

■ СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ / MODERN METHODS OF ANALYZING SUBSTANCES AND MATERIALS

DOI 10.20915/2077-1177-2018-14-1-2-39-48

УДК 665.35; 54.062

РАЗРАБОТКА МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЯМР-АНАЛИЗАТОРОВ

© С. М. Прудников, Б. Я. Витюк, О. С. Агафонов

ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт масличных культур им. В. С. Пустовойта»,
г. Краснодар, Российская Федерация
E-mail: sacred_jktu@bk.ru

Поступила в редакцию – 14 марта 2018 г., после доработки – 22 апреля 2018 г.
Принята к публикации – 25 апреля 2018 г.

В первой части статьи изложена история создания количественных ЯМР-анализаторов масличности и влажности семян масличных культур и продуктов их переработки. Отличительными особенностями разработанных ЯМР-анализаторов от аналогичных приборов является наличие метрологического обеспечения (стандартных образцов (СО) утвержденного типа) и расширенный диапазон измерения влажности (5–20)%. Приведены основные метрологические характеристики разработанного ЯМР-анализатора. Вторая часть статьи посвящена проблемам, решенным в процессе проведения научно-исследовательских работ по разработке метрологического обеспечения для количественных ЯМР-анализаторов. Исходя из поставленных задачи были выбраны наиболее оптимальные вещества имитирующие компоненты масла и воды содержащиеся в семенах масличных культур и продуктах их переработки, Подобранные вещества-имитаторы обеспечивают долговременную стабильность разработанных СО, при этом являются химически инертными по отношению друг к другу, экологически безопасны и позволяют имитировать масло и воду в семенах масличных семян и продуктах их переработки. В качестве имитатора масла предложены кремнийорганические жидкости с временем спин-спиновой релаксации протонов (35–40) мс и (95–130) мс. Для имитации воды в разработанных СО утвержденного типа используется однокомпонентный самовулканизирующийся кремнийорганический компаунд, нанесенный тонким слоем на бумажные ленты. В завершение приведены перспективные направления разработки стандартных образцов имитаторов массовой доли характерных жирных кислот в масле семян масличных культур (подсолнечном, льняном и рапсовом).

Ключевые слова: ядерно-магнитный резонанс, масличность, влажность, показатель качества, экспресс-способ, стандартные образцы, имитатор сигналов ЯМР, кремнийорганические материалы, масложировая промышленность

Ссылка при цитировании:

Прудников С. М., Витюк Б. Я., Агафонов О. С. Разработка метрологического обеспечения для количественных ЯМР-анализаторов // Стандартные образцы. 2018. Т. 14. № 1-2. С. 39–48. DOI 10.20915/2077-1177-2018-14-1-2-39-48.

For citation:

Prudnikov S. M., Vityuk B. Ya., Agafonov O. S. Development of metrological support for quantitative NMR analyzers. Reference materials. 2018; 14 (1-2): 39–48 (In Russ.). DOI 10.20915/2077-1177-2018-14-1-2-39-48.

DEVELOPMENT OF METROLOGICAL SUPPORT FOR QUANTITATIVE NMR ANALYZERS

© Sergey M. Prudnikov, Boris Ya. Vityuk, Oleg S. Agafonov

Federal State Budgetary Scientific Institution
«National Research Institute of Oil Crops n. a. V. S. Pustovoit», Krasnodar, Russian Federation
E-mail: sacred_jktu@bk.ru

Received – 14 March 2018; Revised – 22 April 2018
Accepted for publication – 25 April 2018.

The first part of the article presents the history of creating quantitative NMR analyzers of oil content and humidity of oil crop seeds and their by-products. The developed NMR analyzers differ from similar devices in the availability of metrological support (reference materials (RMs) of approved type) and an extended range of moisture measurement (5–20)%. The main metrological characteristics of the developed NMR analyzer are given. The second part of the article deals with problems solved in the process of carrying out the scientific research work on the development of metrological support for quantitative NMR analyzers. Based on the tasks set, the most optimal substances imitating oil and water components contained in the oil crops and their by-products were selected. The imitation substances in question provide long-term stability of the developed RMs, erewhile being chemically inert to each other, environmentally safe and allowing an imitation of oil and water in oil crops and their by-products. Organosilicon fluids with (35–40) ms and (95–130) spin-spin relaxation times of protons ms are proposed as an oil imitator. To imitate water, a one-component self-vulcanizing organosilicon compound, which is applied to paper strips with a thin coat, is used in the developed type-approved RMs. In conclusion, the article presents perspective directions of developing RMs of mass fraction imitators of typical fatty acids in the oil of oil crops (sunflower, linseed, and rapeseed).

