

УДК 543.064; 543.51

С. Л. Писарев,  
О. И. Богданович

## РАЗРАБОТКА И АТТЕСТАЦИЯ СОВРЕМЕННОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕЛЕНА И ФОСФОРА В ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ И КОРМАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

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 фосфора и селена в пищевой продукции и кормах для испытаний на соответствие требованиям национального законодательства и законодательства ЕАЭС на основании анализа имеющихся в этой области методов. Описаны основные проблемы и пути их решения с использованием процедур, реализованных в разработанной методике выполнения измерений МВИ.МН 6100-2018. Приведены описание и результаты эксперимента, выполненного при аттестации МВИ.

*In this article, reasons are justified for having developed a measurement procedure that combines inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with a method of microwave sample preparation for determination of phosphorus and selenium in foods and feeds being tested for compliance of the requirements on national legislation and regulations of EAEU on the basis of review of methods already available in the relevant field. Major challenges and ways to address them using approaches implemented in the recently established measurement procedure MVI.MN 6100-2018 are described. Description and outcomes of an experiment are presented that has been conducted for the purpose of validation of that MVI.*

При испытаниях пищевой продукции и кормов на соответствие требованиям технических регламентов Таможенного союза (ТР ТС 027/2012, ТР ТС 029/2012, ТР ТС 033/2013, ТР ТС 034/2013), межгосударственных и национальных стандартов (ГОСТ 1129-93, ГОСТ 34159-2017, СТБ 523-2002, СТБ 335-98, СТБ 735-94), технических условий на конкретный вид продукции необходимо контролировать содержание таких важных в питании химических элементов, как фосфор и селен.

Для определения фосфора и селена в пищевой продукции в настоящее время разработан ряд методов, в том числе реализованных в межгосударственных и национальных стандартах стран – участников ЕАЭС, некоторые из них включены в перечни (проекты перечней) стандартов, содержащих правила и методы исследований (испытаний) и измерений, необходимые для применения и исполнения требований соответствующих технических регламентов. Среди методов, применяемых в большинстве разработанных стандартов и методик по определению фосфора и селена, следует отметить фотометрию, атомную абсорбцию, оптико-эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС). Первые два метода

позволяют выполнять одновременное определение только одного элемента в подготовленной пробе, причем для них необходимо применение различных процедур пробоподготовки и инструментальных условий измерений подготовленных проб, что делает процесс соответствующих испытаний достаточно трудоемким и длительным. ИСП-ОЭС, являясь мультиэлементным методом анализа, позволяет определять фосфор и селен одновременно, однако вследствие сравнительно невысокой инструментальной чувствительности метода проведение испытаний пищевой продукции и кормов при применении экспресс-методов пробоподготовки, таких как микроволновая минерализация (минерализация под давлением), при определении селена невозможно, а фосфора – затруднительно при малых его содержаниях, например в очищенных растительных маслах. Разработанные методы определения фосфора в жирах и растительных маслах с помощью ИСП-ОЭС используют прямое его определение, позволяющее измерять массовую долю только растворенного в жировой фазе фосфора и требующее дорогостоящих стандартных образцов, а также характеризуются наличием значимых смещений [1].

В настоящее время для испытаний пищевой продукции и кормов все более широко применяется метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, имеющий в 10–1 000 раз более низкие инструментальные пределы обнаружения по сравнению с методом ИСП-ОЭС [2], что позволяет эффективно использовать его в сочетании с микроволновой минерализацией (минерализацией под давлением) для подготовки проб. В 2015 году введен в действие стандарт ISO 20649:2015 [3], согласно которому методом ИСП-МС определяются хром, селен, молибден в детском и диетическом питании, а в конце 2018 года – стандарт ISO 21424:2018 [4], описывающий расширенный по сравнению с ISO 20649:2015 метод, предназначенный для определения кальция, натрия, калия, магния, марганца, фосфора, цинка, хрома, селена, молибдена в детском и диетическом питании, применимый также для испытаний некоторых видов молочной продукции. Оба вышеупомянутых стандарта разработаны при участии AOAC International (США) и основаны на официальных методах AOAC 2011.19 и 2015.06 [5, 6]. В 2018 году на основе ISO 20649:2015 разработан межгосударственный стандарт ГОСТ ISO 20649-2018, который вступил в действие с 01.11.2019. В 2018 году вступил в действие стандарт EN 17053:2018, регламентирующий ИСП-МС метод определения ряда элементов (мышьяка, кадмия, кобальта, меди, железа, ртути, марганца, молибдена, свинца, селена, таллия, урана и цинка) в кормах для животных.

