

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-6-70-80>

ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПЕРВИЧНАЯ РЕФЕРЕНТНАЯ МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ ЗОЛЫ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ И ПРОДОВОЛЬСТВЕННОМ СЫРЬЕ

© Мария Юрьевна Медведевских, Анна Сергеевна Сергеева*,
Мария Павловна Крашенинина, Ольга Сергеевна Шохина

Уральский научно-исследовательский институт метрологии, Россия, 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4;
*e-mail: lab241@uniim.ru

*Статья поступила 1 марта 2019 г. Поступила после доработки 28 апреля 2019 г.
Принята к публикации 29 апреля 2019 г.*

Рассмотрена проблема отсутствия прослеживаемости результатов измерений содержания золы к государственным эталонам единиц величин. Выявлены особенности в области измерений массовой доли золы в пищевой промышленности: зависимость результатов измерений от условий анализа, неполнота информации о режимах измерений и метрологических характеристиках в стандартизированных методиках, отсутствие стандартных образцов. Описаны метод измерений и оборудование для реализации государственной первичной референтной методики измерений (ГПРМИ) массовой доли золы в пищевых продуктах и продовольственном сырье (зерне, зернопродуктах, крахмале, сахаре, молочных, низколактозных и безлактозных продуктах, комбикормах и кормовых компонентах). Изложена процедура установления методических параметров (температура, продолжительность сжигания, масса навески) в ходе разработки ГПРМИ с использованием стереоскопического панкратического микроскопа и термогравиметрического анализатора с масс-спектрометрическим детектором из состава Государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173-2017. Описан алгоритм оценки неопределенностей измерений массовой доли золы с указанием выявленных источников неопределенности и их вклада в суммарную неопределенность результатов измерений с привлечением многофакторного эксперимента, регрессионного анализа и однофакторного дисперсионного анализа ANOVA. Приведены метрологические характеристики, область применения и назначение ГПРМИ. Представлены результаты межлабораторных сличительных испытаний, подтверждающие эквивалентность разработанной ГПРМИ аналогичным методикам (методам), используемым в международной аналитической практике. Продемонстрирована применимость разработанной ГПРМИ для определения аттестованных значений массовой доли сырой золы при испытаниях стандартных образцов состава комбикормов.

Ключевые слова: первичная референтная методика измерений; пищевые продукты; продовольственное сырье; зола; сырая зола; зольность; термогравиметрический анализ; масс-спектрометрия; стандартный образец.

STATE PRIMARY REFERENCE PROCEDURE FOR THE MEASUREMENT OF ASH MASS FRACTION IN FOOD, FOODSTUFF AND ALIMENTARY RAW MATERIALS

© Mariya Yu. Medvedevskikh, Anna S. Sergeeva*, Mariya P. Krasheninina,
Olga S. Shokhina

Ural Scientific Research Institute for Metrology, 4 Krasnoarmeiskaya st., Yekaterinburg, 620075, Russia;
*e-mail: lab241@uniim.ru

Received March 1, 2019. Revised April 28, 2019. Accepted April 29, 2019.

The lack of traceability of the results of ash content measurements to the state standards of measurement units is considered. The problems of ash mass fraction measurement in food industry are revealed: dependence of the measurement results on conditions of the analysis, incomplete information on the modes of measurements and metrological characteristics in standardized methods, the absence of reference materials. We present information about the measurement method and equipment for implementation of the State primary reference procedure (SPRP) for measuring the ash mass fraction in food and foodstuff

(grain, grain products, starch, sugar, dairy products, low-lactose products, lactose-free products, compound feeds and feed components) and describe the procedure of determining the methodological parameters (temperature, duration of combustion, weight of sample) in the course of the SPRP development using a stereoscopic pancreatic microscope and thermogravimetric analyzer with mass spectrometric detector (implementing TGA-MS methods) included in the State primary measurement standard of mass fraction and mass (molar) concentration of water in liquid and firm substances and materials GET 173 – 2017. The described algorithm for estimating the uncertainty of the ash mass fraction measurements using multifactor experiment, regression analysis and single-factor ANOVA provide information about the sources of the uncertainty and their contributions to the total uncertainty of measurement results. The metrological characteristics, scope and purpose of SPRP are presented. The results of interlaboratory comparisons confirming the equivalence of the developed SPRP to similar measurement procedures (methods) of foreign countries are presented. The applicability of the developed SPRP for determination of the certified values of the mass fraction of crude ash to testing reference standards of compound feed composition is demonstrated.

Keywords: primary reference measurement procedure; food products; alimentary raw materials; ash; crude ash; ash content; thermogravimetric analysis; mass spectrometry; reference material.

Введение

Содержание золы — один из важнейших показателей качества пищевых продуктов и продовольственного сырья, характеризующий их минеральную питательность. Требования к содержанию золы установлены в стандартах на технические условия для зерновых и зернобобовых культур, зернопродуктов, комбикормов и кормовых компонентов, крахмала, сахара. Допустимые значения массовой доли золы в молочных, низколактозных, безлактозных продуктах для детского питания регламентированы в Технических регламентах Таможенного союза [1, 2].

Термином «зола» называют остаток минеральных веществ в анализируемой пробе после сжигания всех органических веществ. Содержание золы определяют гравиметрическим методом путем нагрева тигля с навеской в муфельной печи при контролируемой температуре. Массовую долю золы рассчитывают по убыли массы. Окончание процесса озоления, как правило, контролируют визуально (зола однородная, цвет бело-серый, нет обугленных, несгоревших частиц) и гравиметрически (по достижении постоянной массы).

Однако в этом случае результаты определения золы зависят от условий анализа (температура, продолжительность сжигания, масса навески), которые должны быть подобраны экспериментально для каждого продукта. Анализ литературных данных [3 – 8] показывает, что из всех факторов наибольшее влияние на процесс озоления оказывают температура и время озоления. С одной стороны, недостаточно высокая температура и малое время озоления могут привести к неполному сгоранию вещества [5], а с другой — значительное повышение температуры может привести к разложению веществ золы остатка, а увеличение времени — к неоправданному затягиванию и так продолжительного процесса озоления. Например, согласно работе [3] время

озоления в зависимости от анализируемого продукта может изменяться от 4 до 18 ч. Кроме того, химический состав получаемой золы также меняется в зависимости от режима озоления и вида исследуемой пробы. Следовательно, измеренные значения содержания золы не могут быть прослежены к эталонам, входящим в обобщенную поверочную схему, которая характеризует состав органических и неорганических веществ и материалов [9].

