

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В. Н. Каразіна

Кафедра хімічної метрології

УДК 543.422.5

До захисту допускаю

_____ Завідувач кафедри

«___»___2024р. д.х.н., проф. Юрченко О.І.

**АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ТА АТОМНО-ЕМІСІЙНЕ З ІНДУКТИВНО
ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛІЗА ТА МАРГАНЦЮ В
ЛІКУВАЛЬНО-СОЛЬОВИХ СУМІШАХ**

Кваліфікаційна робота

магістра II курсу

хімічного факультету

ШЕВЧЕНКО ІВАНА

РОМАНОВИЧА

Науковий керівник

д.х.н., проф.

Юрченко О.І.

ХАРКІВ 2024

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота містить: 48 с., 25 табл., 19 рис., 37 літературних джерел

Об'єкт дослідження: залізо, марганець, лікувальні сольові суміші

Мета роботи: розробити методику атомно-абсорбційного та атомно-емісійного з індуктивно-зв'язаною плазмою визначення заліза та марганцю в багато-компонентних зразках з поліпшеними метрологічними характеристиками.

Методи аналізу: атомно-абсорбційна спектрометрія, атомно-абсорбційний спектрометр С-115-М1; атомно-емісійна спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою, атомно-емісійний спектрофотометр з індуктивно-зв'язаною плазмою і САР 6300 DuO.

Результати роботи та їх новизна: було досягнуто повноту вилучення аналітів з зразків та однорідності аналізованих розчинів шляхом використання ультразвукової обробки (20 хв.); підвищено чутливість та прецезійність атомно-абсорбційного визначення аналітів, за рахунок використання Тритону Х-100 ($\omega=4\%$) та градувальних розчинів на основі ацетилацетонатів заліза та марганцю. Показано, що підвищення чутливості збільшується для марганцю у 1.53 рази, а для заліза - у 1.21. Визначено вміст заліза та марганцю в лікувальних сольових сумішах атомно-абсорбційним та атомно-емісійним з індуктивно зв'язаною плазмою методами. Співставлено результати визначення аналітів незалежними методами, показано, що дисперсії однорідні, а розкид не суттєвий та оправданий випадковим розкидом.

Проведено перевірку правильності результатів атомно-абсорбційного визначення аналітів методом стандартних добавок, показано, що систематична похибка не значима. Шляхом варіювання маси наважки зразка показано, що систематична похибка атомно-абсорбційного визначення не значима. Атомно абсорбційним методом встановлено межу виявлення заліза $C_{\min}=0.011$ мкг/мл ($C_{\min.\text{літ.}}=0.015$ мкг/мл) та марганцю $C_{\min}=0.003$ мкг/мл ($C_{\min.\text{літ.}}=0.004$ мкг/мл).

Ключові слова: СОЛЬОВІ СУМІШІ, ЗАЛІЗО, МАРГАНЕЦЬ, ПРОБОПІДГОТОВКА, ТРИТОН Х-100, УЛЬТРАЗВУКОВА ОБРОБКА, АТОМНО-АБСОРБЦІЙНА СПЕКТРОМЕТРІЯ, АТОМНО-ЕМІСІЙНА СПЕКТРОМЕТРІЯ З ІНДУКТИВНО-ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ, АЦЕТИЛАЦЕТОНАТИ АНАЛІТІВ, МЕТРОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ.

ABSTRACT

The qualification work comprises: 48 pages, 25 tables, 19 figures, and 37 literary sources.

Research object: Iron, manganese, medicinal salt mixtures.

Objective: To develop a methodology for atomic absorption and atomic emission determination of iron and manganese in multi-component samples with improved metrological characteristics.

Analysis method: Atomic absorption spectrometry, atomic absorption spectrometer C-115-M1; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometer i CAP 6300 DuO.

Results and novelty: Complete removal of analytes from samples and uniformity of the analyzed solutions were achieved through the use of ultrasonic treatment (20 min.); the sensitivity and precision of atomic absorption determination of analytes were increased by using Triton X-100 ($\omega=4\%$), ultrasound treatment (20 min), and calibration solutions based on iron and manganese acetylacetonates. It was shown that the sensitivity enhancement was 1.53 times for manganese and 1.21 times for iron. The content of iron and manganese in medicinal salt mixtures was determined by atomic absorption and atomic emission methods with inductively coupled plasma. The results of analyte determination by independent methods were compared, showing that the dispersions are homogeneous, and the scatter is not significant and justified by random scatter.

The accuracy of the results of atomic absorption determination of analytes was verified by the method of standard additions, demonstrating that the systematic error is not significant. By varying the sample mass, it was shown that the systematic error of atomic absorption determination is not significant. The detection limit of iron $C_{\min}=0.011 \mu\text{g/ml}$ ($C_{\min, \text{lit}}=0.015\mu\text{g/ml}$) and manganese $C_{\min}=0.003 \mu\text{g/ml}$ ($C_{\min, \text{lit}}=0.004 \mu\text{g/ml}$) was established by atomic absorption method.

Keywords: SOLVENT MIXTURES, IRON, MANGANESE, SAMPLE PREPARATION, TRITON X-100, ULTRASONIC TREATMENT, ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY, INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY, ANALYTE ACETYLACETONATES, METROLOGICAL CHARACTERISTICS.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	7
1.1 Методи визначення аналітів у багатокомпонентних зразках.....	7
1.1.1 Необхідність визначення мікроелементів у сольових сумішах.....	7
1.1.2 Атомно-абсорбційна спектроскопія.....	7
1.1.3 Атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою.....	9
1.1.4 Рентгенофлуоресцентний метод аналізу.....	10
1.1.5 Хроматографія	11
1.2 Сучасні способи пробопідготовки	13
1.2.1 Ультразвукова пробопідготовка	13
1.2.2 Автоклавна пробопідготовка	13
1.2.3 Мікрохвильова пробопідготовка	14
1.3 Способи підвищення чутливості визначення аналітів атомно-абсорбційним методом.....	15
1.4 Способи перевірки правильності результатів аналізу.....	15
1.5 Вплив заліза та марганцю на організм людини	16
2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	18
2.1 Матеріали, реактиви, обладнання.....	18
2.2 Підготовка спектрофотометра до роботи	19
2.3 Підготовка зразків	20
2.4 Приготування градувальних розчинів.....	20
2.5 Вплив концентрації Тритон Х-100 на величину аналітичного сигналу при атомно-абсорбційному визначенні аналітів.....	21
2.6 Вибір часу обробки ультразвуком аналізованих розчинів на повноту вилучення при атомно-абсорбційному визначенні аналітів.....	26
2.7 Результати атомно-абсорбційного визначення аналітів в лікувально-сольових сумішах.....	34
2.8 Результати атомно-емісійного з індуктивно-зв'язаною плазмою визначення аналітів в лікувально-сольових сумішах.....	34
2.9 Співставлення результатів визначення заліза та марганцю.....	35

2.10 Оцінка систематичної похибки визначення заліза та марганцю шляхом варіювання маси зразку.....	36
2.11 Перевірка правильності результатів атомно-абсорбційного визначення заліза та марганцю методом стандартних добавок.....	40
2.12 Оцінка межі виявлення аналітів атомно-абсорбційним методом.....	40
Охорона праці.....	42
ВИСНОВКИ.....	43
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	45

ВСТУП

Залізо та марганець є мікроелементами, які відіграють величезну роль в організмі людини.

Проте їх надлишок в організмі людини негативно впливає на нього. Особливо це важливо для людей, які приймають медичні препарати або лікувально-сольові суміші.

Також, важливим є не тільки розробка методики їх визначення, але й те, щоб саме ця методика відповідала стандартам зеленої хімії. Саме тому замість коштовних та небезпечних органічних розчинників які використовувалися раніше, на даний час для пробопідготовки та подальшого атомно-абсорбційного та атомно-емісійного з індуктивно зв'язаною плазмою визначення було обрано ультразвукову обробку та розчини Тритон Х-100.

Дана тема є актуальною, перспективною та життєво важливою, так як контроль за вмістом марганцю та заліза є необхідним аспектом виробництва продуктів харчової промисловості та медичних засобів.

Задачі даної роботи:

- досягти повноти вилучення аналітів з зразків та однорідності аналізованих розчинів шляхом використання ультразвукової обробки;
- підвищити чутливість атомно-абсорбційного визначення елементів у лікувальних сольових сумішях за рахунок використання розчину поверхнево-активної речовини Тритон Х-100($\omega=4\%$);
- визначати вміст заліза та марганцю в лікувальних сольових сумішах атомно-абсорбційним та атомно-емісійним з індуктивно-зв'язаною плазмою методами;
- співставити результати отримані двома незалежними методами за критеріями Фішера та Стьюдента;
- оцінити систематичну похибку, шляхом варіювання маси наважки зразку та методом стандартних добавок;
- визначити межу виявлення атомно-абсорбційного визначення заліза та марганцю.

1. Літературний огляд

1.1 Методи визначення аналітів у багатокомпонентних системах

1.1.1 Необхідність визначення мікроелементів у сольових сумішах

Необхідність визначення марганцю та заліза у лікувально сольових сумішах [1-6] в першу чергу продиктована їхньою біологічною роллю у організмі людини.

Залізо є складовою гемоглобіну, що відповідає за транспорт кисню по організму. Воно також входить в склад ферментів (каталази та пероксидази) та деяких інших білків - накопичувачів та транспортників заліза.

Марганець у свою чергу впливає на кровотворення, мінеральний обмін, ріст, розмноження. Крім того, іони Mn^{2+} стабілізують структуру нуклеїнових кислот. Він також захищає стінки артерій, роблячи їх стійкими до утворення атеросклеротичних бляшок. Марганець є життєво важливим для функціонування мозку, утворення шкірного пігменту, входить в склад білків та ферментів. Володіє вираженою антиоксидантною активністю.

Однак при їх занадто великій кількості вони роблять шкоду організму. Марганець викликає судинні порушення та пригнічує центральну нервову систему, а залізо при великій кількості негативно впливає на печінку та підшлункову залозу.

1.1.2 Атомно-абсорбційна спектроскопія

У роботі [7] було визначено вміст важких металів (залізо, марганець, свинець, кадмій, хром) у солях з різних родовищ, з подальшим їх порівнянням зі стандартом комісії Codex Alimentarius. 11 зразків солі були нерафіновані та одна рафінована. Для визначення металів використовувався полум'яний атомно-абсорбційний спектрофотометр Perkin-Elmer Model AA 200 з катодною лампою та повітряно-ацетиленовим пальником. Під час пробопідготовки зразків використовувалася суміш нітратної та соляної кислот, для розщеплення зразків та переведення аналітів у зручну для визначення форму. Для самого виміру концентрації важких металів будувалися градувальні криві зі стандарту хлориду натрію, піролідіндітіокарбамату амонію та 4-метил-2-пентанон. Рівень Pb, Cd, Cr, Fe, Mn і Cu знаходився у межах 0.1-2.96 мг/кг, 0.08-1.18 мг/кг, 0.02-2.4 мг/кг, 2.5-16.7 мг/кг, 0.1-5.1 мг/кг, 0.6-3.1 мг/кг відповідно.

У дослідженні [8] аналізувалися 81 зразок рафінованої солі та стільки ж й хлібобулочної рафінованої солі для визначення вмісту таких важких металів як, свинець, кадмій, ртуть та залізо, з їх подальшою перевіркою на дотримання норм по їх вмісту. Калібрувальні розчини було приготовано з використанням стандартних розчинів, які були приготовані в 1 моль HNO_3 шляхом розведення.

Пробопідготовка полягала у наступному: наважку солі розчиняли у 20 мл дистильованої води. Після цього додавався 1 мг диспрозію, у наслідок чого утворюється осад гідроксиду диспрозію. У подальшому використовується аміак для регулювання рН розчину ($\text{pH}=11$). Далі цей осад центрифугувався при 3000 об/хв протягом 10 хвилин, після чого він видалявся. Потім додавався 1 мл 1 М HNO_3 для розчинення осаду, який прилип до пробірки. Кінцевий об'єм доводився до 2 мл дистильованою водою. Для вимірювання вмісту аналітів була використана графітова атомно-абсорбційна спектроскопія на приладі AA240 G, Varian, Inc. Результати у зразках хлібопекарської рафінованої солі були наступним(мкг/г): 22 ± 0.320 для Pb, 0.240 ± 0.018 для Cd, 0.058 ± 0.007 для Hg, 1.89 ± 0.218 для Cu та 8.75 ± 2.10 для Fe.

Вченими [9] було проведено визначення важких металів, таких як мідь, залізо та свинець у зразках солі, з їх подальшою перевіркою на допустимі значення згідно стандартів ВОЗ. Пробопідготовка включала такі етапи як висушування у печі до повного висихання зразків та досягнення стабільної маси. Після цього зразки кожної солі були подрібнені у ступці, які потім у вигляді наважок відбиралися у конічну колбу. Потім до зразку додавали 10 мл азотної кислоти, з подальшою витримкою протягом ночі під витяжною шафою. Наступним етапом було нагрівання на плиті, до того моменту, поки не зникнуть коричневі пари. Після охолодження розчин розбавлявся та фільтрувався. Для подальшого аналізу використовувався полум'яний фотометр (MODEL 1382) та атомно-абсорбційний спектрометр (AA240-Varian), з використанням калібрувальних розчинів тих металів, які визначалися. Вміст Cu, Fe та Pb в проаналізованих зразках солі був нижчим, аніж рекомендовані значення стандартів. Вміст міді коливався від 0.005 до 0.035 мг/кг, вміст заліза коливався від 0.323 – 1.520 мг/кг, а свинець коливався від 0.12 до 0.17 мг/кг. Вміст свинцю в усіх зразках був у межах 2.0 мкг/г. Вміст калію коливався від 55.86 до 19070.8 мг/кг, а натрію – від 596.82 до 1127.00 мг/кг.

У роботі [10] було проведено аналіз лікарських засобів рослинного походження на вміст важких металів(кадмію, свинцю). Пробопідготовка наважок лікарських засобів проходила з використанням з використанням різноманітних окислювачів $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$ (3:1), $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ (3:1) і $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ (3:1). Деструкцію проводили з використанням 65% азотною кислотою у кількості 15 мл, яку додавали в колбу та під час нагрівання при температурі приблизно 100°C . Цей процес проводився до втрати коричневого диму. Після цього в розчин потроху додавали різні окислювачі (сірчану кислоту, 30% перекис водню, соляну кислоту) до 5 мл, нагріваючи при температурі приблизно 100°C . Процес деструкції зупинявся тоді, коли розчин ставав прозорим, що означало, що процес завершився. Після цього розчину дають охолонути, після чого переливають у мірну колбу на 50 мл доводять до мітки

бідистильованою водою, після чого проводять його гомогенізацію. Наступним етапом йде фільтрація. Результати руйнування вимірювали за допомогою атомно-абсорбційної спектрофотометрії при довжині хвилі 217,0 нм для Pb і 228,8 нм для Cd. Для подальших визначень аналітів була обрана атомно-абсорбційна спектроскопія, з використанням ламп з порожнистим катодом для кадмію та свинцю. Лінійні калібрувальні криві свинцю знаходились в діапазоні концентрацій 1-8 ppm з рівнянням лінійної регресії $y = 0,0125x + 0,0014$ з коефіцієнтом кореляції $r = 0,9998$. Для кадмію діапазон концентрацій склав 1-8 ppm з рівнянням лінійної регресії $y = 0,1237x + 0,0247$, та значенням коефіцієнта кореляції $r = 0,9982$. Межа виявлення і межа кількісного визначення становили 0.242 ppm і 0.806 ppm для свинцю і 0.631 ppm і 2.105 ppm для кадмію. Відносне стандартне відхилення склало 0.20% для Pb і 0.22% для Cd.

