

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова  
Факультет хімії та фармації  
Кафедра аналітичної хімії

## Дипломна робота

на здобуття ступеня вищої освіти магістра

на тему: «Атомно-абсорбційне спектрофотометричне визначення  
плюмбуму, кадмію, купруму і цинку в меду»

«Atomic absorption spectrophotometry determination of lead, cadmium, copper and zinc in honey»

Виконав: студент заочної форми навчання  
спеціальності 102 Хімія

**Денисенко Євген Павлович**

Керівник: к. х. н., доц. Захарія О.М. \_\_\_\_\_  
(підпис)

Рецензент: к. х. н., доц. Раскола Л. А.

Рекомендовано до захисту:  
протокол засідання кафедри  
№ 6 від 17 грудня 2018 р.

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії №\_\_  
протокол № \_\_\_\_ від «\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 р.  
Оцінка \_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_  
(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

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

Голова екзаменаційної комісії  
\_\_\_\_\_ к. х. н., доц. Чеботарьов О. М.  
(підпис)

**Одеса – 2018**

## РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і присвячена розробці методики прямого електротермічного атомно-абсорбційного (ЕТ ААС) визначення Pb, Cd, Cu і Zn в зразках меду за допомогою атомізатора графітова «втулка-фільтр» (ГВФ) з вугільною ниткою-колектором (ВНК).

Мета роботи: оптимізація операційних параметрів, встановлення характеристик і можливостей атомізатора ГВФ з ВНК при прямому ЕТ ААС визначенні мікрокількостей Cu, Zn, Pb і Cd в зразках меду, і створенні на базі отриманих даних простої і ефективної методики відповідного аналізу.

Оптимізовано умови ЕТ ААС визначення Pb, Cd, Cu та Zn при роботі з атомізатором «ГРАФІТ-5М» і підкреслено, що їх випаровування в присутності Pd-Mg ХМ з поверхні ГВФ та ВНК дозволяє без статистично значущих втрат елементів підвищити температуру печі на стадії озолення до 900-1100 °С, а також встановлені відповідні характеристичні концентрації Pb, Cd, Cu та Zn, які становлять 0,16; 0,012; 0,09 і 0,008 мкг/л, відповідно.

Можлива область застосування: визначення мікрокількостей Pb, Cd, Cu та Zn при виконанні сертифікаційних випробувань зразків меду.

*Ключові слова:* атомно-абсорбційна спектрофотометрія, плюмбум, кадмій, купрум, цинк, мед, озолення, атомізація.

Дипломна робота складається з: 73 стор. машинописного тексту, 28 рисунків, 4 табл., 108 використаних джерел літератури.

## ЗМІСТ

	Стор.
<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ .....</b>	<b>5</b>
<b>ВСТУП .....</b>	<b>6</b>
<b>РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ .....</b>	<b>8</b>
<b>1.1. Мед, як основний продукт бджільництва .....</b>	<b>8</b>
<b>1.2. Контамінанти в меді .....</b>	<b>9</b>
<b>1.3. Важкі метали: вміст та шляхи їх потрапляння в мед .....</b>	<b>12</b>
<b>1.4. Вплив іонів Pb, Cd, Cu, Zn на живі організми.....</b>	<b>16</b>
<b>1.5. Методи визначення вмісту важких металів в меді .....</b>	<b>19</b>
<b>1.6. Атомно-абсорбційна спектрофотометрія при визначенні важких металів в меді .....</b>	<b>26</b>
<b>1.7. Методи пробопідготовки меду для визначення важких металів .....</b>	<b>31</b>
<b>РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....</b>	<b>33</b>
<b>2.1. Загальне положення і методика дослідження .....</b>	<b>33</b>
<b>2.2. Прилади, реактиви і допоміжні матеріали.....</b>	<b>33</b>
<b>2.3. Приготування градуювальних і допоміжних розчинів .....</b>	<b>36</b>
<b>2.4. Оптимізація операційних параметрів і встановлення характеристик атомізатору «ГРАФІТ-5М» з ГВФ та ВНК при визначенні Pb, Cd, Zn та Cu в меді .....</b>	<b>37</b>
<b>2.4.1. Оптимізація операційних параметрів атомізатору «ГРАФІТ-5М» при ЕТ ААС визначенні Zn, Cu, Pb та Cd у водних розчинах .....</b>	<b>37</b>
<b>2.4.2. Побудова градуювальних графіків ЕТ ААС визначення Pb, Cd, Cu і Zn у водних розчинах .....</b>	<b>44</b>
<b>2.4.3. Вплив мінеральних та органічних компонентів меду на відносну величину абсорбційності (<math>Q/Q_0</math>) атомів Cd, Zn, Pb та Cu при їх випаровуванні з ГВФ, ВНК та Pd-Mg ХМ .....</b>	<b>47</b>

