

УДК 543.42

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ КОНТРОЛЬ ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЭЛЕМЕНТОВ В МЯСНОЙ ПРОДУКЦИИ БЕЗ РАСТВОРЕНИЯ ПРОБ

Р.Р. Хайбуллин, Д.С. Ирисов, А.И. Закиров, Ю.А. Захаров*

(Институт физики Казанского (Приволжского) федерального университета,
*e-mail: zaha1964@yandex.ru)

Для контроля содержания таких токсичных элементов, как As, Cr, Pb, Cd и Sn, в мясных продуктах предложена методика, предусматривающая перевод последних в суспензию (140 мг/мл) и использование атомно-абсорбционного спектрометра с графитовой печью, оснащенного зондовой приставкой для двухстадийной атомизации суспензии. Рабочий линейный диапазон охватывает 0,2–9,0 предельно допустимых концентраций. Погрешность в 2–3 раза меньше, чем при использовании методик с растворением образцов, при этом экономится как минимум 12 ч времени.

Ключевые слова: мясо, мясные продукты, атомно-абсорбционный анализ, двухстадийная зондовая атомизация, графитовая печь, суспензия.

Список сокращений: ПДК – предельно допустимая концентрация, СКО – среднее квадратическое отклонение, P – доверительная вероятность.

Содержание токсичных элементов в сыром мясе и соответствующей пищевой продукции не должно превышать предельно допустимую концентрацию (мг/кг): Pb (0,1–0,5), Cd (0,05), As (0,1), Hg (0,03), а в консервах содержание Sn и Cr не должно превышать 200 и 0,5 мг/кг соответственно [1, 2]. В продуктах для детей и беременных некоторые значения ПДК ниже указанных в 2–3 раза. Проблема состоит в том, что анализ по определению этих элементов занимает более 12 ч из-за необходимости минерализации и растворения образцов [3]. Концентрацию полученных растворов измеряют с помощью разных приборов [4] – вольтамперметрических [5, 6] или атомно-абсорбционных [7, 8]. Сравнительно высокая погрешность такого анализа (предел воспроизводимости 25–30%) обусловлена именно пробоподготовкой, а также необходимостью разбавлять минерализат до следового уровня концентрации, чтобы снизить матричные помехи. Метод атомной абсорбции с электротермической атомизацией в принципе позволяет осуществлять прямой высокочувствительный анализ нерастворенных проб [9, 10]. В настоящее время в практику рутинных лабораторий уже внедрены такие приборы для контроля Hg [11], однако для других элементов сделать это пока не удастся. Попытка определения Pb и Cd без растворения образцов предпринималась в работах [12, 13], где с помо-

щью таких модификаторов, как Ru и Pd–Mg, получены приемлемые аналитические сигналы при атомизации в графитовой печи спектрометра до 10 мг тканей мышц и внутренних органов животных после стадии их пиролиза при 900–1000 °С. Однако осуществлять дозировку таких твердых навесок для помещения в печь и обеспечивать их представительность технически сложно. В работах [14, 15] из мясных продуктов готовили суспензию с концентрацией 10–30% (w/v), которую дозировали в атомизатор автосэмплером для жидкостей. Разбавитель содержал 0,1% (w/v)¹ Triton X-100 для обеспечения однородности суспензии, 30% (v/v)² H₂O₂ + 1% (v/v) HNO₃ для предотвращения образования вспученного углеродного остатка в атомизаторе, а также индивидуальный матричный модификатор, содержащий 0,5% (w/v) Ni для Se; 0,2% (w/v) Ni + 1% (w/v) NH₄H₂PO₄ для Cd и 1% (w/v) NH₄H₂PO₄ для Pb, т.е. требовалось готовить отдельные суспензии. Еще было замечено, что эффективность модификатора зависит от вида анализируемого продукта. По совокупности отмеченных недостатков данный способ анализа не удобен для рутинных лабораторий.

Очевидно, что принципиальным препятствием для прямого анализа сложных (в данном случае биологических) проб является недостаточная эффективность одностадийной атомизации в графитовой печи, которая проявляется в виде

¹ w/v – процентное содержание по весу и объему.

² v/v – процентное содержание по объему.

сильных матричных [9, 10] и спектральных [16] помех. С другой стороны, уже накоплен положительный опыт применения двухстадийной зондовой атомизации для прямого анализа поваренной соли [17], молочных продуктов [18], горных пород и донных отложений [19].

Цель настоящего исследования заключалась в разработке и апробировании простой, универсальной для всех элементов, экспрессной и точной методики анализа мясных продуктов на атомно-абсорбционном спектрометре с графитовой печью, снабженном электроподогреваемым вольфрамовым зондом для двухстадийной атомизации.

