ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҰЛТТЫҚ СТАНДАРТЫ

Балалар тағамына және ересектерге арналған қоспалар

Хром, селен мен молибден мөлшерін анықтау

ИНДУКТИВТІ БАЙЛАНЫСҚАН ПЛАЗМАЛЫ МАСС-СПЕКТОМЕТРИЯ (ICP-MS)

Смеси для детского питания и взрослых

Определение содержания хрома, селена и молибдена

МАСС-СПЕКТОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ (ICP-MS)

ҚР СТ ISO 20649–2016

(ISO 20649:2015 Infant formula and adult nutritionals – Determination of chromium, selenium and molybdenum – Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) , IDT)

Ресми басылым

Қазақстан Республикасы Инвестициялар және даму министрлігі
Техникалық реттеу және метрология комитеті
(Мемстандарт)

Астана

gost.e-ecolog.ru

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҰЛТТЫҚ СТАНДАРТЫ

Балалар тағамына және ересектерге арналған қоспалар

Хром, селен мен молибден мөлшерін анықтау

ИНДУКТИВТІ БАЙЛАНЫСҚАН ПЛАЗМАЛЫ МАСС-СПЕКТОМЕТРИЯ (ICP-MS)

ҚР СТ ISO 20649–2016

(ISO 20649:2015 Infant formula and adult nutritionals – Determination of chromium, selenium and molybdenum – Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) , IDT)

Ресми басылым

Қазақстан Республикасы Инвестициялар және даму министрлігі
Техникалық реттеу және метрология комитеті
(Мемстандарт)

Астана

Алғысөз

1 «Kazakhstan Business Solution» жауапкершілігі шектеулі серіктестігі (ТК 91 «Химия» стандарттау жөніндегі техникалық комитеті) **ӘЗІРЛЕП ЕНГІЗДІ**

2 Қазақстан Республикасы Инвестициялар және даму министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитеті Төрағасының 2016 жылғы 23 қарашадағы № 296-од бұйрығымен **БЕКІТІЛІП ҚОЛДАНЫСҚА ЕНГІЗІЛДІ**

3 Осы стандарт ISO 20649:2015 *Infant formula and adult nutritionals – Determination of chromium, selenium and molybdenum – Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)* (Балалардың тамақтануына және ересектерге арналған қоспалар. Хром, селен мен молибден мөлшерін анықтау. Индуктивті байланысқан плазмалы масс-спектометрия (ICP-MS)) халықаралық стандартымен бірдей

Халықаралық стандартты Халықаралық сүт өндірушілері федерациясымен (IDF) бірлесіп ISO/TC 34 «Тамақ өнімдері» техникалық комитетінің SC 5 «Сүт және сүт өнімдері» ішкі комитеті әзірледі

Ағылшын тілінен аударылған (en).

Осы ұлттық стандарт халықаралық стандарттың ресми нұсқасы негізінде әзірленді және осында берілген сілтемелер Нормативтік техникалық құжаттардың бірыңғай мемлекеттік қорында бар.

Ресми нұсқа дегеніміз мемлекеттік және орыс тілдеріндегі мәтін болып табылады

Сәйкестік деңгейі – бірдей (IDT).

4 Осы стандартта Қазақстан Республикасының «Техникалық реттеу туралы» 2004 жылғы 9 қарашадағы № 603-II, «Қазақстан Республикасындағы тілдер туралы» 1997 жылғы 11 шілдедегі № 151 Заңдарының нормалары іске асырылды

5 БІРІНШІ ТЕКСЕРУ МЕРЗІМІ 2023 жылы
ТЕКСЕРУДІҢ КЕЗЕҢДІЛІГІ 5 жыл

6 АЛҒАШ РЕТ ЕНГІЗІЛДІ

Осы стандартқа енгізілген өзгерістер туралы ақпарат «Стандарттау бойынша нормативтік құжаттар» сілтемесінде, ал өзгеріс мәтіні «Мемлекеттік стандарттар» ай сайынғы ақпараттық сілтемесінде жарияланады. Осы стандарт қайта қаралған (жойылған) немесе ауыстырылған жағдайда тиісті ақпарат «Мемлекеттік стандарттар» ақпараттық сілтемесінде жарияланады.

Осы стандарт Қазақстан Республикасы Инвестициялар және даму министрлігі Техникалық реттеу және метрология комитетінің рұқсатынсыз ресми басылым ретінде Қазақстан Республикасы аумағында толықтай немесе бөлшектеліп басылып шығарыла, көбейтіле және таратыла алмайды

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҰЛТТЫҚ СТАНДАРТЫ

Балалардың тамақтануына және ересектерге арналған қоспалар

Хром, селен мен молибден мөлшерін анықтау

ИНДУКТИВТІ БАЙЛАНЫСҚАН ПЛАЗМАЛЫ МАСС-СПЕКТОМЕТРИЯ (ICP-MS)

Енгізілген күні 2018-01-01

1 Қолданылу саласы

Осы стандарт балалардың тамақтануы мен ересектерге арналған тамақтану қоспаларындағы хромды, селен мен молибденді сандық анықтау әдісін белгілейді [1]. Әдіс түрлі матрицалық жеті ерітіндіде зертхана аралық зерттеулер барысында бекітілген.

2 Әдістің мәні

Талдағыш үлгі 200 °С температурада, жабық ыдыста қысқа толқынды ыдырау жүйесінде азот қышқылымен бірге қыздырылады. Ыдыратылған тест-ерітінді немесе оның тиісті ыдыраған бөлігі қышқылдың стандартты іріктелген калибрлеуші ертіндімен калибрленген, индуктивті байланысқан плазмамен (ICP-MS) масс-спектрометр аспабына орналастырылады. Иондаушы буфер (калий) жеңіл иондаушы элементтердің (EIE) әсерін ықшамдауға қатысты мәлімдеу үшін қолданылады, ал метанолды көміртектің құрамын нормалау үшін қосады, сондай-ақ германий және теллур ішкі стандартты ерітінділер ретінде қолданылады. Барлық кез келген немесе осы элементтерді: Na, K, P, Mg, Ca, Fe, Zn, Cu, Mn бір мезетте анықтаумен бірге Cr/Mo/Se талдауын үйлестіруге жол беріледі. Егер калибрленген стандартты ерітінділер Na, K, Mg және/немесе Ca қамтитын болса, иондаушы буферді қоспайды.

3 Реагенттер және заттар

Егер өзгеше көзделмесе, талдау кезінде тазалықтың аналитикалық деңгейі танымал реагенттер және тазартылған немесе минералсызданған су немесе тазалық деңгейіне балама су қолданылады. Балама химиялық заттар мен реагенттер қолданылуы мүмкін.

3.1 Тазартылған су, 18 МΩ/см.

3.2 65 %-дан бастап 70 %-ға дейінгі қоюланған азот қышқылы (HNO_3), металдың индикаторлық изотоп сорты.

3.3 Сутек тотығы (H_2O_2), 30 % ACS[1)] реагентінің сұрпы.

3.4 Метанол, тазалығы 99,99 % кем емес, матрицалық ерітіндіні келісуге арналған реагенттің аналитикалық сұрпы.

.

[1)] Американдық химиялық қоғамдастық белгілеген тазалық бойынша талаптарды қанағаттандыратын немесе талаптардан асатын максималды тазалықты реагенттер (American Chemical Society, ACS).

3.5 Калий ерітіндісі, матрицалық ерітіндіні келісуге арналған азот қышқылындағы жалпы қоюлануы ρ = 10 000 мг/л.

Егер бір мезгілде негізгі минералдар анықталатын болса, калий ерітіндісі К-ны қамтитын көп элементті стандартты ерітінділермен алмастырылуы мүмкін.

