

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Направление подготовки: *Химия*

Образовательная программа: *Химия*

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**

«Разработка методики дугового атомно-эмиссионного многоэлементного анализа картофеля»

Студент 4-го курса:

Долбич Владимир Александрович

Уровень/ступень образования:

бакалавриат

Научный руководитель:

асс., к. х. н. Савинов Сергей Сергеевич

Заведующий кафедрой:

проф., д.х.н. Ермаков Сергей Сергеевич

Санкт-Петербург

2017

## СОДЕРЖАНИЕ

|  |           |
|--|-----------|
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....   | 3         |
| ВВЕДЕНИЕ .....   | 4         |
| <b>1. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КАРТОФЕЛЯ.....</b>   | <b>5</b>  |
| 1.1    Питательные свойства и витаминный состав картофеля.....   | 5         |
| 1.2    Элементный состав картофеля влияние элементов на организм<br>человека.....  | 6         |
| 1.3    Существующие методы определения элементного состава картофеля   | 13        |
| <b>2. РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО<br/>СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА БЕЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ<br/>МИНЕРАЛИЗАЦИИ.....</b> | <b>17</b> |
| 2.1    Схема экспериментальной установки.....  | 17        |
| 2.2    Подбор оптимальной массы навески.....   | 19        |
| 2.3    Оптимальные параметры формы нижнего электрода .....   | 21        |
| 2.4    Подбор оптимального межэлектродного расстояния .....  | 22        |
| 2.5    Подбор оптимального значения силы тока дугового разряда.....  | 23        |
| 2.6    Подбор оптимального спектральным буфером.....   | 25        |
| 2.7    Подбор оптимального содержания спектральной добавки.....  | 26        |
| 2.8    Построение градуировочной зависимости .....   | 27        |
| <b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>   | <b>32</b> |
| <b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>  | <b>33</b> |

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ET-AAS – атомно-абсорбционный спектральный анализ с электротермической атомизацией.

FAAS – атомно-абсорбционный спектральный анализ с пламенной атомизацией.

ICP-AES – атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой.

ICP-MS – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

XRF – рентгенофлуоресцентный анализ

СКО – среднее квадратичное отклонение

ОСКО – относительное среднее квадратичное отклонение

ОСШ – отношение сигнал-шум

ПДК – предельно допустимая концентрация.

ПО – предел обнаружения

СС – средняя концентрация

$l$  – межэлектродное расстояние

$n_e$  – число электронов

$T$  – температура плазмы

## ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день картофель остается одним из самых популярных продуктов питания как в России, так и в мире. Среди пищевых продуктов картофель по производственным объемам в мире занимает 4-е место и 2-е место в России. По среднему душевому потреблению картофеля Россия занимает 4-е место после таких стран как Беларусь, Украина и Киргизия. Картофель и продукты на его основе имеют высокую питательную ценность. Существует большое количество различных готовых пищевых продуктов на основе картофеля такие как растворимые сублимированные пюре, хлопья, чипсы, что обуславливает столь высокий уровень потребления.

На состав картофеля влияют множество факторов. В силу многих причин в том числе и экономических, картофель может выращиваться в почве не пригодной для сельскохозяйственного использования, для полива может использоваться непригодная к использованию вода, а также могут использоваться некачественные удобрения, что ведет к накоплению в картофеле опасных для организма веществ. Такими веществами могут быть тяжелые металлы. Попадая в организм человека вместе с пищей, они могут причинить значительный вред здоровью. Например, свинец способен накапливаться в организме человека и вызывать патологические изменения в органах и тканях что может привести к смерти. В этой связи существует необходимость определения содержания тяжелых металлов в пищевых продуктах.

Существующие методы анализа картофеля подразумевают кислотную минерализацию образца, что ведет к использованию реактивов особой степени очистки, что увеличивает стоимость и трудоемкость анализа, а также несет риск загрязнения образца. Целью данной работы является разработка методики дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа картофеля без кислотной минерализации.

# 1. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КАРТОФЕЛЯ

## 1.1. Питательные свойства и витаминный состав картофеля

В зависимости от условий произрастания, сорта, способа приготовления и прочих факторов питательный состав картофеля может изменяться [1, 2, 3]. Основные питательные свойства картофеля обусловлены высокой энергетической ценностью

305 кДж/100 г большим разнообразием витаминов, а также обширным содержанием минеральных веществ. Несмотря на некоторые различия в условиях сбора и хранения, и использования для анализа разных сортов картофеля, что влияет на содержание элементов в исследуемом материале, в литературе встречаются некоторые усредненные данные по содержанию питательных веществ. (Таблица 1).

**Таблица 1.** Пищевая ценность и содержание элементов в картофеле [1-6]

| <i>Вещество</i>       | <i>Содержание на 100г картофеля, г.</i> |
|-----------------------|---|
| Вода                  | 76                                      |
| Белки                 | 2,0                                     |
| Жиры                  | 0,4                                     |
| Моно и дисахариды     | 1,3                                     |
| Крахмал               | 15,0                                    |
| Органические кислоты* | 0,2                                     |
| Клетчатка             | 1,0                                     |

\*-в расчете на яблочную кислоту

Витаминная составляющая картофеля разнообразна и способна частично восполнить потребность человека [6]. В картофеле содержатся витамины группы В: тиамин, рибофлавин, холин, пантотеновая кислота, пиридоксин. Отсутствие витаминов данной группы в повседневном рационе может привести к тяжелым последствиям, вызвать ряд заболеваний и стрессовых состояний (синдром Корсакова, Бери-бери, злокачественные опухоли, нарушения обмена веществ) [7, 8, 9, 10]. Никотиновая кислота обладает ноотропным эффектом и участвует в регуляции мозгового кровообращения.

Питательные вещества в картофеле разнообразны и одновременное определение каждого невозможно. Однако существует ряд элементов оказывающих пагубное влияние на здоровье человека, вне зависимости от их молекулярной формы. В связи с чем возникает необходимость определения элементного состава картофеля.

## **1.2. Элементный состав картофеля и влияние элементов на организм человека**

Потребляемый человеком в пищу картофель содержит питательные вещества и эссенциальные элементы, которые участвуют во многих биохимических процессах в организме. Их баланс играет важную роль в адаптивных процессах, общем состоянии здоровья. Также существуют элементы, поступление которых в организм необходимо контролировать по причине их пагубного влияния на здоровье человека. Такими элементами являются Pb, Cd, Co, As, Cr, Ba, V, Mo.

Содержание Pb в картофеле оценивается в 0,3 – 1,7 мг/кг [11] при предельно допустимой концентрации (ПДК) 0,5 мг/кг [12]. механизм влияния Pb на жизнедеятельность картофеля не изучен [13]. Pb чрезвычайно вреден для организма человека обладает накопительным эффектом и вызывает необратимые изменения в организме человека. Наиболее уязвимы к Pb дети т.к. в период формирования организма большая часть поступившего Pb остается в организме. Независимо от источника и формы поступления Pb, в организме ребенка остается в 4-5 раз больше Pb, чем в организме взрослого человека [14]. Даже в относительно безопасных концентрациях (при отсутствии видимых симптомов отравления) у детей проявляются изменения в активности мозга, такие как снижение коэффициента умственного развития, сокращение продолжительности концентрации внимания, психические и поведенческие изменения. В медицинской литературе описана «свинцовая» энцефалопатия, выраженная головной болью и эпилептическими припадками [15]. Pb имеет свойство накапливаться в определенных органах и тканях таких как мозг, как головной, так и спинной, почки, печень, кости. Не получено достоверных данных о безопасном уровне концентрации Pb в организме. Установлено, что вместе с ростом концентрации Pb в организме усугубляется

и характер изменений симптомов, вызванных Pb [16]. Воздействие Pb вызывает гипертензию, анемию, почечную недостаточность иммунный токсикоз, и влияет на репродуктивную функцию человека [14,16]

Содержание Cd в клубнях картофеля оценивается в 0,001-0,08 мг/кг при ПДК

0,03 мг/кг. Cd является губительным для растений элементом, т.к. замещает некоторые металлы (Ca, Zn) в ферментах, подавляет поглощение микроэлементов (Mn, Fe) корнями. Cd опасен для здоровья человека, смертельная доза составляет 150 мг/кг массы тела [17]. Из всех форм Cd, которые могут воздействовать на организм, наиболее опасной является вдыхание паров CdO [18], однако Cd поступает в организм еще и с потребляемой пищей. Cd относится к редким и рассеянным элементам и имеет наибольшую концентрацию в окружающей среде после продолжительного техногенного воздействия [19]. Cd является канцерогеном и кумулятивным ядом, т.о. накапливаясь в организме может провоцировать онкологические новообразования. Помимо этого, Cd угнетает центральную нервную систему, печень и почки, нарушает фосфорно-кальциевый обмен, посредством связи с (-SH) группами изменяет активность многих ферментов. Будучи антагонистом Ca, Cd замещает его в костной ткани, провоцируя развитие остеопороза, остеомалации. Как и Pb, Cd ведет к развитию энцефалопатии у детей [20].

Содержание Co в картофеле находится в диапазоне 0,09-0,2 мг/кг. Co может стимулировать клеточную репродукцию листьев растений, способствует увеличению толщины и объема мезофила в листьях, числа и размеров клеток столбчатой и губчатой пархимы листа. Co оказывает влияние на образование и функционирование фотосинтетического аппарата [21]. В организм человека Co попадает с пищей и является жизненно необходимым элементом, входит в состав витамина B<sub>12</sub>, кобаламина, однако избыток Co вызывает «кобальтовую кардиомиопатию» [22, 23].

Содержание Cr в картофеле 0,08-0,21 мг/кг. Достоверных сведений того, что Cr является необходимым элементом для растений, не получено [22, 24]. Однако существуют данные, что Cr неспецифично активирует некоторые ферменты [25]. Для человека Cr – один из биогенных элементов, участвует в обмене липидов и белков. Снижение поступления Cr в организм приводит к увеличению содержания холестерина, задержке роста, изменения глюкозного баланса. Избыточное поступление Cr в организм оказывает

токсическое действие, пороговым значением является доза в 200 мг/сутки, а разовая доза в 3 г (в пересчете на металл) является смертельной.

Содержание Ва в картофеле менее 0,7 мг/кг [26]. Относительно безопасными считаются нерастворимые соединения Ва, такие как  $BaSO_4$ , все растворимые соединения, в т.ч. и ферментнорастворимые представляют смертельную опасность для организма. В случае тяжелого отравления смерть наступает в течении суток с момента приема. Летальный исход возможен уже после 0,5 г растворимых солей Ва (в пересчете на металл) и в 95% случаях при 0,9 г [27, 28].

