

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МОДЕЛИ И ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ РИСКА В ГИГИЕНЕ И ЭПИДЕМИОЛОГИИ

---

УДК 637.2.07: 543.423.1

DOI: 10.21668/health.risk/2017.2.14

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ АНАЛИЗА СОДЕРЖАНИЯ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МАСЛОЖИРОВОЙ ПРОДУКЦИИ И МАСЛИЧНОМ СЫРЬЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ БЕЗОПАСНОСТИ ТОВАРОВ

**Л.С. Ивашкевич, Т.В. Ковшова, О.Н. Вашкова, Ю.Н. Велентей**

Научно-практический центр гигиены, Республика Беларусь, 220012, г. Минск, ул. Академическая, 8

---

*Целью работы являлась разработка методики определения низких концентраций токсичных элементов в масложировой продукции с использованием атомно-эмиссионной спектрометрии для оценки безопасности товаров.*

*Проведено сравнительное изучение разных методов минерализации, изучено влияние условий экстракции, автотоклавной и микроволновой минерализации на результаты определения токсичных элементов в масличном сырье и масложировой продукции. Установлено, что проведение полной минерализации позволяет получить наименьшую погрешность результатов по сравнению с кислотной экстракцией.*

*Разработаны параметры атомно-эмиссионного анализа определения железа, меди, никеля, свинца и кадмия в масличном сырье и жировых продуктах. Определена длина волны для каждого элемента и коррекция фона; установлены параметры прибора (мощность генератора, скорость подачи пробы, скорость распыления), выбрана ширина щели и режим анализа для расчета данных.*

*На основе проведенных исследований разработана характеризующаяся высокой прецизионностью методика определения низких концентраций токсичных элементов: свинца, кадмия, мышьяка, ртути, меди, железа, никеля с использованием метода атомно-эмиссионной спектрометрии. Стандартное отклонение повторяемости методики составляет 1,4–4,3 %. Стандартное отклонение воспроизводимости методики составляет 10,1–11,8 %. Максимальная расширенная неопределенность измерений концентраций кадмия, свинца, мышьяка составляет 30,6 %, ртути – 23,0 %, меди, железа, никеля – 21,0 %, свинца – 33,0 %.*

*Использование разработанной методики позволит усилить контроль качества и безопасности продуктов питания и понизить заболеваемость, обусловленную алиментарными факторами.*

**Ключевые слова:** токсические элементы, атомно-эмиссионная спектрометрия, токсичные элементы, масличное сырье, масложировая продукция, пробоподготовка, прецизионность, безопасность продуктов питания.

---

© Ивашкевич Л.С., Ковшова Т.В., Вашкова О.Н., Велентей Ю.Н., 2017

**Ивашкевич Людмила Станиславовна** – кандидат технических наук, заведующий лабораторией хроматографических исследований (e-mail: Chromatographic@rspch.by; тел.: +375 17 284-08-67).

**Ковшова Татьяна Васильевна** – научный сотрудник лаборатории хроматографических исследований (e-mail: Chromatographic@rspch.by; тел.: +375 17 284-08-67).

**Вашкова Ольга Николаевна** – научный сотрудник лаборатории хроматографических исследований (e-mail: Chromatographic@rspch.by; тел.: +375 17 284-08-67).

**Велентей Юлия Николаевна** – младший научный сотрудник лаборатории спектрометрических исследований (e-mail: Chromatographic@rspch.by; тел.: +375 17 284-08-67).

В результате выбросов промышленных предприятий, городского транспорта происходит загрязнение окружающей среды, а затем и пищевых продуктов токсичными элементами. Токсичные элементы могут появиться в пищевой продукции также в процессе производства или в результате нарушений условий хранения. Их избыточное поступление в организм человека воздействует на иммунную систему, может привести к значительным нарушениям метаболизма, функциональным расстройствам.

В масложировой продукции, как и во всех видах продовольственного сырья и пищевых продуктов, согласно техническому регламенту Таможенного союза 021/2011 «О безопасности пищевой продукции», определяют четыре самых распространенных и опасных токсиканта: свинец, мышьяк, кадмий, ртуть. Кроме данных элементов в маслах растительных, спредах, жирах животных топленых нормируется содержание меди и железа, которое влияет на степень активации окислительных процессов. В продуктах переработки растительных масел и животных жиров (маргарины, кулинарные жиры, майонезы) нормируется никель, который входит в состав катализатора при гидрогенизации продукции.

