

Анализ вещества**Substances analysis**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-1-5-10>**ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ
ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ МЫШЬЯКА
В РЫБЕ И МОРЕПРОДУКТАХ МЕТОДОМ
АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ
С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ****© Сергей Алексеевич Грачев*, Алексей Викторович Третьяков,
Василий Григорьевич Амелин**

Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, Россия, 123022, Москва, Звенигородское шоссе, д. 5; *e-mail: grachev_s.a.1992@mail.ru

*Статья поступила 9 сентября 2022 г. Поступила после доработки 24 октября 2022 г.
Принята к публикации 27 октября 2022 г.*

Оптимизированы условия пробоподготовки и определения общего содержания мышьяка в рыбе и морепродуктах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией. При использовании стандартной пробоподготовки (ГОСТ Р 53100) не удается полностью разложить органическое соединение мышьяка — арсенобетайн, что приводит к заниженным результатам анализа. Предложена схема пробоподготовки для определения общего мышьяка, включающая добавление концентрированной серной кислоты для полного разложения органических форм мышьяка до неорганических. При атомизации пробы введен дополнительный этап сушки с плавным нагревом от 200 до 250 °С в целях полного удаления остатков серной кислоты из объема вводимой пробы. Правильность предлагаемой методики проверена с использованием метода ИСП-МС и при анализе стандартных образцов рыбы и морепродуктов.

Ключевые слова: общий мышьяк; рыба и морепродукты; атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией (ААС ЭТА).

**OPTIMIZATION OF SAMPLE PREPARATION CONDITIONS
IN THE DETERMINATION OF TOTAL ARSENIC IN FISH AND SEAFOODS
BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY
WITH ELECTROTHERMAL ATOMIZATION****© Sergey A. Grachev*, Alexey V. Tretyakov, Vasily G. Amelin**

The Russian State Center for Animal Feed and Drug Standardization and Quality, 5, Zvenigorodskoye shosse, Moscow, 123022, Russia; *e-mail: grachev_s.a.1992@mail.ru

Received September 9, 2022. Revised October 24, 2022. Accepted October 27, 2022.

The conditions for sample preparation and determination of total arsenic in fish and seafoods by atomic absorption spectroscopy with electrothermal atomization have been optimized. When using a standard sample preparation procedure (GOST R 53100), a complete decomposition of the organic arsenic compound, arsenobetaine, appeared impossible which leads to underestimated results. A novel sample preparation procedure for the determination of total arsenic, including the addition of concentrated sulfuric acid for complete decomposition of the organic forms of arsenic to inorganic ones is proposed. During the atomization of the sample, an additional stage of drying was introduced with smooth heating from 200 to 250 °C, which contributed to a complete removal of sulfuric acid residues from the injected sample volume. The correctness of the proposed methodology was verified using the ICP-MS method and in the analysis of reference samples of fish and seafoods.

Keywords: total arsenic; fish and seafoods; atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization (ETAAS).

Введение

Определение общего содержания мышьяка в рыбе и морепродуктах довольно продолжительное время является предметом спора для аналитиков и контролирующих органов. Несмотря на имеющиеся нормы содержания мышьяка в различных пищевых продуктах, его определение именно в рыбе и морепродуктах вызывает максимальные сложности ввиду наличия большого количества органических форм мышьяка в этих объектах.