В картофеле содержание В 1-3 мг/кг. В является необходимым микроэлементом растений, предотвращает развитие многих заболеваний и препятствует развитию заболеваний, способных уничтожить весь урожай [29, 30]. В высших растениях В может находиться в виде мономеров или комплексов с органическими соединениями. В участвует во множестве физиологических и биохимических процессов, таких как: регуляция роста, метаболизм углеводов, фенолов, ауксинов и нуклеиновых кислот, транспорт сахаров, деятельность клеточных мембран. Установлено, что при дефиците В в растениях накапливается избыток фенольных соединений, вызывающий значительные тератологические изменения (явные эстетические уродства) [29]. При этом В вносят в почву в составе таких удобрений как борная кислота и бура. Эсенциальность В долгое время не была подтверждена для человека. Данные по необходимому количеству, потребляемому с пищей, разнятся и находятся в диапазоне 0,35-45 мг/сут. При токсической дозе в 4 г, острая интоксикация В возможна только при неумеренном использовании борсодержащих удобрений и отсутствием подготовки пищи к употреблению. Значительный избыток В вызывает острый «бороз», снижение артериального давления, аритмию, сердечную недостаточность, беспокойство, угнетение дыхания, судороги, некроз и ожирение печени, гематурию, изменение почечных канальцев [30, 31].

Содержание Мо в картофеле незначительно и составляет  $\approx 0,08$  мг/кг. В картофеле содержатся несколько ферментов, содержащих Мо, выполняющие структурную и каталитическую функцию [29]. В организме человека Мо участвует в обмене веществ, хорошо всасывается из продуктов питания, выделяется преимущественно с мочой и калом

(до 21%) [32]. Входит в состав фермента ксантиноксидазы, катализирующий окисление ксантина, гипоксантина и альдегидов с поглощением кислорода и образованием мочевой кислоты, карбоновых кислот. Генетический дефект сульфитоксидазы у человека характеризуется выраженными аномалиями мозга, умственной отсталостью, эктопией хрусталика и повышенным выделением сульфитов, сульфоцистеина, тиосульфата, при заметном снижении уровня сульфатов. Тяжелые патологические изменения при этом дефекте свидетельствуют о незаменимости Мо для человеческого организма [33].

Для выращивания картофеля необходимо использовать почвы, богатые К в водорастворимых формах. Содержание К в картофеле находится в диапазоне 5-6 г/кг. Большая часть К поступает в картофель в период всхода ростков картофеля [34]. К участвует в процессе фотосинтеза, окислительных процессах, образовании органических кислот в картофеле. К играет важную роль в углеводном обмене таких углеводов как сахараза и амилаза. Достаточное содержание К в картофеле способствует защите от возбудителей гнили клубней [35]. В организме взрослого человека содержится 110-140 г К. Из них 98% составляет внутриклеточный К и остальные 2% внеклеточный. Суточная потребность в К для взрослого человека 2,5-5 г. К содержится практически во всех пищевых продуктах, и особенно в бобовых и пасленовых [36]. Усваивается К практически полностью, и выводится почками. Экскреция имеет циркадный ритм, наименьшее значение в ночное время. В противовес Na, К является основным внутриклеточным катионом и обеспечивает свой электрохимический потенциал на внутриклеточной мембране. К поддерживает осмотическое давление внутри клетки и способствует усвоению углеводов клеткой. Существуют различные причины нарушения обмена К, такие как избыточное поступления К в организм, хроническая почечная недостаточность, катаболические состояния. Ранними признаками недостаточности К являются: ослабление рефлексов второго порядка, как и части рефлексов первого порядка, гипотония мышц, слабость и астения. При выраженном недостатке К проявления видны по нарушению проводимости и ритма сокращения сердечной мышцы. Основными причинами гиппокалиемии являются резкое сокращение поступающей в организм пищи, прием сильнодействующих диуретических средств [37, 38].

Содержание Са в картофеле 50-200 мг/кг. Пектаты кальция являются важнейшей частью составной частью клеточных оболочек растений, активируют ряд ферментов таких как аденилатциклаза и фосфодиэстераза. Са Самый распространённый элемент в организме человека, его содержание находится в диапазоне 1-1,5 кг (20г/кг), из которых 98% входят в состав костной ткани в виде кристаллов гидроксиапатита и около 1% в виде фосфатов. Основные источники кальция – молочные продукты, орехи, бобы, сырые овощи и травы. С пищей поступает 0,8-1,2 г Са в сутки. Са активирует все функции митохондрий, также Са участвует в основных функциях клетки, таких как деление и подвижность, возбуждение нейронов, обучение, память, сокращение всех типов мышц, секрецию желез, активацию воспалительных и иммунных клеток, агрегация тромбоцитов, свертываемость крови, снижение нейромышечной возбудимости, минерализацию скелета. При избытке Са появляется повреждение клеток некроз и апоптоз. Избыток Са часто возникает при прямом введении препаратов Са в том числе и с целью коррекции иных воздействий. При наличии онкологических образований в кости с развитыми метастазами или без них, гипервитаминозе D, тяжелых переломах костей, лечении тиазидными диуретиками, трансплантации почки, длительном ацидозе заметно увеличивается потребность в Са. Недостаток Са приводит к остеопорозу. При низких уровнях Са, когда экскреция прекращается, могут развиваться повышенная возбудимость, парестезия, тетания, потеря памяти и ориентации, судороги [40, 51].

Картофель содержит 100-300 мг/кг Mg. Mg входит в состав многих ферментов, поддерживает структуру рибосом, связывая РНК и белок. В присутствии Mg возможно ассоциирование большой и малой субъединицы рибосом, также Mg необходим для формирования полисом и активации аминокислот. При недостатке Mg не идет синтез белка. В организме взрослого человека содержится примерно 25-35 г Mg. При этом 55-60% находится в костях, а 31% в клетках. Чем выше метаболическая активность клетки, тем больше в ней содержание Mg. Суточная потребность в Mg 0,3-0,5 г. Наиболее богаты Mg зеленые растения (за счет хлорофилла), орехи, крупы, бобовые. Mg второй по концентрации катион в клетке, кофактор более 300 ферментов [34]. Комплекс магния с АТФ является субстратом для многих АТФ-зависимых реакций, включая циклазы и протеинкиназы. Необходим для синтеза и поддержания структуры нуклеиновых кислот,

белков и рибосом. Mg оказывает влияние на проницаемость возбудимых мембран и их электрические свойства. В растениях входит в состав хлорофилла и участвует в процессе фотосинтеза [40, 41].

Картофель содержит  $\approx 580$  мг/кг P. Физиологическое значение P определяется тем, что он входит в состав ряда органических соединений, таких, как нуклеиновые кислоты (ДНК и РНК), нуклеотиды (АТФ, НАД, НАДФ), нуклеопротеиды, витамины и многих других, играющих центральную роль в обмене веществ. Фосфолипиды являются компонентами биологических мембран, причем именно присутствие фосфата в их структуре обеспечивает гидрофильность, остальная часть молекулы липофильна [34]. Многие витамины и их производные, содержащие P, являются коферментами и принимают непосредственное участие в каталитических реакциях, ускоряющих течение важнейших процессов обмена (фотосинтез, дыхание и др.). В организме человека P присутствует в клетках в виде ортофосфорной и пиррофосфорной кислот, входит в состав нуклеотидов, нуклеиновых кислот фосфопротеидов, фосфолипидов, коферментов, ферментов. Кости человека состоят из гидроксиапатита, в состав которого также входит P. В состав зубной эмали входит фторапатит. Основную роль в превращениях соединений P в организме человека занимает печень. Обмен фосфорных соединений регулируется гормонами и витаминами D. При недостатке P в организме развиваются различные заболевания костей. Суточная потребность 1-2,5 г [40, 41].

Картофель содержит  $\approx 9$  мг/кг Fe. Во многих живых организмах Fe является важным микроэлементом. В картофеле Fe катализирует множество процессов, участвует в нитратно-нитритном балансе, в формировании белковых структур [34]. В организме человека Fe принимает участие в обеспечении клеток кислородом. При недостаточности Fe у животных и людей развивается анемия, а у растений хлороз. В организме взрослого человека содержится 3-4 г Fe, из которых лишь небольшая часть приходится на плазму крови. Примерно 68 % всего Fe в организме находится в гемоглобине, 27 % в виде ферритина, 4 % приходится на миоглобин и 0,1% – трансферрин. При средней усвояемости в 18-20 % суточная потребность находится в пределах 6-30 мг [42, 42, 44].

Содержание Mn в картофеле составляет  $\approx 1,4$  мг/кг. В картофеле Mn участвует в процессе фотосинтеза, способствует усвоению нитратов. Mn содержится в гормонах,

отвечающих за рост картофеля и перенос углеводов в корневую часть [35]. В организме человека Mn необходим для роста, образования крови, нормального функционирования половой и выделительной систем. Однако поступление Mn в организм необходимо строго контролировать, Mn обладает токсичностью уже в малых дозах (40 мг/сутки) [44]. Наибольшую опасность Mn представляет при пероральном потреблении, чаще ингаляционном. При отравлении Mn угнетается рост, нарушается работа ЦНС, метаболизм Fe, нарушения работы печени. Долговременное воздействие Mn на организм влияет на способность к воспроизведению и способствует врожденным дефектам у потомства [33, 45, 46].

Содержание Cu в картофеле составляет  $\approx 1,7$  мг/кг. Cu является важным микроэлементом в организме высших животных и высших растений. Cu встречается в составе большинства ферментов, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях, осуществляющих передачу электронов и связывание и восстановление кислорода, участвуют в биосинтезе лигнина, алкалоидов, обеспечивают защитные функции картофеля [33]. В организме человека, важнейшими из ферментов являются: пластоцианин, цитохромоксидаза, полифенолоксидаза, супероксиддисмутаза, аскорбатоксидаза. Недостаток Cu приводит к деструкции кровеносных сосудов, патологическому росту костей, дефектам в соединительных тканях. Также имеются сведения, что недостаток Cu может служить причиной развития онкологических заболеваний. Показано, что у пожилых людей, страдающих раком легких, есть корреляционная зависимость вероятности заболевания раком легких от уровня содержания Cu в крови [47]. Также непосредственно сама Cu и некоторые её соединения обладают бактерицидными свойствами. Однако Cu в больших дозах опасна для организма человека, избыток Cu может вызывать структурное поражение психики, изменение в работе желез, паралич конечностей [48].

Содержание Zn в картофеле составляет 4-20 мг/кг. Zn служит основой большого числа ферментов. Цинкосодержащие ферменты участвуют в реакциях карбоксилирования/декарбоксилирования (карбангидраза), окислительно-восстановительных реакциях (дегидрогеназа), транскрипции и связывания РНК, регуляции апоптоза. Zn активирует множество ферментов растений: изомеразы,

трансфосфорилазы, альдолазы и др. Zn является структурным материалом рибосом, в отсутствие цинка наблюдается структурная дезинтеграция рибосом, также Zn регулирует взаимодействие между белками («цинковые пальцы») [33]. Среднее содержание Zn в организме человека составляет 1,4-2,3 г. Суточная норма поступления в организм 10-15 мг. Избыток Zn в жизнеобеспечивающих средах часто вызван вторичным дефицитом Ca и других жизненно необходимых элементов. Прежде всего поступление избыточного количества Zn в организм вызывает дефицит Ca в костях и крови, а также нарушение усваиваемости P, приводящие к развитию остеопороза. Высокие концентрации Zn представляют мутагенную и онкологическую опасность. Недостаток Zn проявляется возникновением эндемического зоба, изменениями в поведении (агрессивность), замедлением роста, анемией, повреждениями структуры кожи, нарушением функции репродуктивных органов [49].

