

УДК 543.053

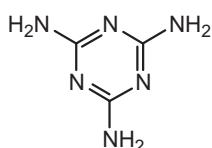
O.B. Волнянська, O.B. Лабяк, B.I. Ткач

ІОНОМЕТРІЯ МЕЛАМИНУ ТА ПРОДУКТІВ ЙОГО ДЕСТРУКЦІЇ В ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Вивчена взаємодія органічного катіона меламіну та продукту його деструкції аммеліну з гетерополіаніонами структури Кеггіна. Отримані мало-розвинені асоціати використані як електродноактивні речовини для синтезу пластифікованих мембран іонселективних електродів, оборотних до органічного катіона меламіну та аммеліну. Розроблені методики іонометричного визначення меламіну та аммеліну у харчовій продукції, які відрізняються чутливістю (10^{-5} моль/л), експресністю та точністю.

Меламін — тример цианаміду, триаміно похідна 1, 3, 5-триазіну, має основні властивості, $\rho K_{\text{a}_1}=6,47$, $\rho K_{\text{a}_2}=0,37$, $\rho K_{\text{a}_3}=-2,83$ [1].



Емпірична формула: $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$, молекулярна маса меламіну: $M=126,13$ г/моль.

Синоніми: 2,4,6-триаміно-1,3,5-триазин, цианурамід, циануротриамід, циануротриамін, цимел.

З кислотами меламін утворює комплексні солі, з амідами лужних металів в рідкому NH_3 -продукт сполучення $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 \cdot \text{MNH}_2$ та солі складу $\text{M}_3\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_6$ (де M — атом лужного металу). При

нагріванні вище 354°C розкладається з відщепленням аміаку NH_3 та утворенням мелему [2].

Усі реакції меламіну протікають за аміногрупами. Нітрування сумішшю азотної HNO_3 та оцтової CH_3COOH кислот призводить до утворення моно- та динітромеламінів, галогенування у водних і неводних середовищах — до суміші продуктів, що містить від 1 до 6 атомів галогену. Взаємодія меламіну з амінами або їх гідрохлоридами протікає з утворенням алкільних похідних меламіну; кількість алкільних груп, що вводяться (від 1 до 3) визначається надлишком аміну [3].

Меламін легко реагує з альдегідами, вступає у конденсацію з целюлозою, цукрами, гліколями та іншими органічними сполуками, що містять гідроксідні OH -групи з утворенням смолоподібних продуктів [4–5].

Актуальність аналітичного контролю вмісту меламіну в молочних і кондитерських виробах обумовлена тим, що деякі виробники додають меламін у свою продукцію (молоко, дитячі молочні суміші, йогурти, цукерки, шоколад), щоб імітувати високий вміст білка, завдяки наявності в молекулі меламіну шести атомів Нітрогену. Так, як в молочному виробництві продукти, що містять білки, контролюються з вмісту у них Нітрогену методом Кьеельдаля-Дюма (метод визначення загального Нітрогену), можливі фальсифікації молочних продуктів на вміст білка за рахунок введення токсичного меламіну до складу переліченої харчової продукції [11,12].

З літературних даних відомі фізико-хімічні (кількісне визначення меламіну методом високо-ефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ), експрес-методика визначення меламіну імуноферментним методом, спектрофотометричне визначення меламіну, метод полярографічного визначення меламіну) та хімічні методи кількісного визначення меламіну [6–10]. Деякі методи характеризуються низькою чутливістю, селективністю [10], інші – тривалістю експерименту [6–9]. Таким чином, актуальною проблемою є розробка альтернативних способів кількісного визначення меламіну у харчовій продукції.