Другой проблемой в области определения золы является неполнота информации о режимах измерения, приведенных в стандартизованных методиках. Например, в ГОСТ 10847 [10] на определение зольности зерна приведены очень широкие диапазоны температур обугливания (от 400 до 500 °C) и озоления (от 600 до 900 °C), а также отсутствует информация о продолжительности сжигания. Такая неточность в указании условий озоления ведет к неудовлетворительной сопоставимости результатов определения зольности зерна, получаемых в разных лабораториях. Помимо этого, в большинстве стандартов, регламентирующих определение золы, отсутствуют сведения о точности получаемых результатов измерений. Метрологические характеристики описанных методов включают только предел повторяемости (сходимости), в редких случаях дополнительно указан предел воспроизводимости. И, наконец, среди стандартных образцов (СО) утвержденных типов отсутствуют СО состава пищевых продуктов, аттестованные на содержание золы. Потребность разработки данных СО постоянно возрастает в связи с увеличением числа применяемых типов экспрессных анализаторов качества пищевых продуктов, основанных на спектроскопии в ближней инфракрасной области.

Таким образом, для обеспечения сопоставимости результатов измерений содержания золы при анализе пищевых продуктов актуальным яв-

ляется создание первичной референтной методики измерений, позволяющей получать результаты измерений без их прослеживаемости [11].

Настоящая статья посвящена результатам создания Государственной первичной референтной методики измерений (ГПРМИ) массовой доли золы в пищевых продуктах и продовольственном сырье в ходе выполнения Федеральным государственным унитарным предприятием «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ») мероприятий в рамках реализации Стратегии обеспечения единства измерений в Российской Федерации [12].

Экспериментальная часть

Метод измерений и оборудование. ГПРМИ включает пробоподготовку, озоление навески анализируемой пробы в условиях, определяемых методикой измерений, и последующее гравиметрическое измерение массы минерального остатка после озоления.

Массовую долю золы, W_A , %, в испытываемой пробе вычисляют по формуле

$$W_A = \frac{(m_3 - m_1) \cdot 100}{m_2 - m_1}, \quad (1)$$

где m_1 — масса тигля, г; m_2 — масса тигля с навеской, г; m_3 — масса тигля с золой после сжигания навески, г.

Для термогравиметрического определения золы использовали Государственный эталон единицы массы 1-го разряда в диапазоне значений от 0,01 до 220 г — № 3.1.ZZC.0001.2012 — весы лабораторные электронные LE 225 D (диапазон измерений — 0,01 – 220 г, расширенная неопределенность весов U ($k = 2$) до 50 г вкл. — 0,00014 г); лабораторную электропечь сопротивления SNOL 8.2/1100, снабженную системой вентиляции и воздухоотвода (диапазон задания температуры — 50 – 1100 °C, нестабильность поддержания — $\pm 0,9$ °C, неравномерность по объему — ± 10 °C) и инфракрасную печь InKjel M (диапазон установки температуры — 20 – 500 °C, неравномерность распределения температуры нагревательного блока — $\pm 0,5$ °C, нестабильность температуры нагревательного блока — ± 1 °C).

Вспомогательное оборудование для подготовки проб включает размалывающее устройство, ножевую мельницу с охлаждением рабочей камеры, полуавтоматический вибрационный ситовой шейкер с комплектом сит и делитель проб.

Качество получаемой золы контролировали визуально и с использованием стереоскопического панкратического микроскопа (МСП-2, вариант 3).

Полноту сжигания органических веществ проверяли с использованием эталонной установки, входящей в состав Государственного первичного эталона единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173–2017, методом термогравиметрического анализа с масс-спектрометрическим детектированием (ТГА-МС). Состав и метрологические характеристики установки подробно описаны в работе [13].

Исследование проводили в динамическом режиме (при нагревании с постоянной скоростью 5 °C/мин). Состав выделяющихся из зольных остатков летучих продуктов контролировали с помощью масс-детектора в режиме MID (Multiple Ion Detection Mode) — мониторинга выбранных ионов — регистрировали зависимость ионного тока от температуры для выбранных массовых чисел. Поскольку в результате сгорания органических веществ в основном выделяются углекислый газ и вода, были выбраны соотношения m/z 18 и 17 а.е.м., соответствующие образующимся в результате фрагментации молекулам воды, и 44 а.е.м., соответствующие молекулам углекислого газа.

Массовую долю воды в исследуемых продуктах определяли с использованием эталонной установки воздушно-тепловой сушки из состава Государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173–2017.

Обсуждение результатов

Выбор температуры и времени озоления. Для установления температуры и времени озоления руководствовались следующими критериями:

однородность полученной золы, достижение бело-серого цвета, отсутствие несгоревших частиц (визуальный контроль);

достижение постоянной массы озоленного остатка (взвешивание);

минимальный разброс результатов измерений массовой доли золы (сравнение среднеквадратического отклонения);

полнота сжигания органических веществ (анализ выделяющихся при озолении веществ).

Далее рассмотрен пример определения температуры и времени озоления для проб сухого молока.

На рис. 1 приведены фотографии тиглей с золой, полученной при сжигании проб сухого молока в течение 5 ч при различных температурах.

Из рис. 1 видно, что остатки, полученные при нагревании на воздухе в течение одного и того же времени, но при разных температурах, суще-

