

УДК 543.064; 543.51

С. Л. Писарев,  
О. И. Богданович

## РАЗРАБОТКА И АТТЕСТАЦИЯ МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ НАТРИЯ, КАЛИЯ, МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ В ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ МЕТОДОМ ИСП-МС

*В статье обоснована целесообразность разработки методики выполнения измерений с использованием масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) в сочетании с методом микроволновой подготовки проб для определения калия, кальция, натрия, магния в пищевой продукции для испытаний на соответствие требованиям национального законодательства и законодательства ЕАЭС. Описаны основные проблемы и пути их решения с использованием процедур, реализованных в разработанной методике выполнения измерений МВИ.МН 5919-2017. Приведены описание и результаты эксперимента, выполненного при аттестации МВИ.*

*The article describes reasons for developing a testing procedure which uses inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) combined with the microwave sample preparation method for determination of potassium, calcium, sodium, magnesium in food products for testing compliance with the requirements of national and EAEU legislation. The main problems and solutions using the approaches given in the developed testing procedure MVI.MN 5919-2017 are described. The description and results of the experiment carried out during the certification of MVI are given.*

При испытаниях пищевой продукции на соответствие требованиям технических регламентов Таможенного союза (ТР ТС 021/2011, ТР ТС 027/2012, ТР ТС 033/2013), межгосударственных и национальных стандартов (например, ГОСТ 31490-2012, СТБ 1859-2016), технических условий на конкретный вид продукции необходимо контролировать содержание ряда макроэлементов, к числу которых относятся четыре щелочных и щелочноземельных элемента: калий, натрий, кальций, магний (далее – макроэлементы).

В настоящее время разработано достаточно много методов определения макроэлементов в пищевой продукции. Примерами наиболее широко используемых методов являются титриметрия, атомная абсорбция, оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС). К числу менее часто используемых методов относятся масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), капиллярный электрофорез и ионная хроматография.

Многие из этих методов установлены в межгосударственных и национальных стандартах стран – участниц ЕАЭС, причем достаточно большое количество стандартов по определению макроэлементов включено в перечни (проекты перечней) стандартов, содержащих правила и методы иссле-

ований (испытаний) и измерений, необходимые для применения и исполнения требований технических регламентов.

Среди методов определения макроэлементов в пищевой продукции наиболее эффективны высокопроизводительные мультиэлементные методы анализа, к числу которых относятся ИСП-ОЭС и ИСП-МС. По состоянию на январь 2021 г. действует два международных стандарта, устанавливающих метод ИСП-МС (ISO 21424:2018 [1]) и ИСП-ОЭС (ISO 15151:2018 [2]) для определения макроэлементов в детском и диетическом питании, которые применимы также для испытаний некоторых видов молочной продукции.

Следует отметить, что метод ИСП-МС имеет некоторое преимущество перед методом ИСП-ОЭС при анализе пищевой продукции, связанное с его более высокой чувствительностью. Имеющий в 10–1 000 раз более низкие инструментальные пределы обнаружения по сравнению с ИСП-ОЭС [3], метод ИСП-МС позволяет проводить определение элементов на низких уровнях их содержания при использовании в качестве пробоподготовки ускоренных методов микроволновой минерализации. Применительно к анализу макроэлементов в пищевой продукции подобные задачи возникают, например, при определении натрия в специали-

зированных диетических продуктах и кальция – в алкогольных напитках (виски, коньяк).

Испытательным лабораториям, специализирующимся в области испытаний пищевой продукции, необходимо решать аналитические задачи по определению макроэлементов в более широком спектре пищевой продукции и диапазоне содержаний по сравнению с указанной в области применения международных стандартов [1, 2]. Метод ИСП-МС согласно [1], кроме макроэлементов, предусматривает определение селена, требующего специфических процедур пробоподготовки и режимов измерений, усложняющих проведение измерений и не являющихся оптимальными для определения макроэлементов. Вследствие этого, несмотря на наличие информации об ожидаемом введении в действие международного стандарта [1], отделом испытаний пищевой и сельскохозяйственной продукции БелГИМ с целью расширения сферы применения метода ИСП-МС на определение макроэлементов в пищевой продукции в 2017 г. была разработана и аттестована методика выполнения измерений МВИ.МН 5919-2017 [4] (далее – МВИ).

