

УДК 543.552.054.1-034:665.585.3

О.Ю. Купчик

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В КРАСКАХ ДЛЯ ВОЛОС МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Черниговский национальный педагогический университет имени Т.Г. Шевченко

С развитием техногенного влияния на состояние окружающей среды соли тяжелых металлов, в избытке попадая в организм человека, превратились в одну из основных причин формирования дисбаланса микроэлементов в организме. В данной работе исследованы потенциальные загрязнители, которые могут попадать в организм человека при использовании красок для волос. Содержание таких тяжелых металлов, как цинк, кадмий, свинец и медь определено в красках для волос методом инверсионной вольтамперометрии. Проанализировано содержание этих элементов в бытовых красках, которые можно купить в любом супермаркете, и профессиональных, которые заказываются салонами красоты. Пробоподготовка образцов была выполнена окислительной минерализацией образца краски в нитратной кислоте. Показано, что метод инверсионной вольтамперометрии может быть успешно применен для определения цинка, кадмия, свинца и меди при их совместном присутствии в красках для волос. Установлено, что во всех исследуемых образцах содержится цинк и свинец, большинство из них содержат кадмий и некоторые – медь. На основании анализа экспериментальных данных выявлено, что

практически все исследуемые образцы красок являются потенциально опасными для пользователей. Однако для объективной оценки качества краски, рекомендуется использовать отдельное определение каждого тяжелого металла.

Ключевые слова: тяжелые металлы, цинк, кадмий, свинец, медь, краска для волос, инверсионная вольтамперометрия.

Введение

Продукция парфюмерно-косметической промышленности уверенно вошла в нашу повседневную жизнь. Каждый человек регулярно использует 4–5 видов косметических средств. Однако с учетом сегодняшнего экологического состояния окружающей среды широкое использование косметических препаратов может привести к негативным изменениям в организме человека. Статистические данные относительно частоты возникновения осложнений от использования косметических средств, по данным различных авторов, отличаются и колеблются от 0,2 до 20%. Из косметических средств наиболее частыми причинами возникновения осложнений могут быть краски, препараты для химической завивки волос, моющие средства, кремы для лица, губные помады, а также декоративная косметика для глаз [1].

Краски для волос представлены на рынке товаров в широком ассортименте и производятся как отечественными, так и зарубежными косметическими предприятиями. Ввозимая и отечественная парфюмерно-косметическая продукция должна соответствовать нормативно-качественным характеристикам и показателям гигиенической безопасности, одним из которых является содержание тяжелых металлов. В 1999 году в Украине утвержден нормативный документ – ДСанПин 2.2.9.027-99 «Санитарные правила и нормы безопасности продукции парфюмерно-косметической промышленности». Этот нормативно-правовой документ устанавливает только токсикологические и микробиологические показатели безопасности [1]. Кадмий и его соединения входят в перечень веществ, запрещенных для применения в качестве косметического сырья и не должны входить в состав косметических средств. Следует отметить, что в одном из разделов документа (2, п.13) указаны ссылки на методические указания, в которых должны быть представлены методы исследования парфюмерно-косметической продукции, но они отсутствуют [2]. Таким образом, содержание меди, цинка и свинца в парфюмерно-косметической продукции в Украине не регламентируется.

Для получения объективной информации о концентрации тяжелых металлов используются различные современные методы аналитической химии, в частности спектральные (атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, спект-

рофотометрический и фотометрический анализ) и электрохимические (инверсионная вольтамперометрия, полярография), рентгенфлуоресцентный анализ и т.д.

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии обладает высокой экспрессностью и точностью, низким пределом обнаружения. Его основное преимущество перед другими методами в высокой селективности, простоте подготовки проб к анализу и возможности определения нескольких элементов из одного раствора по единой методике. Но данный метод не позволяет проводить одновременное определение нескольких элементов [3–7].

