

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Факультет хімії та фармації
Кафедра аналітичної та токсикологічної хімії

Дипломна робота

на здобуття ступеня вищої освіти магістра

на тему: **«Твердофазно-кольорометричне визначення суми
важких металів в рисі»**

«Solid-phase colorimetric determination of the amount of heavy metals in rice»

Виконала: студентка заочної форми навчання
спеціальності 102 Хімія

Осадча Олена Валеріївна

Керівник: к. х. н. Рахлицька О. М. _____
(підпис)

Рецензент: к. х. н. Кіоссе Т.О.

Рекомендовано до захисту:
протокол засідання кафедри
№ ____ від ____ червня 2020 р.

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії № ____
протокол № ____ від « ____ » ____ 2020 р.
Оцінка ____ / ____ / ____
(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

Завідувач кафедри
____ к. х. н., доц. Чеботарьов О. М.
(підпис)

Голова екзаменаційної комісії
____ д. х. н., проф. Марцинко О.Е.
(підпис)

Одеса – 2020

РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і присвячена розробці методики твердофазно-кольорометричного визначення суми важких металів в рисі. Робота є частиною та логічним продовженням досліджень, що проводяться за тематикою кафедри «Розробка фізико-хімічних основ вибіркості сорбційного вилучення і визначення мікрокількостей неорганічних і органічних речовин».

Мета роботи: розробка тест-методики твердофазно-кольорометричного визначення суми важких металів (Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II)) в зерні рису.

В результаті роботи описані сучасні методи визначення суми важких металів з використанням твердофазних реагентів та тест-систем, дослідженні фізико-хімічних властивості важких металів та їх фізіологічна роль, окреслені основні методи визначення важких металів в зернових культурах. Вивчені умови сорбції 4- (2- піридилазо) резорцину на поверхні ДМХСА. Розроблена твердофазно-кольорометрична тест-методика визначення групи важких металів Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) з використанням диметилхлорсиланаеросилу, імпрегнованого 4- (2- піридилазо) резорцину. Розроблена методика апробована при визначенні важких металів а зернах рису. Встановлено, що сума важких металів в рисі, вирощеного в Кілійському районі складає $6,1 \pm 1,3$ мг / кг.

Можлива область застосування: сорбційне розділення, концентрування та визначення суми важких металів з використанням диметилхлорсиланаеросилу.

Ключові слова: диметилхлорсиланаеросил, сорбція, кольорометричне визначення, важкі метали.

Кваліфікаційна робота складається з: 57 стор. машинописного тексту, 13 рисунків, 10 табл., 70 використаних джерел літератури.

ЗМІСТ

ВСТУП	4
1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	6
1.1. Вміст важких металів в рослинах та їх фізіологічна роль	6
1.2. Твердофазні реагенти та тест-системи для визначення суми важких металів.....	13
1.3. Визначення важких металів в зернових культурах	16
Висновки до розділу I	20
2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	21
2.1. Об'єкти дослідження.....	21
2.2. Методики проведення експерименту.....	22
2.2.1. Методика гідрофілізація поверхні ДМХСА етанолом.....	22
2.2.2. Методика вивчення умов сорбції 4-(2-пиридилазо) резорцину на поверхні ДМХСА - Et.....	23
2.2.3. Спектрофотометричне визначення 4-(2-пиридилазо) резорцину...	23
2.2.4. Дослідження умов десорбції ПАР з поверхні ДМХСА.....	24
2.2.5. Методика проведення сорбції важких металів на поверхні ДМХСА.....	24
2.2.6. Спектрофотометричні методики контролю повноти сорбції досліджуваних важких металів.....	25
2.2.7. Методика отримання кольориметричних шкал при візуально-кольориметричному визначенні важких металів в фазі сорбенту...	28
2.2.8. Методика мінералізації зразків зерна рису.....	29
2.3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	31
2.3.1. Оптимізація умов іммобілізації 4-(2-піридилазо)-резорцину на гідрофілізованій поверхні ДМХСА	31
2.3.2. Дослідження сорбції катіонів важких металів на поверхні ДМХСА-ПАР.....	34
2.3.3. Розробка методики візуально-кольориметричного визначення Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} на модельних розчинах.....	36
2.3.4. Твердофазно-кольориметричне визначення суми важких металів в рисі.....	50
ВИСНОВКИ	54
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	55