1.1.3 Атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою

У роботі [11] проведено аналіз морських, кам'яних і бамбукових солей за допомогою індуктивно-зв'язаної плазми, оптичної емісії та мас-спектрометрії на макроелементи (Ca, K, Mg, Na та S), токсичні (Al, Cd, Cs, In, Pb і Tl) та мікроелементи (B, Cu, Fe, Sr, Mn, V, Ba, Be, Co, Cr, Ga, Li, Ni, Rb, Se і Zn). Пробопідготовка включала розчинення наважок солей у 100 мл нітратної кислоти. Концентрація аналітів підтримувалася у лінійному діапазоні шляхом розведення їх розчинів. Визначення елементів проводилося на Optima Model 8000 ICP-OES (для макроелементів) та 300D ICP-MS (для усіх інших елементів). Межі виявлення становили від 7.032 (Mg) до 13,915 (S) і від 0.023 (Sr) до 0,228 (Ba) нг/г для ICP-OES та ICP-MS відповідно. Відновлення збагачених зразків становило від 91.3 до 107.6%.

У дослідженні [12] було проведено аналіз рослин, які використовуються у якості ліків на вміст важких металів (залізо, марганець, цинк, мідь, кадмій, свинець, хром) та фенольних сполук. Метали визначали за допомогою полум'яної атомно-абсорбційної спектроскопії для Fe, Mn, Zn і Cu та атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою для Pb, Cd і Cr. Загальний вміст фенолу, флавоноїду та фенолокислоти визначалися за допомогою високо ефективної рідинної хроматографії та УФ/видимої спектрометрії. Пробопідготовка включала у себе мікрохвильовий кислотний розклад з використанням суміші 11 мл концентрованої HNO_3 розчину + 1 мл 30% H_2O_2 розчину на 0.5 г рослинної проби. Вміст чотирьох елементів (Fe, Mn, Zn і Cu), визначався за допомогою полум'яної атомно-абсорбційної спектроскопії на приладі SpectrAA 250 Plus Varian. При цьому використовувалися стандартні аналітичні процедури та методу зовнішнього калібрування. Під час вимірювань було обрано повітряно-ацетиленову суміш разом з такими аналітичними довжинами хвиль (нм) для металів: 248 (Fe), 280 (Mn), 214 (Zn) і 325 (Cu). Для інших елементів (Pb, Cd і Cr) використовували

атомно-емісійну спектроскопію з індуктивно зв'язаною плазмою зв'язаною плазмою на приладі PerkinElmer Optima 7000DV. Було отримано наступний діапазон вмісту(мг/кг) Fe 66.39–778.44, Zn 16.50–31.33, Mn 2.12–17.27, Cu 1.38–5.27, Pb 0,67–2,91, Cd 0,09–0,25, Cr 0,61–9,36 при $n=3$ та $P=0.95$.

Дослідниками [13] було проаналізовано 30 зразків солі, які були зібрані з 30 різних місць озера Урмія та проаналізовані за допомогою атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою для оцінки забруднення важкими металами. При пробопідготовці аналіти екстрагувалися з використанням двох хелатуючих агентів. Максимальні концентрації Cd, Cr, Hg, Ni, As і Pb в досліджених зразках солей складали 40, 541, 261, 464, 38 і 254 нг/г відповідно. При порівнянні отриманих результатів із допустимими значеннями відповідних металів у харчовій солі, показало, що лише в двох випадках досліджених зразків солі концентрації металів перевищували рекомендовані рівні (у одному зразку концентрація Cr, у іншому - концентрація ртуті).

У роботі [14] було проведено визначення важких металів, таких як As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe та Pb лікарських травах, які використовуються для лікування тривоги. Для їх визначення використовувалася атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно зв'язаною плазмою. Стандартні розчини відповідних металів, з концентрацією 1000мг/л були використані при приготуванні градувальних кривих. Для пробопідготовки брали наважки лікарських засобів масою 0.25 г кожної проби. Потім до них у ємності приливалися 4.5 мл HNO_3 , 2 мл H_2O_2 та 10 мл надчистої води. Наступним етапом був мікрохвильовий розклад. Концентрації(мкг/г) металів коливалися у межах 1.10-1.70, 0.110-3.90, 0.007-0.070, 0.560-0.920, 0.210-0.680, 0.610-4.10, 15.3-1200, 0.940-1.70 для As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe та Pb відповідно.

1.1.4 Рентгенофлуоресцентний метод аналізу

У роботі [15] проведено визначення кількості важких металів (миш'яку, кобальту, хрому, міді, нікелю, свинцю, ванадій і цинк) у листях, які використовуються у лікувальних препаратах. Також було проведено статистичні аналізи та оцінено кореляцію між концентраціями металів у листі та ґрунті з використанням коефіцієнта кореляції Спірмена. Пробопідготовка включала у себе подрібнення зразків, з їх подальшим висушенням у духовці. Їх вміст було визначено з використанням рентгенофлуоресцентної спектроскопії. Під час цього дослідження було показано, що концентрації(мг/кг) As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V і Zn дорівнюють 0.16, 0.96, 6.75, 3.68, 1.36, 0.37, 1.65, 13.48 відповідно.

У дослідженні [16] було визначено вміст важких металів (Pb, Hg, As, Cr, Fe, Cu, Ba та Cd) у п'яти лікарських засобах, використовуючи метод рентгенофлуоресцентної спектроскопії. Результати було порівняно з

результатами, отриманими методом мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою. Межі кількісного визначення (LOQ) As, Cd та Pb були менше 0,1 ppm, межі кількісного визначення Cr, Cu, Ba та Hg були менше 1 ppm, а межа кількісного визначення Fe складала 1,525 ppm. Ступінь вилучення семи елементів знаходилася у межах 85–130%, окрім Hg. Це пов'язано з тим, що ртуть легко випаровувалась, тому ступінь вилучення була низькою, однак все одно перевищувала 68,4%.

Вченими [17] було визначено вміст важких металів (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V і Zn) у зразках солей з використанням ICP-OES, а для визначення головних іонів та мінералогічного складу використовувалися РФА та РПДА (рентгенопорошковий дисперсійний аналіз). Мінералогічний склад визначався на приладі PANalytical model X'Pert Pro. Для визначення головних іонів використовувався прилад PW 2404. Під час визначення вмісту важких металів, з використанням ICP-OES, для побудови градувального графіку використовувався багатоелементний стандартний розчин. Елементний склад показує, що масові відсоткові концентрації натрію та хлору становлять 38,418 % і 37,897 % для Na; 59,232 % і 58,094 % для Cl солей першої та другої марки відповідно. Концентрації Cd, Co, Cu, Ni, Pb і Zn коливаються від 0.002 до 0.041, 0.048-0.092, 0.080-0.412, 0.021-0.051, 0.032-0.068 і 0.481-1.867 мг/кг для першої солі. Концентрації Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V і Zn у другій солі від 3.008 до 6.802, 5.326-7.460, 0.399-0.855, 8.111-11.068, 3.844-5.935, 8.661-11.531, 0.880-2.488 і 28.255-41.472 мг/кг відповідно.

У дослідженні [18] було проведено визначення радіонуклідів та важких металів у зразках кухонної солі за допомогою гамма- та рентгенофлуоресцентної спектрометрії. Результати показали, що вміст Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Zr та Pb у солі становить відповідно 64.8, 12.9, 504.6, 3.6, 1.8, 2.0, 1.6 та 1.4 мкг⁻¹. Щодо Cr, Co, As, Cd та Hg, їх виявлено не було, оскільки їх концентрація була нижче меж виявлення.

У роботі [19] було проведено аналіз неорганічних домішок у фармацевтичних лікарських препаратах на вміст елементів важких металів (Pb, Cd, Hg і As, Co, V і Ni). Для цього була обрана рентгенофлуоресцентна спектрометрія з дисперсією за довжиною хвилі (РФА) для визначення концентрації мікроелементів у одному з блокаторів рецепторів ангіотензіна. Виявлений вміст, присутній у пробі склав менше 20 ppm для всіх елементів, з рівнем виявлення до 0,1 ppm відповідно.

1.1.5 Хроматографія

У роботі [20] розроблено методику визначення катіонів першої та другої головних підгруп у зразках води, фармацевтичних препаратів та харчових напоїв з використанням іонної хроматографії та з подальшою кондуктометриєю.

Для розділення катіонів була використана захисна колонка IC (YK-G) та катіонообмінна колонка IC (YK-421) (125×4,6 мм I.D). Для дегазації розчинників перед їхнім використанням користувалися ультразвуковою ванною Transonic 460/H. Для порівняння визначення Cs^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} та Be^{2+} користувалися атомно-емісійним спектрометром Perkin Elmer 3100 XL з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-OES). Для Ca^{2+} і Mg^{2+} було обрано полум'яну атомно-абсорбційну спектрометрію за допомогою приладу Perkin Elmer 5100 AAS. УФ-видима спектрометрія (метод індофенолового синього) - для NH_4^+ визначення та полум'яна атомно-емісійна спектрометрія - для Li^+ , Na^+ і K^+ . Ці методи використовувалися як стандартні еталонні методи для порівняння. Калібрувальні розчини були з атестованою концентрацією 1000 мг/л для наступних елементів Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Be^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Ag^+ , Fe^{3+} та Zn^{2+} . Були отримані наступні межі виявлення: 0.003 мг/л, 0.02 мг/л, 0.01 мг/л, 0.01 мг/л, 0.10 мг/л, 0.01 мг/л, 0.02 мг/л, 0.02 мг/л, 0.003 мг/л та 0.1 мг/л для Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Be^{2+} та Ba^{2+} відповідно. Завдяки цьому методу можна визначати ці катіони у воді, харчових напоях та фармацевтичних препаратах.

У дослідженні [21] досліджено рівень відходів важких металів та пестицидів у трав'яних настоях. Для цього було взято проби 30 настоїв. Ці настої склалися з багатокомпонентних традиційних трав. Вони були проаналізовані на вміст важких металів, таких як свинець, миш'як і кадмій, за допомогою оптичної емісійної спектрометрії з індуктивною зв'язкою плазмою. Для аналізу залишків пестицидів використовували газову хроматографію з детектуванням електронного захоплення та газову хроматографію з мас-селективним детектуванням. За результатами тестування в більшості настоїв виявлені важкі метали (Cd : 0,000–0,003 ppm, Pb : 0,003–0,023 ppm, As : 0,000–0,016 ppm, Hg : 0,000–0,002 ppm). Залишки пестицидів (наприклад, загальний ДДТ, загальний БХК, альдрін, ендрін, дільдрін) зовсім не були виявлені.

Вченими [22] проведено визначення важких металів, афлатоксинів та мікробних домішок у порошку листя полину афра, який використовується у якості рослинного лікарського засобу. Важкі метали аналізували за допомогою індуктивно-парної плазми - мас-спектрометрії (ICP-MS), а аналіз афлатоксину проводили з використанням вискоєфективної рідинної хроматографії-мас-спектрометрії (HPLC-MS). Кількість плісняви становила від 1.1×10^3 до 1.2×10^3 КОЕ/г, що нижче встановленого ВОЗ максимального значення. Рівні важких металів перебували в межах припустимого ліміту для споживаного рослинного продукту згідно зі стандартними рекомендаціями ВОЗ; хром 1.69 ± 0.08 ppm, свинець 0.22 ± 0.01 , кадмій 0.08 ± 0.01 , ртуть 0.15 ± 0.08 та миш'як 0.04 ± 0.02 . У всіх зразках виявлено вміст афлатоксину B1, B2, G1 та G2 нижче межі виявлення.

1.2 Сучасні способи пробопідготовки

1.2.1 Ультразвукова пробопідготовка

У роботі [23,24] досліджено застосування ультразвуку під час визначення хрому в кухонній солі методом екстракції макрокомпонентів. Його використання дозволяє підвищити ступінь вилучення хрому та покращити метрологічні характеристики отриманих результатів при аналізі кухонної солі. Ступінь вилучення хрому підвищилася з 94% до 98%.

У дослідженні [25] проведено застосування ультразвуку для інтенсифікації підготовки зразків для спектрофотометричного визначення хрому в кухонній солі та її розчинах. Ультразвук використовувався для видалення діоксиду вуглецю з аналізованих розчинів, для підвищення концентрації хрому (III) методом спільного осадження та для окислення хрому (III) до хрому (VI). Межа виявлення хрому при фотометрії водних розчинів дифенілкарбазидом склала 0.012 мг/кг, при екстракції комплексу хрому (VI) з дифенілкарбазидом у ізоаміловому спирті - 0.020 мг/кг.

Науковцями [26] розроблено методику з використанням ультразвуку та мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою для визначення вмісту Cd, Cu, Fe, Li, Pb та Zn у сироватці крові людей, які страждають біполярним розладом та шизофренією. Для розробки методики досліджувалися різні концентрації нітратної та соляної кислот, час ультразвукової обробки, а також амплітуда обробки. Встановлено, що оптимальними для визначення даних елементів є суміш нітратної та соляної кислот з відповідним відсотковим співвідношенням 40% та 30% відповідно, час ультразвукової обробки склав 3 хвилини, а амплітуда - 60%. Для порівняння використовувалися мікрохвильове розкладання та магнітне перемішування, однак між ними спостерігалися статистично значущі відмінності. Були отримані наступні межі виявлення: 0.002, 0.200, 1.293, 0.005, 0.045, 1.173 мг/кг для Cd, Cu, Fe, Li, Pb та Zn. Pb та Cd у всіх досліджених зразках був нижче межі виявлення. Порівняно зі здоровими людьми концентрація міді, літію, заліза та цинку виявилась значно вищою у групі з біполярним розладом, тоді як ці метали та літій були виявлені на меншому рівні у групі з діагнозом шизофренії.

1.2.2 Автоклавна пробопідготовка

У роботі [27] розроблено метод розкладання для визначення концентрації As, Cd, Cr, Pb, Sb, Sn і Zn за допомогою мікрохвильового розкладання (MW-AD) та малогабаритного автоклавного розкладання. Ефективність методів розкладання оцінювалася шляхом аналізу залишкового вуглецю в гідролізатах аналізатором TOC. MW-AD використовували суміші 7 мл HNO_3 та 3 мл H_2O_2 . Це показало, що вилучення As, Cd, Pb, Sb та Zn знаходиться в

діапазоні 92–107% для всіх аналітів, окрім Pb. Автоклавне розкладання з використанням 5 мл концентрованої HNO_3 як розчину для розкладання привело до аналогічних показників вилучення, за винятком більш кращого вилучення As (98%). Вилучення олова як після MW-AD, так і після розкладання в автоклаві було низьким.

