

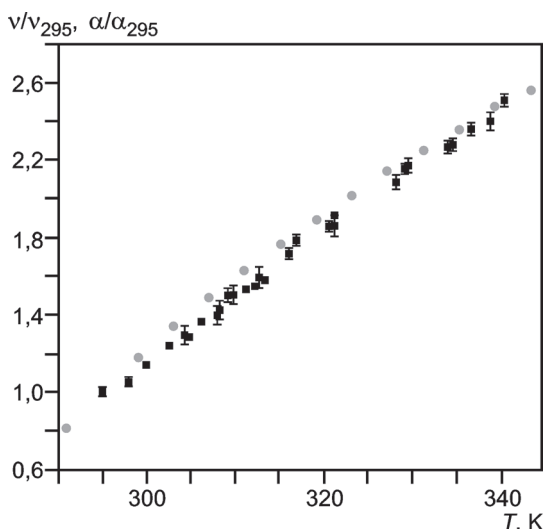


Рис. 3. Температурная зависимость нормированных значений АТКД (■) и ТКР (●) дистиллированной воды

воды можно рассматривать в качестве первого этапа модернизации установки для измерения ТКР жидких металлов.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 11-08-00710).

Литература

1. Благонравов Л. А., Фейссал Модхен. Измерение адиабатического термического коэффициента давления в периодическом режиме // Приборы и техника эксперимента. 1991. № 4. С. 157—160.
2. Blagonravov L. A. et al. Phase transition in liquid cesium near 590 K // J. Non-Crystalline Solids. 2000. V. 277. P.182—187.
3. Благонравов Л. А. и др. Опыт применения двойной модуляции в измерении коэффициента теплового расширения проводящих жидкостей // Вестник МГУ. Физика. Астрономия. 2008. № 1. С. 50—55.
4. Eisenberg D., Kauzman W. Structure and Properties of Water. USA: Oxford Univ. Press, 1969.
5. Wagner W., Pruss A. The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use // J. Phys. Chem. Ref. 2002. V. 31. N 2. P. 387—535.

Дата принятия 27.12.2012 г.

543.24

Оценка метрологических характеристик стандартного образца состава молока сухого цельного с использованием первичного и вторичного государственных эталонов

М. П. КРАШЕНИНИНА*, М. Ю. МЕДВЕДЕВСКИХ*, С. В. МЕДВЕДЕВСКИХ*,
Л. К. НЕУДАЧИНА**, Е. П. СОБИНА*

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

** Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

Разработан стандартный образец состава молока сухого цельного ГСО 9563—2010 с аттестованными значениями массовых долей влаги и азота (белка). Приведены его метрологические характеристики, соответствующие уровню мировых аналогов.

Ключевые слова: стандартный образец, прослеживаемость, первичный и вторичный эталоны, массовые доли влаги и азота.

A certified reference material of the dried whole milk with validated values of mass fractions of moisture and nitrogen (protein) was developed. The metrological characteristics complying with the world analogues level are presented.

Key words: certified reference material, traceability, primary and secondary standards, mass fractions of moisture and nitrogen.

Массовая доля белка — важнейший показатель качества подавляющего большинства пищевых продуктов и продовольственного сырья, в частности, сухого цельного молока. Белки-ферменты катализируют ряд химических реакций, а также белок, который наряду с жирами и углеводами является одним из показателей, характеризующих энергетическую ценность пищевых продуктов, поэтому его определение обяза-

тельно. Требования к массовой доле белка регламентированы, например в [1, 2].

На практике для оперативной оценки качества молока и молочных продуктов применяют все большее число экспрессных анализаторов, основанных на рефрактометрическом и ультразвуковом методах, инфракрасной спектроскопии. В такой ситуации возрастает необходимость увеличе-

ния объема и усовершенствования метрологического обеспечения.

Цель настоящей работы — создание стандартного образца (СО) состава молока сухого с аттестованными значениями массовых долей азота (белка) и влаги, пригодного для испытаний, поверки (калибровки) и градуировки экспрессных анализаторов различного типа, а также для контроля точности методик измерений.

