

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-3-14-19>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В МОЛОЧНЫХ, МЯСНЫХ, РЫБНЫХ ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ

© Алексей Александрович Морев, Ольга Владимировна Виноградова

ООО «ЕСА Сервис», Санкт-Петербург, Россия; e-mail: a.morev@ecaservice.ru

*Статья поступила 13 июня 2018 г. Поступила после доработки 9 августа 2018 г.
Принята к публикации 23 января 2019 г.*

Разработана и аттестована методика определения макро- и микроэлементов в молочных, мясных и рыбных продуктах питания и продовольственном сырье методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой генерацией плазмы (МП-АЭС) для оценки их пищевой ценности и безопасности. Метод МП-АЭС редко используют в целях продовольственного контроля в связи с отсутствием методической базы. Разработанная методика позволяет определять P, Ca, K, Na, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn, Cr, Cd, Pb и Sn, при этом относительная расширенная неопределенность измерений составляет 30 % для всех элементов. Для подготовки проб была доработана процедура микроволновой минерализации, описанная в ГОСТ 31671, что позволило устранить матричные влияния. Методика обеспечивает необходимую чувствительность определения указанных элементов в соответствии с требованиями нормативных документов. Выявленные ограничения по чувствительности касаются анализа детских молочных смесей (для Pb и Mn); Cd рекомендуется определять в продуктах, для которых его ПДК составляет не менее 0,2 мг/кг. Достоверность полученных результатов была подтверждена анализом сертифицированных стандартных образцов продуктов питания, а также путем межлабораторных сличительных испытаний с применением методов атомно-абсорбционной спектроскопии и спектрофотометрии при анализе реальных образцов продуктов. Предложенную методику отличают высокая воспроизводимость результатов, экспрессность и низкая себестоимость анализа, что позволяет рассматривать ее в качестве перспективного подхода для контроля качества продуктов питания.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектроскопия с микроволновой плазмой; элементный анализ; продукты питания; система микроволнового разложения проб; 4200 МП-АЭС; OneNeb.

DETERMINATION OF MACRO- AND MICROELEMENTS IN DAIRY, MEAT, AND FISH FOOD PRODUCTS USING MICROWAVE PLASMA — ATOMIC EMISSION SPECTROSCOPY

© Aleksey A. Morev, Olga V. Vinogradova

ECA Service LLC, St. Petersburg, Russia; e-mail: a.morev@ecaservice.ru

Received June 13, 2018. Revised August 9, 2018. Accepted January 23, 2019.

A method for determining macro- and microelements in dairy, meat and fish food products and food raw materials by atomic emission spectrometry with microwave plasma generation (MP-AES) has been developed and certified for evaluating their nutritional value and safety. Method MP-AES is rarely used in laboratory practice due to the lack of methodological base for food control. The developed method provides experimental determination of P, Ca, K, Na, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn, Cr, Cd, Pb, and Sn, the relative measurement uncertainty for all the elements being 30%. For sample preparation the refined standard (according to GOST 31671) procedure allowed us to eliminate all matrix interferences. The new technique provides necessary sensitivity for all aforementioned elements in accordance with the requirements of the regulatory documents. Some limitations in the sensitivity touch on analysis of infant milk formula for Pb and Mn; Cd is recommended to be determined in the products with maximum permitted level less than 0.2 mg/kg. The accuracy of the procedure was proved in analysis of the certified materials and interlab comparing experiment with atomic absorption spectroscopy and spectrophotometric methods. The MP-AES method implements fast procedure of analysis, with high reproducibility and accuracy. Along with low cost of the procedure, all the advantages allow us to consider MP-AES a promising method of food quality control.

Keywords: microwave plasma atomic emission spectrometry; 4200 MP-AES; food control; microwave sample decomposition; elemental analysis; OneNeb.