2.4.4. Вплив мінеральних та органічних компонентів меду на неселективне поглинання світла і атомізацію Cd, Zn, Pb, Cu при їх ET ААС визначенні з ГВФ, ВНК та Pd-Mg ХМ .....	54
2.5. Електротермічне атомно-абсорбційне визначення вмісту Pb, Cd, Cu і Zn в зразках меду .....	59
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	61
<b>ЛІТЕРАТУРА</b> .....	62

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

РФА – рентгенофлуоресцентний аналіз

НАА – нейтронно-активаційний аналіз

ІЗП-МС – мас-спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою

ІЗП-АЕС – атомно-емісійна спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою

ААС – атомно-абсорбційна спектрофотометрія

АА – атомна абсорбція

ЕТ ААС – електротермічна атомно-абсорбційна спектрофотометрія

ПЛ – платформа Львова

ГВФ – графітова «втулка-фільтр»

ВНК – вугільна нить-колектор

ХМ – хімічний модифікатор

## ВСТУП

Довкілля за сучасних екологічних умов характеризується підвищеним вмістом шкідливих речовин. Промисловість у всіх різноманітних її проявах спричиняє високе техногенне навантаження важкими металами на об'єкти довкілля.

Нині важкими металами забруднено близько 20%, а радіонуклідами - 12% сільськогосподарських угідь України. Важкі метали становлять значну частину забруднювачів навколишнього середовища, а по токсичності займають 2 місце після пестицидів. З об'єктів довкілля важкі метали, переважно з продуктами харчування, потрапляють у живі організми, де спричиняють цілу низку порушень на клітинному та організмовому рівнях.

У теперішній час залишається актуальним питання екологічної безпеки продуктів харчування для людини, у тому числі продуктів бджільництва, а саме меду натурального.

У натуральному меді відповідно до вимог Національного стандарту України визначають вміст таких токсичних елементів, як свинець, кадмій та арсену. Їх кількість у натуральному меді не має бути більшою ніж відповідно 1,00; 0,05 і 0,50 мг/кг натуральної маси. Концентрація токсичних елементів у меді є одним з найважливіших критеріїв його безпеки для споживачів.

У зв'язку із цим виникає необхідність дослідження меду натурального на відсутність токсичних елементів. В умовах жорсткості вимог до якості цього продукту бджільництва дана проблема є актуальною.

Тому визначення важких металів в продуктах харчування, в тому числі в меді, необхідно при виконанні відповідних сертифікаційних випробувань.

Сучасна аналітична хімія пропонує досить великий арсенал методів: інверсійну вольтамперометрію, емісійний спектральний аналіз, в т.ч. з індуктивно-зв'язаною плазмою і мас-спектрометрією (ІЗП-МС), а також електротермічну атомно-абсорбційну спектрофотометрію (ЕТ ААС), з яких два останніх представляються найбільш ефективними.

Використання ЕТ ААС методу представляється особливо перспективним

у зв'язку з можливістю в ряді випадків виключити трудомістку і тривалу процедуру попередньої пробопідготовки досліджуваних зразків. Однак при прямому визначенні мікроелементів, включаючи Cu, Zn, Pb і Cd, часто доводиться брати до уваги різні перешкоди, які впливають на точність результатів відповідного аналізу. Для їх усунення або зниження пропонуються різні способи і прийоми, з яких найбільш поширеними є пристрої з розділеними зонами випаровування і атомізації, такі як платформа Львова та графітова «втулка-фільтр» (ГВФ) з вугільною ниткою-колектором (ВНК).

Об'єктом дослідження є мед натуральний квітковий.