3.6 Стандартты ерітінді

3.6.1 Азот қышқылындағы көп элементті бастапқы стандартты ерітінді Cr/Mo/Se, ρ_{Cr} = 2 мг/л, ρ_{Mo} = 2 мг/л және ρ_{Se} = 1 мг/л. High-Purity™ [1)] немесе балама түрі.

3.6.2 Азот қышқылындағы көп элементті бастапқы стандартты ерітінді Ge/Te , ρ_{Ge} = 5 мг/л және ρ_{Te} = 5 мг/л. High-Purity™ [1)] немесе балама түрі.

3.6.3 Ұлттық стандарттар және технологиялар институтының (NIST) стандарты үлгі материалы SRM 1849a немесе осы талдауды бақылау ретінде қолдануға арналған басқа да жарамды стандартты анықтамалық материал.

3.7 Стандартты ерітінділерді дайындау

Cr және Mo үшін 40 нг/мл болғанда және Se үшін 20 нг/мл болғанда коммерциялық стандарты ерітінділерден аралық стандартты ерітінділерді дайындау керек. HNO_3-тегі тапсырыс бойынша дайындалған көп элементті стандартты ерітінді жарамды болып табылады. 0,8; 4,0 және 20,0 нг/мл Cr және Mo және 0,4; 2,0 және 10,0 нг/мл Se, сондай-ақ бос сынаманы, HNO3-тегі екі бірдей 50 нг/мл ішкі стандарты ерітінділерді Ge және Te қамтитын көп элементті үш стандартты жұмыс ерітіндісін дайындау қажет. Ge екі бірдей Cr және Mo үшін ішкі стандартты ерітінді ретінде, ал Te Se үшін қолданылады.

4 Жабдық

Стандартты зертханалық ыдыс пен жабдық және мыналар.

4.1 Температураны реттеу мүмкіндігі бар және жабық корпусты жүйесі бар, 0 °C-тан 300 °C-қа дейінгі қыздыру температурасы бар қысқа толқынды пеш. Ыдырауға арналған уақыт жеткіліксіз болған кезде органикалық материал және карбонат ыдырау процесінде елеулі қысымды тудыратындықтан, мүмкін болатын максималды қысымға төзгіш ыдыстың құрылымын таңдау керек. Өндірушінің нұсқаулығына сәйкес бұрма саңылау.

Ескерту – Қысқа толқын әсері қышқылдың қысымымен ерітіндінің қызуына әкеп соқтырады. Бетті қорғайтын тиісті құралдарды және зертханалық киімді қолдан.

4.2 ICP-MS. Динамикалық реакциялық камерасы бар және сутек пен гелий құрамын қамтитын масс-спектрометр ICP. Үш негізгі өндірушілерден бес ICP-MS түрлендіруді пайдалана отырып бірлесіп зерттеген жағдайда тиісті өнімділігімен қамтамасыз етіледі.

4.3 Пластмассадан жасалған зертханалық ыдыстардың және тамызғыштың әртүрлі түрлері. Үлгі ерітінділерін сақтауға арналған бір рет пайдаланатын пластикалық түтіктер/автоматты сынама алғыш түтікшелер, стандартты ерітіндіні алуға арналған А класс межеленген тамызғыш, (± 5) мкл өлшем дәлдігімен реттелетін 1000 мкл тамызғыш немесе 10 мкл бөлетін бағасы бар және пайдалану орнында калибрленетін ішкі стандартты ерітінділерді қосуға арналған (± 25) мкл өлшем дәлдігі бар реттелмейтін 500 мкл тамызғыш.

4.4 0,0001 г-ға дейінгі өлшеу дәлдігімен және 0,05 мг аспайтын ақау шегі бар зертханалық таразылар.

[1)] Сатылымдағы жарамды өнімнің мысалы. Аталмыш ақпарат осы стандартты пайдаланушыларға қолайлы болу үшін берілген және аталмыш өнімнің ISO және IDF мақұлданғанын растау болып табылмайды. Егер балама өнімдердің дәл сондай қорытындыларды беретіні көрсетілген болса, балама өнімдер қолданылуы мүмкін.

Ескертпелер

1 1 с-қа дейінгі өлшем дәлдігі және (± 1,0) с/тәул.аспайтын тәуліктік орташа жүрісі бар сағаттар.

2 0 °С-тан 100 °С-қа дейін өлшеу ауқымы, 1 °С межелігін бөлетін бағасы бар және (± 1) °С рұқсат етілген ақау шегі бар шыны сынапты термометр.

3 ГОСТ 1770 бойынша зертханалық өлшеуіш ыдыс және шыны сауыт.

5 Сынақ жүргізу

5.1 Үлгілерді дайындау

200 мл тазартылған жылы суда (60 °С) 25 г үлгіні еріте отырып, ылғал құрамын қалпына келтіру жолымен ұнтақ тәрізді үлгілерді дайындау керек. Бастапқы ұнтақ тәрізді үлгінің шамамен 0,2 г құрайтын қысқа толқынды ыдыратқыш ыдысқа қалпына келтірілген талдағыш үлгінің нақты 1,8 г бөлігін алу керек. Тікелей 0,2 г қысқа толқынды ыдыста 0,2 г SRM 1849a өлшеп алу қажет. Сұйық түрдегі үлгілерді араластырғаннан кейін қысқа толқынды ыдыратқыш ыдыста шамамен 1 г талдағыш үлгінің нақты бөлігін алу арқылы алады. Ұсынылған бір кезеңді ыдырау үлгісін алуға байланысты (қысқа толқынды бағдарламаның екі кезеңі) 0,8 %-дан кем емес дәлдікті қамтамасыз ету үшін пайдалану орнында тексерілген 0,5 г ішкі стандартты ерітіндінің 5000 нг/мл Ge және Te ерітіндісін қысқа тамызғышпен қосу керек. Ішкі стандартты үлгінің артықшылығын максималды түрде пайдалану үшін және аталмыш әдістің сенімділігін арттыру үшін ішкі стандартты ерітінділерді қосу автоматты әдіспен жүзеге асырылмайды. Қысқа толқынды ыдыратқыш ыдыста 2 мл H_2O_2 қосу арқылы таза HNO_3 5 мл қосу керек. Өндірушінің нұсқаулығына сәйкес ыдыстың бетін жақсылап жауып, оны қысқа толқынды пешке орналастыру керек. 20 мин ішінде температураны бөлме температурасынан 180 °С-қа дейін артыру керек және 1-кезеңде 20 мин ішінде ұстап тұру қажет. Екінші кезеңде қысқа толқынды пештегі температура 20 мин ішінде автоматты түрде 200 °С-қа дейін артады және 20 мин ішінде сақтап тұрады, 1-кестені қара.

1-кесте. Микротолқынды пештердің жұмыстық параметрлері

1-кезең – Үлгінің ыдырауы		
1	Қуаттылығы	100 % (1600 Вт)
2	Температураға дейін арттыру	20 мин
3	Ұстау уақыты	20 мин
4	Температурасы	180 °С
5	Сууы	20 мин
1	Қуаттылығы	100 % (1600 Вт)
2	Температураға дейін арттыру	20 мин
3	Ұстау уақыты	20 мин
4	Температурасы	200 °С
5	Сууы	20 мин

2-кезеңді бағдарламалары жоқ қысқа толқынды пештер үшін 2-кезеңді ыдыратуды пайдаланады. 5000 нг/мл Ge және Te (жоғарыда көрсетілген калибрленген

микротамызғышпен) ішкі стандартты ерітіндінің 0,5 мл және жоғары тазалықты HNO_3 0,5 мл қосу керек. Ішкі стандартты үлгілерді автоматты түрде қоспайды. Қысқа толқынды пештің үлгісіне және ыдыстар санына байланысты 20 мин ішінде бөлме температурасынан 200 °С-қа дейін температураны арттыруға арналған қуатты қалыпқа келтіру керек. Сондай-ақ 20 мин ішінде 200 °С температурада төздірттіру керек. Шамамен 20 мин ішінде өндірушінің нұсқаулығына сәйкес ыдысты салқындату қажет. Азот диаксидінің қоңыр түсті газдарын шығара отырып, қысқа толқынды ыдысты ақырын ашу керек.