ВСТУП

Тісне сусідство сільського господарства і промисловості, екологічні ризики при вирощуванні рису пов'язані із застосуванням токсичних добрив і засобів захисту рослин веде до ряду екологічних проблем, однією з яких є забруднення навколишнього середовища важкими металами (ВМ). ВМ є однією з найбільш небезпечних категорій забруднюючих речовин. Потрапляючи в рослини з ґрунту і повітря, вони здатні акумулюватися в рослинних тканинах у великій кількості і по трофічному ланцюжку переходити в організм тварин, а потім і людини.

Пряме визначення мікрокількостей іонів важких металів в різних об'єктах обмежено недостатньою чутливістю і селективністю інструментальних методів, а також складним складом матриці. Необхідною стадією аналізу в таких випадках є попереднє концентрування і відділення ВМ. При цьому особливого значення набувають методи екстракції та сорбції. Сорбційні методи розділення та концентрування мають переваги перед екстракцією, так як виключають роботу з органічними розчинниками. Серед сорбентів найбільш активно використовують кремнеземи, модифіковані реагентами – комплексоутворювачами. Одним з найбільш поширених способів модифікування сорбентів з метою зміни їх фізико-хімічних властивостей є закріплення органічних реагентів на органічній або неорганічній матриці. Більшість дослідників в цих цілях використовують реагенти, які широко застосовуються в фотометричному аналізі: 8-оксихінолін, ЕДТА, 4-(2-піриділазо) резорцин і багато інших. Перспективною матрицею для отримання комплексоутворюючих сорбентів є алкіловані кремнеземи (АК), такі як диметилхлорсилнаеросил (ДМХСА). Даний матеріал володіє ємністю, порівнянної з ємністю синтетичних органічних сорбентів, а також доступністю і безбарвністю, що є найважливішою перевагою з точки зору подальшого твердофазного визначення металів. Серед переваг АК: висока швидкість встановлення сорбційної рівноваги (що пояснюється жорсткістю каркаса і малою товщиною прищепленого шару),

механічна міцність і ненабухаємість частинок; легкість і повнота десорбції сорбованих компонентів невеликими обсягами розчинників, а робота з такими сорбентами набагато менш трудомістка, ніж метод екстракції. У разі сорбції з водних розчинів, АК попередньо гідрофілізують за допомогою імпрегнування поверхні молекулами диполярного органічного розчинника.

Мета роботи полягала в розробці тест-методики твердофазно-кольорометричного визначення суми важких металів (Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II)) в зерні рису.

Для досягнення основної мети, необхідно було вирішити наступні **задачі**:

- Оптимізувати умови сорбції 4-(2-пиридилазо)-резорцину на поверхні ДМХСА, імпрегнованої етанолом.
- Вивчити вплив рН середовища на ступінь сорбції барвників диметилхлорсиланаєросилом.
- Вивчити закономірності сорбції важких металів Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) диметилхлорсиланаєросилом в залежності від часу сорбції, рН розчину сорбату, часу контакту фаз.
- Оптимізувати умови відділення й концентрування мікрокількостей важких металів з використанням ДМХСА;
- На модельних розчинах розробити методику твердофазно-кольорометричного визначення суми важких металів з попереднім їх відділенням за допомогою ДМХСА-ПАР і подальшим визначенням в варіантах ВК тест-визначення.
- Апробувати розроблену методику на зразках зерна рису.

