ГОСТ 29227.

Цилиндр мерный вместимостью 100 см³ 2 кл. по ГОСТ 1770.

Воронка В-36-80 ХС по ГОСТ 25336.

Колбы Кн-1-100-14/23 ТС, Кн-1-250-29/32 ТС по ГОСТ 25336.

Пробирки П4-15-14/23-ХС по ГОСТ 25336.

Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

Фольга алюминиевая для технических целей по ГОСТ 618.

Диацетилмоноксим массовой долей основного вещества не менее 99,98 %.

Железо (III) хлорид 6-водный по ГОСТ 4147, ч.д.а.

Кислота серная по ГОСТ 4204, х.ч.

Кислота трихлоруксусная.

Спирт этиловый по ГОСТ Р 55878.

Тиосемикарбазид гидрохлорид.

Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144 или для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501 (2-ой степени чистоты)

Примечания: 1. Допускается применение реактива мочевины с массовой долей мочевины не менее 99 %, измеренной в соответствии с Приложением В или другой аттестованной в установленном порядке методикой измерений.

2. Допускается применение других средств измерений с метрологическими и техническими характеристиками не хуже, а также реактивов по качеству не ниже вышеуказанных.

Б.3 Подготовка к выполнению измерений

Б.3.1 Приготовление растворов

Б.3.1.1 Приготовление спиртового раствора диацетилмоноксима массовой долей 1 %

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают (1,000 ± 0,001) г диацетилмоноксима. Добавляют небольшое количество спирта, тщательно перемешивают. Объем раствора доводят спиртом до метки.

Срок хранения раствора при температуре (20 ± 5) °C в темном месте в склянке из темного стекла - не более 1 мес.

Б.3.1.2 Приготовление 25 %-ного раствора (по объему) серной кислоты

В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 75 см³ дистиллированной воды температурой (20 ± 2) °C и 25 см³ серной кислоты. Раствор аккуратно перемешивают.

Срок хранения раствора при температуре (20 ± 5) °C - не более 3 мес.

Б.3.1.3 Приготовление раствора тиосемикарбазида гидрохлорида массовой концентрации 0,25 г/дм³ в растворе серной кислоты

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают (0,025 ± 0,001) г тиосемикарбазида гидрохлорида. Добавляют небольшое количество раствора серной кислоты, подготовленной по Б.3.1.2, и тщательно перемешивают. Объем раствора доводят раствором серной кислоты до метки.

Срок хранения раствора в темном месте при температуре (20 ± 5) °C в склянке из темного стекла - не более 1 мес.

Б.3.1.4 Приготовление раствора трихлоруксусной кислоты массовой концентрации 50,0 г/дм³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают (5,000 ± 0,001) г трихлоруксусной кислоты. Добавляют небольшое количество дистиллированной воды и тщательно перемешивают. Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки.

Срок хранения раствора при температуре (20 ± 5) °C - не более 1 мес.

Б.3.1.5 Приготовление калибровочного раствора мочевины молярной концентрации 8,33 ммоль/дм³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают (0,050 ± 0,001) г СО мочевины. Добавляют небольшое количество дистиллированной воды и тщательно перемешивают. Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки.

Точную молярную концентрацию мочевины $C_{M,k}$, ммоль/дм³, в калибровочном растворе рассчитывают по формуле

$$C_{M,k} = \frac{10 \cdot m \cdot \omega}{V \cdot M}, \quad (Б.1)$$

где m - масса СО состава мочевины, г;

ω - массовая доля мочевины в СО (приведено в паспорте), %;

V - объем мерной колбы, дм³;

M - молярная масса мочевины, равная 60,06 г/моль.

Срок хранения раствора при температуре (20 ± 5) °C - не более 1 мес.

Б.3.1.6 Приготовление раствора хлорида железа массовой концентрации 1,0 г/дм³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают (0,100 ± 0,001) г хлорида железа (III) 6-водного. Добавляют небольшое количество дистиллированной воды и тщательно перемешивают. Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки.

Срок хранения раствора при температуре (20 ± 5) °C - не более 1 мес.