Назар аудар – Қысқа толқын әсері қышқылдың қысымымен ерітіндінің қызуына әкеп соқтырады. Бетті қорғайтын тиісті құралдарды және зертханалық киімді қолдан.

H_2O_2-нің 1 мл қосып және 15 мин ішінде бөлме температурасынан (15 °С-тан 25 °С-қа дейін) 180 °С-қа дейін температураны арттыру арқылы үлгілердің қайта ыдырауын жүзеге асыру қажет. Сондай-ақ 20 мин ішінде 200 °С температурада төздірттіру керек және 20 мин ішінде салқындату қажет.

5.2 Талдағыш ерітіндіні дайындау

Өңделген үлгілермен бірге ыдысқа шамамен 2 мл тазартылған суды қосып, оның 50 мл-мын үлгілерге арналған шыны сауытқа ауыстыру керек (5.7 қара). Ыдысты шайып, суды үлгілерге арналған шыны сауытқа құю керек. Дәл осы шыны сауытқа 0,5 мл метанолды қосып, 50 мл-ға дейін тазартылған сумен араластыру қажет. Балама түрде, 1 % көлемді құрамы болған жағдайда метанол қосуға болады.

5.3 Анықтама

2-кестеде талдауға арналған аспаптардың типтік параметрлері берілген. Көрсетілген стандартты ерітінділердің көмегімен стандартталған ICP-MS аспабын пайдалана отырып, стандартты ерітінділердің талдауын жүргізу қажет. Ge екі бірдей Cr және Mo (гелий режимі) үшін ішкі стандартты үлгі ретінде, ал Te Se үшін (сутек режимі) қолданылады.

Сутек режимі аспаптың үлгісіне байланысты балаларға арналған қоспада Se төмен деңгейін анықтау үшін ұсынылады, яғни гелий мен сутек режимдері арасында жеңіл ауыстыру опциясы болмауы да мүмкін. Мұндай жағдайда сутек режиміне гелий режимін өзгерту үшін аспапты өндірген өндірушінің нұсқаулығын басшылыққа алу қажет және Cr және Mo бөлек Se талдауын жүргізу керек. Балама түрде жеке жүргізілген эксперименттерде Se үшін анықталатын (PLOQ) құрамдардың төменгі шегі соқтығысу/реакциялық газдарға арналған балама газды қолдану кезінде 10 нг/г шамасында немесе одан төмен екеніне көз жеткізу керек. Бір зертхана гелийді пайдалана отырып, ал басқа зертхана газ тәрізді аммиакты пайдалана отырып, жаңғырту зерттеулерін табысты түрде жүзеге асырды.

Аспаптың түзулігін және нөлдің дрейфін бақылау үшін әрбір талдағыш 10 үлгі арқылы 4 нг/мл Cr және Mo талдауын және 2 нг/мл Se стандартты жұмыс ерітіндісінің немесе тиісті сападағы басқа да бақылау ерітіндісінің талдауын жасау қажет. Нәтижесі стандартты үлгінің номиналды концентрациясынан шамамен 4 % шегінде болады. Әдістің бос сынамасын (үлгі ретінде орындау, оның өлшенген концентрациясы ең төмен стандартты үлгінің жартысынан кемін құрайды), үлгі телнұсқасын қосу (салыстырмалы пайыздық ерекшелігі (RPD) Cr үшін 10 %, Se үшін 7 % және Mo үшін 5 % шегінен аспайды) және бақылау үлгісі ретінде қолданылатын (рұқсат етілген ауытқулар шегінде алу деңгейін тексеру) материалдың танымал стандартты үлгілері әдістің өнімділігі үшін міндетті болып табылады. Егер де сапасын бақылау тексерулерінің қайсы бірі сәйкес

келмесе, қорытындылар жарамсыз деп танылады. Талдау тәртібі мынадай: калибрленген стандартты ерітінділер, шаю, бос сынаманы тексеру, стандартты ерітіндіні, бақылау үлгісін, үлгіні, үлгінің телнұсқасын (10 үлгіге дейін) және стандарты бақылау үлгісін тексеру.

2-кесте. ICP-MS параметрі

Типтік жұмыстық шарттары	
Ұстау және қуаттылық коэффициенті, Вт	1600
Ұстау коэффициентінің сәйкес кернеуі, В	1,8
Үлгінің тереңдігі, мм	9
Ұстау объективінің кернеуі 1 , В	0
Тасығыш-газ ағыны, л/мин	0,9
Қосымша газ ағыны, л/мин	0,2
Бүріккіш (шыны концентрлік)	MicroMist®
Бүрку камерасындағы температура, °С	2
Жанасу конусы	Ni
Не клеткасындағы газ ағынының жылдамдығы, мл/мин	4,5
Клетка газ ағынындағы жылдамдық H_2, мл/мин	4,2
Бүрку сорғысының жылдамдығы, s^{-1}	0,1 (= 0,5 мл/мин)
Талданатын үлгі/ішкі стандартты үлгі /газ режімі	^{52}Cr, $^{95}Mo/^{72}Ge$ режімде He $^{78}Se/^{130}Te$ режімде H_2

[a] Нарықта қол жетімді қолайлы өнімнің үлгісі. Бұл ақпарат осы стандартты пайдаланушылардың қолайлылығы үшін берілді және ISO немесе IDF тарапынан аталған өнімнің жарнамасы емес. Егер дәл сондай нәтижеге алып келетін болса, балама өнімдерді пайдалануға болады.

6 Есептеулер

Ішкі стандартты ерітіндіге қатысты талдағыш заттың жауап беру коэффициенті калибрленген стандартты ерітінділерде өлшенді, ал көлбеу мен сатылы қисық қима қажетті сызықты алу үшін өлшенбеген ең төмен квадраттардың сатылы сызықты регрессияларын талдауды пайдалана отырып, бағдарламалық қамтамасыз ету арқылы автоматты түрде есептелінеді. Ішкі стандартты ерітіндіге қатысты талдағыш заттың жауап беру коэффициенті әрі қарай үлгі ерітінділерінде өлшенді және ерітіндінің есептік аналитикалық концентрациясы өнімдегі талдағыш үлгінің түпкілікті концентрациясын алу үшін тиісті ыдырату коэффициентіне көбейтілді.

7 Әдісті негіздеу

7.1 Сызықтық

Барлық сатылы қисықтар өлшенбеген ең төмен квадраттардың сызықты регрессиялық талдауларын пайдалана отырып алынды, ал арақатынастылық коэффициентінің мәні (*r*) әрбір сатылы қисықтан есептеп алынды. Әрбір сатылы қисық төрт стандартты көп элементті ерітінділермен, оның ішінде стандарты бос ерітіндімен дайындалды. Үлгілердегі талдағыш заттардың барлық концентрациялары сатылы қисықтың сызықты ауқымы шегінде және түзуліктің белгіленген шегінен төмен шамада болды.

7.2 Сандық белгілеулер шегі (LOQ)

LOQ аспаптардың саны бойынша сенімді түрде анықталатын үлгідегі талдағыш заттың ең төмен концентрациясы болып табылады. Әдістің **LOQ** орташа SD 10 сілтісіз бос үлгілерді 10 коэффициентіне көбейту арқылы, ал аспаптың **LOQ** LOD аспабын 3-ке ([2] сілтемені қара) көбейту арқылы анықталады. Сондай-ақ осы әдістегі пайдалы **LOQ** немесе тәжірибелік **LOQ** (P**LOQ**) сатылы қисықтың сызықтық ең төменгі шекті мәнімен анықталған болатын, себебі осы мәннен төмен үлгілерді өлшеу қорытындыларының нақтылығы мен дәлдігі белгісіз болады. Тіптен минералмен байытылған барлық азық-түлік тағамдары P**LOQ жоғары талдағыш ерітіндіде** Cr, Se, және Mo болатындай етіп ыдырату коэффициентімен алынуы мүмкін.