В статті запропоновані нові методики кількісного визначення меламіну у харчовій продукції методом прямої потенціометрії з використанням іон-селективних електродів, чутливих до органічного катіону меламіну та продуктів його деструкції. Для отримання електродноактивних речовин (ЕАР) іон-селективних електродів, як протіони були використані гетерополіаніони структури Кегіна. Цей метод є альтернативою існуючим методикам і дає можливість розробити нові прості та експресні способи кількісного визначення меламіну у харчовій продукції, що будуть відрізнятися достатніми аналітичними та метрологічними параметрами (експресністю, чутливістю, селективністю), простотою та невисокою вартістю обладнання.

Матеріали та методики досліджень

В даний роботі були використані наступні хімічні реагенти:

1. МФК (12-молібдофосфатна кислота) $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 26H_2O$, марки «ч.д.а.»;

Для приготування 100,0 мл розчину МФК концентрацією 10^{-2} моль/л наважку МФК масою 2,2959 г розчиняли в дистильованій воді в колбі на 100,0 мл. Розчин нагрівали на водяній бані до повного розчинення наважки.

2. Меламін, фармокопейної чистоти:

У водних та лужних розчинах меламін (1) поступово гідролізується до аммеліну (2), аммеліду (3), ціанурової кислоти (4) та на кінцевій стадії – до NH_3 та CO_2 (рис. 1) [13].

Для отримання продуктів деструкції були використані наступні методики [14]:

Отримання аммеліну

0,6 г меламіну кип'ятять у 20 мл KOH протягом 1,5 год. Після охолодження та нейтравлізації осад аммеліну відфільтровують на воронці Бюхнера. Осад відмивають від меламіну на фільтрі та сушать до постійної ваги при температурі $110^{\circ}C$. Теоретичний вихід продукту 75–80% [14].

Вихід продукту (масову частку) аммеліну у відсотках розраховують за формулою

$$w(Ammel) = \frac{m_1}{m} \cdot 100, \quad (1)$$

де m_1 – маса отриманого аммеліну, г; m – маса наважки меламіну, г.

Отримання аммеліду

50 г меламіну та 150 г концентрованої H_2SO_4 вміщують у фарфорову чашу та нагрівають при температурі $100^{\circ}C$ протягом 8–10 год. Охолоджений плав розчиняють в 500 мл води та нейтравлізують KOH до $pH=2–4$. Осад аммеліду відмивають від слідів аммеліну та сульфатів гарячим розчином 0,1 н. HCl та сушать при температурі $110^{\circ}C$ до постійної ваги. Теоретичний вихід продукту 30% [14].

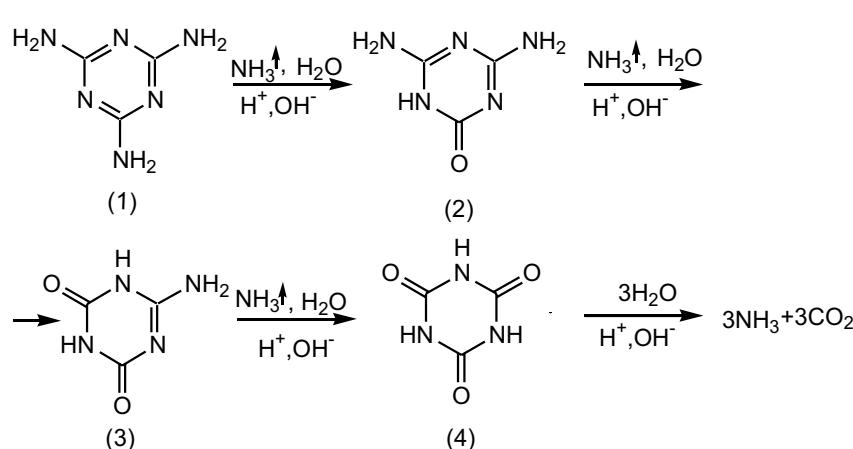


Рис. 1. Гідроліз меламіну

Отримання ціанурової кислоти

0,6 г меламіну кип'ятять протягом 4 год з 30%-ою HNO_3 . Після охолодження розчин фільтрують. Кристали ціанурової кислоти промивають на фільтрі водою та сушать при температурі 110°C до постійної ваги. Теоретичний вихід продукту 100% [14]. В свою чергу ціанурова кислота розкладається до аміаку та двоокису вуглецю.