Картофель содержит множество эссенциальных элементов, определение содержания которых помогает сбалансировать питание. Также картофель может содержать тяжелые металлы, пагубно влияющие на здоровье человека, в связи с чем возникает потребность их определения.

### **1.3. Существующие методы определения элементного состава картофеля**

На сегодняшний день предпочтение в элементном анализе пищевых продуктов отдается оптическим методам. Для анализа картофеля используется атомно-абсорбционный спектральный анализ (AAS) [50-52], атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) [53, 55], масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) [54, 56, 57,], рентгенфлуоресцентный анализ (XRF) [52, 60].

AAS – высокочувствительный метод анализа, основанный на поглощении излучения, испускаемого сторонним источником, атомным газом. Для определения содержания Cu, Pb, Zn, Ni, Co, As в работе [52] использовались AAS с электротермической атомизацией (ET-AAS). Деструкцию органической матрицы проводили способом сухого озоления в муфельной печи с постепенным увеличением температуры до 450°C. Влажные

соли растворяли в водных растворах минеральных кислот. В работе [58] клубни картофеля сушили при 105°C в течение 24 часов, измельчали таким образом, чтобы порошок просеивался через сито с диаметром про 1мм. Перед анализом образцы массой 0,1 г разлагали в смеси HNO<sub>3</sub> (65%) и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) в отношении (4:1) объемом 5 мл, в микроволновой печи.

FAAS относительно редко применяется для определения элементного состава картофеля. В работе [59] метод был использован для определения содержания Cu, Pb, Zn, Ni, Co, As совместно с ET-AAS.

Диапазон и среднее содержание (CC) элементов, измеренное методом **ET-AAS**, приведено в табл. 2.

**Таблица 2.** Диапазон и среднее содержание элементов [58]

| <i>Элемент</i> | <i>Диапазон содержания, мг/кг</i> | <i>Среднее содержание мг/кг</i> |
|----------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| Fe             | 48,9-72,64                        | 60,77                           |
| Cu             | 4,97-5,43                         | 5,2                             |
| Zn             | 13,8-18,9                         | 16,35                           |
| Mn             | 12-13                             | 12,5                            |
| Pb             | 0,51-0,77                         | 0,64                            |
| Ni             | 2,02-3,55                         | 2,785                           |
| Cd             | 0,24-0,4                          | 0,32                            |

Методы AAS имеют высокую чувствительность, что делает метод пригодным для подтверждения достоверности других методов, однако являются одноэлементными и требуют тщательной, долгой и трудоемкой пробоподготовки.

Методы AES основаны на излучении атомного пара, получаемого различными методами возбуждения. Современные детекторы могут регистрировать сигнал в большом диапазоне и по большому количеству элементов. В работе [55] данный метод использовался для определения содержания элементов в картофеле с целью выяснения влияния удобрений на состав собираемого урожая. Клубни картофеля очищали от кожуры керамическим ножом, измельчали. 0,1 г измельченного картофеля разлагали в 4 мл смеси HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в микроволновой печи.

Методы ICP-MS основаны на ионизации молекул определяемого вещества с последующим зарядо-массовым разделением в масс-спектрометре. В работе [56] высушенный образец картофеля был подвержен кислотной минерализации. На 50 мг образца добавлялось 1 мл HNO<sub>3</sub> и выдерживалось в течении 2-3 часов при комнатной температуре, после чего емкость открывалась для удаления образовавшихся газов. Затем пробу нагревали при 140°C в течение 4 часов, после чего пробу разбавили в 10 раз и анализировали. Определение проводили с использованием стандартных образцов. Пределы обнаружения и средние концентрации приведены в табл.3.

**Таблица 3.** СС, ПО, ПДК для ряда элементов

| <i>Элемент</i> | <i>СС, мг/кг</i> | <i>ПО, мг/кг</i> | <i>ПДК, мг/кг</i> |
|----------------|------------------|------------------|-------------------|
| Al             | 0,81             | 0,05             | -                 |
| B              | 1,08             | 0,05             | -                 |
| Ca             | 36,03            | 1                | -                 |
| Cd             | 0,009            | 0,001            | 0,03              |
| Co             | 0,02             | 0,001            | -                 |
| Cr             | 0,08             | 0,0001           | -                 |
| Cu             | 0,49             | 0,006            | 5                 |
| Fe             | 3,22             | 0,1              | -                 |
| K              | 3417             | 0,05             | -                 |
| Mg             | 234              | 0,0001           | -                 |
| Mn             | 1,47             | 0,03             | -                 |
| Pb             | 0,003            | 0,001            | 0,05              |
| Zn             | 2,43             | 0,001            | 10                |

Методы AAS (ET-AAS и FAAS) обладают высокой чувствительностью, низкими пределами обнаружения, однако одноэлементность и сложная пробоподготовка значительно увеличивают временные затраты и делают анализ более трудоемким. Метод AES-ICP дает возможность одновременного определения нескольких элементов обладает низкими пределами обнаружения, но сравнительно высокая стоимость оборудования и

обслуживания, связанная с большим расходом аргона, делает анализ невыгодным. Методы ISP-MS имеют наименьшие пределы обнаружения, однако имеют недостатки такие как высокая стоимость оборудования и обслуживания.

Основные методики элементного анализа картофеля предполагают минерализацию образца перед анализом. Различные методики предполагают различные способы минерализации, что может привести к потерям некоторой части определяемого вещества, или загрязнению пробы из-за использования реактивов. Целью данной работы является разработка методики дугового атомно-эмиссионного анализа картофеля без минерализации образца.

## 2. РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ДУГОВОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА БЕЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

### 2.1. Схема экспериментальной установки

В процессе анализа твердый порошковый образец измельчается, помещается в канал угольного электрода. Под действием электрического тока между электродом и противоэлектродом создается плазма. Вследствие чего происходит атомизация и возбуждение элементов пробы. При переходе элементов из возбужденного состояния в основное происходит выделение кванта электромагнитного излучения. Данное излучение является характеристичным и позволяет судить об элементном составе пробы. В данном исследовании использовалась установка для АЭС с фотодиодной регистрацией спектра (рис. 1).



Рисунок 1. Схема используемой для анализа установки

Камера дугового разряда представляет собой установку, состоящую из металлического корпуса, внутри которого расположен штатив, обеспечивающий закрепление угольных электродов друг под другом и проводящий на них напряжение. Между электродами с помощью микрометрического винта устанавливается необходимое

межэлектродное расстояние. Электрическое питание установки, которое обеспечивает пробой и формирование дугового разряда переменного тока, проводилось генератором ИВС-28 (АОМЗ, Россия), позволяющим получить разряд с силой тока до 20 А. Значения силы тока во время подачи напряжения и съёмки спектров отображаются на амперметре, встроенном в корпус генератора. Излучение плазмы дугового разряда при помощи конденсорной системы фокусируется на входной щели спектрального прибора и попадает на дифракционную решетку, которая разлагает свет в спектр и фокусирует его на твердотельном детекторе (рис. 2). В качестве спектрального прибора используется полихроматор МФС-8 (ЛОМО, Россия) с вогнутой дифракционной решеткой 1800 штр/мм с обратной линейной дисперсией 0,55 нм/мм [61].

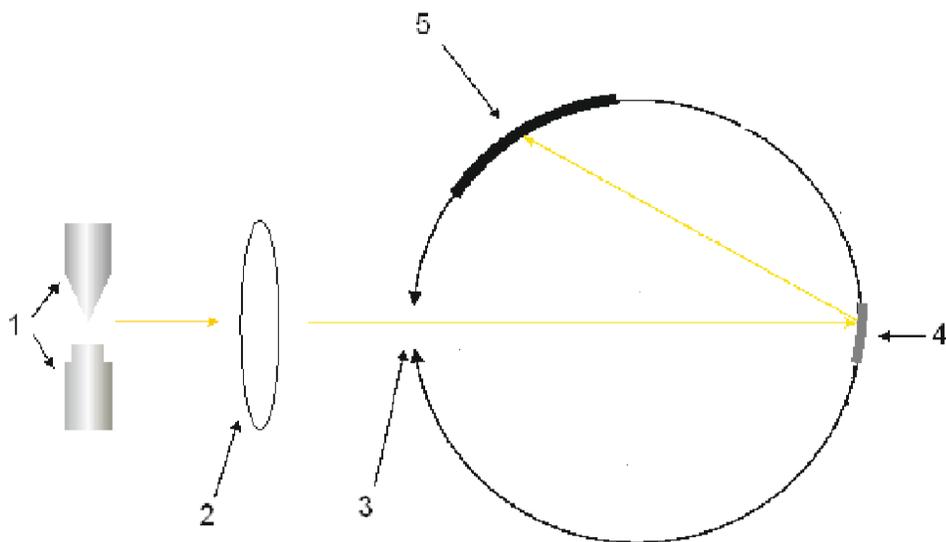
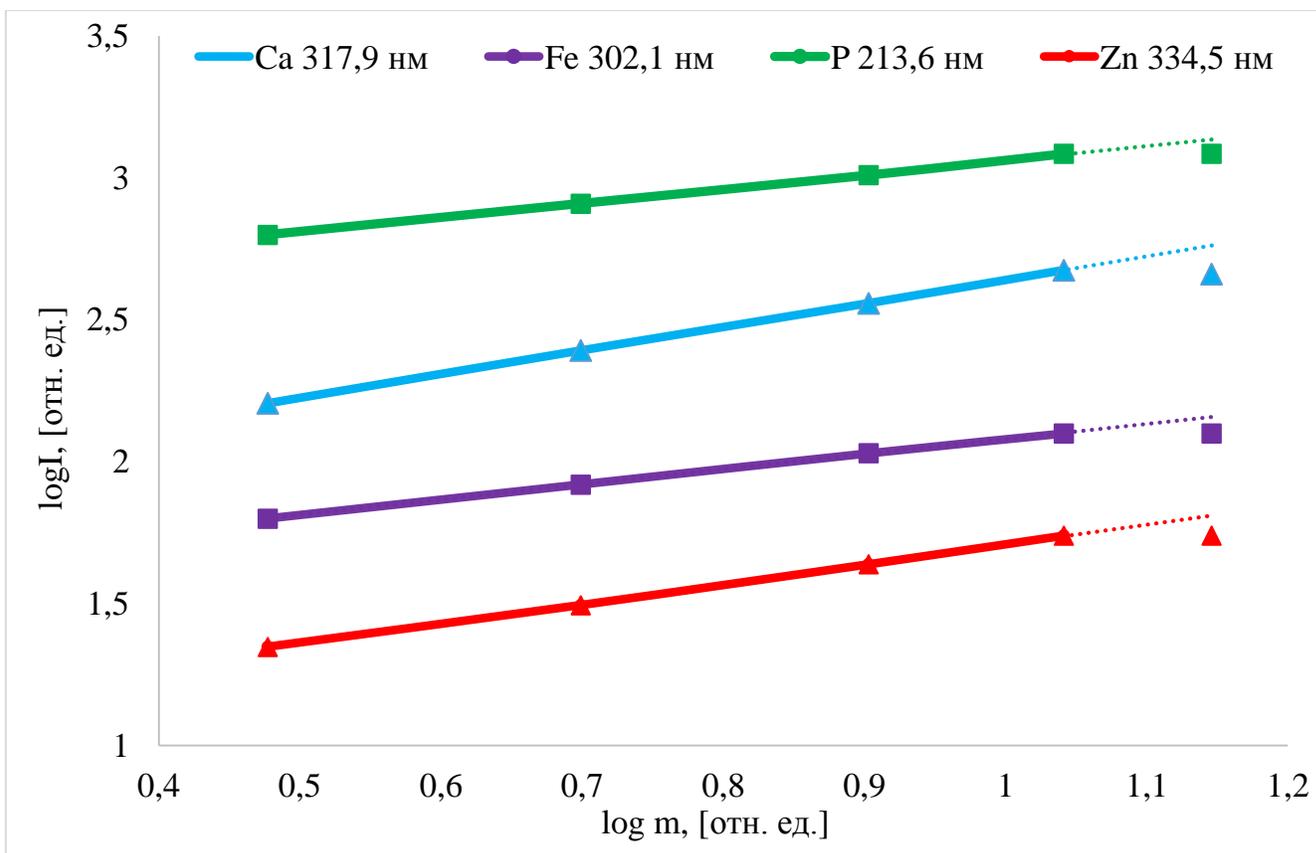