Оценка безопасности пищевой продукции включает контроль содержания токсичных элементов. В масложировой продукции и масложировом сырье анализируют наличие свинца, мышьяка, кадмия, ртути, никеля, железа и меди, которые могут попадать в готовые продукты из сырья или в процессе производства. Данные анализы проводятся с использованием колориметрических, полярографических, спектрометрических методов [1, 6, 7].

Атомно-эмиссионная спектрометрия имеет перед другими методами ряд преимуществ, обусловленных низкими пределами обнаружения, линейностью градуировочных графиков в большом диапазоне концентраций, возможностью одновременного определения большого количества элементов.

Большое влияние на достоверность получаемых результатов оказывает стадия пробоподготовки. Методы пробоподготовки масложировой продукции можно разделить на две группы: кислотная экстракция и полная минерализация. В настоящее время есть несколько нормативных документов для анализа масложировой продукции, предусматривающих полную минерализацию образцов: ИСО 8294: 1994, ИСО 15774: 2000, ИСО 12193: 2004, ИСО 10540-2:

2003, и кислотную экстракцию: ГОСТ 26929-94. Из литературных данных [8, 11–14] известно, что результаты исследований содержания минеральных элементов в пищевых продуктах различаются в зависимости от способа пробоподготовки. Данные различия определяются как природой химического элемента, так и его количественным содержанием в продукции.

**Цель исследования** – разработка методики определения содержания низких концентраций токсичных элементов в масложировой продукции с использованием атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для оценки безопасности товаров.

Для реализации данной цели решались следующие задачи: разработка параметров атомно-эмиссионного анализа и разработка условий пробоподготовки для анализа токсичных элементов.

**Материалы и методы.** Объектами исследования являлись образцы масла подсолнечного рафинированного и нерафинированного, маргарина, майонеза, семена подсолнечника, мака, рыбный жир.

При проведении сравнительного изучения разных методов минерализации использовались образцы пищевых продуктов без добавок.

Для метрологических исследований образцами для испытаний были масличное сырье и масложировые продукты в нативном виде и с известным внесенным содержанием токсичных элементов. Токсичные элементы вносили в количестве, соответствующем их предельно допустимым уровням содержания в продукции. Для масла подсолнечного в качестве добавки использовали стандарты масла CONOSTAN (США) с известным количеством токсичных элементов, для других образцов – стандартные растворы свинца, кадмия, мышьяка, ртути, меди, никеля и железа.

В работе использовали концентрированную азотную кислоту (67%-ную, квалификации «for trace analysis», Fluka), перекись водорода (36%-ную, х.ч.), соляную кислоту (36 %-ную, х.ч.), деионизированную воду, полученную с помощью устройства для деионизации воды Direct-Q3 (Millipore Corporation, США), стандартные образцы состава растворов кадмия, мышьяка, меди, свинца, ртути, никеля, ртути.

При пробоподготовке образцов применялись методы кислотной экстракции и полной минерализации.

В минерализованных образцах определяли содержание элементов с использованием атом-

но-эмиссионного спектрометра Horiba Jobin Yvon (Япония–Франция) с радиальным обзором аргоновой плазмы и фокусным расстоянием 1 м.

**Результаты и их обсуждение.** Методы минерализации масложировой продукции можно разделить на две группы: кислотная экстракция и полная минерализация, заключающаяся в разложении образцов в минеральных кислотах с применением аналитических автоклавов при воздействии высокой температуры или микроволнового излучения.

Преимуществом экстракционной пробоподготовки является возможность получить минерализованные образцы с высоким содержанием аналита, учитывая большую массу навески, а также отсутствие необходимости использования специального оборудования для минерализации.

Для изучения влияния условий кислотной экстракции на результаты анализов изменяли время экстракции и соотношение твердой и жидкой фаз. Экстракцию проводили в термостойкой колбе, куда вносили навеску образца, центры кипения и раствор соляной кислоты, разбавленный 1:1 по объему. Содержимое колбы кипятили на плитке в течение 45 или 90 мин. Применялись следующие соотношения навески образца и кислотно-экстракционной смеси: 20 г и 40 мл (1:2); 8 г и 40 мл (1:5); 4 г и 40 мл (1:10).

Из рис. 1 видно, что уменьшение соотношения навески образца к объему экстрагента приводит к увеличению количества экстрагируемых элементов. Особенно значимо это проявляется в случае меди. В зависимости от вида исследуемого образца и соотношения «образец: экстрагент» количество экстрагированной меди изменяется в 1,5–2,6 раза. Для железа эти изменения не так значительны – 1,1–1,5 раза.