При разработке МВИ установление нижних границ диапазонов измерений макроэлементов было выполнено на основании аналитических возможностей ИСП-МС спектрометра, ограничений, накладываемых чистотой используемых реактивов, фоновой контаминацией, обусловленной внешней средой и используемой посудой. Установление верхних границ диапазонов измерений макроэлементов проводилось на основании информации о массовой доле макроэлементов в пищевой продукции, приведенной в [5]. Требования к точности измерений устанавливались как максимальное значение относительной расширенной неопределенности, составляющее 25 %.

В качестве основного средства измерений в МВИ используется квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7700x ICP-MS производства Agilent Technologies (США) в комплекте с автосамплером I-AS. Спектрометр работает под управлением программного обеспечения MassHunter с функциями коррекции сигнала с учетом изобарных спектральных интерференций и применения метода внутреннего стандарта и обеспечивает следующие аналитические возможности:

- режим измерения с использованием реакционно-столкновительной ячейки ORS3 (далее – ячейка) для снижения/устранения спектральных интерференций;
- ширину пика в масс-спектре не более 0,85 а. е. м. на 10 % высоты пика в диапазоне соотношений массы иона к заряду ( $m/z$ ) 6–253 а. е. м.;
- величину оксидного отношения ( $CeO/Ce$ ) – не более 1,5 %, величину отношения двухзаряд-

ных ионов ( $Ce^{2+}/Ce^{+}$ ) – не более 3 % в режиме «NoGas».

Для проведения пробоподготовки используется микроволновая система пробоподготовки Mars 6 производства фирмы CEM Corporation (США), укомплектованная системой контроля температуры MTS-300 и давления ESP-1500 Plus, системой чувствительности камеры ReactiGuard, датчиком температуры TempGuardTM, сосудами для разложения (EasyPrep Plus). Она позволяет проводить минерализацию органических проб при температуре до 210 °С и давлении до 55 бар.

Для приготовления градуировочных растворов в ходе разработки и аттестации МВИ использовались одноэлементные стандартные образцы состава водного раствора ионов: калия – ГСО 7771-2000, натрия – ГСО 8062-94 (ГСО РБ 0460-2018), кальция – ГСО 8065-94 (ГСО РБ 0461-2017), магния – ГСО 7190-95 (ГСО РБ 0719-2018) с массовыми концентрациями 1,00; 1,004; 1,004; 1,006 г/дм<sup>3</sup>, относительными погрешностями массовой концентрации 1,0; 0,6; 0,8; 0,8 % соответственно. При приготовлении градуировочных растворов и растворов проб применялся внутренний стандарт CL-ISM2-100 производства Spex CeriPrep Inc (США) с концентрацией скандия 100,0 мг/дм<sup>3</sup>, расширенной неопределенностью концентрации  $\pm 0,5$  мг/дм<sup>3</sup>. Для проведения минерализации и приготовления растворов использовались азотная кислота Trace Metal grade (массовая доля 69 %), соляная кислота Trace Metal grade (массовая доля 35 %), вода деионизированная с удельным сопротивлением не менее 18 МОм·см.

Процедура пробоподготовки, представляющая собой микроволновую минерализацию проб в присутствии азотной кислоты, была разработана с учетом требований ГОСТ 31671-2012 [6] и рекомендаций производителя системы пробоподготовки Mars 6.

Инструментальный метод измерений основан на режимах настройки ячейки, рекомендуемых производителем масс-спектрометра: «No Gas» (без подачи гелия), «He» (с подачей гелия со скоростью потока 5 см<sup>3</sup>/мин), «HeHe» (высокоэнергетический, с подачей гелия со скоростью потока 10 см<sup>3</sup>/мин), режиме настройки плазмы – «Low Matix», «General Purpose», «HMI».

