

УДК 66.014

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОТОЧНОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЗОТА И ОСНОВНОГО ВЕЩЕСТВА В МЕЛАМИНЕ МЕТОДОМ КЬЕЛЬДАЛЯ

© М. П. Крашенинина, С. Г. Макарова, О. С. Шохина¹*Статья поступила 10 января 2017 г.*

Разработана высокоточная методика определения азота и основного вещества в меламине методом Кьельдаля с применением Государственного вторичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах на основе объемного титриметрического анализа ГВЭТ 176-1-2010. Методика была использована для установления метрологических характеристик стандартного образца состава меламина ГСО 10825–2016.

Ключевые слова: меламин; методика определения; метод Кьельдаля; вторичный эталон; стандартные образцы; прослеживаемость.

Меламин (1,3,5-триазин-2,4,6-триамин) широко используют в России и за рубежом для производства меламина-формальдегидных смол, посуды, лаков и красок. Меламин не предназначен для употребления в пищу, однако до сих пор не прекратились волны обсуждения «меламиновых скандалов» [1], связанных с его добавлением в пищевые продукты, что приводило к развитию почечной недостаточности и смерти. По мнению авторов работы [2], «список продуктов с предполагаемым содержанием меламина будет стремительно расти и в будущем включать не только продукты исключительно молочного происхождения, но и мясо, колбасы, кур, рыбу, яйца». Среди источников попадания меламина в пищевые продукты можно выделить три основных.

1) Умышленное добавление меламина, содержащего 66,635 % азота, в пищевые продукты в целях их фальсификации путем создания иллюзии высокого содержания в них белка.

2) Накопление меламина в почве (за счет его использования в качестве азотсодержащего удобрения, а также в результате разложения пестицида циромазина) приводит к появлению меламина во всей пищевой цепочке.

3) Широкое использование меламина и меламина-формальдегидных смол в промышленности и быту, в том числе, в материалах, соприкасающихся с пищевыми продуктами.

В настоящее время в Российской Федерации не допускается содержание меламина в пищевых продуктах [3, 4], превышающее 1 мг/кг.

Таким образом, контроль содержания меламина в пищевых продуктах, особенно в концентрациях, близких к предельно допустимым (~1 мг/кг), приобретает жизненно важное значение.

На сегодняшний день наиболее эффективным методом определения меламина в пищевых продуктах является метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в сочетании с масс-спектрометрическим (МС) детектированием. Однако из-за дороговизны оборудования большинство лабораторий использует для рутинного анализа более доступные жидкостные хроматографы с диодно-матричными детекторами, в которых идентификация может быть выполнена путем сопоставления хроматографических характеристик идентифицируемого вещества и образцов сравнения. Кроме того, для определения меламина методом ВЭЖХ (в сочетании с любыми детекторами, в том числе МС/МС) для построения градуировочных графиков, установления коэффициентов чувствительности и т.п. необходимы образцы сравнения с точно установленным содержанием аналита. При этом определение может быть проведено разными методами, например, абсолютной калибровки, внутреннего стандарта, добавок.

Для обеспечения единства измерений при определении меламина в качестве образцов сравнения необходимо использовать стандартные образцы (СО) состава меламина с установленной метрологической прослеживаемостью. Задача разработки СО состава меламина была решена в рамках выполнения НИР «Проведение исследований в области измерений физико-химического состава и свойств веществ по разработке комплекса метрологического обеспечения идентификации токсичных веществ в пищевых продуктах и продовольственном сырье» (шифр: «Токсин», государственный контракт № 120-152 от 19 июня 2015 г. между Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии и ФГУП «УНИИМ»). Разработка СО включала несколько этапов, в том числе идентификацию (подтверждение химической

¹ Уральский научно-исследовательский институт метрологии, г. Екатеринбург, Россия; e-mail: lab241@uniim.ru

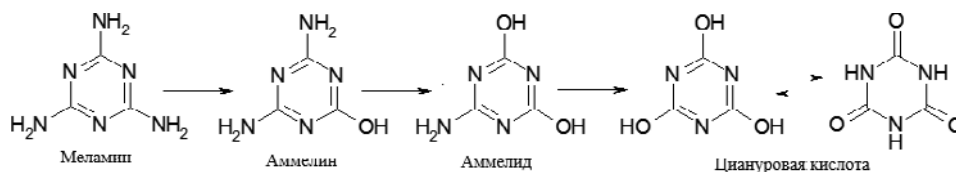


Рис. 1. Схема разложения/гидролиза меламина

структуры) и установление содержания (массовой доли) основного компонента в исходном материале.

Ввиду того, что молекула меламина содержит шесть атомов азота, массовую долю основного вещества (меламина) в исходном материале для СО было решено рассчитывать по содержанию в нем азота, определенному методом Кьельдаля.

Выбор метода Кьельдаля в данном случае обусловлен следующим:

азот в исходном материале определяют прямым титриметрическим методом [5];

метод Кьельдаля является арбитражным методом при определении общего азота в органических веществах;

для установления пищевой ценности продуктов в лабораториях содержание белка рассчитывают по содержанию в продуктах азота, для определения которого применяют метод Кьельдаля;

недобросовестные производители используют меламина для имитации высокого содержания белка, определяемого методом Кьельдаля;

использование Государственного вторичного эталона единиц массовой доли и массовой молярной концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах на основе объемного титриметрического метода анализа ГВЭТ 176-1-2010 (далее — ГВЭТ 176-1-2010) обеспечит прослеживаемость.

