

Дополнительные исследования источников неопределенности результатов измерений массовой доли влаги в зерне и зернопродуктах с помощью ГЭТ 173—2008 в рамках подготовки к ключевым сличениям

М. Ю. МЕДВЕДЕВСКИХ, С. В. МЕДВЕДЕВСКИХ, Е. П. СОБИНА, В. В. ГОРШКОВ

*Уральский научно-исследовательский институт метрологии,
Екатеринбург, Россия, e-mail: medvedevskikh_m@uniim.ru*

Проведены исследования по оценке характеристик неопределенности результатов измерений массовой доли влаги в зерне и зернопродуктах согласно ИСО 712—2009 на ГЭТ 173—2008. Показано, что методы воздушно-тепловой и вакуумно-тепловой сушки, изложенные в этом стандарте, позволяют получать сопоставимые результаты измерений и характеристики их неопределенности. Методами масс- и инфракрасной спектроскопии установлено, что при реализации методов, регламентированных в ИСО 712—2009, не происходит термического разложения зерна, из которого извлекаются только молекулы воды.

Ключевые слова: *первичный эталон, неопределенность, массовая доля влаги, термогравиметрический метод, летучие соединения, сличения.*

The studies to estimate the characteristics of uncertainty of results of moisture content in grain and cereals measurement according to ISO 712—2009 with GET 173—2008 were carried out. We demonstrated that the methods of air heat drying and vacuum heat drying according to ISO 712—2009 allow to obtain comparable results and characteristics of their uncertainty. By means of the methods of mass spectrometry and IR spectroscopy is established that at using methods according to ISO 712—2009 no thermal destruction of grain which from the water molecules were extracted is observed.

Key words: *primary standard, uncertainty, moisture mass fraction, thermogravimetric method, volatile components, comparisons.*

В течение 2006—2008 гг. в УНИИМ был разработан государственный первичный эталон единиц массовой доли и массовой концентрации влаги в твердых веществах и материалах, который утвержден Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 1695 от 7 мая 2009 г. с присвоением номера ГЭТ 173—2008. Состав эталона, метрологические и технические характеристики представлены в [1]. В период разработки эталона в 2005—2008 гг. с целью подтверждения его измерительных возможностей были проведены пилотные сличения в области измерений влажности зерна и зернопродуктов по темам Региональной метрологической организации КОOMET № 379/RU/06 и 436/RU/08 с участием национальных метрологических институтов (НМИ) России (УНИИМ), Беларуси (БелГИМ), Украины (Укрметртестстандарт), Германии (PTB), Швеции (SP Technical Research Institute of Sweden). Сличения показали, что результаты измерений хорошо согласуются в пределах заявленных неопределенностей. Были осуществлены сличения с участием пяти НМИ для зерна пшеницы и ячменя в нескольких точках диапазона измеряемых значений влажности, а также двухсторонние сличения УНИИМ с БелГИМ для широкой номенклатуры зерна и зернопродуктов — свыше 15 наименований.

В текущий период проводится подготовка к ключевым сличениям, по завершению которых измерительные возможности НМИ — участников сличений будут внесены в базу данных МБМВ. В качестве методики для сличений может быть использован международный стандарт [2]. При этом у специалистов остаются вопросы о возможной деструкции ве-

щества или неполноте извлечения массовой доли влаги в зерне и зернопродуктах при проведении измерений термогравиметрическим методом, поскольку он является эмпирическим, а результат измерения зависит от условий сушки. В связи с этим в УНИИМ были осуществлены дополнительные исследования по подтверждению отсутствия деструкции и количественного извлечения массовой доли влаги в зерне при реализации [2]. Также дополнительно оценивали кратковременную стабильность в течение времени, необходимого и достаточного для доставки образцов для сличений каждому из участников сличений.

Было использовано следующее оборудование:

государственный первичный эталон единиц массовой доли и массовой концентрации влаги в твердых веществах и материалах ГЭТ 173—2008;

термоанализатор STA 409 PC Luxx, сопряженный с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 CF Aeolos (фирма Netzsch);

инфракрасный фурье-спектрометр Nicolet 6700 (фирма Thermo) с приставками диффузного отражения в диапазоне 7400—400 см⁻¹ (разрешение 2 см⁻¹, 25 сканирований);

климатическая камера KBF 115 (фирма WTB Binder).