Увеличение продолжительности экстракции с 45 до 90 мин также приводит к увеличению количества извлекаемого элемента из образца. Для меди это увеличение составляет 10–40 %, для железа – около 10 %.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод, что уменьшение соотношения массы образца к объему навески и увеличение времени экстракции приводит к росту количества извлеченных элементов из образца. Следует отметить, что уменьшение соотношения массы навески к объему экстрагента приводит и к увеличению погрешности измерения. Для соотношения 1:2 максимальная погрешность составляет 3 % для меди и 8 % для железа, для соотношения 1:10 погрешность составляет 10 и 25 % соответственно.

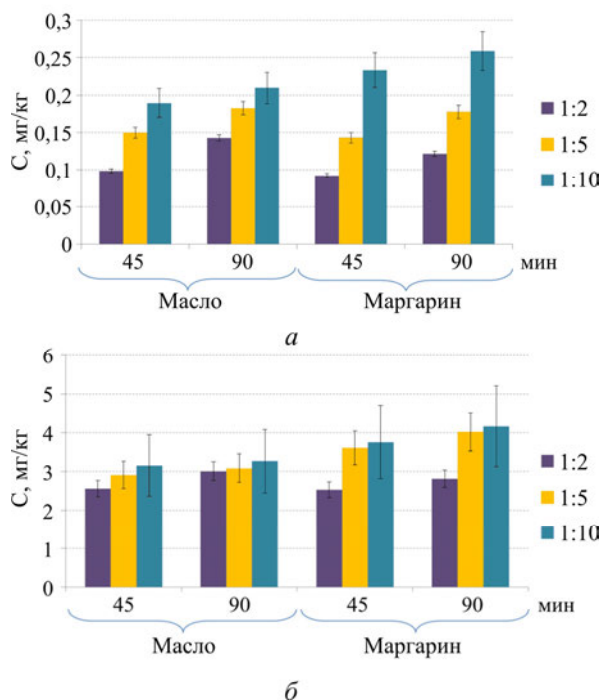


Рис. 1. Влияние условий кислотной экстракции на результаты определения меди (а) и железа (б) в образцах масла и маргарина

В результате проведенных исследований установлены наиболее оптимальные условия экстракционной пробоподготовки, позволяющие извлечь максимальное количество элементов: масса навески 4 г и соотношение кислотно-экстракционной смеси 1:10, а также время экстракции 1,5 часа.

Кислотную экстракцию можно использовать только для растительного и сливочного масла, пищевых жиров, маргарина. Кроме того, данный способ пробоподготовки не подходит для определения легколетучих элементов, в частности, ртути.

Избежать возможных потерь легколетучих элементов позволяет метод полного разложения, который проводится в закрытых сосудах.

При полной минерализации навеску образца массой 0,5–2,0 г вносили во фторопластовый стаканчик, заливали окислительной смесью из концентрированной азотной кислоты и концентрированной перекиси водорода, а затем, после предварительной экспозиции, проводили минерализацию при нагревании или под действием микроволнового излучения. При проведении минерализации без образца получали контрольный раствор. Для изучения условий автоклавной пробоподготовки использовали два режима минерализации, отличающиеся временем и температурой. Первый, более дли-

тельный режим, осуществлялся в 3 этапа с градиентным подъемом температуры реакционной смеси в течение 30 мин и выдержкой при определенной температуре: 160 °С – 1 час, 180 °С – 1 час, 200 °С – 2 часа. Второй режим осуществлялся в 2 этапа: 160 °С – 1 час, 180 °С – 2 часа. Исследования показали, что выбор режима минерализации не влияет на результаты определения минеральных элементов (меди и железа) в подсолнечном масле. Разница между результатами отличается всего лишь на 1–3 %.

Микроволновую минерализацию образцов масложировой продукции проводили, используя многостадийную программу при контролируемых условиях роста давления и температуры для каждого вида продукции. В результате исследования условий микроволновой пробоподготовки был подобран оптимальный режим микроволновой минерализации для всех образцов масложировой продукции.

Осуществлена сравнительная характеристика разных методов минерализации: автоклавной, микроволновой, кислотной экстракции. При проведении кислотной экстракции использовали условия, позволяющие получить максимальное экстрагированное количество элементов. При микроволновом разложении применяли следующую программу: контроль процесса по давлению, контрольная цифра давления –  $P = 160 \text{ psi}$  (1,103 МПа), время разложения – 25 мин. При автоклавной минерализации процесс осуществлялся в 2 этапа: 160 °С – 1 час, 180 °С – 2 часа.