Выбор детектируемого изотопа для натрия, как моноизотопного элемента, был ограничен его единственным стабильным изотопом <sup>23</sup>Na. Выбор детектируемых изотопов для калия, магния, кальция был произведен с учетом рекомендаций [7, 8] по критерию максимальной естественной распространности, обеспечивающей максимальную чувствительность при отсутствии существенно затрудняющих измерение интерференций (так называемый основной изотоп). В качестве основных

изотопов для калия, кальция, магния выбраны:  $^{39}\text{K}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{24}\text{Mg}$  соответственно. С целью обеспечения эффективного контроля интерференций были выбраны также два дополнительно детектируемых изотопа кальция и магния –  $^{44}\text{Ca}$  и  $^{26}\text{Mg}$  (подтверждающие изотопы), испытывающие менее выраженные интерференции при используемых режимах измерения. Вследствие меньшей распространенности и наличия сильных интерференций у остальных двух стабильных изотопов калия  $^{40}\text{K}$  и  $^{41}\text{K}$  использование подтверждающих изотопов для него невозможно.

Перечень элементов, из которых производился выбор внутреннего стандарта, составлен с учетом рекомендаций [9], исходя из критериев близости масс их изотопов к массам изотопов определяемых элементов, а также близости первого потенциала ионизации у определяемых элементов и элементов внутреннего стандарта. Данным критериям удовлетворяет практически один элемент – скандий, имеющий близкую к определяемым элементам массу своего единственного стабильного изотопа (скандий – 45 а. е. м., детектируемые изотопы определяемых элементов – от 23 до 44 а. е. м.) и близкий первый потенциал ионизации (скандий – 6,56 эВ, детектируемые изотопы определяемых элементов – от 5,14 до 7,65 эВ). Детектируемые изотопы определяемых элементов и элементов внутреннего стандарта для используемых режимов настройки приведены в табл. 1.

Используемые режимы настройки подобраны таким образом, чтобы обеспечить оптимальные условия для измерения сигнала каждого детектируемого изотопа. Режим настройки ячейки «NoGas» в сочетании с режимом настройки

плазмы «HMI» используется для измерения сигнала  $^{23}\text{Na}$  в случае присутствия калия в измеряемых растворах проб на уровнях концентрации более 50 000 мкг/дм<sup>3</sup> для устранения неспектральных интерференций от последнего. Режимы настройки ячейки «NoGas» ( $^{43}\text{Ca}$ , «HeHe»,  $^{44}\text{Ca}$ ) в сочетании с режимом настройки плазмы «Low Matrix» используются для измерения сигнала изотопов кальция на низких уровнях его концентрации в растворах (соответствующая массовая доля кальция в пробах находится в диапазоне от 0,5 до 20 мг/кг) с целью увеличения чувствительности измерений. В сочетании с режимом настройки плазмы «General purpose» для  $^{43}\text{Ca}$  применяется режим настройки ячейки «NoGas». В остальных случаях используется режим ячейки «He» в сочетании с режимом плазмы «General purpose» для обеспечения робастных условий измерений с необходимым уровнем чувствительности.

При проведении измерений с помощью квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно-связанной плазмой для детектируемых изотопов определяемых элементов и элементов внутреннего стандарта наблюдается ряд спектральных и неспектральных интерференций [10–12].

Для изотопов калия и кальция, а также, в меньшей степени, магния и скандия наблюдаются значимые полиатомные спектральные интерференции (табл. 2), обусловленные ионами элементов плазмообразующего газа, воздуха, растворителя, органических и неорганических соединений матрицы анализируемых образцов (наиболее сильные из них связаны с наличием в плазме аргона, углерода, кислорода, хлора). Вышеуказанные интерференции наиболее интенсивны для изото-