Преимущество рентгенофлуоресцентного анализа – экспрессность, отсутствие необходимости в химической пробоподготовке и возможности использования в передвижных лабораториях. При этом диапазон прямого определения тяжелых металлов составляет от единиц и десятков до десятков тысяч мг/кг при времени измерения на элемент менее 1 мин. Однако, воздействие на аналитический сигнал органической компоненты матрицы в рентгенофлуоресцентном анализе ведет к ослаблению всех регистрируемых линий в разной степени и увеличению рассеяния первичного излучения, что приводит к повышению фона [8,9].

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой характеризуется низкими значениями нижних границ интервалов определяемых содержаний элементов в растворах, широким диапазоном интервала определяемых содержаний элементов в растворах, широким диапазоном интервала линейности градуировочных характеристик, высокой сходимостью результатов единичных определений, низким уровнем влияния сопутствующих компонентов на результаты анализа, информативностью, простым решением проблемы приготовления адекватных составу анализируемого раствора образцов сравнения [10].

Вышеперечисленные методы отличаются сложным и дорогостоящим аппаратным оформлением, и вследствие этого – высокой стоимостью проводимого с их помощью анализа.

Электрохимические методы анализа характеризуются высокой чувствительностью и селективностью, быстротой отклика на изменение состава анализируемого объекта, легкостью автоматизации и возможности дистанционного

управления, и наконец, не требуют дорогостоящего аналитического оборудования, отсутствием специальных требований к его монтажу и установке [11]. Поэтому метод инверсионной вольтамперометрии, позволяющий определять цинк, медь, кадмий и свинец в одной пробе при их совместном присутствии, представляется более перспективным для анализа товаров народного потребления.

Цель данной работы – апробация одного из наиболее чувствительных к ионам тяжелых металлов электрохимического метода инверсионной вольтамперометрии, который ранее успешно был применен для определения следовых количеств цинка, кадмия, свинца и меди в кремах для лица и в зубных пастах [12,13]. Для этого использовали набор различных красок для волос темных тонов, выбранных произвольным образом, разного состава и различных производителей: № 1 – № 3 – бытовые краски и № 4 – № 7 – профессиональные.

Методика эксперимента

Содержание тяжелых металлов определяли на анализаторе вольтамперометрическом TA-Lab (НПП «Томьаналит», РФ) в трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве индикаторного электрода применяли амальгамный электрод. В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода использовали хлорсеребряный электрод, заполненный раствором 1 М хлорида калия.

Анализ проводили на фоновом электролите, содержащем 200 мкл конц. муравьиной кислоты «х.ч.», при следующих условиях: – электрохимическая очистка индикаторного электрода при потенциале +0,050 В в течение 15 с, накопление металлов на поверхности индикаторного электрода при потенциале –1,500 В в течение 30 с, успокоение раствора при потенциале –1,300 В в течение 5 с, анодное окисление металла при линейной развертке потенциала со скоростью 80 мВ/с. Относительная погрешность такого анализа не превышает 7%.

Образцы краски для волос подвергались пробоподготовке путем «мокрого» озонирования с добавками с целью разложения органической составляющей матрицы и перевода определяемых элементов в раствор в электрохимически активных формах. Для этого использовали программированную печь ПДП – Lab. Навеску краски массой 3 г смешивали с 10 см³ концентрированной нитратной кислоты в кварцевом стакане, затем нагревали до температуры 50–60°C до прекращения газовой выделения. Добавляли 1,5–2,0 мл 30%-ного раствора перекиси водорода и выпаривали досуха в течение 60–70 мин при температуре 150–350°C. Пробу озоняли при температуре 450°C в течение 30 мин. Операцию до-

бавления нитратной кислоты, пероксида водорода, выпаривания и озонирования повторяли дважды до получения однородной золы белого, желтого или серого цвета. Зола растворяли в 1 см³ муравьиной кислоты и разбавляли бидистиллятом до 10 см³. В кварцевую электрохимическую ячейку добавляли 10 см³ дистиллированной воды, 0,2 см³ муравьиной кислоты и аликвоту пробы объемом 0,5 см³ [13,14].