Keywords: nuclear magnetic resonance (NMR), oil content, humidity, quality index, express method, reference materials, NMR signal simulator, organosilicon materials, fat and oil industry

Принятые сокращения;

ЯМР – ядерный магнитный резонанс
АВК – аналитико-вычислительный комплекс
РСС – лаборатория радиоспектроскопии
СО – стандартные образцы

Abbreviations used in the article:

NMR – nuclear magnetic resonance
ACC – analytical computing complex
RL – Radiospectroscopy laboratory
RM – reference materials

Введение

Основными показателями качества масличных семян (подсолнечник, рапс, лен, хлопчатник, соя и др.) и продуктов их переработки (жмыхи, шроты) является влажность и масличность [1]. Для определения влажности, как правило, используется термогравиметрический метод измерений [2]. Измерение массовой доли масла осуществляют с использованием экстракционного метода [3]. Недостатками перечисленных методов является длительность, трудоемкость проведения измерений, использование токсичных химических реактивов (для экстракционного метода). Преодолеть указанные недостатки позволяет применение экспрессного способа на основе метода ядерного магнитного

резонанса (ЯМР), позволяющего проводить одновременное измерение влажности, масличности, а также других показателей качества масличного сырья и продуктов его переработки. Современные инструментальные экспресс-способы на основе метода ЯМР обладают следующими преимуществами: не требуют применения химических реактивов (являются экологически безопасными), имеют неразрушающий характер анализов (что особенно актуально для предприятий, занимающихся селекцией масличных культур), высокопроизводительны (один анализ занимает от 1 до 5 минут), отсутствует влияние человеческого фактора на результаты анализов, нет специальных требований к обслуживающему персоналу.

Метод ЯМР основан на регистрации резонансного поглощения энергии радиочастотного излучения протонами вещества с ненулевым спином, помещенным в магнитное поле [4, 5]. Способы анализа качества масличного сырья на основе метода ЯМР основываются на аналитических зависимостях между сигналами ЯМР протонов масла и воды и количеством молекул масла и воды, содержащихся в исследуемых образцах [6–8]

Настоящая статья посвящена рассмотрению истории разработки системы метрологического обеспечения ЯМР-анализаторов, а также специфике существующих стандартных образцов и перспективам их дальнейшей разработки.

История разработки ЯМР-анализаторов, метрологического обеспечения для ЯМР метода

Отдел физических методов исследований Всероссийского научно-исследовательского института масличных культур имени В. С. Пустовойта (ВНИИМК) выполняет исследования и разработку экспрессных методов и приборов контроля показателей качества семян масличных культур и продуктов их переработки с использованием импульсного метода ЯМР.

История подразделения началась в 1968 г. К этому времени в институте очень остро стояла проблема обеспечения анализов на масличность больших объемов образцов семян масличных культур. Применяемый в те годы для определения масличности семян метод обезжиренного остатка (по С. В. Рушковскому [9]) позволял выполнять анализ около 30 тыс. селекционных образцов в год, в то время как потребность селекционных отделов института в анализах на масличность составляла 150–170 тысяч образцов в год. Поиски и анализ путей решения возникшей проблемы показали, что наиболее перспективным методом экспрессного определения масличности семян является метод ЯМР [10].

В конце 1970 г. был изготовлен и введен в эксплуатацию аналитико-вычислительный комплекс (АВК). Новый прибор был первым в мировой практике количественным ЯМР-экспресс-анализатором, в составе которого работала ЭВМ [11]. Внедрение АВК позволило сократить время анализа одной пробы до 30 секунд, а в день анализировать до 1500 образцов. Неразрушающий характер анализа на масличность позволял использовать образцы семян для других анализов и посевов [12].

Эксплуатация АВК показала, что получение высокой точности результатов анализов возможно лишь при поддержании одинаковой влажности анализируемых

образцов, что требовало значительных затрат времени на выдерживание образцов семян при необходимой влажности.

В 1974 г. во ВНИИМКе была создана лаборатория радиоспектроскопии (РСС), основная ее задача заключалась в разработке и освоении производства ЯМР-экспресс-анализаторов масличности и влажности семян масличных культур. В результате проведенных исследований в конце 1975 г. был создан экспресс-анализатор АМВ-1002, который в дальнейшем серийно выпускался Смоленским ПО «Аналитприбор» [13].

Параллельно с 1976 по 1984 г. проходили исследования по разработке системы метрологического обеспечения разрабатываемых ЯМР-анализаторов. В ходе исследовательских работ были решены следующие научно-технические задачи:

- изучены пределы варьирования релаксационных характеристик масла и воды в семенах масличных культур при изменениях масличности, влажности и жирно-кислотного состава, их влияние на погрешность определения масличности и влажности семян;
- подобраны и исследованы вещества-имитаторы масла и воды в семенах со стабильными физико-химическими характеристиками;
- разработана конструкция стандартных образцов и технология их изготовления;
- разработана и изготовлена установка для аттестации стандартных образцов, проведена ее государственная метрологическая аттестация.