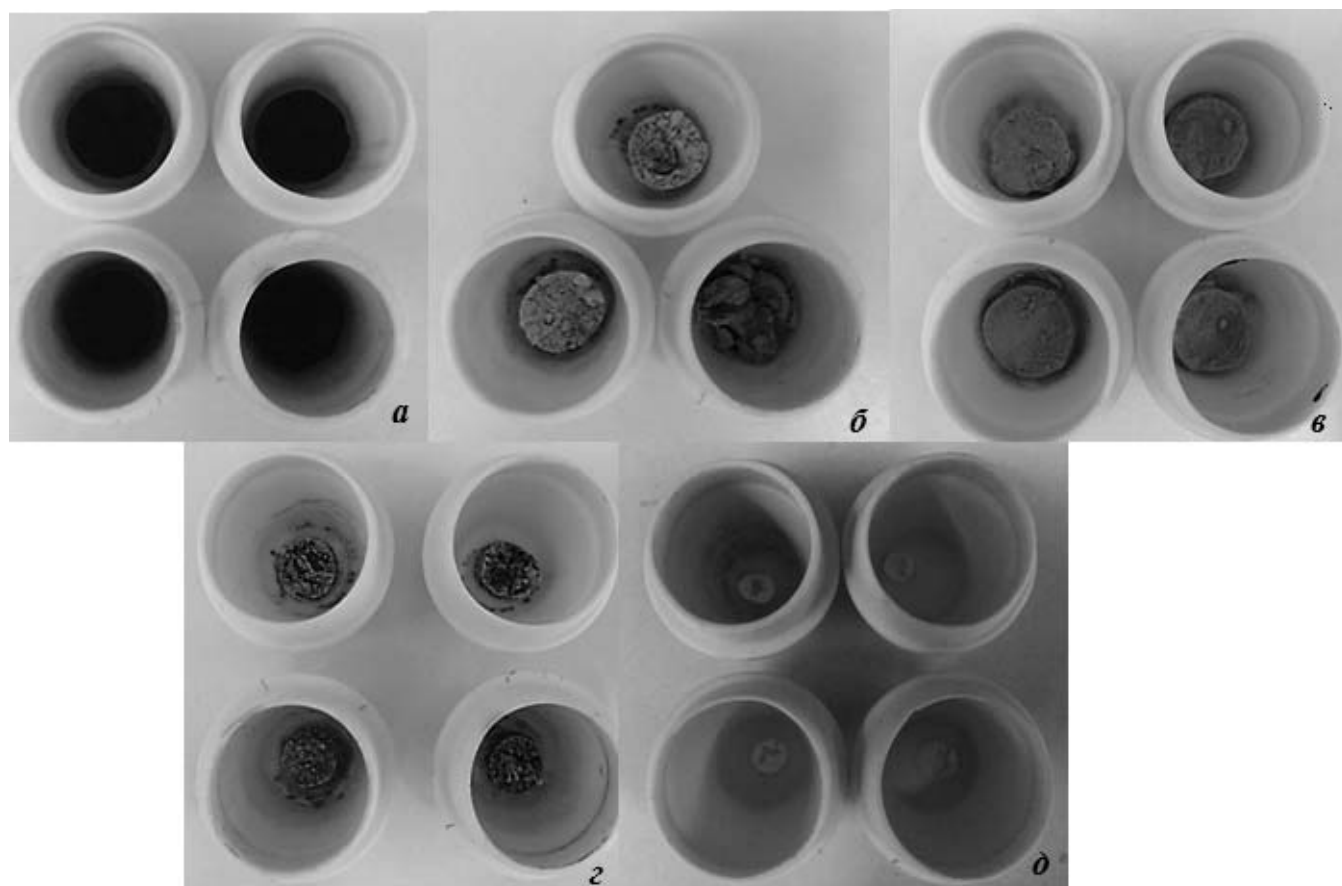


Рис. 1. Фотографии тиглей с золой сухого молока, полученной после сжигания в течение 5 ч при различных температурах, °C: 200 (а); 450 (б); 550 (в); 600 (г); 800 (д)

ственно отличаются между собой по морфологическим признакам. При озолении при низкой температуре (200 °C) получаемый остаток представляет собой спекшийся комок черного цвета (см. рис. 1, а), что свидетельствует о неполном сгорании органических веществ. После сжигания при 450 °C получаемый остаток — рыхлый, имеет темно-серый цвет и визуально кажется однородным (см. рис. 1, б). Однако при изучении полученного остатка с помощью микроскопа МСП-2 при 80-кратном увеличении (свет искусственный, отраженный) было установлено наличие в массе остатка множества обугленных и полностью не сгоревших частиц (рис. 2, а). Зольный остаток, полученный при озолении образцов при 550 °C, имеет рыхлую структуру и светло-серый цвет (см. рис. 1, в). При изучении полученного остатка с помощью микроскопа МСП-2 при таком же увеличении в массе остатка несгоревших частиц обнаружено не было (рис. 2, б).

В процессе озоления при 600 °C (см. рис. 1, г) на поверхности пробы наблюдается образование твердой корочки белого цвета, под которой находится вещество черного цвета. Такая картина свидетельствует о том, что на поверхности пробы образовался оксидный слой, который препят-

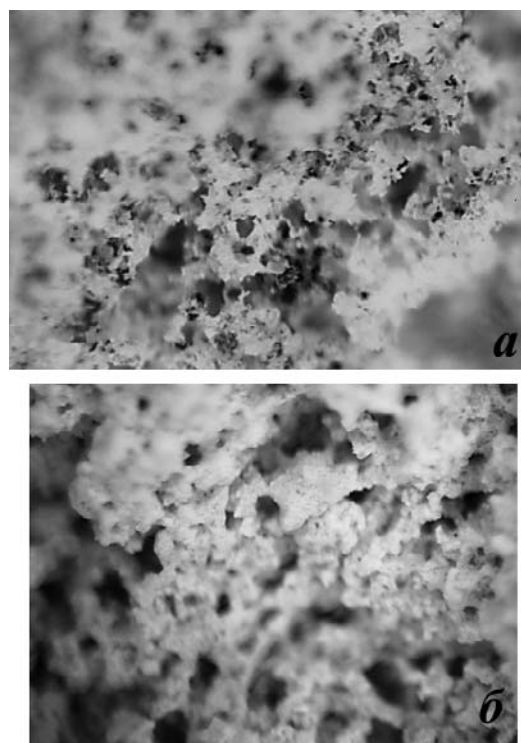


Рис. 2. Фотографии в поле зрения микроскопа МСП-2 ($\times 80$, свет искусственный, отраженный) тиглей с золой сухого молока, полученной после сжигания в течение 5 ч при различных температурах, °C: 450 (а), 550 (б)