В роботі шляхом лужного гідролізу меламіну було отримано перший деструктат — аммелін (вихід продукту склав 54%). Для цієї сполуки розроблено ICE, зареєстровано електродні характеристики та апробовано розроблену методику прямої потенціометрії на молочній продукції. Аммелід є нестійким проміжним продуктом деструкції меламіну, тому отримати його не вдалось. Шляхом кислотного гідролізу було отримано ціанурову кислоту (вихід продукту склав 86%) та ідентифіковано її спектрофотометричним методом.

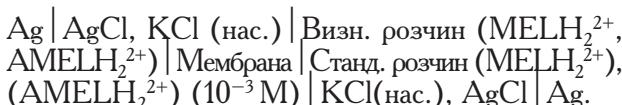
3. Для виготовлення мембран ICE використовували наступні реактиви:

ПВХ (полівінілхлорид), марки С-70 "х.ч." — матриця мембрани, ЦГ (циклогексанон), марки "ч.д.а." — розчинник матриці. В якості мембраних розчинників — пластифікаторів використовували органічний розчинник: дібутилфталат (ДБФ) марки "х.ч.". В якості електродноактивної речовини (ЕАР) використовували асоціати органічного катіона меламіну (MELH_2^{2+}) та аммеліну (AMELH_2^{2+}) з гетерополіаніоном 12-молібдофосfatної гетерополікислоти — $(\text{MELH}_2)_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$ та $(\text{AMELH}_2)_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$.

4. Пластифіковані полівінілхлоридні мембрани на основі мембраниного розчинника-пластифікатора — ДБФ для ICE синтезували за стандартною методикою [15]: 0,45 г ПВХ розчиняли в 4,5 мл ЦГ при слабкому нагріванні на водяній бані при перемішуванні до повного розчинення. Окремо готували розчин наважки в межах 0,010 г ЕАР з 1,1 мл мембраниного розчинника-пластифікатора на водяній бані та добре перемішували до повного розчинення. Отримані розчини у вигляді прозорої гомогенної рідинної суміші переносили до чашки Петрі діаметром 50 мм. Після повного випаровування ЦГ з суміші під витяжкою шафою (3–4 доби) одержували прозору, слабко-жовтого забарвлення еластичну плівку пластифікованої полівінілхлоридної мембрани.

5. Перед використанням ICE вимочували в розчині з концентрацією, яка відповідає середині діапазону вмісту речовини, що визначається. Для

реєстрації електродних характеристик використовували електрохімічну комірку:



Потенціометричні дослідження виконували на іономері ЕВ-74 та застосовували систему електродів: індикаторний — ICE на органічний катіон меламіну та аммеліну та електрод порівняння — хлоридсрібний електрод.

Результати дослідження та їх обговорення

Розроблені іонселективні електроди (ICE), чутливі до органічного катіона меламіну (MELH_2^{2+}) та аммеліну (AMELH_2^{2+}) з пластифікованою полівінілхлоридною мемброю, в якій як ЕАР використано іонні асоціати $(\text{MELH}_2)_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$ та $(\text{AMELH}_2)_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$. Для побудови калібрувального графіка (E , мВ-рС) готували серію стандартних водних розчинів меламіну та аммеліну з концентраціями від 10^{-2} до 10^{-6} моль/л.

В табл. 1 наведені електродні характеристики ICE, оборотних до органічних катіонів меламіну, аммеліну з ЕАР на основі ОК меламіну, аммеліну та гетерополіаніону $\text{PMo}_{12}^{VI}\text{O}_{40}^{3-}$.

Оборотність синтезованих мембрани до органічних катіонів меламіну та аммеліну спостерігається в інтервалі концентрацій меламіну від 10^{-2} до 10^{-5} моль/л (рис. 2).