Минеральные вещества, входящие в состав пищевых продуктов, условно подразделяют на следующие группы: макроэлементы (кальций, фосфор, магний, натрий, калий) и микроэлементы (железо, медь, цинк), включая токсичные элементы (свинец, кадмий, ртуть, мышьяк, олово и хром). Минеральные вещества не обладают такой энергетической ценностью, как белки, жиры или углеводы, но участвуют в обмене веществ, поддерживают водно-солевое и кислотно-щелочное равновесия. Основным источником поступления элементов (около 70 %) в организм человека служат пищевые продукты, поэтому для оценки их безопасности и пищевой ценности необходимо осуществлять контроль элементного состава [1].

Требования к нормам содержания элементов в пищевых продуктах на территории РФ, а также методам испытания продукции отражены в ряде нормативных документов [2 – 6].

В настоящее время в РФ официальными методами, получившими широкое распространение для определения элементов в продуктах питания, являются атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), спектрофотометрия (СФ), а также электрохимические методы — полярография и инверсионная вольтамперометрия [3]. В мировой практике для подтверждения продовольственной безопасности при государственном санитарном и фитосанитарном контроле для анализа применяют стандарты «Кодекса Алиментариус», регламентирующие использование для определения токсичных элементов методов атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией (ААС с ЭТА) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), а для эссенциальных и макроэлементов — методов атомно-абсорбционной спектрометрии с атомизацией в пламени (ПААС) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) [7]. Атомно-эмиссионный спектрометр с микроволновой генерацией плазмы Agilent 4200 МП-АЭС позволяет реализовать новый подход для решения этой задачи: с одной стороны, он обеспечивает экспрессное многоэлементное определение, а с другой — низкую себестоимость анализа. Прибор прост в обслуживании и эксплуатации, а также безопасен в работе, поскольку плазмообразующим газом является азот, получаемый при помощи генератора. В работе [8] описаны конструктивные особенности источника возбуждения спектра с микроволновой плазмой и основные характеристики этого спектрометра.

В практике российских лабораторий, связанных с государственным контролем, МП-АЭС применялся редко, что было обусловлено, прежде всего, отсутствием официальных методик. В на-

стоящее время ситуация начинает меняться: появились официальные методики по использованию метода МП-АЭС в анализе вод, почв, горных пород и руд различного состава [9 – 12]. Существуют отдельные публикации, посвященные исследованию возможностей метода МП-АЭС для анализа различных видов продуктов питания: семян кукурузы [13], хлеба [15], кукурузных лепешек [16], рыбы [17], напитков [18, 19], молочных продуктов [14, 20] и ореховых паст [20].

Цель представленной работы заключалась в разработке и аттестации методики определения нормируемых элементов в молочных, мясных и рыбных продуктах питания и продовольственном сырье с помощью метода МП-АЭС.

Оборудование и реактивы. В работе использовали спектрометр Agilent 4200 МП АЭС с аксиальным обзором плазмы и программным обеспечением MP Expert (версия 1.5.0.6545); одноходовую циклоническую распылительную камеру и распылитель OneNeb, который в сравнении с пневматическими распылителями позволяет получать более мелкодисперсный аэрозоль благодаря технологии турбулизации потока. Подачу газов обеспечивал генератор азота со встроенным компрессором Genius 3055 (Peak Scientific, Великобритания). Мерная посуда для приготовления растворов имела 2-й класс точности по ГОСТ 1770.

Параметры ввода пробы в плазму:

скорость перистальтического насоса — 15 мин⁻¹;

скорость перистальтического насоса в режиме ускоренной подачи раствора (fast pump) — 80 мин⁻¹;