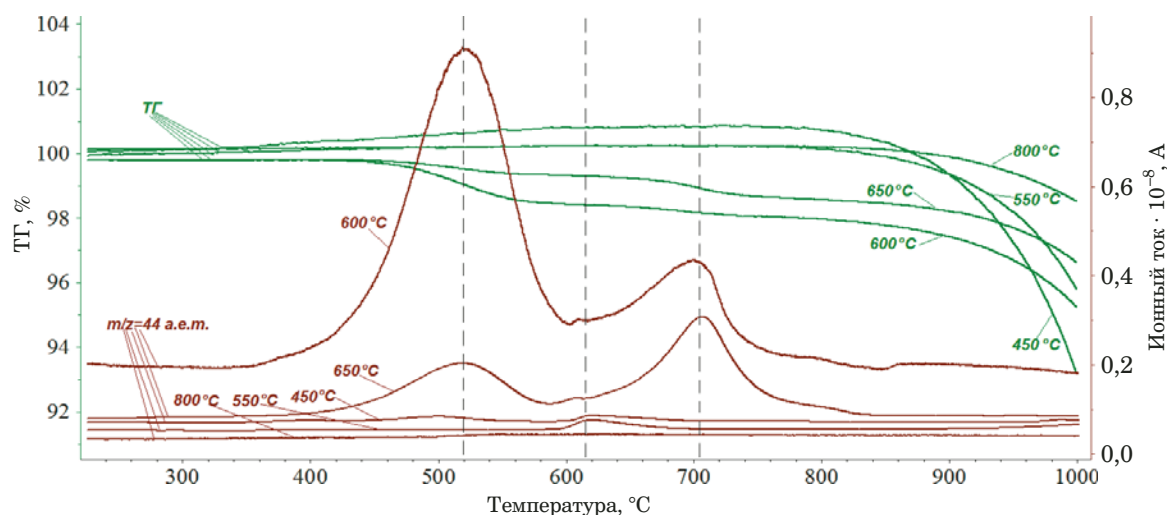


Рис. 3. Типичные термограммы, зарегистрированные в динамическом режиме (со скоростью нагрева 5 °С/мин), и температурные зависимости ионного тока для $m/z = 44$ а.е.м., зарегистрированные в режиме MID, образцов золы сухого молока, полученной после сжигания при различных температурах в течение 5 ч

ствует проникновению кислорода вглубь пробы, что обуславливает неполное сгорание органических веществ, а также разложение карбонатов и гидрокарбонатов, что приводит к завышенным результатам измерений массовой доли золы.

При дальнейшем повышении температуры продолжается процесс разложения неорганических веществ, сопровождающийся образованием оксидов. Поэтому остаток, полученный при сжигании образцов при 800 °С (см. рис. 1, д), представляет собой твердое белое вещество.

Для подтверждения или опровержения результатов визуального контроля полноту сжигания органических веществ в зольных остатках, полученных ранее при разных температурах, проверяли с помощью эталонной установки ТГА-МС.

В качестве примера на рис. 3 приведены типичные термограммы и зависимости ионного тока для $m/z = 44$ а.е.м., полученные при анализе образцов золы сухого молока (после сжигания при различных температурах в течение 5 ч).

Из рис. 3 видно, что наибольшее изменение массы и выделение углекислого газа наблюдаются для зольных остатков, полученных при сжигании проб при 600 и 650 °С. При этом выделение углекислого газа происходит трижды (максимумы на кривой ионного тока) — при температурах, близких к 520, 610 и 705 °С (на рис. 3 обозначены пунктирной линией).

Такая картина хорошо согласуется с результатами, полученными ранее (см. рис. 1, з), и свидетельствует о том, что при температурах выше 600 °С оксидная пленка, образующаяся на поверхности озоляемой пробы, препятствует полному сгоранию органических веществ в ней. В ре-

зультате этого при сжигании в динамическом режиме зольного остатка, полученного при указанных условиях, при температуре около 520 °С происходит выделение углекислого газа, обусловленное окислением оставшихся в зольном остатке органических веществ.

Выделение углекислого газа при температуре, близкой к 520 °С, также происходит и при сжигании в динамическом режиме зольного остатка, полученного при 450 °С в течение 5 ч, что свидетельствует о неполном сгорании органических веществ в пробе при данных условиях.

Отсутствие указанных пиков при сжигании остатков, полученных при 550 и 800 °С, свидетельствует об отсутствии органических компонентов в них.

Из рис. 3 также видно, что при нагревании всех зольных остатков, полученных при сжигании проб при температурах 450, 550, 600 и 650 °С, в динамическом режиме наблюдается выделение углекислого газа при температурах, близких к 610 °С. Однако в соответствии со значениями ионного тока для $m/z = 17$ и 18 а.е.м. выделение углекислого газа в данном случае не сопровождается выделением воды. Это свидетельствует о том, что данный процесс не связан со сгоранием органических компонентов пробы, а выделение углекислого газа, скорее всего, обусловлено процессами, протекающими в неорганической части остатка, например, с разложением термонестабильных солей, таких как карбонаты, до оксидов [14].

Выделение углекислого газа также наблюдается при нагревании зольных остатков, полученных при сжигании проб при 600 и 650 °С, в динамическом режиме до температур, близких

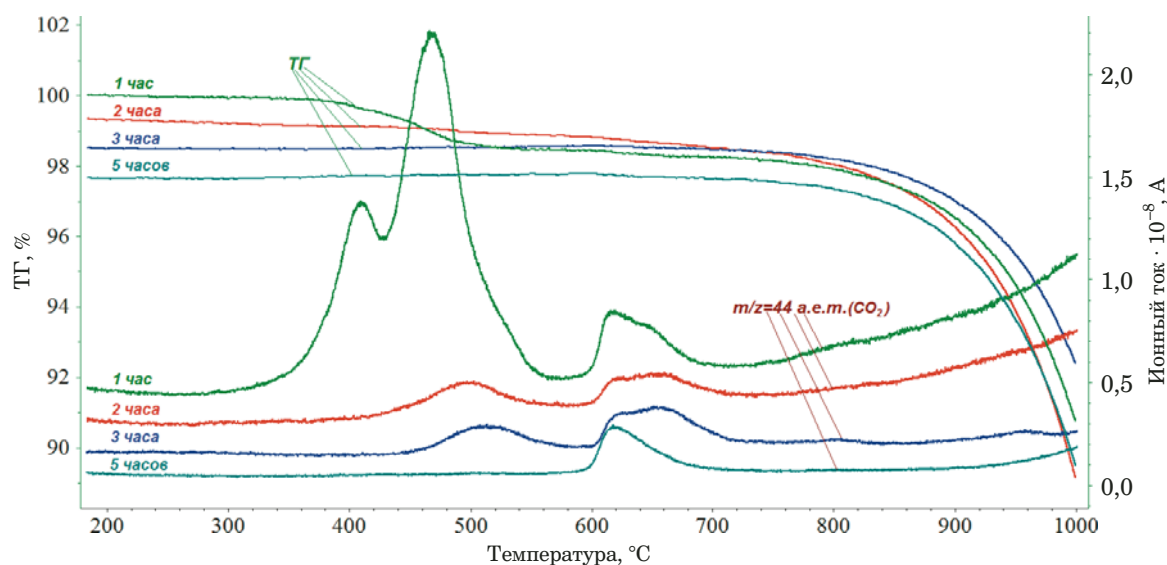


Рис. 4. Типичные термограммы, зарегистрированные в динамическом режиме (со скоростью нагрева 5 °С/мин), и температурные зависимости ионного тока для $m/z = 44$ а.е.м., зарегистрированные в режиме MID, образцов золы сухого молока, полученной путем сжигания при температуре 550 °С в течение разного времени

к 705 °С (см. рис. 3). Это явление обусловлено процессами, протекающими в неорганической части остатков, и, вероятно, связано с одновременным наличием в них неорганических солей и оксидов. Установление конкретных процессов, протекающих в неорганической части остатков, и причин, их вызывающих, не входило в задачу настоящего исследования.