У дослідженні [28] проведено автоклавне розкладання проб, з подальшим визначенням металів (Fe, Mn, Cd, Co, Cu, Ni, Pb і Zn). Визначення концентрації проводилося на атомно-емісійному спектрометрі з індуктивно зв'язаною плазмою. Ступінь вилучення становила від 84% до 106% при використанні HNO_3 та від 77% до 115% при застосуванні суміші HNO_3 та HCL. Результати показали, що під час автоклавної підготовки проб ступінь вилучення була вищою, ніж за традиційно використовуваними методами розкладання.

1.2.3 Мікрохвильова пробопідготовка

У роботі [29] проведено дослідження концентрації металів селену, цинку та міді в крові, сироватці крові та зразках волосся шкіри голови 240 чоловіків, які зловживали наркотиками, розділених на три вікові групи. У дослідженні порівнювали також 45 здорових суб'єктів тієї ж вікової групи. Аналіз включав пробопідготовку з використанням мікрохвильової пічі, полум'яної атомно-абсорбційної спектрофотометрії та ламп з порожнистим катодом. Аналізувалися кров, сироватка та зразки волосся шкіри голови. У побутовій мікрохвильовій печі зразки нагрівали, розщеплювали, розчини готували та зберігали в промитих кислотою політетрауроетиленових (PTSE) посудинах. Концентрована HNO_3 - H_2O_2 додавали до кожного розчину, нагрівали та охолоджували перед заливкою дистильованою водою. Методом атомної абсорбції досліджували концентрації Se, Cu та Zn у стандартних пробах та в пробах від хворих на наркотичну залежність. Межа виявлення для Zn, Se та Cu становила 0.01 нг/мг, тоді як межі кількісного визначення становили 0.033 нг/мг для кожного. Концентрації Se та Zn у наркоманів нижчі, ніж у контрольних суб'єктів, тоді як значення Cu значно вищі порівняно зі здоровими особами контролю. що може підвищити вразливість до інфекції через погане харчування або інші види забруднення.

У дослідженні [30] розроблено методику мікрохвильової пробопідготовки лікарських засобів з використанням розведеної азотної кислоти. Визначення проводилося за допомогою атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою та мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою. Придатність кожної процедури розщеплення оцінювалась порівнянням концентрацій аналіта, які визначалися з використанням повного та часткового розщеплення. Ступінь відновлення змінювалася в межах від 70% до 138% для ICP OES та від 72% до 128% для ICP-MS для всіх елементів, за винятком Os.

Дані показали, що суттєвих відмінностей між концентраціями не спостерігалось.

1.3 Способи підвищення чутливості визначення аналітів атомно-абсорбційним методом

Чутливість методу атомно-абсорбційного визначення залежить від ймовірності електронного переходу, типу атомізатора (полум'яний або електротермічний), та ефективності атомізації. Способи варіювання чутливості в межах даного типу та конструкції атомізаторів обмежені. Значення характеристичних концентрацій для різних приладів з полум'яним атомізатором змінюються лише в 2-5 разів, а для приладів з електротермічними атомізаторами - в межах одного порядку.

На межі розподілу фаз наявність ПАР зменшує поверхневий натяг, в'язкість та розміри крапель аерозолі, що впливає на окисно-відновні характеристики полум'я, розподіл заряду молекул, ефективність енергії збудження. Використання ПАР також може спричинити зниження або збільшення швидкості реакції або змінити вихід реакції.

Органічні речовини завдяки покращенню процесів розпилення та випаровування зразку можуть також використовуватися для підвищення чутливості аналітичних вимірювань, проведених за допомогою полум'яної атомно-абсорбційної спектрометрії. Проте вони є високотоксичними та дорогими, що не відповідає вимогам зеленої хімії. [31,32,33]

Одним із способів підвищення чутливості[34] є використанням атомної кварцової трубки, з двома повздовжніми розрізами, що ставиться над пальником. При її використанні спостерігається покращення характерної концентрації в два-три рази, порівняно зі звичайним. Межі виявлення загалом показують дещо подібні покращення. А саме для Ag, Au, Bi, Cd, Cu, , Fe, Hg, Mn, Pb, Pt, Sb, Se, Te, Tl межа виявлення (нг/г) без використання трубки складала 0.0019, 0.0148, 0.0766, 0.0047, 0.0066, 0.0110, 0.3094 0.0025, 0.0301, 0.1220, 0.0678, 0.1381, 0.0760, 0.0112 та з її використанням 0.0020, 0.0036, 0.0177, 0.0011, 0.0056 , 0.0102, 0.1121, 0.0019, 0.0090, 0.0967, 0.0462, 0.0927, 0.0492, 0.0052 відповідно.

1.4 Способи перевірки правильності результатів аналізу

У аналітичній хімії існують різні методи для перевірки точності результатів аналізу, а саме: метод стандартних добавок, метод стандартних зразків складу та іншим методом.

Метод стандартних зразків складу включає використання таких зразків, у яких хімічний склад відомий та близький до аналізованого матеріалу. Ці

стандартні зразки повинні бути ретельно підготовлені, щоб забезпечити точну концентрацію визначеного елемента з високим рівнем надійності.

Метод стандартних добавок застосовується для визначення вмісту аналіту, особливо для зразків, у яких матриця є невідомою. Цей метод також використовується для перевірки правильності методик та виявлення компонентів, які можуть впливати на результати аналізу, а саме пригнічуючі чи підсилюючі ефекти.

Оцінка правильності іншим методом здійснюється шляхом його порівняння його з обраним методом. Незалежний метод не повинен бути схожим на використаний задля зменшення вірогідності однакового впливу будь-якого фактору на обидва методи. Для цього проводиться аналіз зразка обома методами n -разів, розраховується середнє значення та стандартне відхилення. Далі порівнюються дисперсії результатів аналізу, з використанням F -критерію Фішера. Якщо визначене значення критерію Фішера менше теоретичного, то результати обох методів відображають істинне значення, та їх можливо тоді об'єднати до однієї виборки.

Крім того існують ще два методи перевірки систематичної похибки: метод стандартних добавок та варіювання маси наважки. [24]

1.5 Вплив заліза та марганцю на організм людини

Залізо є одним із ключових мікроелементів, необхідних для забезпечення комфортної життєдіяльності організму людини. Більшість заліза знаходиться в крові (60%), а інша частина розподілена між печінкою, селезінкою, м'язами та кістковим мозком (20%), а решта використовується для синтезу клітинних ферментів. У великих кількостях залізо може бути токсичним, призводячи до порушень роботи внутрішніх органів, швидкого окислення жирів та відмови в обмінних процесах. Симптомами перевищення заліза є біль у суглобах, дискомфорт у животі, порушення серцевого ритму, зниження лібідо та нудота після їжі. Занадто велика кількість заліза може призвести до інтоксикації організму, супроводжуючись блювотою і діареєю, та негативно впливати на печінку та підшлункову залозу. [35,36]

Марганець також є необхідним для організму мікроелементом, котрий бере активну участь у різноманітних біологічних процесах. Його добова потреба складає всього кілька міліграмів. Недостатній приплив марганцю може викликати різні проблеми, такі як уповільнення росту та розвитку, анемію та порушення мінерального обміну кісткової тканини. Марганець впливає на метаболізм, активність ферментів та інші біологічні процеси. Його надмірна кількість може призводити до нейродинамічних порушень, змін у вищих відділах центральної нервової системи, а також судинних порушень та

алергічних реакцій. При великих дозах марганець може викликати хронічну інтоксикацію, що супроводжується різними клінічними проявами, особливо у вигляді уражень нервової системи.[37]

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Матеріали, реактиви, обладнання

Атомно-абсорбційний спектрометр С-115-М1, обладнаний пальником для повітряно-ацетиленового полум'я, коректором фонового поглинання та джерелами резонансного випромінювання заліза та марганцю. Параметри для вимірювань на атомно-абсорбційному спектрометрі С-115-М1:

А) Для заліза: $\lambda=248.3\text{нм}$, струм $I=7.5\text{ мА}$, ФЕУ 2кВт, ширина щілини монохроматора: 0.1 нм.

Б) Для марганцю: $\lambda=279.3\text{нм}$, струм $I=7.5\text{ мА}$, ФЕУ 1.2кВт, ширина щілини монохроматора: 0.1 нм.

Атомно-емісійний спектрофотометр з індуктивно-зв'язаною плазмою і САР 6300 DuO. Параметри вимірювання: потужність плазми-1150 Вт, довжина хвилі, нм: Mn-257.61, Fe-259.94.

Ультразвукова ванна (Jeken(Codyson)PS-20).

Лабораторні електронні ваги OHAUS PA 64 (65/0.001).

Мірні колби об'ємом 5, 10, 25, 50, 100 мл згідно з ДСТУ 1770.

Піпетки об'ємом 1, 2, 5, 10 мл згідно з ДСТУ 29169.

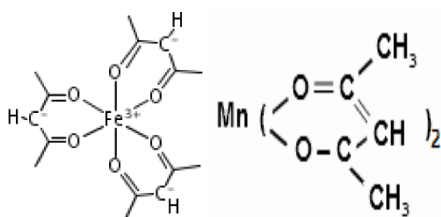
Мірні циліндри об'ємом 25, 50 мл згідно з ДСТУ 1770.

Дистильована вода згідно з ДСТУ 6709.

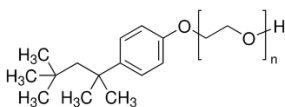
Стандартні водні розчини заліза та марганцю Фізико-хімічного інституту імені Богатського (м. Одеса).

Ацетилацетон

Ацетилацетонати заліза та марганцю



Поверхнево-активна речовина Тритон Х-100



Лікувально-сольові суміші:

- а) Сольова суміш з пониженим вмістом хлориду натрію "Козацька".
- б) Сольова суміш з пониженим вмістом хлориду натрію.
- в) Антигіпертензивна сольова фітосуміш для поліпшення статевої функції у чоловіків.
- д) Кухонна сіль зі зниженим вмістом хлориду натрію для людей похилого віку.
- е) Сольова фітосуміш для хворих на гіпертензію.
- є) Сольова суміш зі зниженим вмістом хлориду натрію

2.2 Підготовка спектрофотометра до роботи

Підготовка пристрою до роботи, його включення та переведення в робочий режим виконуються відповідно до технічних інструкцій. Особливості вимірювання низьких концентрацій елементів вимагають уважного дотримання таких вимог, які дозволяють зменшити дрейф та "пам'ять", а також збільшують відношення сигналу до шуму:

- А) підігрів джерела резонансного випромінювання до початку вимірювань до отримання стабільної інтенсивності випромінювання, але не більше 30 хв.
- Б) юстування джерел резонансного та нерезонансного випромінювання.
- В) підігрів увімкненого пальника перед початком вимірювань з одночасним промиванням його дистильованою водою протягом 5-10 хвилин.

Г) точна настройка монохроматора на резонансну лінію за максимумом випромінювання при мінімальній щілині, але проведення вимірювань при максимальній ширині монохроматора.

Д) юстування висоти пальника та відношення повітря/ацетилену перед кожною серією вимірювань за максимальною абсорбцією одного зі стандартних розчинів порівняння.

2.3 Підготовка зразків

Відбираємо серію наважок солей, масою 0.2 грама зважених з точністю до п'ятого знаку після коми, і розчиняємо їх в 10 мл концентрованої нітратної кислоти. Випаровуємо на пічці до вологого залишку. Після охолодження доливаємо 10 мл 1.5% нітратної кислоти. Потім обробляємо ультразвуком 20 хвилин. Після цього розчин фільтруємо.

Після фільтрації додаємо до колб по 2.5 мл Тритон Х-100, доводимо розчин в колбі до мітки і ретельно перемішуємо.

2.4 Приготування градуювальних розчинів

При приготуванні градуювальних розчинів ми використовували стандартні зразки складу заліза та марганцю з початковою концентрацією 0.1г/л, виготовлені у Фізико-хімічному інституті імені Богатського (м. Одеса).

Піпеткою об'ємом 5 мілілітрів відбираємо 2.5 мл вихідного розчину і переносимо в колбу на 50 мл, доводимо до мітки водою. Так готується проміжний розчин з концентрацією $5 \cdot 10^{-3}$. Потім піпеткою місткістю 2 мл відбираємо 0.2, 0.6, 1.0, 1.4 та 2.0 мл проміжного розчину в колбу на 10 мл. Після цього доводимо його до мітки дистильованою водою. Отримуємо розчини заліза та марганцю з концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$, $3 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $7 \cdot 10^{-4}$, $10 \cdot 10^{-4}$ г/л

Другу серію градуювальних розчинів готуємо, використовуючи ацетилацетонати заліза та марганцю з концентрацією 71.4 мг/л та 116.3 мг/л відповідно. Проміжний розчин готуємо з концентрацією $5 \cdot 10^{-3}$.

Піпеткою місткістю 2 мл відбираємо 0.2, 0.6, 1.0, 1.4 та 2.0 мл проміжного розчину в колбу на 10 мл. Додаємо 2.5 мл Тритон Х-100 $\omega=4\%$. Після цього доводимо його до мітки дистильованою водою. Отримуємо розчини заліза та марганцю з концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$, $3 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $7 \cdot 10^{-4}$, $10 \cdot 10^{-4}$ г/л

2.5 Вплив концентрації ПАР на величину аналітичного сигналу при атомно-абсорбційному визначенні аналітів з використанням стандартних зразків складу

Проведено дослідження впливу концентрації Тритон Х-100 на величину аналітичного сигналу визначуваних аналітів.