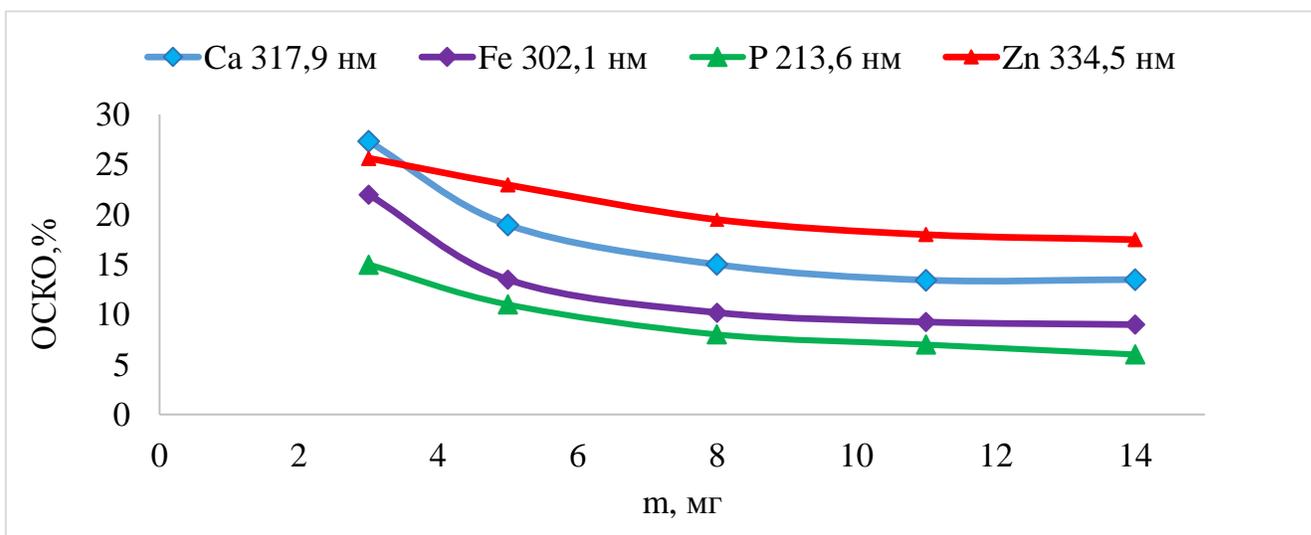
Рисунок 2. Оптическая схема экспериментальной установки (1 – электроды дугового разряда, 2 – растровый конденсор, 3 – входная щель, 4 – вогнутая дифракционная решетка, 5 – сборка из 8 фотодиодных линеек).

## 2.2. Подбор оптимальной массы навески

На начальном этапе работы была исследована оптимальная масса навески. Навеска должна быть представительной т.е. отображать общий состав анализируемого объекта, давать возможность надежного определения меньших концентраций элементов. Использование небольших по массе навесок позволяет экономить как материал пробы, так и затрачиваемые на пробоподготовку ресурсы. Использование больших по массе навесок позволяет получать более высокий аналитический сигнал, способствует снижению погрешностей анализа. Исследование проводилось на реальном образце картофеля и модельном растворе. После того как образец был высушен, была рассчитана влажность картофеля – 81 % масс. Сухой образец измельчали, тщательно перемешивали и просеивали через лабораторное сито. В канал угольного электрода помещались различные по массе навески в диапазоне 3-14 мг. Поиск оптимального значения проводился определением максимального аналитического сигнала и, одновременно, полного выгорания пробы за время экспозиции (22 сек). Как видно из графиков (рис. 3) зависимости логарифма аналитического сигнала от логарифма массы навески, линейный рост наблюдается до массы навески 11 мг. Также наблюдалось снижение относительного среднеквадратичного отклонения с увеличением массы навески картофеля (рис.4).



**Рисунок 3.** График зависимости логарифма интенсивности от логарифма массы навески



**Рисунок 4.** Зависимость относительного среднеквадратичного отклонения от массы навески.

Оптимальным значением массы навески было выбрано 11 мг, что обусловлено максимальным значением интенсивности, минимальной погрешностью, и полнотой выгорания пробы.

### 2.3. Оптимальные параметры нижнего электрода

Форма и размер используемых угольных электродов влияют на скорость испарения пробы, параметры плазмы и интенсивность линий определяемых элементов [61]. При постоянном значении силы тока дугового разряда температура электрода и скорость испарения пробы тем больше, чем меньше диаметр электрода [66]. Известно, что электрод-рюмка нагревается значительно быстрее обычного электрода [64]. Уменьшение толщины стенок и диаметра канала при условии одновременного сгорания стенок канала с испарением пробы приводит к возрастанию скорости её поступления в разряд, усилению интенсивности и ослаблению фона [66].

В рамках данной работы было изготовлено 6 различных по форме электродов, их параметры приведены на (рис. 5). Угольные электроды изготавливались из стержней. Рабочую поверхность нижнего электрода обтачивали таким образом, чтобы получился канал, в который загружается исследуемый образец картофеля. Верхний противоэлектрод затачивался в форме конуса.

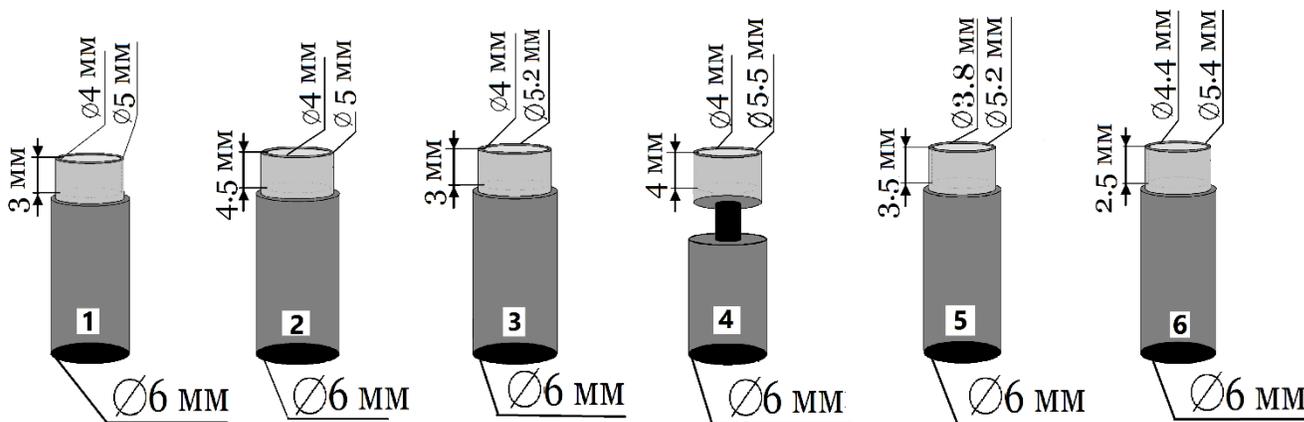
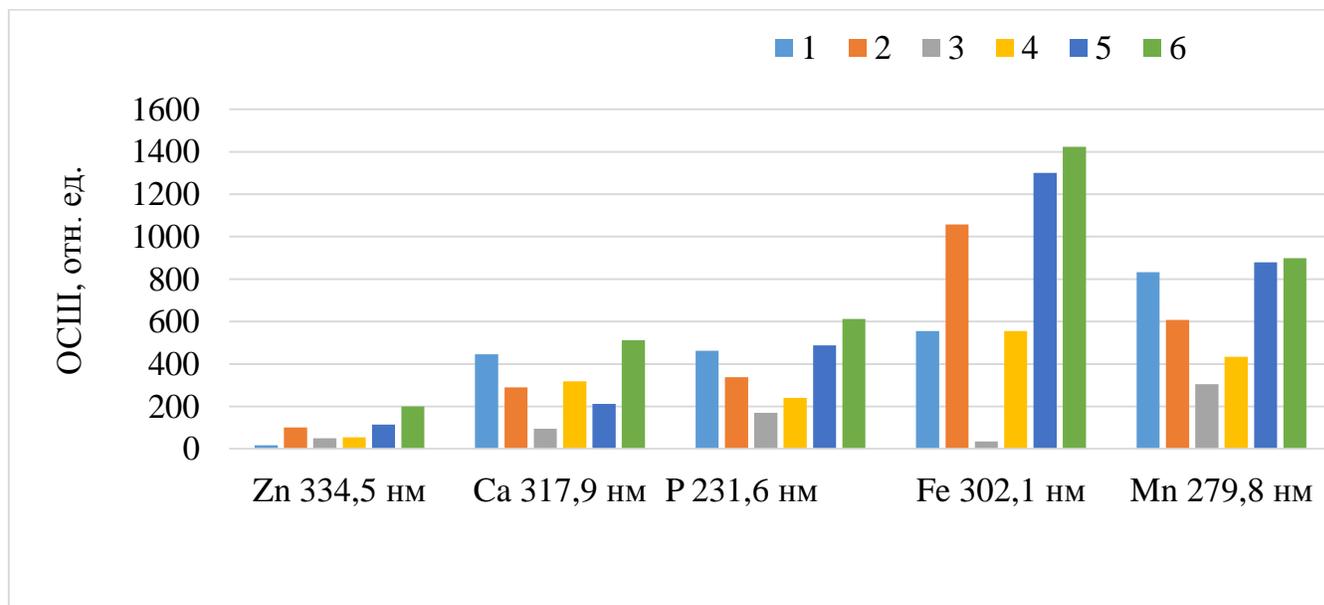


Рисунок 5. Физические параметры использовавшихся электродов.