Выбор и оценка оптимальных параметров методики определения массовой доли азота. Данная методика основана на методе Кьельдаля [3], суть которого заключается в количественном переводе органического азота (полипептидные связи белков) в аммонийную форму при нагревании в концентрированной серной кислоте в присутствии катализаторов. Из сернокислого аммония концентрированной щелочью вытесняется аммиак, который с водяным паром отгоняется в приемник с определенным объемом борной кислоты. На заключительной стадии проводится кислотно-основное титрование раствором серной кислоты для измерения содержания азота. После окончания перегонки измеряется количество аммиака в набранном дистилляте и рассчитывается массовая доля азота в анализируемом веществе. Массовая доля азота W (в процентах) в образце при проведении измерений методом Кьельдаля вычисляется по формуле

$$W = CMV / (10m_n), \quad (1)$$

где $V = V_1 - V_0$, V_1 , V_0 — объемы раствора серной кислоты, израсходованные на титрование при анализе пробы и в холстом опыте, соответственно; C — молярная концентрация серной кислоты, использованной для титрования; $m_n = m_2 - m_1$, m_1 , m_2 — массы бюксы и навески и бюксы, соответственно; M — атомная масса азота, $M = 14,00674$ г/моль.

Для определения метрологических характеристик СО состава молока сухого использован Государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах на основе объемного титриметрического метода анализа (далее — ГВЭТ 176-1—2010) [4], имеющий различные способы фиксации конечной точки титрования (КТТ): потенциометрический, фотометрический и биамперометрический.

Повышение точности определения массовой доли азота методом Кьельдаля на ГВЭТ 176-1—2010 достигнуто путем оптимизации следующих факторов: определения молярной концентрации титранта, выбора массы навески и режима дистилляции, способа фиксации КТТ, а также при применении режимов воспроизведения массовой доли влаги на Государственном первичном эталоне единиц массовой доли и массовой концентрации влаги в твердых веществах и материалах (далее — ГЭТ 173—2008) при расчете на абсолютно сухое вещество [5, 6, 7].

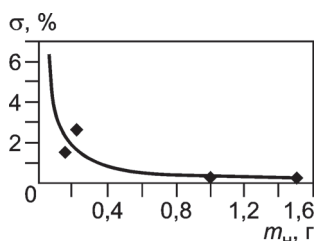


Рис. 1. Зависимость относительного СКО σ результатов измерений массовой доли азота от массы навески m_n молока сухого

Определение молярной концентрации титранта — серной кислоты. Для приготовления раствора титранта использовали стандарт-титр серной кислоты 0,05М с расширенной неопределенностью аттестованного значения 1 %. Молярную концентрацию титранта определяли при помощи СО состава натрия углекислого 1-го разряда ГСО 4086—87 [8], массовая доля основного вещества в котором аттестована на Государственном первичном эталоне единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования (далее — ГЭТ 176—2010).

С целью получения результатов определения молярной концентрации серной кислоты с наименьшей неопределенностью для обработки кривой титрования углекислого натрия использовали ее второй скачок и описывали его кубическим сплайном, что, как показано в [4], обеспечивает наиболее точные результаты. Обработывая данные с учетом [4], а также применяя ГСО 4086—87 [8] при стандартизации удалось не только повысить точность определения молярной концентрации титранта более чем в три раза, но и обеспечить прослеживаемость аттестованного значения СО к ГЭТ 176—2010, в соответствии с требованиями к СО [9].

Выбор оптимальной массы навески. Оптимальную массу навески определяли в ходе эксперимента, во время которого массу варьировали от 0,1 до 1,5 г (рис. 1). По наилучшему сочетанию относительного среднего квадратического отклонения (СКО) и времени разложения пробы выбрали навеску массой 1 г.

Выбор режима дистилляции. При перегонке аммиака с водяным паром необходимо обеспечить 100 % извлечение азота. Данную процедуру проводили на автоматическом паровом дистилляторе S1 фирмы Behr Labor Technik, входящем в состав блока пробоподготовки ГВЭТ 176-1—2010, с возможностью задания оператором значений времени и мощности дистилляции. Для создания условий измерений, обеспечивающих указанные требования, был проведен эксперимент по отгонке сульфата аммония (класс чистоты ХЧ) при постоянной мощности дистилляции 80 % и варьировании времени дистилляции от нескольких секунд до 10 мин, с дальнейшим определением объема отгоняемого дистиллята и степени извлечения азота N по формуле

$$V_d = (W_{\text{изм}} / W_{\text{расч}}) \cdot 100, \quad (2)$$

где $W_{\text{изм}}$ — измеренная массовая доля азота в пробе сульфата аммония; $W_{\text{расч}}$ — массовая доля азота в пробе сульфата аммония, полученная расчетным путем с учетом массовой доли основного вещества в реактиве.