Мышьяк в морепродуктах находится преимущественно в виде следующих соединений: арсенаты AsO_4^{3-} ; арсениты AsO_3^{3-} ; монометиларсоновая кислота (ММА) $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$; диметиларсиновая кислота (ДМА) $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2^-$; триметиларсиноксид (ТМАО) $(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$; триметиларсоний-ион (ТМА) $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+$; арсенохолин $(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и арсенобетаин $(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$. Помимо этого, присутствуют арсеносахара и арсенолипиды, включающие в себя глицеросульфаты, глицеросульфаты и глицерофосфаты диметиларсеноилрибозидов [1 – 3] и ряд минорных мышьяксодержащих тиосоединений [4]. Наиболее токсичными являются неорганические формы мышьяка. В зависимости от конкретного соединения LD_{50} для As (III) и As (V) находится в диапазоне 4 – 20 мг/кг [5]. Тетраметиларсоний-ион также проявляет значительную токсичность: $LD_{50} = 890$ мг/кг, что превышает данный показатель для ММА (1800 мг/кг) и ДМА (2600 мг/кг) [1, 5]. Была также показана канцерогенность ДМА для мышей [6]. Триметилированные соединения практически не проявляют токсичности, арсенохолин и ТМАО менее токсичны, чем As (III) в 200 и 300 раз соответственно. Токсичность некоторых органических форм мышьяка еще не до конца изучена и требует дополнительных исследований [7], и хотя показано, что арсенобетаин, вносящий основной вклад в содержание органических форм мышьяка в рыбе, безвреден для человека ($LD_{50} > 10\,000$ мг/кг) [1, 5, 8], наличие других потенциально токсичных арсеносодержащих органических соединений не позволяет оценивать токсичность продукта исключительно по содержанию неорганического мышьяка.

Традиционно для определения мышьяка в пищевых продуктах используют метод атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ААС ЭТА) [1, 9]. Пробоподготовку осуществляют с использованием микроволнового разложения в азотной кислоте или ее смеси с пероксидом водорода, но это не позволяет полностью разложить арсенобетаин: остаточный арсенобетаин покидает графитовую кювету на этапе озонирования до момента детектирования сиг-

нала, что приводит к заниженным результатам определения мышьяка по сравнению с полученными методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) [9]. Метод ИСП-МС лишен данного недостатка ввиду чрезвычайно высокой температуры плазмы, что обеспечивает разложение остаточных органических соединений непосредственно в ходе анализа, однако высокая стоимость оборудования и расходных материалов к нему ограничивает применение этого метода во многих лабораториях.

В целях достижения полного разложения исследуемого образца применяли различные способы пробоподготовки. Ранее было показано, что использование более жестких условий, таких как микроволновое разложение в смеси кислот (азотной, серной и хлорной) или мокрое озонирование до суха в муфельной печи в хлорной кислоте, позволяет разложить арсенобетаин и получить достоверные результаты атомно-абсорбционного определения мышьяка с применением электротермической атомизации и генерации гидридов [10]. Использование хлорной кислоты в работе связано с высокими рисками, что ограничивает ее широкое применение. Авторы работ [11, 12] использовали для микроволнового разложения смеси азотной и серной кислот и показали, что данный способ также обеспечивает полное разложение арсенобетаина в образце. Однако в работе [11] для определения мышьяксодержащих компонентов применяли довольно сложный комбинированный метод — высокоэффективную жидкостную хроматографию с ультрафиолетовым разложением и атомно-флуоресцентной спектроскопией с генерацией гидридов (ВЭЖХ-(УФ)-ГГАФС), а используемая в работе [12] температурная программа приводила к неполному высушиванию введенной в графитовую кювету пробы и, как следствие, плохой воспроизводимости результатов анализа.

Цель данной работы — оптимизация условий пробоподготовки и анализа при определении общего содержания мышьяка в рыбе и морепродуктах методом ААС ЭТА и сокращение влияния факторов, снижающих достоверность получаемых данных.

Экспериментальная часть

Аппаратура. В работе использовали атомно-абсорбционный спектрометр с электротермической атомизацией и зеемановской коррекцией фона AA280Z (Varian, Австралия), лампу с полым катодом (193,7 нм) (Agilent, США), графитовые кюветы с пиролитическим покрытием (Varian, Австралия) и масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7900 (Agilent, США).

Пробоподготовку осуществляли при помощи систем микроволнового разложения Milestone Ultraceve и Milestone EthosUp (Milestone, Италия) с рабочей мощностью 1200 и 1900 Вт соответственно.