Метод Кьельдаля основан на минерализации органического вещества концентрированной серной кислотой в присутствии катализатора с образованием сульфата аммония, его переводении в аммиак, отгонке последнего в раствор борной кислоты, титриметрическом определении аммиака и расчете массовой доли азота в анализируемом веществе.

При практической реализации метода Кьельдаля, несмотря на его кажущуюся простоту, возникают определенные трудности. Во-первых, степень превращения азота в ион аммония зависит от формы нахождения в исходном соединении. Невозможность применения существующих методик, регламентирующих классический метод Кьельдаля [6], для определения азота в меламина связано с тем, что они предназначены для определения азота в белках, в которых азот находится в виде аминов и (или) их производных, тогда как в молекуле меламина он находится не только в составе трех аминных групп, но также входит в триазинное кольцо.

Во-вторых, использование метода Кьельдаля для определения основного вещества по содержанию азо-

та возможно только при условии отсутствия в анализируемом соединении азотсодержащих примесей, которые также могут перейти в процессе окисления в аммонийную форму.

Цель настоящей работы — разработка методики определения основного вещества (меламина) в исходном материале методом Кьельдаля, которая предназначена для проведения высокоточных измерений, а также для установления метрологических характеристик СО, пригодного для испытаний, поверки (калибровки) и градуировки анализаторов, основанных на различных физико-химических методах анализа.

Оценка чистоты исходного материала

Для разработки методики использовали реактив меламина (Acros Organics, США). Для оценки чистоты меламина выбран подход, изложенный в руководстве [5].

Известно [7], что в зависимости от способа получения, степени очистки и длительности хранения меламина может содержать примеси азотсодержащих соединений (рис. 1), таких как амелин, амелид, циануровая кислота (в качестве побочных продуктов реакции и (или) продуктов разложения/гидролиза меламина), а также мочевины (в качестве исходного компонента).

Для подтверждения (опровержения) того, что основное вещество выбранного реактива представляет собой меламина, а также для выявления в нем возможных примесей иных азотсодержащих соединений и их идентификации (в случае наличия) использовали методы абсорбционной ИК-Фурье спектроскопии и высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией высокого разрешения (ВЭЖХ/МСВР).

Исследование методом абсорбционной ИК-Фурье спектроскопии проводили с использованием ИК-Фурье-спектрометра NICOLET 6700 (Termo Electron Corporation), область регистрации спектра — 2000 — 400 см⁻¹, разрешение — 4 см⁻¹, число сканирований — 32. Для измерений пробу, отобранную от тщательно перемешанного реактива меламина, в нативном виде помещали в приставку НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения).

При анализе полученных результатов с использованием программного обеспечения «OMNIC» (версия 7.3) было установлено, что ИК-спектр исследуемого вещества содержит следующие полосы поглощения:

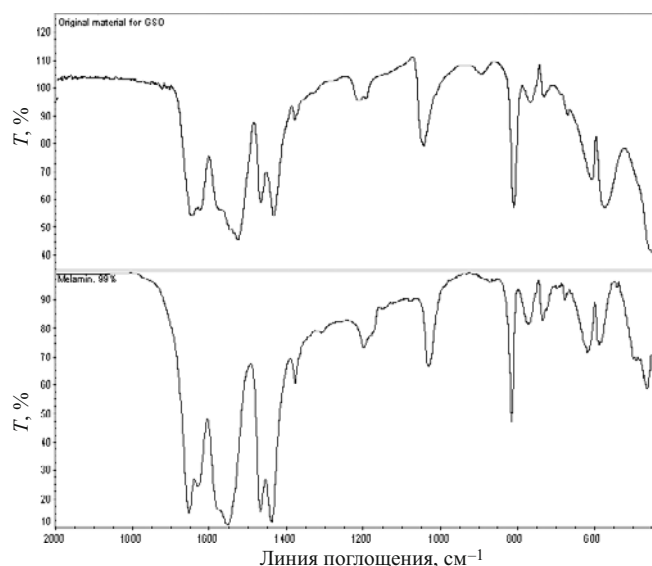


Рис. 2. Полученный спектр реактива меламина (вверху) и библиотечный спектр меламина (внизу)

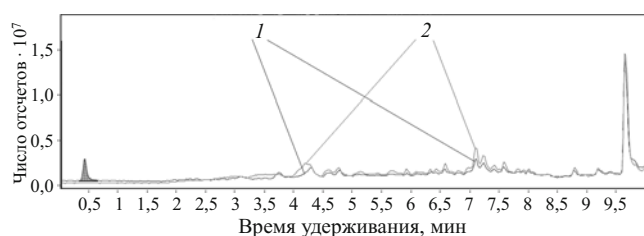


Рис. 3. Хромограммы раствора меламина (1) и «холостой» пробы (2) по полному ионному току

1645, 1621, 1527, 1465, 1375, 1189, 1171, 1022, 809, 764, 732, 605, 571 cm^{-1} .