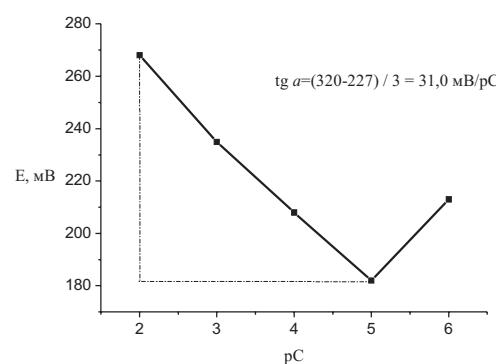


Рис. 2. Залежність потенціалу ICE від ρC меламіну (мембрана з вмістом ЕАР 0,010 г; МР — ДБФ; $\rho\text{H}_{\text{мел}} = 7,0$)

Таким чином, розроблені іонселективні електроди на меламін та аммелін, мають катіонну функцію з нахилом, близьким до теоретичного для

Таблиця 1

Основні електродні характеристики ICE з ЕАР на основі ОК меламіну, аммеліну та гетерополіаніона $\text{PMo}_{12}^{VI}\text{O}_{40}^{3-}$

Пластифікатор	Склад ЕАР	Вміст ЕАР у мембрані, г	S, мВ-рС	Інтервал лінійності, моль/л	C_{\min} , моль/л	Час існування, доба
ДБФ	$(\text{MELH}_2)_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$	m=0,010	31,0	10^{-2} – 10^{-5}	$1 \cdot 10^{-5}$	80–100
ДБФ	$(\text{AMELH}_2)_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$	m=0,010	29,7	10^{-2} – 10^{-5}	$1 \cdot 10^{-5}$	80–100

двозарядних катіонів.

Досліджено вплив величини ρH на крутину електродної функції ICE, чутливих до органічних катіонів меламіну та аммеліну (рис. 3). Для побудови калібрувальних графіків (E , мВ- ρC) готували серію водних розчинів меламіну та аммеліну з концентраціями від 10^{-6} до 10^{-2} моль/л. Значення ρH підтримували розчинами H_2SO_4 та NaOH .

Крутину функції розробленого ICE на аммелін залишається практично незмінною, лінійність порушується в слабколужному $\rho\text{H}=8$ і кислому $\rho\text{H}=3,0$ середовищі. Тому оптимальною кислотністю середовища для іонометричного визначення аммеліну є інтервал ρH в межах 6–7 (рис. 3).

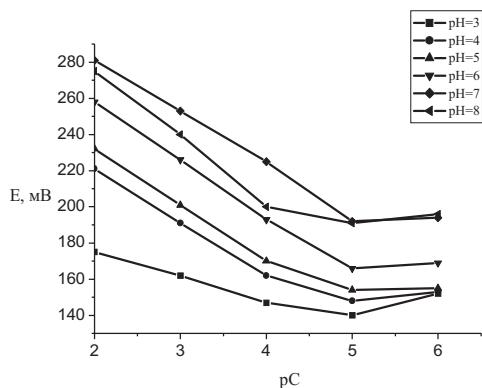


Рис. 3. Залежність потенціалу ICE від ρC аммеліну при різних значеннях ρH (мембрана з вмістом ЕАР 0,010 г; МР – ДБФ)

Однією з найважливіших електродних характеристик іонселективного електрода є потенціометричний коефіцієнт селективності $K_{i/j}$. Коефіцієнт селективності показує можливість потенціометричного визначення іона, що досліджується (i) в присутності іонів, що заважають (j). Чим менший коефіцієнт селективності, тим з більшою вибірковістю відносно іонів, що досліджуються у присутності заважаючих іонів працює даний ICE. Якщо коефіцієнт селективності $K_{i/j}$ більше одиниці, то в цьому випадку електрод більш чутливий до заважаючого іона j, у порівнянні з іоном i, що визначається. Якщо $K_{i/j} < 1$, то електрод є селективним до іона i, що визначається.