В результате проведенных исследований были разработаны СО утвержденного типа, которые в 1984 г. были утверждены Госстандартом и внесены в Государственный реестр средств измерений под номерами ГСО 3107–3112–84¹ [14].

¹ ГСО 3107–84 Стандартный образец масличности и влажности семян подсолнечника (комплект) // Росстандарт [сайт]. URL: www.fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/393823

ГСО 3108–84 Стандартный образец масличности и влажности семян хлопчатника (комплект) // Росстандарт [сайт]. URL: www.fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/393822

ГСО 3109–84 Стандартный образец масличности и влажности семян сои (комплект) // Росстандарт [сайт]. URL: www.fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/393821

ГСО 3110–84 Стандартный образец масличности и влажности семян льна, горчицы (комплект) // Росстандарт [сайт]. URL: www.fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/393820

ГСО 3111–84 Стандартный образец масличности и влажности жмыха (комплект) // Росстандарт [сайт]. URL: www.fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/393819

ГСО 3112–84 Стандартный образец масличности и влажности шрота (комплект) // Росстандарт [сайт]. URL: www.fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/393818

С 1976 г. во ВНИИМКе были начаты научно-исследовательские работы по созданию лабораторного ЯМР экспресс-анализатора масличности и влажности семян основных масличных культур с улучшенными метрологическими характеристиками, расширенным диапазоном измерения влажности и масличности, предназначенного для применения в лабораториях предприятий масложировой промышленности и в сельском хозяйстве. Работы по НИР завершились в 1981 г. созданием лабораторного ЯМР-анализатора, получившего наименование АМВ-1006, его серийный выпуск был начат в 1986 г. на Львовском ПО «Микроприбор».

В отличие от мировых аналогов разработанный ЯМР-экспресс-анализатор позволял одновременно определять масличность и влажность семян масличных культур и продуктов их переработки, имел нормированные метрологические характеристики, не зависящие от квалификации оператора, не требовал регулировок и настроек в процессе выполнения анализов. Все процедуры анализа выполнялись автоматически без

участия оператора. Метрологические и эксплуатационные характеристики были значительно улучшены по сравнению с анализатором АМВ-1002 за счет применения ряда новых технических решений. Но из-за практических проволочек его массовое внедрение так и не произошло.

В середине 1990-х гг. во ВНИИМК как в организацию-разработчик анализаторов АМВ-1002 и АМВ-1006 начали поступать запросы с просьбами оказать содействие в приобретении таких приборов. Специалистами отдела физических методов исследований ВНИИМК совместно с Уральским научно-исследовательским институтом метрологии (УНИИМ, г. Екатеринбург) в короткие сроки была проведена модернизация анализатора АМВ-1006. Узлы и блоки анализатора были переведены на современную элементную базу, что позволило значительно улучшить его технические и метрологические характеристики, значительно повысить надежность ЯМР-анализатора. Большая работа была проведена по разработке и утверждению технической, методиче-

Таблица 1. Характеристики ЯМР-анализатора АМВ-1006М

Table 1. Characteristics of the NMR analyzer AMV-1006M

Характеристика ЯМР-анализатора АМВ-1006М	Значение
Пределы измерения масличности, % абс.: масличные семена жмых шрот	от 15,0 до 60,0 от 7,0 до 28,0 от 0,5 до 7,0
Пределы измерения влажности, % абс.: масличных семян жмыха и шрота	от 5,0 до 20,0; от 4,0 до 12,0
Границы абсолютной погрешности результатов измерения масличности, % ± не более абс.: семян жмыха и шрота	0,6 0,5
Границы абсолютной погрешности результатов измерения влажности, % ± не более абс.: семян жмыха и шрота	0,6 0,5
Стандартное отклонение повторяемости результатов измерения масличности и влажности семян, не более % абс.	0,12
Стандартное отклонение воспроизводимости результатов измерения масличности и влажности семян, не более % абс.	0,30
Стандартное отклонение воспроизводимости результатов измерения масличности и влажности жмыха и шрота, не более % абс.	0,25
Объем анализируемой пробы, см ³	(25±0,5)
Масса анализируемой пробы в диапазоне, г: для семян подсолнечника, хлопчатника, жмыха и шрота для семян сои, льна, рапса, горчицы	от 7,0 г до 14, от 14,0 г до 20,0
Время анализа одной пробы, минут	не более 2

ской и метрологической документации. Выпуск модернизированного варианта прибора АМВ-1006М был начат в 1998 г. на экспериментальной базе ВНИИМК [6].