Несмотря на наличие ряда вышеописанных стандартизованных и официальных методов, решение задач по определению фосфора и селена в пищевой продукции и кормах с их помощью осложнено рядом недостатков, существенных для многих испытательных лабораторий, оснащенных квадрупольными спектрометрами с ИСП-МС. К перечню таковых, помимо невозможности определения фосфора и недостаточно низкого предела измерений для селена, присущих методу согласно EN 17053:2018, относятся следующие (ISO 20649:2015, ISO 21424:2018, AOAC Official Method 2011.19, AOAC Official Method 2015.06):

- определяется только селен (или селен и фосфор) в достаточно узком перечне видов пищевой продукции, для матричного состава которых оптимизированы параметры метода;
- при проведении подготовки проб используется токсичный метанол;
- подготовленные для измерений растворы, содержащие азотную кислоту и метанол, нестабильны при хранении;
- при определении селена требуется использование реакционного газа (водород), применение

которого затруднено из-за ряда законодательных и технических ограничений.

С целью устранения указанных выше недостатков и обеспечения возможности применения метода ИСП-МС для измерения массовой доли селена и фосфора в пищевой продукции и кормах в растворах проб, подготовленных при их микроволновой минерализации, отделом испытаний пищевой и сельскохозяйственной продукции БелГИМ в 2018 году была разработана и аттестована методика выполнения измерений МВИ.МН 6100-2018 [7] (далее – МВИ).

При разработке МВИ была поставлена задача обеспечить выполнение измерений массовой доли селена и фосфора в пищевой продукции и кормах в диапазоне измерений, нижняя граница которого не выше минимального нормируемого значения содержания фосфора и селена, а верхняя – в 5–10 раз больше максимального нормируемого значения согласно требованиям действующих ТНПА для селена или на уровне максимальных содержаний согласно справочным данным [8] для фосфора. Требования к точности измерений были установлены как предельное значение относительной расширенной неопределенности, составляющее 25 %. Дополнительным ограничением являлось использование только гелия в качестве газа для реакционно-коллизонной ячейки масс-спектрометра, уменьшающее возможности по устранению полиатомных интерференций для селена и фосфора и, как следствие, увеличивающее при этом инструментальный предел измерений.

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, имеющий программное обеспечение MassHunter с функциями коррекции сигнала с учетом изобарных спектральных интерференций и применения метода внутреннего стандарта и обеспечивающий следующие аналитические возможности:

- режим измерения с использованием реакционно-столкновительной ячейки ORS3 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 ( $\text{CeO/Ce}$ ) – не более 1,5 %, величину отношения двухзарядных ионов ( $\text{Ce}^{2+}/\text{Ce}^{+}$ ) – 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 TempGuard™, сосудами для разложения (EasyPrep Plus), позволяющая проводить минерализацию органических проб при температуре до 210 °C и давлении до 55 бар.