Экспериментальная часть

Аппаратура. Измерения проводили на спектрометре «МГА-915МД» («Люмэкс», Россия) с автосэмплером и зондовой приставкой «Атзонд-1» («Атзонд», Россия), которая может быть установлена на любые другие модели. Использовали безэлектродные высокочастотные лампы на

Cd (со спектральной линией 228,8 нм) и на As (с линией 193,7 нм), а также лампы полого катода на Pb (283,3 нм), Sn (300,9 нм) и Cr (357,9 нм). Применяли стандартную графитовую печь длиной 28 мм и внутренним диаметром 6 мм с пиропокрывом («HGA Graphite Tubes», «PerkinElmer», США). Температурно-временная программа для одностадийной атомизации As и Cr приведена в табл. 1, а для двухстадийной зондовой атомизации Cd, Pb и Sn – в табл. 2. Зонд (U-образный) длиной 35 мм из вольфрамовой проволоки толщиной 0,9 мм автоматически подогревался на стадии вторичной атомизации пропусканием в течение 2,4 с тока 30 А от источника питания. Вертикальную координату кончика зонда y_i отсчитывали от центра дозирующего отверстия печи вверх. Штатную коническую насадку автосэмплера для забора пробы заменили на стеклянную трубочку с внешним диаметром 2 мм и внутренним диаметром 1,5 мм, в которой суспензия не застревала.

Градуировочные растворы и исследуемые образцы. Градуировочные растворы с разной

Таблица 1

Температурно-временные программы графитовой печи для определения As и Cr

Шаг	Температура печи, °С	Длительность нагрева печи, с	Аргон внутренний, мл/мин
Сушка	00	60	250
Пиролиз	1000 (Cr); 1100	20; 30 (Cr)	250
Оценка нуля	100	10	0
Атомизация	2500 (Cr); 2600	4	0
Отжиг	2600	3	800

Таблица 2

Температурно-временные программы графитовой печи с зондом для определения Pb, Cd и Sn

Шаг	Температура печи, °С	Длительность нагрева печи, с	Аргон внутренний, мл/мин	Положение зонда над печью
Сушка	100	60	250	отведен
Пиролиз	400; 800 (Sn)	40; 30 (Sn)	250	отведен
Первичная атомизация	2100; 2500 (Sn)	3; 4 (Sn)	250	$y_1 = 3$ мм (или $y_1^* = 20$ мм)
Оценка нуля	100	10	0	отведен
Вторичная атомизация	2100; 2400 (Sn)	4	0; 250 (Sn)	через 1 с на $y_2 = -1,5$ мм (или $y_2^* = -1,0$ мм) и подогрев
Отжиг	2500	3	800	$y_2 = -1,5$ мм (или $y_2^* = -1,0$ мм)

*Для понижения чувствительности спектрометра.

концентрацией (Cd 0,01; 0,04; 0,06 и 0,08 мг/л; Pb 0,1 и 0,2 мг/л; Cr 0,05 мг/л; As 0,1 мг/л; Sn 25 мг/л) готовили из одноэлементных растворов государственных стандартных образцов типа ГСО, содержащих по 1000 мг/л Pb, Cd, Cr, Sn и 100 мг/л As, путем разбавления их бидистиллированной водой и добавления HNO_3 до 0,02 моль/л. Для определения As применяли матричный модификатор – 5 мкл водного раствора, содержащего 1000 мг/л $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и 5% HNO_3 .

Исследовали образцы свежего мяса говядины, свинины и курицы, печеночного паштета «Каждый день» и детского консервированного питания «Тёма. Телятина» из обычного магазина, а также порошкообразные стандартные образцы бычьего ливера (марки «NBS 1577a Bovine Liver») и свиных почек (марки «BCR 186 Pig Kidney»). Аттестованное содержание элементов указано в табл. 3.

Особенности подготовки, дозирования и атомизации суспензии. Согласно требованиям [7, 8], усреднение лабораторной пробы должно осуществляться двукратным пропусканием нескольких сотен граммов продукта через мясорубку, решетка которой имеет отверстия диаметром 2–3 мм. Наши эксперименты показали, что для приготовления суспензии достаточно дополнительно трижды пропустить этот фарш через решетку с отверстиями диаметром 1 мм. Суспензия, консистенция которой приемлема для засасывания стеклянной трубочкой автосэмплера, имела концентрацию 140 мг/мл. Чисто водная суспензия достаточно быстро расслаивается – жир всплывает, прилипает к стенкам сосуда и трубочке автосэмплера, а волокна оседают на дне. Этот негативный эффект устранили путем добавления моющего средства «Fairgy» и перемешивания суспензии перед дозированием.

Приготовление суспензии. Навеску мясной пасты (около 4 г) помещали в стеклянную или

пластиковую емкость объемом 50 мл, добавляли 0,5 мл 20%-го водного раствора «Fairgy» и доводили объем бидистиллированной водой до 30 мл. Смесь аккуратно перемешивали стеклянной палочкой. Пипеткой-дозатором отбирали при перемешивании примерно 1,5 мл исходной суспензии и переносили ее в виалу автосэмплера объемом 2 мл. В печь необходимо дозировать не менее 15 мкл такой суспензии, иначе ее капля плохо отрывается от кончика трубочки автосэмплера и выносится на нем наружу. Для приготовления суспензий из образцов «NBS 1577a Bovine Liver» и «BCR 186 Pig Kidney» брали навески 1,2 г, так как в свежих органах содержание воды составляет примерно 73% [20].