ВИСНОВОК

1. Оптимізовано умови одержання твердофазного реагенту ДМХСА-ПАР. Показано, що оптимальні умови іммобілізації ПАР: $\tau = 60$ хв; рН 4. Сорбент ДМХСА – ПАР містить $\sim 2,4 \cdot 10^{-5}$ моль/г ПАР.
2. З метою розробки методики визначення суми ВМ методом кольорометрії безпосередньо на поверхні ДМХСА - ПАР вивчені умови і кількісні характеристики реакції гетерогенного комплексоутворення Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} з ПАР в фазі сорбенту. Показано, що максимальний розвиток забарвлення комплексів на поверхні досягається при рН 6-7 і часі контакту фаз 3-5 хв. Твердофазний реагент ДМХСА-ПАР кількісно вилучає іони Pb^{2+} , Cd^{2+} в нейтральному і слаболужному середовищі. При цьому відбувається часткове вилучення Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} ($\approx 90\%$).
3. Порівняльний аналіз спектрів поглинання водних розчинів комплексів ВМ з ПАР зі спектрами дифузного відбиття зазначених комплексів на поверхні ДМХСА - ПАР та застосування методу молярних відношень дозволив встановити склад поверхневих комплексів.
4. Показано, що кольорові характеристики комплексів ПАР-ВМ в фазі ДМХСА в координатах $\text{CR} = f(C_M)$ лінійно залежать від вмісту суми ВМ в їх рівних молярних сумішах в розчині в інтервалі концентрацій $(0,7 - 10 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л})$. Рівняння градувального графіку $y = -0,039x + 0,856$.
5. Розроблено твердофазно-кольорометричну методику тест-визначення мікрокількостей суми важких металів Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} з використанням кольорометричних шкал та цифрової кольорометрії. Правильність і можливість використання розробленої методики для визначення мікрокількостей суми ВМ на практиці підтверджують результати їх перевірки за схемою "введено-знайдено".
6. Розроблені методики, апробовані при аналізі суми ВМ в зразках рису і характеризуються простотою, винятком токсичних летючих органічних розчинників, можливістю визначення мікрокількостей ВМ з одним органічним реагентом.

Список літератури

1. Сульдина Т.И. Содержание тяжелых в продуктах питания и их влияние на организм / Т.И. Сульдина //Рациональное питание, пищевые добавки и биостимуляторы. – 2016. – № 1. – С. 136-140.
2. Титов А.Ф. Тяжелые металлы и растения. /А.Ф. Титов, Н.М. Казнина, В.В. Таланова// Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. – 2014. – 194 с.
3. Лакиза Н.В. Анализ пищевых продуктов : [учеб. пособие] / Н.В. Лакиза, Л.К. Неудачина// М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : изд-во Урал.ун-та, 2015. – 188 с.
4. Доненко А.П., Короткова Т.Г., Мелёхина О.В., Пашинян Л. А. Технологические стадии процесса переработки риса-сырца на ООО «Южная рисовая компания» [Электронный ресурс] // Научные труды КубГТУ: электрон.сетевой политематич. журн. – 2015. – № 4. – С. 338-347. URL: <http://ntk.kubstu.ru/file/395>"
5. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах–М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
6. Шевченко В.Н. Построение цветовых шкал, метрологические средства суммарного и отдельного определения аналитов с использованием групповых твердофазных реагентов.// Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Харьков. –2016. –338с.
7. Золотов Ю.А. Химический анализ для всех, всех, всех / Ю.А. Золотов. – М.: ГЕОС, 2012.– 234 с.
8. Островская В.М.Вода. Индикаторные системы / В.М. Островская, О.А. Запорожец, Г.К. Будников, Н.М. Чернавская. – М.: ФГУП ВТИИ, 2002. – 266 с.
9. Островская В.М. Тест-методы определения суммы металлов индикаторной бумагой и его метрологические характеристики / В.М.