7.3 Матрицаны метанолмен калибрлеу

Талдағыш заттарды көміртектің (органикалық қоспалар) болуы ICP-MS ([3], [4], [5] сілтемелерін қара) әдісімен талдау барысында Se сигналының артуына әкеп соғады. Se сигналын арттыру компенсациясы үшін қажетті метанолдың (көміртек көзі) оңтайлы концентрациясын анықтау үшін метанолдың әртүрлі концентрацияларын сатылы стандарттарға және ыдыратылған үлгілерге қосады.

7.4 Жеңіл иондаушы элементтердің әсері (EIEs)

Көптеген тағам өнімдері Ca, Na, K және Mg секілді EIEs-тің маңызды деңгейін қамтиды. 4 нг/мл Cr и Mo және 2 нг/мл Se қамтитын ерітінділер және бос еретінділер талдағыш үлгілердің концентрациясында қандай да бір өзгерістерді анықтау үшін EIEs-ті пайдалана отырып немесе EIEs-сіз талданды.

7.5 Ерекшелігі

Спектральді кедергілерге әкеп соғуы мүмкін үлгінің матрицалық ерітіндісінде басқа да компоненттер болған жағдайда талдағыш заттың өлшемін дәл өлшеу қабілеті әдістің ерекшелігі болып табылады. Әдістің ерекшелігін көрсету үшін ыдыратылмаған бос ерітінділерге ICP-MS талдауына арналған үлгілердегі тағам өнімдері үшін репрезентативті болып табылатын концентрациялар кезінде көп элементті ерітінділердің өлшенген санын қосты. Se үшін H_2 газының типтік режимі, сондай-ақ Cr және Mo үшін He газының режимі қолданылды.

7.6 Дәлдік

Дәлдігі әр түрлі үш тәулік ішінде 10 тағам өнімінде алу деңгейін өлшеу жолымен әр түрлі екі тәулік ішінде NIST-тан материалдың (SRM) үш стандартты үлгісін талдау арқылы және осы әдіспен алынған 10 тағам өнімінің қорытындысын зертханаішілік калибрленген ICP-AES басқа да әдістерімен және атомдық-флуоресценттік спектрометриямен (AFS) алынған қорытындыларды салыстыра отырып расталды. Өнімдерге қосылған талдағыш заттар қоспасының деңгейі әрбір өнімде талдағыш заттың концентрациясынан 50 % -дан 200 %-ға дейінгі шамада болды.

7.7 Прецизиондық

Стандартты ауытқудың салыстырмалы мәні (RSD) тәулік ішінде және тәуліктер арасында бірнеше тағам өнімдерін талдау негізінде және екі зертханаішілік бақылау үлгілері негізінде анықталды. Тәулік ішіндегі прецизиондық екі данадағы үлгілерді күн сайын талдау арқылы анықталды, ал тәулік арасындағы прецизиондық әртүрлі 10 тәулік ішінде күн сайын талданған қайталама үлгілердің орташа қорытындысын пайдалана отырып өлшенді.

7.8 Тұрақтылық

Әдістің тұрақтылығын анықтау үшін зертханалық бақылау үлгілері әртүрлі 10 тәулік ішінде екі талдағыш заттың көмегімен талданды. SRM 1849 NIST үлгілерге арналған әртүрлі үш гірі бар және әртүрлі стандартты ерітінділермен үш данада талданды.

7.9 Жаңғыртылу

Сегіз зертхана бос телнұсқалар түрінде ұсынылған жеті үлгіде осы әдісті қолдана отырып, зертханааралық сынақтар хаттамасын толтырды (барлығы 14 талданған үлгілер плюс бақылау SRM 1849a, ол бос болмады). Төрт ел және үш негізгі жеткізушілердің бес моделі ICP-MS ұсынылды. Қорытындылар барлық талданған заттар мен үлгідерде Хорвитц (HorRat) 0,35 коэффициентінің орташа мәнімен Cr үшін 9,3 %, Mo үшін 5,3 % және Se үшін 6,5 % (RSD_R) жаңғыртылудың орташа салыстырмалы стандартты ауытқуын көрсетті.

А қосымшасы
(ақпараттық)

Деректердің дәлдігі

А.1-кестесінде берілген деректер зертханааралық зерттеулерден алынды және ISO 5725-2 [7] сәйкес және AOAC-IUPAC талдау әдісінің дәлдік сипатын бағалау бойынша зерттеудің бірлескен рәсімдеріне арналған жүйеленген хаттамасына сәйкес 2015 [6] жылы жарияланды [8]. Әдіс сегіз зертханада, екі үлгіде жеті мәрте және ICP-MS аспаптың әртүрлі бес моделінде табысты көрсеткіштерді көрсетті. Бұл зерттеуге номиналды түрде сегіз зертхана қатысты, бірақ кейбір талдағыш заттар үшін кейбір матрицалы ерітінділерде шығарынды бас тартулардың салдарынан сегіз қорытындыдан да аз болуы мүмкін (жеті зертхана Cr матрицалы үш ерітіндісі үшін біреуден кем емес, ал екі Mo матрицалы ерітінді үшін жеті зертхана және барлық матрицалы ерітінділерге арналған Se үшін барлығы сегіз зертхана қайталама қорытындыларды тіркеді).

Валидация туралы толық ақпарат gost.e-ecolog.ru сайтында берілген.

А.1 кестесі– Хром, молибден және селен үшін дәл деректер

Үлгі[h]	1[a]	2[b]	3[c]	4[d]	5[e]	6[f]	7[g]	Орташа мән
Хром (PLOQ = 20 нг/г)								
Орташа нәтиже (нг/г)	16	48	140	130	30	24	< < 20	
Қайталанушылықтың салыстырмалы стандартты ауытқуы, RSD_r, %	3,4	4,7	2,1	7,0	5,5	3,8	< ППКО	4,4
Жаңғыртушылықтың салыстырмалы стандартты ауытқуы, RSD_R, %	12,1	7,1	5,8	8,1	9,2	13,4	< ППКО	9,3
Хорвитц коэффициентінің мәні (HorRat)	0,57	0,39	0,27	0,37	0,48	0,67	< ППКО	0,46
Молибден (PLOQ = 20 нг/г)								
Орташа нәтиже (нг/г)	33	63	190	150	30	18	20	
Қайталанушылықтың салыстырмалы стандартты ауытқуы, RSD_r, %	1,0	1,6	1,2	1,0	3,3	1,7	3,3	1,9
Жаңғыртушылықтың салыстырмалы стандартты ауытқуы, RSD_R, %	7,9	3,1	3,8	3,0	4,6	7,9	6,7	5,3
Хорвитц коэффициентінің мәні (HorRat)	0,42	0,18	0,19	0,14	0,24	0,38	0,33	0,27
Селен (PLOQ = 10 нг/г)								
Орташа мән (нг/г)	24	30	133	93	24	23	27	
Қайталанушылықтың салыстырмалы стандартты ауытқуы, RSD_r, %	6,1	5,9	4,7	2,3	3,8	6,4	2,4	4,5

А.1 кестесінің жалғасы

Үлгі[h]	1[a]	2[b]	3[c]	4[d]	5[e]	6[f]	7[g]	Среднее значение
Жаңғыртушылықтың салыстырмалы стандартты ауытқуы, RSD_R, %	6,1	7,2	5,0	8,1	7,3	9,3	2,5	6,5
Хорвитц коэффициентінің мәні (HorRat)	0,31	0,37	0,23	0,36	0,37	0,46	0,13	0,32

[a] Ересектерге арналған сүт белогы;
[b] майдың аз мөлшері бар ересектерге арналған ұнтақ;
[c] RTF (тұрақтылық беру факторы) ересектерге арналған майдың жоғары мөлшері бар;
[d] ересектерге арналған белоктың жоғарғы мөлшері бар қоспа RTF;
[e] балаларға арналған ұнтақты қоспа;
[f] омыраудағы балалар арналған қарапайым қоспа;
[g] ұнтақты омырау сүті;
[h] үлгінің шоғырлануы дайын өнімге арналған есептеу ішінен берілген (25 г ұнтақты 200 мл сумен араластырады).