Для определения оптимальной формы нижнего электрода в использовалась такая величина как отношение сигнал-шум (ОСШ). Данная величина позволяет одновременно сопоставить интенсивности спектральных линий определяемых элементов и величину

фонового сигнала. Для каждого типа электрода были получены ОСШ по определяемым элементам, некоторые из которых приведены ниже (рис. 6).



**Рисунок 6.** График зависимости ОСШ от физических параметров электродов.

Для снижения пределов обнаружения определяемых элементов и уменьшения уровня шума необходимо найти электроды с максимальным значением ОСШ. Исходя из ОСШ, для большинства определяемых элементов оптимальным является использование электрода №6.

#### 2.4. Подбор оптимального межэлектродного расстояния

При неизменности остальных условий увеличение длины  $l$  межэлектродного расстояния сопровождается увеличением объема облака разряда по закону

$$V = al^b, \quad (1)$$

где  $a$  и  $b$  постоянные, различные для «чистой» угольной дуги и для дуги в присутствии легкоионизируемых элементов. При увеличении межэлектродного расстояния происходит увеличение общей мощности дуги и снижение температуры разряда [66].

В работе исследовалось ОСШ при различных межэлектродных расстояниях в интервале 0,5 – 5,0 мм с шагом 0,5 мм. Для каждого межэлектродного расстояния были сняты спектры, получены интенсивности за время экспозиции, измерен сигнал холостой пробы и рассчитано ОСШ. На основании полученных данных была построена зависимость ОСШ от межэлектродного расстояния (рис.7).

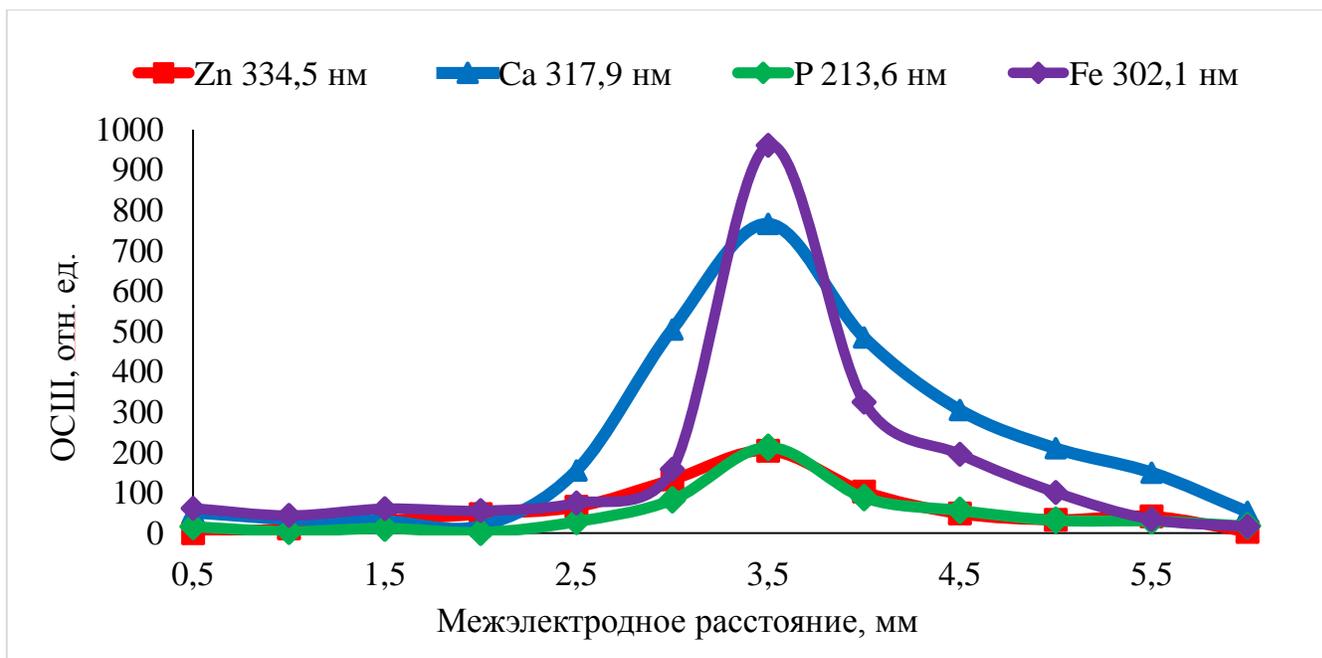


Рисунок 7. Зависимость ОСШ от межэлектродного расстояния

По полученной зависимости сделано заключение, что для большинства определяемых элементов оптимальным межэлектродным расстоянием является 3,5 мм по причине максимального значения ОСШ.

### 2.5. Подбор оптимального значения силы тока дугового разряда

Сила тока дуги при высоком напряжении источника питания и большом балластном сопротивлении регулируется обычно величиной последнего и не зависит от состава плазмы [69]. Увеличение силы тока ведет к увеличению мощности дуги и объема плазмы, таким образом температура  $T$ , удельная мощность и плотность тока изменяются незначительно. При изменении силы тока на 1 А температура меняется примерно на  $50^\circ$  а

содержание электронов  $n_e$  на 10-20%. В случае наличия в пробе легко ионизируемых элементов рост  $T$  замедляется, а рост  $n_e$  увеличивается [69].

Практически с увеличением силы тока скорость испарения пробы увеличивается, при этом интенсивность линий элементов с низкими концентрациями возрастает, что снижает пределы обнаружения (ПО). Рост значения силы тока приводит к увеличению катодного пятна, нагрев электрода происходит более равномерно, однако при этом увеличиваются интенсивность и флуктуации сплошного фона, что ухудшает условия обнаружения слабых спектральных линий [66].

В работе определяли оптимальное значение силы тока дугового разряда в диапазоне 12-24 А с использованием реальных образцов картофеля и модельных порошков. Данный диапазон обусловлен тем что при низких значениях силы тока дугового разряда процесс ионизации идет менее интенсивно. По полученным данным был построен график зависимости ОСШ от силы тока для определяемых элементов, некоторые из них представлены на (рис. 8).

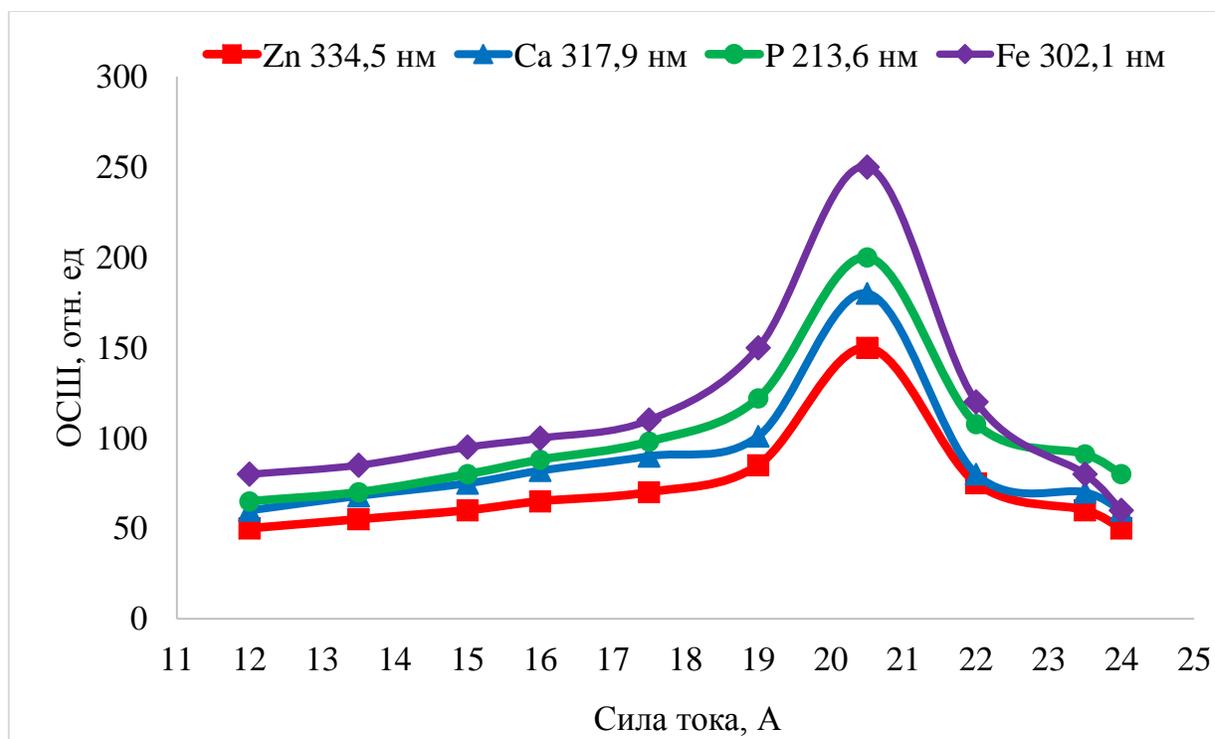


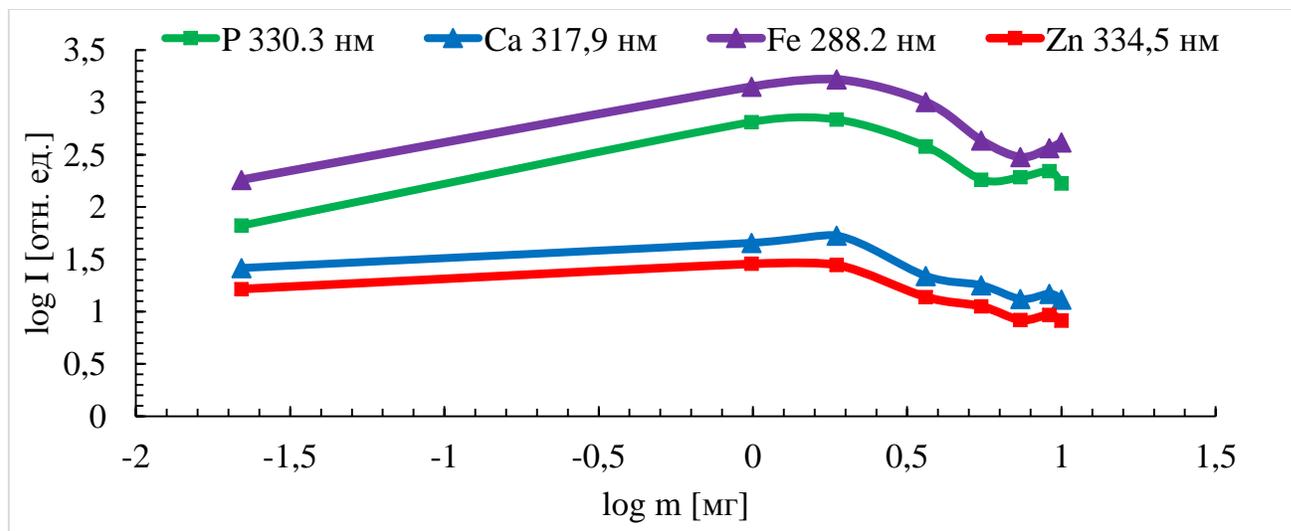
Рисунок 8. Зависимость ОСШ от силы тока дугового разряда.