Коефіцієнти селективності розроблених ICE відносно заважаючих неорганічних іонів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ та продуктів деструкції меламіну були визначені методом змішаних розчинів, який базується на вимірюванні потенціалів у змішаних

розчинах з постійним вмістом заважаючого іона j при змінній концентрації іона i, що визначається. Коефіцієнти обчислюються за формулою $K_{i/j} = a_i / a_j$. Величину a_i знаходили за точкою на експериментальній кривій (рис. 4), розраховані коефіцієнти селективності розроблених ICE, наведені в табл. 2

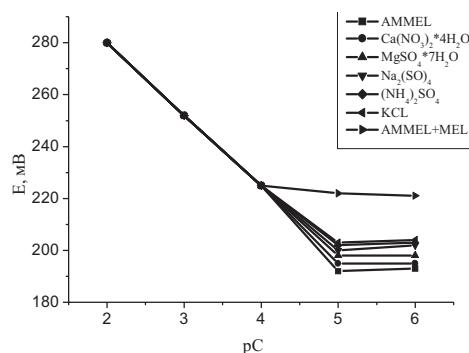


Рис. 4. Визначення потенціометричного коефіцієнту селективності $K_{i/j}$ ICE на аммелін методом змішаних розчинів у відсутності та в присутності заважаючих іонів

Таким чином, селективність розроблених ICE на органічні катіони меламіну та аммеліну на фоні заважаючих іонів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ складає 10^{-2} , а на фоні продукту деструкції 10^{-1} , що дозволяє проводити пряму потенціометричну вимірювання меламіну та аммеліну в присутності сто-кратного надлишку Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ -іонів та десятикратного надлишку заважаючого органічного катіону.

Час відгуку розроблених ICE визначено методом зміни концентрації потенціалвізинуваного іона на порядок і він становить при малих концентраціях 100–120 с та 80–100 с на великі концентрації органічного катіону меламіну та аммеліну (10^{-3} – 10^{-2} моль/л). Стабільність і відтворюваність результатів показників ICE з часом не змінюються більше як $\pm(1,5$ – $2,5)$ мВ/добу. Час життя ICE залежить від способу їх зберігання: найдовшим (80–100 діб) він був у електродів, які зберігали в сухому стані, а за 40 хв до вимірювання вимочували в розчині з концентрацією, яка відповідає серединній діапазону вмісту визначуваної речовини (10^{-3} – 10^{-4} моль/л).

Оскільки при проведенні гідролізу меламіну на кожній стадії процесу виділяється аміак, а якщо провести кислотний гідроліз до кінця при відповідних умовах, то можна отримати амонієву сіль, яку також можна визначати як кінцевий деструк-

Таблиця 2

Потенціометричні коефіцієнти селективності $K_{i/j}$ ICE, оборотних до органічного катіона аммеліну
(i – визначуваний катіон, j – заважаючий катіон)

ICE для визначення ОК	$K_{i/j}$						
	(MEL)	(AMEL)	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NH_4^+
Меламін (MEL)	–	0,1	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Аммелін (AMEL)	0,1	–	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

тат меламіну. Тому було розроблено ICE, оборотний до катіона амонію та зареєстровано його електродну функцію. Моделювання ICE, оборотного до катіона амонію, та реєстрацію електродних характеристик здійснюють аналогічно до меламіну та аммеліну.

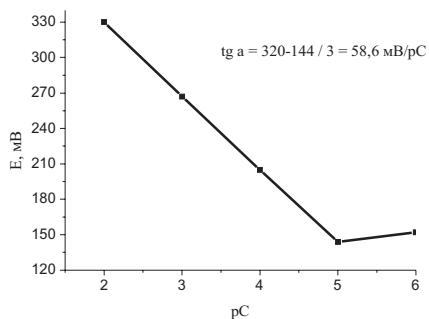


Рис. 5. Залежність потенціалу ICE від рС NH₄Cl
Оскільки нернштівський нахил має вигляд:

$$S = \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F} = \frac{59.16 \text{ мВ}}{z}, \quad (2)$$

згідно з отриманою графічною залежністю (рис. 5) нахил дорівнює 58,6 мВ, отже іон амонію близький до теоретичного однозарядного.