На основании полученных результатов в качестве температуры озоления для проб сухого молока была выбрана температура 550 °С.

После выбора температуры были проведены эксперименты по варьированию времени озоления. В качестве примера на рис. 4 представлены термограммы зольного остатка сухого молока, полученного путем сжигания пробы при температуре 550 °С в течение разного времени.

Как видно из рис. 4, наибольшая потеря массы и выделение углекислого газа наблюдаются при нагревании зольного остатка, полученного при сжигании пробы сухого молока при 550 °С в течение одного часа. При этом выделение углекислого газа происходит в диапазоне температур от 250 до 550 °С и связано со сгоранием органических компонентов пробы, что свидетельствует о ее неполном озолении. Второй максимум выделения углекислого газа наблюдается при температуре, близкой к 610 °С. Как уже было показано выше, это не связано со сгоранием органических компонентов пробы, а обусловлено процессами, протекающими в неорганической части остатка.

При нагревании зольного остатка, полученного при сжигании проб сухого молока при 550 °С в течение двух и трех часов, выделение углекислого газа происходит дважды. Первый

раз — при температурах, близких к 520 °С, что связано со сгоранием органических компонентов пробы. Как видно из рис. 4, эти пики существенно меньше аналогичного пика на кривой ионного тока, полученной для пробы, озоляемой в течение одного часа. Это свидетельствует об уменьшении доли органических компонентов в пробах, озоляемых в течение двух и трех часов, по сравнению с пробой, озоляемой в течение одного часа. В то же время наличие данных пиков на кривых ионного тока свидетельствует о том, что полного озоления пробы ни в течение двух, ни в течение трех часов не происходит.

Второй максимум выделения углекислого газа, как и в случае с пробой, озоляемой в течение одного часа, наблюдается при температуре, близкой к 610 °С, и обусловлен процессами, протекающими в неорганической части остатка.

Такой вид кривых ионного тока хорошо согласуется с видом аналогичных кривых, полученных для проб, озоляемых в течение 5 ч, но при меньших температурах, например при температуре 450 °С (см. рис. 3).

В то же время из рис. 4 видно, что при нагревании зольного остатка, полученного при озолении сухого молока в течение 5 ч при температуре 550 °С, выделения углекислого газа, связанного со сжиганием органических компонентов, не происходит (отсутствует пик на кривой ионного тока в диапазоне температур, близких к 520 °С), что может свидетельствовать об отсутствии органических компонентов в зольном остатке, т.е. о полном завершении процесса озоления в течение 5 ч при температуре 550 °С.

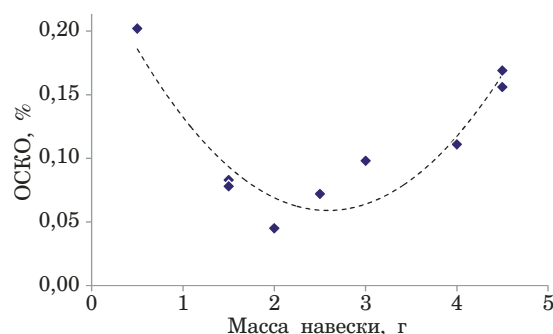


Рис. 5. Зависимость относительного среднеквадратического отклонения (ОСКО) результатов измерения массовой доли золы от массы навески для проб сухого молока

Выбор массы и времени охлаждения. Критерием выбора массы навески являлось достижение минимального разброса (среднеквадратического отклонения) результатов измерений массовой доли золы. Результаты варьирования массы навески представлены на рис. 5, выбранное значение массы навески при озолении проб сухого молока составляет 2 г.

Для получения достоверных результатов взвешивания необходимо охладить тигель с золой в эксикаторе с осушающим веществом до комнатной температуры. Экспериментально выбранное время охлаждения составило 90 мин.

Оценка показателей точности ГПРМИ. Оценку показателя правильности ГПРМИ проводят путем построения полного бюджета составляющих погрешности (неопределенности) [15]. Источниками погрешности (неопределенности), непосредственно входящими в уравнение измерений (1), являются неопределенность взвешивания массы тигля — m_1 , массы тигля с навеской — m_2 , массы тигля с золой — m_3 .

Другими источниками неопределенности, которые не входят в уравнение измерений, но оказывают влияние на результат измерений массовой доли золы (методические факторы), являются масса навески m , температура обугливания $T_{об}$, время обугливания $t_{об}$, температура озоления $T_{оз}$, время озоления $t_{оз}$, время охлаждения t . Смещение, связанное с методическими параметрами, оценивали путем проведения многофакторного эксперимента [16], результаты которого обрабатывали с помощью регрессионного анализа (пакет анализа Microsoft Excel).

Показатели повторяемости и внутрилабораторной прецизионности оценивали в соответствии с алгоритмом, представленным в разделе 5 РМГ 61 [17].

Дополнительно выделяли также составляющие погрешности, связанные с неоднородностью пробы и влиянием оператора, которые оценивали методом однофакторного дисперсионного анализа ANOVA в соответствии с алгоритмом, представленным в стандарте [18].

Типичные значения вклада различных источников в суммарную неопределенность результатов измерений массовой доли золы представлены на рис. 6 на примере пробы зерна пшеницы.

Точность результатов повышается за счет снижения неопределенности измерения массы золы путем использования весов с диапазоном измерений от 0,01 до 220 г, прошедших предварительную калибровку, выбора параметров измерения (температуры и продолжительности обугливания и озоления, массы навески, времени охлаждения), а также тщательной гомогенизации пробы и проведения большого количества параллельных измерений.