Проведение исследований. В [2] регламентированы два метода определения влажности зерна и зернопродуктов: воздушно-тепловой и вакуумно-тепловой сушки. Первый имеет статус стандартизованного метода, определяющего сушку навески размолотого зерна массой около 5,000 г, взвешенного с погрешностью ± 0,001 г, в воздушной атмосфере при температуре 130—133 °С в течение 120 мин до постоянной

массы (разность между результатами взвешивания 0,6 мг). Вакуумный именуется как абсолютный метод, назначение которого — установление работоспособности рабочих методов измерений влажности. В этом методе сушку навески размоленного зерна массой около 3,000 г, взвешенного с погрешностью $\pm 0,0001$ г, проводят при температуре 45—50 °С в присутствии P_2O_5 при давлении 1,3—2,6 кПа до постоянной массы (разность между результатами последовательных взвешиваний 0,6 мг).

В УНИИМ оба указанных выше метода реализованы на ГЭТ 173—2008. В качестве материала для проведения исследований был использован стандартный образец массовой доли влаги в зерне пшеницы, однородность которого определена и подтверждена при утверждении типа [3], основные метрологические характеристики ГСО 9734—2010, оцененные в соответствии с [4], приведены в табл. 1 (обозначения согласно [4]). Результаты измерений, полученные методами, регламентированными в [2], и представленные в табл. 2, достаточно хорошо согласуются между собой и имеют близкие значения неопределенности результатов измерений.

Таблица 1

Метрологические характеристики ГСО 9734—2010

Наименование характеристики	Значение характеристики
Аттестованное значение массовой доли влаги, \bar{W} , %	11,650
Суммарная стандартная неопределенность, u_{char} , %	0,031
Стандартная неопределенность от неоднородности, u_n , %	0,040
Стандартная неопределенность от долговременной нестабильности, $u_{l, stab}$, %	0,020
Расширенная неопределенность, аттестованное значение U ($k = 2$)	0,106

Таблица 2

Результаты измерений ГСО 9734—2010, полученные методами, регламентированными в [2]

Наименование величины	Результаты измерений	
	воздушно-тепловым методом	вакуумно-тепловым методом
Среднеарифметическое результатов измерений массовой доли влаги, \bar{W} , %	11,637	11,649
Стандартная неопределенность по типу А, u_A , %	0,024	0,024
Стандартная неопределенность по типу В, u_B , %	0,030	0,025
Суммарная стандартная неопределенность, u_C , %	0,039	0,034
Расширенная неопределенность U ($k = 2$)	0,077	0,069

Неопределенность по типу В, приведенная в табл. 2, учитывает составляющие неопределенности, связанные с процедурой проведения измерений, — температурой и временем сушки, условиями в сушильной камере, массой навески для анализа, и оценена путем проведения полнофакторного эксперимента. Однако при определении массовой доли влаги зерна и зернопродуктов существуют неопределенности результатов измерений, которые невозможно оценить гравиметрическим методом, связанные с оценкой неизменности сухой основы (матрицы) зерна (отсутствие процессов гидролиза, терморазложения и удаления отличных от воды летучих компонентов при повышенной температуре) [5, 6].

Современными инструментальными методами, которые можно использовать для исследования процесса обезвоживания зерна [7, 8], полноты обезвоживания, а также химической сохранности зерна как органической матрицы, являются методы синхронного термического анализа, масс-спектрометрия и инфракрасная (ИК) спектроскопия.

Термогравиметрический анализ, сопряженный с масс-спектрометрическими измерениями, позволяет качественно и количественно анализировать выделяющиеся летучие вещества, а также измерять убыль массы в процентах от исходной массы образца. Исследования проводили в диапазоне температур от комнатной до 130 °С, при которой регламентирована сушка зерна в [2]. Образец нагревали до данной температуры и выдерживали при ней в течение 40 мин, как рекомендуется в [2].

Представленные на рис. 1 зависимости демонстрируют убыль массы зерна в процентах (массовой доли влаги), равную $11,75 \pm 0,23$ %, что в пределах заявленной неопределенности термоанализатора хорошо согласуется с результатами измерений массовой доли влаги на ГЭТ 173—2008 (см. табл. 2).