Б.3.1.7 Приготовление рабочего раствора реактивов

Раствор готовят быстро. В конической колбе вместимостью 100 см³ смешивают 10,0 см³ спиртового раствора диацетилмоноксима по Б.3.1.1, 10,0 см³ раствора серной кислоты по Б.3.1.2, 2,0 см³ раствора тиосемикарбазида гидрохлорида по Б.3.1.3 и 0,4 см³ раствора хлорида железа по Б.3.1.6. Немедленно добавляют 58,0 см³ дистиллированной воды и перемешивают.

Срок хранения раствора при температуре (20 ± 5) °C - не более 24 час.

Б.3.2 Подготовка анализируемой пробы

В стеклянную пробирку пипеткой вносят 1,0 см³ анализируемого молока и 10,0 см³ раствора трихлоруксусной кислоты по Б.3.1.4. Содержимое пробирки тщательно перемешивают и центрифугируют при 1000-2000 об/мин в течение 3 - 5 мин. Затем надосадочную жидкость фильтруют через бумажный фильтр.

Б.3.3 Подготовка контрольной пробы

Б.3.3.1 Подготавливают контрольную пробу по Б.3.2, но вместо анализируемого молока берут 1,0 см³ дистиллированной воды.

Б.3.3.2 В стеклянную пробирку пипеткой вносят 5 см³ рабочего раствора реагентов по Б.3.1.7 и 0,25 или 0,5 см³ контрольной пробы по Б.3.3.1. Объем раствора контрольной пробы должен совпадать с объемом фильтрата, взятого для анализа.

Б.3.4 Подготовка калибровочной пробы

Б.3.4.1 В стеклянную пробирку пипеткой вносят 1,0 см³ раствора мочевины (Б.3.1.5) и 10,0 см³ раствора трихлоруксусной кислоты (Б.3.1.4). Содержимое пробирки тщательно перемешивают.

Б.3.4.2 В стеклянную пробирку пипеткой вносят 0,25 или 0,5 см³ (в зависимости от предположительного содержания мочевины в молоке) раствора мочевины в трихлоруксусной кислоте (Б.3.4.1) и 5 см³ рабочего раствора реагентов (Б.3.1.7). Объем раствора мочевины (Б.3.4.1) должен совпадать с объемом фильтрата, взятого для анализа.

Б.4 Порядок выполнения измерений

Б.4.1 Пробу анализируют два раза в условиях повторяемости.

В стеклянную пробирку вместимостью 10 см³ пипеткой вносят в зависимости от содержания мочевины 0,25 или 0,5 см³ фильтрата (Б.3.2) и 5 см³ рабочего раствора реагентов (Б.3.1.7). Подготовленную анализируемую пробу тщательно перемешивают.

Б.4.2 Пробирки с анализируемой пробой (Б.4.1), контрольной пробой (Б.3.3) и калибровочной пробой (Б.3.4) закрывают крышками из алюминиевой фольги и нагревают (выдерживают) на кипящей водяной бане в течение 10 мин. В результате в пробирках с анализируемой и калибровочной пробами появляется розовое окрашивание, стабильное в течение 15 мин.

Б.4.3 По окончании нагрева пробы охлаждают под холодной проточной водой и измеряют оптическую плотность анализируемой пробы и калибровочной пробы относительно контрольной пробы. Измерение оптической плотности проводят в кюветах рабочей длиной 5 мм при длине волны 540 нм не позднее, чем через 15 мин после выдерживания на кипящей водяной бане.

Б.5 Обработка результатов измерений

Б.5.1 Молярную концентрацию мочевины в анализируемой пробе C_M , ммоль/дм³, определяют по формуле

$$C_M = C_{M,k} \cdot \frac{D_1}{D_2}, \quad (B.2)$$

где $C_{M,k}$ - молярная концентрация мочевины в калибровочном растворе, рассчитывая по формуле (Б.1), ммоль/дм³;

D_1 - оптическая плотность анализируемой пробы, отн. ед.;

D_2 - оптическая плотность калибровочной пробы, отн. ед.