Перед дозированием в печь необходимо перемешивать суспензию непосредственно в виале. Для этого мы изготовили портативную мешалку, лопасть которой не вращалась, а совершала колебания, чтобы на нее не наматывались волокна мяса. Мешалку устанавливали в ячейку турели автосэмплера так, чтобы лопасть погружалась в виалу с суспензией. Она автоматически включалась за 5 с до момента засасывания аликвоты суспензии и отключалась после дозирования. Сигнал для включения подавал магнитный датчик, реагирующий на перемещение турели в позицию для дозирования.

Результаты и их обсуждение

Определение Cr и As. Очевидное условие быстрого и правильного анализа пищевого продукта – использование одной и той же максимально концентрированной суспензии без ее разбавления. Например, для определения Cr в диапазоне 0,2–3,0 ПДК при указанных выше параметрах настройки спектрометра достаточно дозировать в печь 15 мкл приготовленной по нашей методике суспензии. Пиролиз полностью устраняет неселективное поглощение при последующей

Таблица 3

Стандартные образцы биологических тканей и результаты их анализа с помощью графитовой печи с зондом ($n = 3, p = 0,95$)

Образец	Элемент	Аттестованное содержание, мг/кг	Результат анализа	
			$C \pm \delta$, мг/кг	S_p , %
«NBS 1577a Bovine Liver»	Cd	0,44 ± 0,06	0,50 ± 0,22	9
	Pb	0,135 ± 0,015	0,17 ± 0,06	8
«BCR 186 Pig Kidney»	Cd	2,71 ± 0,15	2,43 ± 1,81	17
	Pb	0,306 ± 0,011	0,32 ± 0,12	9

одностадийной атомизации. Правда, имеет место небольшое матричное подавление аналитического сигнала, поэтому необходима градуировка по методу стандартной добавки (например, 10 мкл указанного выше водного раствора Cr). Аналогичным способом (но с модификатором и стандартной добавкой градуировочного раствора объемом 15 мкл) можно определять и As.

Для высокочувствительного детектирования элементов в тканях животных, например, при фундаментальных исследованиях [20–22], можно дозировать в печь до 30 мкл суспензии. Однако после пяти инъекций в ней образуется объемный углеродный остаток, который необходимо удалять. Добавка H_2O_2 и HNO_3 , использованная в [12] для предотвращения образования углеродного остатка в атомизаторе, нейтрализует действие «Fairgu», поэтому мы ее не применяли. Для удаления нароста нами был использован вакуумный шприц-экстрактор припоя, который применяют при демонтаже деталей с электронных плат. На него надевали пластиковый конический наконечник от ручного дозатора проб, который предварительно срезали наискосок, чтобы увеличить входное отверстие для втягивания углеродных хлопьев. Шприц-экстрактор вставляли в печь (как при ручном дозировании пробы) и отпускали взведенный пружинный поршень.

Определение Pb и Cd в свежих пищевых продуктах. Из-за сравнительно низкой температуры пиролиза определению Pb и Cd в данной суспензии с помощью одностадийной атомизации препятствует чрезмерное неселективное поглощение, с которым автоматический корректор фона не справляется. Поэтому рассмотрим дополнительные возможности, предоставляемые зондовой приставкой «Атзонд». На стадии первичной атомизации (табл. 2) внутренний поток аргона выносит пар пробы из дозирующего отверстия навстречу подставленному зонду. Металлы конденсируются на кончике зонда, а мешающие компоненты матрицы в основном улетучиваются. На стадии вторичной атомизации кончик зонда опускают в печь, при его нагревании конденсат в отсутствие избытка матрицы испаряется.

Изменение температуры как первичной, так и вторичной атомизации в диапазоне 1500–2200 °С практически не влияет на величину интегральных значений абсорбции Pb и Cd, полученных от градуировочных растворов. При их атомизации совместно с 30 мкл суспензии наблюдается подавление аналитических сигналов, которое существенно ослабляется уже при 2100 °С. В изучаемых нами суспензиях из свежих мясных продуктов сигналы Pb и Cd не были обнаружены. Поэтому для дальнейших экспериментов в суспензии