- Островская, Е.А. Решетняк, Н.А. Никитина, А.В. Пантелеймонов, Ю.В. Холин // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 10. – С. 1101-1108.
10. Амелин В.Г. Индикаторные бумаги в тест-методах визуальной колориметрии / В.Г. Амелин // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т. 57, № 8. – С. 867-873.
11. Гайдук О.В. Экспрессное определение ионов меди(I, II) с помощью реактивной индикаторной бумаги / О.В. Гайдук, Р.П. Панталер, Н.Н. Гребенюк, В.М. Островская // Журн. аналит. химии. – 2009. – Т. 64, № 2. – С. 216-220.
12. Li C.M. A visual testpaper for extremely strong concentrated acidity with a new synthesized isoindole reagent / C.M. Li, Y.F. Li, C.Z. Huang, Y.F. Long // Talanta. – 2009. – Vol. 78, № 3. – P. 1173-1176.
13. Амелин В.Г. Тест-метод анализа с применением иммобилизованных на бумаге ассоциатов азопроизводных пирокатехина, триоксифлуоронов с цетилпиридином и их хелатов с ионами металлов / В.Г. Амелин, В.М. Иванов // Журн. аналит. хим. – 2000. – Т. 55, № 4. – С. 411-418.
14. Дмитриенко С.Г. Пенополиуретаны: сорбционные свойства и применение в химическом анализе / С.Г. Дмитриенко, В.В. Апяри – М.: КРАСАНД, 2010. – 264 с.
15. Атаманиченко Я.А. Тест-метод для определения никеля(II) в питьевой воде / Я.А. Атаманиченко, Р.П. Панталер, А.Б. Бланк // Методы и объекты химического анализа. – 2007. – Т. 2, № 1. – С. 35-39.
16. Дедкова В.П. Сорбция и определение висмута 4-(2-пиридилазо)резорцином на волокнистом ионообменнике / В.П. Дедкова, О.П. Швоева, С.Б. Саввин // Журн. аналит. химии. – 2010. – Т. 65, № 6. – С. 591-595.
17. Запорожец О.А. Сорбционно-спектрофотометрическое и тест-определение цинка (II) в виде разнолигандного комплекса с 1,10-фенантролином и бромфеноловым синим / О.А. Запорожец, Л.С. Иванько,

- Л.В. Быкова, Н.А. Мостовая // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 1. – С. 29-34.
18. Запорожець О.А. Твердофазні аналітичні реагенти на основі іммобілізованих на кремнеземах гетерополікислот та їх іонних асоціатів / О.А. Запорожець, І.А. Качан, Л.С. Зінько, Ю.П. Євлаш, С.І. Шевченко // Вісн. Харк. нац. ун-ту. Хімія. – 2007. – № 770, вип. 15(38). – С. 155-162.
19. Azarova Zh.M. Xerogels modified with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and dimethylglyoxime: indicator tubes for determining nickel / Zh.M. Azarova, E.I. Morosanova, Yu.A. Zolotov // J. Anal. Chem. – 2000. – V. 55, № 7. – P. 641-644.
20. Иванов В.М. Сорбционно-цветометрическое и тест-определение ртути / В.М. Иванов, Г.А. Кочелаева // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2001. – Т. 42, № 1. – С. 17-19.
21. Иванов В.М. Сорбционно-цветометрическое и тест-определение меди в водах / В.М. Иванов, Г.А. Кочелаева // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2001. – Т. 42, № 2. – С. 103-105.
22. Adsorption-Photometric and Test Determination of Copper Using Silica Gel Sequentially Modified with Polyhexamethylene Guanidine and Bathocuproinedi sulphonic Acid / V.N. Losev, S.L. Didukh, A.K. Trofimchuk, O.A. Zaporozhets // Adsorption Science & Technology. – 2014. – Vol. 32, Issue 6. – P. 443-452.
23. Гавриленко Н.А. Чувствительный оптический элемент на ртуть(II) / Н.А. Гавриленко, Н.В. Саранчина, Г.М. Мокроусов // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т. 62, № 9. – С. 923-927.
24. Решетняк Е.А. Индикаторные пленки на основе желатинового геля для определения Co(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), Al(III), Ba(II), Sr(II) и SO_4^{2-} / Е.А. Решетняк, Н.В. Ивченко, Н.А. Никитина, Т.Б. Починок // Методы и объекты хим. анализа. – 2012. – Т. 7, № 4. – С. 192-201.