Метод дослідження – електротермічна атомно-абсорбційна спектрофотометрія з графітовою «втулкою-фільтром» (ГВФ) та вугільною ниткою-колектором (ВНК).

Таким чином, мета даної роботи, полягає в створенні простої, точної і ефективної методики атомно-абсорбційного спектрофотометричного визначення мікрокількостей Cu, Zn, Pb і Cd в зразках меду.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- оптимізувати операційні параметри програмованого нагріву печі атомізатору «ГРАФІТ-5М» з ГВФ і ВНК при ЕТ ААС визначенні Pb, Cd, Cu, Zn, в т.ч. в присутності Pd-Mg ХМ;
- встановити вплив мінеральних (NaCl, KCl,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ) і органічних (білків та вуглеводів) макрокомпонентів меду на абсорбційність атомів Pb, Cd, Cu, Zn, а також на неселективне поглинання світла при їх прямому ЕТ ААС визначенні за допомогою ГВФ, ВНК і Pd-Mg ХМ;
- розробити методики прямого ЕТ ААС визначення мікрокількостей Pb, Cd, Cu, Zn в зразках меду і встановити їх метрологічні характеристики.

## ВИСНОВКИ

1. Оптимізовано умови ЕТ ААС визначення Pb, Cd, Cu та Zn при роботі з атомізатором «ГРАФІТ-5М» і підкреслено, що їх випаровування в присутності Pd-Mg ХМ з поверхні ГВФ та ВНК дозволяє без статистично значущих втрат елементів підвищити температуру печі на стадії озолення до 900-1100 °С, покращуючи тим самим умови мінералізації зразків меду. Встановлено, що при цьому характеристична концентрація Pb, Cd, Cu та Zn становить 0,16; 0,012; 0,09 і 0,008 мкг/л, відповідно, і є достатньою для вирішення відповідних задач.

2. Показано, що техніка виконання ЕТ ААС визначень Pb, Cd, Cu та Zn з ГВФ, ВНК та Pd-Mg ХМ дозволяє практично повністю усунути неселективне поглинання світла, а також вплив на результати аналізів до 1,5 г/л основних мінеральних і до 100 г/л органічних компонентів меду.

3. Отримані дані оброблені відповідно до основних правил математичної статистики, які підтвердили їх задовільні характеристики. Час одного елементо-визначення не перевищує 10-15 хвилин, а величина відносного стандартного відхилення не перевищує 10 %.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Экспертиза продуктов пчеловодства. Качество и безопасность: Учебник / Под общ. ред. В. М. Позняковского. – 2 е изд., испр. и доп. – СПб.: Издательство «Лань», 2017. – 384 с.
2. Осинцева Л. А. Технология, показатели качества, безопасности и товароведная оценка меда: учеб. пособие/Новосиб. гос. аграр. ун-т. – Новосибирск, 2012. – 132 с.
3. Экспертиза меда и способы обнаружения его фальсификации: Учебное пособие / В. И. Заикина. – 3-е изд. – М.: Издательско-торговая корпорация «Дашков и К°», 2017. – 166 с.
4. Комлацкий В. И. Химический состав меда от пчел разных пород / В. И. Комлацкий, С. А. Плотников // Пчеловодство. – 2006. – № 2. – С. 54–56.
5. Плахтій П.Д., Підгорний В.К. Лікування продуктами бджільництва: Науково-популярне видання. – Вид. 2-ге, переробл. і доповн. – Кам'янець-Подільський: ПП «Медобори-2006», 2011. – 64 с.
6. Stefan Bogdanov. Contaminants of bee products. *Apidologie*, Springer Verlag, 2006, 37 (1), pp.1-18.
7. Mutinelli F. European legislation governing the authorisation of veterinary medicinal products with particular reference to the use of drugs for the control of honey bee diseases, *Apiacta* 38, 2003, pp.156–168.
8. Bogdanov S., Charrière J.D., Imdorf A., Kilchenmann V., Fluri P. Determination of residues in honey after treatments with formic and oxalic acid under field conditions, *Apidologie* 33, 2002, pp. 399-409.
9. Moosbeckhofer R., Pechhacker H., Unterweger H., Bandion F., Heinrich-Lenz A. (2003) Investigations on the oxalic acid content of honey from oxalic acid treated and untreated bee colonies, *Eur. Food Res. Technol.* 217, 49–52.
10. Все о мёде: производство, получение, экологическая чистота и сбыт: пер. с нем. / Хельмут Хорн, Корд Люльман. Издательство Астрель 2011, 316 с.