Пробу каждого образца краски анализировали в трех параллельных опытах. Определение металлов проводили методом добавок с использованием стандартных растворов, содержащих по 1 мг/л или 10 мг/л каждого из определяемых металлов, которые были приготовлены на основе государственных стандартных образцов и бидистиллята. Расчет концентрации металлов выполняли с помощью специализированной компьютерной программы TA-Lab (версия 3.6.10).

Результаты обрабатывали методом математической статистики по известной методике [15]; рассчитывали среднее значение, дисперсию, стандартное отклонение, относительное стандартное отклонение и интервальное значение с доверительной вероятностью 95%.

Результаты и их обсуждение

В качестве примера на рис. 1 и 2 представлены типичные примеры вольтамперных кривых фона (1), пробы краски для волос без добавления (2) и с добавкой (3) анализируемого металла, полученные для образцов красок № 1, 2, 6, 7.

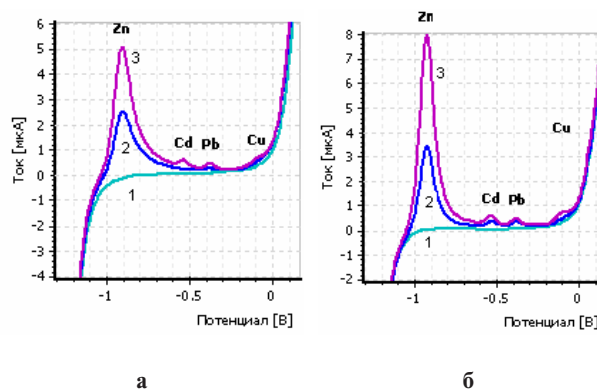


Рис. 1. Вольтамперограммы бытовых красок (масштаб 5:1): а – проба краски для волос № 1; б – проба краски для волос № 2

Из рис. 1 и 2 видно, что на вольтамперных кривых раствора фона в интервале потенциалов от –1200 мВ до +100 мВ отсутствуют пики тока окисления (кривая 1). Это свидетельствует о чистоте фонового электролита, а именно об отсутствии в нем цинка, кадмия, свинца и меди, поскольку в условиях регистрации вольтамперной кривой возможно анодное растворение ранее сконцентрированных на индикаторном электроде только этих металлов. На вольтамперных

кривых пробы краски № 1 и 6 (рис. 1,а и 2,а) имеются два максимума тока – при потенциалах -900 и -320 мВ, которые соответствуют процессам анодного окисления цинка и свинца. Кадмий и медь в анализируемой среде не обнаружены (пики тока окисления кадмия и меди отсутствуют). При введении в раствор пробы добавок стандартного раствора на вольтамперных кривых пики тока окисления свинца и цинка возрастают пропорционально увеличению концентрации этих металлов. При введении ионов кадмия и меди появляется пик тока окисления кадмия при потенциале -550 мВ и меди при потенциале -50 мВ (кривая 3).

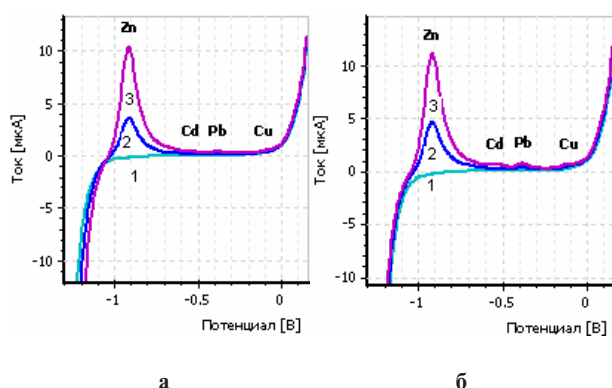


Рис. 2. Вольтамперограммы профессиональных красок (масштаб 2:1): а – проба краски для волос № 6; б – проба краски для волос № 7

На вольтамперных кривых пробы красок № 2 и 7 (рис. 1,б и 2,б) имеются четыре максимума тока – при потенциалах -900 , -550 , -320 и -50 мВ, которые соответствуют процессам анодного окисления цинка, кадмия, свинца и меди. При введении добавки стандартных растворов цинка, кадмия, свинца и меди максимумы тока окисления возрастают.