25. Reshetnyak E.A. Photometric determination of aqueous cobalt(II), nickel(II), copper(II) and iron(III) with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid disodium salt in gelatin films / E.A. Reshetnyak, N.V. Ivchenko, N.A. Nikitina // Cent. Eur. J. Chem. – 2012 – Vol. 10, № 5. – P. 1617-1623.
26. Vuković J. Characterization of disposable optical sensors for heavy metal determination / J. Vuković, M.A. Avidad, L.F. Capitán-Vallvey // Talanta. – 2012. – Vol. 94, № 5. – P. 123-132.
27. Liu T. An inorganic-organic hybrid optical sensor for heavy metal ion detection based on immobilizing 4-(2-pyridylazo)-resorcinol on functionalized HMS / T. Liu, G. Li, N. Zhang, Y. Chen // J. of Hazardous Materials. – 2012. – Vol. 201-202, № 1. – P. 155-161.
28. Меретин Р.Н. Сорбционные свойства угольно-минерального сорбента на основе рисовой лузги по отношению к ионам тяжелых металлов / Меретин Р.Н. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2019. – Т. 19. № 6. – С. 703-710.
29. Экспериандова Л.П. Нетрадиционные приемы в анализе функциональных материалов и объектов окружающей среды / Л.П. Экспериандова. – Харьков: ИСМА, 2011. – 525 с.
30. Химченко С.В. Раздельное RGB-цветометрическое определение Fe(III) и Co(II) в их смеси на пенополиуретане / С.В. Химченко, Л.П. Экспериандова, Е.Н. Лемишко // Методы и объекты хим. анализа. – 2012. – Т. 7, № 3. – С. 153-157.
31. Шишкин Ю.Л. Применение сканера и компьютерных программ цифровой обработки изображений для количественного определения сорбированных веществ / Ю.Л. Шишкин, С.Г. Дмитриенко, О.М. Медведева, С.А. Бадакова, Л.Н. Пяткова // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 2. – С. 119-124.
32. Апяри В.В. Применение цифрового фотоаппарата и компьютерной обработки для определения органических веществ с использованием

- диазотированного пенополиуретана / В.В. Апяри, С.Г. Дмитриенко // Журн. аналит. хим. – 2008. – Т. 63, № 6. – С. 581-588
33. Зейналов Р.З. Концентрирование и определение меди, цинка кадмия хелатообразующим модифицированным сорбентом / Р.З. Зейналов, С.Д. Татаева, Н.И. Атаева // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17, № 1. – С. 89-96.
34. Неудачина Л.К. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов пиридилэтилированным аминопропил полисилоксаном / Л.К. Неудачина, Ю.С. Петрова, А.С. Засухин, В.А. Осипова, Е.М. Горбунова, Т.Ю. Ларина // Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15, № 1. – С. 87-95.
35. Иванов В.М. Сорбционное концентрирование меди, свинца и железа на носителях, модифицированных 8-гидроксихинолином и его производными / В.М. Иванов, Е.В. Антонова, Е.Н. Ускова // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2009. – Т. 50, № 3. – С. 169-180.
36. Зайцева Г.М. Сорбційно-атомно-абсорбційне визначення Cu(II), Cd(II), Zn(II) та Pb(II) у питній воді за допомогою кремнезему, модифікованого пропілтіоетиламіном / Г.М. Зайцева, О.П. Коноплицька, В.А. Халаф, В.М. Зайцев // Укр. хим. журн. – 2006. – Т. 72, № 10. – С. 108-113.
37. Корнеев С.В. Визуальное обнаружение Cu(II), Zn(II), Pb(II) с помощью гибридного материала, полученного сорбционной иммобилизацией ксиленолового оранжевого на силикагеле /С.В. Корнеев, Ю.В. Холин, Ю.А. Галян // Вестн. Харьк. нац. ун-та. – 2005. – № 669, вып. 13(36). – С. 125-127.
38. Коншина Дж.Н. Сорбенты на основе целлюлозы, модифицированные тиосемикарбазоном тиофен-2-альдегида и тиосемикарбазоном 5-нитротиофен-2- альдегида, для твердофазной экстракции и определения тяжелых металлов / Дж.Н. Коншина, З.А. Темердашев, Д.И. Салов, В.В. Коншин // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17, № 1. – С. 97-101.
39. Коншина Дж.Н. Функционализация поверхности целлюлозы тиосемикарбазидными группами с целью создания сорбента для