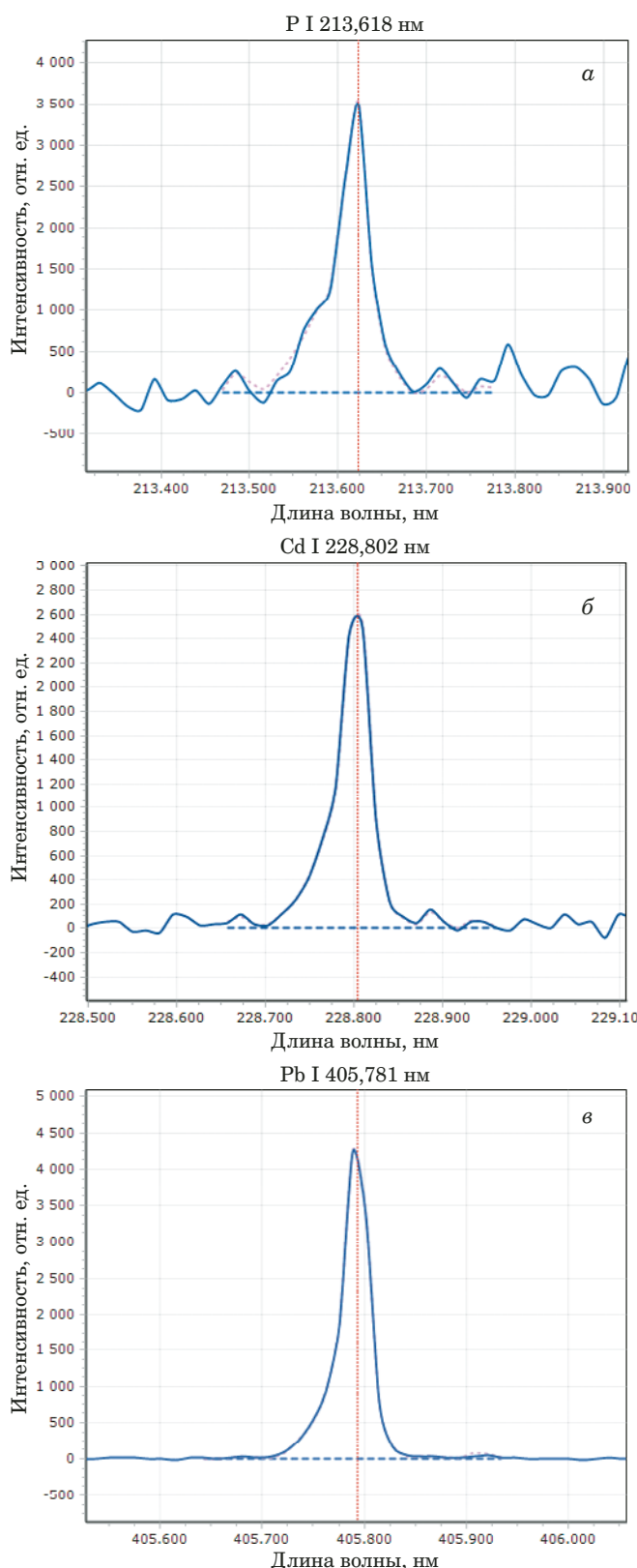
время на забор пробы — 8 с;

время стабилизации плазмы — 15 с.

Минерализацию проб проводили с помощью системы микроволнового разложения Milestone Ethos Easy с ротором SK-15 в соответствии с руководством пользователя.

Рекомендуемые длины волн аналитических линий и условия определения элементов приведены в табл. 1.

В работе использовали ГСО состава ионов K, Ca, Na, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, Sn, Cd, Pb, Mn и фосфат-ионов (ООО «ЦСОВВ») с концентрацией 1 г/дм³; азотную кислоту 70 % квалификации осч 27-5 (ООО «Новомосковский хлор»), пероксид водорода 30 % осч 33-4 (ООО «Лега»), воду по ГОСТ 52501–2005 (1-я степень чистоты). Анализировали реальные объекты — продукты питания животного происхождения, реализуемые в розничных продовольственных сетях, а также сертифицированные стандартные образцы (СО) продуктов питания: LGC7104 стерилизованные



Спектры элементов, полученные при введении в плазму градуировочных растворов: а — фосфат-ионов ($12,3 \text{ мг/дм}^3$); б — ионов кадмия ($0,2 \text{ мг/дм}^3$); в — ионов свинца ($0,2 \text{ мг/дм}^3$)