Выявлено, что объем отгоняемого дистиллята может также использоваться в качестве критерия полноты извлечения азота. В результате экспериментов установлено оптимальное время дистилляции 10 мин, а получаемый объем отгоняемого дистиллята составляет (250 ± 5) см³.

Выбор оптимального способа фиксации КТТ. Вторичный эталон ГВЭТ 176-1—2010 позволяет проводить кислотно-основное титрование либо со стеклянным электродом, либо с фототродом на длинах волн 520; 555; 590; 620; 660 нм. Оптимальную длину волны, устанавливаемую на фототроде, выбирали из полученных спектров поглощения в видимой области со смешанным индикатором (метиленовый красный и бромкрезоловый зеленый) при различных значениях

pH на спектрофотометре Helios фирмы Spectronic Unicam (Великобритания) (рис. 2). На рис. 2 показано, что максимальная разница между оптической плотностью кислотной и основной форм индикатора наблюдается на длине волны 530 нм. В качестве оптимальной длины волны выбрана ближайшая из доступных для применения — 520 нм.

Для выбора оптимального способа фиксации КТТ проанализированы кривые титрования, найденные при помощи стеклянного электрода и фототрода с длиной волны 520 нм (рис. 3). Скачок на кривой титрования с фототродом составляет около 500 мВ, в то время как со стеклянным электродом — менее 300 мВ. Таким образом, применение фототрода позволяет существенно повысить чувствительность системы индикации КТТ, так как скачок на кривой титрования с фототродом более чем в 1,5 раза больше по сравнению со скачком, обеспечиваемым стеклянным электродом.

Определение метрологических характеристик СО. В общем случае в соответствии с [10, 11] суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения СО определяют уравнением

$$u_c(A) = \sqrt{u_{char}^2 + u_h^2 + u_{lts}^2 + u_{sts}^2}, \quad (3)$$

где u_{char} — неопределенность от способа характеристики СО; u_h — неопределенность от неоднородности материала СО; u_{lts} , u_{sts} — неопределенности от долго- и кратковременной нестабильности материала СО, соответственно.

Расширенную неопределенность аттестованного значения рассчитывают с коэффициентом охвата $k = 2$.

Оценка неопределенности от способа характеристики. Для полноты учета составляющих неопределенности на рис. 4 приведена диаграмма причинно-следственных связей. Источниками неопределенности измерения массовой доли азота (белка) по типу В, исходя из (1), являются измерения атомной массы азота, массы навески, объема раствора и концентрации титранта (H_2SO_4), а также неопределенность определения конечной точки эквивалентности. Вклады в неопределенность измерений (см. (1)), обусловленные входящим в состав ГВЭТ 176-1—2010 оборудованием, установлены в документации на эталон.

Источники неопределенности, которые не входят непосредственно в уравнение измерений, но влияют на результат, и обусловлены процедурами разложения и дистилляции пробы, оценены путем проведения двух многофакторных экспериментов. Факторы первого эксперимента — время разложения, объем отгоняемого дистиллята и масса навески, второго — масса катализатора, объемы серной кислоты, перекиси водорода и гидроксида натрия. Планы многофакторного эксперимента составлены с учетом [12, 13]. По F-критерию Фишера показана адекватность использованных моделей, а по t-критерию Стьюдента проведена проверка значимости полученных коэф-