Чутливість атомно-абсорбційного визначення визначається кутом нахилу лінійної частини графіка:

$$S = \operatorname{tg} \alpha = dA/dc \quad (2.1)$$

Знаходження відношення $\operatorname{tg} \alpha_1 / \operatorname{tg} \alpha_2$, яке характеризує у скільки разів підвищилася чутливість визначення аналітів при додаванні ПАР:

$$\operatorname{tg} \alpha_1 / \operatorname{tg} \alpha_2 = \Delta S \quad (2.2)$$

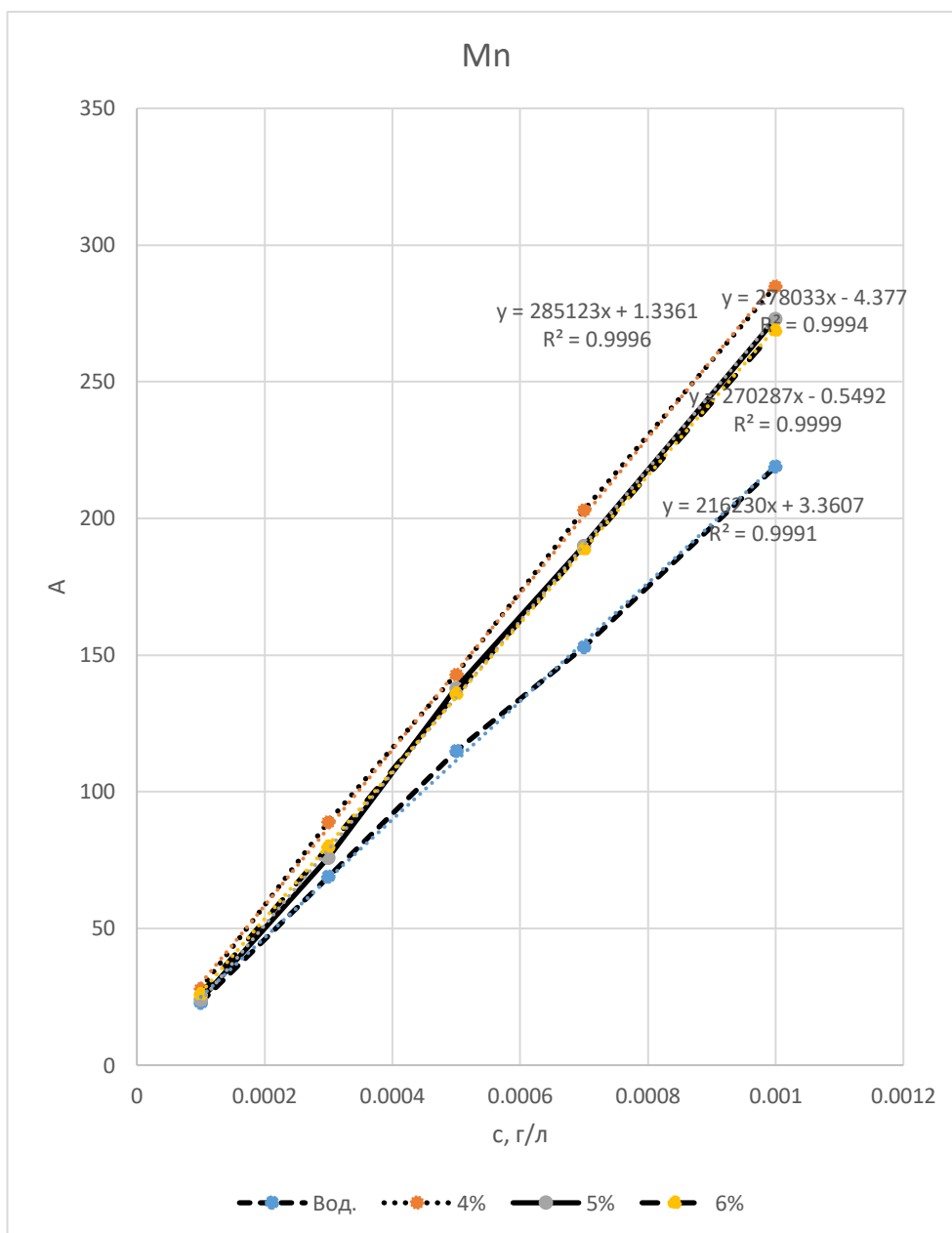


Рис. 2.1 Залежність аналітичного сигналу марганцю від його концентрації при атомно-абсорбційному визначенні з використанням водних розчинів стандартних зразків складу марганцю та цієї ж сполуки з додаванням 4%, 5% і 6% ПАР Тритон Х-100.

$$4\% \Delta S = 1.32(32\%)$$

$$5\% \Delta S = 1.25(25\%)$$

$$6\% \Delta S = 1.29(29\%)$$

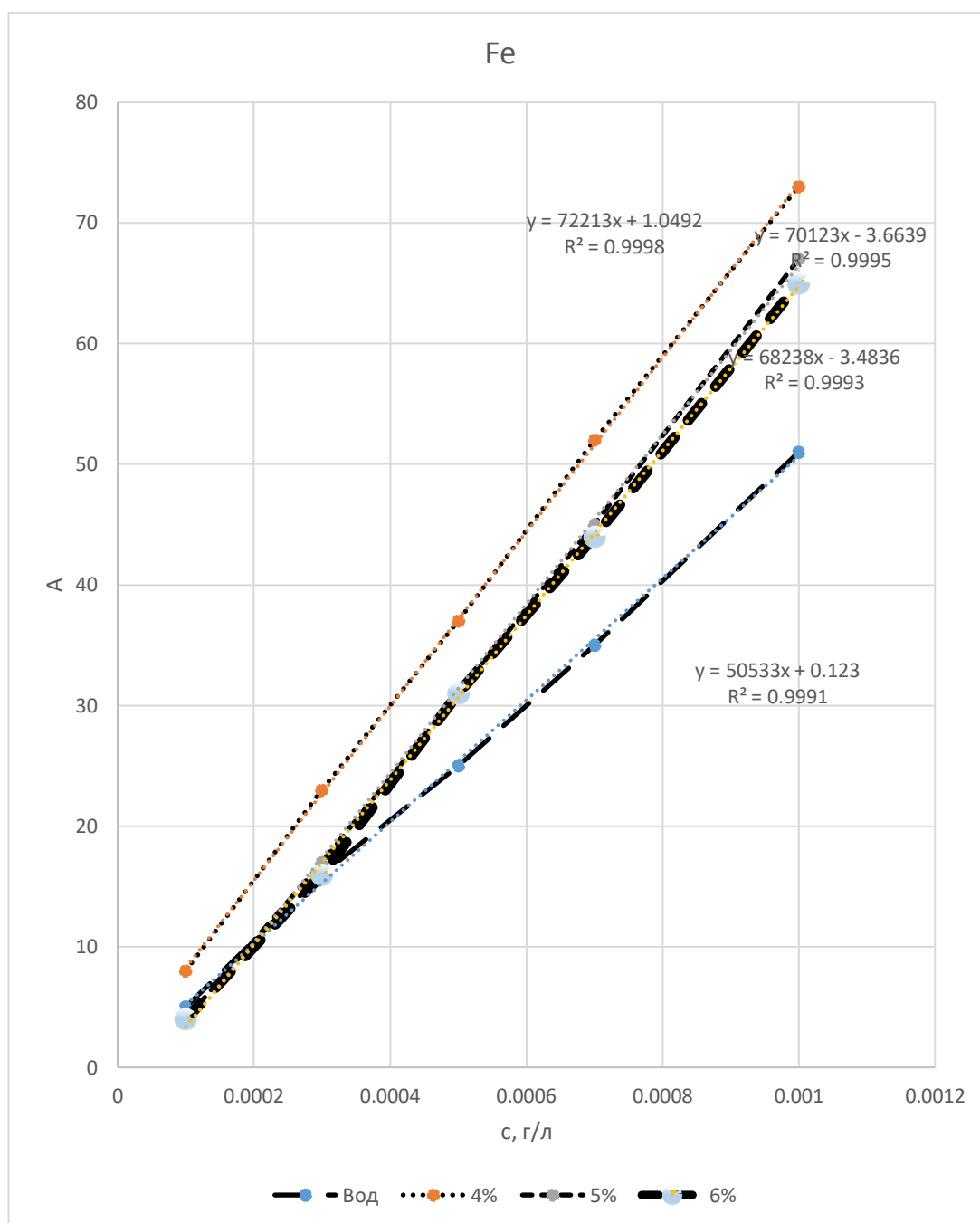


Рис. 2.2 Залежність аналітичного сигналу заліза від його концентрації при атомно-абсорбційному визначенні з використанням водних розчинів стандартних зразків складу заліза та цієї ж сполуки з додаванням 4%, 5% і 6% ПАР Тритон Х-100.

4% $\Delta S = 1.43(43\%)$

5% $\Delta S = 1.39(39\%)$

6% $\Delta S = 1.35(35\%)$

З параметра ΔS випливає, що найбільше підвищення чутливості відбувається при використанні 4% ПАР Тритон Х-100 для обох елементів. Для марганцю це становить 32%, а для заліза - 43%.

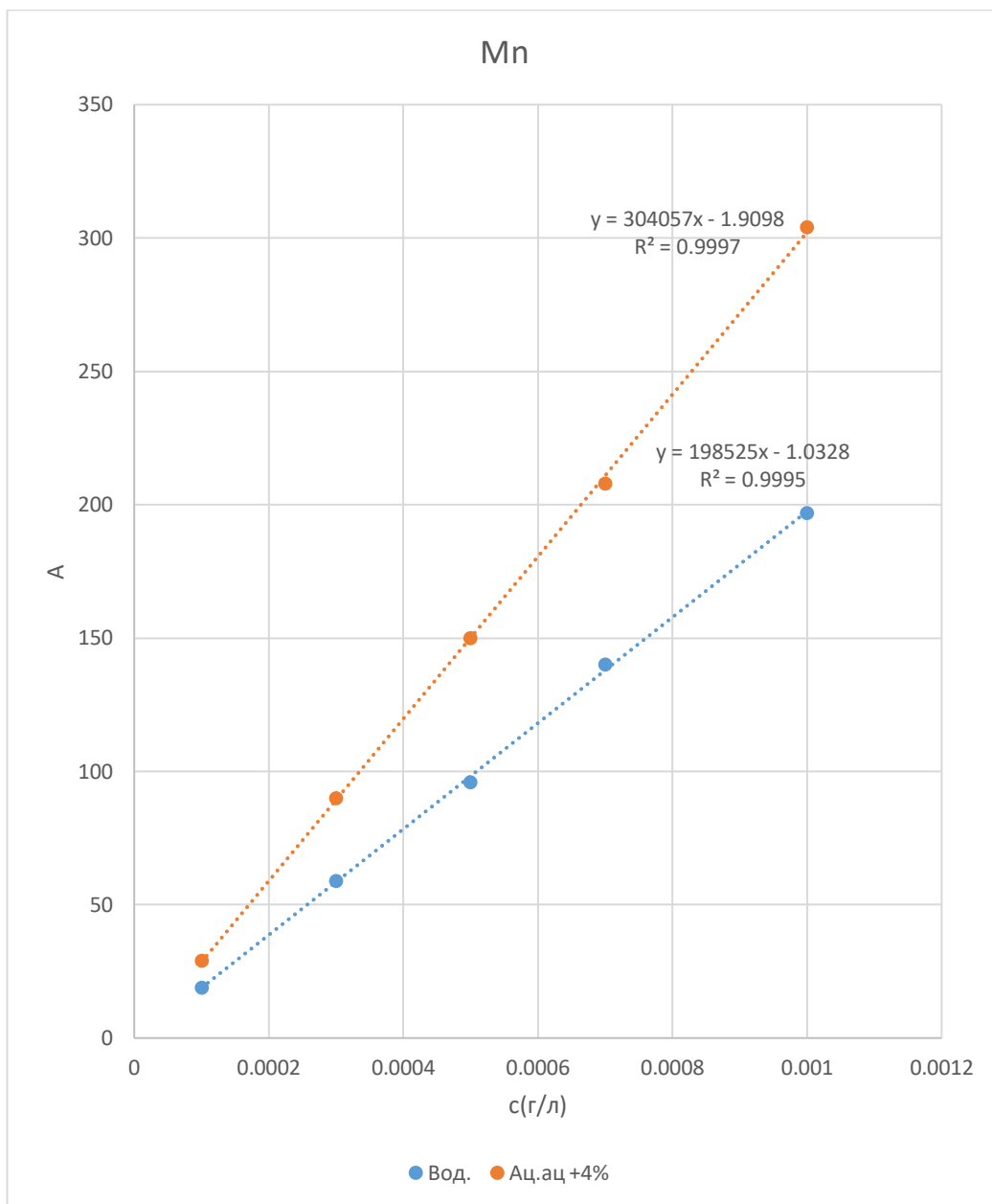


Рис. 2.3 Залежність аналітичного сигналу марганцю від його концентрації при атомно-абсорбційному визначенні з використанням водного розчину стандартного зразку складу марганцю та ацетилацетонату марганцю з додаванням 4% Тритон Х-100.

$$\Delta S = 1.53(53\%)$$

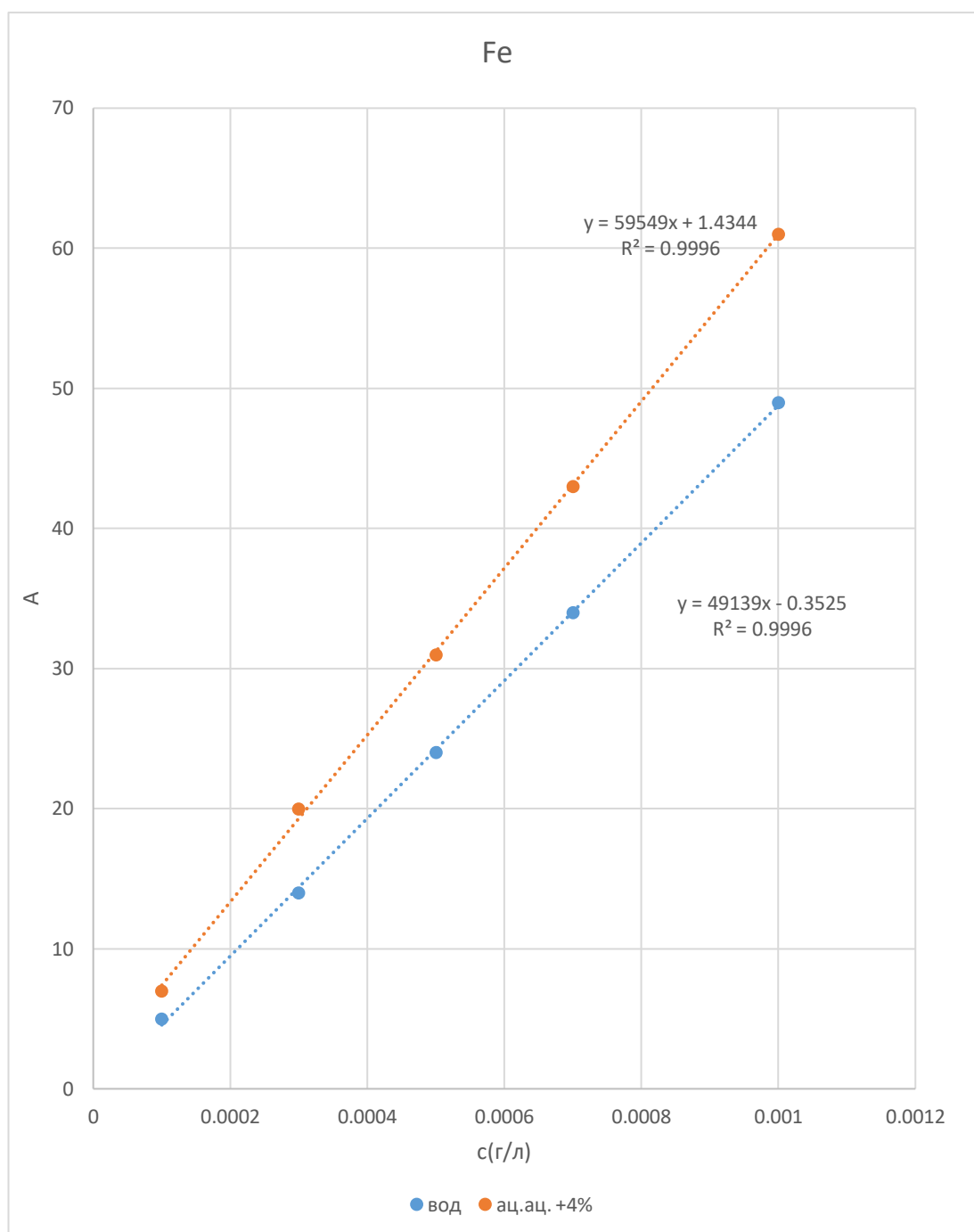


Рис. 2.4 Залежність аналітичного сигналу заліза від його концентрації при атомно-абсорбційному визначенні з використанням водного розчину стандартного зразку складу заліза та та ацетилацетонату заліза з додаванням 4% Тритон Х-100.
 $\Delta S = 1.21(21\%)$

2.6 Вибір часу обробки ультразвуком аналізованих розчинів при атомно-абсорбційному визначенні аналітів

Табл. 2.1 Вибір часу обробки ультразвуком для атомно-абсорбційного визначення заліза та марганцю для першої сольової суміші з використанням 4% Тритон Х-100 (n=5, P=0.95).