Парогазовая смесь, выделяющаяся при нагревании из анализируемого зерна, в процессе сушки подается в масс-спектрометр, где происходит процесс ионизации и дальнейшая рассортировка по массовым числам (m/z — отношение массы к заряду). При этом фиксировалось возможное появление компонентов с массовыми числами 14, 16, 17, 18, 20, 28, 32, 36, 40, 44, соответствующими следующим возможным выделяющимся летучим компонентам: H_2O , CO , CO_2 , O_2 , N_2 , NH_3 . Во время исследования образцов веществ и материалов, содержащих воду, следует ожидать летучих компонентов с массовыми числами от 16 до 18, характерными для молекул воды, при ионизации которых возможно образование ионов H_2O^+ с массовым числом 18, HO^+ с массовым числом 17 и O^+ с массовым числом 16. Данные масс-спектрометрического анализа парогазовой смеси, выделяющейся при нагревании и выдерживании навески зерна, представлены на рис. 2. Присутствие в полученных масс-спектрах характерных пиков при массовых числах 18 и 17 указывает на наличие воды, при этом отсутствие составляющих с другими массовыми числами означает, что при вышеуказанных температурах происходит удаление только молекул воды. Таким образом, показано, что высушивание зерна при температурах до 130 °С позволяет извлекать влагу без термической деструкции зерна или других химических процессов, которые могли бы вызвать выделение летучих компонентов, либо выделение летучих компонентов происходит на уровне предела обнаружения используемого оборудования.

Контроль полноты удаления воды из проб, подвергнутых сушке при температуре 130 °С и вакуумно-тепловой сушке,

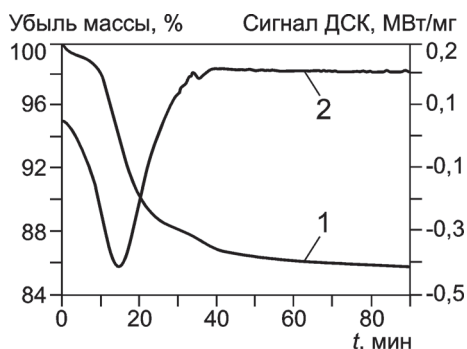


Рис. 1. Зависимость показаний убыли массы (кривая 1) и сигнала дифференциальной сканирующей калориметрии — ДСК (кривая 2) на термоанализаторе STA 409 PC Luxx от времени

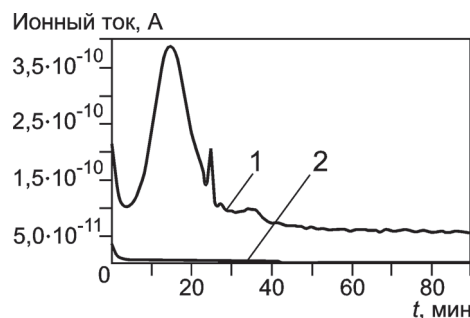


Рис. 2. Зависимость показаний ионного тока масс-спектрометра для различных массовых чисел при анализе парогазовой смеси, выделяющейся при высушивании пробы зерна пшеницы: 1 — 18 а. е. м., 2 — 44 а. е. м.

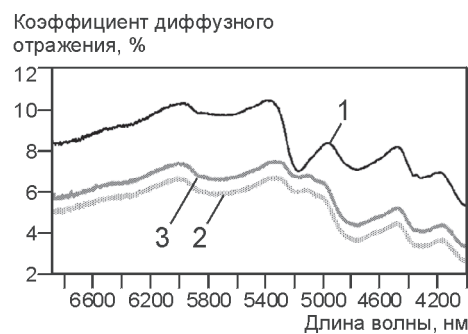


Рис. 3. Спектры диффузного отражения в ближней ИК-области: 1 — образец до сушки; 2 — образец после воздушно-тепловой сушки; 3 — образец после вакуумной сушки