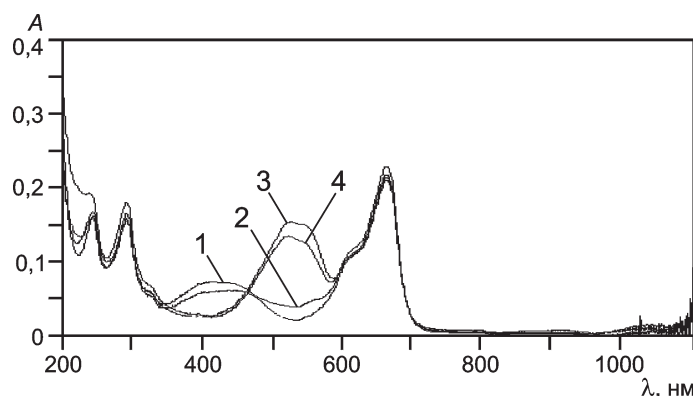


Рис. 2. Зависимость оптической плотности A индикатора от длины волны λ : 1, 2, 3, 4 — соответственно $pH = 8,18; 5,56; 3,33; 2,50$

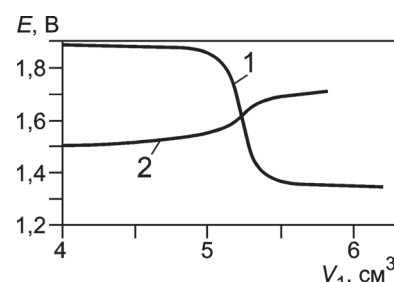


Рис. 3. Кривые титрования, полученные при помощи фототрода (кривая 1, $\lambda = 520$ нм) и стеклянного электрода (кривая 2)

фициентов регрессий. При построении бюджета неопределенности было решено учесть все вклады.

Стандартную неопределенность по типу А согласно [14] рассчитывали при $n = 10$. Неопределенность от способа характеристики вычисляли по формуле [14]:

$$u_{char} = \sqrt{u_B^2 + u_A^2}. \quad (4)$$

В табл. 1 представлен бюджет неопределенностей результатов измерений массовой доли азота для оценки неопределенности от характеристики СО на ГВЭТ 176-1—2010.

Оценка неопределенности от неоднородности. Оценивание неоднородности материала СО молока сухого проводили методом дисперсионного анализа с учетом [12], для реализации которого материал разделили на пять частей и

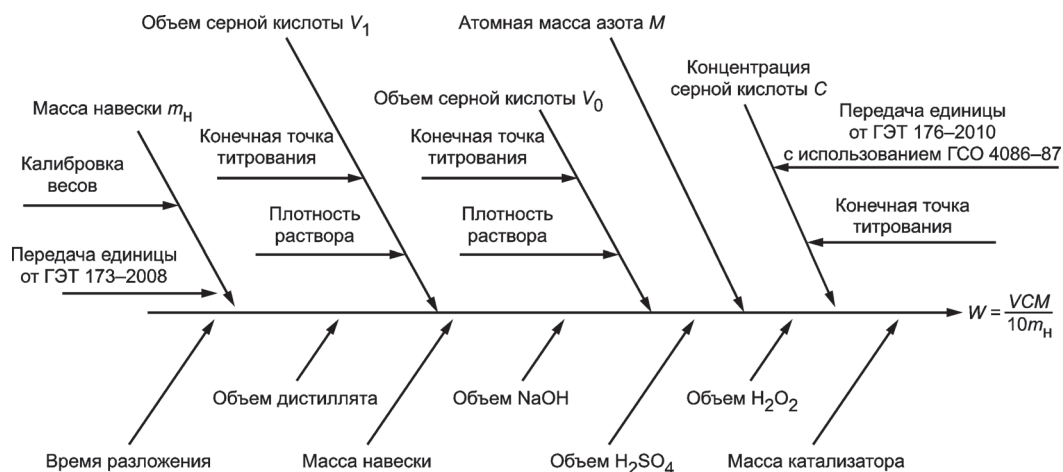


Рис. 4. Диаграмма причинно-следственных связей измеряемой величины и влияющих факторов