При разработке и аттестации МВИ для приготовления градуировочных растворов использовался стандартный образец состава водного раствора ионов селена ГСО 7340-96 с концентрацией 1,002 г/дм<sup>3</sup>, относительной погрешностью концентрации 0,9 %, Phosphorus ICP Standard 1 000 mg/l P производства Merck KGaA (Германия) с массовой долей фосфора 1 004 мг/кг, расширенной неопределенностью массовой доли  $\pm 6$  мг/кг ( $K = 2$ ,  $P = 95$  %), для приготовления внутреннего стандарта – стандарт CL-ISM2-100 производства Spex CeriPrep Inc (США), с концентрацией скандия и германия 100,0 мг/дм<sup>3</sup>, расширенной неопределенностью концентрации  $\pm 0,5$  мг/дм<sup>3</sup>, Tellurium ICP Standard 1 000 mg/l Te, с массовой долей теллура 988 мг/кг, расширенной неопределенностью массовой доли  $\pm 6$  мг/кг ( $K = 2$ ,  $P = 95$  %) производства Merck KGaA (Германия). Для проведения минерализации и приготовления растворов использовались азотная кислота Trace Metal grade (69 % масс), соляная кислота Trace Metal grade (35 % масс), уксусная кислота Trace Metal grade (99,5 % масс) производства Thermo Fisher Scientific Inc, 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 [9] и рекомендаций производителя системы пробоподготовки Mars 6.

Инструментальный метод измерений для фосфора был основан на режимах, рекомендуемых производителем масс-спектрометра, для селена – на режимах согласно [6, 10, 11]: «No Gas» (без подачи гелия в реакционно-столкновительную ячейку), «He» (с подачей гелия со скоростью потока 4,5 см<sup>3</sup>/мин), «HEHe» (с подачей гелия со скоростью потока 10 см<sup>3</sup>/мин), режима плазмы – «General Purpose» (предустановленные параметры), «CUSTOM» (настраиваемые параметры согласно [6]).

Выбор детектируемого изотопа для фосфора как моноизотопного элемента был ограничен его единственным стабильным изотопом <sup>31</sup>P. Выбор детектируемого изотопа селена был сделан с учетом рекомендаций [6, 10, 11, 12] по критерию максимальной естественной распространенности, обеспечивающей максимальную чувствительность при отсутствии существенно затрудняющих измерение интерференций (так называемый основной изотоп). В качестве основного изотопа для селена

выбран <sup>82</sup>Se. С целью обеспечения эффективного контроля интерференций также были выбраны два дополнительно детектируемых изотопа <sup>80</sup>Se и <sup>78</sup>Se (так называемые подтверждающие изотопы), испытывающие менее значимые интерференции при используемых режимах измерения. Тренды чувствительности определения и влияния интерференций в ряду <sup>82</sup>Se, <sup>80</sup>Se, <sup>78</sup>Se при используемых режимах измерений направлены в противоположные стороны таким образом, что чувствительность максимальна для <sup>82</sup>Se, а влияние интерференций минимально для <sup>78</sup>Se.

Перечень элементов, предложенных для выбора внутреннего стандарта для фосфора и селена, составлен с учетом рекомендаций [6, 14], 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. Массы изотопов определяемых элементов и элементов, из которых производился выбор внутреннего стандарта, и значения первого потенциала ионизации этих элементов приведены в таблице 1 [12]. Выбор конкретных изотопов внутреннего стандарта произведен по критерию получения наименьших значений оценок показателей повторяемости, промежуточной прецизионности, смещения и параметра контроля стабильности градуировки, наличия потенциальных интерференций. Для изотопов селена <sup>80</sup>Se и <sup>78</sup>Se в качестве внутреннего стандарта был выбран <sup>130</sup>Te, для <sup>82</sup>Se при получении сопоставимых результатов для обоих изотопов теллура в качестве внутреннего стандарта был выбран <sup>25</sup>Te как испытывающий меньшие интерференции, что существенно при используемом для <sup>82</sup>Se режиме измерений «NoGas». Для фосфора при получении сопоставимых результатов по показателям точности при использовании в качестве внутреннего стандарта изотопов <sup>45</sup>Sc, <sup>74</sup>Ge, <sup>72</sup>Ge был выбран <sup>45</sup>Sc как дающий наилучшие результаты в процедуре контроля стабильности градуировки, что особенно важно при проведении измерений с большими сериями проб. Использование <sup>74</sup>Ge в качестве внутреннего стандарта ограничивалось также возможными изобарными интерференциями со стороны селена (<sup>74</sup>Se).