Таблица 1. Аналитические линии и условия определения макро- и микроэлементов

Длина волны аналитической линии, нм	Время считывания, с	Поток подачи газа в распылитель, $\text{дм}^3/\text{мин}$	Тип коррекции фона
P I 213,618	10	0,45	Авто
K I 766,491	3	0,55	Авто
Ca I 422,253 430,253	3	0,75	Авто
Na I 568,820 589,592	3	0,55	Авто «Лево» и «право»
Mg II 279,553	3	0,55	Авто
Fe I 371,993	3	0,85	Авто
Cu I 324,754 327,395	5	0,75	«Право» Авто
Zn I 213,857 481,053	3	0,50	Авто
Cr I 425,433	3	1,00	Авто
Sn I 303,412	3	0,80	Авто
Cd I 228,802	10	0,60	Авто
Pb I 405,781	10	0,80	«Лево» и «право»
Mn I 403,076	5	0,90	Авто

Таблица 2. Концентрации определяемых элементов в градуировочных растворах (мкг/см^3)

Номер раствора	Элемент					
	K, Ca, Na	P	Mg	Fe, Cd	Zn, Sn	Cu, Pb, Cr, Mn
1	1,0	2,0	0,5	0,02	0,20	0,01
2	2,0	4,0	1,0	0,04	0,40	0,02
3	10,0	20	5,0	0,20	2,0	0,10
4	20	50	10,0	0,40	4,0	0,20
5	100	100	50	2,0	20,0	1,0

Анализ пищевой продукции. Подготовку проб проводят в соответствии с действующей нормативной документацией: из отобранных проб удаляют части продукта, не используемые в пищу, и пробу гомогенизируют. Для выполнения минерализации навеску образца ($0,6 - 5,0 \text{ г}$) помещают в автоклав и добавляют 8 см^3 азотной кислоты и 2 см^3 пероксида водорода с помощью мерного цилиндра объемом 10 см^3 .

Выбор массы навески для обеспечения необходимой чувствительности анализа зависит от вида продукта, определяемого элемента и типа используемой системы микроволнового разложения. В ГОСТ 31671–2012 приведены основные рекомендации по выбору массы навески пробы для микроволновой минерализации.

После микроволнового разложения минерализаты переносят из автоклавов в стаканы вместимостью 100 см^3 , накрывают часовым стеклом, упаривают на электроплитке приблизительно до

сливки (LGC Ltd), BCR-185R говяжья печень (IRMM), ERM-CE278k мясо мидий (IRMM).

Таблица 3. Результаты анализа (мг/кг) СО продуктов питания методом МП-АЭС ($n = 5$; $P = 0,95$)

Определяемый элемент	Стерилизованные сливки LGC7104		Говяжья печень BCR-185R		Мясо мидий ERM-CE278k	
	Аттестовано	Найдено	Аттестовано	Найдено	Аттестовано	Найдено
P	823 ± 44	847 ± 24	—	—	—	—
K	1160 ± 100	1109 ± 51	—	—	—	—
Ca	845 ± 36	852 ± 7	—	—	—	—
Na	505 ± 37	490 ± 15	—	—	—	—
Mg	84 ± 4	85 ± 1	—	—	—	—
Fe	—	—	—	—	161 ± 8	163 ± 4
Cu	—	—	277 ± 5	274 ± 3	5,98 ± 0,27	5,80 ± 0,18
Zn	3,1 ± 0,4	2,9 ± 0,2	138,6 ± 2,1	136,6 ± 2,0	71 ± 4	71 ± 2
Cr	—	—	—	—	0,73 ± 0,22	0,86 ± 0,19
Cd	—	—	0,544 ± 0,017	0,550 ± 0,006	0,336 ± 0,025	0,333 ± 0,019
Pb	—	—	0,172 ± 0,009	0,165 ± 0,007	2,18 ± 0,18	2,18 ± 0,07
Mn	—	—	11,07 ± 0,29	11,10 ± 0,23	4,88 ± 0,24	4,97 ± 0,20

объема 5 см³ и количественно переносят в мерные колбы на 25 или 100 см³ (в зависимости от предполагаемого содержания определяемых элементов), доводя объем раствора до метки 1 %-ной азотной кислотой.