Сравнительная характеристика влияния разных методов минерализации на результаты определения меди и железа в масложировой продукции приведена в табл. 1. Сравнение данных показывает, что разработанные параметры минерализации позволили получить идентичные сведения о количестве железа как при полной, так и неполной минерализации образцов.

Содержание меди, определенное в образцах после экстракции, колеблется от 62 до 87 % от содержания, полученного после полной минерализации. Это может быть связано с тем, что медь содержится в масложировой продукции в низких концентрациях, на порядок меньших, чем железо, или с особенностями извлечения данного элемента.

В связи с этим была рассмотрена возможность использования для атомно-эмиссионного анализа токсичных элементов пробоподготовки с применением автоклавов или микроволнового минерализатора.

При методе полной минерализации используется небольшая величина навески, что приводит к относительно низким концентрациям анализируемого элемента в минерализованном растворе. Эта проблема решается либо концентрированием минерализата, либо использованием методов анализа и приборов с низкими пределами детектирования.

Выбор длины волны, скорости подачи пробы, скорости распыления, режима получения данных, а также применение вместо пневматического ультразвукового распылителя позволяют значительно повысить уровень чувствительности определения элементов. Для снижения пределов детектирования атомно-эмиссионного спектрометра использовали следующие параметры прибора:

- мощность генератора – 1000 – 1100 Вт;
- скорость потока газа плазмы – 12 л/мин;
- скорость потока газа в оболочке – 0,2 л/мин;
- скорость вспомогательного газа – 0 л/мин;
- распылитель – 0,8 л/мин при 2,8 бар;
- скорость подачи пробы, л/мин – 0,84 л/мин;
- усиление фотоэлектромножителя – 100.

Измерения проводили при следующих длинах волн, нм: Pb – 220,353; As – 193,695; Cd – 228,802; Hg – 194,163; Cu – 324,754; Fe – 259,940; Ni – 221,647.

Таблица 1

Содержание Cu и Fe в масложировой продукции после разных способов пробоподготовки, мг/кг

| Образец              | Элемент | Режим минерализации |                  |                 |
|----------------------|---------|---------------------|------------------|-----------------|
|                      |         | автоклавная         | микроволновая    | экстракция      |
| Масло подсолнечное   | Cu      | $0,26 \pm 0,04$     | $0,19 \pm 0,01$  | $0,16 \pm 0,02$ |
|                      | Fe      | $3,37 \pm 0,05$     | $2,29 \pm 0,16$  | $3,26 \pm 0,39$ |
| Маргарин             | Cu      | $0,30 \pm 0,02$     | $0,41 \pm 0,01$  | $0,26 \pm 0,04$ |
|                      | Fe      | $4,10 \pm 0,56$     | $4,40 \pm 0,5$   | $4,16 \pm 0,37$ |
| Майонез              | Cu      | $0,26 \pm 0,03$     | $0,38 \pm 0,04$  | –               |
|                      | Fe      | $2,83 \pm 0,05$     | $3,56 \pm 0,21$  | –               |
| Семена подсолнечника | Cu      | $21,86 \pm 0,09$    | $21,22 \pm 0,55$ | –               |
|                      | Fe      | $50,45 \pm 0,19$    | $52,80 \pm 1,98$ | –               |

Как правило, для минерализованных образцов пределы обнаружения намного выше, чем для водных растворов, что связано с матричными влияниями минерализата [4, 5]. Основные помехи возникают в плазме [9]. Заметный вклад в величину матричных помех вносят также изменения, происходящие в распылительной системе или системе введения пробы. При варьировании концентрации кислоты или содержания растворенного вещества изменяется эффективность распыления и, как следствие, чувствительность. В работе [8] отмечено, что наилучшей аналитической средой при атомно-эмиссионных измерениях является хлорная или хлористоводородная кислота. Однако минерализацию пищевых продуктов или биосубстратов проводят с использованием азотной кислоты, конечная концентрация которой в минерализованном растворе составляет 25–30 %. В работе указано, что увеличение концентрации азотной кислоты до 30 % снижает интенсивность сигнала эмиссии марганца и алюминия на 30 % по сравнению с 5%-ной азотной кислотой.

Нами были определены пределы обнаружения для каждого изучаемого элемента путем десятикратного его измерения в контрольном растворе.