Час УЗ хв.	C(Mn)мг/кг	Sr	C(Fe)мг/кг	Sr
Без УЗ та ПАР	3.79±0.05	0.01	45.4±1.1	0.02
15	4.17±0.10	0.02	50.6±0.6	0.01
20	5.06±0.06	0.01	53.8±1.3	0.02
25	5.06±0.06	0.01	53.6±1.3	0.02

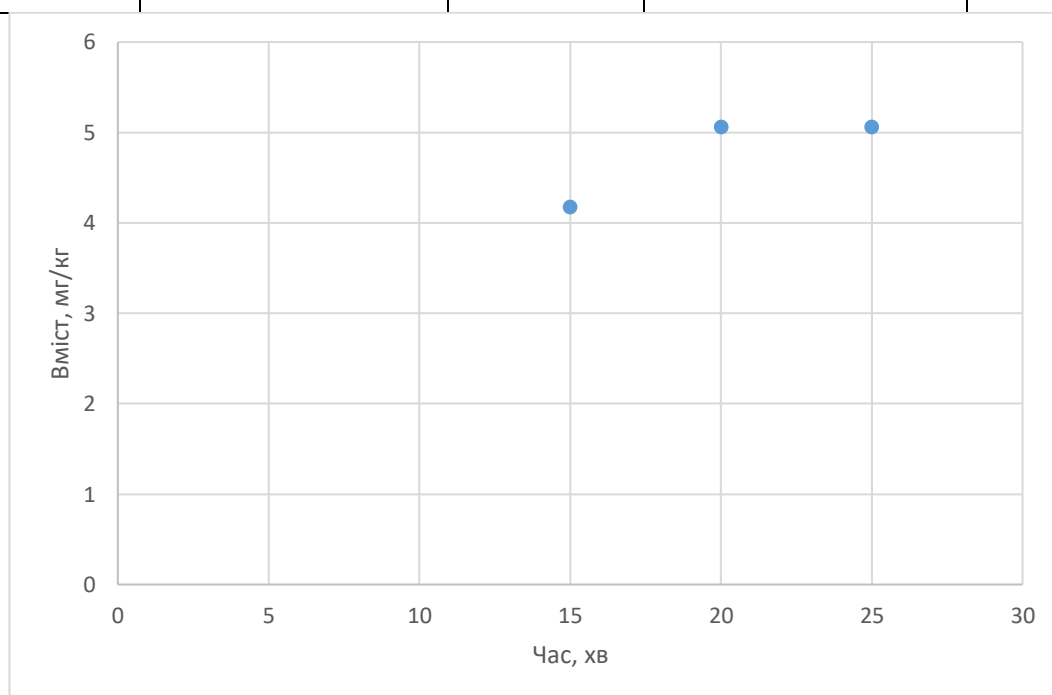


Рис. 2.5 Залежність вмісту марганцю від часу обробки ультразвуком для першої сольової суміші з використанням 4% Тритон Х-100

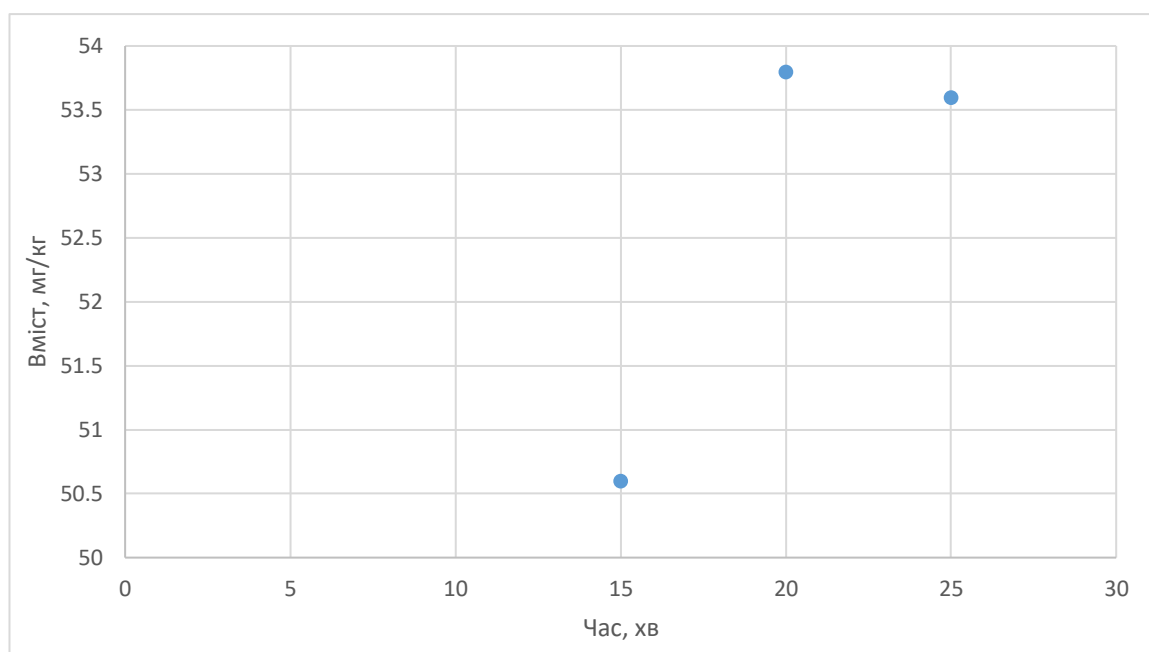


Рис. 2.6 Залежність вмісту заліза від часу обробки ультразвуком для першої сольової суміші з використанням 4% Тритон Х-100

Табл. 2.2 Вибір часу обробки ультразвуком для атомно-абсорбційного визначення заліза та марганцю для п'ятої сольової суміші з використанням 4% Тритон Х-100 (n=5, P=0.95).

Час УЗ хв.	C(Mn)мг/кг	Sr	C(Fe)мг/кг	Sr
Без УЗ та ПАР	48.4±0.6	0.01	98.0±1.2	0.01
15	50.6±0.6	0.01	100.7±2.5	0.02
20	52.5±0.7	0.01	104.2±1.3	0.01
25	52.6±0.7	0.01	104.0±1.3	0.01

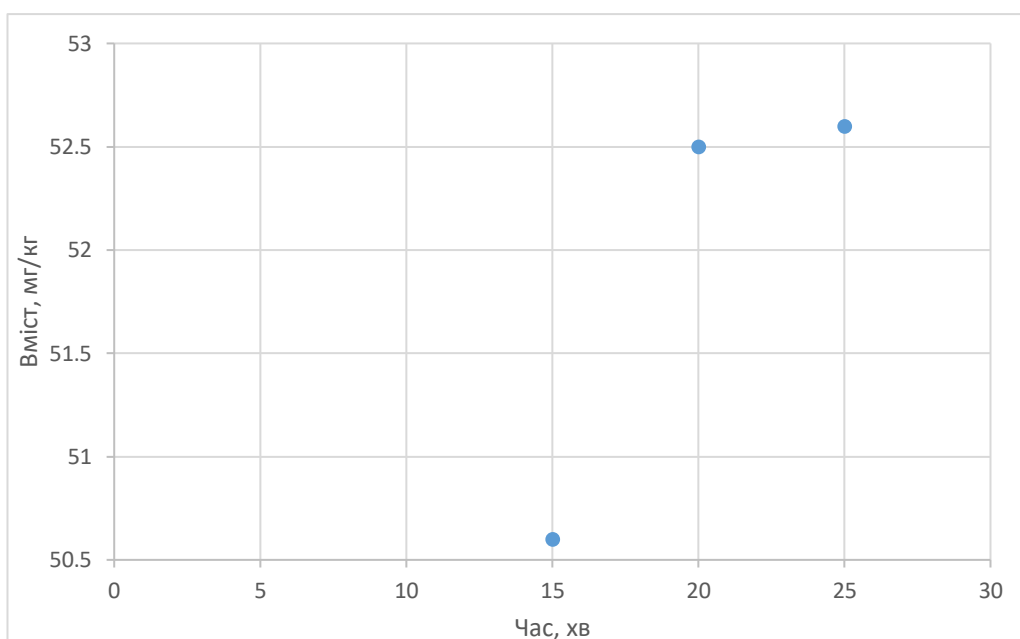


Рис. 2.7 Залежність вмісту марганцю від часу обробки ультразвуком для п'ятої сольової суміші з використанням 4% Тритон Х-100

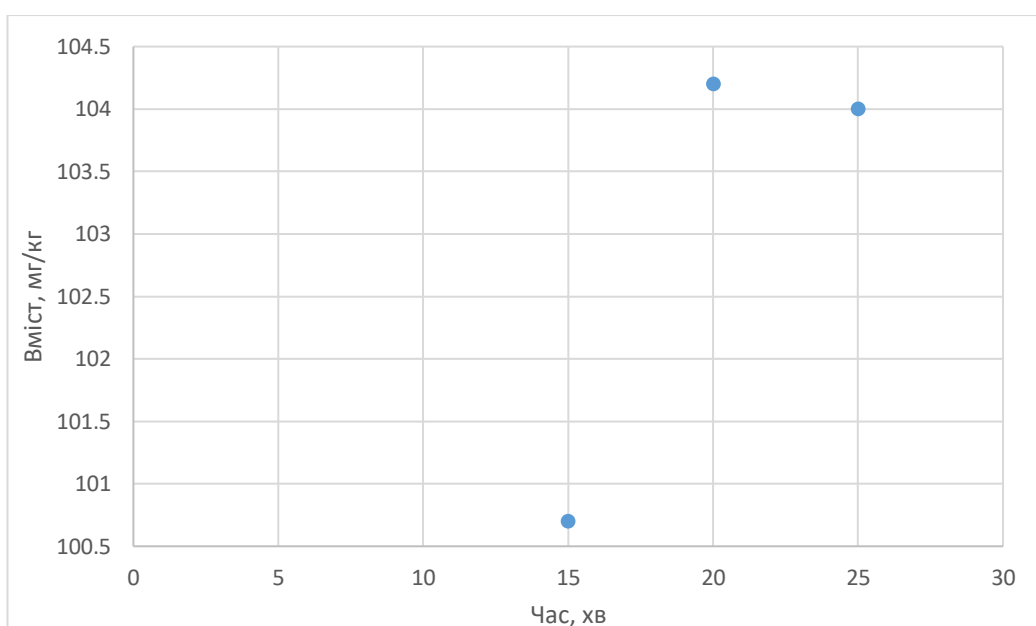


Рис. 2.8 Залежність вмісту заліза від часу обробки ультразвуком для п'ятої сольової суміші з використанням 4% Тритон Х-100

Табл. 2.3 Вибір часу обробки ультразвуком для атомно-абсорбційного визначення заліза та марганцю для першої сольової суміші з використанням 5% Тритон Х-100 ($n=5$, $P=0.95$).

Час УЗ хв.	C(Mn)мг/кг	Sr	C(Fe)мг/кг	Sr
------------	------------	----	------------	----

15	3.73 ± 0.09	0.02	46.0 ± 1.1	0.02
20	4.13 ± 0.05	0.01	47.7 ± 1.2	0.02
25	4.15 ± 0.10	0.02	47.5 ± 0.6	0.01

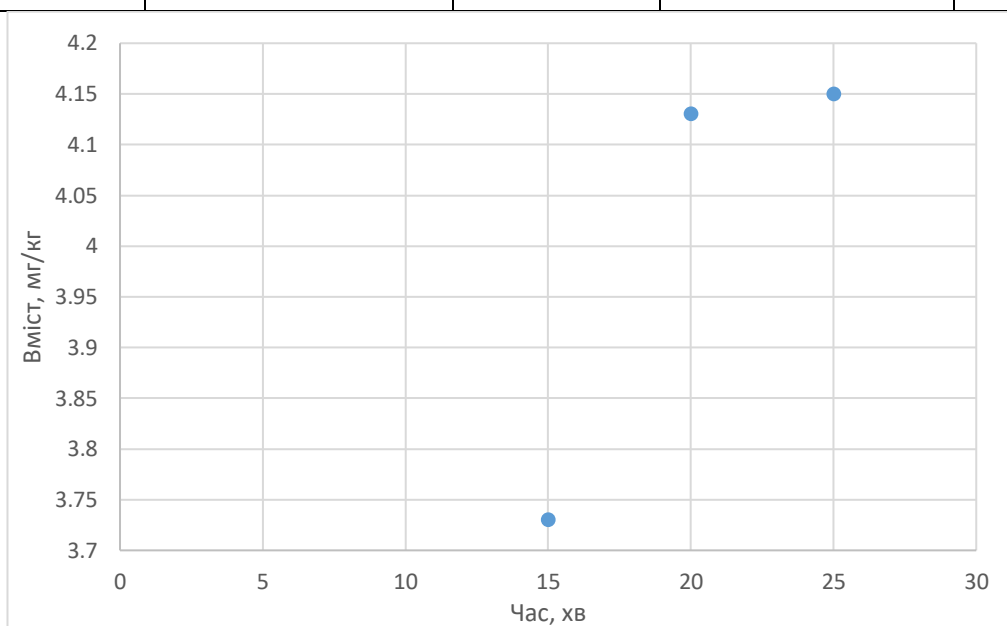


Рис. 2.9 Залежність вмісту марганцю від часу обробки ультразвуком для першої сольової суміші з використанням 5% Тритон Х-100