Кількісне визначення меламіну у харчовій продукції

Розроблені ICE з електродно-активною речовиною на основі органічного катіона меламіну та гетерополіаніону 12-молібдофосфатної гетерополікислоти були використані в аналізі молочної продукції. З асортименту молочної продукції було обрано два продукти: вершки ультрапастеризовані питні «President» та домашнє молоко.

Пробопідготовка

Для запобігання погіршення характеристик електродів після контакту з молочними продуктами запропоновано застосування ацетатного буфера (рН 4,54) для відокремлення білків.

Таким чином, виконують попереднє відділення сироватки молочних продуктів від білка, шляхом його осадження в оцтовокислом середовищі. Сквашування продуктів здійснюють наступним чином: в колбу на 100 мл вносять 40 мл досліджуваної рідини та додають краплями ацетатний буфер (рН=4,54) з підігрівом розчину при 40°C протягом 5 хв до повного осадження білка. Потім розчин фільтрують, переносять кількісно в мірну колбу на 50 мл і доводять до мітки дистильованою водою. Шляхом введення меламіну в сироватку молочної продукції було змодельовано досліджуваний розчин меламіну в сироватці молочної продукції.

Методика визначення

Вимірюють потенціал ICE, оборотного до катіона меламіну в стандартних розчинах меламіну в інтервалі концентрацій від 10⁻⁶ до 10⁻² моль/л.

Графічна залежність потенціалу іонселективного електрода від рС меламіну наведена на рис. 6. Потім вимірюють потенціал досліджуваного розчину меламіну в сироватці сквашених вершків (E=254 мВ – в перерахунку на масовий вміст меламіну отримане значення складає 0,5 мг меламіну на 50 мл вершків), та – в сироватці сквашеного домашнього молока (E=256 мВ в перерахунку на масовий вміст меламіну отримане значення складає 0,6 мг меламіну на 50 мл молока). Концентрацію меламіну в пробі знаходять за калібрувальним графіком (рис. 6).

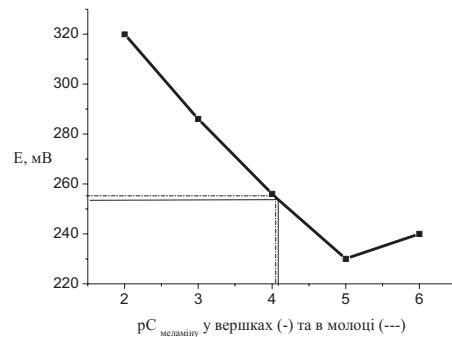


Рис. 6. Кількісне визначення вмісту меламіну у вершках та в домашньому молоці іонометричним методом (мембрана з вмістом ЕАР 0,010 г; МР – ДБФ; рН_{МЕЛ}=7,0)

Результати кількісного визначення меламіну у сквашених молочних продуктах іонометричним методом характеризується високою чутливістю (10⁻⁵ моль/л) та доброю відтворюваністю результатів.

Розрахунки проводять за формулою

$$m(Mel) = \frac{C(Mel) \cdot V(al) \cdot M(Mel)}{1000}, \quad (3)$$

де m(Mel) – маса меламіну, що визначається, г; V(al) – аліквотна частина досліджуваного розчину, мл; C(Mel) – концентрація меламіну, моль/л; M(Mel) – молярна маса меламіну (M=126,15 г/моль).

Результати визначення меламіну у молочній продукції наведені в табл. 3.