Применяли аналитические весы Discovery 214С первого класса точности с пределом взвешивания 0,1 мг (Ohaus Corporation, США), систему перегонки кислот SVT-1000 (Savillex, США), одноканальные механические дозаторы переменного объема Proline Biohit 10 – 100 мкл, 100 – 1000 мкл, 1000 – 5000 мкл (Biohit, Финляндия), полипропиленовые пробирки емкостью 50 и 15 мл (Corning, США).

Реактивы. Использовали стандартные растворы мышьяка и золота (1 мг/мл), висмута, индия, лития, скандия, тербия и иттрия (по 10 мкг/мл) (Inorganic Ventures, США), а также палладиевый и магниевый матричные модификаторы с концентрацией нитрата палладия и нитрата магния 10 мг/мл (Merck, Германия), азотную кислоту 65 % Suprapur (Merck, Германия), серную кислоту хч (Химреактив, Россия). Рабочие стандартные растворы готовили последовательным разбавлением исходных деионизированной водой (не менее 18 МОм·см, ОСТ 11029.003–80). Для проверки правильности результатов определения мышьяка анализировали стандартные образцы состава тканей устрицы SRM 1566b (NIST, США), мышечной ткани рыб ERMBB-422 (Sigma-Aldrich, США) и печени акулы DOLT-2 (NRCC, Канада).

Пробоподготовка. Образцы рыб и морепродуктов были разделаны, очищены от костей и гомогенизированы. Навески массой 0,400 – 0,500 г помещали в сосуды для разложения, добавляли 2,3 мл концентрированной азотной кислоты (способ I) или 1,5 мл концентрированной азотной кислоты, 1 мл концентрированной серной кислоты и 5,5 мл деионизированной воды (способ II). Сосуды закрывали и помещали в микроволновую

печь. Кислотную минерализацию проводили по следующей программе:

1-я стадия — 5 мин нагрев до 115 °С, удержание 2 мин;

2-я стадия — 10 мин нагрев до 200° С, удержание 10 мин;

3-я стадия — охлаждение до 50 °С.

Растворенную пробу переносили в полипропиленовую пробирку емкостью 50 мл, стенки сосуда для разложения дважды промывали деионизированной водой, перенося слив в пробирку. В пробы, приготовленные способом I, добавляли 100 мкл раствора внутреннего стандарта (висмут, индий, литий, скандий, тербий и иттрий по 10 мкг/мл) и 10 мкл раствора золота (1 мг/мл). Доводили объем растворов водой до 50 мл. Параллельно проводили минерализации холостой пробы.

Данные пробы, приготовленные способом I, использовали для оценки общего содержания мышьяка методами ИСП-МС [13] и ААС ЭТА [14], а приготовленные способом II — методом ЭТ ААС. Анализ методом ААС ЭТА проводили в следующих условиях (по сравнению с работой [14] были изменены условия сушки, пиролиза и атомизации):

Длина волны.	193,7 нм
Объем инъекции	20 мкл
Объем Mg-Pd модификатора	10 мкл
Скорость подачи аргона	0,3 л/мин
Коррекция фона	На основе эффекта Зеемана
Сушка 1, 110 °С.	Нагрев 2 с, удержание 20 с
Сушка 2, 200 – 250 °С	Нагрев 20 с
Пиролиз, 1200 °С	Нагрев 5 с, удержание 15 с
Атомизация, 2600 °С.	Нагрев 0,8 с, удержание 2 с
Очистка, 2800 °С	Нагрев 1 с, удержание 1 с

Обсуждение результатов

В табл. 1 представлены результаты определения мышьяка, полученные с использованием трех разных методик: ИСП-МС [13], ААС ЭТА

Таблица 1. Результаты определения общего содержания мышьяка (мг/кг) в рыбе и морепродуктах