11. Waite R., Brown M., Thompson H., Bew M. Control of american foulbrood by eradication of infected colonies, *Apiacta* 38, 2003, pp. 134–136.
12. Bogdanov S., Kilchenmann V., Seiler K., Pfefferli H., Frey T., Roux B., Wenk P., Noser J. Residues of p-dichlorobenzene in honey and beeswax, *J. Apic. Res.* 43, 2004, pp. 14–16.
13. EC (2001) Final report of a mission carried out in Turkey from 8 to 12 October 2001, in order to evaluate the control of residues in live animals and animal products.
14. Kalnins M.A., Detroy B.F. Effect of wood preservative treatment of beehives on honey bees and hive products, *J. Agric. Food Chem.* 32, pp. 1176–1180.
15. Кайгородов Р.В., Леготкина Г.И. Контроль остаточных количеств пестицидов в продуктах пчел. *Пчеловодство*. – 2011. – №1. – С. 6–9.
16. Levchenko V. I., Rozumnyuk A. V., Novozhytska Y. M. et al. The veterinary toxicology of laboratory. *Bila Tserkva*, 2012, 216 p.
17. Lischuk A. M., Galenko R. S., Ecological and toxicological evaluation of honey over the content of residual amounts of persistent organochlorine pesticides. *Proc. of the Scientific Journal of the National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine*, Kyiv, 2009, pp. 207–213.
18. Порівняльний аналіз вмісту хлороорганічних та фосфорорганічних пестицидів у меді та продуктах бджільництва / Г. А. Скрипка, В. В. Касянчук // *Біологія тварин*. - 2015. - Т. 17, № 1. - С. 99-108.
19. Скрипка Г. А. Джерела небезпечних пестицидів для продукції бджільництва / Г. А. Скрипка // *Вісник Сумського національного аграрного університету. Серія : Ветеринарна медицина*. - 2014. - Вип. 1. - С. 48-52.
20. Russell D., Meyer R., Bukowski J. Potential impact of microencapsulated pesticides on New Jersey apiaries, *Am. Bee J.* 138, 207–210.
21. Kubik M., Nowacki J., Pidek A., Warakomska Z., Michalczyk L., Goszczynski W. Pesticide residues in bee products collected from cherry trees

protected during blooming period with contact and systemic fungicides, *Apidologie* 30, 521–532.

22. Kaufmann A., Kaenzig A. Contamination of honey by the herbicide Asulam and its antibacterial active metabolite sulfanilamide, *Food Addit. Contam.* 21, 564–571.

23. Радіоекологічна оцінка продуктів бджільництва, отриманих в умовах Житомирського Полісся / М. М. Кривий, С. П. Вербельчук, Д. В. Лісогурська, О. В. Лісогурська // *Аграрна наука, освіта, виробництво: європейський досвід для України : матеріали Міжнар. наук.-практ. конф.*, 17–18 листоп. 2015 р. – Житомир: ЖНАЕУ, 2015. – С. 367–369.

24. Радіологічний контроль меду бджолиного з різних регіонів України / Л. Лазарева, В. Постоєнко // *Продовольча індустрія АПК.* - 2016. - № 5. - С. 39-42.

25. Williams I.H. The EU regulatory framework for GM foods in relation to bee products, *Bee World* 83, 78–87.

26. Алексеев Ю. В. Тяжелые металлы в агроландшафте [Текст] / Ю. В. Алексеев – СПб.: ПИЯФ РАН, 2008. – 12-107 с.

27. Пастухова Н.Л. Детоксикация тяжелых металлов у растений / Н. Л. Пастухова // *Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона.* - Донецк: ДонНУ, 2008. - Вып. 8. - С. 218-225.

28. Р.Р. Фаткуллин, Ю.А. Гизатулина Тяжёлые металлы в трофической цепи «почва – растение – тело пчелы – продукты пчеловодства» // *Известия Оренбургского государственного аграрного университета.* - 2017. - № 4 (66), ч. 2. - С. 271-273.