По полученным зависимостям, можно судить, что максимальному значению ОСШ отвечает значение силы тока 20,5 А поэтому оптимальным значение сил тока было выбрано значение 20,5 А.

## 2.6. Подбор оптимального разбавления спектральным буфером

Матричное влияние делает невозможным использование модельных порошков в качестве стандартных образцов для построения калибровочных зависимостей. Для нивелирования матричного влияния применяют спектральный буфер и спектральные добавки. В данной работе в качестве спектрального буфера использовался угольный порошок.

В работе исследовались добавки спектрального буфера в разных пропорциях от 1:10 до 10: 1. На основании полученных данных были построены графики зависимости логарифма интенсивности от логарифма массы спектрального буфера, некоторые из которых приведены на (рис.9).

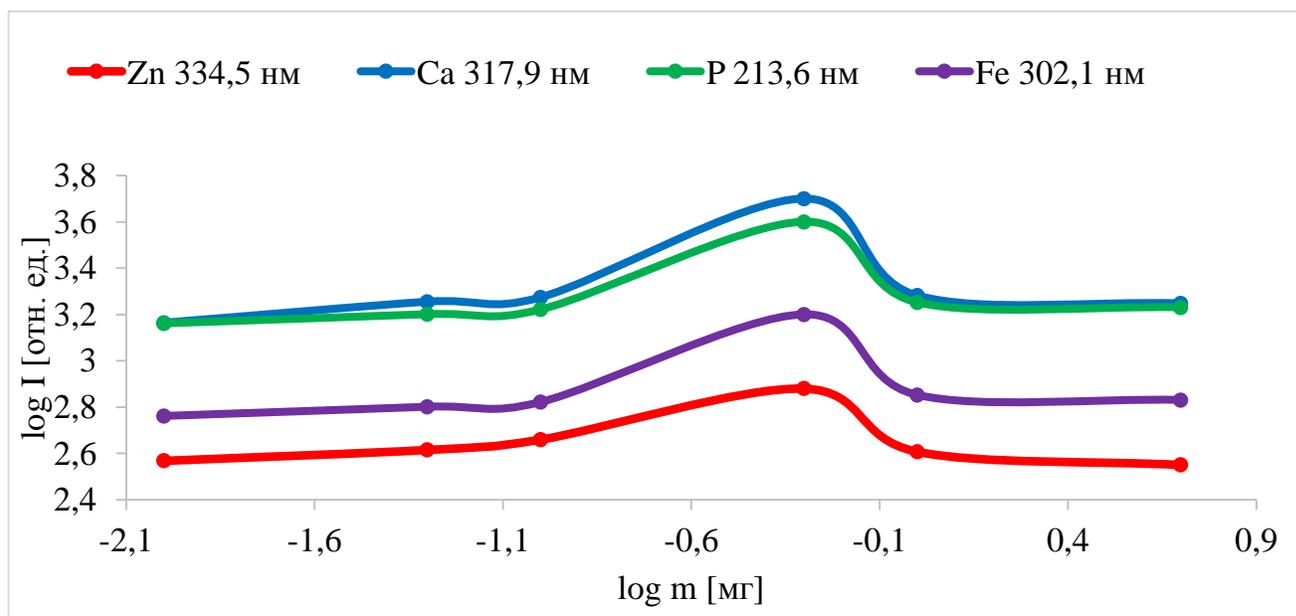


**Рисунок 9.** График зависимости логарифма интенсивности некоторых определяемых элементов от логарифма массы спектрального буфера.

Исходя из полученной зависимости можно установить, что максимальному значению интенсивности отвечает соотношение 1:2.

## 2.7. Подбор оптимального содержания спектральной добавки

В качестве спектральной добавки в работе был использован NaCl, также как спектральный буфер, спектральная добавка позволяет стабилизировать параметры плазмы. В ходе работы пробу разбавляли спектральным буфером в отношении 1:2 и спектральной добавкой в диапазоне от 0,05 до 5 % масс к массе навески. На основании полученных данных был построен график зависимости логарифма массы спектральной добавки для определяемых элементов. Зависимости построены в пересчете на массу навески 11 мг. График зависимости некоторых из определяемых элементов представлен на(рис.10)



**Рисунок 10.** Зависимость логарифма интенсивности спектральных линий некоторых из определяемых элементов от логарифма массы спектральной добавки.

По полученным зависимостям было установлено что максимальным значением интенсивности обладают пробы с содержанием спектральной добавки 0,5 %.

## 2.8. Построение градуировочной зависимости.

Для построения градуировочной зависимости была приготовлена серия модельных порошков. Для приготовления модельного порошка были использованы реактивы класса «ОСЧ» и «СПЧ» (табл 4)

**Таблица 4.** Реактивы, использовавшиеся для модельного порошка и класс чистоты

| Элемент | Используемое соединение                         | Класс чистоты реактива |
|---------|---|------------------------|
| Fe      | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | «СПЧ»                  |
| Cu      | CuO   | «СПЧ»                  |
| Zn      | ZnO   | «ОСЧ»                  |
| Al      | Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | «СПЧ»                  |
| Mn      | MnO <sub>2</sub>                                | «ОСЧ»                  |
| Pb      | PbO   | «ОСЧ»                  |
| Sn      | SnO <sub>2</sub>                                | «СПЧ»                  |
| Ni      | NiCl <sub>2</sub>                               | «СПЧ»                  |
| Cd      | CdCl <sub>2</sub>                               | «СПЧ»                  |
| Co      | CoSO <sub>4</sub>                               | «СПЧ»                  |
| Mg      | MgO <sub>2</sub>                                | «ОСЧ»                  |
| K       | KCl   | «СПЧ»                  |
| Ca      | CaSO <sub>4</sub>                               | «СПЧ»                  |
| Na      | NaCl  | «СПЧ»                  |
| Ba      | BaSO <sub>4</sub>                               | «ОСЧ»                  |
| B       | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                  | «СПЧ»                  |
| Mo      | MoO <sub>3</sub>                                | «СПЧ»                  |

Для приготовления модельных порошков использована методика последовательного разбавления. Для приготовления смеси содержащей 1% каждого из определяемых элементов были взяты соответствующие навески соединений этих элементов в расчете на 5 г конечной смеси. В случае если соединения мало, отбиралось 0,1 г соединения и разбавлялся в 10 раз. Смесь, содержащая по 1% масс. каждого определяемого элемента, была разбавлена угольным порошком в отношении 7:3, 3:7 и 1:10 для обеспечения примерно одинаковых интервалов между концентрациями смесей.. Полученные порошки тщательно перемешивались, и каждый из полученных порошков разбавлялся в отношении 1:10. После перемешивания порошки снова разбавляли таким

образом до получения порошка, содержащего 10<sup>-5</sup>% масс элементов. Градуировочные зависимости строились в соответствии с уравнением Ломакина-Шайбе:

$$I = a * C^b \quad (1)$$

Логарифмируя уравнение (1), получим:

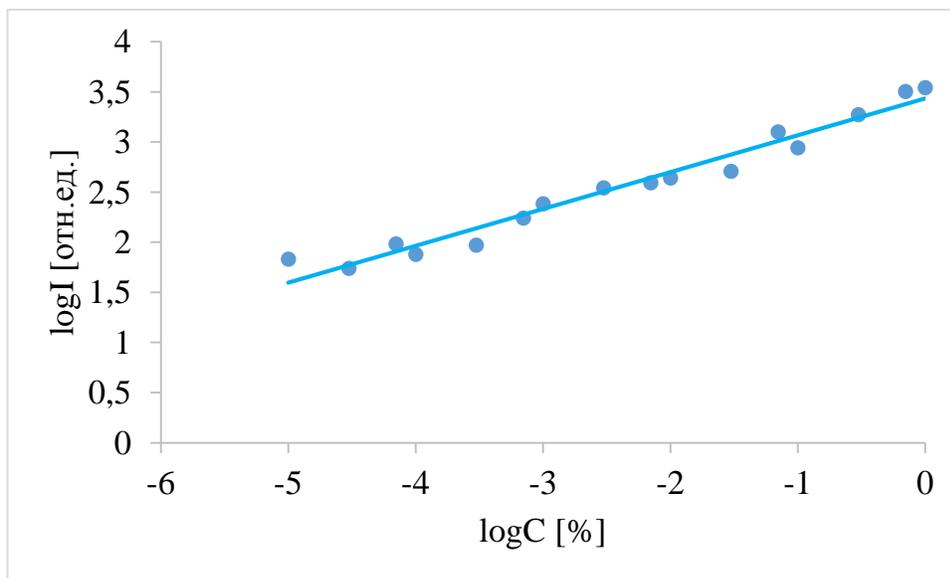
$$\lg I = \lg a + b * \lg C \quad (2)$$

Где  $a$  – коэффициент, зависящий от свойств источника излучения и пробы,

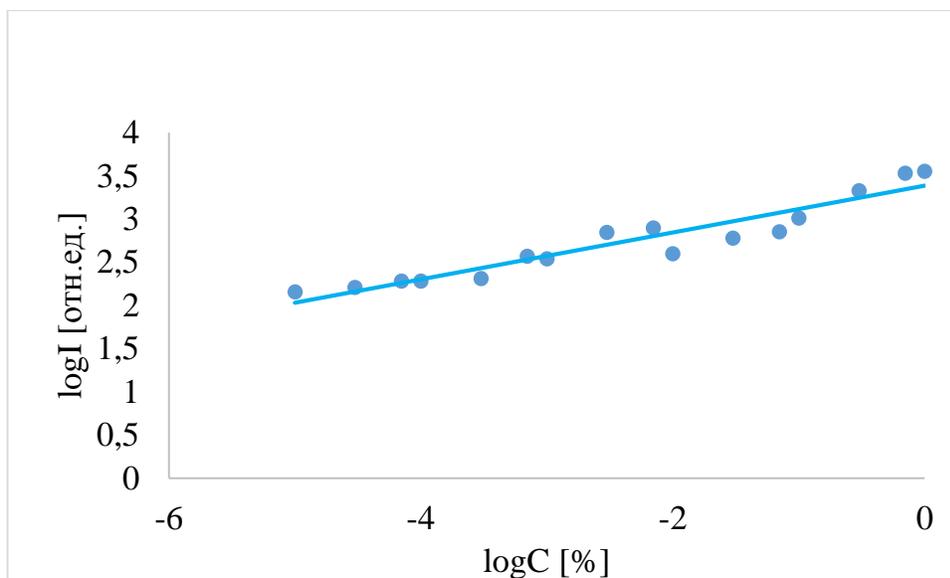
$b$  – коэффициент, характеризующий самопоглощение;  $0 < b \leq 1$  [70]

Приготовленные градуировочные порошки были проанализированы.