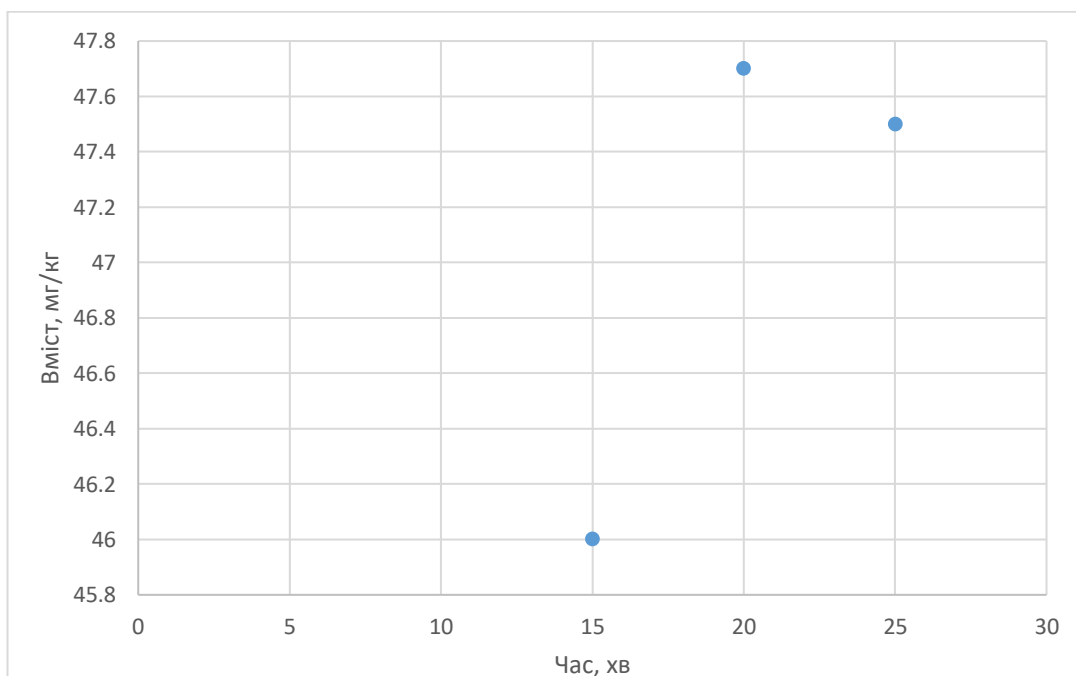


Рис. 2.10 Залежність вмісту заліза від часу обробки ультразвуком для першої сольової суміші з використанням 5% Тритон Х-100

Табл. 2.4 Вибір часу обробки ультразвуком для атомно-абсорбційного визначення заліза та марганцю для п'ятої сольової суміші суміші з використанням 5% Тритон Х-100 (n=5, P=0.95).

Час УЗ хв.	C(Mn)мг/кг	Sr	C(Fe)мг/кг	Sr
15	49.8±0.6	0.01	101.6±1.3	0.01
20	50.5±1.3	0.02	103.1±1.3	0.01
25	50.9±0.6	0.01	103.1±2.5	0.02

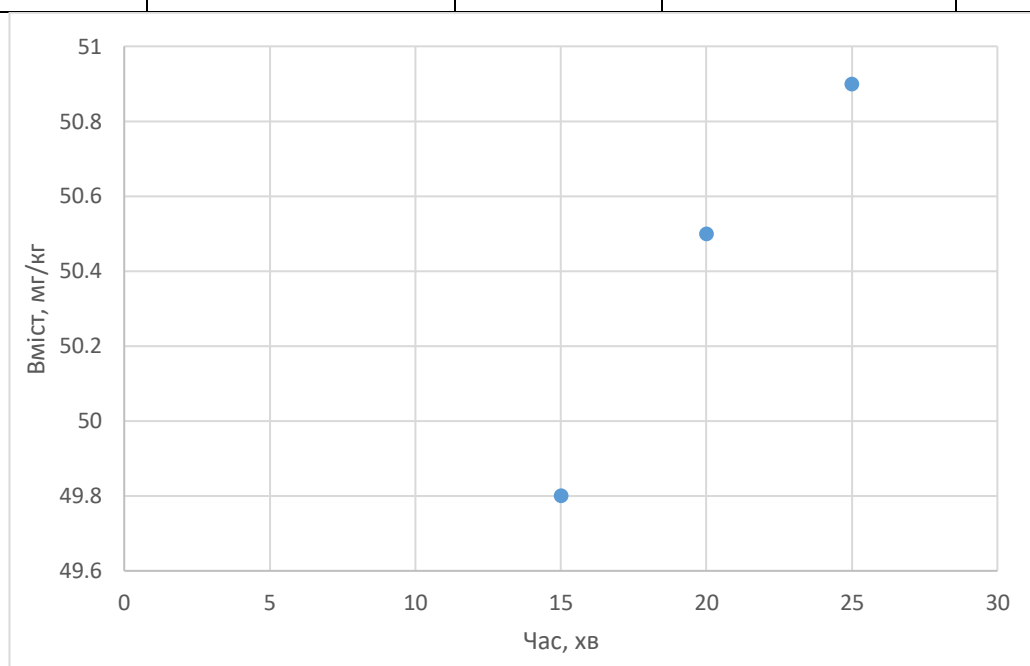


Рис. 2.11 Залежність вмісту марганцю від часу обробки ультразвуком для п'ятої сольової суміші з використанням 5% Тритон Х-100

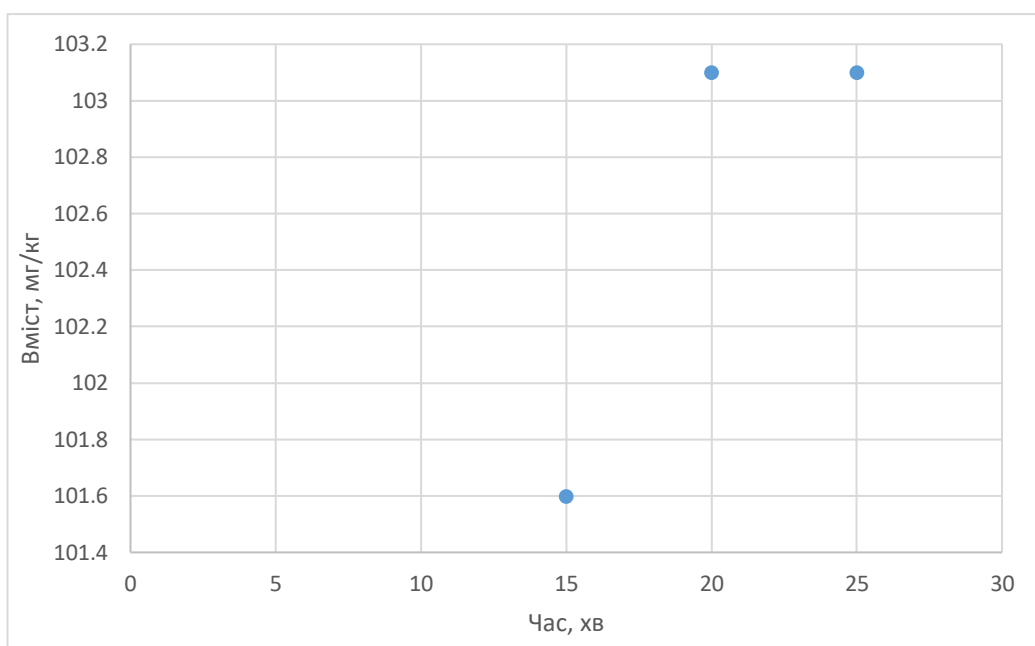


Рис. 2.12 Залежність вмісту заліза від часу обробки ультразвуком для п'ятої сольової суміші з використанням 5% Тритон Х-100

Табл. 2.5 Вибір часу обробки ультразвуком для атомно-абсорбційного визначення заліза та марганцю для першої сольової суміші з використанням 6% Тритон Х-100(n=5, P=0.95).

Час УЗ хв.	C(Mn)мг/кг	Sr	C(Fe)мг/кг	Sr
15	3.87±0.05	0.01	50.2±0.6	0.01
20	4.33±0.11	0.02	51.4±1.3	0.02
25	4.34±0.11	0.02	51.4±1.3	0.02

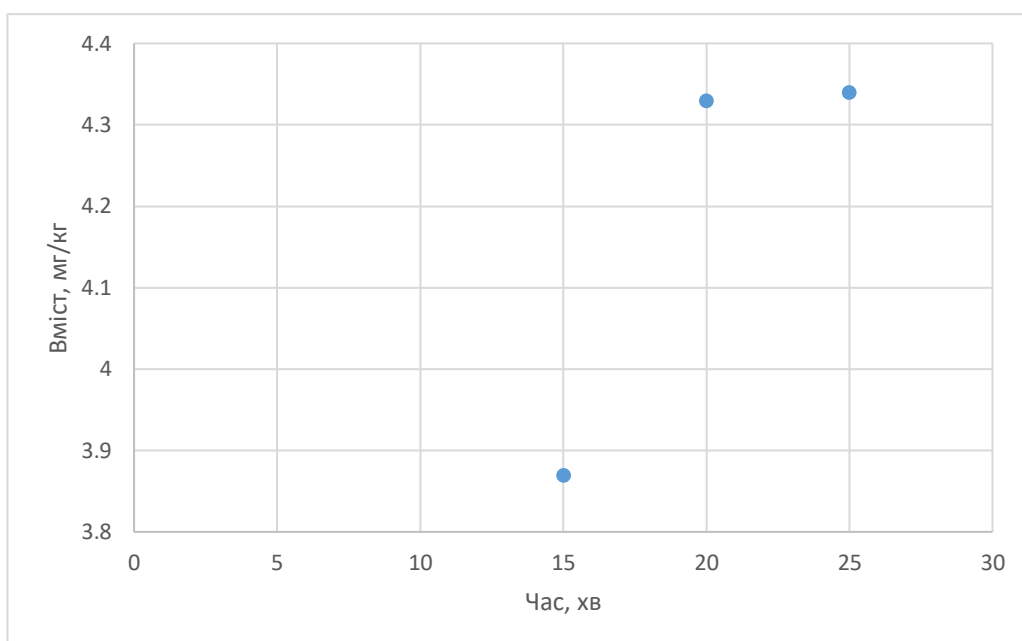


Рис. 2.13 Залежність вмісту марганцю від часу обробки ультразвуком для першої сольової суміші з використанням 6% Тритон Х-100

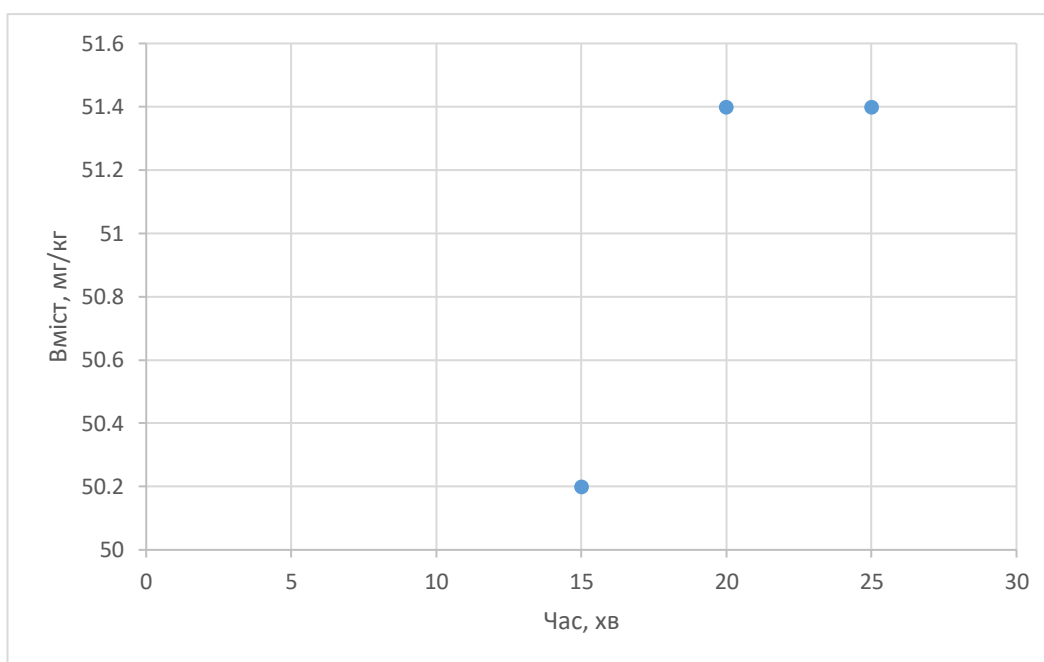


Рис. 2.14 Залежність вмісту заліза від часу обробки ультразвуком для першої сольової суміші з використанням 6% Тритон Х-100

Табл. 2.6 Вибір часу обробки ультразвуком для атомно-абсорбційного визначення заліза та марганцю для п'ятої сольової суміші з використанням 6% Тритон Х-100 ($n=5$, $P=0.95$).