- концентрирования и определения тяжелых металлов в водах / Дж.Н. Коншина, З.А. Темердашев, В.В. Коншин, Е.И. Бышкина // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17, № 4. – С. 393-400.
40. Костенко Є.Є. Визначення мікроелементного складу грибів методом твердофазної спектрофотометрії / Є.Є. Костенко // Методи и объекты хим. анализа. – 2011. – Т. 6, № 4. – С. 225-234.
 41. Zaporozhets O.A. Solid-phase spectrophotometric and test determination of silicate in natural water / O.A. Zaporozhets, J.P. Bas, I.A. Kachan, L.S. Zinko, V.I. Davydov // Talanta. – 2012. – Vol. 90. – P. 85-90.
 42. Vuković J. Simultaneous determination of traces of heavy metals by solid-phase spectrophotometry / J. Vuković, S. Matsuoka, K. Yoshimura [et al.] // Talanta. – 2007. – Vol. 71. – P. 2085-2091.
 43. Алексеев Ю. В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. – Л.: ВО Агропромиздат (Ленинградское отделение), 1987. – С. 56-99.
 44. Титов А.Ф., Казнина Н.М., Таланова В.В. Тяжелые металлы и растения. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2014. – 194 с.
 45. Беспмятников Г. П., Кротов Ю. А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. – Л : Химия, 1985. – 528 с.
 46. Ткаченко А.В. Пестициды и тяжелые металлы в зерне риса/ А.В.Ткаченко, Л.Н.Шинкова, О.М. Дробышева // Сборник научных трудов по материалам Международной научной экологической конференции Аграрные ландшафты, их устойчивость и особенности развития. – Краснодар, 2020. – С.189-190.
 47. Доненко А.П. Технологические стадии процесса переработки риса-сырца на ООО «Южная рисовая компания» [Электронный ресурс] / А.П. Доненко, Т.Г. Короткова, О.В. Мелёхина, Л. А. Пашиян // Научные труды Куб ГТУ: электрон. сетевой политематич. журн. – 2015. – № 4. – С. 338-347. URL: <http://ntk.kubstu.ru/file/395>
 48. Инструкция по определению тяжелых металлов и фтора химическими методами в почвах, растениях и водах при изучении загрязненности

- окружающей среды. /Под. ред. Веригиной К.В./ — М.: Гидрометеиздат, 1978. — 56 с.
49. Кузубова Л.И., Шуваева О.В., Аношин Г.Н. Элементы-экоотоксиканты в пищевых продуктах. Гигиенические характеристики, нормативы содержания в пищевых продуктах, методы определения: Аналит. обзор / ГПНТБ СО РАН, Ин-т неорг. химии, Объединенный ин-т геологии, геофизики и минералогии СО РАН. — Новосибирск, 2000. - Сер. Экология. Вып. 58. — 67 с.
 50. ГОСТ ISO 24333-2017. Зерно и продукты его переработки. Отбор проб./Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации — М.: Стандартинформ, 2017. — 12с.
 51. Лакиза Н.В. Анализ пищевых продуктов : [учеб. пособие] / Н.В. Лакиза, Л.К. Неудачина // М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург : изд-во Урал.ун-та, 2015. —188 с.
 52. ГОСТ 4388-72. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации меди. — М., 1972. —9 с.
 53. Lion J.C. van. Selected Methods of Trace Metal Analysis: biological and environmental samples (Ser. Chem. Analysis, vol. 80) — N.Y.,ect.: A. Wiley — Interscience Publ., 1985. — 360 p.
 54. Басаргин Н.Н. Концентрирование и атомно - абсорбционное определение кобальта (II) при анализе питьевых и природных вод полимерным хелатным сорбентом / Н.Н. Басаргин [и др.] // Заводская лаборатория. — 2008.— Т. 74, № 9.— С. 11-13.
 55. Бабуев М.А. Сорбционное-атомно-абсорбционное определение кадмия (II) в природных водах / М.А. Бабуев [и др.] // Заводская лаборатория. — 2011. — Т. 77, № 8. — С. 3-5
 56. ПНД Ф 14.1:2.44-96. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов кобальта в природных и сточных водах фотометрическим методом с нитрозо- R-солью. — М., 1996. — 9 с.