Table 1. The results of the total arsenic determination in fish and seafoods

Образец	ИСП-МС (n = 10; P = 0,95)	ААС ЭТА, способ I (n = 10; P = 0,95)	ААС ЭТА, способ II (n = 8; P = 0,95)
Зубатка	4,5 ± 0,1	3,5 ± 0,2 (–21,8 %)*	4,7 ± 0,2 (+5,3 %)
	8,9 ± 0,3	7,1 ± 0,4 (–20,6 %)	9,3 ± 0,6 (+4,3 %)
	46 ± 1	36 ± 2 (–22,2 %)	46 ± 2 (+0,4 %)
Палтус	3,60 ± 0,04	1,2 ± 0,1 (–65,2 %)	3,6 ± 0,2 (+1,4 %)
	112 ± 2	51 ± 3 (–54,5 %)	108 ± 3 (–3,8 %)
	229 ± 6	84 ± 6 (–63,3 %)	219 ± 8 (–4,8 %)
Краб	11,6 ± 0,1	10,1 ± 0,3 (–12,7 %)	12,0 ± 0,6 (+3,7 %)
Креветки	138 ± 2	89 ± 5 (–35,7 %)	139 ± 9 (+0,6 %)

* В скобках приведена разница содержаний, полученных данным методом и ИСП-МС.

[14] (способ I) и ААС ЭТА с модифицированной пробоподготовкой (способ II). Как видно из представленных данных, содержание мышьяка, полученное методом ААС ЭТА с традиционной пробоподготовкой, значительно ниже, чем при использовании ИСП-МС: разница в показаниях для представленных образцов составила от 12 до 65 %.

Данный эффект объясняется присутствием в образцах рыбы и морепродуктов органических форм мышьяка, а именно — арсенобетаина и их неполным разложением при использовании только азотной кислоты для минерализации такого рода проб (способ I). Таким образом, в исследуемом образце даже после проведения пробоподготовки присутствует смесь различных форм мышьяка. При использовании ЭТ ААС [14] органические компоненты удаляются из графитовой

кюветы еще на этапе озоления, что, вероятно, и приводит к занижению аналитического сигнала. Метод ИСП-МС лишен данного недостатка: за счет высокой температуры плазмы и отсутствия промежуточных стадий (по сравнению с ЭТ ААС) смесь полностью разлагается и ионизируется уже непосредственно в ходе анализа. Добавка серной кислоты на этапе пробоподготовки (способ II) способствует полному разложению органических форм мышьяка до неорганических [12], благодаря чему сокращаются потери аналита из графитовой кюветы на этапах, предшествующих атомизации.

Из-за того, что условия минерализации были изменены (добавлен компонент с более высокой температурой кипения), были внесены изменения в температурную программу для ААС ЭТА. Дополнительный этап сушки с плавным нагревом от 200 до 250 °С способствует полному удалению остатков серной кислоты из объема вводимой пробы. Отсутствие этого этапа приводит к ухудшению метрологических характеристик методики и сокращению количества рабочих циклов графитовой кюветы. Как видно из табл. 1, полученные результаты определения мышьяка при использовании модифицированной пробоподготовки гораздо лучше коррелируют с результатами, полученными методом ИСП-МС, по сравнению с традиционной пробоподготовкой.

Для оценки статистической значимости точности результатов анализа, полученных двумя различными методами (ИСП-МС и ААС ЭТА), использовали *t*-распределение [15]. Как следует из табл. 2, результаты анализа являются равноточными — *t*_{табл} не превышает *t*_{эксп}.

В табл. 3 представлены результаты анализа нескольких стандартных образцов, изготовленных из рыб и морепродуктов. Данные показыва-

Таблица 2. Результаты оценки точности результатов определения мышьяка в рыбе и морепродуктах методами ИСП-МС и ААС ЭТА (*t*_{табл} = 4,5)

Table 2. Evaluation of the accuracy of the results of arsenic determination in fish and seafoods using ICP-MS and ETA-AS (*t*_{table} = 4.5)