Б.5.2 При необходимости вычисляют массовую долю X , мг%, и массовую концентрацию C , моль/дм³, мочевины в молоке по формулам:

$$X = C \cdot 6, \quad (B.3)$$

$$C = C_M \cdot M, \quad (B.4)$$

где 6 - коэффициент пересчета кубических миллимолов в миллиграммы проценты (6 мг% = 1 ммоль/дм³);

M - молярная масса мочевины, равная 60,06 г/моль.

За окончательный результат принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, округленное до второго десятичного знака.

Б.6 Допускается использование других аттестованных в установленном порядке методик, обеспечивающих запас по точности в полтора – два раза.

Приложение В

(обязательное)

Методика измерений массовой доли мочевины в реагенте мочевины титриметрическим методом

Настоящая методика устанавливает процедуру измерений массовой доли мочевины в реагенте мочевины методом массового баланса в диапазоне от 99,00 до 99,99 %.

Границы абсолютной погрешности измерений массовой доли мочевины $\pm 1,0\%$ при доверительной вероятности $P=0,95$.

В.1 Метод измерений

Метод основан на минерализации мочевины концентрированной серной кислотой в присутствии катализатора с образованием сернокислого аммония, переведении его в аммиак, отгонке последнего в раствор борной кислоты, количественном учете аммиака титриметрическим методом и расчете массовой доли мочевины в анализируемой пробе.

В.2 Требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, материалам и реагентам

Весы неавтоматического действия с наибольшим пределом взвешивания не менее 200 г, ценой деления не более 0,1 мг по ГОСТ OIML R 76-1.

Титратор автоматический, диапазон измерений массовой доли веществ в пробе в режиме титрования с точкой эквивалентности или до заданного потенциала от 0,001 до 100 %, предел относительной погрешности $\pm 3\%$.

Стандартный образец массовой доли карбоната натрия в карбонате натрия высокой чистоты (Na_2CO_3 СО УНИИМ) ГСО 10450-2014 с массовой долей карбоната натрия от 99,950 % до 100,000 %, границами абсолютной погрешности аттестованного значения не более $\pm 0,030\%$ (при $P=0,95$).

Термометр жидкостной диапазоном измерения температуры от 0 °C до 55 °C ценой деления шкалы 1 °C.

Автоматический дистиллятор Behr S1 или другие.

Установка для разложения по методу Кельдаля InKjel M или другие.

Шкаф сушильный, обеспечивающий поддержание температуры (270±10) °C.

Плитка электрическая по ГОСТ 14919.

Эксикатор по ГОСТ 25336.

Алюминиевые бюксы с крышками.

Пипетки с одной меткой вместимостью 10 см³ 2 кл. ГОСТ 29169.

Цилиндры мерные вместимостью 100, 500 см³ 2 кл. по ГОСТ 1770.

Колба мерная вместимостью 1000 см³ 2 кл. по ГОСТ 1770.

Стакан фарфоровый по ГОСТ 9147.

Ступка фарфоровая с пестиком по ГОСТ 9147.

Кислота серная концентрированная (плотность 1,80–1,84 г/см³) по ГОСТ 4204, х.ч.

Кислота борная, ГОСТ 9656, ч.д.а. или х.ч.

Натрия гидроокись, ГОСТ 4328, ч.д.а. или х.ч.

Медь (II) сернокислая пятиводная, ГОСТ 4165, ч.д.а. или х.ч.

Калий сернокислый, ГОСТ 4145, ч.д.а. или х.ч.

Водорода пероксид ГОСТ 10929, ч.д.а или х.ч.

Кислота серная, стандарт-титр, водный раствор с молярной концентрацией 0,05 моль/дм³.

Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144 или для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501 (2-ой степени чистоты).

Примечание - Допускается применение других средств измерений с метрологическими и техническими характеристиками не хуже, а также реагентов по качеству не ниже вышеуказанных.

В.3 Подготовка к выполнению измерений

В.3.1 Приготовление водного раствора серной кислоты с молярной концентрацией 0,05 М

Используют стандарт-титр серной кислоты. Раствор готовят в соответствии с правилами, приложенными к комплекту.