При сравнении полученного ИК-спектра с данными библиотеки ИК-спектров «HR Aldrich Condensed Phase» было установлено, что ИК-спектр исследуемого вещества сходен по положению основных полос поглощения, их форме и относительной интенсивности со спектром 1,3,5-триазин-2,4,6-триамина (рис. 2).

Для проведения исследований методом ВЭЖХ/МСВР использовали водные растворы меламина с концентрацией 0,3 мг/см³, приготовленные из исходного реактива. Исследования проводили с применением ультравысокоэффективного жидкостного хроматографа Agilent 1290 Infinity с tandemным квадруполь-времяпролетным детектором Agilent 6540

Таблица 1. Программа элюирования

Время, мин	Режим подачи элюента	Соотношение растворителей, %	
		А	В
0,0 – 0,5	Градиентный	100	0
0,5 – 5,0	Градиентный	70	30
5,0 – 7,0	Градиентный	50	50
7,0 – 8,0	Изократический	50	50
8,0 – 9,8	Градиентный	0	100

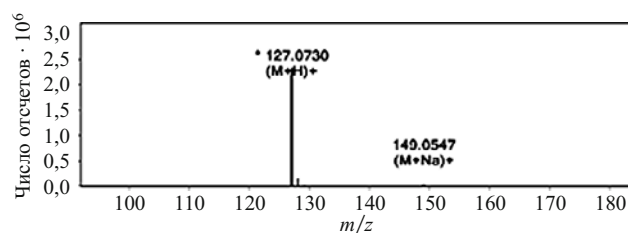


Рис. 4. Масс-спектр соединения со временем удерживания 0,44 мин

UHD Accurate-Mass Q-TOF LC/MS (Agilent Technologies, США). Хроматографическое разделение выполняли на колонке с обращенной фазой Zorbax Extend-C18 RRHT с рабочим давлением 600 бар (длина колонки — 50 мм, внутренний диаметр — 2,1 мм, диаметр зерна сорбента — 1,8 мкм). Температура термостата колонки — 50 °С, объем вводимого раствора — 2 мкл. Ввод пробы осуществляли с помощью автоматического дозатора (HIP Sampler G4226A).

В качестве компонентов подвижной фазы (элюента) использовали 0,1 %-ный раствор муравьиной кислоты в воде (растворитель А) и ацетонитрил (растворитель В). Подачу элюента осуществляли двухкомпонентным насосом. Скорость потока — 0,4 мл/мин, общее время анализа — 9,8 мин. Программа подачи элюента приведена в табл. 1.

Квадруполь-времяпролетный детектор хроматографа оснащен источником ионизации электрораспылением в режиме положительных ионов (ESI Positive). Напряжение на фрагментаторе прибора — 100 В, скорость сканирования — 1 спектр в секунду.

Хромограммы исследуемого вещества (меламина) и растворителя (воды) по полному ионному току представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3 на хроматограмме меламина присутствует пик соединения со временем удерживания 0,44 мин. Идентификацию этого соединения проводили путем сопоставления зарегистрированных в ходе анализа значений точных масс протонированных молекул идентифицируемого соединения (молекулярной массы соединения М) и его спектра со справочными данными.

Масс-спектр исследуемого вещества представлен на рис. 4. В табл. 2 приведены интенсивности пиков обнаруженных протонированных молекулярных ионов.

Как видно из рис. 4 и табл. 2, с учетом относительной интенсивности сигналов зарегистрированных ионов принадлежность приведенного масс-спектра меламину (1,3,5-триазин-2,4,6-триамину) подтверждается наличием в спектре пика основного протонированного молекулярного иона меламина $(M+H)^+$ с $m/z = 127,0730$ Да, а также пиков характеристичных протонированных ионов с m/z 128,0749, 129,0758, 129,0758 и 149,0547 Да, образующихся в процессе электронной ионизации.

Таким образом, в результате проведенных исследований методами абсорбционной ИК-Фурье спектроскопии и ВЭЖХ/МСВР было установлено следующее:

исследованный реактив содержит в качестве основного компонента 1,3,5-триазин-2,4,6-триамин (меламин);

в исследуемом реактиве в пределах чувствительности использованных методов не было выявлено примесей иных веществ, в том числе, сходных с меламином по строению и содержащих атомы азота (аммелина, аммелида, циануровой кислоты, мочевины), что позволило использовать реактив для разработки методики определения основного вещества в меламине по содержанию азота, определенному методом Кьельдаля.

Разработка методики

Для разработки методики определения азота и основного вещества в меламине методом Кьельдаля с использованием ГВЭТ 176-1-2010 оптимизировали условия анализа на основании расчета степени превращения азота, содержащегося в меламине, в сульфат аммония (χ , %) по формуле

$$\chi = \frac{W_N}{W_{N \text{ расч}}} \cdot 100,$$

где W_N , $W_{N \text{ расч}}$ — полученная и рассчитанная массовые доли азота в пробе меламин (%) соответственно.