Таблица 1. Диапазоны измерений, значения показателей точности разработанной ГПРМИ

Образец	Диапазон измерений, %	Границы абсолютной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$, %	Расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k = 2$, U , %
Зерно зерновых и зернобобовых культур, зернопродукты	От 0,1 до 10,0 вкл.	$\pm 0,02$	0,02
	Св. 1,0 до 10,0 вкл.	$\pm 0,03$	0,03
Крахмал	От 0,05 до 1,0 вкл.	$\pm 0,02$	0,02
	Св. 1,0 до 1,5 вкл.	$\pm 0,03$	0,03
Сахар	От 0,003 до 0,1 вкл.	$\pm 0,003$	0,003
Молочные продукты, в том числе для детского питания	От 0,1 до 10 вкл.	$\pm 0,03$	0,03
Низколактозные, безлактозные продукты, в том числе для детского питания	От 0,1 до 10 вкл.	$\pm 0,05$	0,05
Комбикорма и кормовые компоненты	От 0,1 до 1,0 вкл.	$\pm 0,02$	0,02
	Св. 1,0 до 10 вкл.	$\pm 0,03$	0,03
	Св. 10 до 20 вкл.	$\pm 0,1$	0,1
	Св. 20 до 40 вкл.	$\pm 0,3$	0,3

Метрологические характеристики ГПРМИ массовой доли золы в пищевых продуктах и продовольственном сырье представлены в табл. 1.

Анализ действующих нормативно-технических документов в области измерений содержания золы показал (табл. 2), что разработанная ГПРМИ обладает запасом точности по отношению к стандартизованным методикам измерений в среднем в соотношении от 1:2 до 1:3.

Разработанная ГПРМИ содержит документированную процедуру контроля точности результатов измерений (всех составляющих неопределенности или погрешности).

ГПРМИ предназначена для проведения высокоточных измерений массовой доли золы, оценки правильности измерений, выполненных с использованием других методик (методов) измерений, в том числе применяемых при подтверждении соответствия продукции обязательным требованиям, которые установлены в технических регламентах Таможенного союза и Евразийского экономического союза, калибровки средств измерений и определения характеристик стандартных образцов.

Результаты международных сличений. Экспериментальное подтверждение эквивалентности разработанной ГПРМИ аналогичным методикам (методам) измерений, используемым в международной практике, проведено в ходе участия ФГУП «УНИИМ» в 2018 г. в раунде межлабораторных сличительных испытаний по определению массовой доли золы в сухом молоке (Proficiency Testing Study type B EPQS 738 Milk Powder), организованных MUVA Kempten GmbH (Германия). В раунде приняла участие 41 лаборатория из 14 стран. Для измерения массовой доли золы в сухом молоке лаборатории-участники использовали метод сжигания в муфельной печи, спектроскопию в ближней инфракрасной области

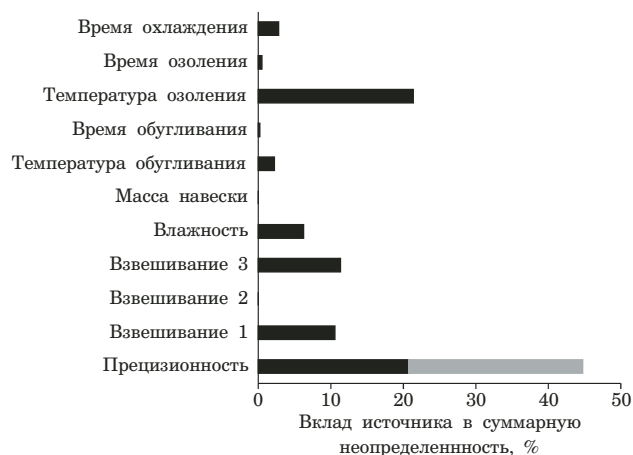


Рис. 6. Типичные значения вклада от различных источников в суммарную неопределенность (погрешность) результатов измерений массовой доли золы (штриховыми линиями обозначен вклад, связанный с неоднородностью пробы и влиянием оператора)

и ТГА-анализаторы. На рис. 7 представлены результаты определения содержания золы в образцах сухого молока.

ФГУП «УНИИМ» продемонстрировал удовлетворительный результат по двум образцам сухого молока, что свидетельствует об эквивалентности разработанной ГПРМИ аналогичным методикам (методам) иностранных государств.

Разработка стандартного образца. В 2018 – 2019 гг. ФГУП «УНИИМ» разработал набор стандартных образцов состава комбикормов (КК-1 СО УНИИМ) ГСО 11268–2019/ГСО 11270–2019.

Материал СО представляет собой комбикорм в рассыпной, гранулированной форме или в виде крупки (табл. 3), расфасованный в двойные герметичные полиэтиленовые или металлизированные пакеты; масса СО составляет от 30 до 100 г в зависимости от требований заказчика.

В качестве аттестованной характеристики, количественно характеризующей содержание

Таблица 2. Показатели точности методик, применяемых в Российской Федерации

Образец	Диапазон измерений массовой доли золы, %	Стандартизованная методика измерений (ГОСТ)	Показатели точности ГОСТ, $\pm \Delta$, %
Зерно зерновых и зернобобовых культур, зернопродукты	От 0,1 до 10 вкл.	ГОСТ ISO 2171–2016	0,05 – 0,06
		ГОСТ Р 51411–99	0,02 – 0,2
		ГОСТ 10847–74	0,07
		ГОСТ 26312.5–84	0,04
		ГОСТ 27494–2016	0,04 – 0,05
Крахмал	От 0,05 до 1,5 вкл.	ГОСТ Р 55800–2013	0,06
Сахар	От 0,003 до 0,1 вкл.	ГОСТ 12574–2016	0,005
Комбикорма и кормовые компоненты	От 0,1 до 40,0 вкл.	ГОСТ 26226–95	0,05 – 1,6
		ГОСТ 32933–2014	0,1 – 0,6
		ГОСТ 32041–2012	0,2 – 1,8