Многоэлементные градуировочные растворы для серий макроэлементов (K, Ca, Na, Mg) и микроэлементов (Fe, Cu, Zn, Cr, Sn, Cd, Pb, Mn) готовят разбавлением соответствующих ГСО. Для приготовления градуировочных растворов фосфора предварительно готовят рабочий раствор, разбавляя 30 см³ ГСО состава фосфат-ионов деионизованной водой в колбе объемом 100 см³, что в пересчете на фосфор соответствует концентрации 97,8 мкг/см³. Номинальные концентрации определяемых элементов в градуировочных растворах представлены в табл. 2.

Тип аппроксимации градуировочной зависимости выбирают с помощью программного обеспечения МР Expert; при этом она должна отвечать указанным критериям приемлемости, в качестве которых устанавливают значение коэффициента корреляции не менее 0,999, а также значение коэффициента, отражающего отклонение рассчитанной автоматически концентрации элемента в градуировочном растворе от действительной, которое не должно превышать 10 % при концентрации элемента не более 1,0 мг/дм³ и 5 % — при концентрации более 1,0 мг/дм³.

Градуировочные и анализируемые растворы вводят в спектрометр и регистрируют излучение на длинах волн, приведенных в табл. 1. Проводят два параллельных определения элементов в растворах, полученных при разложении двух навесок образца, с учетом холостой пробы. Результат измерения аналитического сигнала признают приемлемым, если относительное стандартное

отклонение, вычисляемое автоматически с помощью ПО и выводимое в модальном окне, не превышает 5 %. Коррекция фоновой линии проводится автоматически в ПО спектрометра МР

Таблица 4. Результаты (мг/кг) сличительных межметодных испытаний образцов продуктов питания

Наименование продукции	Определяемый элемент	ААС	МП-АЭС
Смесь для детского питания	K	5240 ± 520	5252
	Ca	4070 ± 410	4171
	Na	1330 ± 130	1250
	Mg	380 ± 38	345
	Fe	37,0 ± 3,7	38,4
	Cu	2,7 ± 0,3	2,9
	Mn	0,57 ± 0,06	0,56
Пюре из говядины для детского питания	K	1530 ± 150	1423
	Mg	104 ± 10	98
	Cu	Менее 0,5	0,4
	Zn	19,7 ± 2,0	21,7
	Mn	0,47 ± 0,05	0,44
	Pb	Менее 0,2	0,1
Сайра натуральная консервированная	K	2220 ± 220	2304
	Mg	446 ± 45	405
	Sn	Менее 50	1,0
	Cr	Менее 0,1	0,004
Говядина охлажденная	P	—	2028 (СФ — 2096 ± 307)
	Mg	252 ± 25	227
	Cu	0,59 ± 0,06	0,54
	Zn	44,0 ± 4,4	43,0
	Pb	Менее 0,1	0,072

Таблица 5. Метрологические характеристики разработанной методики

Определяемый элемент	Диапазон определяемых содержаний, мг/кг	Относительная расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата $k = 2$) U_0 , %	Предел повторяемости результатов единичных измерений, r , %	Предел промежуточной точности результатов измерений (время, градуировка), R_{TC} , %
P	100 – 5,0 · 10 ³	30	15	25
K	100 – 1,0 · 10 ⁴	30	15	25
Ca	100 – 1,0 · 10 ⁴	30	15	25
Na	100 – 1,0 · 10 ⁴	30	15	25
Mg	50 – 1,0 · 10 ³	30	15	25
Fe	1,0 – 200	30	15	25
Cu	0,3 – 1,0	30	20	25
	Св. 1,0 – 50	30	15	25
Zn	2,5 – 200	30	15	25
Cr	0,10 – 1,0	30	20	30
Sn	50 – 500	30	15	25
Cd	0,10 – 2,0	30	20	30
Pb	0,10 – 1,0	30	20	30
	Св. 1,0 – 10	30	15	25
Mn	0,04 – 0,10	35	25	30
	Св. 0,10 – 1,0	30	20	30

Expert. Вид регистрируемых спектров представлен на примере фосфора, кадмия и свинца на рисунке.