Библиография

[1] AOAC INTERNATIONAL Official Method 2011.19 Determination of Chromium, Selenium, and Molybdenum in Infant Formula and Adult Nutritional Products by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (ICP-MS) First Action 2011 (AOAC INTERNATIONAL Ресми әдіс 2011.19 Индуктивті байланысқан плазмамен масс-спектрометриямен балаларға арналған қоспадағы және ересектерге арналған тамақ өнімдеріндегі хромды, селен мен молибденді анықтау (ICP-MS) Бірінші әрекет етуі 2011).

[2] IUPAC. Pesticides report 36. Glossary of terms relating to pesticides (IUPAC Recommendations 1996). Pure Appl. Chem. 1996, 68 pp. 1167–1193 (IUPAC. Пестицидтер туралы баяндама 36. Пестицидқа қатысты терминдер глоссарийі (ИЮПАК 1996 ұсыныстары). Қолданбалы таза химия, 1996, 68 бет. 1167-1193).

[3] KRALJ P., & VERBER M. Investigations into Nonspectroscopic Effects of Organic Compounds in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Acta Chim. Slov. 2003, 50 pp. 633–644 (Кралдж П. және Вербер М. Индуктивті байланысқан плазмамен масс-спектрометриядағы органикалық қосылыстардың спектроскопиялық емес әсерін зерттеу. Acta Chim. Slov. 2003, 50 бет. 633-644).

[4] GAMMELGAARD B., & JONS O. Determination of selenium in urine by inductively coupled plasma mass spectrometry: interferences and optimization. J. Anal. At. Spectrom. 1999, 14 pp. 867–874 (Гаммелгаард Б. және Джонс О. Индуктивті байланысқан плазмамен масс-спектрометрия көмегімен несептегі селенді анықтау: Интерференция және оңтайландыру. J. Anal. At. Spectrom. 1999, 14 бет. 867-874).

[5] Feldmann I., Jakubowski N., Thomas C., Stuewer D. (1999) Fresenius' J. Anal. Chem. 365, 415–421 J. AOAC Int. 95, 588(2012), AOAC SMPR 2011.009, J. AOAC Int. 95, 297(2012) (*Фельдман* И., Якубовски Н., *Томас* С., *Стьюэвер* Д. (1999) Fresenius' J. Anal. Chem. 365, 415-421 J. AOAC Int. 95, 588(2012), AOAC SMPR 2011.009, J. AOAC Int. 95, 297(2012)).

[6] OMA 2011.19, Determination of Chromium, Selenium, and Molybdenum in Infant Formula and Adult Nutritional Products - Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry: Collaborative Study (OMA 2011.19, Тамақ өнімдеріндегі балалар қоспасындағы және ересектерге арналған тамақ өнімдеріндегі хромды, селен мен молибденді анықтау-Индуктивті байланысқан плазмамен масс-спектрометрия: бірлескен зерттеу).

[7] ISO 5725-2:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method (Өлшеу әдістері мен нәтижелерінің дәлдігі (дұрыстығы мен прецизиондығы. 2-бөлім. Өлшеудің стандартты әдісінің қайталанушылығы мен жаңғыртушылығын анықтаудың негізгі әдісі).

[8] AOAC INTERNATIONAL. AOAC Official Methods Program, Associate Referee's Manual on development Study, Review, an Approval Process. Part IV AOAC Guidelines for Collaborative Studies, 1995, pp. 23–51 (AOAC INTERNATIONAL. AOAC Ресми әдістер бағдарламасы, Тәжірибелік зерттеу, шолу, бекіту процесі мәселелері бойынша кіші арбитр нұсқаулығы. IV бөлім AOAC Бірлескен зерттеуге арналған басшылық принциптер, 1995, бет. 23-51).

[9] ГОСТ 1770–74 Зертханалық өлшегіш шыны ыдыс. Цилиндрлер, өлшектер, құтылар, сынауықтар. Жалпы техникалық шарттар.

ӘОЖ 637.1:543.51:006.354 **МСЖ 67.050**

Түйінді сөздер: балалар тағамына арналған қоспалар, ересектерге арналған қоспалар, хром, селен, молибден, масс-спектрометрия, ICP-MS

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Смеси для детского питания и взрослых

Определение содержания хрома, селена и молибдена

МАСС-СПЕКТОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ (ICP-MS)

СТ РК ISO 20649–2016

(ISO 20649:2015 Infant formula and adult nutritionals – Determination of chromium, selenium and molybdenum – Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), IDT)

Издание официальное

Комитет технического регулирования и метрологии
Министерства по инвестициям и развитию Республики Казахстан
(Госстандарт)

Астана

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН Товариществом с ограниченной ответственностью «Kazakhstan Business Solution» (Технический комитет по стандартизации ТК 91 «Химия»)

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерства по инвестициям и развитию Республики Казахстан от № 296-од от 23 ноября 2016 года

3 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 20649:2015 *Infant formula and adult nutritionals – Determination of chromium, selenium and molybdenum – Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)* (Смеси для детского питания и взрослых. Определение содержания хрома, селена и молибдена. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS))

Международный стандарт разработан Подкомитетом SC 5 «Молоко и молочные продукты» Технического комитета ISO/TC 34 «Пищевые продукты» совместно с Международной федерацией предприятий молочной промышленности

Перевод с английского языка (en).

Официальный экземпляр международного стандарта, на основе которого подготовлен настоящий национальный стандарт и на которые даны ссылки, имеется в Едином государственном фонде нормативных технических документов

Официальной версией является текст на государственном и русском языке

Степень соответствия – идентичная (IDT).

4 В настоящем стандарте реализованы нормы законов Республики Казахстан «О техническом регулировании» от 9 ноября 2004 года № 603-II, «О языках в Республике Казахстан» от 11 июля 1997 года № 151-I

5 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2023 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 5 лет

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Нормативные документы по стандартизации», а текст изменений и поправок – в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты»

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения Комитета технического регулирования и метрологии Министерства по инвестициям и развитию Республики Казахстан

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Смеси для детского питания и взрослых

Определение содержания хрома, селена и молибдена

МАСС-СПЕКТОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ (ICP-MS)

Дата введения 2018-01-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод количественного определения хрома, селена и молибдена в смеси для детского питания и питания для взрослых [1]. Метод подтвержден в ходе межлабораторных исследований на семи различных матричных растворах.

2 Сущность метода

Анализируемый образец нагревается с азотной кислотой в микроволновой печи расщепления в закрытой емкости при температуре 200 °С. Расщепленный тест-раствор или помещается в прибор масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), калиброванный подобранными стандартными калибрующими растворами кислоты. Ионизационный буфер (калий) используется для сведения к минимуму влияния легкоионизируемых элементов (EIE), а метанол добавляют, чтобы нормализовать содержание углерода, германий и теллур используются в качестве внутренних стандартных растворов. Допускается сочетание анализа Cr/Mo/Se с одновременным определением любого или всех этих элементов: Na, K, P, Mg, Ca, Fe, Zn, Cu, Mn. Ионизирующийся буфер не будет добавляться, если калибровочные стандартные растворы уже содержат Na, K, Mg и/или Ca.