Массовую долю азота W_N в исходном материале вычисляли по формуле

$$W_N = \frac{100(V_1 - V_0)CM_N}{1000(m_2 - m_1)} = \frac{(V_1 - V_0)CM_N}{10(m_2 - m_1)},$$

где V_1 — объем раствора серной кислоты, израсходованный на титрование, см³; V_0 — объем раствора серной кислоты, израсходованный на титрование в «холостом» опыте, см³; C — молярная концентрация серной кислоты, моль/дм³; M_N — молярная масса азота (14,00674 г/моль [8]; m_1 — масса часового стекла, г; m_2 — масса навески исходного материала и часового стекла, г.

Таблица 2. Протонированные молекулярные ионы, обнаруженные в масс-спектре соединения со временем удерживания 0,44 мин

m/z , Да	Ионный ток, В	Брутто-формула иона	Ион
127,0730	2348747,25	$C_3H_7N_6$	$(M + H)^+$
128,0749	104649,7	$C_3H_7N_6$	$(M + H)^+$
129,0758	1422,58	$C_3H_7N_6$	$(M + H)^+$
149,0547	13365,5	$C_3H_7N_6Na$	$(M + Na)^+$

Массовую долю меламин W_M в исходном материале вычисляли по формуле

$$W_M = \frac{W_N}{W_{N \text{ т}}} \cdot 100\%,$$

где $W_{N \text{ т}}$ — теоретическое содержание азота в меламине, рассчитанное из его молекулярной формулы и равное 66,63527 %.

Выбор состава каталитической смеси. Согласно стандартам [9 – 14] при реализации классического метода Кьельдаля в качестве катализатора чаще всего используют смесь сульфата меди и сульфата калия, последний повышает температуру реакционной смеси, тем самым существенно сокращая время разложения веществ. Общая масса каталитической смеси, добавляемой к навеске исследуемого вещества, как правило, составляет 2 – 2,5 г, а соотношение сульфата калия к сульфату меди (по массе) находится в пределах от 50:1 до 30:1 (табл. 3). Однако при использовании каталитической смеси указанного состава (смесь 1, см. табл. 3) степень превращения азота в аммонийную форму в меламине составляет порядка 88 %. Это связано с тем, что часть азота при разложении триазинового кольца окислялась серной кислотой до молекулярного азота или до его оксидов, которые не удерживались серной кислотой, а удалялись из реакционной смеси, что и приводило к получению заниженных результатов.

Для предотвращения потерь азота в результате окисления рядом авторов [6] предложено предварительно восстанавливать вещества до аминов путем нагрева с цинковой пылью и кислотой. Другой вариант — разлагать вещество в смеси серной и ортофосфорной кислот (3:1), содержащей небольшие количества селена и сульфата меди, или в среде серной кислоты в присутствии глюкозы и сульфата калия.

Таблица 3. Зависимость степени превращения азота в аммонийную форму от состава используемой каталитической смеси

Номер смеси	Масса компонентов смеси, г					W_N , %	χ , %	$U_{\text{отн}}$ ($k=2$)*, %
	K_2SO_4	$CuSO_4$	Объем H_2O_2 в смеси, мл	Se	$C_6H_{12}O_6$			
1	2	0,04	10	—	—	58,64	88,1	3,7
2	2	0,04	10	0,02	—	64,05	96,1	2,2
3	2	0,04	—	—	0,5	66,18	99,3	0,94
4	2	0,04	—	0,02	—	66,33	99,5	0,92

* Относительная расширенная неопределенность определения массовой доли азота, %.

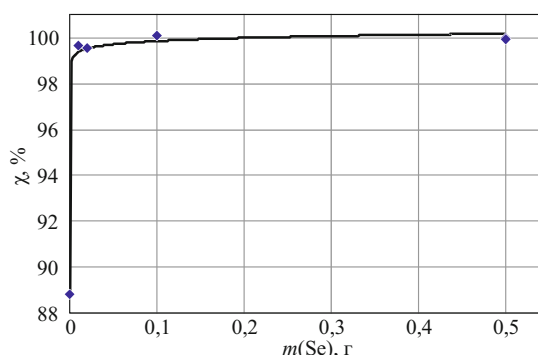


Рис. 5. Зависимость степени превращения азота в аммонийную форму от массы порошка селена в каталитической смеси

Из перечисленных вариантов выбрали добавление восстановителя (селена) непосредственно в каталитическую смесь (смесь 2, см. табл. 3). При этом степень превращения азота в сульфат аммония выросла и составила около 96 %. В то же время результаты по-прежнему оставались заниженными, что, вероятно, можно объяснить присутствием в составе каталитической смеси пероксида водорода, который усиливает окислительные свойства серной кислоты.

Исключение пероксида водорода (смеси 3 и 4, см. табл. 3) позволило обеспечить степень превращения азота в аммонийную форму более 99 %.

При сравнении состава каталитических смесей 3 и 4 видно, что поскольку глюкоза является более слабым восстановителем, чем металлический селен, для достижения сопоставимых результатов ее требуется в 25 раз больше. Кроме того, использование в качестве восстановителя глюкозы, как рекомендовано в работе [6], приводило к увеличению необходимого для разложения количества концентрированной серной кислоты более чем в 2 раза по сравнению с использованием селена за счет ее расхода не только на разложение навески образца, но и на разложение глюкозы.

Таким образом, использование порошка металлического селена в составе каталитической смеси предпочтительно.