Пределы обнаружения элементов при выбранных условиях анализа (мкг/дм³) рассчитывали как $c_{обн} = 3\sigma/b$, где σ — стандартное отклонение при измерении фоновых сигналов ($n = 10$), b — коэффициент инструментальной чувствительности: K — 66,1; Na — 90,1; Ca — 42,0; Mg — 7,8; Fe — 2,4; Cu — 1,8; Mn — 0,3; Zn — 4,2; Cd — 5,1; Pb — 2,1; Cr — 0,6; Sn — 13,5; P — 381.

Правильность методики подтверждена анализом стандартных образцов продуктов питания (табл. 3), а также сличительными межлабораторными экспериментами с использованием методов атомно-абсорбционной спектроскопии и спектрофотометрии (табл. 4), проведенными в Испытательной лаборатории пищевых продуктов, сырья и материалов ФБУ «Тест-С.-Петербург» (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.21ПН87) в соответствии с официальными методиками, рекомендованными техническими регламентами Таможенного союза (ТР ТС).

В отношении чувствительности метода были выявлены ограничения при определении Pb и Mn в детских молочных смесях. Определение Cd рекомендуется проводить в продуктах питания,

норма содержания в которых составляет не менее 0,2 мг/кг согласно стандартам [2 – 6]; для других групп продуктов при определении Cd потребуется использовать классические способы минерализации пробы (сухая или мокрая минерализация) с увеличением массы навески. Во всех остальных случаях метод позволяет добиться необходимой чувствительности для контроля качества и безопасности пищевой продукции в соответствии с требованиями нормативной документации. Данные по диапазонам определяемых содержаний, а также показателям точности и прецизионности, рассчитанным в соответствии с рекомендациями СИТАК [21] и РМГ 61–2010, приведены в табл. 5.

Таким образом, разработана методика измерений, которая позволяет использовать метод МП-АЭС для осуществления контроля безопасности и оценки пищевой ценности продуктов питания животного происхождения, обеспечивая высокие показатели точности и правильности, подтвержденные процедурой метрологической аттестации. Контроль качества и безопасности продуктов питания представляет одну из основных задач лабораторий государственного контроля (Центров гигиены и ветеринарных станций). Метод МП-АЭС является оптимальным решением для лабораторий данного профиля: в тандеме с ААС с ЭТА он может служить полноценной заменой методам ПААС и ИСП-АЭС. Его преимуществами являются высокая производительность и низкая себестоимость анализа при определении широкого круга элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юрченко О. И., Титова Н. П., Качура Е. Е и др. Сопоставление результатов определения меди и цинка в пищевых продуктах методом атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной с индуктивно-связанной плазмой спектроскопии / Вестн. Харьковского нац. ун-та. Химия. 2010. № 932. Вып. 19(42). С. 234 – 238.
2. СанПиН 2.3.2.1078–01. Продовольственное сырье и пищевые продукты. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. — М.: Рид Групп, 2012. — 448 с.
3. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 021/2011. О безопасности пищевой продукции. Утв. 09.12.2011.
4. ТР ТС 033/2013. О безопасности молока и молочной продукции. Утв. 09.10.2013.
5. ТР ТС 034/2013. О безопасности мяса и мясной продукции. Утв. 09.10.2013.
6. Технический регламент Евразийского экономического союза ТР ЕАЭС 040/2016. О безопасности рыбы и рыбной продукции. Утв. 18.10.2016.
7. CODEX STAN 234–1999. Recommended Methods of Analysis and Sampling.
8. Пелипасов О. В., Путьмаков А. Н., Чернов К. Н. и др. Спектрометр с источником микроволновой плазмы для одновременного многоэлементного атомно-эмиссионного анализа растворов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 108 – 114.