У нового ЯМР-анализатора появились следующие особенности: в состав анализатора включили персональный компьютер и полуавтоматическое взвешивающее устройство, реализовали режим автоматической коррекции результатов измерения в зависимости от изменения параметров внешней среды и режим полуавтоматической градуировки по стандартным образцам, новое программное обеспечение позволило сохранять базу данных проведенных анализов. Характеристики ЯМР-анализатора АМВ-1006М представлены в табл. 1 [15].

В 2001 г. анализатор АМВ-1006М успешно прошел государственные испытания с целью утверждения типа. В ходе испытаний была подтверждена и узаконена возможность использования анализатора АМВ-1006М не только для анализа масличных культур, но и для определения влажности семян зерновых культур и продуктов их переработки (мука, крупы, комбикорм и др.). На экспресс-анализатор АМВ-1006М и государственные СО утвержденного типа для их градуировки и поверки ГСО 3107-3112-84 Госстандартом были выданы сертификаты соответствия.

В настоящее время ЯМР-анализаторы АМВ-1006М внедрены и успешно работают во всех ведущих селекционно-семеноводческих центрах России по масличным культурам, на большинстве маслособывающих предприятиях России, а также на многих предприятиях стран СНГ. По состоянию на 20 марта 2018 г. всего выпущено и эксплуатируется 318 ЯМР-анализаторов АМВ-1006М. Более 90 % производимого в России растительного масла приходится на долю предприятий, приемка и переработка сырья на которых контролируется ЯМР-анализаторами АМВ-1006М.

На разработанные технические, методические и метрологические решения получено более 25 патентов. В 2010 г. ЯМР-анализатор АМВ-1006М прошел аттестацию Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии России на присвоение Знака качества «За обеспечение высокой точности измерений в аналитической химии» (Реестровый № 01-31-005 от 18 марта 2010 г.). В 2008 г. разработанные стандартные образцы переведены в ранг межгосударственных СО утвержденного типа масличности и влажности семян масличных культур и продуктов их переработки: ГСО 3107-3112-84 (МСО 1492-1497:2008).

В 2010 году были разработаны и приняты в ранге межгосударственных стандартов следующие доку-

менты: ГОСТ 8.596-2010 «ГСИ. ЯМР-анализаторы масличности и влажности сельскохозяйственных материалов. Методика поверки», и ГОСТ 8.597-2010 «ГСИ. Семена масличных культур и продукты их переработки. Методика выполнения измерений масличности и влажности методом импульсного ядерного магнитного резонанса».

Наличие метрологического обеспечения у ЯМР-анализаторов типа АМВ является основной отличительной особенностью от зарубежных и отечественных средств измерений аналогичного назначения. Кроме того, конкурирующие средства измерений («Minispec» (фирмы «Bruker», Германия), MQA 6005 (компания «Oxford Instruments», Англия) и «Спин Трэк» (Россия) имеют значительно меньший диапазон определения показателя влажности, как следствие, потеря оперативности при превышенных значениях влажности семян.

Особенности выпускаемых стандартных образцов

Эффективность практического использования количественных ЯМР-анализаторов в значительной степени зависит от наличия метрологического обеспечения. Единство и точность результатов измерений является теми факторами, без которых невозможен контроль технологически процессов и показателей качества масличного сырья и продуктов его переработки.

Первоначально для градуировки ЯМР-анализаторов по масличности использовались следующие средства и способы: семена масличных растений (с последующей экстракцией из них масла) и масло, выделенное из семян.

При проведении градуировки количественных ЯМР-анализаторов с использованием натуральных семян масличных растений использовали семена высшей кондиции, тщательно очищенные от сорной, маслиной и металлической примесей. При этом необходимо было подготовить минимум по 4–5 образцов семян с различными значениями масличности. После подготовки образцов их термостатировали при температуре 23 °С, взвешивали и измеряли их ЯМ-релаксационные характеристики. Для градуировки и поверки, при получении влажностей более 6 %, необходима длительная пробоподготовка (в течение 3 дней) равномерного увлажнения образцов.

С целью решения описанных недостатков учеными ВНИИМК, Всероссийского научноисследовательского института жиров (ВНИИЖ) и Уральского научно-исследовательского института метрологии (УНИИМ)

были проведены совместные исследования, которые показали, что наиболее оптимальным при разработке средств метрологического контроля для ЯМР анализаторов является применение искусственных имитаторов семян – СО [16]. В результате были разработаны СО утвержденного типа, в состав которых входят кремнийорганические жидкости (ГСО 3107–3112–84). Данные образцы не требуют сложной пробоподготовки для своего использования, сохраняют аттестованные значения значительное время без изменений, не подвержены влиянию неблагоприятных условий внешней среды.