Определение оптимальной массы навески селена. В ходе серии определений азота в меламина меняли массу навески порошка селена, добавляемого к одной и той же массе смеси CuSO_4 и K_2SO_4 (1:50). При этом для исключения неравномерного распределения селена между реакционными сосудами вследствие его более высокой плотности по сравнению с сульфатом меди и сульфатом калия предварительного смешивания компонентов реакционной смеси не проводили. Вместо этого компоненты смеси добавляли в каждый реакционный сосуд по отдельности в следующем порядке: 2 г K_2SO_4 , 0,04 г CuSO_4 , порошок металлического селена, навеску которого варьировали от 0 до 0,5 г. Полученные результаты представлены на рис. 5.

Как видно из рис. 5, оптимальной можно считать навеску селена массой 0,01 – 0,02 г. Дальнейшее увеличение его массы в реакционной смеси не приводит

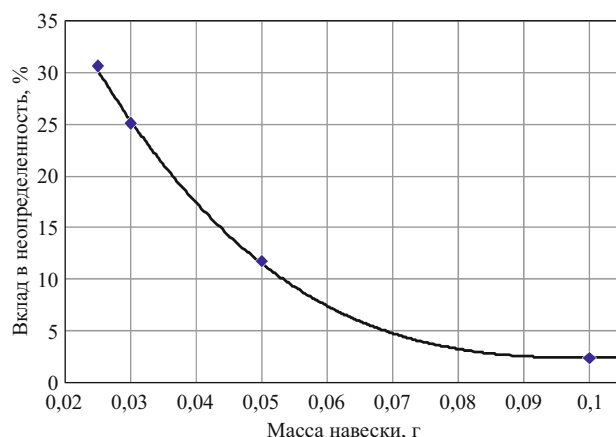


Рис. 6. Зависимость вклада неопределенности от массы навески в расширенную неопределенность

к значительному увеличению степени превращения азота в аммонийную форму, однако ведет к увеличению расхода указанного реактива.

Определение оптимальной массы навески меламина. В ходе серии определений азота в меламина массу навески меламина меняли от 0,025 до 0,100 г. Выбор оптимальной массы навески меламина проводили по величине вклада неопределенности от массы навески в расширенную неопределенность (рис. 6).

Как видно из рис. 6, расширенная неопределенность минимальна для массы навески меламина около 0,1 г. Ее дальнейшее увеличение не приводит к значительному уменьшению указанной величины, однако требует увеличения объема используемых для разложения реактивов и времени разложения пробы, что, в свою очередь, может вызывать потери азота.

Выбор времени минерализации. Поскольку молекула меламина содержит всего три атома углерода, то добавление в реакционный сосуд серной кислоты для минерализации (т.е. перехода азота из органического соединения в аммонийную форму) не вызывает визуального «обугливания» навески меламина и окрашивания смеси в черный цвет. Следовательно, для оценки времени минерализации невозможно использовать общепризнанный визуальный критерий окончания реакции, заключающийся либо в полном обесцвечивании реакционной смеси, либо ее окрашивании в бледно-зеленый цвет.

Экспериментальный подбор времени минерализации показал, что увеличение времени кипячения навески меламина в серной кислоте с 60 до 120 мин не оказывает влияния на степень превращения азота в аммонийную форму. В связи с этим с учетом дополнительных 30 мин, рекомендуемых для обеспечения полноты протекания реакции [9 – 14], выбранное время минерализации составило 90 мин.

Выбор режима дистилляции. Перегонку аммиака с водяным паром проводили в автоматическом паровом дистилляторе Behr S1 (Labor Technik), который входит в состав блока пробоподготовки ГВЭТ

176-1-2010 и имеет возможность регулировки времени и мощности дистилляции.

При проведении отгонки аммиака из сульфата аммония, необходимо обеспечить 100 %-ное извлечение азота. Для нахождения необходимых для этого условий дистилляции в ходе серии определений азота в меламина время дистилляции меняли от нескольких секунд до 10 мин, как описано в работе [15]. Мощность дистиллятора во всех опытах поддерживали постоянной (80 %).

Было установлено, что аммиак количественно перегоняется с водяным паром за восемь минут. Увеличение времени дистилляции не влияло на степень извлечения аммиака, однако на практике для обеспечения некоторого запаса время дистилляции было увеличено до 10 мин. При этом было определено, что объем дистиллята, отгоняемого за 10 мин при 80 %-ной мощности дистиллятора и равный $250 \pm 5 \text{ см}^3$, может использоваться в качестве дополнительного критерия 100 %-ного извлечения азота. Полученные результаты совпали с результатами авторов работы [15].

Выбор способа определения молярной концентрации титранта. Передачу концентрации титранту, приготовленному из стандарт-титра 0,1 М серной кислоты, осуществляли с помощью ГСО 10450–2014 (МСО 1914:2014) массовой доли карбоната натрия в карбонате натрия высокой чистоты (Na_2CO_3 СО УНИИМ). Массовая доля основного вещества в ГСО 10450–2014 аттестована с использованием Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176–2013.

При обработке кривой титрования карбоната натрия раствором серной кислоты использовали второй скачок кривой титрования, который описывали кубическим сплайном, что, как показано в работе [16], обеспечивает получение молярной концентрации серной кислоты с наименьшей неопределенностью.