Аналогичные вольтамперные кривые зарегистрированы для других изучаемых образцов красок.

По разности вольтамперных кривых пробы с добавкой, пробы и фонового электролита рассчитано содержание тяжелых металлов в красках для волос. Результаты определения содер-

жания цинка, кадмия, свинца и меди приведены в таблице.

Из таблицы следует, что в красках № 1 и 6 отсутствует кадмий, а в красках № 1, 4–6 не обнаружена медь. Во всех образцах красок для волос, отобранных для испытания, содержится цинк и свинец. Наибольшее содержание цинка характерно для краски № 6 (5,1 мг/кг, в среднем в 3 раза больше, чем в остальных), в то время как другие металлы (Cd, Cu) вообще отсутствуют. Менее всего цинка содержится в краске для волос № 2 (1,2 мг/кг). Содержание свинца, кадмия и меди во всех изученных образцах красок для волос значительно меньше, чем цинка. Максимальное количество свинца обнаружено в пробе № 7 (0,21 мг/кг, профессиональная краска) и много в пробе № 1 (0,11 мг/кг, бытовая краска). Максимальное содержание кадмия зафиксировано в пробе № 2 (0,034 мг/кг, бытовая краска). Присутствие меди отмечено в трех исследуемых образцах, однако максимальное значение содержания этого металла не превышает 0,011 мг/кг.

В таблице также представлены результаты расчета основных характеристик погрешностей выполненных измерений. Относительные стандартные отклонения (S_r) определения цинка, кадмия, свинца и меди в красках не превышают, %: 0,38; 6,40; 3,09 и 1,38 соответственно. Интервальные значения содержания цинка, кадмия, свинца и меди для всех исследуемых проб лежат в диапазонах, мг/кг: от 0,3 до 1,4; от 0,0008 до 0,011; от 0,017 до 0,06; от 0,0024 до 0,004 соответственно.

Выводы

1. Показано, что метод инверсионной вольтамперометрии может быть успешно (с относительной погрешностью не более 6,5%) применен для определения цинка, кадмия, свинца и меди при их совместном присутствии в красках для волос.

2. Методом инверсионной вольтамперометрии выполнен анализ семи образцов красок для волос. Установлено, что во всех изученных образцах содержатся цинк и свинец, причем наблюдается их явное преобладание в профессио-

Содержание Zn, Cd, Pb и Cu в красках для волос

№	Содержание металлов, мг/кг							
	Zn	S_r , %	Cd	S_r , %	Pb	S_r , %	Cu	S_r , %
1	1,9±0,5	0,30	не обнаружено	–	0,11±0,03	1,35	не обнаружено	–
2	1,2±0,3	0,20	0,034±0,011	3,09	0,073±0,022	1,35	0,010±0,004	0,86
3	1,8±0,5	0,36	0,0055±0,0018	3,70	0,058±0,017	3,09	0,011±0,004	0,81
4	1,6±0,4	0,38	0,0070±0,0019	3,55	0,065±0,019	1,82	не обнаружено	–
5	1,6±0,5	0,32	0,0033±0,0010	4,80	0,060±0,018	2,60	не обнаружено	–
6	5,1±1,4	0,23	не обнаружено	–	0,058±0,017	2,77	не обнаружено	–
7	1,9±0,5	0,34	0,0026±0,0008	6,40	0,21±0,06	0,97	0,0075±0,0024	1,38

нальных красках, кадмий обнаружен в пяти образцах, с наибольшим содержанием в бытовой краске, и медь, которая присутствует всего в трех образцах и то в небольшом количестве.