9. Свидетельство об аттестации МИ № 205-39/RA.RU.311787-2016/2016. Методика измерений массовой концентрации металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой в питьевой воде, природной (поверхностной и подземной) воде и воде для фармацевтического производства. — Утв. 18.11.2016.
10. Свидетельство об аттестации МИ № 205-40/RA.RU.311787-2016/2016. Методика измерений массовой доли металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой в пробах почв и грунтов. — Утв. 28.11.2016.
11. Свидетельство об аттестации МИ № 957/243 — (RA.RU.310494) — 2018. Методика измерений массовой доли Au, Pt, Pd в горных породах, рудах и продуктах их переработки методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой с предварительным пробирным концентрированием (коллектированием) в серебряный королек. МИ Agilent/243-09-2018. — Утв. 26.02.2018.
12. Свидетельство об аттестации МИ № 956/243 — (RA.RU.310494) — 2018. Методика измерений массовой доли элементов в горных породах, рудах и продуктах их переработки методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой. МИ Agilent/243-08-2018. — Утв. 26.02.2018.
13. **Heredia J. Z., Cina M., Savio M., et al.** Ultrasound-assisted pretreatment for multielement determination in maize seed samples by microwave plasma atomic emission spectrometry (MPAES) / *Microchem. J.* 2016. Vol. 129. P. 78 – 82.
14. **Ozbek N., Akman S.** Microwave plasma atomic emission spectrometric determination of Ca, K and Mg in various cheese varieties / *Food Chem.* 2016. Vol. 192. P. 295 – 298.
15. **Ozbek N., Akman S.** Method development for the determination of calcium, copper, magnesium, manganese, iron, potassium, phosphorus and zinc in different types of breads by microwave induced plasma-atomic emission spectrometry / *Food Chem.* 2016. Vol. 200. P. 245 – 248.
16. **Esperanza M. G., Barrientos E. Y., Wrobel K., et al.** Determination of total arsenic and speciation analysis in Mexican maize tortillas by hydride generation — microwave plasma atomic emission spectrometry and high performance liquid chromatography — inductively coupled plasma — mass spectrometry / *Anal. Methods.* 2017. N 9. P. 2059 – 2068.
17. **Gallego Rios S. E., Penuela G. A., Ramirez Botero C. M.** Method validation for the determination of mercury, cadmium, lead, arsenic, copper, iron, and zinc in fish through microwave-induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES) / *Food Anal. Methods.* 2017. Vol. 10. N 10. P. 3407 – 3414.
18. **Goncalves D. A., McSweeney T., Santos M. C., et al.** Standard dilution analysis of beverages by microwave-induced plasma optical emission spectrometry / *Anal. Chim. Acta.* 2016. Vol. 909. P. 24 – 29.
19. **Ozbek N., Akman S.** Determination of boron in Turkish wines by microwave plasma atomic emission spectrometry / *LWT — Food Sci. Technol.* 2015. Vol. 61. P. 532 – 535.
20. **Williams C. B., Wittmann T. G., McSweeney T., et al.** Dry ashing and microwave-induced plasma optical emission spectrometry as a fast and cost-effective strategy for trace element analysis / *Microchem. J.* 2017. Vol. 132. P. 15 – 19.
21. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. — СПб: ЦОП «Профессия», 2016. — 312 с.
4. TR CU 033/2013. On safety of milk and milk products (09.10.2013) [in Russian].
5. TR CU 034/2013. On safety of meat and meat products (09.10.2013) [in Russian].
6. Technical Regulations of Eurasian Customs Union TR EACU 040/2016. On safety of fish and fish products (18.10.2016) [in Russian].
7. CODEX STAN 234–1999. Recommended Methods of Analysis and Sampling.
8. **Pelipasov O. V., Put'makov A. N., Chernov K. N., et al.** Microwave plasma spectrometer for simultaneous multielement atomic-emission analysis of solutions. / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 108 – 114 [in Russian].