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 [13, 15].

Для изотопов селена и фосфора, а также, в меньшей степени, скандия и теллура наблюдаются значимые полиатомные спектральные интерференции (таблица 2), обусловленные ионами

Таблица 1

Массы детектируемых изотопов и значения первого потенциала ионизации элементов для пар «определяемый элемент — внутренний стандарт»

| Определяемые элементы |                                                |                                | Элементы внутреннего стандарта |                                        |                                |
|-----------------------|------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------|
| Элемент               | Массы детектируемых изотопов, а. е. м.         | Первый потенциал ионизации, эВ | Элемент                        | Массы детектируемых изотопов, а. е. м. | Первый потенциал ионизации, эВ |
| Фосфор                | 31                                             | 10,49                          | Скандий                        | 45                                     | 6,56                           |
|                       |                                                |                                | Германий                       | 72,74                                  | 7,90                           |
| Селен                 | 82 (осн.)/80 (подтв.)<br>80 (осн.)/78 (подтв.) | 9,75                           | Теллур                         | 125,130                                | 9,01                           |

Таблица 2

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

| Элемент                        | Детектируемый изотоп | Изобарные интерференты, в том числе двухзарядные ионы | Полиатомные интерференты                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|--------------------------------|----------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Определяемые элементы          |                      |                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Фосфор                         | $^{31}\text{P}$      | $^{62}\text{Ni}^{2+}$                                 | $^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$ , $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ , $^{30}\text{Si}^1\text{H}^+$                                                                                                                                                                                 |
| Селен                          | $^{82}\text{Se}$     | $^{82}\text{Kr}^+$ , $^{164}\text{Dy}^{2+}$           | $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^1\text{H}^1\text{H}^+$ , $^{81}\text{Br}^1\text{H}^+$ , $^{42}\text{Ca}^{40}\text{Ar}^+$ , $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^+$ , $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^1\text{H}^1\text{H}^+$ , $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ |
|                                | $^{80}\text{Se}$     | $^{80}\text{Kr}^+$ , $^{160}\text{Gd}^{2+}$           | $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ , $^{40}\text{Ca}^{40}\text{Ar}^+$ , $^{79}\text{Br}^1\text{H}^+$ , $^{32}\text{S}^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ , $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$                                                                              |
|                                | $^{78}\text{Se}$     | $^{156}\text{Gd}^{2+}$                                | $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ , $^{43}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$                                                                                                                                                                                                                      |
| Элементы внутреннего стандарта |                      |                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Скандий                        | $^{45}\text{Sc}$     | $^{90}\text{Zr}^{2+}$                                 | $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ , $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ , $^{44}\text{Ca}^1\text{H}^+$ , $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$                                                                                                                     |
| Теллур                         | $^{125}\text{Te}$    | —                                                     | $^{85}\text{Rb}^{40}\text{Ar}^+$ , $^{88}\text{Sr}^{37}\text{Cl}^+$ , $^{109}\text{Ag}^{16}\text{O}^+$                                                                                                                                                                                   |
|                                | $^{130}\text{Te}$    | $^{130}\text{Xe}^+$                                   | $^{95}\text{Mo}^{35}\text{Cl}^+$ , $^{114}\text{Cd}^{16}\text{O}^+$                                                                                                                                                                                                                      |