Час УЗ хв.	C(Mn)мг/кг	Sr	C(Fe)мг/кг	Sr
15	49.8±0.6	0.01	99.6±1.2	0.01
20	50.8±0.6	0.01	102.5±1.3	0.01
25	50.7±0.6	0.01	102.5±1.3	0.01

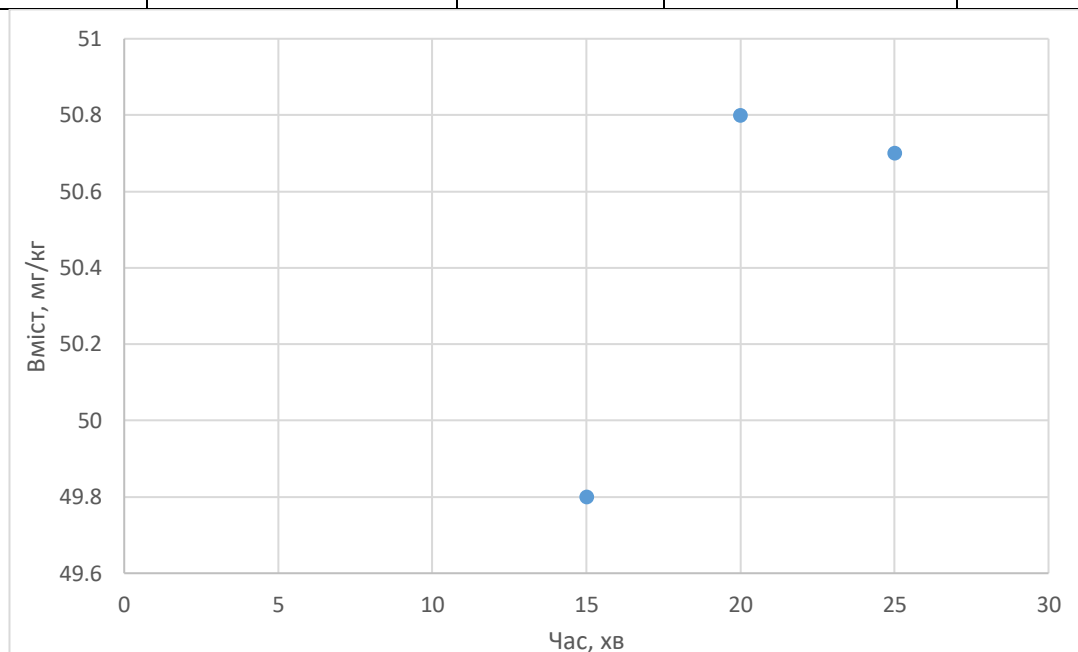


Рис. 2.15 Залежність вмісту марганцю від часу обробки ультразвуком для п'ятої сольової суміші з використанням 6% Тритон Х-100

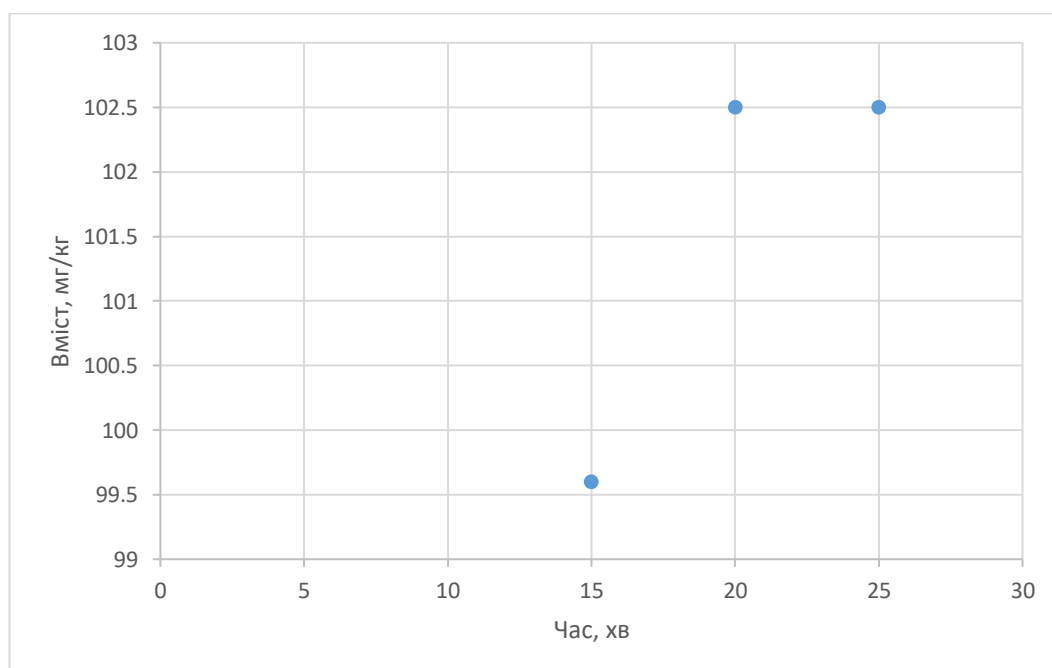


Рис. 2.16 Залежність вмісту заліза від часу обробки ультразвуком для п'ятої сольової суміші з використанням 6% Тритон Х-100

Найбільше значення аналітичного сигналу досягається при обробці ультразвуком 20 хв. та використанні Тритон Х-100 4%.

2.7 Результати атомно-абсорбційного визначення аналітів визначення аналітів у лікувально-сольових сумішах

Табл. 2.7 Визначення вмісту заліза та марганцю у 6 сольових сумішах атомно-абсорбційним методом (n=5, P=0.95).

№	C(Mn)мг/кг	Sr	C(Fe)мг/кг	Sr
1 сіль	5.23±0.06	0.01	52.6±0.6	0.01
2 сіль	4.75±0.06	0.01	70.7±0.9	0.01
3 сіль	4.76±0.12	0.02	46.2±1.1	0.02
4 сіль	27.7±0.3	0.01	88.4±1.1	0.01
5 сіль	52.8±1.3	0.02	104.2±1.3	0.01
6 сіль	23.2±0.3	0.01	74.9±0.9	0.01

2.8 Результати атомно-емісійного з індуктивно-зв'язаною плазмою визначення аналітів в лікувально-сольових сумішах

Табл. 2.8 Визначення вмісту заліза та марганцю у 6 сольових сумішах атомно-емісійним з індуктивно-зв'язаною плазмою методом (n=5, P=0.95)

№	C(Mn)мг/кг	Sr	C(Fe)мг/кг	Sr
1 соль	5.12±0.13	0.02	52.3±1.3	0.02
2 соль	4.68±0.11	0.02	71.1±1.8	0.02
3 соль	4.85±0.06	0.01	46.3±0.6	0.01
4 соль	28.0±0.7	0.02	88.1±2.2	0.02
5 соль	52.7±0.7	0.01	104.6±1.3	0.01
6 соль	23.4±0.6	0.02	74.6±1.8	0.02

2.9 Співставлення результатів визначення заліза та марганцю

Співставлення результатів оцінюється за критеріями Фішера та Стьюдента. Спочатку проводиться аналіз зразка обома методами n-разів, розраховується середнє значення та стандартне відхилення. Далі порівнюються дисперсії результатів аналізу, з використанням F-критерію Фішера. Якщо визначене значення критерію Фішера менше теоретичного, то результати обох методів відображають істинне значення, та їх можливо тоді об'єднати до однієї виборки. Однак для більшої достовірності після критерію Фішера йде перевірка за критерієм Стьюдента.

Табл. 2.23 Співставлення результатів в визначенні заліза та марганцю в лікувально-сольових сумішах методами ААС та АЕС-ІЗП за критеріями Фішера та Стьюдента ($f_1=4$, $f_2=4$, $P=0.95$)

№	Метал	F	$F_{\text{табл}}$	$t_{4,4}$	$t_{\text{експ}}$
1	марганець	3.83	6.39	1.43	1.86
	залізо	3.95		0.38	
2	марганець	3.88		0.99	
	залізо	2.33		0.38	
3	марганець	3.85		1.26	
	залізо	3.64		0.14	
4	марганець	4.09		0.72	
	залізо	3.97		0.23	
5	марганець	4.01		0.13	
	залізо	1.01		0.41	
6	марганець	4.07		0.57	
	залізо	3.97		0.27	

За критеріями Фішера та Стьюдента результати ААС та АЕС-ІЗП узгоджуються між собою, так як розраховане значення не перевищує табличне значення при ($f_1=4$, $f_2=4$, $P=0.95$). Показано, що дисперсії однорідні, а розкид не суттєвий та оправданий випадковим розкидом.

2.10 Оцінка систематичної похибки визначення заліза та марганцю шляхом варіювання маси зразку

Табл. 2.9 Оцінка систематичної похибки при атомно-абсорбційному визначенні заліза шляхом варіювання маси наважки ($n=5, P=0.95$) для першої сольової суміші

№	Маса наважки солі	$c(\text{Fe})$, мг/кг	Sr
1	0.1	52.5 ± 1.3	0.02
2	0.2	52.6 ± 0.6	0.01
3	0.4	52.3 ± 0.6	0.01

Табл. 2.10 Оцінка систематичної похибки при атомно-абсорбційному визначенні марганцю шляхом варіювання маси наважки ($n=5, P=0.95$) для першої сольової суміші

№	Маса наважки солі	$c(\text{Mn})$, мг/кг	Sr
1	0.1	5.19 ± 0.06	0.01
2	0.2	5.23 ± 0.06	0.01
3	0.4	5.26 ± 0.07	0.01

Табл. 2.11 Оцінка систематичної похибки при атомно-абсорбційному визначенні заліза шляхом варіювання маси наважки ($n=5, P=0.95$) для другої сольової суміші

№	Маса наважки солі	$c(\text{Fe})$, мг/кг	Sr
1	0.1	70.8 ± 1.7	0.02
2	0.2	70.7 ± 0.9	0.01
3	0.4	70.9 ± 1.7	0.02

Табл. 2.12 Оцінка систематичної похибки при атомно-абсорбційному визначенні марганцю шляхом варіювання маси наважки ($n=5, P=0.95$) для другої сольової суміші

№	Маса наважки солі	$c(\text{Mn}),$ мг/кг	Sr
1	0.1	4.81 ± 0.11	0.02
2	0.2	4.75 ± 0.06	0.01
3	0.4	4.82 ± 0.06	0.01

Табл. 2.13 Оцінка систематичної похибки при атомно-абсорбційному визначенні заліза шляхом варіювання маси наважки ($n=5, P=0.95$) для третьої сольової суміші

№	Маса наважки солі	$c(\text{Fe}),$ мг/кг	Sr
1	0.1	46.4 ± 1.1	0.02
2	0.2	46.2 ± 1.1	0.02
3	0.4	46.3 ± 1.1	0.02

Табл. 2.14 Оцінка систематичної похибки при атомно-абсорбційному визначенні марганцю шляхом варіювання маси наважки ($n=5, P=0.95$) для третьої сольової суміші

№	Маса наважки солі	$c(\text{Mn}),$ мг/кг	Sr
1	0.1	4.69 ± 0.12	0.02
2	0.2	4.76 ± 0.12	0.02
3	0.4	4.83 ± 0.06	0.01

Табл. 2.15 Оцінка систематичної похибки при атомно-абсорбційному визначенні заліза шляхом варіювання маси наважки ($n=5, P=0.95$) для четвертої сольової суміші

№	Маса наважки солі	$c(\text{Fe}),$ мг/кг	Sr
1	0.1	88.5 ± 2.2	0.02
2	0.2	88.4 ± 1.1	0.01
3	0.4	88.4 ± 2.2	0.02

Табл. 2.16 Оцінка систематичної похибки при атомно-абсорбційному визначенні марганцю шляхом варіювання маси наважки ($n=5, P=0.95$) для четвертої сольової суміші

№	Маса наважки солі	$c(\text{Mn}),$ мг/кг	Sr
1	0.1	27.8 ± 0.7	0.02
2	0.2	27.7 ± 0.3	0.01
3	0.4	27.8 ± 0.3	0.01

Табл. 2.17 Оцінка систематичної похибки при атомно-абсорбційному визначенні заліза шляхом варіювання маси наважки ($n=5, P=0.95$) для п'ятої сольової суміші

№	Маса наважки солі	$c(\text{Fe}),$ мг/кг	Sr
1	0.1	104.4 ± 2.6	0.02
2	0.2	104.2 ± 1.3	0.01
3	0.4	104.3 ± 2.6	0.02

Табл. 2.18 Оцінка систематичної похибки при атомно-абсорбційному визначенні марганцю шляхом варіювання маси наважки ($n=5, P=0.95$) для п'ятої сольової суміші

№	Маса наважки солі	$c(\text{Mn})$, мг/кг	Sr
1	0.1	52.6 ± 1.3	0.02
2	0.2	52.8 ± 1.3	0.02
3	0.4	52.7 ± 0.7	0.01

Табл. 2.19 Оцінка систематичної похибки при атомно-абсорбційному визначенні заліза шляхом варіювання маси наважки ($n=5, P=0.95$) для шостої сольової суміші

№	Маса наважки солі	$c(\text{Fe})$, мг/кг	Sr
1	0.1	75.1 ± 0.9	0.01
2	0.2	74.9 ± 0.9	0.01
3	0.4	75.0 ± 0.9	0.01

Табл. 2.20 Оцінка систематичної похибки при атомно-абсорбційному визначенні марганцю шляхом варіювання маси наважки ($n=5, P=0.95$) для шостої сольової суміші

№	Маса наважки солі	$c(\text{Mn})$, мг/кг	Sr
1	0.1	23.4 ± 0.3	0.01
2	0.2	23.2 ± 0.3	0.01
3	0.4	23.4 ± 0.6	0.02

Отримані результати атомно-абсорбційного визначення заліза та марганцю шляхом варіювання маси наважки показали, що систематична похибка незначна.

2.11 Перевірка правильності результатів атомно-абсорбційного визначення заліза та марганцю методом стандартних добавок

Стандартні добавки введено у вигляді ацетилацетонатів металів. Пробопідготовка проб з добавками проводилася за вищенаведеною методикою.

Табл. 2.21 Перевірка правильності результатів атомно-абсорбційного визначення марганцю в сольових сумішах методом стандартних добавок ($n=5, P=0.95$) для марганцю

№	Вміст Mn, мг/кг	Введено, мг/кг	Знайдено, мг/кг	Sr
1	5.23±0.06	5.00	10.18±0.13	0.01
2	4.75±0.06	4.00	8.66±0.11	0.01
3	4.76±0.12	4.00	8.70±0.21	0.02
4	27.7±0.3	27.0	54.4±0.7	0.01
5	52.8±1.3	52.0	104.6±1.3	0.01
6	23.2±0.3	23.0	46.1±1.1	0.02

Табл. 2.22 Перевірка правильності результатів атомно-абсорбційного визначення марганцю в сольових сумішах методом стандартних добавок ($n=5, P=0.95$) для заліза

№	Вміст Fe, мг/кг	Введено, мг/кг	Знайдено, мг/кг	Sr
1	52.6±0.6	52.0	104.5±1.3	0.01
2	70.7±0.9	70.0	140.6±3.5	0.02
3	46.2±1.1	46.0	92.0±2.3	0.02
4	88.4±1.1	88.0	176.2±2.2	0.01
5	104.2±1.3	104.0	207.9±2.6	0.01
6	74.9±0.9	74.0	148.7±1.8	0.01

Показано, що систематична похибка атомно-абсорбційного визначення не значна.

2.12 Оцінка межі виявлення аналітів атомно-абсорбційним методом

Оцінка межі виявлення проводилася шляхом вимірювання 20 холостих розчинів по 6 паралельних вимірювань для кожного елемента. Потім розраховували значення стандартного відхилення фону:

$$S_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_{\text{ср}} - A_i)^2}{n - 1}}$$

Далі розраховуємо межу виявлення,

$$C_{\min} = 3S_0/S$$

де S- коефіцієнт чутливості, який дорівнює $\text{tg}\alpha$

Таблиця 2.24 Оцінка межі виявлення $C_{\min}$ (мкг/мл) заліза при атомно-абсорбційному визначенні

A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	$A_{\text{ср}}$	S_0	$C_{\min}(\text{мкг/мл})$
2	0	2	4	3	2	2.17	0.245	0.011
3	1	2	3	2	2	2.17	$C_{\min}(\text{мкг/мл})_{\text{літ.}}=0.015$	
2	1	3	2	1	2	1.83		
0	3	0	3	4	2	2		
3	1	3	1	2	3	2.17		
2	3	1	3	2	3	2.33		
3	2	1	3	2	1	2		
2	3	1	4	1	2	2.17		
2	3	0	1	3	4	2.17		
2	3	2	2	3	2	2.33		
2	4	3	1	2	1	2.17		
3	2	3	2	1	2	2.17		
2	3	2	1	2	3	2.17		
1	2	1	2	1	2	1.5		
3	2	3	2	3	2	2.5		
2	3	0	3	2	3	2.17		
2	3	1	2	3	1	2		
5	2	1	2	1	2	2.17		
3	2	1	4	2	1	2.17		
1	2	1	2	2	4	2		

Таблиця 2.25 Оцінка межі виявлення $C_{\min}$ (мкг/мл) марганцю при атомно-абсорбційному визначенні

A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	$A_{\text{ср}}$	S_0	$C_{\min}(\text{мкг/мл})$
1	2	3	2	3	2	2.17	0.296	0.003
1	2	3	2	1	2	1.83	$C_{\min}(\text{мкг/мл})_{\text{літ.}}=0.004$	
2	1	3	1	2	3	2		
3	2	4	2	3	2	2.67		
2	1	3	2	3	1	2		
2	3	4	2	3	2	2.67		
1	3	2	3	2	1	2		
3	2	3	1	2	3	2.33		
2	1	2	3	2	3	2.17		
1	3	1	2	1	3	1.83		
2	3	1	3	1	3	2.17		
4	3	2	3	2	3	2.83		
3	2	3	1	2	3	2.33		
3	2	1	3	2	1	2		

2	2	4	3	1	2	2.33
3	2	3	1	2	3	2.33
2	3	2	1	2	1	1.83
2	1	3	2	1	3	2
3	2	3	2	1	3	2.33
2	1	3	2	1	2	1.83

Оцінено межу виявлення заліза та марганцю, яка становить(мкг/мл) 0.011 та 0.003 відповідно, які нижче літературних.