29. Пашаян С.А. Свойства миграции тяжелых металлов // *Пчеловодство.* - 2006. - № 9. - С. 12-13.

30. Василяди Г. К., Коцур Л.Н. Накопление химических элементов в медоносах и меду // *Пчеловодство.* – 2005. - №3. с.14.

31. Бурмистрова, Л.А. и др. Особенности накопления токсичных элементов отдельными продуктами пчеловодства / Л.А.Бурмистрова,

Т.М.Русакова, А.С.Лизунова, Л.В.Репникова. Современные технологии производства и переработки меда // Материалы Межд. науч.-практ. конф. по пчеловодству - Новосибирск, 2008. - С. 13-19.

32. Рязанов С.Ф. Вміст радіонуклідів і важких металів у продукції бджільництва *Агроекологічний журнал*. – 2009. – № 1. – С. 9-11.

33. Вміст важких металів у гречаному меді за різного техногенного навантаження на довкілля / І. І. Саранчук // *Передгірне та гірське землеробство і тваринництво*. - 2012. - Вип. 54(2). - С. 172-175.

34. Madras-Majewska B., Jasinski Z., Zarski T., Zarska H. (2002) The content of mercury in honeybee body and bee products originating from different region of Poland, 5th Int. Conf. on the Black Bee *Apis mellifera mellifera*, Wierzba, Poland, 2–6 September 2002, pp. 101–102.

35. Русакова, Т.М. Исследование токсичных элементов в продуктах пчеловодства /Т.М.Русакова, Л.А.Бурмистрова, Л.В.Репникова, и др. // *Пчеловодство*, 2006. - №9. - С. 10-13.

36. Gonzalez-Miret M., Terrab A., Hernanz D. Multivariate Correlation between color and mineral composition of honey and their botanical origin. *Jornal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, vol. 53 (7), pp. 2574–2580.

37. Вміст важких металів у тканинах бджіл та їх продукції залежно від агроекологічних умов карпатського регіону / І. І. Ковальчук, Р. С. Федорук // *Біологія тварин*. - 2013. - Т. 15, № 4. - С. 54-65.

38. Давыдова С.Л. Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века / С.Л. Давыдова, В.И. Тагасов: учеб. пособие. – М., 2002. – 140 с.

39. Оберлис Д., Харланд Б., Скальный А. Биологическая роль макро- и микроэлементов у человека и животных. – СПб.: Наука, 2008. – 544 с.

40. Шунелько, Е.В. Экологическая оценка городских почв и выявление уровня токсичности тяжелых металлов методом биотестирования [Текст]/ Е.В.Шунелько, А.И.Федорова // *Вестник Воронежского университета. Серия География и Геоэкология*. - 2002. -№ 1. - С . 93-104.

41. Параняк Р.П. Шляхи надходження важких металів в довкілля та

їх вплив на живі організми / Р.П. Параняк, Л.П. Васильцева, Х. І. Макух // Біологія тварин. – 2007. – Т. 9, № 3. – С. 83–89.

42. Fowler B. A., Whittaker M. H., Lipsky M. et all. /Oxidative stress induced by lead, cadmium and arsenic mixtures: 30-day, 90-day, and 180-day drinking water studies in rats: an overview. // *Biometals*. – 2004. – 17(5). – P. 567–568.

43. Waalkes M. P. Cadmium carcinogenesis in review. // *J. Inorg. Biochem.* – 2000. – 79. – P. 241–244.

44. Спринчак, Д.В. Детоксикация тяжелых металлов (свинца и кадмия) в системе "почва - растение - животное": автореферат дис. ... канд.биол.наук: 03.00.16 / Спринчак Дмитрий Викторович. - Новосибирск, 2004. - 25 с.

45. Фатеева Н.Ю. Токсична дія важких металів на живі організми та шляхи її зменшення // *Актуальні питання сьогодення*. – 2018. – Том 7. – С. 108-110.

46. Song J., Zhao F. J., Luo Y. M., McGrath S. P., Zhang Hao / Copper uptake by *Elsholtzia splendens* and *Silene vulgaris* and assessment of copper phytoavailability in contaminated soils. // *Environmental Pollution*. – 2004. – 128. – P. 307–315.