Образец	Найдено методом ИСП-МС/ААС ЭТА, мг/кг	Среднее взвешенное двух дисперсий	<i>t</i> _{эксп}
Зубатка	4,5/4,7	0,229	2,138
	8,9/9,3	0,661	1,229
	46/46	1,684	0,226
Палтус	3,6/3,6	0,177	0,647
	112/108	3,789	2,370
	229/218	12,54	1,844
Краб	11,6/12,0	0,557	1,623
Креветки	138/138	7,260	0,251

Таблица 3. Результаты определения общего содержания мышьяка в сертифицированных стандартных образцах

Table 3. The results of total arsenic determination in certified reference materials

Образец	Аттестованное значение, мг/кг	Найдено, мг/кг		
		ИСП-МС [13] (<i>n</i> = 6; <i>P</i> = 0,95)	ААС ЭТА [14] (<i>n</i> = 4; <i>P</i> = 0,95)	ААС ЭТА (способ II) (<i>n</i> = 8; <i>P</i> = 0,95)
Oyster tissue NIST® SRM® 1566b	7,7 ± 0,7	7,8 ± 0,1	5 ± 1	7,9 ± 0,3
Fish muscle NIST® ERM® ERMBB422	12,7 ± 0,7	—	—	13,3 ± 0,6
NRCC® Dogfish Liver DOLT-2	16 ± 1	—	—	15,9 ± 0,8

Таблица 4. Метрологические характеристики представленной методики

Table 4. The metrological characteristics of the developed technique

Предел обнаружения, мкг/л		Предел определения, мкг/л	
1,3		3,9	
Диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости, %	Предел воспроизводимости, %	Границы абсолютной погрешности, %
От 0,4	20	25	30

ют высокую степень корреляции результатов, полученных с использованием модифицированной пробоподготовки, с аттестованными значениями содержания мышьяка.

В табл. 4 представлены метрологические характеристики данной методики. Пределы обнаружения и определения рассчитаны в соответствии с рекомендациями [16] (коэффициент чувствительности определен по стандартному отклонению для холостой пробы). Пределы повторяемости, воспроизводимости и границы абсолютной погрешности определены в соответствии со стандартом [17].

Заключение

Разработана методика определения общего содержания мышьяка в рыбе и морепродуктах методом ААС ЭТА. Добавление серной кислоты при микроволновом разложении пробы и введение этапа сушки с плавным нагревом от 200 до 250 °С в температурную программу анализа приводят к полному разложению органических форм мышьяка, удалению остатков серной кислоты из вводимой пробы и получению более точных результатов анализа по сравнению с существующими способами. Пределы обнаружения и определения составили 1,3 и 3,9 мкг/л соответственно. Пределы повторяемости, воспроизводимости и границы абсолютной погрешности для определяемых содержаний мышьяка составили 20, 25 и 30 % соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