За счет обработки данных с учетом рекомендации [17], а также использования ГСО 10450–2014 при стандартизации удалось не только повысить точность определения молярной концентрации титранта более чем в три раза по сравнению с существующими методиками [9–14], но и обеспечить прослеживаемость результатов измерений к ГЭТ 176–2013.

Метрологические характеристики методики. На основании проведенных исследований была разработана методика определения азота и основного вещества в меламина, метрологические характеристики которой приведены в табл. 4.

Практическое применение методики

Предложенная методика была использована при разработке СО состава меламина ГСО 10825–2016, которая включала следующие этапы [19]: исследование

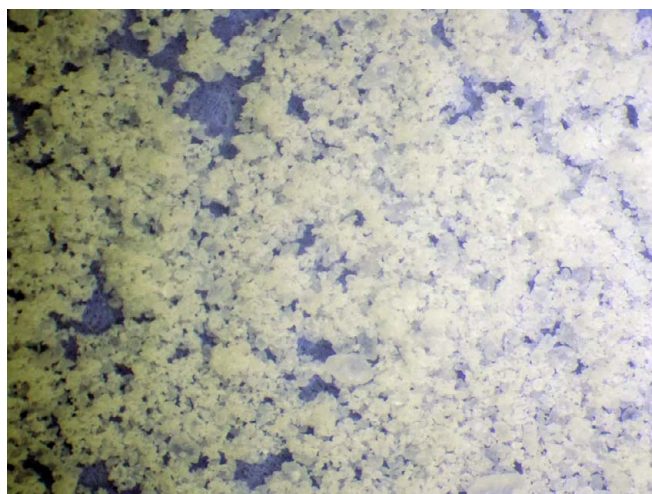


Рис. 7. Фотография меламина (исходный материал), увеличение 14×

однородности материала СО, определение аттестованных значений, исследование долговременной и кратковременной стабильности материала СО. Наибольший интерес представляет использование разработанной методики для оценки однородности реактива меламина, применяемого для создания СО.

При изучении реактива меламина в поле зрения микроскопа МСП-2 (ЛОМО, Россия) при увеличении 14× (свет искусственный, отраженный) было установлено, что исходный реактив неоднороден и состоит из частиц разного размера (рис. 7). Для уменьшения вклада в расширенную неопределенность аттестованного значения СО от неоднородности исходный реактив меламина разделяли на фракции с помощью набора сит от 100 до 300 мкм (см. рис. 8). Для каждой фракции реактива меламина с помощью разработанной методики определяли азот и основное вещество с последующим расчетом стандартной неопределенности типа А (u_A), характеризующей разброс результатов измерений, и относительной расширенной неопределенности ($U_{\text{отн}}$) при коэффициенте охвата $k = 2$. Полученные результаты представлены в табл. 5.

Из табл. 5 видно, что наилучшие метрологические характеристики были получены для фракций с размером частиц от 100 до 200 и от 200 до 300 мкм, в связи с чем для изготовления СО использовали обе указанные фракции, которые объединяли и тщательно перемешивали.

Таблица 4. Метрологические характеристики методики

Определяемый показатель	Суммарная стандартная неопределенность, u_C , %	Расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k = 2$, %
Массовая доля азота	0,3	0,6
Массовая доля основного вещества	0,5	1,0