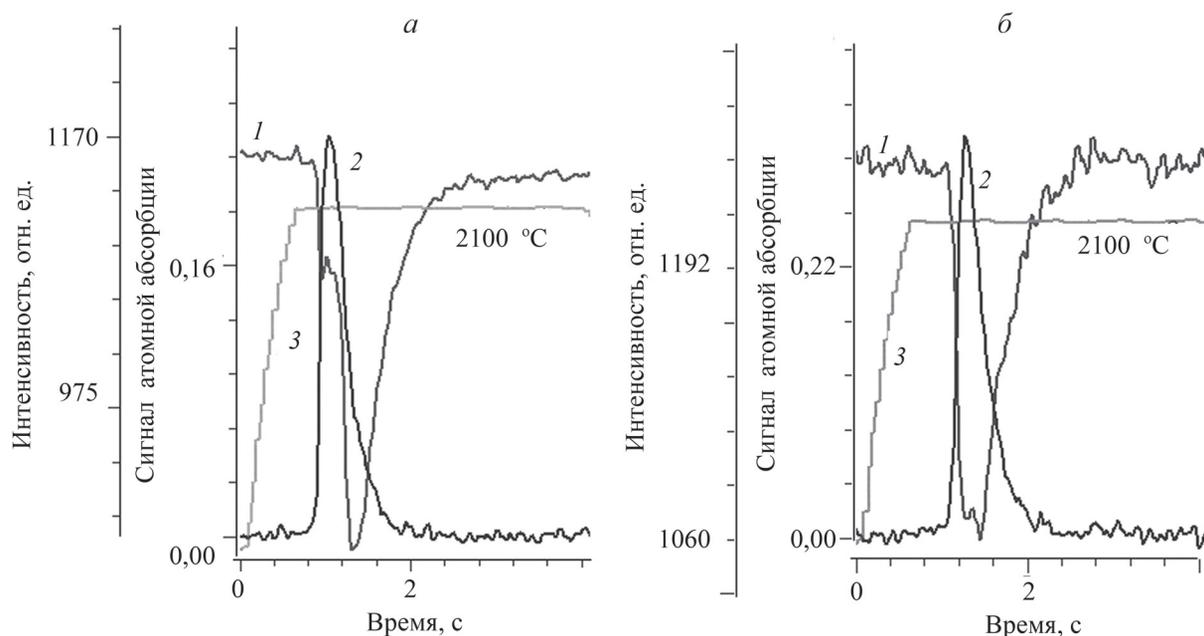


Рис. 1. Регистрограммы сигналов атомизации суспензии мясного продукта, содержащего 0,05 мг/кг Cd (а) и 0,5 мг/кг Pb (б), где 1 – интенсивность лампы в отн. ед., 2 – сигнал атомной абсорбции в отн. ед., 3 – температура печи

добавляли стандартные растворы так, чтобы они имитировали содержания в продуктах ПДК и 0,2 ПДК [1]. Регистрограммы зондовой атомизации этих модельных суспензий показаны на рис. 1.

В случае Cd в печь дозировали 30, а в случае Pb – 15 мкл суспензии. На рис. 1 (кривая 1) показано изменение интенсивности спектральной лампы (отн. ед.) при возникновении поглощения любой природы; кривая 2 отражает скорректированный на неселективное поглощение импульс атомной абсорбции (в специфических единицах спектрометра «МГА-915МД»), кривая 3 – изменение температуры печи. По глубине провалов на кривых 1 рис. 1 можно рассчитать, что общая оптическая плотность паров пробы на линии кадмия достигает 0,130, а на линии свинца – 0,068. Это означает, что благодаря фракционированию паров пробы на зонде чрезмерное неселективное поглощение отсутствует. Очень хорошее соотношение сигнал/шум (рис. 1, кривая 2) позволяет количественно определять содержание элементов на уровне 0,2 ПДК. Так, относительное СКО S_r интегрального сигнала абсорбции (S_a) соответствующих суспензий не превышает 10% при $n = 3$.

При определении концентрации необходимо использовать метод стандартных добавок. На рис. 2 видно, что соответствующие графики линейны в диапазоне как минимум до 9 ПДК Cd и 7 ПДК Pb. Для их построения в печь дозировали добавки градуировочных растворов объемом соответственно 15 и 10 мкл, который доводили до 15 мкл водным раствором азотной кислоты (0,02 моль/л).

Указанные на рис. 2 доверительные интервалы соответствуют СКО при $n = 3$, которое не пре-

вышает 10%. Значения концентрации добавок на графиках отличаются от концентрации стандартных растворов, так как последние пересчитаны для условия равенства их объемов объему суспензии, вносимой в атомизатор. Найденное таким образом содержание Cd в исходном модельном пищевом продукте составило 0,052 мг/кг, а содержание Pb – 0,55 мг/кг. Это соответствует ожидаемому результату, т.е. равенству ПДК.

Таким образом, темп нарастания углеродного остатка при дозировании 30 мкл суспензии позволяет без промежуточной очистки печи анализировать пробу с помощью одной стандартной добавки (0,01 мг/л Cd и 0,1 мг/л Pb) посредством либо двух, либо трех (при дозировании 15 мкл суспензии) параллельных измерений. Этого достаточно для выполнения обязательного теста на повторяемость.

Метрологические характеристики. Сравним показатели точности вышеописанной методики с официально действующими. Так, в методике с автоклавным растворением пробы [7] показатели точности при $P = 0,95$ для ПДК составляют (r – предел повторяемости (сходимость), R – предел воспроизводимости, Δ – граница относительной погрешности):

Pb

$r = 0,10$ ПДК (10%),

$R = 0,25$ ПДК (25%),

$\pm\Delta = 15\%$;

Cd

$r = 0,15$ ПДК,

$R = 0,30$ ПДК,

$\pm\Delta = 25\%$.