Одной из основных особенностей рассматриваемых образцов масличности и влажности семян масличных растений является их двухкомпонентный состав – одновременная имитация сигналов ядерно-магнитного резонанса от протонов воды и масла, содержащихся в семенах. В их составе применены не взаимодействующие друг с другом вещества-имитаторы масла и воды в семенах, которые равномерно распределены в рабочем объеме стандартных образцов.

При создании стандартных образцов ГСО 3107-3112-84 были решены следующие научно-технические задачи:

- 1) одновременная имитация сигналов ядерно-магнитного резонанса протонов масла и протонов воды в семенах масличных культур;
- 2) входящие в состав образцов вещества-имитаторы должны обладать высокой долговременной стабильностью физико-химических характеристик;
- 3) вещества-имитаторы воды и масла должны иметь времена спин-спиновой релаксации протонов, близкие соответственно протонам воды и масла в семенах масличных растений;
- 4) физические свойства веществ-имитаторов должны позволять равномерно распределить их во всем объеме стандартных образцов;
- 5) СО утвержденного типа должны иметь одинаковый рабочий объем, соответствующий объему семян, анализируемых на ЯМР-анализаторе;
- 6) СО утвержденного типа должны сохранять свои метрологические характеристики не менее одного года;
- 7) погрешность аттестации стандартных образцов по масличности и влажности не должна превышать 0,2% абс.

Для имитации протонов масла в СО применяются кремнийорганические материалы, которые обладают высокой термической и химической стабильностью, объясняющейся их химическим строением. Кроме того, кремнийорганические жидкости нетоксичны, обладают высокими диэлектрическими показателями, ма-

лой зависимостью вязкости от температуры и малой испаряемостью [17–19].

Исследования ЯМР характеристик протонов кремнийорганических жидкостей показали, что для наиболее точного воспроизведения формы огибающих сигналов спинового эхо протонов масла его имитатор должен содержать смесь кремнийорганических жидкостей. Протоны, содержащиеся в одной из жидкостей должны иметь время спин-спиновой релаксации (35–40) мс, а второй – (95–130) мс. Наиболее точно этим параметрам соответствуют силоксановая жидкость марки «169–168» и полиметилсилоксановые жидкости марок ПМС-1500, ПМС-2000 и ПМС-2500. Индекс полиметилсилоксановых жидкостей характеризует их вязкость.

Таким образом, для имитации сигналов ЯМР протонов масла, содержащих значительное количество ненасыщенных жирных кислот, необходимо использовать смесь кремнийорганических жидкостей марок ПМС-1500 и «169–168» (масло семян льна), а для содержащих большее количество насыщенных жирных кислот – ПМС-2000 и «169–168» (масло семян подсолнечника, сои), что обеспечивает наиболее идентичные ЯМР-характеристики, получаемые от образцов-имитаторов и протонов масла, содержащихся в семенах масличных культур.

Важно отметить, что образцы-имитаторы имеют меньшие зависимости ЯМР характеристик протонов от температуры, чем семена масличных культур, приблизительно в два раза в диапазоне температур от 20 °С до 26 °С.

Второй составной частью выпускаемых стандартных образцов являются имитаторы воды. Время спин-спиновой релаксации в семенах масличных культур изменяется от 1 до 7 мс, в зависимости от влажности в диапазоне от 5% до 20%. При этом в силу применяемых в количественных ЯМР-анализаторах способов определения количества воды для имитации протонов воды достаточно одного вещества со временем спин-спиновой релаксации протонов в указанном диапазоне.

Исследования показали, что наиболее оптимальным в качестве имитатора сигналов ЯМР протонов воды в семенах является применение однокомпонентных самовулканизирующихся кремнийорганических композиций, самовулканизация которых проходит в присутствии воздуха. Оптимальная длительность процесса самовулканизации позволяет равномерно распределить имитатор воды по всей площади рабочего объема. Наиболее близкие к указанным свойства имеет самовулканизирующийся компаунд КЛТ-30. Кроме того, данный компаунд обладает высокой стабильностью своих физико-хими-

ческих свойств, инертен к кремнийорганическим жидкостям, не токсичен и обладает хорошей адгезией [17, 18].

Равномерное распределение веществ, имитирующих протоны масла и протоны воды, достигается посредством применения пористого наполнителя в форме ленты, который, с одной стороны, хорошо адгезирует имитатор воды, с другой стороны, – имитатор масла, во всем рабочем объеме СО.

Немаловажным является то, что СО утвержденного типа масличности и влажности ГСО 3107-3112-84 используются на предприятиях масложировой отрасли уже более 30 лет, сохраняя свои метрологические характеристики, тем самым подтверждая свою долговременную стабильность и высокие эксплуатационные характеристики. В табл. 2 представлены характеристики СО утвержденного типа ГСО 3107-3112-84.