- Muñoz O., Vélez D., Montoro R. Optimization of the solubilization, extraction and determination of inorganic arsenic [As (III) + As (V)] in seafood products by acid digestion, solvent extraction and hydride generation atomic absorption spectrometry / *Analyst*. 1999. Vol. 124. P. 601 – 607. DOI: 10.1039/A809426H
- Hussain M. M., Wang J., Bibi I., et al. Arsenic speciation and biotransformation pathways in the aquatic ecosystem: The significance of algae / *J. Hazard. Mater.* 2021. Vol. 403. 124027. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124027
- Chavez-Capilla T. The need to unravel arsenolipid transformations in humans / *DNA Cell Biol.* 202. Vol. 41. N 1. P. 64 – 70. DOI: 10.1089/dna.2021.0476
- Sun Y., Liu G., Cai Y. Thiolated arsenicals in arsenic metabolism: Occurrence, formation, and biological implications / *J. Environ. Sci.* 2016. Vol. 49. P. 59 – 73. DOI: 10.1016/j.jes.2016.08.016
- Kapp R. W. Arsenic: Properties and Determination / *Encyclopedia of Food and Health*. 2016. P. 249 – 255. DOI: 10.1016/b978-0-12-384947-2.00042-8
- Yamamoto S., Konishi Y., Murai T., et al. Enhancing effects of an organic arsenic compound, dimethylarsinic acid (cacodylic acid), in a multi-organ carcinogenesis bioassay / *Appl. Organomet. Chem.* 1994. Vol. 8. P. 197 – 199. DOI: 10.1002/aoc.590080307
- Taylor A., Catchpole A., Day M. P., et al. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages / *J. Anal. At. Spectrom.* 2020. Vol. 35. N 3. P. 426 – 454. DOI: 10.1039/D0JA90005B
- Olmedo P., Pla A., Hernandez A. F., et al. Validation of a method to quantify chromium, cadmium, manganese, nickel and lead in human whole blood, urine, saliva and hair samples by electrothermal atomic absorption spectrometry / *Anal. Chim. Acta*. 2010. Vol. 659. N 1 – 2. P. 60 – 67. DOI: 10.1016/j.aca.2009.11.056
- Zmozinski A. V., Llorente-Mirandes T., Damin I. C. F., et al. Direct solid sample analysis with graphite furnace atomic absorption spectrometry — A fast and reliable screening procedure for the determination of inorganic arsenic in fish and seafood / *Talanta*. 2014. Vol. 134. P. 234 – 241. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.11.009
- Narukawa T., Kuroiwa T., Inagaki K., et al. Decomposition of organoarsenic compounds for total arsenic determination in marine organisms by the hydride generation technique / *Appl. Organomet. Chem.* 2005. Vol. 19. N 2. P. 239 – 245. DOI: 10.1002/aoc.693
- Šlejkovec Z., van Elteren J. T., Woroniecka U. D. Underestimation of the total arsenic concentration by hydride generation techniques as a consequence of the incomplete mineralization of arsenobetaine in acid digestion procedures / *Anal. Chim. Acta*. 2001. Vol. 443. P. 277 – 282. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)01223-5
- Curros-Gontad B., Barciela-Alonso M. C., Buján-Villar M. D., et al. Study of a microwave digestion method for total arsenic determination in marine mussels by electrothermal atomic absorption spectrometry: application to samples from the Ria de Arousa / *Eur. Food Res. Technol.* 2008. Vol. 27. N 4. P. 1165 – 1172. DOI: 10.1007/s00217-008-0832-z
- ГОСТ 34141–2017. Продукты пищевые, корма, продовольственное сырье. Определение мышьяка, кадмия, ртути и свинца методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. — М.: Стандартинформ, 2018. — 12 с.
- ГОСТ Р 53101–2008. Средства лекарственные для животных, корма, кормовые добавки. Определение массовой доли мышьяка методом атомно-абсорбционной спектрометрии. — М.: Стандартинформ, 2010. — 8 с.
- Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа: уч. пособие для вузов. — Л.: Химия, 1984. — 168 с.
- ОФС.1.1.0012.15. Валидация аналитических методик. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIII, Т. I. С. 222 – 234.
- ГОСТ Р 50.2.060–2008. Государственная система обеспечения единства измерений. Внедрение стандартизованных методик количественного химического анализа в лаборатории. — М.: Стандартинформ, 2009. — 12 с.

REFERENCES

- Muñoz O., Vélez D., Montoro R. Optimization of the solubilization, extraction and determination of inorganic arsenic [As (III) + As (V)] in seafood products by acid digestion, solvent extraction and hydride generation atomic absorption spectrometry / *Analyst*. 1999. Vol. 124. P. 601 – 607. DOI: 10.1039/A809426H
- Hussain M. M., Wang J., Bibi I., et al. Arsenic speciation and biotransformation pathways in the aquatic ecosystem: The significance of algae / *J. Hazard. Mater.* 2021. Vol. 403. 124027. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124027
- Chavez-Capilla T. The need to unravel arsenolipid transformations in humans / *DNA Cell Biol.* 202. Vol. 41. N 1. P. 64 – 70. DOI: 10.1089/dna.2021.0476
- Sun Y., Liu G., Cai Y. Thiolated arsenicals in arsenic metabolism: Occurrence, formation, and biological implications / *J. Environ. Sci.* 2016. Vol. 49. P. 59 – 73. DOI: 10.1016/j.jes.2016.08.016
- Kapp R. W. Arsenic: Properties and Determination / *Encyclopedia of Food and Health*. 2016. P. 249 – 255. DOI: 10.1016/b978-0-12-384947-2.00042-8
- Yamamoto S., Konishi Y., Murai T., et al. Enhancing effects of an organic arsenic compound, dimethylarsinic acid (cacodylic acid), in a multi-organ carcinogenesis bioassay / *Appl. Organomet. Chem.* 1994. Vol. 8. P. 197 – 199. DOI: 10.1002/aoc.590080307