47. Ладонин Д.В. Соединения тяжелых металлов в почвах - проблемы и методы изучения // *Почвоведение*. 2002. № 6. С. 682-692.

48. Барашков, Г. К. Использование законов межэлементных взаимодействий для понимания механизмов некоторых заболеваний человека / Г. К. Барашков, Л. И. Зайцева // *Биомедицинская химия*. – 2008. – т. 54, вып. 3. - С. 266-277.

49. Скосырских Л.Н., Столбова О.А., Скосырских А.В. Оценка качества меда по содержанию тяжелых металлов // *Современные проблемы науки и образования*. – 2016. – № 6.

50. М. Отто. Современные методы аналитической химии. 3-е издание. Москва: Техносфера, 2008. - 544 с.

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. Кулапина Е.Н. Электрохимические методы анализа. Саратовский гос. ун-т им. Н. Г. Чернышевского. - 2-е изд., доп. - Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 2007. – 105

53. Хенце Г. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика / Г. Хенце; пер. с нем. - 2-е изд. (эл.). - М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. - 284 с.

54. ГОСТ 26931-86 Сырье и продукты пищевые. Методы определения меди

55. ГОСТ 26932-86 Сырье и продукты пищевые. Методы определения свинца

56. ГОСТ 26933-86 Сырье и продукты пищевые. Методы определения кадмия

57. ГОСТ 26934-86 Сырье и продукты пищевые. Методы определения цинка

58. МВИ-08-01 Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов меди, свинца, кадмия и цинка в пищевых продуктах, продовольственном сырье на полярографе с электрохимическим датчиком “Модуль ЕМ-04”.

59. Albana R. Mehmeti, Merita Shehdula, Ismet Hashani, Selim Jusufi, Musaj Paqarizi / Electrochemical investigation of heavy metals in honey in some regions of Kosovo. // International journal of ecosystems and ecology science (IJEES) (Vol.2, No. 2). - Page: 89-94.

60. Білорус Н. В., Купчик О. Ю. Визначення вмісту важких металів у медових зразках методом інверсійної вольтамперометрії, Донецький національний університет імені Василя Стуса, Десята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю “Хімічні проблеми сьогодення”. – 2017. – С. 8-9.

61. Olena Kupchyk, Stripping voltamperometric determination of heavy metals in honey samples // *Chemistry & Chemical technology.*, 2017, Vol. 11, No. 3, pp. 285–290.
62. ГОСТ 33824-2016 Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперометрический метод определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка).
63. Паршаков С.И. Вольтамперометрическое определение тяжелых металлов с использованием методологии распознавания образов / С.И. Паршаков, Л.В. Алешина, Н.Ю. Стожко, А.З. Брайнина, Г.Н. Липунова // *Аналитика и контроль.* – 2006. – Т.10, № 3 - 4. – С. 276 - 281.
64. Мельниченко Т. І. Проблемні питання визначення мікроелементів методом інверсійної вольтамперометрії і шляхи їх вирішення / Т. І. Мельниченко, О. Д. Петренко // *Журнал Хроматографічного товариства.* - 2014. - Т. 14, № 1-4. - С. 44-51.
65. Крупская Т. К., Лосева Л. П., Ануфрик С. С. Возможности рентгенофлуоресцентного анализа в исследовании микроэлементного состава пищевых продуктов и сырья // *Пищевая промышленность: наука и технология.* – 2013. – № 4 (22).
66. Черноруков Н.Г., Нипрук О.В. Теория и практика рентгенофлуоресцентного анализа. Электронное учебно-методическое пособие. Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. Ниж-ний Новгород. – 2012. – 57 с.
67. Rogerta Dalipi, Laura Borgese, Eva Marguí, Emanuele Sangiorgi and Laura E. Depero. / Total reflection X-ray fluorescence technique for multi-elemental analysis of food. // *Spectroscopy Europe* 29(1):12-15.
68. A. Khuder, M. Ahmad, R. Hasan, G. Saour / Improvement of X-ray fluorescence sensitivity by dry ashing method for elemental analysis of bee honey. // July 2010, *Microchemical Journal* 95(2):152-157.
69. Погребенник В.Д. Застосування рентгенофлуоресцентного аналізу для визначення вмісту важких металів у відходах цукрового

виробництва / В.Д. Погребенник, Р.Б. Чаповська, А. Барига // Вісник цукровиків України. – 2013. - №8 (87). – С.22-23.