3. Отмечено, что почти все протестированные краски для волос (пять из семи) признаны потенциально опасными для пользователей, так как содержат весьма токсичный ингредиент – кадмий.

Автор выражает благодарность проректору по научной работе Черниговского национального технологического университета, д.т.н., проф., лауреату Государственной премии Украины в области науки и техники, член-кор. Инженерной академии Украины В.В. Казмиру за предоставленную возможность проведения эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *До питання про критерії безпеки виробів парфюмерно-косметичної промисловості* / Левицька В.М., Харченко Т.Ф., Ісаєва С.С., Рево Л.А., Хомак С.О., Прокоф'єва Л.Г., Харченко О.А. // Актуальні питання токсикології та гігієни парфюмерних та косметичних засобів: Тез.докл. наук.-практ. конф. – 2003. – С.625-626.

2. *Государственные санитарные правила и нормы безопасности продукции парфюмерно-косметической промышленности* ГСПН 27:1999. – [Действующий от 01.07.1999]. Приложение № 3. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://mozdocs.kiev.ua/view.php?id=4261>

3. *Assessment of Trace Metals in Imported Cosmetics marketed in Nigeria* / Yebpella G.G., Magomya A.M., Lawal U., Gauje B., Oko O.J. // J. Nat. Sci. Res. – 2014. – Vol.4. – № 14. – P.11-14.

4. *Levels of Heavy Metals in Human Hair and Nail Samples from Maiduguri Metropolis, Borno State, Nigeria* / F.I. Abdulrahman, I.C. Akan, Z.M. Chellube, M. Waziri // J. World Environment. – 2012. – Vol.2. – № 4. – P.81-89.

5. *Neutron Activation and Flame Atomic Absorption Elemental Analyses of Selected Hair Dyes* / M.A. Briggs-Kamara, A.G. Warmate, Ye.E. Chad-Umoren, C.M. Ibechedor // J. Facta Universitatis. – 2009. – Vol.6. – № 1. – P.21-28.

6. *Determination of Lead and Cadmium in cosmetic products* / Chauhan A.S., Bhadauria R., Singh A.K., Lodhi S.S., Chaturvedi D.K., Tomar V.S. // J. Chem. Pharm. Res. – 2010. – Vol.6. – № 2. – P.92-97.

7. *Спектральные методы оценки содержания макро- и микроэлементов в биологических средах человека в норме* / Андрусишина И.Н., Лампека Е.Г., Голуб И.А., Страуб О.В., Ермакова О.В. // Микроэлементы в медицине: материалы III конференции «Биоэлементы» – Оренбург. – 2011. – С.35-42.

8. *Пуховский А.В., Пуховская Т.Ю.* Портативные рентгеновские спектрометры спектроскан в агроэкологической оценке почв земель сельскохозяйственного назначения // Роль обустройства сельских территорий в обеспечении устойчивого развития АПК: Труды Междунар. научно-практ. конф. – М. – 2007. – С.23-25.

9. *Определение тяжелых металлов в волосах человека методами дифференциальной импульсной полярографии и рентгеновской флуоресцентной спектроскопии* / Джебарадзе Дж.И., Шавгулидзе Н.В., Хавтаси Н.С., Енукидзе Л.Г., Харисчаришвили И.З., Кириленко Е.К., Гальченко С.Н. // Укр. журн. з пробл. медицини праці. – 2008. – Вып. 2. – С.58-63.

10. *Исследование и определение тяжелых элементов в чаях Азербайджана атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно-связанной плазмой* / С.Р. Гаджиева, А.Г. Гусейинли, И.А. Агаева, У.Н. Рустамова // Журн. науч. публ. аспирантов и докторантов. – 2011. – Вып. 4. – С.83-87.