Таблица 1

Бюджет неопределенностей результатов измерений массовой доли азота

Источник	Оценка	Стандартная неопределенность u_i	Коэффициент чувствительности c_i	Закон распределения	Число степеней свободы ν_i	$c_i u_i$
Массовая доля азота в пробе W , %	4,4900	$1,12 \cdot 10^{-2}$	1	Нормальный	9	$1,12 \cdot 10^{-2}$
Масса навески и бюксы m_2 , г	0,8900	$2,89 \cdot 10^{-5}$	-0,3637	Равномерный	∞	$-1,05 \cdot 10^{-5}$
Масса бюксы m_1 , г	0,0086	$2,89 \cdot 10^{-5}$	0,3637	То же	∞	$1,05 \cdot 10^{-5}$
Объем раствора H_2SO_4 , израсходованный на титрование, cm^3 при анализе пробы V_1 в холостом опыте V_0	28,2526 0	$3,26 \cdot 10^{-2}$ 0	0,1589 0,1589	« — » « — »	∞ ∞	$5,18 \cdot 10^{-5}$ 0
Атомная масса азота M , г/моль	14,0067	$4,04 \cdot 10^{-6}$	0,3206	« — »	∞	$1,30 \cdot 10^{-6}$
Молярная концентрация H_2SO_4 , использованной для титрования M , моль/дм ³	0,1000	$1,73 \cdot 10^{-4}$	44,9000	« — »	∞	$7,78 \cdot 10^{-3}$
КТТ, мВ	1600	$1,30 \cdot 10^{-4}$	1,0000	« — »	∞	$1,30 \cdot 10^{-4}$
Оптимальное время разложения, ч	3	$2,89 \cdot 10^{-1}$	0,0100	« — »	∞	$2,89 \cdot 10^{-3}$
Оптимальная масса навески m_n , г	1	$5,77 \cdot 10^{-3}$	0,6400	« — »	∞	$3,70 \cdot 10^{-3}$
Оптимальный объем дистиллята V_d , м ³	250	2,8930	0,0004	« — »	∞	$1,15 \cdot 10^{-3}$
Оптимальная масса катализатора, г	2	0,0580	0,0380	« — »	∞	$2,19 \cdot 10^{-3}$
Оптимальный объем, cm^3 H_2SO_4 H_2O_2 NaOH	10 10 40	0,0580 0,0580 0,5783	0,0069 0,0430 0,0038	« — » « — » « — »	∞ ∞ ∞	$3,98 \cdot 10^{-4}$ $2,48 \cdot 10^{-3}$ $2,19 \cdot 10^{-3}$
u_{char}						0,016
$U (k = 2, P = 0,95)$						0,03

с каждой провели по пять измерений. В результате установлено, что в диапазоне массовой доли азота 1—8 % характеристика от неоднородности u_h равна 0,008 %.

Оценка неопределенности от нестабильности. Стабильность материала СО исследовали методом классического старения. Массовую долю азота определяли на ГВЭТ 176-1—2010 один раз в месяц в течение 6 мес. В результате чего установлен срок годности СО состава молока сухого, равный 6 мес. Эксперименты по оцениванию кратковременной стабильности массовой доли азота в молоке сухом показали возможность доставки образцов в условиях максимально возможного разброса значений влажности и температуры окружающего воздуха в течение 14 дней. Согласно [10] при расчете неопределенности аттестованного значения было принято решение не учитывать неопределенность от кратковременной нестабильности.

Таким образом, разработанный ГСО 9563—2010 состава молока сухого цельного по своим метрологическим характеристикам (табл. 2) соответствует зарубежным аналогам, метрологические характеристики которых представлены в табл. 3. Полученные метрологические характеристики позволяют использовать ГСО 9563—2010 для контроля точности аттестованных методик измерений, в том числе стандартизованных по [15, 16], а также для испытаний, поверки,

калибровки и градуировки экспрессных анализаторов, основанных на различных методах измерений. В 2012—2013 гг. ГСО 9563—2010 был применен при испытаниях в целях утверждения типа средств измерений, основанных на методе Дюма [3], а именно анализаторов азота NDA 701 фирмы VELP Scientifica SRL (Италия) и TRUMAC фирмы LECO Corporation (США).

Таблица 2

Метрологические характеристики ГСО 9563—2010 состава молока сухого цельного (АСМ-1)

Аттестованная характеристика	Интервал значений аттестуемой характеристики ГСО, %	Расширенная неопределенность аттестованного значения СО ($k = 2$), %
Массовая доля азота*	2—6	0,05
Массовая доля влаги**	2—5	0,15

* Массовая доля азота в пересчете на абсолютно-сухое вещество.