Таблица 1

Детектируемые изотопы определяемых элементов и элементов внутреннего стандарта

Элемент	Режимы настройки				
	«NoGas» («Low Matrix»)	«NoGas» («General purpose»)	«NoGas» («HMI»)	«He» («General purpose»)	«HeHe» («Low Matrix»)
Детектируемые изотопы определяемых элементов					
Натрий	–	–	$^{23}\text{Na}$	$^{23}\text{Na}$	–
Магний	–	–	–	$^{24}\text{Mg}$	–
	–	–	–	$^{26}\text{Mg}$	–
Калий	–	–	–	$^{39}\text{K}$	–
Кальций	$^{43}\text{Ca}$	$^{43}\text{Ca}$	–	$^{43}\text{Ca}$	–
	–	–	–	$^{44}\text{Ca}$	$^{44}\text{Ca}$
Детектируемый изотоп внутреннего стандарта					
Скандий	$^{45}\text{Sc}$	$^{45}\text{Sc}$	$^{45}\text{Sc}$	$^{45}\text{Sc}$	$^{45}\text{Sc}$

Таблица 2

Сведения о спектральных интерференциях для изотопов определяемых элементов и элементов внутреннего стандарта

Элемент	Детектируемый изотоп	Изобарные интерференты, в т. ч. двухзарядные ионы	Полиатомные интерференты
Определяемые элементы			
Натрий	$^{23}\text{Na}$	$^{46}\text{Ca}^{2+}$ , $^{46}\text{Ti}^{2+}$	$^{22}\text{Ne}^1\text{H}^+$ , $^7\text{Li}^{16}\text{O}^+$
Магний	$^{24}\text{Mg}$	$^{48}\text{Ca}^{2+}$ , $^{48}\text{Ti}^{2+}$	$^{12}\text{C}^{12}\text{C}^+$ , $^{23}\text{Na}^1\text{H}^+$ , $^7\text{Li}^{17}\text{O}^+$
	$^{26}\text{Mg}$	$^{52}\text{Cr}^{2+}$	$^{13}\text{C}^{13}\text{C}^+$ , $^{10}\text{B}^{16}\text{O}^+$ , $^9\text{Be}^{17}\text{O}^+$ , $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^+$ , $^{12}\text{C}^{12}\text{C}^1\text{H}^1\text{H}^+$ , $^2\text{C}^{13}\text{CH}^+$
Калий	$^{39}\text{K}$	–	$^2\text{H}^{37}\text{Cl}^+$ , $^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$ , $^{23}\text{Na}^{16}\text{O}^+$
Кальций	$^{43}\text{Ca}$	$^{86}\text{Sr}^{2+}$ , $^{86}\text{Kr}^{2+}$	$^{41}\text{K}^2\text{H}^+$ , $^{27}\text{Al}^{16}\text{O}^+$ , $^{11}\text{B}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ , $^{13}\text{C}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$ , $^{25}\text{Mg}^{18}\text{O}^+$ , $^{24}\text{Mg}^{17}\text{O}^+$ , $^{40}\text{Ar}^1\text{H}^1\text{H}^+$
	$^{44}\text{Ca}$	$^{88}\text{Sr}^{2+}$	$^{40}\text{Ar}^4\text{He}^+$ , $^7\text{Li}^{37}\text{Cl}^+$ , $^9\text{Be}^{35}\text{Cl}^+$ , $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ , $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ , $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$
Элементы внутреннего стандарта			
Скандий	$^{45}\text{Sc}$	$^{90}\text{Zr}^{2+}$	$^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ , $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ , $^{44}\text{Ca}^1\text{H}^+$ , $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$

пов  $^{39}\text{K}$  и  $^{44}\text{Ca}$ , что обуславливает необходимость использования при их детектировании только режима с подачей гелия в реакционно-столкновительную ячейку. При этом для  $^{44}\text{Ca}$  при его низких концентрациях в измеряемых растворах, содержащих к тому же высокие концентрации органических веществ (например, минерализаты спиртосодержащих напитков) для подавления сильных интерференций, связанных с наличием углерода, и уменьшения инструментального предела измерений используется высокоэнергетический режим ячейки с газом «НЕНе». Для растворов проб с очень высокими концентрациями органических соединений, например для минерализатов спирта или спиртных напитков с высоким содержанием спирта, при применении режима «НЕНе» полиатомные интерференции не устраняются полностью, что подтверждается отрицательным результатом процедуры подтверждения концентраций (см. далее). В этом случае за концентрацию кальция принимается среднеарифметическое значение результатов измерений концентраций  $^{43}\text{Ca}$  и  $^{44}\text{Ca}$ , так как для этих концентраций влияние данной интерференции близко по абсолютному значению и направлено в разные стороны.