В.3.2 Приготовление водного раствора борной кислоты массовой концентрацией 40 г/дм³

40,00 г борной кислоты растворяют в 500 см³ дистиллированной воды температурой (45±5) °C в мерной колбе вместимостью 1000 см³. После охлаждения раствора до (20±5) °C объем в колбе доводят до метки водой и перемешивают.

В.3.3 Приготовление водного раствора гидроокиси натрия массовой концентрации 400 г/дм³

400,00 г гидроокиси натрия растворяют в фарфоровом стакане в 700 см³ дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения, охлаждают раствор до (20±5) °C, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают.

В.3.4 Приготовление смешанного катализатора

Смешивают одну весовую часть сернокислой меди и 30 весовых частей сернокислого калия, тщательно растирают в ступке до получения мелкозернистого порошка.

В.3.5 Определение концентрации раствора серной кислоты по ГСО 10450-2014

Перед отбором навесок ГСО 10450-2011 сушат в течение двух часов при температуре (270±10) °C, охлаждают в эксикаторе. Отбирают навеску ГСО 10450-2011 массой (0,15±0,01) г, помещают в ячейку для титрования, добавляют дистиллированную воду объемом около 50 см³ и титруют раствором серной кислоты по В.3.1, используя метод потенциометрического титрования с автоматическим определением конечной точки титрования (по максимуму на дифференциальной кривой).

Концентрацию раствора серной кислоты $N(H_2SO_4)$, г-экв/дм³, вычисляют по формуле

$$N(H_2SO_4) = \frac{10 \cdot m(Na_2CO_3) \cdot \omega(Na_2CO_3)}{V(H_2SO_4) \cdot M_e(Na_2CO_3)}, \quad (B.1)$$

где $V(H_2SO_4)$ – объем раствора серной кислоты, израсходованной на титрование, см³;

$m(Na_2CO_3)$ – масса навески ГСО 10450-2011, г;

$\omega(Na_2CO_3)$ – массовая доля карбоната натрия в ГСО 10450-2011, %;

$M_e(Na_2CO_3)$ – молярная масса эквивалента карбоната натрия, г-экв/моль.

В.4 Порядок выполнения измерений

В колбу Кельдаля помещают навеску мочевины массой (1,0±0,1) г, добавляют (1,5-2,0) г смешанного катализатора, 10 см³ концентрированной серной кислоты и 10 см³ раствора перекиси водорода. Колбу прикрывают насадкой и приступают к нагреванию. Устанавливают регулятор нагрева нагревательного прибора в среднее положение. Следят за тем, чтобы жидкость в колбе непрерывно кипела, и на стенках колбы не оставалось черных несгоревших частиц, смывая их легкими круговыми движениями. После того, как жидкость в колбе обесцветится, нагрев продолжают еще в течение минут 30. Затем нагрев прекращают, дают колбе остыть до (20±5) °C, к содержимому приливают, обмывая стенки колбы, от 20 до 30 см³ дистиллированной воды и приступают к отгонке аммиака с помощью автоматического дистиллятора. Пары аммиака улавливают раствором борной кислоты объемом 20 см³.

Содержимое приемной колбы титруют раствором серной кислоты по В.3.1, используя метод потенциометрического титрования с автоматическим определением конечной точки титрования (по максимуму на дифференциальной кривой).

B.5 Обработка результатов измерений

Массовую долю мочевины, ω , % в пробе вычисляют по формуле

$$\omega = \frac{V(H_2SO_4) \cdot N(H_2SO_4) \cdot M}{m \cdot 10}, \quad (B.2)$$

где $V(H_2SO_4)$ – объем раствора серной кислоты, израсходованной на титрование, см³;

$N(H_2SO_4)$ – концентрация раствора серной кислоты, г-экв/дм³;

m – масса навески мочевины, г;

M – молярная масса эквивалента мочевины, г-экв/моль.

За окончательный результат принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, округленное до второго десятичного знака.

B.6 Допускается применение других методик измерений, аттестованных в установленном порядке, обеспечивающих запас по точности в полтора – два раза.