- met. Chem. 1994. Vol. 8. P. 197 – 199.
DOI: 10.1002/aoc.590080307
7. **Taylor A., Catchpole A., Day M. P., et al.** Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages / *J. Anal. At. Spectrom.* 2020. Vol. 35. N 3. P. 426 – 454. DOI: 10.1039/D0JA90005B
8. **Olmedo P., Pla A., Hernandez A. F., et al.** Validation of a method to quantify chromium, cadmium, manganese, nickel and lead in human whole blood, urine, saliva and hair samples by electrothermal atomic absorption spectrometry / *Anal. Chim. Acta.* 2010. Vol. 659. N 1 – 2. P. 60 – 67.
DOI: 10.1016/j.aca.2009.11.056
9. **Zmozinski A. V., Llorente-Mirandes T., Damin I. C. F., et al.** Direct solid sample analysis with graphite furnace atomic absorption spectrometry — A fast and reliable screening procedure for the determination of inorganic arsenic in fish and seafood / *Talanta.* 2014. Vol. 134. P. 234 – 241.
DOI: 10.1016/j.talanta.2014.11.009
10. **Narukawa T., Kuroiwa T., Inagaki K., et al.** Decomposition of organoarsenic compounds for total arsenic determination in marine organisms by the hydride generation technique / *Appl. Organomet. Chem.* 2005. Vol. 19. N 2. P. 239 – 245.
DOI: 10.1002/aoc.693
11. **Šlejkovec Z., van Elteren J. T., Woroniecka U. D.** Underestimation of the total arsenic concentration by hydride generation techniques as a consequence of the incomplete mineralization of arsenobetaine in acid digestion procedures / *Anal. Chim. Acta.* 2001. Vol. 443. P. 277 – 282.
DOI: 10.1016/S0003-2670(01)01223-5
12. **Curros-Gontad B., Barciela-Alonso M. C., Buján-Villar M. D., et al.** Study of a microwave digestion method for total arsenic determination in marine mussels by electrothermal atomic absorption spectrometry: application to samples from the Ría de Arousa / *Eur. Food Res. Technol.* 2008. Vol. 227. N 4. P. 1165 – 1172. DOI: 10.1007/s00217-008-0832-z
13. GOST 34141–2017. Food products, feed, food raw. Determination of arsenic, cadmium, mercury and lead by the method of inductively coupled plasma-mass spectrometry. — Moscow: Standartinform, 2018. — 12 p. [in Russian].
14. GOST R 53101–2008. Medical remedies for veterinary use, feed and feed additives. Detection of mass fraction of arsenic by atomic absorption spectrometric method. — Moscow: Standartinform, 2010. — 8 p. [in Russian].
15. **Charykov A. K.** Mathematical processing of chemical analysis results. — St. Petersburg: Khimiya, 1984. — 168 p. [in Russian].
16. OFS.1.1.0012. 15. Validation of analytical methods. Russia State Pharmacopoeia XIII. Vol. I. P. 222 – 234 [in Russian].
17. GOST R 50.2.060–2008. Implementation of standardized methods for quantitative chemical analysis in the laboratory. — Moscow: Standartinform, 2009. — 12 p. [in Russian].