элементов плазмообразующего газа, воздуха, растворителя, органических и неорганических соединений матрицы анализируемых образцов (в основном это аргон, кислород, азот, хлор, углерод, кальций, сера, кремний). Интерференции, обусловленные присутствием элементов плазмообразующего газа, воздуха, растворителя, наиболее сильны для изотопов  $^{80}\text{Se}$ ,  $^{78}\text{Se}$ ,  $^{31}\text{P}$ , что вызывает необходимость использования при их детектировании режима с подачей гелия в реакционно-столкновительную ячейку. Полиатомные интерференции для  $^{82}\text{Se}$  и неустранимые при применении гелия полиатомные интерференции для  $^{80}\text{Se}$ ,  $^{78}\text{Se}$ ,  $^{31}\text{P}$ , обусловленные присутствием элементов плазмообразующего газа, воздуха, растворителя, создают основную составную часть сигнала фона, уровень которого зависит в основном от настроек спектрометра, поэтому его влияние компенсируется при построении градуировки с учетом сигнала градуировочного нуля (бланка). При высоких концентрациях кальция — основного

элемента-интерферента, входящего в состав матрицы пищевой продукции и кормов, влияние интерференций будет значимо для изотопов селена  $^{82}\text{Se}$  и  $^{80}\text{Se}$  и незначимо для  $^{78}\text{Se}$  вследствие заметно меньшей распространенности  $^{43}\text{Ca}$  (влияет на сигнал  $^{78}\text{Se}$ ) по сравнению с  $^{40}\text{Ca}$ ,  $^{42}\text{Ca}$  (влияют на сигнал  $^{80}\text{Se}$ ,  $^{82}\text{Se}$ , причем в существенно разной степени). Это позволяет использовать  $^{78}\text{Se}$  как дополнительный подтверждающий изотоп при определении селена в случае сильного влияния элементов — интерферентов матрицы.

Полиатомные спектральные интерференции, влияющие на детектирование изотопов элементов внутреннего стандарта, практически полностью устраняются применением режима с подачей гелия в реакционно-столкновительную ячейку.

Изобарные спектральные интерференции, влияющие на сигнал изотопов определяемых элементов и элементов внутреннего стандарта, обусловлены присутствием ряда элементов (гадолиний, диспрозий, цирконий), не встречающихся в пище-

вых продуктах и кормах, элементами – примесями плазмообразующего газа (криптон, ксенон) и никеля. Вклад элементов – примесей плазмообразующего газа в сигнал невелик и при данных условиях измерений является постоянной составной частью сигнала фона, учитываемого при использовании растворителя в качестве градуировочного нуля. Изобарные интерференции, обусловленные присутствием никеля, наблюдаются только при очень высоких его концентрациях, не характерных для пищевой продукции и кормов. При необходимости влияние изобарных интерференций, обусловленных присутствием никеля, учитывается с помощью интерференционных уравнений.

С целью контроля полноты исключения полиатомных и отсутствия влияния изобарных интерференций для селена применяется процедура подтверждения результатов измерений, полученных с использованием основного изотопа  $^{82}\text{Se}$  путем сравнения их с результатами измерений, полученными с использованием подтверждающих изотопов  $^{80}\text{Se}$ ,  $^{78}\text{Se}$ . С учетом специфики источников и степени влияния интерференций процедура подтверждения разработана таким образом, что  $^{80}\text{Se}$  используется как подтверждающий изотоп для  $^{82}\text{Se}$ , а в случае получения неудовлетворительного результата подтверждения (наличие значимых интерференций для  $^{82}\text{Se}$ )  $^{80}\text{Se}$  используется как основной изотоп, а  $^{78}\text{Se}$ , для которого интерференции наименьшие, – как подтверждающий. Для фосфора проведение данной процедуры невозможно вследствие наличия у него только одного стабильного изотопа.

Помимо спектральных интерференций на определение селена и фосфора оказывают влияние неспектральные интерференции (матричные эффекты), обусловленные в первую очередь влиянием органических соединений, присутствующих в минерализованных пробах, – так называемый углеродный эффект [16]. Для устранения влияния углеродного эффекта [6] добавляют метанол, что приводит к получению нестабильных во времени растворов. Для устранения данного недостатка вместо метанола используется уксусная кислота, обладающая аналогичным метанолу действием в отношении углеродного эффекта [17]. Используемая при приготовлении измеряемых растворов концентрация уксусной кислоты обеспечивает такой сигнал изотопа углерода  $^{13}\text{C}$ , как для растворов с добавлением метанола согласно [6]. Применение уксусной кислоты вместо метанола приводит к получению достаточно стабильных измеряемых растворов, обладающих невысокой токсичностью, что позволяет хранить приготовленные к измерениям градуировочные растворы и растворы проб необходимое время и уменьшает требования к безопасности при обращении с