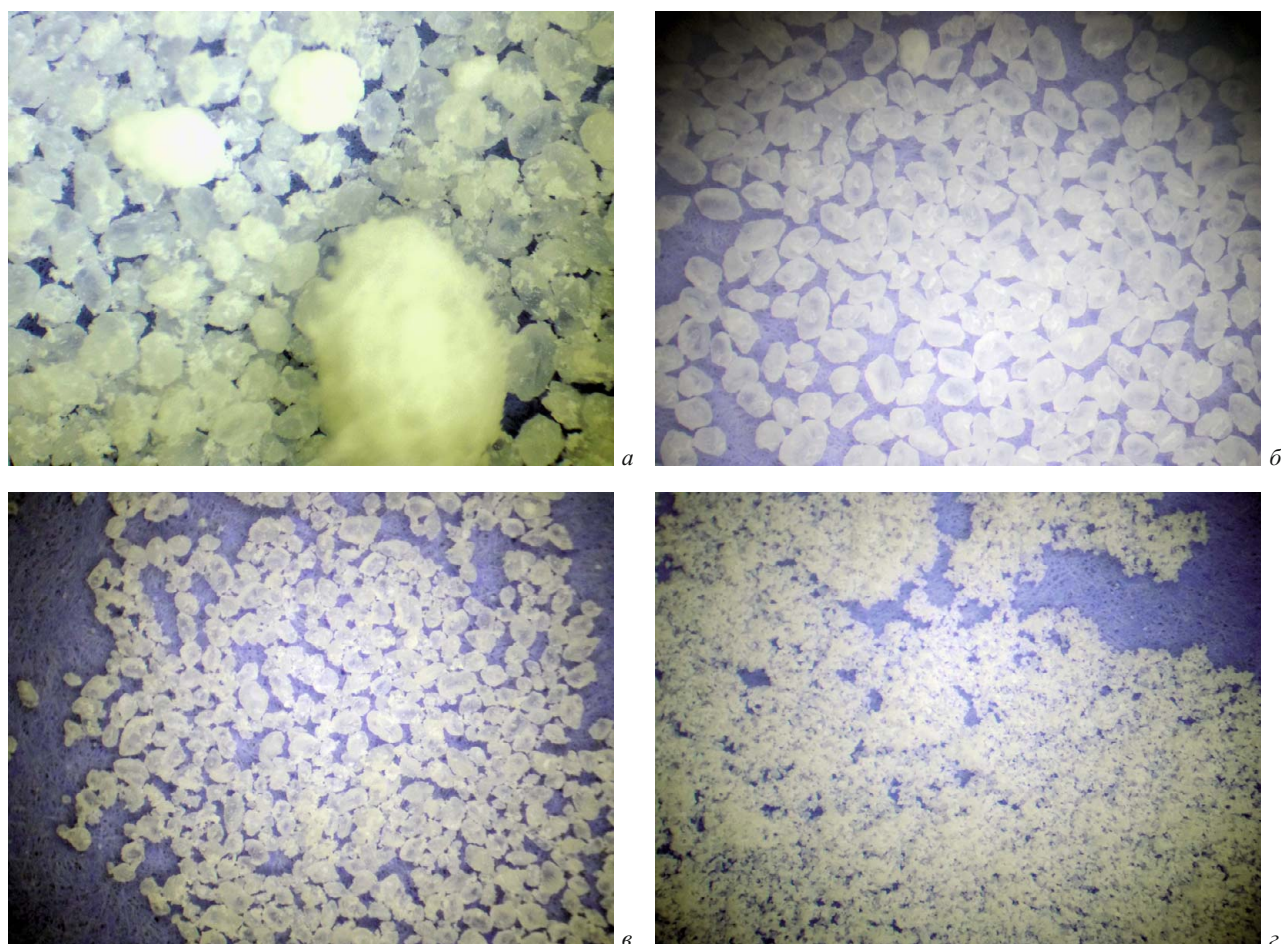


Рис. 8. Изображение различных фракций меламина (увеличение 14×): *а* — >300 мкм; *б* — 200 – 300 мкм; *в* — 100 – 200 мкм; *г* — <100 мкм

Метрологические характеристики ГСО 10825–2016 представлены в табл. 6.

Прослеживаемость аттестованных значений массовой доли азота и основного вещества обеспечивается прямыми измерениями с использованием ГВЭТ 176-1-2010, который в свою очередь прослеживается к

ГЭТ 176–2013. Кроме того, аттестованное значение СО — массовая доля основного вещества (1,3,5-триазин-2,4,6-триамина) — сопоставимо со значением, воспроизводимым на Государственном первичном эталоне единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов

Таблица 5. Результаты определения меламина в отдельных фракциях

Размер частиц фракции, мкм	Массовая доля фракции в исходном материале, %	Массовая доля азота, %	Массовая доля меламина, %	u_A , %	$U_{отн}$ ($k = 2$), %
Исходный	100	66,31	99,51	0,130	1,01
Более 300	8,85	66,23	99,39	0,108	1,05
200 – 300	71,00	66,24	99,41	0,080	0,92
100 – 200	19,01	66,52	99,83	0,048	0,90
Менее 100	1,12	66,12	99,23	0,127	0,95

Таблица 6. Метрологические характеристики ГСО 10825–2016 *

Аттестуемая характеристика	Интервал допускаемых значений аттестуемой характеристики СО, %	Относительная расширенная неопределенность аттестованного значения СО ($k = 2$), %
Массовая доля азота	63,30 – 66,64	1,5
Массовая доля основного вещества (1,3,5-триазин-2,4,6-триамина)	95,0 – 100,0	1,5

* Срок годности экземпляра СО — 12 месяцев.

в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии ГЭТ 208–2014.

Таким образом, разработана методика определения азота и основного вещества в меламине (2,4,6-триамино-1,3,5-триазине) методом Кьельдаля. Повышение точности методики достигнуто благодаря оптимизации условий измерения, а также за счет использования высокоточных средств измерений из состава ГВЭТ 176-1-2010.