Общепринят способ введения раствора в индуктивно связанную плазму с использованием пневматического распылителя. Значительно снизить пределы обнаружения спектрометра позволяет ультразвуковой распылитель. Жидкий образец закачивается в пьезоэлектрический приемник, где преобразуется в плотный густой аэрозоль. Аэрозоль с помощью потока газа в распылителе проходит через нагревательную трубку, происходит выпаривание жидкости, которая далее конденсируется термоэлектрическим кулером и удаляется при помощи дренажной системы. В результате в распылителе остается сухой, вы-

сококонцентрированный аэрозоль, который и распыляется в плазме. Это позволяет увеличить пределы обнаружения элементов в 5–10 раз.

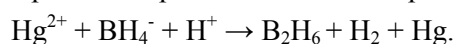
Для свинца и мышьяка предел обнаружения получен с использованием ультразвукового распылителя, для меди, железа, никеля и кадмия – пневматического распылителя.

В табл. 2 приведены данные об ориентировочном содержании свинца, мышьяка, меди, кадмия, железа, никеля, ртути в растворах после полной минерализации образцов, содержащих токсичные элементы на уровне регламентированных значений, пределах детектирования прибора и полученных пределах обнаружения элементов.

Как видно из данных табл. 2, пределы обнаружения, полученные в реальных условиях, отличаются от таковых, заявленных производителем. Наличие спектральных и матричных влияний при анализе проб сложного состава существенно повышает нижнюю границу определяемых содержаний и осложняет правильность определения элементов в сложных биологических пробах. Для меди различие составляет 2,45, для мышьяка и кадмия – 4,6–4,8. Самое большое отличие измеренного предела детектирования от заявленного отмечено для свинца, что говорит о необходимости корректировки параметров прибора в случае отдельного измерения данного элемента.

Сравнение пределов детектирования прибора с пневматическим распылителем для ртути и допустимого содержания ртути в растворе (см. табл. 2) показывает, что для определения данного элемента необходимо использовать гидридную генерацию.

Метод основан на восстановлении ртути борогидридом натрия согласно схеме реакции



$\text{B}_2\text{H}_6$  затем гидролизует в борную кислоту.

Таблица 2

Содержание токсичных элементов в минерализованном растворе после кислотной экстракции и пределы детектирования

| Элемент | Содержание<br>в минерализованном<br>растворе*, мкг/ дм <sup>3</sup> | Предел детектирования прибора, мкг/ дм <sup>3</sup> |                |                        | Предел<br>обнаружения,<br>мкг/ дм <sup>3</sup> |
|---------|---|---|----------------|------------------------|--|
|         |   | Распылитель   |                | Гидридная<br>приставка |  |
|         |   | пневматический                                      | ультразвуковой |                        |  |
| Свинец  | 4 – 40  | 1,5   | 0,2            | –                      | 1,91   |
| Мышьяк  | 4–40  | 1,5   | 0,2            | 0,2                    | 0,92   |
| Медь    | 4–16  | 0,2   | 0,05           | –                      | 0,49   |
| Кадмий  | 1–20  | 0,15  | 0,02           | –                      | 0,72   |
| Железо  | 60–200  | 0,2   | 0,05           | –                      | 5,11   |
| Никель  | 28  | 0,3   | 0,06           | –                      | 1,78   |
| Ртуть   | 0.1–12  | 0.4   | –              | 0.03                   | –  |

Примечание: \* – при массе навески 1 г и объеме минерализата 25 мл.

Исследованиями, посвященными анализу влияния различных кислот на эффективность определения гидридообразующих элементов, показано, что наиболее подходящая среда для определения ртути – 2 М раствор соляной кислоты [2, 3, 15].

При автоклавной минерализации аналит находится в среде азотной кислоты. Дальнейший перевод его в солянокислый раствор связан со значительными трудностями: удаление остатков азотной кислоты при нагревании может сопровождаться потерями ртути. В связи с этим была изучена возможность определения ртути в растворах азотной кислоты. В качестве борогидридного раствора использовали 0,6 % раствор борогидрида в 0,05 М NaOH.

На рис. 2 приведена зависимость энергии эмиссии (интенсивности сигнала) от содержания ртути в стандартных образцах в среде 3н HCl и 3н HNO<sub>3</sub>. Как видно из данных рис. 2, величина энергии эмиссии ртути в растворе азотной кислоты незначительно превышает эмиссию этого элемента в растворе соляной кислоты, что говорит о возможности использования азотно-кислых растворов непосредственно для введения в гидридную приставку.