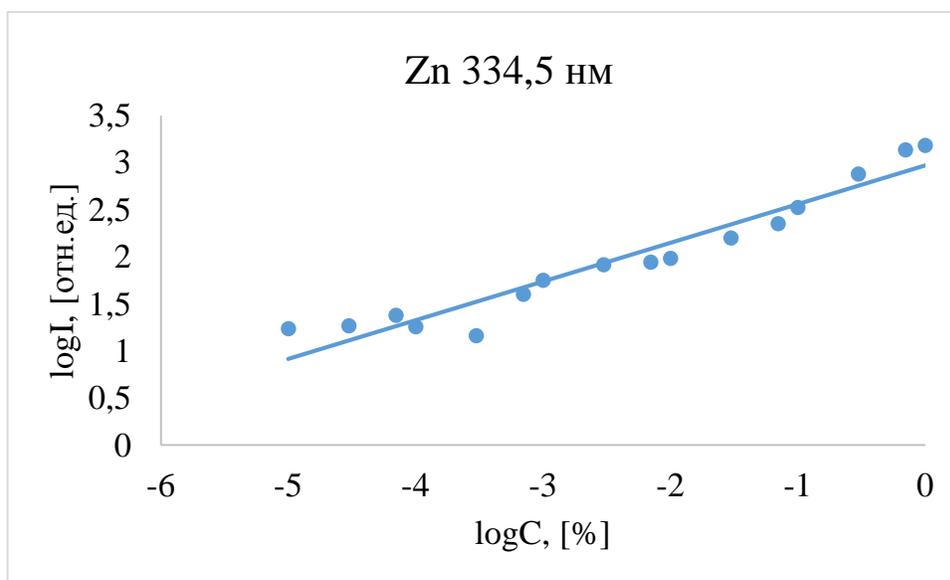
Градуировочные графики были построены в логарифмических координатах, на оси ординат откладывался десятичный логарифм содержания элемента в модельном растворе, на оси абсцисс логарифм интенсивности. Для примера приведены графики 3 различных элементов (рис 11, 12, 13)



**Рисунок 11.** Градуировочный график для определения содержания Са ( $\lambda=317,9$  нм).



**Рисунок 12.** Градуировочный график для определения содержания Fe ( $\lambda=302,1$  нм).



**Рисунок 13.** Градуировочный график для определения содержания Zn ( $\lambda=334,5$  нм).

Минимальную величину, которая может быть обнаружена, называют пределом обнаружения метода (ПО). Экспериментально ПО рассчитываются по 3S-критерию. S – рассчитывается как среднеквадратичное отклонение логарифма интенсивности холостой пробы.

**Таблица 4.** ПО разработанной методики, рассчитанные по градуировочным зависимостям.

| <i>Элемент</i> | <i>Предел обнаружения, %</i> | <i>Литературные данные, % [3-7]</i> | <i>Предел определения, %</i> |
|----------------|------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|
| Al             | $10^{-5}$                    | $(2-5) \cdot 10^{-4}$               | $6 \cdot 10^{-5}$            |
| B              | $10^{-5}$                    | $(0.5-5) \cdot 10^{-4}$             | $3 \cdot 10^{-5}$            |
| Ba             | $10^{-6}$                    | $(0.5-5) \cdot 10^{-4}$             | $3 \cdot 10^{-5}$            |
| Ca             | $4 \cdot 10^{-4}$            | $(2-5) \cdot 10^{-4}$               | $4 \cdot 10^{-4}$            |
| Cd             | $8 \cdot 10^{-7}$            | $1(.5-6) \cdot 10^{-4}$             | $3 \cdot 10^{-5}$            |
| Co             | $4 \cdot 10^{-4}$            | $0.8 \cdot 10^{-3}$                 | $6 \cdot 10^{-4}$            |
| Cr             | $10^{-5}$                    | $10^{-4}$                           | $3 \cdot 10^{-5}$            |
| Cu             | $10^{-7}$                    | $10^{-4}-10^{-3}$                   | $10^{-5}$                    |
| Fe             | $10^{-6}$                    | $(5-25) \cdot 10^{-4}$              | $10^{-4}$                    |
| Mg             | $4 \cdot 10^{-4}$            | 0,500-1,5                           | $10^{-4}$                    |
| Mn             | $7 \cdot 10^{-6}$            | $10^{-4}$                           | $6 \cdot 10^{-5}$            |
| Mo             | $2 \cdot 10^{-6}$            | $(3-4) \cdot 10^{-5}$               | $3 \cdot 10^{-5}$            |
| Ni             | $10^{-5}$                    | $10^{-4}$                           | $10^{-4}$                    |
| P              | $5 \cdot 10^{-2}$            | $(1-5) \cdot 10^{-2}$               | $10^{-2}$                    |
| Pb             | $10^{-6}$                    | $(5-8) \cdot 10^{-5}$               | $3 \cdot 10^{-5}$            |
| Sn             | $10^{-6}$                    | $(1,5-6) \cdot 10^{-4}$             | $6 \cdot 10^{-5}$            |
| Zn             | $10^{-4}$                    | $(2-8) \cdot 10^{-4}$               | $10^{-4}$                    |

### 2.9. Проверка правильности методики

При разработке новой методики или изменении некоторых условий уже существующих необходимо убедиться в правильности методики и достоверности результатов. В связи с чем была осуществлена проверка методики с использованием ГСО 8635 – 2004 государственный стандартный образец состава клубней картофеля К-02. Для

оценки отличия двух средних арифметических двух серий измерений использовался t-критерий. Рассчитываемый по формуле:

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| < t(P, f) \cdot S_{\bar{x}_1 - \bar{x}_2} = t(P, f) \cdot \sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}$$

Результаты представлены в табл. 5.

Таблица 5. Сравнение результатов анализа по разработанной методике и аттестованными значениями ГСО 8635-2004 ( $t_{кр} = 2$ )

| Элемент | Аттестованные значения, %      | Полученные значения         | t- критерий |
|---------|--------------------------------|-----------------------------|-------------|
| Ca      | 0,08±0,051                     | 0,09±0,054                  | 1,78        |
| Cd      | (6,4±2,7)*10 <sup>-6</sup>     | (5,4±2,9)*10 <sup>-6</sup>  | 0,09        |
| Cu      | (3,14±0,94)*10 <sup>-4</sup>   | (2,8±1,12)*10 <sup>-4</sup> | 0,65        |
| Fe      | (3,47±2,1)*10 <sup>-3</sup>    | (4,19±2,6)*10 <sup>-3</sup> | 1,60        |
| Mn      | (5,9±4,2)*10 <sup>-4</sup>     | (6,6±4,3)*10 <sup>-4</sup>  | 1,93        |
| P       | 0,26±0,06                      | 0,29±0,08                   | 0,39        |
| Pb      | (3,81±0,15)*10 <sup>-5</sup>   | (3,9±0,2)*10 <sup>-5</sup>  | 0,37        |
| Zn      | (14, 12±4,14)*10 <sup>-3</sup> | (20±6,1)*10 <sup>-3</sup>   | 1,47        |

По полученным данным можно сделать вывод на основании значения t-критерия, что полученные при анализе значения содержания элементов отличаются незначительно от аттестованных значений ГСО К02 клубней картофеля, на что указывают удовлетворительные значения t – критерия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения выпускной-квалификационной работы можно сделать выводы:

1. Экспериментально установлены оптимальные условия анализа образцов картофеля методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии, а именно: масса навески – 11 мг, межэлектродное расстояние – 3,5 мм, форма нижнего электрода, сила тока дугового разряда – 20,5 А, оптимальное разбавление спектральным буфером 1:2, концентрация спектральной добавки NaCl – 0,5%.
2. Проверка правильности разработанного способа с помощью ГСО клубней картофеля показала отсутствие матричного влияния на результаты количественного определения макро- и микроэлементов.
3. Разработанная методика позволяет определять широкий набор элементов в реальных образцах картофеля без предварительной минерализации проб. Пределы определения данной методики ниже ПДК для всех определяемых элементов, Пределы определения элементов существенно ниже чем значения описанные в литературе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тульчеев В. В., Ягфаров О. М. Мировой рынок картофеля //АПК: Экономика и управление. – 2014.
2. Букасов С. М., Камераз А. Я. Основы селекций картофеля. – Гос. изд-во сельскохозяйственной лит-ры, 1959.
3. . Прохорова Н. В., Матвеев Н. М. Тяжелые металлы в почвах и растениях в условиях техногенеза //Вестник СамГУ.–1996.–3.–С. – 1996. – С. 125-148.
4. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. – 1989.
5. Ильин В. Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение. – Наука. Сиб. отделение, 1991.
6. Карманов С. Н. Урожай и качество картофеля. – Рипол Классик, 1988.
7. Скурихин И.М., Волгарева М.Н. Химический состав пищевых продуктов т.2// Агрехимиздат. М.: 1987
8. Гумеров Т. Ю., Чиганаева А. В., Решетник О. А. Изучение аминокислотного состава картофеля нингидриновой реакцией // Вестник Казанского технологического университета. 2010. №11
9. Букин Ю. В. Бета-каротин-фактор здоровья //Москва. – 1995. – С. 1.
10. Луцкий И. С. Витамины группы В в клинической практике //Международный неврологический журнал. – 2007. – №. 2. – С. 113-122.
11. Левчук Л. В., Стенникова О. В. Витамины группы В и их влияние на состояние здоровья и интеллектуальное развитие детей //Вопросы современной педиатрии. – 2009. – Т. 8. – №. 3.
12. Луцкий И. С. Витамины группы В в клинической практике //Международный неврологический журнал. – 2007. – №. 2. – С. 113-122.
13. Санникова Т. А. и др. Минеральные удобрения и химический состав клубней картофеля //Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК– продукты здорового питания. – 2014. – №. 3.
14. .Косенко И. М. Микронутриенты и здоровье детей //Вопросы современной педиатрии. – 2011. – Т. 10. – №. 6.