В 2016 г. истек срок свидетельств об утверждении типа ГСО 3107-3112-84, в связи с чем в настоящее время ведутся методические, технические и метрологические работы с целью разработки методики аттестации образцовой установки по современным более жестким требованиям, повышения точности ее измерения и проведения повторных испытаний данных СО в целях утверждения типа.

Планируемые работы в области стандартных образцов

В настоящее время разработана методика экспрессного инструментального определения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника, линоленовой кислоты в масле семян льна [20, 21]. Градуировка количественных ЯМР-анализаторов

АМВ-1006М для определения олеиновой или линоленовой кислоты осуществляется по семенам масличных культур с известными значениями соответствующих жирных кислот, что значительно усложняет процесс проведения градуировки. К тому же образцы, изготовленные из семян масличных растений, не обладают необходимой долговременной стабильностью.

СО утвержденного типа ГСО 3107-84-3112-84 не предназначены для имитации огибающих сигналов спинового эхо протонов, содержащихся в масле семян подсолнечника с различной массовой долей олеиновой кислоты и линоленовой кислоты для семян льна. В связи с чем в настоящее время ведется разработка образцов, способных имитировать сигналы ЯМР протонов, содержащихся в масле семян масличных растений с различным содержанием олеиновой и линоленовой кислот, соответственно.

Разработка стандартных образцов-имитаторов такого типа позволит значительно упростить процесс градуировки ЯМР анализаторов на определение массовых долей олеиновой и линоленовой кислот. Немаловажно и то, что данные образцы будут обладать значительно меньшими зависимостями ЯМР характеристик от температуры и высокой долговременной стабильностью, а их использование не потребует дополнительной сложной пробоподготовки.

Заключение

Применение ЯМР-анализатора АМВ-1006М позволяет проводить экспрессное измерение влажности и масличности семян масличных культур и продуктов их переработки. Наличие соответствующих стан-

Таблица 2. Обобщенные данные по метрологическим характеристикам стандартных образцов масличности и влажности (ГСО 3107–84, ГСО 3108–84, ГСО 3109–84, ГСО 3110–84, ГСО 3111–84, ГСО 3112–84)

Table 2. The summarized data on the metrological characteristics of certified reference materials for oil content and moisture (GSO 3107–84, GSO 3108–84, GSO 3109–84, GSO 3110–84, GSO 3111–84, GSO 3112–84)

Наименование показателя	Значение
Граница абсолютной погрешности аттестованного значения, %	±0,5 ±0,2
Срок годности	Не ограничен
Пределы измерения масличности, % абс.: масличные семена жмых шрот	12,0–65,0 7,0–28,0 0,5–7,0
Пределы измерения влажности, % абс.: масличных семян жмыха и шрота	5,0–20,0; 4,0–12,0

дартных образцов и стандартизированных методик измерений обеспечивает возможность использования ЯМР-анализатор в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений в соответствии требованиям [22], гарантирует точность и правильность получаемых результатов измерений. Для успешного применения разрабатываемых современных инструментальных методик определения показателей

качества в масложировой отрасли на основе метода ЯМР, таких как измерение массовых долей олеиновой и линоленовой кислот требуется создание новых типов стандартных образцов-имитаторов, характеризующихся высокой стабильностью и удобством применения.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 22391–2015 Подсолнечник. Технические условия. Москва, Стандартиформ, 2015. 7 с.
2. ГОСТ 10856–96 Семена масличные. Метод определения влажности. Москва, Стандартиформ, 2010. 6 с.
3. ГОСТ 10857–64 Семена масличные. Метод определения масличности. Москва, Стандартиформ, 2010. 6 с.
4. Способ количественного определения жирности пищевых продуктов: А.с. 1043537 СССР; заявл. 09.03.81; опубл.23.09.83, Бюл. № 353 с.
5. Свентицкий Е. Н., Чижик В. И. Применение метода ядерного магнитного резонанса для количественного анализа: сборник / Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова; ред. П. М. Бородин. Л.: Изд-во ЛГУ. 1965. 215 с.
6. Экспресс-метод определения качества масличного сырья на основе закономерностей ядерно-магнитных релаксационных характеристик. IV традиционная научно-техническая конференция, стран СНГ «Процессы и оборудование» // Прудников С. М., Джиоев Т. Е., Панюшкин В. Т. IV традиционная научно-техническая конференция, стран СНГ «Процессы и оборудование экологических производств». Волгоград: б. н., 1998, 34 с.
7. Прудников С. М. [и др.] Инструментальный контроль качества масличных семян и продуктов их переработки // Масла и жиры, № 5–6, 2010. С. 5–6.
8. Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР. Фаррар Т., Беккер Э. Москва: Мир, 1973. 253 с.
9. Практикум по агрохимии: Учеб. пособие. 2-е изд., перераб. и доп. [ред.] академика РАСХН В. Г. Минеева. Москва: Изд-во МГУ, 2001. 689 с.
10. Попов П. С., Аспиотис Е. Х. Определение масличности семян методом ядерного магнитного резонанса // Сборник. Методы биологических исследований в селекции масличных культур. Краснодар: 1973. 120 с.
11. Аспиотис Х. Е. Выполнение массовых анализов на масличность и влажность методом ядерного магнитного резонанса. Краснодар: Издат-во Колос, 1978. Сборник материалов VII Международной конференции по подсолнечнику. С. 457–460.