9. Certificate of attestation of MI N 205-39/RA.RU.311787-2016/2016. Method for measuring the mass concentration of metals by the method of atomic emission spectrometry with microwave plasma in drinking water, natural (surface and underground) water and water for pharmaceutical production. — Approved 18.11.2016 [in Russian].
10. Certificate of attestation of MP N 205-40/RA.RU.311787-2016/2016. Method for measuring the mass fraction of metals by atomic emission spectrometry with microwave plasma in samples of soils and soils. — Approved 28.11.2016 [in Russian].
11. Certificate of attestation of MI N 957/243 — (RA.RU.310494) — 2018. Method for measuring the mass fraction of Au, Pt, Pd in rocks, ores and products of their processing using atomic emission spectrometry with a microwave plasma with preliminary assay concentration (collectivation) in a silver queen. MI Agilent/243-09-2018. — Approved 26.02.2018 [in Russian].
12. Certificate of attestation of MI N 956/243 — (RA.RU.310494) — 2018. Methods of measuring the mass fraction of elements in rocks, ores and products of their processing by atomic emission spectrometry with microwave plasma. MI Agilent/243-08-2018. — Approved 26.02.2018 [in Russian].
13. **Heredia J. Z., Cina M., Savio M., et al.** Ultrasound-assisted pretreatment for multielement determination in maize seed samples by microwave plasma atomic emission spectrometry (MPAES) / *Microchem. J.* 2016. Vol. 129. P. 78 – 82.
14. **Ozbek N., Akman S.** Microwave plasma atomic emission spectrometric determination of Ca, K and Mg in various cheese varieties / *Food Chem.* 2016. Vol. 192. P. 295 – 298.
15. **Ozbek N., Akman S.** Method development for the determination of calcium, copper, magnesium, manganese, iron, potassium, phosphorus and zinc in different types of breads by microwave induced plasma-atomic emission spectrometry / *Food Chem.* 2016. Vol. 200. P. 245 – 248.
16. **Esperanza M. G., Barrientos E. Y., Wrobel K., et al.** Determination of total arsenic and speciation analysis in Mexican maize tortillas by hydride generation — microwave plasma atomic emission spectrometry and high performance liquid chromatography — inductively coupled plasma — mass spectrometry / *Anal. Methods.* 2017. N 9. P. 2059 – 2068.
17. **Gallego Rios S. E., Penuela G. A., Ramirez Botero C. M.** Method validation for the determination of mercury, cadmium, lead, arsenic, copper, iron, and zinc in fish through microwave-induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES) / *Food Anal. Methods.* 2017. Vol. 10. N 10. P. 3407 – 3414.
18. **Goncalves D. A., McSweeney T., Santos M. C., et al.** Standard dilution analysis of beverages by microwave-induced plasma optical emission spectrometry / *Anal. Chim. Acta.* 2016. Vol. 909. P. 24 – 29.
19. **Ozbek N., Akman S.** Determination of boron in Turkish wines by microwave plasma atomic emission spectrometry / *LWT — Food Sci. Technol.* 2015. Vol. 61. P. 532 – 535.
20. **Williams C. B., Wittmann T. G., McSweeney T., et al.** Dry ashing and microwave-induced plasma optical emission spectrometry as a fast and cost-effective strategy for trace element analysis / *Microchem. J.* 2017. Vol. 132. P. 15 – 19.
21. EURACHEM/CITAC Guide. CG 4. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. 3rd Ed., 2012. — 133 p.

REFERENCES

1. **Yurchenko O. I., Titova N. P., Kachura E. E., et al.** Comparative determination of copper and zinc in food by atomic-absorption and atomic-emission spectrometry with inductively-coupled plasma / *Vestn. Kharkov. Nat. Univ.* 2010. N 932. Ser. Khim. Issue 19(42). P. 234 – 238 [in Russian].
2. SanPiN 2.3.2.1078–01. Food raw materials and food products. Hygienic requirements for food safety and nutritional value. — Moscow: Reed Group, 2012. — 448 p. [in Russian].
3. Technical Regulations of Customs Union TR CU 021/2011. On safety of foodstuffs (09.12.2011) [in Russian].