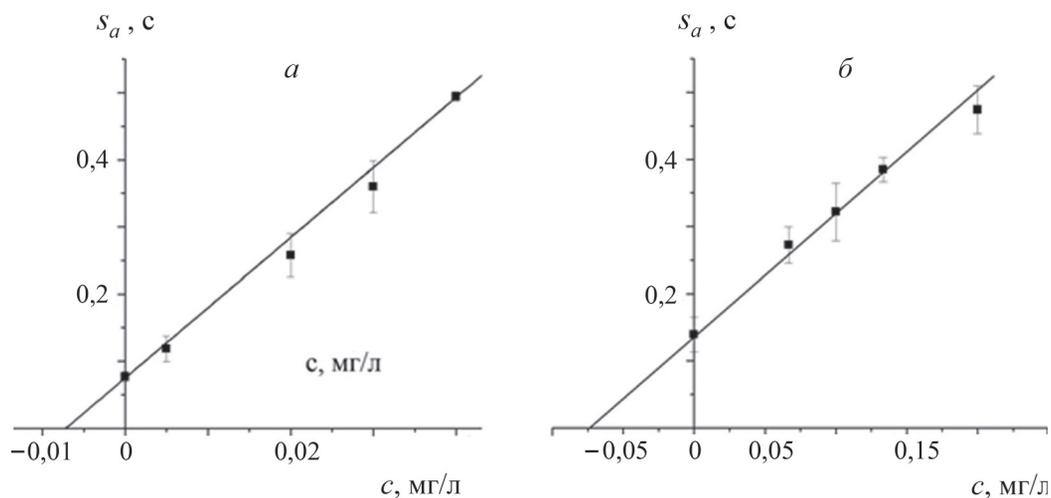


Рис. 2. Типичные графики для определения Cd (а) и Pb (б) методом стандартных добавок в модельных мясных суспензиях, содержащих эти элементы на уровне ПДК

В работе [8] приведена относительная расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата $k = 2$) $U_{\text{отн.}} = 26\%$ для Cd и Pb. Вклад в общую погрешность методики вносят стадии подготовки пробы и градуировочных растворов, измерения абсорбции в одностадийном режиме атомизации. Причем вклад последних двух стадий, как известно из [23], меньше 5%.

В случае двухстадийной зондовой атомизации суспензии мясного продукта СКО аналитических сигналов элементов увеличивается примерно в 4 раза по сравнению с СКО сигналов минерализата этого продукта при одностадийной атомизации, которое согласно п. 9 в [7, 8] не должно превышать 3%. Это ухудшение естественным образом обусловлено перегонкой определяемых элементов на зонд в присутствии большого количества паров матрицы. Тем не менее, предлагаемая нами методика потенциально в 2–3 раза точнее за счет исключения автоклавной минерализации. Более того, она позволяет легко улучшить точность за счет увеличения числа параллельных измерений абсорбции суспензии. В [7, 8] этот прием на практике не работает, так как требует использования либо большего числа автоклавов либо времени, что экономически неприемлемо.

Проверка правильности методики с помощью стандартных образцов биологических тканей. Так как в стандартных образцах тканей содержание Cd выше значения ПДК, а содержание Pb ниже (табл. 3), то в печь вводили суспензии объемом соответственно 15 и 30 мкл. Кроме того, в случае «BCR 186 Pig Kidney» для понижения чувствительности спектрометра атомизацию Cd проводили с настройкой зонда на координату y^* (табл. 2). На рис. 3 приведены полученные сигналы ослабления просвечивающего пучка (кривая 1) и откорректированной атомной абсорбции (кривая 2).

Благодаря простой перестройке положения зонда сигналы (рис. 3, кривая 2) оказались в линейном рабочем диапазоне зависимости величины абсорбции от концентрации. Кривая интенсивности лампы (1) на рис. 3, а имеет два провала. Первый соответствует атомному поглощению, так как он синхронен с импульсом (кривая 2), а второй – неселективному матричному поглощению. Видно, что данный спектрометр отлично корректирует неселективный фон такой интенсивности. Впрочем, оптическая плотность фона после фракционирования пробы на зонде мала ($<0,04$) и может легко компенсироваться любым другим спектрометром.

Сигнал Pb в образце «NBS 1577a Bovine Liver» на рис. 3, в (кривая 2) соответствует concentra-

ции 0,25 ПДК. Тем не менее, он существенно превышает уровень шумов. Неселективное поглощение практически отсутствует. Импульс Pb в образце «BCR 186 Pig Kidney» на рис. 3, г тоже свободен от чрезмерного неселективного поглощения. На рис. 4 показаны градуировочные графики и доверительные интервалы, полученные по аналогии с рис. 3. Видно, что они тоже линейны. В суспензии «NBS 1577a Bovine Liver» концентрация Cd и Pb составила соответственно 0,020 и 0,007 мг/л. В суспензии «BCR 186 Pig Kidney» концентрация Cd и Pb составила соответственно 0,097 и 0,013 мг/л. Результаты пересчета на исходный образец даны в табл. 3. Они совпадают с аттестованными значениями, что свидетельствует о правильности разработанного нами способа атомно-абсорбционного анализа.