57. ГОСТ 18293-72. Вода питьевая. Методы определения содержания свинца, цинка, серебра. – М., 1972. – 19 с.
58. РД 52.24.494-2006. Массовая концентрация никеля в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с диметилглиоксимом. – М., 2006. – 12 с.
59. Самохвалов С.Г. Применение пиридилазосоединений для фотометрического определения кобальта в растительном материале /С.Г.Самохвалов, А.А.Титова, А.С. Песис // Химия в сельском хозяйстве.– 1973. – № 11. – С.23-28.
60. ПНД Ф 14.1:2.214-06 (ФР.1.31.2007.03809). Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации железа, кадмия, кобальта, марганца, никеля, меди, цинка, хрома и свинца в пробах природных и сточных вод методом пламенной атомно-абсорбционной спектrophотометрии. – М., 2006. – 22 с.
61. Hazer O. Atomic absorption spectrometric determination of Cd (II), Mn (II), Ni (II), Pb (II) and Zn (II) ions in water, fertilizer and tea samples after preconcentration on Amberlite XAD-1180 resin loaded with L- (2-Pyridylazo) -2-naphthol / O. Hazer, S. Kartal, S. Tokahoglu // Журн. аналит. химии. – 2009. – Т. 64, № 6. – С. 627-632.
62. Короткова Т.Г. Определение содержания металлов в рисе-сырце сорта Регул[Электронный ресурс] / Т.Г. Короткова, С.А. Бушумов, А.П. Доненко, Б.Б. Сиюхова, С.Д. Бурлака // Научные труды Куб ГТУ: электрон. сетевой политематич. журн. – 2020. – № 9. – С. 238-247. URL: <http://ntk.kubstu.ru/file/395>"
63. Чеботарев А.Н. Анализ тенденций развития метода химической цветометрии (Обзор) /А.Н. Чеботарев, Д.В. Снигур, Е.В. Бевзюк, И.С. Ефимова // Методы и объекты хим. анализа. – 2014. – Т. 9, № 1. – С. 4-11.
64. Чеботарев А.Н. Протолитические свойства кремнеземных сорбентов / А.Н.Чеботарев, В.Г.Маркова, Данг Дык Нгуен // Укр. хим. журнал. – 1991. – Т. 57, № 10. – С. 1073–1076.

65. Чеботарьов О. Кислотно-основні та кольорометричні характеристики 4-(2-пиридилазо)резорцину у водних розчинах./О.Чеботарьов, Д.Снігур, К. Бевзюк // Вісник Львівського університету. Серія хім. – 2014. – Вип.55, Ч.1. – С.207-213
66. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. / З. Марченко, М. Бальцежак. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711с.
67. Королева М.В. Определение ртути (II) биологическим и фотометрическим методами/ М.В. Королева, А.Л.Калугин, А.Л.Туманов, А.Д.Зорин // Аналитика и контроль. –2003. – Т.7, №3. – С. 262-266.
68. Чеботарьов О. М. Метод кольорометрії в дослідженні кислотно-основних характеристик барвників рослинного походження /О.М. Чеботарьов, І.С. Єфімова, Н.А. Борісюк , Д. В. Снігур // МОХА. – 2011. – Т. 6, №4. – С. 207-213.
69. Яновская Э.С., Кузовенко В.А., Тертых В.А., Кичкирук О.Ю. Комплексообразование тяжелых металлов с 4-(2-пиридилазо)-резорцином, химически закрепленным на силикагеле // Коорд. химия. – 2007 – 33, №8. – С. 627-631.
70. Апяри В. В. Использование бытовых цветорегистрирующих устройств в количественном химическом анализе/ В. В. Апяри, М. В. Горбунова, А. И. Исаченко, С. Г. Дмитриенко, Ю. А. Золотов // Журн. аналит. химии. – 2017. – Т. 72, № 11. –С. 963–977.