ними. Кроме того, уксусная кислота, в отличие от метанола и продуктов его окисления азотной кислотой, является одним из основных присутствующих в минерализованных пробах органических соединений [18], поэтому ее добавление к градуировочным растворам выравнивает их матричный состав по отношению к растворам проб.

Одновременно с углеродным эффектом значимое влияние на определение фосфора и, в меньшей степени, селена оказывает присутствие щелочных и щелочноземельных металлов [2, 6, 19]. Для устранения данного влияния процедура приготовления градуировочных растворов предусматривает введение четырех присутствующих в неорганической матрице щелочных и щелочноземельных металлов – натрия, кальция, калия и магния – на уровнях, выше которых влияние дальнейшего увеличения их концентрации на сигнал фосфора и селена становится незначимым. При необходимости одновременного с фосфором определения натрия, кальция, калия, магния методика предусматривает приготовление ряда совместных градуировочных растворов, содержащих данные элементы [20].

Использование при проведении измерений, помимо изотопа селена  $^{78}\text{Se}$ , также изотопов  $^{80}\text{Se}$ ,  $^{82}\text{Se}$  в сочетании с соответствующими режимами измерений и разработанной процедурой подтверждения концентраций, а также применение процедуры приготовления градуировочных растворов и растворов проб, обеспечивающей получение стабильных измеряемых растворов с сведенным к минимуму влиянием матричных эффектов, позволили существенно повысить точность результатов измерений, получаемых в соответствии с МВИ, без использования водорода как реакционного газа и метанола при подготовке проб.

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, состава бланка (растворителя) для приготовления градуировочных растворов и разбавления проб, минимизирующего влияние интерференций, влияющих на фосфор. Установленный в МВИ диапазон концентраций градуировочных растворов составил: для фосфора – от 100 до 4 000 мкг/дм<sup>3</sup>, для селена – от 1 до 20 мкг/дм<sup>3</sup>.

При разработке МВИ были определены требования и порядок проведения процедур, гарантирующих отсутствие взаимной контаминации определяемыми элементами стандартных образцов, в том числе при совместном определении фосфора с натрием, калием, магнием, кальцием [20].

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 МВИ была проведена в 2018 году. При проведении эксперимента по оцениванию метрологических характеристик МВИ были получены оценки показателей точности, нормативы для процедуры подтверждения для селена с использованием результатов измерений для основного и подтверждающего изотопов, нормативы контроля градуировки. Оценивание показателей точности проводилось в одноплабораторном эксперименте согласно положениям стандартов СТБ ИСО 5725-1 [21], СТБ ИСО 5725-2 [22], а также руководств [23–25]. При проведении эксперимента по оцениванию показателей точности были использованы образцы CRM NIST 1849a (NIST, США), RM «чай» FC208 (FAPAS, Англия), RM «молоко сухое» IMF170171 (DRRR, Германия), RM «корм для лошадей» AFPS (LGC Standards, Англия), рабо-

чие пробы яиц куриных, масла рапсового с добавками и без добавок селена и фосфора. Добавки в виде аликвот растворов определяемых элементов, приготовленных из стандартных образцов ГСО 7340-96, «Phosphorus ICP Standard 1 000 mg/l P», вносились к навескам проб масла рапсового, массовая доля селена и фосфора в котором была менее предела измерения МВИ.

В эксперименте было использовано 5 уровней испытаний для селена и 6 – для фосфора. 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 таблице 3.