** Массовая доля влаги аттестована при помощи ГЭТ 173—2008 [6, 7].

Таблица 3

Метрологические характеристики CRM

Метрологические характеристики CRM	CRM		
	Обезжиренное сухое молоко BCR 063R	Цельное сухое молоко BCR-380R	Обезжиренное сухое молоко BCR-380R
Аттестованное значение — массовая доля азота	65,3 мг/г	28,6 г/100 г	38,2 г/100 г
Неопределенность	0,8 мг/г*	1 %**	1 %**

* Полуширина доверительного интервала полученного среднего значения при $P = 0,95$.

** Относительная расширенная неопределенность с коэффициентом охвата $k = 2$ в пересчете на абсолютно сухое вещество.

Значимость разработки ГСО 9563—2010 подтверждена протоколом № 41—2012 от 24.05.2012 г. Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (МГС) содружества независимых государств, который утвердил ГСО 9563—2010 в качестве межгосударственного с присвоением номера МСО 1781:2012 и допустил его применение на территории стран содружества МГС без ограничений.

Выводы. Выбраны оптимальные параметры для определения массовой доли азота на ГВЭТ 176-1—2010. Разработан и утвержден ГСО 9563—2010 состава молока сухого цельного, аттестованные значения которого имеют установленную прослеживаемость к ГВЭТ 176-1—2010 и ГЭТ 173—2008. Метрологические характеристики разработанного ГСО 9563—2010 находятся на уровне мировых аналогов.

Литература

1. **Федеральный закон** Российской Федерации от 12 июня 2008 г. № 88-ФЗ «Технический регламент на молоко и молочную продукцию».
2. **Федеральный закон** Российской Федерации от 24 июня 2008 г. № 90-ФЗ «Технический регламент на масложировую продукцию».
3. **Волюнец В. Ф., Волюнец М. П.** Аналитическая химия азота. М.: Наука, 1977.
4. **Крашенинина М. П. и др.** Оценка точности методов обработки кривых кислотно-основного титрования при потенциометрическом способе фиксации данных // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. № 12. С. 68—72.

5. **Медведевских С. В.** Статистические модели объекта и процесса измерений во влагометрии твердых веществ // Измерительная техника. 2011. № 9. С. 21—25; **Medvedevskikh S. V.** Statistical models of an object and process of measurements in hygrometry of solid substances // Measurement Techniques. 2011. V. 54. N 9. P. 992—998.

6. **Медведевских М. Ю. и др.** Дополнительные исследования источников неопределенности результатов измерений массовой доли влаги в зерне и зернопродуктах с помощью ГЭТ 173—2008 в рамках подготовки к ключевым сличениям // Измерительная техника. 2012. № 9. С. 66—69; **Medvedevskikh M. Yu. e. a.** Additional studies of sources of uncertainty of results of measurement of mass fraction of moisture in grain and grain products by means of get 173—2008 as part of preparation for key comparisons // Measurement Techniques. 2012. V. 55. N 9. P. 1102—1107.

7. **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. e. a.** 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.

8. **Федеральный** информационный фонд по обеспечению единства измерений [Официальный сайт]. <http://www.fundmetrology.ru> (дата обращения 19.02.2013 г.).

9. **МИ 3174—2009.** ГСИ. Установление прослеживаемости аттестованных значений стандартных образцов.

10. **ISO/IEC Guide 35:2006.** Natural rubber latex concentrate — Determination of mechanical stability.

11. **РМГ 93—2009.** ГСИ. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов.

12. **РМГ 53—2002.** ГСИ. Стандартные образцы. Оценивание метрологических характеристик с использованием эталонов и образцовых средств измерений.

13. **Дерффель К.** Статистика в аналитической химии / Пер. с нем. М.: Мир, 1994.

14. **Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК.** Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях / Пер. с англ. Р. Л. Кадиса, Г. Р. Нежиховского, В. Б. Симины, под ред. Л. А. Конопелько. 2-е изд. СПб.: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002.

15. **ГОСТ 30648.2—99.** Продукты молочные для детского питания. Методы определения общего белка.

16. **ГОСТ 23327—98.** Молоко и молочные продукты. Метод измерения массовой доли общего азота по Кьельдалю и определение массовой доли белка.

Дата принятия 19.04.2013 г.