3 Реагенты и вещества

Во время анализа, если не указано иное, используют реагенты известной аналитической степени чистоты и дистиллированную или деминерализованную воду, или воду эквивалентной степени чистоты. Могут использоваться эквивалентные химические вещества и реагенты.

3.1 Очищенная вода, 18 МОм/см.

3.2 Концентрированная азотная кислота (HNO_3), от 65 % до 70 %, сорт индикаторных изотопов металла.

3.3 Перекись водорода (H_2O_2), 30 % сорт реагента ACS[1)].

3.4 Метанол, чистота не менее 99,99 %, аналитический сорт реагента для согласования матричного раствора.

[1)] Реагенты максимальной чистоты, удовлетворяющие требованиям или превышающие требования по чистоте, установленные Американским химическим обществом (American Chemical Society, ACS).

3.5 Раствор калия, массовая концентрация ρ = 10 000 мг/л в азотной кислоте для согласования матричного раствора.

Раствор калия может быть заменен многоэлементными стандартными растворами, которые содержат K, если одновременно определяются основные минералы.

3.6 Стандартный раствор

3.6.1 Многоэлементный исходный стандартный раствор Cr/Mo/Se в азотной кислоте, ρ_{Cr} = 2 мг/л, ρ_{Mo} = 2 мг/л и ρ_{Se} = 1 мг/л. High-Purity™ [1] или эквивалент.

3.6.2 Многоэлементный исходный стандартный раствор Ge/Te в азотной кислоте, ρ_{Ge} = 5 мг/л и ρ_{Te} = 5 мг/л. High-Purity™ [1] или эквивалент.

3.6.3 Стандартный образец материала SRM 1849a, от Национального института стандартов и технологий (NIST) или другой подходящий стандартный справочный материал для применения в качестве контроля этого анализа.

3.7 Подготовка стандартных растворов

Подготовить промежуточные стандартные растворы из коммерческих стандартных растворов при 40 нг/мл, для Cr и Mo и при 20 нг/мл для Se. Многоэлементный стандартный раствор, приготовленный по заказу, в HNO_3 является приемлемым. Подготовить три многоэлементных рабочих стандартных раствора, содержащих 0,8; 4,0 и 20,0 нг/мл Cr и Mo и 0,4; 2,0 и 10,0 нг/мл Se, плюс холостую пробу, с обоими 50 нг/мл Ge и Te внутренними стандартными растворами, в HNO_3. Ge используется в качестве внутреннего стандартного раствора для обоих Cr и Mo, а Te используется для Se.

4 Оборудование

Стандартная лабораторная посуда и оборудование и следующее.

4.1 Микроволновая печь с температурой нагрева от 0 °C до 300 °C, с закрытой корпусной системой и возможностью регулирования температуры. Выбрать посуду, которая будет выдерживать максимально возможное давление, так как органический материал и карбонаты при отсутствии достаточного времени для подготовки к разложению будет образовывать значительное давление в процессе разложения. Отводное отверстие в соответствии с рекомендациями производителя.

Примечание – Микроволновое воздействие приводит к нагреву раствора под давлением кислоты. Используйте соответствующие средства защиты лица и лабораторную одежду.

4.2 ICP-MS. Масс-спектрометр ICP с динамической реакционной камерой и источником водорода и гелия. При условии совместного изучения с использованием пяти модификаций ICP-MS от трех основных производителей обеспечивается соответствующей производительностью.

4.3 Различные виды лабораторной посуды из пластмассы и пипетки. Одноразовые пластиковые трубы/трубки автоматического пробозаборника для хранения растворов образцов, градуированные пипетки класса A для получения стандартного раствора, регулируемая 1000 мкл микропипетка с точностью измерения (± 5) мкл или нерегулируемая 500 мкл пипетка с ценой деления 10 мкл и точностью измерения (± 25) мкл для добавления внутренних стандартных растворов, калибруемые на месте использования.

---

[1] Пример подходящего продукта, имеющегося в продаже. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является подтверждением того, что данный продукт одобрен ISO и IDF. Эквивалентные продукты могут использоваться, если продемонстрировано, что они приводят к тем же результатам.

4.4 Весы лабораторные, с точностью взвешивания до 0,0001 г и пределом погрешности не более 0,05 мг.

Примечания

1 Часы с точностью измерения до 1 с и средним суточным ходом не более (± 1,0) с/сут.

2 Термометр ртутный стеклянный с диапазоном измерений от 0 °С до 100 °С, ценой деления шкалы 1 °С и пределом допустимой погрешности (± 1) °С.

3 Мерная лабораторная посуда и колбы по [9].

5 Проведение испытания

5.1 Подготовка образцов

Подготовить порошковые образцы путем восстановления влагосодержания в них растворением порядка 25 г образца в 200 мл теплой очищенной воды (60 °С). Взять точную навеску 1,8 г восстановленного анализируемого образца в сосуд микроволнового расщепления, которая составляет примерно 0,2 г исходного порошкового образца. Взвесить 0,2 г SRM 1849a непосредственно в микроволновой емкости. Жидкие образцы получают путем взятия точной навески порядка 1 г анализируемого образца непосредственно в сосуде микроволнового разложения после смешивания. Для получения рекомендованного одноэтапного разложения (два этапа в микроволновой программе) добавить 0,5 мл внутреннего стандартного раствора 5000 нг/мл Ge и Te микропипеткой, поверенной на месте использования для обеспечения не менее 0,8 % точности. Для максимального использования преимущества внутреннего стандартного образца и тем самым повышения надежности данного метода добавление внутренних стандартных растворов не осуществляется автоматическим методом. Добавить 5 мл HNO_3 с последующим добавлением 2 мл H_2O_2 в сосуды микроволнового разложения. Плотно закрыть сосуды в соответствии с указаниями производителя и поместить в микроволновую печь. Наращивать температуру с комнатной температуры до 180 °С в течение 20 мин и удерживать в течение 20 мин на этапе 1. На втором этапе температуру в микроволновой печи повысить до 200 °С в течение 20 мин и удерживать в течение 20 мин, см. таблицу 1.

Таблица 1 – Рабочие параметры микроволновой печи

Этап 1 – Расщепление образца		
1	Мощность	100 % (1600 Вт)
2	Повышение до температуры	20 мин
3	Время выдержки	20 мин
4	Температура	180 °С
5	Остывание	20 мин
Этап 2 – Расщепление образца		
1	Мощность	100 % (1600 Вт)
2	Повышение до температуры	20 мин
3	Время выдержки	20 мин

Продолжение таблицы 1

Этап 2 – Расщепление образца		
4	Температура	200 °С
5	Остывание	20 мин

Для микроволновых печей без 2-этапной программы используют 2-этапное расщепление. Добавить 0,5 мл внутреннего стандартного раствора 5000 нг/мл Ge и Te (калиброванной микропипеткой, указанной выше) и 5 мл HNO_3. Внутренние стандартные образцы не добавляются автоматически. В зависимости от модели микроволновой печи и количества сосудов настроить мощность для наращивания температуры от комнатной до 200 °С в течение 20 мин. Выдерживать при 200 °С в течение 20 мин. Охладить сосуды в соответствии с инструкциями производителя в течение около 20 мин. Осторожно открыть микроволновые сосуды, выпуская коричневатые газы диоксида азота.

Внимание – Микроволновое воздействие приводит к нагреву раствора под давлением кислоты. Используйте соответствующие средства защиты лица и лабораторную одежду.

Добавить 1 мл H_2O_2 и осуществить повторное разложение образцов путем наращивания температуры от комнатной (от 15 °С до 25 °С) до 180 °С в течение 15 мин. Выдерживать при 180 °С в течение 15 мин и охладить в течение 20 мин.