Определение Sn. ПДК олова почти на три порядка выше, чем у остальных элементов. Это обстоятельство ставит задачу соответствующего снижения чувствительности детектирования его сигнала абсорбции при анализе нашей суспензии без разбавления. Приемлемый для Sn пиролиз при 800 °С устраняет неселективное поглощение. Поэтому в принципе можно пользоваться одностадийной атомизацией и снижать чувствительность спектрометра (например, переходом на грубую аналитическую линию и внутренним продувом печи аргоном на стадии атомизации). Однако менее чувствительная (в 20 раз) линия 266,1 нм лампы с полым катодом слаба по интенсивности, а в ряде спектрометров регулировка потока аргона недостаточно тонкая для оптимизации аналитического сигнала. С помощью зондовой приставки «Атзонд» эта задача легко решается, так как величина аналитического сигнала зависит от положения зонда на обеих стадиях атомизации [24, 25], а также от внутреннего потока аргона. Оптимальная комбинация таких параметров для спектрометра «МГА-915МД» представлена в табл. 2, а соответствующий импульс абсорбции от суспензии мясных консервов, содержащих ПДК Sn, имеет вид такой же, как на рис. 1, б. Следовательно, зондовая приставка позволяет проводить количественное определение Sn в диапазоне от 0,3 до 6 ПДК при использовании указанной стандартной добавки водного раствора к 15 мкл суспензии.

Выводы

Предложена недорогая методика для определения всех нормируемых в мясных продуктах токсичных элементов (кроме Hg) без растворения образцов. Она предусматривает использование атомно-абсорбционного спектрометра с графитовой

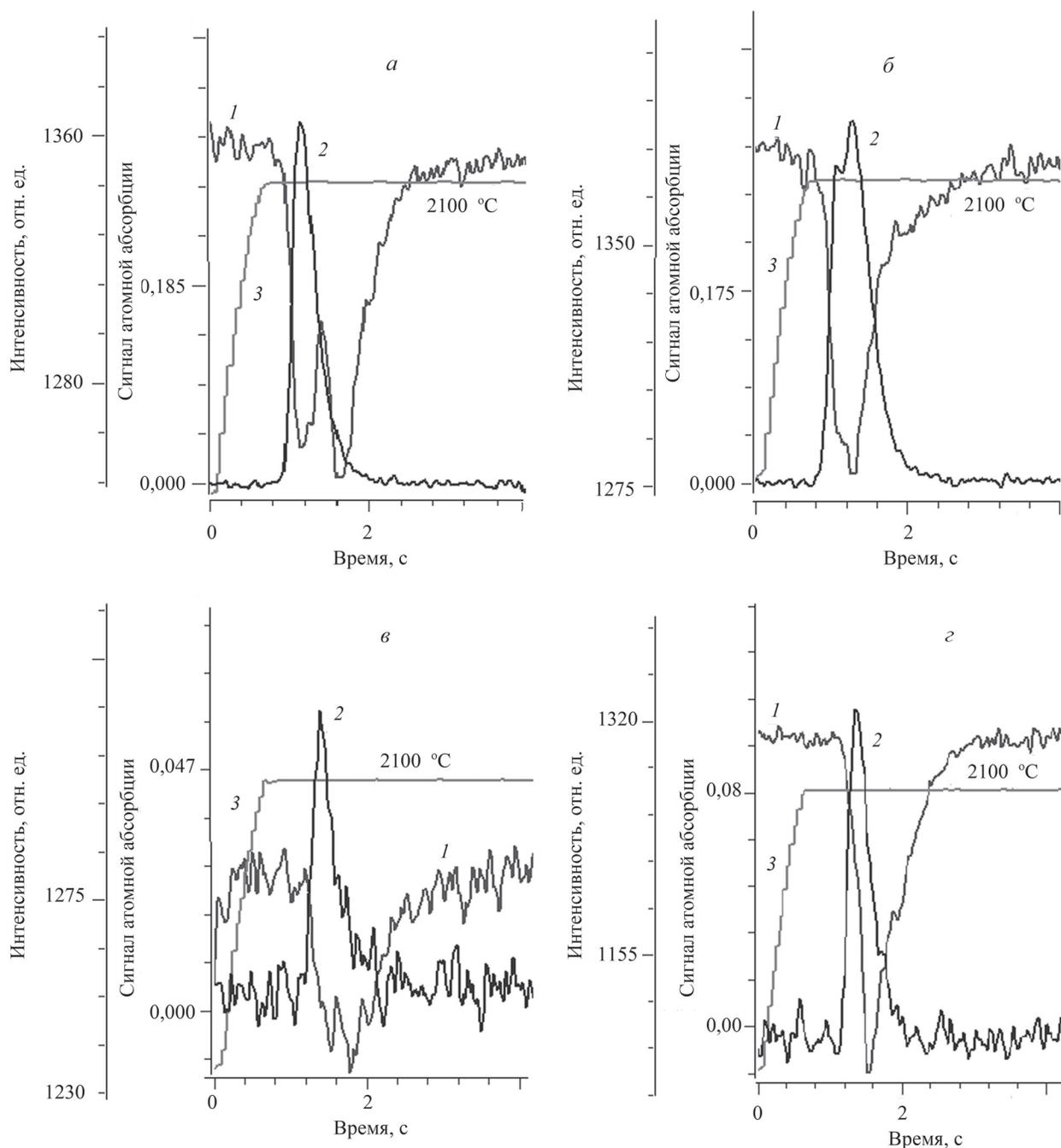


Рис. 3. Регистрограммы сигналов Cd (а, б) и Pb (в, г) при атомизации суспензии «NBS 1577a Bovine Liver» (а, в) и «BCR 186 Pig Kidney» (б, г) (1 – интенсивность лампы в отн. ед., 2 – сигнал атомной абсорбции в отн. ед., 3 – температура печи)