Кількісне визначення аммеліну у харчовій продукції

Розроблені ICE з електродно-активною речовиною на основі органічного катіона аммеліну та гетерополіаніона 12-молібдофосфатної гетерополікислоти були використані в аналізі молочної продукції.

Методика визначення

Виконують попереднє відділення сироватки вершків від білка, шляхом осадження білка в оцтовокислом середовищі за методикою, що наведена вище. Шляхом введення аммеліну в сироват-

Таблиця 3

Результати визначення меламіну у молочній продукції методом прямої потенціометрії з ICE ($n=5$, $P=0,95$)

Об'єкт аналізу	№ п/п	Введено, мг	Знайдено, мг	Знайдено, %	Метрологічна характеристика, %
Вершки	1	0,50	0,51	102,00	$\bar{x}=100,80$ $S^2=5,20$ $S_x=2,28$ $S_r=4,56$ $\bar{x}\pm\delta=100,80\pm2,80$
	2		0,49	98,00	
	3		0,51	104,00	
	4		0,50	100,00	
	5		0,50	100,00	
Молоко	1	0,60	0,59	99,16	$\bar{x}=99,83$ $S^2=0,45$ $S_x=0,67$ $S_r=1,12$ $\bar{x}\pm\delta=99,83\pm0,83$
	2		0,60	100,00	
	3		0,60	100,00	
	4		0,60	100,83	
	5		0,59	99,16	

Таблиця 4

Результати визначення аммеліну у молочній продукції методом прямої потенціометрії з ICE ($n=5$, $P=0,95$)

Об'єкт аналізу	№ п/п	Введено, мг	Знайдено, мг	Знайдено, %	Метрологічна характеристика, %
Вершки	1	0,40	0,41	102,50	$\bar{x}=99,50$ $S^2=4,38$ $S_x=2,09$ $S_r=5,20$ $\bar{x}\pm\delta=99,50\pm2,60$
	2		0,40	100,00	
	3		0,39	97,50	
	4		0,39	97,50	
	5		0,40	100,00	
Молоко	1	0,50	0,50	100,00	$x=99,60$ $S^2=2,80$ $S_x=1,67$ $S_r=3,34$ $\bar{x}\pm\delta=99,60\pm2,10$
	2		0,49	98,00	
	3		0,51	102,00	
	4		0,50	100,00	
	5		0,49	98,00	

ку молочної продукції було змодельовано досліджені розчини аммеліну в сироватці молочної продукції.

Вимірюють потенціал ICE, оборотного до катіона аммеліну в стандартних розчинах аммеліну в інтервалі концентрацій від 10^{-6} до 10^{-2} моль/л. Графічна залежність потенціалу іонселективного електрода від pC аммеліну наведена на рис. 7. Потім вимірюють потенціал досліджуваного розчину аммеліну в сироватці сквашених вершків ($E=215$ мВ — в перерахунку на масовий вміст меламіну отримане значення складає 0,4 мг аммеліну на 50 мл вершків), та — в сироватці сквашеного домашнього молока ($E=219$ мВ в перерахунку на масовий вміст меламіну отримане значення складає 0,5 мг аммеліну на 50 мл молока). Концентрацію аммеліну в пробі знаходять за калібрувальним графіком (рис. 7).

Результати кількісного визначення аммеліну у сквашених молочних продуктах іонометричним методом характеризується високою чутливістю (10^{-5} моль/л) та доброю відтворюваністю результатів.

Розрахунки виконують наступним чином:

$$m(\text{Ammel}) = \frac{C(\text{Ammel}) \cdot V(\text{ал}) \cdot M(\text{Ammel})}{1000}, \quad (4)$$

де $m(\text{Ammel})$ — маса аммеліну, що визначається, г; $V(\text{ал})$ — аліковтна частина досліджуваного розчину, мл; $C(\text{Ammel})$ — концентрація аммеліну, моль/л; $M(\text{Ammel})$ — молярна маса аммеліну ($M=127$ г/моль).