70. Куцан О. Т. Визначення неорганічних елементів у меді та імаго бджіл методом рентген-флуоресцентного аналізу / О. Т. Куцан, О. Л. Оробченко, Р. В. Доценко, С. М. Немкова // Ветеринарна медицина. - 2013. - Вип. 97. - С. 444-445.

71. Braziewicz, J., Fijal, I., Czyzewski, T. / PIXE and XRF analysis of honey samples. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms 187(2):231-237.

72. Прокопенко, О. В. Нейтронно-активаційний аналіз: методика досліджень / О. В. Прокопенко // Вісник КНУ Шевченка: Сер. Юридичні науки. - 2005. - № 63/64. - С. 61-63.

73. М.В. Фронтасьева. Нейтронный активационный анализ в науках о жизни. Обзор. «Физика элементарных частиц и атомного ядра», 2011, Том. 42, № 2 р. 636-716.

74. Kropf, Urška; Stibilj, Vekoslava; Jaćimović, Radojko; Bertoncej, Jasna; Golob, Terezija; Korošec, Mojca. / Elemental Composition of Different Slovenian Honeys Using k<sub>0</sub>- Instrumental Neutron Activation Analysis. // Journal of AOAC International, Volume 100, Number 4, July-August 2017, pp. 871-880(10).

75. S. A. Agaja. / Instrumental Neutron Activation Analysis of Honey Samples from Lokoja and Suleija North Central Nigeria. // Journal of Scientific Research and Reports, Vol.: 3, Issue.: 3 (01-15 February), pp. 421-426.

76. M.Almeida-Silva, N.Canha, C.Galinha, H.M.Dung. / Trace elements in wild and orchard honeys. // Applied Radiation and Isotopes, Volume 69, Issue 11, November 2011, Pages 1592-1595.

77. Беяцкий, В. Н. Основы методов атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии: учеб.-метод. пособие / В. Н. Беяцкий. – Минск: БГМУ, 2015. – 40 с.

78. Беккер Ю. Спектроскопия / Ю. Беккер. - М. : Техносфера, 2009.- 528 с.
79. М. Отто. Современные методы аналитической химии. 3-е издание. Москва: Техносфера, 2008. - 544 с.
80. Maria Chudzinska, Anna Debska, Danuta Baralkiewicz. / Method validation for determination of 13 elements in honey samples by ICP-MS. // Accreditation and Quality Assurance 17(1), February 2012, Volume 17, Issue 1, pp 65–73.
81. Serap Kilic Altun, Hikmet Dinç, Nilgün Paksoy / Analyses of Mineral Content and Heavy Metal of Honey Samples from South and East Region of Turkey by Using ICP-MS. // International Journal of Analytical Chemistry Volume 2017, Article ID 6391454, 6 pages.
82. BL Batista, LRS Da Silva, BA Rocha, JL Rodrigues, AA Berretta-Silva, Multi-element determination in Brazilian honey samples by inductively coupled plasma mass spectrometry and estimation of geographic origin with data mining techniques, Food Research International 49 (1), 209-215.
83. M. D. Ioannidou, G. A. Zachariadis, A. N. Anthemidis, J. A. Stratis. / Direct determination of toxic trace metals in honey and sugars using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. // Talanta, Volume 65, Issue 1, 15 January 2005, Pages 92-97.
84. Dilek Demirezen, Ahmet Aksoy. / Determination of heavy metals in bee honey using by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). // G.U. Journal of Science 18(4): 569-575 (2005).
85. Hasan Mohammadi Aghamirlou, Monireh Khadem, Heavy metals determination in honey samples using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry Aghamirlou et al. Journal of Environmental Health Science & Engineering (2015), pp 13-39.
86. Andrew Taylor, Nicola Barlow, Martin P. Day, Sarah Hill, Nicholas Martin and Marina Patriarca. / Atomic Spectrometry Update: review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages. // J. Anal.

At. Spectrom., 2018, 33, 338-382.