Охорона праці

Основні правила використання балонів:

-Балони з газом можуть зберігатися як у спеціальних приміщеннях, так і на відкритому просторі. В останньому випадку вони повинні бути захищені від потрапляння прямих сонячних променів.

-Балони зберігаються вертикально. Для запобігання падінню вони розташовуються у спеціальних гніздах або оточені бар'єром.

-Заборонено виконувати роботу з газом менше ніж на 10 метрів від його джерела.

-Перевірка герметичності балонів здійснюється щодня.

Правила роботи з кислотами:

-Концентровані кислоти зберігаються під тягою.

-На кожному контейнері повинна бути вказана назва кислоти. Кислоту наливають так, щоб не пошкодити етикетку.

-При роботі з кислотами обов'язкове використання гумових рукавичок та захисних окулярів.

Правила роботи при нагріванні:

-Нагрівання проводиться під тягою.

-Перед нагріванням слід прогрівати скляний посуд, щоб уникнути травм.

ВИСНОВКИ

1. Досягнуто повноту вилучення аналітів з зразків та однорідності аналізованих розчинів шляхом використання ультразвукової обробки (20 хв).

2. Було підвищено чутливість та прецезійність атомно-абсорбційного визначення аналітів, за рахунок використання Тритону Х-100 ($\omega=4$) та градуювальних розчинів на основі ацетилацетонатів заліза та марганцю. Показано, що підвищення чутливості збільшується для марганцю у 1.53 рази, а для заліза - у 1.21.

3. Проведено пробопідготовку сольових сумішей шляхом їх розкладання з обробкою ультразвуком.

4. Визначено вміст заліза та марганцю в лікувальних сольових сумішах атомно-абсорбційним та атомно-емісійним з індуктивно зв'язаною плазмою методами.

5. Співставлено результати визначення аналітів незалежними методами, показано, що дисперсії однорідні, а розкид не суттєвий та оправданий випадковим розкидом.

6. Проведено перевірку правильності результатів атомно-абсорбційного визначення аналітів методом стандартних добавок, показано, що систематична похибка не значима. Шляхом варіювання маси наважки зразка показано, що систематична похибка атомно-абсорбційного визначення не значима.

7. Атомно абсорбційним методом встановлено межу виявлення заліза $C_{\min}=0.011$ мкг/мл ($C_{\min}(\text{мкг/мл})_{\text{літ.}}=0.015\text{мкг/мл}$) та марганцю $C_{\min}=0.003$ мкг/мл ($C_{\min}(\text{мкг/мл})_{\text{літ.}}=0.004$ мкг/мл).



Список тез:

1. Шевченко І. Р., Юрченко О. І. Вплив природи та концентрації пар на аналітичний сигнал при атомно-абсорбційному визначенні цинку та кадмію. XIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів *"Хімічні Каразінські читання - 2021"* (ХКЧ'21), Харків, Україна, 20-21 квітня 2021 р., Тези доповідей, 2021, 50-52.
2. Шевченко І. Р., Юрченко О. І. Атомно-абсорбційне та атомно-емісійне з індуктивно зв'язаною плазмою визначення заліза та марганцю в лікувально-сольових сумішах. XVI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів *"Хімічні Каразінські читання - 2024"* (ХКЧ'24), Харків, Україна, 30 квітня 2024р., Тези доповідей, 2024, 69-72.
3. Шевченко І. Р., Юрченко О.І. Аналіз фармацевтичних препаратів на вміст хрому та кобальту .Студенти та молодь - для майбутнього країни: матеріали VII міжнар.наук.- практ.конф. здобувачів вищої освіти та молодих учених. м.Бахмут ННППІ УПА, м.Харків, 17 листопада 2023 р., Т.3, 110-111.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Патент України на корисну модель № 141787 «Сольова суміш для хворих на гіпертензію» /Юрченко О. І., Черножук Т. В., Бакланова Л. В.,Бакланов О. М., № заявки U 2019 10505, заявл. 21.10.2019, опубл. 27.04.2020, бюл. № 8, **2020**
2. Патент України на корисну модель № 136690 «Сольова суміш з пониженим вмістом натрію хлориду “Козацька”» / Юрченко О. І., Черножук Т. В., Бакланова Л. В., Бакланов О. М., № заявкиU 2019 10505, заявл. 21.10.2019, опубл. 27.04.2020, бюл. № 8, **2020**
3. Патент України на корисну модель № 136271 «Сольова суміш з пониженим вмістом натрію хлориду “Укропна”» Юрченко О. І., Черножук Т. В., Бакланова Л. В., Бакланов О. М., № заявкиU 2019 10505, заявл. 21.10.2019, опубл. 27.04.2020, бюл. № 8, **2020**
4. Патент України на корисну модель № 148660 «Спосіб отримання антигіпертензивної сольової суміші із заспокійливою дією» Юрченко О. І., Черножук Т. В., Бакланова Л. В., Бакланов О. М., № заявки U 2021 01922, заявл. 12.04.2021, опубл. 01.09.2021, бюл. № 35, **2021**
5. Патент України на корисну модель № 141812 «Антигіпертензивна сольова фітосуміш для поліпшення статевої функції у чоловіків» Юрченко О. І., Черножук Т. В., Бакланова Л. В.,Бакланов О. М., № заявки U 2019 10674, заявл. 28.10.2019, опубл. 27.04.2020, бюл. № 8, **2020**
6. Патент України на корисну модель № 143816 «Кухонна сіль зі зниженим вмістом хлориду натрію для людей похилого віку» Юрченко О. І., Черножук Т. В., Бакланова Л. В., Бакланов О. М., № заявки U 2020 01820, заявл. 16.03.2020, опубл. 10.08.2020, бюл. № 1513, **2020**
7. Rizwan, M.; Haider, M.; Hassan, A. U.; Ali, S. Determination of Heavy Metals in the Different Samples of Table Salt. *J. Basic Appl. Sci.* **2017**, 13, 198-202.
8. Heshmati, A.; Vahidinia, A.; Salehi, I. Determination of Heavy Metal Levels in Edible Salt. *Avicenna J. Med. Biochem.* **2014**, 2(1).

9. Verma, L.; Sharma, B. Determination of selected heavy metals and metalloids in different edible salts. *IJIRT* **2023**, 10(3), 567-570.
10. Endah, S. R. N., & Nofriyaldi, A. Validation Methods of Analysis Heavy Metals Level Lead (Pb) and Cadmium (Cd) with Oxidator Variations by Atomic Absorption Spectrofotometry in Herbal Medicine. *Journal of Physics: Conference Series*. **2020**, 1477(6).
11. Hwang, I. M.; Yang, J. S.; Kim, S. H.; Jamila, N.; Khan, N.; Kim, K. S.; Seo, H. Y. Elemental analysis of sea, rock, and bamboo salts by inductively coupled plasma optical emission and mass spectrometry. *Anal. Lett.* **2016**, 49(17), 2807–2821.
12. Konieczynski, P., Zarkov, A., Viapiana, A., Kaszuba, M., Bielski, L., Wesolowski, M. Investigations of metallic elements and phenolics in Chinese medicinal plants. *Open Chem.* **2020**, 18, 1381–1390.
13. Baygan, A., Mogaddam, M. R. A., Lotfipour, F., Nemati, M. Evaluation of heavy metals (Cd, Cr, Hg, Ni, As, and Pb) concentration in salt samples of Lake Urmia, Iran. *International Journal of Environmental Analysis and Chemistry*. **2020**, 1–11.
14. Geronimo, A. C., Melo, E. S., Silva, K. R., Pereira, H. S., Nascimento, V. A., Machate, D. J., et al. (). Human health risk assessment of heavy metals and metalloids in herbal medicines used to treat anxiety: Monitoring of safety. *Frontiers in Pharmacology*. **2021**, 12(1-12).
15. Lartey, M., Frimpong-manso, S., Banahene, P. O., et al. (). Heavy metal constituent of medicinal plants: a case study of *Moringa oleifera* Lam. from selected areas in Accra, Ghana. *HSI Journal*. **2021**, 2(1), 181–188.
16. Gao, L., Di, D., Liu, X., Teng, F. Comparative Study of Heavy Metals Analysis in Mongolian Medicines Based on High Sensitivity X-ray Fluorescence Spectroscopy and ICP-MS. Spectroscopy. **2022**, 37, 20–27.
17. Gad, A.; Abd El Bakey, S. M.; Sakr, S. Concentrations of heavy metals and associated human health risk in unrefined salts of inland hypersaline lakes, Egypt. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2020**, 1–14.
18. Hancerliogullari, A.; Eyuboglu, K. Natural radionuclide and toxic metal contents of rock salts from mines in Central Anatolia of Turkey. *J. Environ. Anal. Chem.* **2020**, 102(18), 6555-6564.
19. Chowdhury, A. R., Maheshwari, N., Soni, J., Kapil, M., Mehta, T., Mukharya, A. Quantitative X-ray fluorescence analysis: Trace level detection of toxic elemental impurities in drug product by ED-XRF spectrometer. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. **2020**, 189.

20. Zachariadis, G. A.; Lyratzis, A. I.; Stratis, J. A. Ion chromatographic method for the determination of cations of group IA and IIA in water samples, pharmaceuticals, and energy drinks by non-suppressed conductometric detection. *Cent. Europ. J. Chem.* **2011**, 9(5), 941-947.
21. Jeong, H. I., Han, J. E., Shin, B. C., Jang, S. B., Won, J. H., Kim, K. H., Sung, S. H. Monitoring of Heavy Metals and Pesticide Residues of Herbal Decoctions in Traditional Korean Medicine Clinics in Korea. *International Journal of Environmental Research and Public Health.* **2022**, 19.
22. Kheir, K., Machum, F., Kalala, W., Masimba, P., Kombo, U., Ally, M. (). Assessment of Quality of Artemisia afra Powder Used as Antimalarial in Tanzania. *Science Journal of Chemistry.* **2020**, 8, 119.
23. Yurchenko, O., Chernozhuk, T., Baklanov, A., Kravchenko, O. Atomic Absorption Determination of Chromium in Kitchen Salt Using Macrocomponent Extraction. *Theoretical & Applied Science.* **2021**, 103, 971-975.
24. Юрченко О.І., Черножук Т.В., Пантелеймонов А.В. та ін. Аналітична хімія кухонної солі, розсолів та високомінералізованих вод: монографія; ХНУ імені В.Н. Каразіна: Харків. **2023**; 296
25. Baklanov, O. M.; Baklanova, L. V.; Belova, O. O. Improving the Safety of the Salt Content Determination Various Forms of Chrom. *Theor. Appl. Sci.* **2018**, 04 (60), 43-49.
26. Jesus, J. R.; Arruda, M. A. Z. A feasible strategy based on high ultrasound frequency and mass spectrometry for discriminating individuals diagnosed with bipolar disorder and schizophrenia through ionic profile. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2020**, 34.
27. Lehtimäki, E., Väisänen, A. Determination of metal concentrations in certified plastic reference materials after small-size autoclave and microwave-assisted digestion followed with inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* **2017**, 127, 64–69.
28. Navarrete-Lopez, M.; Jonathan, M. P.; Rodriguez-Espinosa, P. F.; Salgado-Galeana, J. A. Autoclave Decomposition Method for Metals in Soils and Sediments. *Environ. Monit. Assess.* **2012**, 184, 2285–2293.
29. Chang, S. A.; Balouch, A.; Nahyoon, W. A.; Raja, A. A. Detection of trace element levels in biological samples of drug abuser: Halani Sindh, Pakistan. *Biol. Trace Elem. Res.* **2023**
30. Pinheiro, F. C.; Barros, A. I.; Nobrega, J. A. Microwave-assisted sample preparation of medicines for determination of elemental impurities in compliance

with United States Pharmacopeia: How simple can it be? *Anal. Chim. Acta.* **2019**, 1065, 1–11.

31. Yurchenko, O. I.; Chernozhuk, T. V.; Kravchenko, O. A. Atomic absorption and atomic emission with inductively coupled plasma and X-ray determination of Cadmium and Nickel in soils using ultrasound, Triton X-100, and metal acetylacetonates. *Int. Sci. J. Theor. Appl. Sci.* **2021**, 96(4), 169-176.

32. Yurchenko, O. I.; Chernozhuk, T. V.; Kravchenko, O. A.; Baklanov, N. Atomic absorption and atomic emission with inductive connected plasma and x-ray fluorescent detection of zinc and copper in soil. *J. Chem. Technol.* **2022**, 30(2), 307-311.

33. Юрченко, О.І.; Черножук, Т.В.; Кравченко, О.А. Атомно-абсорбційне та атомно-емісійне з індуктивно-зв'язаною плазмою визначення плюмбуму та феруму в пластових водах з використанням нових середовищ та стандартних зразків складу. *Вісник Харківського національного університету.* **2020**, 34(57), 82-88.

34. . Moffett J. Sensitivity Enhancement for Flame Atomic Absorption Spectrometry Using an Atom Concentrator Tube, the ACT 80. *Agilent publication*, **2010**, 4(5), 10-17

35. "Значення феруму в організмі людини." [Online]
[4](#) (Дата звернення 17.11.2023)

36. «У яких продуктах шукати залізо і чим небезпечна його нестача?» [Online] <https://onclinic.ua/blog/zalizo-chym-nebezpechna-yoho-nestacha> (Дата звернення 17.11.2023)

37. Ткачишин, В. С. Інтоксикації марганцем. Нац. мед. ун-т ім. О.О. Богомольця, м. Київ, **2010**, 1(20), [Online]
<https://urgent.com.ua/ua/archive/2010/1%2820%29/article-313/intoksikaciyi-margancem> (Дата звернення 18.11.2023)