5.2 Подготовка анализируемого раствора

Добавить около 20 мл очищенной воды в сосуд с обработанными образцами и перенести 50 мл в колбу для образцов (см. 4.7). Промыть сосуд и перелить воду в колбу для образцов. В эту же колбу добавить 0,5 мл метанола и развести дистиллированной водой до 50 мл. В качестве альтернативы, можно добавить метанол при 1 % объемном содержании.

5.3 Определение

В таблице 2 приведены типичные параметры прибора для анализа. Произвести анализ стандартных растворов с использованием прибора ICP-MS, стандартизированного при помощи указанных стандартных растворов. Ge используется в качестве внутреннего стандартного образца для обоих Cr и Mo (режим гелий), а Te используется для Se (режим водорода).

Режим водорода рекомендуется для определения низкого уровня Se в детской смеси и, в зависимости от модели прибора, возможно, будет отсутствовать опция легкого переключения между режимами гелия и водорода. В таком случае, следуют инструкциям производителя прибора для изменения режима гелия на режим водорода и произвести анализ Se отдельно от Cr и Mo. В качестве альтернативы в отдельных экспериментах убедиться, что практическая нижняя граница определяемых содержаний (PLOQ) для Se находится на или ниже 10 нг/г при использовании альтернативного газа для соударений/реакционного газа. Одна лаборатория успешно осуществила исследование воспроизводимости с использованием гелия, а другая с использованием газообразного аммиака.

Осуществить анализ 4 нг/мл Cr и Mo и рабочего стандартного раствора 2 нг/мл Se или другого контрольного раствора соответствующего качества через каждые 10

анализируемых образцов для наблюдения дрейфа нуля и линейности прибора. Результат находится в пределах 4 % от номинальной концентрации стандартного образца. Включение холостой пробы метода (выполнить в качестве образца, его измеренная концентрация составляет менее половины самого низкого стандартного образца), дубликат образца (относительное процентное различие (RPD) не превышает пределов 10 % для Cr, 7 % для Se и 5 % для Mo) и известные стандартные образца материала, выступающие в качестве контрольных образцов (проверка степени извлечения в пределах допустимых отклонений), являются обязательными для соответствующей производительности метода. Если какая-либо из проверок контроля качества не соответствует, результаты признаются недействительными. Порядок анализа следующий: калибровочные стандартные растворы, промывка, проверка холостой пробы, проверка стандартного раствора, контрольного образца, образца, дубликата образца (до 10 образцов) и контрольный стандартный раствор.

Таблица 2 – Параметры ICP-MS

Типичные рабочие условия	
Мощность коэффициента удерживания, Вт	1600
Соответствующее напряжение коэффициента удерживания, В	1,8
Глубина образца, мм	9
Напряжение объектива выдержки 1 , В	0
Поток газа-носителя, л/мин	0,9
Поток вспомогательного газа, л/мин	0,2
Распылитель (стеклянный концентрический)	MicroMist®
Температура в камере распыления, °C	2
Конусы сопряжения	Ni
Скорость потока газа клеток He, мл/мин	4,5
Скорость потока газа клеток H_2, мл/мин	4,2
Скорость насоса распылителя, s^{-1}	0,1 (= 0,5 мл/мин)
Анализируемый образец/внутренний стандартный образец /газовый режим	^{52}Cr, $^{95}Mo/^{72}Ge$ в режиме He $^{78}Se/^{130}Te$ в режиме H_2

[a] Пример подходящего продукта, доступного на рынке. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой указанного продукта со стороны ISO или IDF. Могут использоваться эквивалентные продукты, если приводят к тем же результатам.

6 Вычисления

Коэффициенты отклика анализируемого вещества к внутреннему стандартному раствору были измерены в калибровочных стандартных растворах, а наклон и пересечение градуировочной кривой автоматически рассчитываются с помощью

программного обеспечения с использованием анализа градуирования линейной регрессии невзвешенных наименьших квадратов, чтобы получить наиболее подходящую линию. Коэффициенты отклика анализируемого образца к внутреннему стандартному образцу далее измерялись в растворах образца и расчетная аналитическая концентрация раствора умножалась на соответствующий коэффициент разведения для получения конечной концентрации анализируемого образца в продукте.

7 Обоснование метода

7.1 Линейность

Все градуировочные кривые были получены с использованием метода линейного регрессионного анализа невзвешенных наименьших квадратов, а значения коэффициента корреляции (r) были вычислены с каждой градиуровочной кривой. Каждая градуировочная кривая была подготовлена с четырьмя стандартными многоэлементными растворами, в том числе стандартного холостого раствора. Все концентрации анализируемого вещества в образцах находились в пределах линейного диапазона градуировочной кривой и выше установленного нижнего предела линейности.

7.2 Предел количественного определения (LOQ)

LOQ является самой низкой концентрацией анализируемого вещества в образце, которая надежно определяется по количеству прибором. LOQ метода определяется путем умножения средней SD 10 выщелоченных холостых образцов на коэффициент 10, а LOQ прибора путем умножения LOD прибора на 3 (см. ссылку [2]). Тем не менее, в этом методе полезная LOQ или практическая LOQ (PLOQ) была определена нижним линейным предельным значением градуировочной кривой, так как достоверность и точность результатов измерений образцов ниже этого значения будут неопределенными. Почти все минералообогащенные продукты питания могут быть получены с коэффициентом разбавления таким образом, что Cr, Se, и Mo будут присутствовать в аналитическом растворе выше PLOQ.

7.3 Калибровка матрицы метанолом

Присутствие углерода (органические соединения) в анализируемых растворах приводит к усилению сигнала Se в ходе анализа методом ICP-MS (см. ссылки [3], [4], [5]). Для определения оптимальной концентрации метанола (источник углерода), необходимой для компенсации усиления сигнала Se, добавляют различные концентрации метанола и к градуировочным стандартам, и к расщепленным образцам.

7.4 Влияние легко ионизирующих элементов (EIEs)

Многие пищевые продукты содержат значительные уровни EIEs, такие как Ca, Na, K и Mg. Холостые растворы и растворы, содержащие 4 нг/мл Cr и Mo и 2 нг/мл Se, были проанализированы с и без EIEs для установления каких-либо изменений в концентрации анализируемых образцов.

7.5 Специфичность

Специфичностью метода является его способность точного измерения анализируемого вещества при наличии других компонентов в матричном растворе образца, которые могут привести к спектральным помехам. Для демонстрации специфичности метода в нерасщепленные холостые растворы вводили точно измеренное количество многоэлементных растворов при концентрациях, которые являются репрезентативными для пищевых продуктов в образцах для анализа ICP-MS. Применялись типичный режим газа H_2 для Se, и режим газа He для Cr и Mo.

7.6 Точность

Точность была подтверждена путем анализа трех стандартных образцов материала (SRM) от NIST в течение двух разных суток путем измерения степени извлечения в 10 пищевых продуктах в течение трех разных суток, и сравнения результатов 10 пищевых продуктов, полученных этим методом, с результатами, полученными другими методами внутрилабораторных калиброванных ICP-AES и атомно-флуоресцентной спектрометрией (AFS). Уровни добавки анализируемых веществ, добавленных к продуктам, были от 50 % до 200 % от концентрации анализируемого вещества в каждом продукте.

7.7 Прецизионность

Значения относительного стандартного отклонения (RSD) и в течение суток, и между сутками были определены на основе анализа нескольких пищевых продуктов и двух внутрилабораторных контрольных образцов. Прецизионность в течение суток была определена путем анализа образцов в двух экземплярах каждый день, а прецизионность между сутками была измерена с использованием средних результатов дублирующих образцов, проанализированных каждый день в течение 10 разных суток.

7.8 Устойчивость

Для определения устойчивости метода, лабораторные контрольные образцы были проанализированы с помощью двух анализируемых веществ в течение 10 разных суток. SRM 1849 NIST был анализирован в трех экземплярах с разными гирями для образцов и с различными внутренними стандартными растворами.