11. *Осипова Е. А.* Электроаналитические методы и проблема охраны окружающей среды // Соросовский образовательный журн. – 2001. – Вып. 2. – С.47-54.

12. *Брайкова А.М., Матвейко Н.П.* Определение тяжелых металлов в кремах для лица методом инверсионной вольтамперометрии // Вестник учреждения образования Витебский гос. технологический ун-тет. – 2012. – Вып. 22. – С.111-116.

13. *Матвейко Н.П., Кулак А.И.* Инверсионно-вольтамперометрическое определение тяжелых металлов в зубных пастах // Методы и объекты химического анализа. – 2013. – Т.8. – № 3. – С.119-123.

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

15. *Дерффель К.* Статистика в аналитической химии: Пер. с нем. – М.: Мир, 1994. – 146 с.

Поступила в редакцию 25.02.2015

DETERMINATION OF HEAVY METALS IN HAIR DYES BY STRIPPING VOLTAMMETRY

Е.Ю. Купчик

Chernihiv National Pedagogical University named after T.H. Shevchenko, Chernihiv, Ukraine

As a negative consequence of technogenic impact on the environment, the salts of heavy metals can in excess enter the human body; thus they have become one of the main reasons for the formation of an imbalance of trace elements in the body. In this paper we explore the potential contaminants that can enter the human body by using hair dyes. The content of heavy metals such as zinc, cadmium, lead and copper are determined in hair dyes by stripping voltammetry. We analyzed the content of these elements both in household dyes, which can be bought in any supermarket, and in professional ones, which are used in beauty salons. Sample preparation was performed by oxidative mineralization of a hair dye sample in nitrate acid. The method of stripping voltammetry can be successfully applied for the determination of zinc, cadmium, lead and copper at their combined presence in hair dyes. It is established that all investigated samples contained lead and zinc, most of samples contained cadmium and some of them – copper. On the base of the analysis of the experimental data, we revealed that almost all of hair dyes samples are potentially dangerous for users. However, for an objective assessment of the danger of the dye, we recommend to use a separate determination of each heavy metal.

Keywords: heavy metals; zinc; cadmium; lead; copper; hair dye; stripping voltammetry.

REFERENCES

1. Levic'ka V.M., Harchenko T.F., Isaeva S.S., Revo L.A., Homak S.O., Prokof'eva L.G., Harchenko O.A., Do pitann'ya

pro kryterii bezpeky vyrobiv parfyumerno-kosmetichnoyi promyslovosti [Criteria for product safety in perfume and cosmetic industry]. *Proceedings of the conference "Actual problems of perfumes and cosmetics toxicology and hygiene"*. Ukraine, Kyiv, 2003, pp. 625-626. (in Ukrainian).

2. Gosudarstvennye sanitarnye pravila i normy bezopasnosti produktii parfyumerno-kosmeticheskoi promyshlennosti GSPN 27:1999 [State sanitary rules and safety standards of products of perfumery and cosmetics industry]. Available at: <http://mozdocs.kiev.ua/view.php?id=4261>. (in Ukrainian).

3. Yebpella G.G., Magomya A.M., Lawal U., Gauje B., Oko O.J. Assessment of trace metals in imported cosmetics marketed in Nigeria. *Journal of Natural Sciences Research*, 2014, vol. 4, no. 14, pp. 11-14.

4. Abdulrahman F.I., Akan I.C., Chellube Z.M., Waziri M. Levels of heavy metals in human hair and nail samples from Maiduguri metropolis, Borno State, Nigeria. *World Environment*, 2012, vol. 2, no. 4, pp. 81-89.

5. Briggs-Kamara M.A., Warmate A.G., Chad-Umoren Ye.E., Ibechedor C.M. Neutron activation and flame atomic absorption elemental analyses of selected hair dyes. *Facta Universitatis*, 2009, vol. 6, no. 1, pp. 21-28.