Сильная интерференция для  $^{39}\text{K}$ , обусловленная элементом плазмообразующего газа – аргонном, не устраняемая полностью при применении гелия

в ячейке, формирует постоянную при данных условиях измерений составную часть сигнала фона, учитываемую применением бланка в качестве градуировочного нуля.

Полиатомные спектральные интерференции, влияющие на детектирование изотопа элемента внутреннего стандарта  $^{45}\text{Sc}$ , практически полностью устраняются при применении режима с подачей гелия в реакционно-столкновительную ячейку. При использовании режима без подачи газа («NoGas») с целью уменьшения интерференционного сигнала для  $^{45}\text{Sc}$ , обусловленного углеродсодержащими полиатомными ионами (в основном это  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ ), эффективным оказалось применение настройки системы линз по ионам с высокими по сравнению с детектируемыми ионами массами. Для контроля данной интерференции предусмотрена процедура оценки значимости ее влияния на измерение, выполняемая перед градуировкой.

Значимые при анализе пищевых продуктов изобарные спектральные интерференции, влияющие на сигнал изотопов определяемых элементов и элементов внутреннего стандарта, обусловлены присутствием стронция, хрома и титана. Интерференции от хрома и титана, влияющие на определение магния, являются значимыми при их концентрациях, сопоставимых с концентрациями магния.

Интерференции от стронция, влияющие на определение кальция и являющиеся в данном случае наиболее существенными изобарными интерференциями, становятся значимыми при концентрациях стронция, составляющих 0,3 % от концентрации кальция. Подобные соотношения между концентрациями стронция, хрома, титана и кальция, магния могут наблюдаться, как правило, только для мультиэлементных градуировочных растворов; для проб их наличие, кроме случаев контаминации, маловероятно.

Выявление изобарных интерференций для кальция и магния проводится согласно установленной в МВИ процедуре на этапе контроля вновь полученных градуировочных растворов, а также для растворов проб при получении отрицательных результатов контроля согласно процедуре подтверждения концентраций. Концентрация стронция в растворах проб контролируется во всех случаях по результатам полуколичественного анализа. При необходимости влияние изобарных интерференций учитывается с помощью интерференционных уравнений.

Для контроля полноты исключения полиатомных и отсутствия влияния изобарных интерференций для кальция и магния применяется процедура подтверждения результатов измерений, полученных с использованием основных изотопов  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{24}\text{Mg}$  путем сравнения их с результатами измерений, полученными с использованием подтверждающих изотопов  $^{44}\text{Ca}$ ,  $^{26}\text{Mg}$ . Для натрия и калия вследствие отсутствия у них подтверждающих изотопов проведение данной процедуры невозможно.

Помимо спектральных интерференций на определение макроэлементов оказывают влияние неспектральные интерференции (матричные эффекты), обусловленные влиянием органических и неорганических соединений, присутствующих в минерализованных пробах [11]. Для устранения влияния матричных эффектов степень разбавления растворов минерализатов и диапазоны градуировки оптимизированы таким образом, чтобы обеспечить максимальное разбавление матрицы при выполнении ограничений, накладываемых указанными выше требованиями к нижней границе диапазона измерений. При определении натрия для уменьшения влияния матричного эффекта, связанного с присутствием высоких концентраций калия в растворах проб (характерно для некоторых видов растениеводческой продукции), применен режим разбавления аэрозоля «НМА», уменьшающий поступление компонентов матрицы в плазму, в сочетании с режимом плазмы «NoGas» для компенсации снижения чувствительности.