осуществляли методом ИК-спектроскопии. Для этого были сняты спектры в ближней ИК-области материала стандартного образца и этого же материала, подвергнутого воздушно-тепловой и вакуумной сушке. В ближней ИК-области имеются полосы в областях 5160 и 6900 см^{-1} [9]. При 5160 см^{-1} наблюдаются составные полосы поглощения валентных колебаний ν_{OH} и деформационных колебаний δ_{OH} . Полоса поглощения в области 6900 см^{-1} — это первые обертоны частот валентных симметричных и антисимметричных колебаний $2\nu_{1(\text{OH})}$ и $2\nu_{3(\text{OH})}$. Зерно, в среднем, содержит до 15,8 % белков, 76 % углеводов, 3—5 % жиров, 9,6 % клетчатки, ферменты, витамины группы В, D, E, А. Для образцов зерна характерно поглощение ИК-излучения в областях 5184 и 6955 см^{-1} как молекулами воды, так и ОН-связями углеводов и клетчатки (рис. 3). Полосы поглощения воды в зерне сдвигаются в длинноволновую область по сравнению с чистой жидкой водой, что указывает на ослабление межмолекулярных водородных связей воды, поскольку ее молекулы взаимодействуют меньше между собой, так как распределены в растительных тканях зерна.

Поскольку полосы поглощения ОН-связей воды и гидроксильных групп углеводов и клетчатки накладываются друг на друга, то это не позволило однозначно идентифицировать количественное удаление молекул воды, однако результаты показали, что ИК-спектры образцов зерна до и после сушки практически неразличимы (рис. 3), что подтверждает неизменность химического состава матрицы зерна в процессе высушивания (за исключением полос поглощения воды).

Для подтверждения стабильности образцов зерна в условиях транспортировки проведены исследования кратковременной стабильности в течение времени, необходимого для их доставки участникам сличений. Стабильность исследовалась в условиях максимально возможного при транспортировке разброса значений относительной влажности и температуры окружающего воздуха.

В ГСО 9734—2010 аттестована массовая доля влаги, значение которой близко к равновесному значению при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха от $(45 \pm 5)\%$. Поскольку вода в зерне находится в связанном состоянии [6], при транспортировке образцов зерна для сличений исключается возможность перераспределения воды по объему образца под воздействием тряски и силы тяжести, и единственной причиной кратковременной неста-

бильности образца по показателю «массовая доля влаги» может быть его взаимодействие с атмосферой, а именно: десорбция или сорбция влаги из атмосферы. Для описания изотерм адсорбции и десорбции влагосодержащих пищевых продуктов использованы модели Halsey, Lewici (Oswin), GAB, BET и др. [10, 11], в соответствии с которыми наибольшие изменения массовой доли влаги в зерне возможны в крайних значениях температуры и относительной влажности. При транспортировке образцов для сличений температура окружающего воздуха меняется, как правило, от 5 до 40°C , а относительная влажность окружающего воздуха от 20 до 80% . Максимальное время транспортировки экспресс-почтой образцов для сличений (как по России, так и до НМИ — участников сличений), как правило, не превышает 14 дней. Это время и было принято для периода исследования кратковременной нестабильности образцов для сличений при различных климатических условиях. Моделируемые крайние значения условий окружающего воздуха приведены в табл. 3. После выдерживания образцов в каждой из точек выбранных условий окружающей среды была измерена массовая доля влаги.

Таблица 3

Моделируемые значения возможных максимальных отклонений при пересылке образцов для сличений

Параметр	Моделируемые значения условий окружающего воздуха			
	Относительная влажность φ , %	20	20	80
Температура T , $^\circ\text{C}$	5	40	5	40

В качестве оценки стандартной неопределенности значения массовой доли влаги от кратковременной нестабильности (термин и обозначение согласно [4]) была принята величина $u_{\text{sh, stab}} = D/k$, где D — максимальное полученное отклонение результата измерения после хранения в моделируемых условиях; k — коэффициент охвата, равный $\sqrt{3}$, поскольку предполагается равномерное распределение результатов измерений.

Оценка неопределенности значения массовой доли влаги от кратковременной нестабильности получена на уровне менее 20 % суммарной стандартной неопределенности ат-

тестованного значения стандартного образца (см. табл. 1). Таким образом, подтверждена возможность пересылки образцов по России и в другие страны для проведения сличений.