REFERENCES

1. GOST 22391–2015 Sunflower. Technical conditions. Moscow, Standartinform Publ., 2015. 7 pp. (In Russ.).
2. GOST 10856–96 Seeds of oilseeds. Method for determination of humidity. Moscow, Standartinform Publ., 2010. 6 p. (In Russ.).
3. GOST 10857–64 Seeds of oilseeds. Method for determination of oil content. Moscow: Standartinform Publ., 2010. 6 p. (In Russ.).
4. Yazov AN, Chernyshev VM, Avakumov AK, Polyakov VF (1983) A method for quantifying the fat content of food products. Certificate of authorship USSR, 1043537, 23 Sept 1983 (In Russ.).
5. Sventitskii EN, Chizhik VI (1965) Application of the method of nuclear magnetic resonance for quantitative analysis. In: Collected volume. Leningrad State University named after A. A. Zhdanov. Leningrad, 1965. 215 p. (In Russ.).
6. Prudnikov SM, Dzhioev TE, Panyushkin VT (1998) Express-method for determining the quality of oilseeds based on the regularities of nuclear magnetic relaxation characteristics. In: IV traditional scientific and technical conference, the CIS countries «Processes and equipment of ecological production». Volgograd, 1998, p. 34. (In Russ.).
7. Prudnikov SM, Vityuk BYa, Zverev AV et al. Instrumental control of the quality of oil seeds and their processing products. Oils and fats. 2010;5–6:5–6. (In Russ.).
8. Farrar T, Becker E. Pulse and Fourier spectroscopy of NMR. Moscow: Mir; 1973. 253 p. (In Russ.).
9. Mineev VG. Workshop on agrochemistry. (2001) Teaching aid. Publishing House of Moscow State University, Moscow. (In Russ.).
10. Popov PS, Aspiotis EKh. (1973) Determination of seed oil content by nuclear magnetic resonance method. In: Collection. Methods of biological research in the selection of oil crops, Krasnodar, p. 120 (In Russ.).
11. Aspiotis HE (1978) Performing bulk analyzes for oil and moisture by nuclear magnetic resonance. In: Collection of materials of the VII International Conference on Sunflower, Published in Kolos, Krasnodar, 1978. (in Russ.).