При метрологической аттестации методики устанавливались показатели прецизионности и правильности. Показатели прецизионности (повторяемости и внутрिलाбораторной воспроизводимости) определялись в соответствии с СТБ ИСО 5725-2, п. 7. Для оценки показателя правильности использовались результаты проверки на значимость отличия от единицы степени извлечения (СТБ ИСО 5725-4, п. 4). Степень извлечения токсичных элементов по данной методике изучали в процессе внутрिलाбораторных исследований в условиях повторяемости путем анализа проб с известной добавкой токсичных элементов.

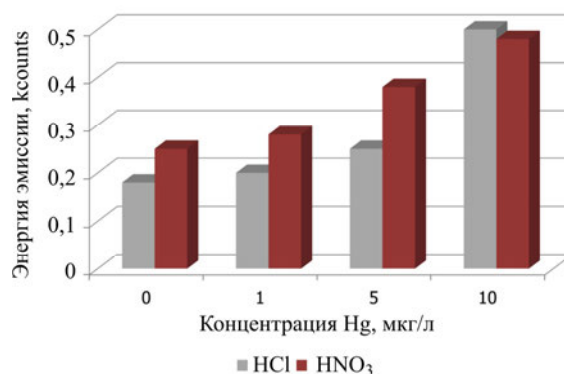


Рис. 2. Зависимость энергии эмиссии от содержания ртути в стандартных образцах в среде 3н HCl и 3н HNO<sub>3</sub>

Метрологические расчеты показали, что для изученных токсичных элементов стандартное отклонение повторяемости с использованием разработанных условий составляет 1–8 %, стандартное отклонение воспроизводимости для данных элементов лежит в области 2–22 %.

Установлена зависимость максимальной расширенной неопределенности (*U*) от концентрации токсических элементов в масличном сырье и масложировых продуктах.

Максимальная расширенная неопределенность в диапазоне измеренных концентраций мышьяка, кадмия, ртути, меди, железа, никеля в масличном сырье и масложировых продуктах находится в пределах 4–15 %, для свинца она составляет 33 %.

**Выводы.** Таким образом, на основе проведенных исследований разработана характеризующаяся высокой прецизионностью методика определения низких концентраций токсичных элементов с использованием метода атомно-эмиссионной спектроскопии.

### Список литературы

1. Амелин В.Г., Лаврухина О.И. Обеспечение безопасности пищевых продуктов средствами химического анализа // Журнал аналитической химии. – 2017. – № 1. – С. 3–49.
2. Гладышев В.П. Аналитическая химия ртути. – М.: Наука, 1974. – 528 с.
3. Лакота В.Н., Макаревич В.И., Архутик С.С. Определение мышьяка, ртути и селена методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Журнал аналитической химии. – 1999. – Т. 54, № 3. – С. 285–287.
4. Осипов К.Б., Серегина И.Ф., Большов М.А. Устранение матричных неспектральных помех при элементном анализе биологических жидкостей на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18, № 2. – С. 150–163.
5. Цыганкова А.Р., Макашова Г.В., Шелпакова И.Р. Зависимость интенсивности спектральных линий элементов от мощности ИСП-плазмы и расхода аргона // Методы и объекты химического анализа. – 2012. – Т. 7, № 3. – С. 138–142.
6. Acar O. Evaluation of cadmium, lead, copper, iron and zinc in Turkish dietary vegetable oils and olives using electrothermal and flame atomic absorption spectrometry // Grasas y Aceites. – 2012. – Vol 63, № 4. – P. 383–393.

7. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages / A. Taylor [et al.] // JAAS: Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2016. – Vol. 31, № 3. – P. 554–596.
8. Chan G.C-Y., Hieftje G.M. Fundamental characteristics of plasma-related matrix-effect cross-over points in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. – 2009. – Vol. 24. – P. 439–450.
9. Elemental matrix effects in ICP-AES / J.L. Todolí [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. – 2002. – Vol. 17. – P. 142–169.
10. Fuh Chwan-bor, Lin Huei-Ia, Tsai Hweiyen. Determination of Lead, Cadmium, Chromium, and Arsenic in 13 Herbs of Tocolysis Formulation Using Atomic Absorption Spectrometry // Journal of Food and Drug Analysis. – 2003. – Vol. 11, № 1. – P. 39–45.
11. García-Rey R.M., Quiles-Zafra R., Luque de Castro M.D. New methods for acceleration of meat sample preparation prior to determination of the metal content by atomic absorption spectrometry // Anal. Bioanal. Chem. – 2003. – № 377. – P. 316–321.
12. Ivanenko N.V. Biomonitoring of 20 trace elements in blood and urine of occupationally exposed workers by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry // Talanta. – 2013. – Vol. 116. – P. 764–769.
13. Juranovic I., Breinhold P., Steffan I. Determination of trace elements in pumpkin seed oils and pumpkin seeds by ICP-AES // Anal. At. Spectrom. – 2003. – Vol. 18. – P. 54–58.
14. Tasan M., Umit G., Demirci M. Effects of storage and industrial oilseed extraction methods on the quality and stability characteristics of crude sunflower oil // Grasas y aceites. – 2011. – Vol. 62, № 4. – P. 389–398.
15. Thompson P., Walton S.J. Simultaneous determination of trace concentrations of Arsenic, Antimony, Bismuth, selenium and tellurium in aqueous solution by introduction of the gaseous hydrides into an inductively coupled plasma source for emission spectrometry // Analyst. – 1978. – Vol. 103. – P. 568–579.

*Разработка методики анализа содержания токсичных элементов в масложировой продукции и масличном сырье с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для оценки безопасности товаров / Л.С. Ивашкевич, Т.В. Ковшова, О.Н. Вашкова, Ю.Н. Велентей // Анализ риска здоровью. – 2017. – № 2. – С. 128–135. DOI: 10.21668/health.risk/2017.2.14*

UDC 637.2.07: 543.423.1

DOI: 10.21668/health.risk/2017.2.14.eng

## **WORKING OUT PROCEDURES FOR ANALYZING TOXIC ELEMENTS CONTENT IN OIL PRODUCTS AND OIL RAW MATERIALS USING ATOMIC-EMISSION SPECTROMETRY WITH INDUCTIVE-BOUND PLASMA TO ASSESS PRODUCTS SAFETY**

**L.S. Ivashkevich, T.V. Kovshova, O.N. Vashkova, Yu.N. Velentei**

Scientific-practical Hygiene Center, 8 Akademicheskaya Str., Minsk, 220012, Republic of Belarus

---

*Our goal was to work out a procedure aimed at determining low concentrations of toxic elements in oil products using atomic-emission spectrometry to assess products safety.*

*We performed a comparative examination of various mineralization techniques, studied extraction conditions impacts, as well as autoclave and microwave mineralization impacts on the results of toxic elements determination in oil raw materials and oil products. We detected that complete mineralization enabled achieving the least results inaccuracy in comparison with acid extraction.*

---

© Ivashkevich L.S., Kovshova T.V., Vashkova O.N., Velentei Yu.N., 2017

**Liudmila St. Ivashkevich** – Candidate of Technical Sciences, Head of chromatographic research laboratory; analysis of food chemical structure, spectrometer research (e-mail: Chromatographic@rspch.by; tel.: +375 17 284-08-67).

**Tatiana V. Kovshova** – scientific officer at chromatographic research laboratory; analysis of food chemical structure (e-mail: Chromatographic@rspch.by; tel.: +375 17 284-08-67).

**Olga N. Vashkova** – scientific officer at chromatographic research laboratory; analysis of food chemical structure (e-mail: Chromatographic@rspch.by; tel.: +375 17 284-08-67).

**Julia N. Velentei** – junior scientific officer at spectrometer research laboratory, analysis of food chemical structure (e-mail: Chromatographic@rspch.by; tel.: +375 17 284-08-67).



We developed parameters for atomic-emission analysis of determining Fe, Cu, Ni, Pb, and Cd, in oil raw materials and oil products. We defined a wave length for each element and background correction; we also determined a device parameters (generator power, sample feeding speed, spraying speed), chose a cleft width and an analysis regime for data calculation.

Basing on the conducted research we created a high-precision procedure for determining low concentrations of such toxic elements, as Pb, Cd, As, Hg, Cu, Fe, and Ni, with atomic-emission spectrometry technique. Standard deviation in the procedure repeatability amounts to 1.4–4.3 %. Standard deviation in the procedure reproducibility amounts to 10.1–11.8 %. maximum expanded uncertainty in measuring concentrations of Cd, Pb, and As, amounts to 30.6 %; Hg, 23 %; Cu, Fe, and Ni, 21 %; Pb, 33 %.

Application of the created procedure will help to enhance control over quality and safety of food products and to lower alimentary morbidity.

**Key words:** toxic elements, atomic-emission spectrometry, oil raw materials, oil products, sample preparation, precision, food products safety.