Выводы. На основании проведенных исследований показано, что результаты измерений воздушно-тепловым и вакуумно-тепловым методами определения влаги, регламентированными в [2], хорошо согласуются в пределах оцененных характеристик неопределенности. Исследованные методы обеспечивают количественное удаление воды, не происходит изменения химического состава матрицы зерна пшеницы и не выделяются отличные от воды летучие компоненты. Проведенные эксперименты по оцениванию кратковременной стабильности массовой доли влаги в зерне пшеницы подтвердили возможность доставки образцов в течение 14 дней в условиях максимально возможного разброса значений влажности и температуры окружающего воздуха.

Литература

1. **Горшков В. В. и др.** Государственный первичный эталон единиц массовой доли и массовой концентрации влаги в твердых веществах и материалах // Измерительная техника. 2010. № 4. С. 24—27; **Gorshkov V. V. et al.** State primary standard of unit of mass fraction and unit of mass concentration of moisture in solid substances and solid fabricated materials // Measurement Techniques. 2010. V. 53. N 4. P. 386—390.

2. **ISO 712—2009.** Cereals and cereal products — Determination of moisture content — Reference method.

3. **Коряков В. И. и др.** Разработка стандартных образцов массовой доли влаги и белка в зерне и зернопродуктах // Измерительная техника. 2011. № 10. С. 62—65; **Koryakov V. I. et al.** Development of standard samples of mass fractions of moisture and protein in grain and grain products // Measurement Techniques. 2011. V. 54. N 10. P. 1198—1202.

4. **ISO Guide 35:2006.** Reference materials — General and statistical principles for certification.

5. **Гинзбург А. С.** Основы теории и техники сушки пищевых продуктов. М.: Пищевая промышленность, 1973.

6. **Секанов Ю. П.** Влагометрия сельскохозяйственных материалов. М.: Агропромиздат, 1985.

7. **Митчелл Дж., Смит Д.** Акваметрия. М.: Химия, 1980.

8. **Дерягин Б. В. и др.** Вода в дисперсных системах. М.: Химия, 1989.

9. **Крищенко В. П.** Ближняя инфракрасная спектроскопия. М.: Изд. дом КРОН-пресс, 1997.

10. **Furmaniak S. et al.** Searching the most optimal model of water sorption on foodstuffs in the whole range of relative humidity // Food Res. Int. 2009. V. 42. P. 1203—1214.

11. **Чураев Н. В.** Физикохимия процессов массопереноса в пористых твердых телах. М.: Химия, 1990.

Дата принятия 23.03.2012 г.

620.193.01:669

Возможности комбинирования резистометрии и инфракрасной фурье-спектроскопии в контроле формирования компактированных металл-оксидных нанокompозитов

В. А. КОТЕНЕВ, Н. П. СОКОЛОВА, А. М. ГОРБУНОВ, Л. Б. МАКСАЕВА, М. Р. КИСЕЛЕВ, А. Ю. ЦИВАДЗЕ

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, e-mail: kotenev@phych.ac.ru

Комбинацией методов инфракрасной фурье-спектроскопии отражения, резистометрии и гравиметрии осуществлен контроль свойств наноструктурированного металл-оксидного покрытия, полученного реактивным распылением в вакууме и последующим низкотемпературным окислением в воздушной атмосфере при 50 °С. Это позволяет получать контролируемые по составу и толщине металл-оксидные покрытия с важными для практического использования функциональными свойствами.

Ключевые слова: окисление металлов, пленки, инфракрасная фурье-спектроскопия, нанокompозиты.

By combination of IR-Fourier spectroscopy of reflection, resistometry and gravimetry were controlled the properties of nanostructured metal-oxide coating received by reactive sputtering in vacuum and subsequent low temperature oxidation in air atmosphere at 50 °C. It allows to get the composition and thickness controllable metal-oxide coatings with functional properties important for practical application.

Key words: oxidation of metals, films, IR-Fourier spectroscopy, nanocomposites.

Наноразмерные и наноструктурированные металл-оксидные слои и структуры в последнее время вызывают особый интерес [1, 2]. Большое практическое значение имеют ме-

талл-оксидные структуры на основе железа, пленки которых обычно содержат фазы магнетита Fe_3O_4 и гематита Fe_2O_3 , общей толщиной оксида десятки-сотни нанометров. Так, ге-