печью, оснащенного зондовой приставкой, мини-аторным перемешивателем суспензии в вiale автосэмплера и шприцем-экстрактором для удаления углеродного остатка пробы из печи. Образцы измельчают в мясорубке с отверстиями решетки диаметром 1 мм и переводят в суспензию 140 мг/мл. Элементы As и Cr определяют в режиме одностадийной атомизации, а Cd, Pb и Sn с помощью

двухстадийной зондовой атомизации 15–30 мкл суспензии методом стандартной добавки водных растворов элементов. Линейный рабочий диапазон охватывает 0,2–9,0 ПДК. Погрешность в 2–3 раза ниже, чем у методик с предварительным разложением и растворением образцов. Предложенная нами методика позволяет экономить как минимум 12 ч времени, затрачиваемого на растворение.

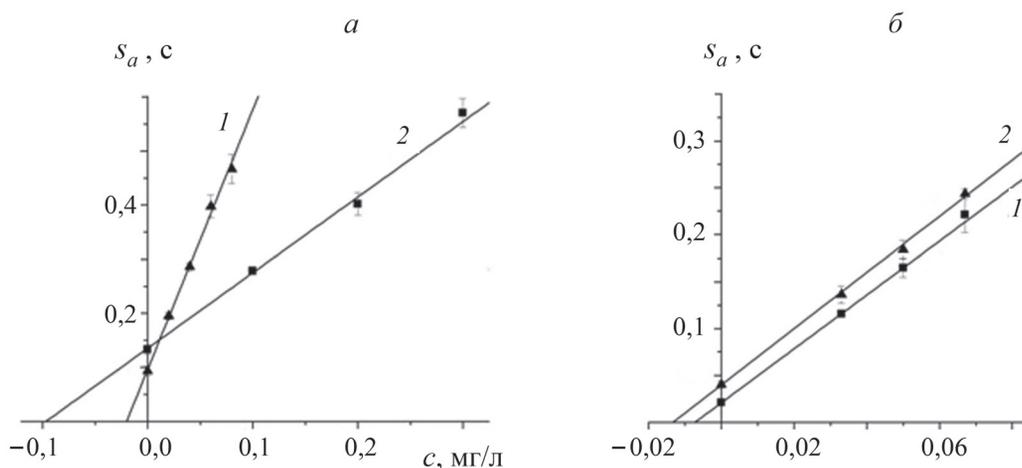


Рис. 4. Градуировочные графики для определения Cd (а) и Pb (б) в «NBS 1577a Bovine Liver» (1) и «BCR 186 Pig Kidney» (2) методом стандартных добавок

Отпадает необходимость в особо чистых реагентах и дорогостоящих автоклавах. В применяемом для стабилизации суспензии водном растворе бытового моющего средства «Fairgu» обсуждаемых химических элементов практически не обнаружено. Данный подход пригоден для любых других химических элементов, определение которых требует высокой чувствительности и точности. Существует хорошая перспектива его примене-

ния для контроля микроэлементов в других видах пищевых продуктов.

Авторы благодарны А.Х. Гильмутдинову и К.Ю. Нагулину за предоставленные стандартные образцы биологических тканей.

Работа выполнена за счет средств Казанского (Приволжского) федерального университета и ООО «Атзонд».