Разработанная методика была использована при создании ГСО 10825–2016 состава меламина, предназначенного для испытаний, поверки (калибровки) и градуировки анализаторов, основанных на различных физико-химических методах анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Chen K. Anhui.** Province poisonous infant formula incident / Public health security. N 169. — Hangzhou City, China: Zhejiang University Press, 2007. P. 70.
2. **Молчанова К. В., Фомина Е. О., Носенко Л. А.** Меламин в молочных и пищевых продуктах: динамика и современные подходы к решению проблемы / Проблемы харчування. 2009. № 1–2. С. 14–21.
3. ТР ТС 021/2011. О безопасности пищевой продукции.
4. ТР ТС 033/2013. О безопасности молочной продукции.
5. МИ 3561–2016. Государственная система обеспечения единства измерений. Оценка неопределенности измерений массовой доли основного компонента в органических веществах.
6. **Вольнец В. Ф., Вольнец М. П.** Аналитическая химия азота. — М.: Наука, 1977. — 157 с.
7. **Моисеева И. Д.** Разработка катализатора и технологии синтеза меламина: дис. ... канд. техн. наук. — Новомосковск, 2002. — 142 с.
8. **Laeter J. R. De, Bohlke J. K., Bievre P. De, et al.** Atomic Weights of the Elements: Review 2000 / Pure Appl. Chem. 2003. Vol. 75. N 6. P. 683–800.
9. ГОСТ 30648.2–99. Продукты молочные для детского питания. Методы определения белка.
10. ГОСТ Р 53951–2010. Продукты молочные, молочные составные и молокосодержащие. Определение массовой доли белка методом Кьельдаля.
11. ГОСТ 23327–98. Молоко и молочные продукты. Метод измерения массовой доли общего азота по Кьельдалю и определение массовой доли белка.
12. ГОСТ 10846–91. Зерно и продукты его переработки. Метод определения белка.
13. ГОСТ 25011–81. Мясо и мясные продукты. Методы определения белка.
14. ГОСТ 32044.1–2012. Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Определение массовой доли азота и вычисление массовой доли сырого протеина. Ч. 1. Метод Кьельдаля.
15. **Крашенинина М. П., Медведевских М. Ю., Неудачина Л. К., Собина Е. П.** Оценка метрологических характеристик стандартного образца состава молока сухого с использованием первичного и вторичного государственных эталонов / Измерительная техника. 2013. № 9. С. 67–71.
16. **Крашенинина М. П., Медведевских М. Ю., Неудачина Л. К., Собина Е. П.** Оценка точности методов обработки кривых кислот-но-основного титрования при потенциометрическом способе фиксации данных / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. № 12. С. 68–72.
17. МИ 3174–2009. Рекомендация. ГСИ. Установление прослеживаемости аттестованных значений стандартных образцов.
18. Выписка из РЭ на ГВЭТ 176-1-2010 У1 Am 1.295.002.12. Методика воспроизведения массовой доли азота и основного вещества в меламине (2,4,6-триамино-1,3,5-триазине).
19. ГОСТ ISO Guide 35–2015. Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации).

REFERENCES

1. **Chen K. Anhui.** Province poisonous infant formula incident / Public health security. N 169. — Hangzhou City, China: Zhejiang University Press, 2007. P. 70.
2. **Molchanova K. V., Fomina E. O., Nosenko L. A.** Melamine in dairy and food products: trends and current approaches to solving the problem / Probl. Kharchuv. 2009. N 1–2. P. 14–21 [in Russian].
3. Technical regulations of the Customs Union TR TS 021/2011. About the safety of food products [in Russian].
4. Technical regulations of the Customs Union TR TS 033/2013. About the safety of dairy products [in Russian].
5. MI 3561–2016. State system for ensuring the uniformity of measurements. The measurement uncertainty of the mass fraction of main component in organic substances [in Russian].
6. **Volynets V. F., Volynets M. P.** Analytical chemistry of nitrogen. — Moscow: Nauka, 1977. — 157 p. [in Russian].
7. **Moiseeva I. D.** Catalyst design and synthesis of melamine technology: candidate's thesis. — Novomoskovsk, 2002. — 142 p. [in Russian].
8. **Laeter J. R. De, Bohlke J. K., Bievre P. De, et al.** Atomic Weights of the Elements: Review 2000 / Pure Appl. Chem. 2003. Vol. 75. N 6. P. 683–800.
9. RF State Standard GOST 30648.2–99. Dairy products for baby food. Methods for determination of protein [in Russian].
10. RF State Standard GOST R 53951–2010. Dairy products, milk and milk components. Determination of the mass fraction of protein by Kjeldahl.
11. RF State Standard GOST 23327–98. Milk and milk products. The method of measuring the total mass fraction of nitrogen by Kjeldahl method and determination of the mass fraction of protein [in Russian].
12. RF State Standard GOST 10846–91. Grain and its products. Method for determination of protein [in Russian].
13. RF State Standard GOST 25011–81. Meat and meat products. Methods for determination of protein [in Russian].
14. RF State Standard GOST 32044.1–2012. Forage, fodder, feed raw materials. Determination of the mass fraction of nitrogen and the calculation of the mass fraction of crude protein. Part 1. Kjeldahl method [in Russian].
15. **Krasheninina M. P., Medvedevskikh M. Yu., Neudachina L. K., Sobina E. P.** An estimate of the metrological characteristics of a standard sample of the composition of dried whole milk using primary and secondary state standards / Measur. Tech. 2013. Vol. 56. N 9. P. 1076–1082.
16. **Krasheninina M. P., Medvedevskikh M. Yu., Neudachina L. K., Sobina E. P.** Evaluation of the accuracy of the methods of processing acid-base titration curves in case of potentiometric data recording / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. N 12. P. 68–72 [in Russian].
17. MI 3174–2009. Recommendation. GSI. Establishing traceability certified values of certified reference materials [in Russian].
18. Extract from the RЭ for GVЭТ 176-1-2010 U1 Am 1.295.002.12. Technique of reproduction of mass fraction of nitrogen and basic substance in melamine (2,4,6-triamino-1,3,5-triazine) [in Russian].
19. RF State Standard GOST ISO Guide 35–2015. Standard samples. General and statistical principles for certification [in Russian].