7.9 Воспроизводимость

Восемь лабораторий заполнили протокол межлабораторных испытаний с применением этого метода на семи образцах, представленных в виде холостых дубликатов (всего 14 проанализированных образцов плюс контрольный SRM 1849a, который не был холостым). Были представлены четыре страны и пять моделей ICP-MS от трех основных поставщиков. Результаты показали среднее относительное стандартное отклонение воспроизводимости (RSD_R) в 9,3 % для Cr, 5,3 % для Mo и 6,5 % для Se, со средним значением коэффициента Хорвитца (HorRat) 0,35 во всех трех анализируемых веществах и образцах.

Приложение А
(информационное)

Точность данных

Данные, приведенные в таблице А.1, были получены в межлабораторных исследованиях и опубликованы в 2015 году [6], в соответствии с ISO 5725-2 [7] и AOAC-IUPAC Унифицированный протокол для совместных процедур исследования по оценке характеристик точности метода анализа [8]. Метод показал отличные показатели в восьми лабораториях, семь раз на двух образцах и на пяти различных моделях прибора ICP-MS. Номинально в этом исследовании участвовали восемь лабораторий, хотя для некоторых анализируемых веществ в некоторых матричных растворах могут быть меньше восьми результатов из-за выбросовых отказов (семь лабораторий зарегистрировали не менее одного результата повторности для трех матричных растворов Cr, семь лаборатории для двух матричных растворов Mo и все восемь лабораторий для Se для всех матричных растворов).

Более подробную информацию о валидации метода представлена на сайте

gost.e-ecolog.ru

Таблица А.1 – Точные данные для хрома, молибдена и селена

Образец[h]	1[a]	2[b]	3[c]	4[d]	5[e]	6[f]	7[g]	Среднее значение
Хром (PLOQ = 20 нг/г)								
Средний результат (нг/г)	16	48	140	130	30	24	< < 20	
Относительное стандартное отклонение повторяемости, RSD_r, %	3,4	4,7	2,1	7,0	5,5	3,8	< ППКО	4,4
Относительное стандартное отклонение воспроизводимости, RSD_R, %	12,1	7,1	5,8	8,1	9,2	13,4	< ППКО	9,3
Значение коэффициента Хорвитца (HorRat)	0,57	0,39	0,27	0,37	0,48	0,67	< ППКО	0,46
Молибден (PLOQ = 20 нг/г)								
Средний результат (нг/г)	33	63	190	150	30	18	20	
Относительное стандартное отклонение повторяемости, RSD_r, %	1,0	1,6	1,2	1,0	3,3	1,7	3,3	1,9
Относительное стандартное отклонение воспроизводимости, RSD_R, %	7,9	3,1	3,8	3,0	4,6	7,9	6,7	5,3
Значение коэффициента Хорвитца (HorRat)	0,42	0,18	0,19	0,14	0,24	0,38	0,33	0,27
Селен (PLOQ = 10 нг/г)								
Средний результат (нг/г)	24	30	133	93	24	23	27	
Относительное стандартное отклонение повторяемости, RSD_r, %	6,1	5,9	4,7	2,3	3,8	6,4	2,4	4,5

Продолжение таблицы А.1

Образец[h]	1[a]	2[b]	3[c]	4[d]	5[e]	6[f]	7[g]	Среднее значение
Относительное стандартное отклонение воспроизводимости, RSD_R, %	6,1	7,2	5,0	8,1	7,3	9,3	2,5	6,5
Значение коэффициента Хорвитца (HorRat)	0,31	0,37	0,23	0,36	0,37	0,46	0,13	0,32

[a] Молочный белок для взрослых;
[b] порошок для взрослых с низким содержанием жира;
[c] RTF (фактор передачи устойчивости) для взрослых с высоким содержанием жира;
[d] RTF смесей для взрослых с высоким содержанием белка;
[e] порошковые смеси для детей;
[f] элементарные смеси для грудничков;
[g] порошковое грудное молоко;
[h] концентрации образца указаны из расчёта на готовый продукт (25 г порошка разбавляют 200 мл воды).

Библиография

[1] AOAC INTERNATIONAL Official Method 2011.19 Determination of Chromium, Selenium, and Molybdenum in Infant Formula and Adult Nutritional Products by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (ICP-MS) First Action 2011 (AOAC INTERNATIONAL Официальный метод 2011.19 Определение хрома, селена и молибдена в смеси для детей и пищевых продуктах для взрослых масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) Первое действие 2011).

[2] IUPAC. Pesticides report 36. Glossary of terms relating to pesticides (IUPAC Recommendations 1996). Pure Appl. Chem. 1996, 68 pp. 1167–1193 (IUPAC. Доклад о пестицидах 36. Глоссарий терминов, относящихся к пестицидам (рекомендации ИЮПАК 1996). Чистая прикладная химия, 1996, 68 стр. 1167-1193).

[3] KRALJ P., & VERBER M. Investigations into Nonspectroscopic Effects of Organic Compounds in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Acta Chim. Slov. 2003, 50 pp. 633–644 (Кралдж П. и Вербер М. Исследования неспектроскопического воздействия органических соединений в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Acta Chim. Slov. 2003, 50 стр. 633-644).

[4] GAMMELGAARD B., & JONS O. Determination of selenium in urine by inductively coupled plasma mass spectrometry: interferences and optimization. J. Anal. At. Spectrom. 1999, 14 pp. 867–874 (Гаммелгаард Б. и Джонс О. Определение селена в моче с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: Интерференция и оптимизация. J. Anal. At. Spectrom. 1999, 14 стр. 867-874).

[5] Feldmann I., Jakubowski N., Thomas C., Stuewer D. (1999) Fresenius' J. Anal. Chem. 365, 415–421 J. AOAC Int. 95, 588(2012), AOAC SMPR 2011.009, J. AOAC Int. 95, 297(2012) (*Фельдман* И., Якубовски Н., *Томас* С., *Стьюэвер* Д. (1999) Fresenius' J. Anal. Chem. 365, 415-421 J. AOAC Int. 95, 588(2012), AOAC SMPR 2011.009, J. AOAC Int. 95, 297(2012)).

[6] OMA 2011.19, Determination of Chromium, Selenium, and Molybdenum in Infant Formula and Adult Nutritional Products - Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry: Collaborative Study (OMA 2011.19, Определение хрома, селена и молибдена в смеси для детей и пищевых продуктах для взрослых - масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой: совместное исследование).

[7] ISO 5725-2:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method (Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерения).

[8] AOAC INTERNATIONAL. AOAC Official Methods Program, Associate Referee's Manual on development Study, Review, an Approval Process. Part IV AOAC Guidelines for Collaborative Studies, 1995, pp. 23–51 (AOAC INTERNATIONAL. AOAC Программа официальных методов, Руководство младшего арбитра по вопросам опытного исследования, обзор, процесс утверждения. Часть IV AOAC Руководящие принципы для совместных исследований, 1995, стр. 23-51).

[9] ГОСТ 1770–74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.

УДК 637.1:543.51:006.354 **МКС 67.050** **IDT**

Ключевые слова: смеси для детского питания, смеси для взрослых, хром, селен, молибден, масс-спектрометрия, ICP-MS

Басуға _____ ж. қол қойылды Пішімі 60х84 1/16
Қағазы офсеттік. Қаріп түрі «KZ Times New Roman»,
«Times New Roman»
Шартты баспа табағы 1,86. Таралымы ____ дана. Тапсырыс ____

«Қазақстан стандарттау және сертификаттау институты»
республикалық мемлекеттік кәсіпорны
010000, Астана қаласы, Мәңгілік Ел данғылы, 11 үй,
«Эталон орталығы» ғимараты
Тел.: 8 (7172) 27-08-01, 79-34-22

gost.e-ecolog.ru