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

Разработанная МВИ позволяет проводить испытания по определению фосфора и селена в пищевой продукции и кормах 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 фосфора и селена в пищевой продукции и кормах в течение одного рабочего дня, существенно сокращая при этом затраты рабочего времени и материальных ресурсов по сравнению с большинством других используемых в этой области методов.

Таблица 3

Метрологические характеристики МВИ

| Элемент | Объект измерений  | 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 $\sigma_{I(ТО)}$ , % |                                                         |                                                                            |
| Фосфор  | Пищевая продукция | от 20,0 до 10 000 включ.   | 3,1                                  | 4,7                                               | 7                                                       | 14                                                                         |
|         | Корма             |                            | 4,5                                  | 5,5                                               | 7                                                       | 14                                                                         |
| Селен   | Пищевая продукция | от 0,020 до 0,700 включ.   | 4,1                                  | 6,7                                               | 11                                                      | 22                                                                         |
|         | Корма             | свыше 0,700 до 3,00 включ. | 3,0                                  | 3,8                                               | 9                                                       | 18                                                                         |

## Список использованной литературы

1. ISO 10540-3:2002 Жиры и масла животные и растительные. Определение содержания фосфора. Часть 3. Метод с применением оптической эмиссионной спектроскопии с индуцируемой плазмой.
2. Thomas, R. Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners / R. Thomas. – 3rd ed. – New York: CRC Press, 2013.
3. ISO 20649:2015 Смеси детские и пищевые добавки для взрослых. Определение содержания хрома, селена и молибдена. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS).
4. 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).
5. Официальный метод АОАС 2011.19. Хром, селен и молибден в детском питании и диетическом питании для взрослых.
6. Официальный метод АОАС 2015.06. Минералы и микроэлементы в детском питании и диетическом питании для взрослых и детей.
7. МВИ.МН 6100-2018 Определение фосфора и селена в пищевых продуктах, сырье и кормах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Методика выполнения измерений.
8. 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.
9. ГОСТ 31671-2012 Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Подготовка проб методом минерализации при повышенном давлении.
10. Determination of trace and essential elements in honey by quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry / A. Nawrocka [et al.]. – Euroreference, 1, June, 2016. – P. 52–57.
11. Kero, Frank & Moore, Lucas & Malson, Jeff. (2012). Fundamental Studies Related to Elemental Isotope Selection for Quantitative Analysis by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) with a Helium Collision Cell. Spectroscopy. 27.
12. Agilent Mass Card, ©Agilent Technologies, Inc., 2012.
13. СТБ ISO 17294-1-2007 Качество воды. Применение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Часть 1. Общие требования.
14. СТБ ISO 17294-2-2007 Качество воды. Применение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Часть 2. Определение 62 элементов.
15. May, T. W. A table of polyatomic interferences in ICP-MS / T. W. May, R. H. Wiedmeyer // Atomic Spectroscopy. – 1998. – V. 19, № 5. – P. 150–155.
16. A systematic study on the influence of carbon on the behavior of hard-to-ionize elements in inductively coupled plasma-mass spectrometry / G. Grindlay [et al.] // Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy. – Vol. 86. – 2013. – P. 42–49.
17. Simultaneous Quantification of Iodine and Other Elements in Infant Formula by ICP-MS Following an Acid Digestion with Nitric Acid and Hydrogen Peroxide / K. Fujisaki [et al.] // Analytical Sciences. – 2016. – № 32 (2). – С. 167–170.
18. Flores, E. Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination / E. Flores. – Elsevier, 2014. – 416 с.
19. Matrix effects during phosphorus determination with quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry / Miroslav P. Kovačević [et al.] // Analytical and bioanalytical chemistry. – 2005.
20. МВИ.МН 5919-2017 Определение макроэлементов в пищевых продуктах и сырье методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Методика выполнения измерений.
21. СТБ ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие принципы и определения.
22. СТБ ИСО 5725-2-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений.
23. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях». – 2-е изд. – СПб.: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002.
24. Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis / IUPAC technical report. – IUPAC, 2002.
25. 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 13.12.2019