## References

1. Amelin V.G., Lavrukina O.I. Obespechenie bezopasnosti pishchevykh produktov sredstvami khimicheskogo analiza [Providing food products safety by chemical analysis techniques]. *Zhurnal analiticheskoi khimii*, 2017, no. 1, pp. 3–49 (in Russian).
2. Gladyshev V.P. Analiticheskaya khimiya rtuti [Analytical chemistry of copper]. Moscow, Nauka Publ., 1974, 528 p. (in Russian).
3. Lakota V.N., Makarevich V.I., Arkhuti S.S. Opredelenie mysh'yaka, rtuti i selenia metodom atomno-emissionnoi spektrometrii s induktivno-svyazannoi plazmoi [Determining arsenic, mercury, and selenium via atomic emission spectrometry with inductively bound plasma]. *Zhurnal analiticheskoi khimii*, 1999, vol. 54, no. 3, pp. 285–287 (in Russian).
4. Osipov K.B., Seregina I.F., Bol'shov M.A. Ustranenie matrichnykh nespektral'nykh pomekh pri elementnom analize biologicheskikh zhidkostei na kvadrupol'nom mass-spektrometre s induktivno-svyazannoi plazmoi [Elimination of matrix non-spectral interferences in elemental analysis of biological fluids using inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometer]. *Analitika i kontrol'*, 2014, vol. 18, no. 2, pp. 150–163 (in Russian).
5. Tsygankova A.R., Makashova G.V., Shelpakova I.R. Zavisimost' intensivnosti spektral'nykh liniy elementov ot moshchnosti ISP-plazmy i raskhoda argona [Dependence of elements' spectral lines intensity on inductively bound plasma capacity and argon flow]. *Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza*, 2012, vol. 7, no. 3, pp. 138–142 (in Russian).
6. Acar O. Evaluation of cadmium, lead, copper, iron and zinc in Turkish dietary vegetable oils and olives using electrothermal and flame atomic absorption spectrometry // *Grasas y Aceites*. 2012. vol 63, no. 4, pp. 383–393.
7. Taylor A., [et.al.]. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages. *JAAS: Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, vol 31, no. 3, pp. 554–596.
8. Chan G.C-Y., Hieftje G.M. Fundamental characteristics of plasma-related matrix-effect cross-over points in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, vol. 24, pp. 439–450.
9. Todoli J.L., [et.al.]. Elemental matrix effects in ICP-AES. *J. Anal. At. Spectrom.* 2002, vol. 17, pp. 142–169.
10. Fuh Chwan-bor, Lin Huei-Ia, Tsai Hwei-yan. Determination of Lead, Cadmium, Chromium, and Arsenic in 13 Herbs of Tocolysis Formulation Using Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Food and Drug Analysis*, 2003, vol. 11, no. 1, pp. 39–45.
11. García-Rey R.M., R. Quiles-Zafra, Luque de Castro M.D. New methods for acceleration of meat sample preparation prior to determination of the metal content by atomic absorption spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2003, no. 377, pp. 316–321.
12. Ivanenko N.V. Biomonitoring of 20 trace elements in blood and urine of occupationally exposed works by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 2013, vol. 116, pp. 764–769.
13. Juranovic I., Breinhoelder P., Steffan I. Determination of trace elements in pumpkin seed oils and pumpkin seeds by ICP-AES. *Anal. At. Spectrom.*, 2003, vol. 18, pp. 54–58.
14. Tasan M., Umit G., Demirci M. Effects of storage and industrial oilseed extraction methods on the quality and stability characteristics of crude sunflower oil. *Grasas y aceites*, 2011, vol. 62, no. 4, pp. 389–398.
15. Thompson P., Walton S.J. Simultaneous determination of trace Concentrations of Arsenic, Antimony, Bismuth, selenium and tellurium in aqueous solution by introduction of the gaseous hydrides into an inductively coupled plasma source for emission spectrometry. *Analyst*, 1978, vol. 103, pp. 568–579.

Ivashkevich L.S., Kovshova T.V., Vashkova O.N., Velentei Yu.N. Working out procedures for analyzing toxic elements content in oil products and oil raw materials using atomic-emission spectrometry with inductive-bound plasma to assess products safety. *Health Risk Analysis*, 2017, no. 2, pp. 128–135. DOI: 10.21668/health.risk/2017.2.14.eng

Получена: 03.03.2017

Принята: 10.05.2017

Опубликована: 30.06.2017