Использование при проведении измерений в соответствии с МВИ оптимального подбора диапазо-

нов градуировки в сочетании с соответствующими режимами измерений и процедурой подтверждения концентраций позволило обеспечить приемлемую точность результатов измерений для всей пищевой продукции в широких диапазонах массовой доли макроэлементов.

При разработке МВИ были определены оптимальные диапазоны градуировочных зависимостей на основе оценок инструментальных пределов измерений, полученных при измерении градуировочного бланка, диапазонов масс навесок, допускаемых применяемым методом пробоподготовки. Установленный в МВИ диапазон концентраций градуировочных растворов составил для натрия, магния – от 100 до 5 000 мкг/дм<sup>3</sup>, для кальция, калия – от 250 до 12 500 мкг/дм<sup>3</sup>.

Кроме того, при разработке МВИ были определены требования и порядок проведения процедур, гарантирующих отсутствие взаимной контаминации определяемыми элементами стандартных образцов.

В качестве процедур, обеспечивающих контроль точности, в МВИ были использованы: контроль инструментальной прецизионности, контроль стабильности сигнала внутреннего стандарта, контроль правильности построения градуировочной зависимости, контроль стабильности градуировки, контроль бланка (градуировочного нуля), а также контроль повторяемости, промежуточной прецизионности и правильности, в том числе с использованием контрольных карт. Нормативы контроля повторяемости, промежуточной прецизионности и правильности были рассчитаны с использованием оценок показателей точности, полученных при проведении аттестации МВИ. Остальные нормативы контрольных процедур установлены на основании рекомендаций производителя масс-спектрометра и оценок контролируемых параметров, полученных при наборе экспериментальных данных.

Аттестация разработанной МВИ была проведена в 2017 г. При проведении эксперимента по оцениванию метрологических характеристик МВИ были получены оценки показателей точности, нормативы для процедуры подтверждения для кальция и магния с использованием результатов измерений для основного и подтверждающего изотопов, нормативы контроля градуировки. Оценивание показателей точности проводилось в однолабораторном эксперименте согласно положениям стандартов СТБ ИСО 5725-1 [13], СТБ ИСО 5725-2 [14], а также руководств [15–17]. При проведении эксперимента по оцениванию показателей точности были использованы образцы CRM NIST 1849a (NIST, США), DLA 41/2015 (DLA, Германия), рабочие пробы сыра сулугуни, чая черного байхо-

вого мелколистого, а также образцы с добавками. Для внесения добавок использовался образец спирта, представляющий алкогольную продукцию с высоким содержанием спирта для определения кальция на низких значениях его массовой доли, и образец масла рапсового с добавленными элементами (цинк, железо, фосфор), являющимися в данном случае матричными на уровне их максимально возможных концентраций в испытуемых растворах проб. Массовая доля макроэлементов в образцах до внесения добавок была менее предела измерения МВИ. Добавки вносились в виде аликвот растворов определяемых элементов, приготовленных из их стандартных образцов.

В ходе эксперимента использовалось 6 уровней испытаний для кальция и по 5 уровней испытаний для остальных макроэлементов. Серии измерений были получены в условиях промежуточной прецизионности с четырьмя наборами варьируемых факторов «оператор – время» по два результата единичных измерений в серии, полученных в условиях повторяемости.

Метрологические характеристики, полученные по результатам эксперимента по оцениванию показателей точности, приведены в табл. 3.

Значения метрологических характеристик, установленные в МВИ, соответствовали указанным выше требованиям, предъявляемым к разрабатываемой методике.

МВИ.МН 5919-2017 опробована в 2017 г. путем участия в международных межлабораторных сличениях RVEP 170171 milk powder IMF part 2 (round 2), организованных DRRR (Германия). В ходе участия в МЛС было проведено определение натрия, калия, кальция, магния, железа, цинка, меди, марганца в образце сухого молока. Для всех элементов, в том числе натрия,

калия, кальция, магния, полученные значения  $z$  ( $z'$ ) находились в диапазоне от  $-0,2$  до  $+0,7$ .