12. Способ одновременного определения масла и воды семян масличных культур: А.с. 1192492 СССР.
13. Ядерно-магнитный количественный экспресс-анализатор: А.с. 1160289 СССР.
14. Витюк Б. Я., Аспиотис Е. Х. Стандартные образцы для градуировки и поверки ЯМР-анализаторов масличности и влажности семян масличных культур. // I Всесоюзное совещание спектроскопии координационных соединений: Тез. докл. Краснодар, 1980. С. 16.
15. ЯМР-анализатор АМВ-1006М. Руководство по эксплуатации МР2.00495.964 РЭ. Краснодар: ВНИИМК, 2016. 46 с.
16. Витюк Б. Я. Влияние физико-химических свойств масличных семян на параметры ядерной магнитной релаксации и повышение точности определения их качеством метода ядерного магнитного резонанса. дис. ... канд. техн. наук. Краснодар: ВНИИМК, 1986. 190 с.
17. Долгов О. Н., Воронков М. Г., Гринблат М. П. Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе. Ленинград: б. н., 1975. 175 с.
18. Химия и технология кремнийорганических эластомеров. / Рейхофельд Л. [ред.]. //Химия. Ленинград. 1980. 234 с.
19. Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И. Силиконы. Кремнийорганические соединения, их получение, свойства и применение // б. н., 1960: Москва. 1960: 710 с.
20. Агафонов О. С., Прудников С. М., Зверев Л. В., Скларов С. В. Ядерно-магнитные релаксационные характеристики протонов масла семян льна с различным жирно-кислотным составом // Масличные культуры. Научно-технический бюллетень Всероссийского научно-исследовательского института масличных культур. 2017. Вып. 1 (169). С. 43–48.
21. Влияние массовой доли олеиновой кислоты на ЯМР характеристики протонов, содержащихся в семенах подсолнечника и в подсолнечных маслах / Прудников С. М. [и др.] // Технология и товароведение инновационных пищевых продуктов. 2017. № 5 (46). С. 3–8.
22. Об обеспечении единства измерений: федер. закон Рос. Федерации от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ (ред. от 13.07.2015): принят Гос. Думой Федер. Собрания Рос. Федерации 11 июня 2008 г.: одобрен Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 18 июня 2008 г. URL: http://www.fundmetrology.ru/depositary/01_npa/102-fz_2015.pdf.
12. Aspiotis EKh, Vityuk BYa, Prudnikov SM et al. (1983) A method for the simultaneous determination of oil and water of oilseed seeds. Certificate of authorship USSR, 1192492, 1983. (In Russ.).
13. Aspiotis EKh, Vityuk BYa, Malakhov EI et al. (1985) Nuclear-magnetic quantitative express analyzer. Certificate of authorship USSR, 1160289, 1985. (In Russ.)
14. Vityuk BYa, Aspiotis EKh. Standard samples for planning and verification of NMR analyzers of oil content and moisture of oilseeds. In: Abstracts of the First All-Union Conference, Spectroscopy of coordination compounds, Krasnodar, 1980. (In Russ.)
15. Federal scientific center «all-Russian research Institute of oilseeds named after V. S. Pustovoi» (2016) NMR analyzer AMV-1006M. Operating manual MR2.00495.964 RE. Krasnodar. (In Russ.)
16. Vityuk BYa. (1986) Influence of physicochemical properties of oil seeds on the parameters of nuclear magnetic relaxation and increasing the accuracy of their determination by the quality of the nuclear magnetic resonance method. Dissertation, Federal scientific center «all-Russian research Institute of oilseeds named after V. S. Pustovoi». (in Russ.)
17. Dolgov ON, Voronkov MG, Grinblat MP. (1975) Siliconorganic liquid rubbers and materials based on them. Leningrad. (in Russ.).
18. Reihofeld L (1980) Chemistry and technology of organosilicon elastomers. Chemistry, Leningrad. p 234 (In Russ.)
19. Bazhant V, Khvalovsky V, Ratouski I (1960) Silicones. Silicone compounds, their preparation, properties and application. Moscow, p 710. (In Russ.)
20. Agafonov OS, Prudnikov SM, Zverev LP, Sklyarov SV. Nuclear magnetic relaxation characteristics of protons flax oil seeds with different fatty acid composition. Oil crops. Scientific and technical Bulletin of VNIIMK. 2017;1(169):43–48. (In Russ.)
21. Prudnikov SM, Agafonov OS, Zverev LV, Viktorova EP, Shakhray TA. The influence of the mass fraction of oleic acid on the NMR characteristics of the protons contained in sunflower seeds and sunflower oils. Technology and Commodity Research of Innovative Food Products. 2017; 5(46): 3–8. (in Russ.)
22. Federal law «On ensuring the uniformity of measurements» No FZ-102 of 26/06/2008. Available at: www.fundmetrology.ru/depositary/01_npa/102-fz_2015.pdf. (In Russ.)

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Прудников Сергей Михайлович – д. техн. н., профессор, заведующий отделом физических методов исследований Всероссийского научно-исследовательского института масличных культур имени В. С. Пустовойта. Российская Федерация, 350038, г. Краснодар, ул. им. Филатова, 17
e-mail: vniimk@rambler.ru

Витюк Борис Яковлевич – к. техн. н., ведущий инженер отдела физических методов исследований Всероссийского научно-исследовательского института масличных культур имени В. С. Пустовойта. Российская Федерация, 350038, г. Краснодар, ул. им. Филатова, 17
e-mail: vniimk-centr@mail.ru

Агафонов Олег Сергеевич – к. техн. н., старший научный сотрудник отдела физических методов исследований Всероссийского научно-исследовательского института масличных культур имени В. С. Пустовойта. Российская Федерация, 350038, г. Краснодар, ул. им. Филатова, 17
e-mail: sacred_jktu@bk.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Sergey M. Prudnikov – D. Sc. (Eng.), Professor, Head of the Department of Physical Methods of Research, National Research Institute of Oil Crops n. a. V. S. Pustovoit. 17 Filatova St., Krasnodar, 350038, Russian Federation
e-mail: vniimk@rambler.ru

Boris Ya. Vityuk – Ph.D (Eng.), Lead Engineer at the Department of Physical Methods of Research, National Research Institute of Oil Crops n. a. V. S. Pustovoit. 17 Filatova St., Krasnodar, 350038, Russian Federation
e-mail: vniimk-centr@mail.ru;

Oleg S. Agafonov – Ph.D (Eng.), Senior Researcher at the Department of Physical Methods of Research, National Research Institute of Oil Crops n. a. V. S. Pustovoit. 17 Filatova St., Krasnodar, 350038, Russian Federation
e-mail: sacred_jktu@bk.ru;