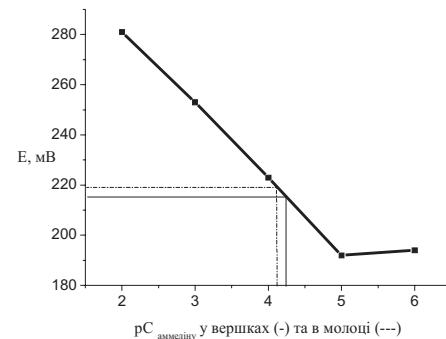


Рис. 7. Кількісне визначення вмісту аммеліну у вершках та в домашньому молоці іонометричним методом (мембрана з вмістом ЕАР 0,010 г; МР — ДБФ; $pH_{\text{аммел}}=7,20$)

Результати визначення аммеліну у молочній продукції наведені в табл. 4.

Таким чином, дослідження електрохімічних характеристик розроблених іоноселективних електродів, оборотних до органічних катіонів меламіну

та аммеліну дозволило визначити оптимальні параметри і умови функціонування ICE, врахувати особливості хімічної поведінки досліджуваних речовин і розробити просту в виконанні та експресну (5–7 хв) методику іонометричного визначення меламіну та аммеліну у харчовій продукції.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Потехин А.А. Свойства органических соединений. – Л.: Химия, 1984. – 518 с.
2. Карлик В.М., Загородний В.И. Кинетика гидролиза триазинов. Гидролиз меламина, аммелина, аммелида // Журн. всес. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. – 1971. – Т.16. – № 1. – С.116.
3. Сиггина С.Н., Хана Дж.Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. – М.: Химия, 1983. – 346 с.
4. Бауэр К.Н. Анализ органических соединений. – М.: Химия, 1965. – 643 с.
5. Калинина Л.С., Моторина Н.И. Анализ конденсационных полимеров. – М.: Химия, 1984. – 296 с.
6. Онищенко Г.Г. Методы контроля. Химические факторы. Определение меламина в молоке и молочных продуктах: Методические указания МУК 4.1.2420-08 / Г.Г. Онищенко. – М.: Мир, 2008. – 12 с.
7. R.C. Hirt, F.T. King, R.G. Schmitt Detection and estimation of melamine in west-strength paper by ultraviolet spectrophotometry // Analytical Chemistry. – 1954. – Vol.26. – № 8. – P.1273-1274.
8. The study process to determine melamine by polarography with a single scan / Ying Huang, Li Ping, Shique Xiang, Wu Gaoxu. // Analytical Chemistry. – 1993. – Vol.29. – № 25. – P.270-272
9. Doehlemann E. Analytische Bestimmung von Melamin // Angew. Chemie. – 1954. – Vol.66. – № 19. – P.606.
10. Заваров Г.В. К аналитической химии меламина / / Заводская лаборатория. – 1954. – Т.20. – Вып.7. – С.811-815.
11. ГОСТ 23327 – 98. Молоко и молочные продукты. Метод измерения массовой доли азота по Кельдалю и определение массовой доли белка. – Взамен ГОСТ 23327 – 78. Введ. 1998-12-11. – М.: Изд-во стандартов, 1998. – 8 с.
12. ГОСТ 25179 – 90. Молоко. Методы определения белка. – Взамен ГОСТ 25179 – 82. Введ. 2009-01-10. – М.: Изд-во стандартов, 2009. – 9 с.
13. Карлик В.М., Загородний В.И. Кинетика гидролиза триазинов. Гидролиз циануровой кислоты // Журн. всес. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. – 1971. – Т.16. – № 1. – С.111.
14. Виршица З., Бжезиньский Я. Аминопласти. – М.: Химия, 1972. – 344 с
15. Ткач В.І. Гетерополіаніони як аналітичні реагенти на азотвміщуючі органічні речовини. – Дніпропетровськ: ДДУ, 1995. – 196 с.

Надійшла до редакції 17.01.2012