6. Chauhan A.S., Bhadauria R., Singh A.K., Lodhi S.S., Chaturvedi D.K., Tomar V.S. Determination of lead and cadmium in cosmetic products. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2010, vol. 6, no. 2, pp. 92-97.

7. Andrusishina I.N., Lampeka E.G., Golub I.A., Straub O.V., Ermakova O.V., Spektral'nye metody otsenki sodержaniya makro- i mikroelementov v biologicheskikh sredakh cheloveka v norme [Spectral methods for assessing the content of macro- and microelements in biological fluids of human]. *Proceedings of the conference "Microelements in medicine"*. Russia, Orenburg, 2011, pp. 35-42. (in Russian).

8. Puhovskii A.V., Puhovskaya T.Ju., Portativnye rentgenovskie spektrometry spektroskopan v agroekologicheskoi otsenke pochv i zemel' sel'skohozaistvennogo naznacheniya [Portable X-ray spectrometers in agro-ecological assessment of soils and agricultural lands]. *Proceedings of the conference «The role of arrangement of rural territories in providing steady development»*. Russia, Moscow, 2007, pp. 23-25. (in Russian).

9. Dzheparidze Dzh.I., Shavgulidze N.V., Havtasi N.S., Enukidze L.G., Harischarishvili I.Z., Kirilenko E.K., Gal'chenko S.N. Opredelenie tyazhelykh metallov v volosakh cheloveka metodami differentsial'noi impul'snoi polyarografii i rentgenovskoi fluorestsentnoi spektroskopii [Determination of heavy metals in human hair by differential pulse polarography and X-ray fluorescence spectroscopy]. *Ukrainskyi Zhurnal z Problem Medytsyny i Pratsi*, 2008, no. 2, pp. 58-63. (in Russian).

10. Gadzhieva S.R., Gusejinli A.G., Agaeva I.A., Rustamova U.N. Issledovanie i opredelenie tyazhelykh elementov v chayakh Azerbaidzhana atomno-emissionnoi spektroskopiei s induktivno-svyazannoi plazmoi [Research and determination of heavy elements in Azerbaijan teas by atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma]. *Zhurnal Nauchnykh Publikatsii Aspirantov i Doktorantov*, 2011, no. 4, pp. 83-87. (in Russian).

11. Osipova E.A. Elektroanaliticheskie metody i problema okhrany okruzhayushchei sredy [Electroanalytical methods and environmental problem]. *Sorosovskii Obrazovatel'nyi Zhurnal*, 2001, no. 2, pp. 47-54. (in Russian).

12. Braikova A.M., Matveiko N.P. Opredelenie tyazhelykh metallov v kremakh dl'a litsa metodom inversionnoi vol'tamperometrii [Determination of heavy metals in face creams by stripping voltammetry]. *Vestnik Uchrezhdeniya Obrazovaniya Vitebskii Gosudarstvennyi Tekhnologicheskii Universitet*, 2012, no. 22, pp. 111-116. (in Russian).

13. Matveiko N.P., Kulak A.I. Inversionno-vol'tamperometricheskoe opredelenie tyazhelykh metallov v zubnykh pastakh [Stripping voltammetry determination of heavy metals in toothpastes]. *Metody i Ob'ekty Khimicheskogo Analiza*, 2013, vol. 8, no. 3, pp. 119-123. (in Russian).

14. Noskova G.N., Zaichko A.V., Ivanova E.E., *Mineralizatsiya pishchevykh produktov. Metodicheskoe posobie po podgotovke prob dl'a opredeleniya sodержaniya toksichnykh elementov* [The mineralization foodstuffs: The methods of the samples preparation for the determination of toxic elements]. TPU Publishers, Tomsk, 2010. 30 p. (in Russian).

15. Derffel' K., *Statistika v analiticheskoi khimii* [Statistics in analytical chemistry]. Mir, Moscow, 1994. 146 p. (in Russian).