Разработанная МВИ позволяет проводить определение макроэлементов в пищевой продукции на соответствие требованиям национального законодательства и законодательства ЕАЭС методом ИСП-МС с применением экспресс-метода пробоподготовки – микроволновой минерализации. Применение данной методики позволяет выполнять испытания по определению макроэлементов в пищевой продукции в течение одного рабочего дня, существенно сокращая при этом затраты рабочего времени и материальных ресурсов.

Список использованной литературы

1. ISO 21424:2018 Молоко, молочные продукты, детские смеси и пищевые добавки для взрослых. Определение содержания минералов и микроэлементов. Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС).
2. ISO 15151:2018 Молоко, молочные продукты, детские смеси и пищевые добавки для взрослых. Определение содержания минералов и микроэлементов. Метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС).
3. Thomas, R. Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginner / R. Thomas. – 3rd ed. – New York: CRC Press, 2013.
4. МВИ.МН 5919-2017 Определение макроэлементов в пищевых продуктах и сырье методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Методика выполнения измерений.
5. Химический состав российских пищевых продуктов: справочник / Под ред. член-корр. МАИ, проф. И. М. Скурихина и академика РАМН, проф. В. А. Тутельяна. – М.: ДеЛи принт, 2002. – 236 с.

Таблица 3

Метрологические характеристики МВИ

Элемент	Диапазон измерений, мг/кг	Относительное стандартное отклонение		Относительная стандартная неопределенность $u(X)/X$ , %	Относительная расширенная неопределенность $U(X)/X$ , %, $K = 2, P = 95 \%$
		повторяемости $\sigma_r$ , %	промежуточной прецизионности $\sigma_{I(TO)}$ , %		
Натрий	от 20,0 до 40 000 включ.	4,9	6,3	9	18
Магний	от 20,0 до 10 000 включ.	3,9	5,3	7	14
Калий	от 20,0 до 25 000 включ.	4,1	5,3	7	14
Кальций	от 0,500 до 15 000 включ.	4,0	5,1	7	14

6. ГОСТ 31671-2012 Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Подготовка проб методом минерализации при повышенном давлении.
7. Kero, F. Fundamental Studies Related to Elemental Isotope Selection for Quantitative Analysis by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) with a Helium Collision Cell / F. Kero, L. Moore, J. Malson // Spectroscopy. – 2012. – Vol. 27, iss. 12.
8. Agilent Mass Card, ©Agilent Technologies, Inc., 2012.
9. СТБ ISO 17294-2-2007 Качество воды. Применение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Часть 2. Определение 62 элементов.
10. СТБ ISO 17294-1-2007 Качество воды. Применение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Часть 1. Общие требования.
11. Tromp, J. W. Matrix interference diagnostics for the automation of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) / J. W. Tromp [et al.] // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2000. – Vol. 15. – P. 617–625.
12. May, T. W. A table of polyatomic interferences in ICP-MS / T. W. May, R. H. Wiedmeyer // Atomic Spectroscopy. – 1998. – Vol. 19 (5). –P. 150–155.
13. СТБ ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие принципы и определения.
14. СТБ ИСО 5725-2-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений.
15. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях / Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. – 2-е изд. – СПб.: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002.
16. Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis / IUPAC technical report. – IUPAC, 2002.
17. VAM Project 3.2.1 Development and Harmonization of Measurement Uncertainty Principles Part (d): Protocol for uncertainty evaluation from validation data / V. J. Barwick, S. L. R. Ellison. – LGC/VAM/1998/088.

**Сергей Леонидович ПИСАРЕВ,**

ведущий инженер-химик отдела испытаний пищевой и сельскохозяйственной продукции БелГИМ;

**Ольга Ивановна БОГДАНОВИЧ,**

инженер-химик 1-й категории отдела испытаний пищевой и сельскохозяйственной продукции БелГИМ

Дата поступления 03.02.2021