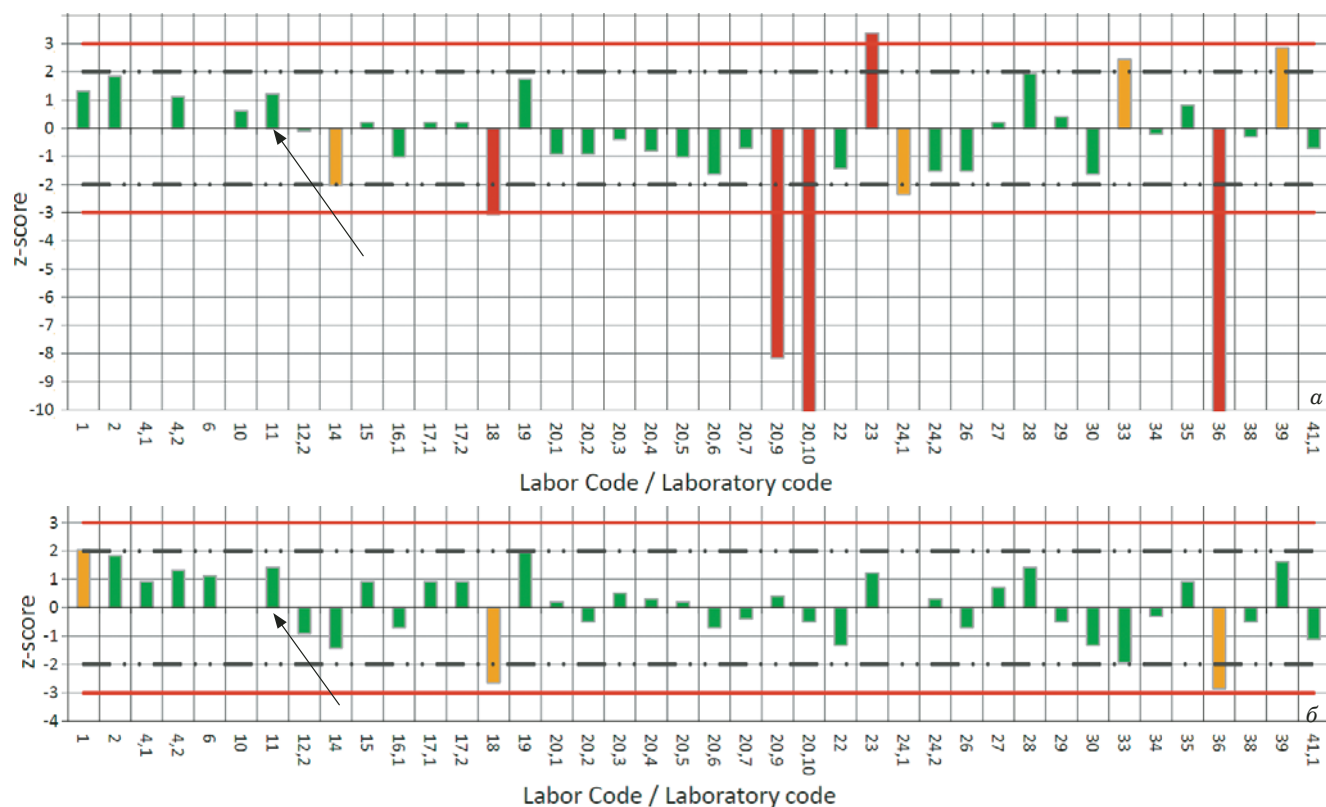


Рис. 7. Результаты раунда EPQS 738 Milk Powder (кодировый номер ФГУП «УНИИМ» — 11): *a* — образец 1; *b* — образец 2

зола, в СО состава комбикормов принята массовая доля сырой золы в пересчете на абсолютно сухое вещество. Использование в этом случае термина «сырая зола» связано с тем, что в остатке, полученном при сжигании проб комбикор-

мов в муфельной печи, помимо неорганических веществ самих кормов, могут содержаться минеральные компоненты (почва, песок и др.), ранее входившие в состав как посторонние примеси [19]. Метрологические характеристики ГСО

Таблица 3. Материал ГСО 11268–2019/ГСО 11270–2019

Индекс СО	Материал СО	НД на материал СО
КК-1-1	Комбикорм для сельскохозяйственной птицы	ГОСТ Р 51851–2001, ГОСТ Р 51899–2009, ГОСТ 18221–2018
КК-1-2	Комбикорм для свиней	ГОСТ Р 51899–2009, ГОСТ Р 52255–2004, ГОСТ 34109–2017, ГОСТ Р 51550–2000
КК-1-3	Комбикорм для крупного рогатого скота	ГОСТ Р 51899–2009, ГОСТ Р 52254–2004, ГОСТ 9268–2015

Таблица 4. Метрологические характеристики ГСО 11268–2019/ГСО 11270–2019

Аттестуемая характеристика	Интервал допускаемых аттестованных значений СО, %	Границы допускаемых значений абсолютной погрешности аттестованного значения (при $P = 0,95$), %
Массовая доля влаги	7,0 – 18,0	±0,2
Массовая доля азота *	1,60 – 4,80	±0,05
Массовая доля сырого протеина **,	10,0 – 30,0	±0,3
Массовая доля сырого жира *	1,0 – 10,0	±0,2
Массовая доля сырой золы *	1,0 – 10,0	±0,05
	10,0–20,0	±0,1

* Значения указаны в пересчете на абсолютно сухое вещество.

** Коэффициент пересчета массовой доли азота в массовую долю сырого протеина составляет 6,25.

11268–2019/ГСО 11270–2019 представлены в табл. 4.

Прослеживаемость аттестованных значений массовой доли сырой золы к единице величины «массовая доля» обеспечивается строгим соблюдением процедуры измерений по ГПРМИ массовой доли золы в пищевых продуктах и продовольственном сырье М.241.02/RA.RU.311866/2018.

ГСО 11268–2019/ГСО 11270–2019 предназначены для калибровки, градуировки средств измерений массовых долей азота (сырого протеина), влаги, сырого жира и сырой золы в комбикормах, аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовых долей азота (сырого протеина), влаги, сырого жира и сырой золы в комбикормах. СО могут применяться для поверки средств измерений состава комбикормов и для других видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля, а также контроля метрологических характеристик средств измерений при их испытаниях, в том числе в целях утверждения типа.

Заключение

1. Разработана ГПРМИ М.241.02/RA.RU.311866/2018, реализованная с использованием одного комплекта оборудования и обеспечивающая наивысшую в Российской Федерации точность результатов измерений массовой доли золы в пищевых продуктах и продовольственном сырье.

2. ГПРМИ утверждена приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 21 декабря 2018 г. № 2710 с присвоением ей регистрационного номера ФР.ПР1.31.2018.00002.