Конфликта интересов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции». 9 декабря 2011 г. № 880.
2. European Commission, 2006. Commission Regulation (EC) No. 1881/2006, Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs, Brussels, Belgium.
3. ГОСТ 31671-2012. Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Подготовка проб методом минерализации при повышенном давлении. Введ. 01.07.2013. М., 2014.
4. Aras N.K., Ataman O.Y. // Trace Element Analysis of Food and Diet. Cambridge, 2006.
5. ГОСТ Р 51301-99. Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперметрические методы определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка). Введ. 02.08.1999. М., 2010.
6. ГОСТ 31628-2012. Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперметрический метод определения массовой концентрации мышьяка. Введ. 01.07.2013. М., 2014.
7. ГОСТ 33426-2015. Мясо и мясные продукты. Определение свинца и кадмия методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии. Введ. 01.01.2017. М., 2016.
8. М 04-64-2017. Продукты пищевые и сырье продовольственное. Корма, комбикорма и сырье для их производства. Методика измерений массовой доли кадмия, мышьяка, олова, ртути, свинца, хрома методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием атомно-абсорбционного спектрометра с электротермической атомизацией модификаций МГА-915, МГА-915М, МГА-915МД, МГА-1000.
9. Kurfurst U. // Solid Sample Analysis: Direct and Slurry Sampling Using GF-AAS and ETV-ICP. Berlin, 1998.
10. Schlemmer G., Radziuk B. // Analytical Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry: A Laboratory Guide. Bazel, 1999.
11. ГОСТ Р 54639-2011 Продукты пищевые и корма для животных. Определение ртути методом атомно-абсорбционной спектроскопии на основе эффекта Зеемана. Введ. 01.01.2013. М., 2012.
12. Vinas P., Martinez M.P., Cordoba M.H. // Anal. Chim. Acta. 2000. N 412. P. 121.
13. Nomura C.S., Oliveira P.V. // Quimica Nova. 2006. Vol. 29. N 2. P. 234.
14. Borges D.L.G., da Silva A.F., Welz, Curtius J., and Heitmann U. // J. Anal. At. Spectrom. 2006. N 21. P. 763.
15. Dami I.C.F., Silva M.M., Vale M.G.R., and Welz B. // Spectrochim. Acta Part B. 2007. Vol. 62. P. 1037.
16. Welz B., Becjer-Ross H., Florek S., and Heitmann U. High-Resolution Continuum Source AAS. Darmstadt, 2005.
17. Захаров Ю.А., Кокорина О.Б. // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 8. С. 782 [Zakharov Yu.A., Kokorina O.B. // Journal of Analytical Chemistry. 2012. Vol. 67. N 8, P. 706. DOI: 10.1134/S1061934812080084].
18. Захаров Ю.А., Кокорина О.Б., Хасанова С.И.,

- Ирисов Д.С., Хайбуллин Р.Р.* // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 3. С. 275.
19. *Захаров Ю.А., Окунев Р.В., Хайбуллин Р.Р., Ирисов Д.С., Садыков М.Ф.* // Заводская лаборатория. 2014. Т. 80. № 2. С. 12.
20. *Петров Ю.Ф., Гудков А.Ю., Багманова Н.Н., Кузнецов В.М., Головны И.А., Элькин О.Б., Судаков Е.В.* // Российский паразитологический журнал. 2009. Т. 4. С. 86.
21. *Нарожных К.Н., Стрижкова М.В., Коновалова Т.В.* // Фундаментальные исследования. Биологические науки. 2015. № 2. С. 2158.
22. *Фролова О.А., Карпова М.В., Махмутова И.П., Мусин Р.А.* // Гигиена и санитария. 2014. Т. 93. № 6. С. 72.
23. *Duta S., Robouch P., Barbu L., and Taylor P.* // Spectrochimica Acta Part B. 2007. N 62. P. 337 (doi:10.1016/j.sab.2007.02.004).
24. *Захаров Ю.А., Гильмутдинов А.Х., Кокорина О.Б.* // Журн. прикл. спектр. 2005. Т. 72. № 1. С. 124. [*Zakharov Y.A., Gil'mutdinov A.K., Kokorina O.B.* // Journ. Applied Spectroscopy. 2005. Т. 72. № 1. С. 132 (DOI: 10.1007/s10812-005-0043-3)].
25. *Хайбуллин Р.Р., Ирисов Д.С., Салихова О.Б., Захаров Ю.А.* // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 126. № 2. С. 231 (DOI: 10.21883/OS.2019.02.47210.112-18).

Поступила в редакцию 10.01.2019
Получена после доработки 12.02.2019
Принята к публикации 14.02.2019

ATOMIC ABSORPTION CONTROL OF ULTIMATE ALLOWABLE CONCENTRATION OF ELEMENTS IN MEAT PRODUCTS WITHOUT SAMPLE DISSOLUTION

R.R. Khaibullin, D.S. Irisov, A.I. Zakirov, Yu.A. Zakharov*

(Institute of Physics, Kazan (Volga region) Federal University; *e-mail: zaha1964@yandex.ru)

To control maximum levels of As, Cr, Pb, Cd and Sn in meat products, it was proposed to transfer them to a suspension of 140 mg/ml and use an atomic absorption spectrometer with a graphite furnace, equipped with a probe attachment for a two-stage atomization of the suspension. The working linear range covers 0,2–9 ultimate allowable concentrations. The error is 2–3 times less than that of the methods with sample dissolution, and it saves at least 12 hours of time.

Key words: meat, meat products, atomic absorption analysis, two-stage probe atomization, graphite furnace, suspension.

Сведения об авторах: *Хайбуллин Рустем Раисович* – аспирант Института физики Казанского федерального университета (rustem21@yandex.ru); *Ирисов Денис Сергеевич* – аспирант Института физики Казанского федерального университета (idsrus@yandex.ru); *Закиров Амир Ильдарович* – студент Института физики Казанского федерального университета (zakirovskiy116@gmail.com); *Захаров Юрий Анатольевич* – ст. науч. сотр., доцент Института физики Казанского федерального университета, канд. физ.-матем. наук (zaha1964@yandex.ru).