15. Гаджиева С.Р., Алиева Т.И., Чырагов Ф.М., Велиева З.Т., Гюллерли Г.Г. Определение свинца в некоторых овощах// Бакинский Государственный Университет
16. Нестерова А. Н. Действие тяжелых металлов на корни растений. 1. Поступление свинца, кадмия и цинка в корни, локализация металлов и механизмы устойчивости растений //Биол. науки. – 1989. – №. 9. – С. 72-86.
17. Розанов В. А. Нейротоксичность свинца в детском возрасте: эпидемиологические, клинические и нейрхимические аспекты //Український медичний часопис. – 1970.
18. Ревич Б. А., Шаров П. О., Сергеев О. В. Рb и здоровье детей–результаты некоторых российских исследований 2000-2009 гг //Гигиена и санитария. – 2011. – №. 6. – С. 12-16.
19. Кошкина В. С. и др. Клинико-токсикологическая характеристика свинца и его соединений //Медицинские новости. – 2013. – №. 1 (220).
20. Карплюк И. А. и др. ОБОСНОВАНИЕ БЕЗОПАСНОЙ ДОЗЫ СУТОЧНОГО ПОСТУПЛЕНИЯ КАДМИЯ В ОРГАНИЗМ С ПИЩЕЙ //Вопросы питания. – 1987.
21. Чучалин А. Г., Сахарова Г. М. Болезни легких курящего человека //Хронические обструктивные болезни легких. – 1998. – С. 338-365.
22. Кожин А. А., Владимирский Б. М. Микроэлементозы в патологии человека экологической этиологии. Обзор литературы //Экология человека. – 2013. – №. 9.
23. Черных Н. А., Баева Ю. И. Тяжелые металлы и здоровье человека //Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. – 2004. – №. 1.
24. АЛЕКСЕЕВА Ю. М. и др. СОВРЕМЕННЫЙ ПОДХОД К ЛЕЧЕНИЮ ДИЛАТАЦИОННОЙ КАРДИОМИОПАТИИ: СЛУЧАЙ ИЗ ПРАКТИКИ //КЛИНИЧЕСКАЯ ПРАКТИКА. – №. 1.
25. Gauglhofer J. Metalle inder Umwelt: verlag chemie //Crom.–Wienheim. Ed. Marian. – 1984. – С. 409-424.
26. Huffman E. W. D., Allaway W. H. Growth of plants in solution culture containing low levels of chromium //Plant Physiology. – 1973. – Т. 52. – №. 1. – С. 72-75

27. Бессонова В. П., Иванченко О. Е. Накопление хрома в растениях и его токсичность // Питание, биоиндикация, экология-Запорожье: ЗНУ. – 2011. – №. 16. – С. 35-52.
28. Осипова Н. А., Языков Е. Г., Янкович Е. П. Тяжелые металлы в почве и овощах как фактор риска для здоровья человека // Фундаментальные исследования. – 2013. – №. 8-3.
29. Теплая Г. А. Тяжелые металлы как фактор загрязнения окружающей среды (обзор литературы) // Астраханский вестник экологического образования. – 2013. – №. 1 (23).
30. Березин И. И., Сазонова О. В. Влияние содержания солей тяжелых металлов в продуктах питания на здоровье населения // Электронный научно-образовательный вестник «Здоровье и образование в XXI веке». – 2008. – Т. 10. – №. 3.
31. Иванова Ю. С., Горбачев В. Н. Загрязнение почв тяжелыми металлами под влиянием несанкционированных свалок (медико-экологический аспект) // Ульяновский медико-биологический журнал. – 2012. – №. 1.
32. Авцын А. П. и др. Микроэлементы человека // М.: Медицина. – 1991.
33. Школьник М. Я. Микроэлементы в жизни растений. – Наука. Ленингр. отделение, 1974.
34. Павлов Ю. В., Алисевич В. И. Морфологические признаки болезни волос детей при отравлении таллием и бором // Судеб.-мед. экспертиза. – 1995. – №. 2. – С. 20-21.
35. Ефимова Л. К., Бора В. М. Лекарственные отравления у детей // К.: Здоров'я. – 1995.
36. Григорян М. Р., Татевосян-Маркарян Л. Г. Влияние молибдена на функции почек // Механизмы нарушения и восстановления функций организма при некоторых патологических процессах. – 1972. – С. 63-65.
37. Колесниченко Л. С., Кулинский В. И. Биологическая роль макроэлементов Na, Cl, K (лекция 2) // Сибирский медицинский журнал (Иркутск). – 2004. – Т. 46. – №. 516: 49. Владимиров К. В. Оптимизация питания картофеля сорта Чародей на серой

- лесной почве лесостепи Поволжья //Вестник Казанского государственного аграрного университета. – 2011. – Т. 6. – №. 3. – С. 115-
38. Вильман А. А. Влияние органоминеральных удобрений, полученных на основе отходов производств, на содержание питательных веществ в почве и потребление их картофелем //Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2003. – Т. 10. – №. 2.
39. Колесниченко Л. С. и др. Биологическая роль макроэлементов-Mg, Ca, р (лекция 3) //Сибирский медицинский журнал (Иркутск). – 2004. – Т. 47. – №. 6.
40. Шилов А. М. и др. Препараты калия и магния при лечении сердечно-сосудистых заболеваний в практике врача первичного звена здравоохранения //Рациональная фармакотерапия в кардиологии. – 2010. – Т. 6. – №. 5.
41. Голованова О. А. Патогенное минералообразование в организме человека //Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – №. 3.
42. Третьякова О. С. Физиологическая роль железа в организме человека //Дитячий лікар. – 2013. – Т. 1.
43. Ballatori N. Molecular mechanisms of hepatic metal transport. In *Molecular Biology and Toxicology of Metals*, Zalups RK, Koropatnick J (eds). Taylor & Francis: New York, 2000; 346—381.
44. Verity MA. Manganese neurotoxicity: a mechanistic hypothesis. *NeuroToxicology* 1999; 20(2-3): 489—497.
45. Zheng W, Zhao Q, Slavkovich V, Aschner M, Graziano JH. Alteration of iron homeostasis following chronic exposure to manganese in rats. *Brain Res.* 1999; 833(1):.
46. Смоляр В. И., Биняшевский Э. В. Влияние недостатка меди на рост и формирование костной ткани //Вопросы питания. – 1988. – №. 6. – С. 28-32
47. Овсянникова Н. М. Особенности адаптационных реакций человека в связи с содержанием тяжелых металлов в организме //Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. – 2010. – Т. 23. – №. 62. – С. 142-151.
48. Скальный А. В. Цинк и здоровье человека //Оренбург: РИО ГОУ ОГУ. – 2003.

49. Fairweather-Tait S. J. Studies on the availability of iron in potatoes //British journal of nutrition. – 1983. – Т. 50. – №. 01. – С. 15-23.
50. Lian B. et al. Microbial release of potassium from K-bearing minerals by thermophilic fungus *Aspergillus fumigatus* //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2008. – Т. 72. – №. 1. – С. 87-98.
51. Nielson K. K. et al. X-ray fluorescence measurements of Mg, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, and Zn in fruits, vegetables, and grain products //Journal of Food Composition and Analysis. – 1991. – Т. 4. – №. 1. – С. 39-51.
52. Spiegel H. et al. Nutritionally relevant elements in staple foods: influence of arable site versus choice of variety //Environmental geochemistry and health. – 2009. – Т. 31. – №. 5. – С. 549-560
53. Cuderman P. et al. Selenium species in selenium-enriched and drought-exposed potatoes //Journal of agricultural and food chemistry. – 2008. – Т. 56. – №. 19. – С. 9114-9118
- Звиададзе У. И., Дж Г. Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ МЕТАЛЛАМИ ПОЧВ В ПОЛОСЕ АВТОМАГИСТРАЛИ ШУА КАРТЛИ //JСZGGIDC!. – С. 21.
- Крупская Т. П.,
54. Srek P. et al. Effect of long-term cattle slurry and mineral N, P and K application on concentrations of N, P, K, Ca, Mg, As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in peeled potato tubers and peels //Plant Soil Environ. – 2012. – Т. 58. – №. 4. – С. 167-173.
55. Alam M. G. M., Snow E. T., Tanaka A. Arsenic and heavy metal contamination of vegetables grown in Samta village, Bangladesh //Science of the Total Environment. – 2003. – Т. 308. – №. 1. – С. 83-96
56. Цыренжапова Н. А., Тармаева И. Ю. Анализ элементного состава пищевых продуктов, поступающих в дошкольные организации //Бюллетень Восточно-Сибирского научного центра Сибирского отделения Российской академии медицинских наук. – 2012. – №. 4-2 (86).
57. Ozturk E. et al. Variation in heavy metal concentrations of potato (*Solanum tuberosum* L.) cultivars //J Anim Plant Sci. – 2011. – Т. 21. – С. 235-239. Пузанов А.В., Бабошкина С.В., Алексеев

58. Пузанов А. В. и др. Химический состав огородных почв населенных пунктов района космодрома «Восточный» [бассейн Р. Зея, Амурская область] // Мир науки, культуры, образования. – 2014. – №. 4 (47).
59. Perring L., Blanc J. Validation of quick measurement of mineral nutrients in milk powders: comparison of energy dispersive X-ray fluorescence with inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy and potentiometry reference methods // Sensing and instrumentation for food quality and safety. – 2008. – Т. 2. – №. 4. – С. 254-261
60. Савинов С.С. Новые возможности дуговой Атомно-эмиссионной спектрометрии для прямого анализа жидких биопроб. Диссертация. СПбГУ, Химический Факультет, Кафедра Аналитической химии, 2014. 43-44 с..
61. БРОВКО А. В., ТИХОМИРОВА О. В., ГОНЧАРУК Е. П. Использование атомно-абсорбционной спектрометрии для определения концентрации тяжелых металлов в объектах окружающей среды, пищевых продуктах и продовольственном сырье // Здоровье. Медицинская экология. Наука. – 2016. – №. 3 (66).
62. Карпов Ю. А., Савостин А. П., Глинская И. В. Методы пробоотбора и пробоподготовки // М.: Бином. Лаборатория знаний. – 2003. – Т. 243. – С. 12 И.А., Салтыков А.В. «Особенности накопления и распределения тяжелых металлов и мышьяка в системе огородные почвы-овощные культуры в районе строительства космодрома восточный» // Агрохимия 2015. №2 с. 86-89
63. Отмахов В. И. и др. Атомно-эмиссионная методика анализа грибов на содержание тяжелых металлов и использование ее для целей экомониторинга // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – №. 6.
64. Лосева Л. П., Ануфрик С. С. Возможности рентгенофлуоресцентного анализа в исследовании микроэлементного состава пищевых продуктов и сырья // Пищевая промышленность: наука и технологии. – 2013. – №. 4. – С. 36-43с.
65. Ткачук Е. А. и др. Оценка минерального состава продуктов питания, поступающих в дошкольные образовательные учреждения // Казанский медицинский журнал. – 2014. – Т. 95. – №. 3.

66. Карпов Ю. А., Орлова В. А. Современные методы автоклавной пробоподготовки в химическом анализе веществ и материалов //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73. – №. 1. – С. 4-11.
67. Ozturk E. et al. Variation in heavy metal concentrations of potato (*Solanum tuberosum* L.) cultivars //J Anim Plant Sci. – 2011. – Т. 21. – С. 235-239.
68. Зильберштейн Х. И. Спектральный анализ чистых веществ. – СПб.: Химия 1994
69. Дробышев А.И. Технология атомно-эмиссионного спектрографического анализа.–М. Изд-во С.Петербург. ун-та, 1999.