3. Продемонстрирована эквивалентность разработанной ГПРМИ аналогичным методикам (методам), используемым в международной практике.

4. Показана применимость разработанной ГПРМИ для определения характеристик матричных стандартных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 033/2013 от 9 октября 2013 г. О безопасности молока и молочной продукции. № 67.
2. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 027/2012 от 15 июня 2012 г. О безопасности отдельных видов специализированной пищевой продукции, в том числе диетического лечебного и диетического профилактического питания. № 34.
3. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. Пер. с англ. / Под ред. А. И. Бусева и Н. В. Трофимова. — М.: Химия, 1984. — 432 с.

4. Nielsen S. S. Food Analysis. 5th ed. — New York: Springer, 2017. — 649 p.
5. Knauer G. A. The determination of magnesium, manganese, iron, copper and zinc in marine shrimp / Analyst. 1970. N 95(130). P. 476 – 480.
6. Sakač M. B., Jovanov P. T., Marić A. Z., et al. Physicochemical properties and mineral content of honey samples from Vojvodina (Republic of Serbia) / Food Chem. 2019. Vol. 276. P. 15 – 21.
7. Poitevin E. Official methods for the determination of minerals and trace elements in infant formula and milk products: a review / J. AOAC Int. 2016. Vol. 99. N 1. P. 42 – 52.
8. Byun Y.-K., Hwang S.-H., Lee J.-H. Characterization of physicochemical properties of casein mixture preparation extracted from organic milk for use as an emulsifier in organic processed foods / J. Sci. Food Agric. 2018. Vol. 99. N 5. P. 2375 – 2383.
9. ГОСТ Р 8.735.0–2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Основные положения. — М.: Стандартинформ, 2012. — 6 с.
10. ГОСТ 10847–74. Зерно. Методы определения зольности. — М.: Стандартинформ, 2009. — 5 с.
11. Федеральный закон от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений».
12. Стратегия в области обеспечения единства измерений в Российской Федерации, утвержденная распоряжением Правительства Российской Федерации от 09.11.2017 г. № 2478-р.
13. Медведевских М. Ю., Крашенинина М. П., Сергеева А. С., Шохина О. С. Эталонная установка на основе термogravиметрического анализа с масс-спектрометрическим детектированием в составе государственного первичного эталона ГЭТ 173 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 6. С. 63 – 70.
14. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических соединений. — М.: Химия, 2000. — 480 с.
15. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. 2-е изд. — С.-Петербург: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002. — 141 с.
16. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. Пер. с нем. — М.: Мир, 1994. — 268 с.
17. РМГ 61–2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: Стандартинформ, 2013. — 58 с.
18. ГОСТ ISO Guide 35–2015. Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). — М.: Стандартинформ, 2016. — 58 с.
19. Лаврова Г. П., Машкина Е. И. Зоотехнический анализ кормов. — Барнаул: Изд-во АГАУ, 2006. — 30 с.

REFERENCES

1. Customs Union Technical Regulation N 67 of October 09, 2013 TR CU 033/2013. On safety of milk and dairy products [in Russian].
2. TR CU 027/2012. N 34 of June 15, 2012. On Safety of Certain Types of Specialized Food Products Including Therapeutic and Preventive Dietary Food [in Russian].
3. Bock R. A handbook of decomposition methods in analytical chemistry. — New York: John Wiley & Sons Inc, 1979. — 444 p.
4. Nielsen S. S. Food Analysis. 5th ed. — New York: Springer, 2017. — 649 p.
5. Knauer G. A. The determination of magnesium, manganese, iron, copper and zinc in marine shrimp / Analyst. 1970. N 95(130). P. 476 – 480.
6. Sakač M. B., Jovanov P. T., Marić A. Z., et al. Physicochemical properties and mineral content of honey samples from Vojvodina (Republic of Serbia) / Food Chem. 2019. Vol. 276. P. 15 – 21.

7. **Poitevin E.** Official methods for the determination of minerals and trace elements in infant formula and milk products: a review / *J. AOAC Int.* 2016. Vol. 99. N 1. P 42 – 52.
8. **Byun Y.-K., Hwang S.-H., Lee J.-H.** Characterization of physicochemical properties of casein mixture preparation extracted from organic milk for use as an emulsifier in organic processed foods / *J. Sci. Food Agric.* 2018. Vol. 99. N 5. P 2375 – 2383.
9. State Standard GOST R RF 8.735.0–2011. State system for ensuring the uniformity of measurements. State verification schedule for instruments measuring the content of components in liquid and solid media. Basic principles. — Moscow: Standartinform, 2012. — 6 p. [in Russian].
10. Interstate Standard GOST 10847–74. Grain. Methods of determination of ash content. — Moscow: Standartinform, 2009. — 5 p. [in Russian].
11. Federal Law of June 6, 2007. N 102-FZ On Ensuring the Uniformity of Measurements [in Russian].
12. Strategy to Enhance Food Quality in the Russian Federation until 2030, approved by Executive Order of the Russian Federation Government N 1364-r of June 29, 2016 [in Russian].
13. **Medvedevskikh M. Y., Krasheninina M. P., Sergeeva A. S., Shokhina O. S.** A reference installation based on thermo-gravimetric analysis with mass-spectrometric detection as a part of the state primary standard GET 173 / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2018. Vol. 84. N 6. P 63 – 70 [in Russian].
14. **Lidin R. A., Molochko V. A., Andreeva L. L.** Chemical Properties of Inorganic Substances. — Moscow: Khimiya, 2000. — 480 p. [in Russian].
15. EURACHEM/CITAC Guide. Quantifying uncertainty in analytical measurement. 2nd Ed. — London: Laboratory of the Government Chemist, 2000 — 121 p.
16. **Derffel K.** Statistics in analytical chemistry. — Moscow: Mir, 1994. — 268 p. [Russian translation].
17. Recommendations for Interstate Standardization RMG 61–2010 State system for ensuring the uniformity of measurements. Accuracy, trueness and precision measures of the procedures for quantitative chemical analysis. Methods of evaluation. — Moscow: Standartinform, 2013. — 58 p. [in Russian].
18. ISO Guide 35:2006. Reference materials. General and statistical principles for certification. <https://www.iso.org/standard/39269.html> (accessed April 28, 2009).
19. **Lavrova G. P., Mashkina Ye. I.** Zootechnical analysis of feed — Barnaul: Izd. AGAU, 2006. — 30 p. [in Russian].