87. Янович Д. В. Застосування методу атомно-абсорбційної спектрофотометрії з електротермічною атомізацією для аналізу вмісту мінеральних елементів в меді // Науковий вісник ветеринарної медицини: Зб.наук. праць. – Біла Церква, 2010. – Вип.5(78). – с. 15-25.

88. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный анализ: Учебное пособие. - СПб.: Издательство «Лань», 2011. - 304 с.

89. Бейзель Н. Ф. Атомно-абсорбционная спектрометрия: Учеб. пособие / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2008. 72 с.

90. Ермаченко, Л.А. Атомно-абсорбционный анализ в санитарно-гигиенических исследованиях : Метод. пособие / Ермаченко Л. А.; Под ред. Подуновой Л. Г. - М. ; Чебоксары : Чувашия, 1997. - 207 с.

91. ГОСТ 30178-96 Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов.

92. ГОСТ Р 56149-2014 Продукты пчеловодства. Атомно-абсорбционный метод определения минерального состава.

93. Ерохина СИ., Ермаченко Л.А. Обеспечение безопасности пищевых продуктов на основе использования электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии // Пищевая промышленность, 2002, № 1, С. 37-46.

94. ГОСТ EN 14083-2013 Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Определение свинца, кадмия, хрома и молибдена с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии с атомизацией в графитовой печи с предварительной минерализацией пробы при повышенном давлении.

95. МУК 4.1.986-00 Методика выполнения измерений массовой доли свинца и кадмия в пищевых продуктах и продовольственном сырье методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии: Методические указания - М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2000. - 32 с.

96. Razzagh Mahmoudi, Karim Mardani, Bahare Rahimi. / Analysis of

Heavy Metals in Honey from North-Western Regions of Iran. // *Journal of Chemical Health Risks* (2015), 5(4), pp. 251–256.

97. Katskov D. A. Use of a furnace with a graphite filter for electrothermal atomic absorption spectrometry / D. A. Katskov, R. Schwarzer // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1994. – №9. – P. 431–436.

98. Canário C. M. Direct determination of Cd and Pb in edible oils by atomic absorption spectrometry with transverse heated filter atomizer / C. M. Canário, D. A. Katskov // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2005. – №20. – P. 1386–1388.

99. Dessuy M. B. Method development for the determination of lead in wine using electrothermal atomic absorption spectrometry comparing platform and filter furnace atomizers and different chemical modifiers / M. B. Dessuy, M. G. R. Vale // *Talanta.* – 2008. – №74. – P. 1321–1329.

100. Anselmia A. Determination of trace elements in automotive fuels by filter furnace atomic absorption spectrometry / A. Anselmia, P. Tittarelli // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* – 2002. – №57. – P. 403–411.

101. Носкова Г.Н., Заичко А.В., Иванова Е.Е. Минерализация пищевых продуктов. Методическое пособие по подготовке проб для определения содержания токсичных элементов. Практ. рук-во. – Томск: ТПУ, 2010. –30 с.

102. ДСТУ 7670:2014 Сировина і продукти харчові. Готування проб. Мінералізація для визначання вмісту токсичних елементів.

103. BS EN 14084:2003 Foodstuffs – Determination of trace elements – Determination of lead, cadmium, zinc, copper and iron by atomic absorption spectrometry (AAS) after microwave digestion.

104. МУК 4.1.985-00 Определение содержания токсичных элементов в пищевых продуктах и продовольственном сырье. Методика автоклавной пробоподготовки.

105. Volynsky A. Proposed mechanism for the action of palladium and nickel modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry / A. Volynsky, S. Tikhomirov, A. Elagin // *Analyst.* – 1991. – Vol. 116. – P. 145–148.

106. U. Rohr, Korrosionsphaenomene und Wirkungsmechanismen in der Graphitrohr – Atomabsorptionsspektrometrie, Dissertation, Darmstadt, 1996.

107. Volynsky A. B. Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry / A. B. Volynsky // Spectrochim. Acta Part B. – 2000. – Vol. 55. – №2. – P. 103–150.

108. Welz B. Palladium Nitrate-Magnesium Nitrate Modifier for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Part 5. Performance for the Determination of 21 Elements / B. Welz, G. Schlemmer, J. R. Mudakavi // J. Anal. At. Spectrom. – 1992. – Vol. 7. – P. 1257–1271.