

## Визначення мікроелементного складу грибів методом твердофазної спектрофотометрії

Є.Є. Костенко

Національний університет харчових технологій, вул. Володимирська 68, 01601 Київ Україна,  
e-mail: [kee@nuft.edu.ua](mailto:kee@nuft.edu.ua)

Надійшла: 24 травня 2011 р./ Прийнята до друку: 12 жовтня 2011 р.

*Запропонована схема твердофазного спектрофотометричного визначення мікроелементного складу їстівних грибів із застосуванням азо- і сульфопфталеїнових барвників, іммобілізованих на аніонообміннику АВ-17×8.*

*E.E. KOSTENKO. THE INTERFACE SPECTROPHOTOMETRIC DEFINITION OF MICROELEMENT COMPOSITION OF MUSHROOMS. - The scheme of interface spectrophotometric definition of microelement composition in the edible mushrooms with application of azo- and sulfoptalein dyes immobilized on the surface of anionite AB-17×8 was proposed.*

**Ключові слова:** сорбційно-спектрофотометричне визначення іонів металів, іммобілізовані барвники, харчові гриби.

**Key words:** the interface spectrophotometric definition of the metal ions, the immobilized dyes, the edible mushrooms.

Відомо, що іони таких металів, як кадмій, плюмбум, меркурій, купрум, цинк та ферум підлягають обов'язковому контролю у всіх харчових продуктах і сировині з метою оцінки їх якості. Зазвичай для цього використовують такі стандартні методи, як полярографічний, фотометричний та атомно-абсорбційний, які характеризуються певними недоліками: невисока чутливість (фотометричний), складна пробопідготовка (полярографічний, атомно-абсорбційний) тощо [1, 2].

З даних літератури відомо, що використання методу твердофазної спектрофотометрії для аналізу харчових об'єктів дозволяє підвищити чутливість, селективність і експресність визначення [3-19], тому цікаво було застосувати цей метод для визначення мікроелементного складу грибів. Це пов'язано з тим, що гриби є перспективним харчовим продуктом, оскільки виконують подвійну функцію: вони є постачальниками різноманітних поживних речовин, зокрема білкових, і природними адсорбентами іонів токсичних металів. Гриби вирощуються багатьма фермерськими господарствами, які не оснащені новітніми приладами для проведення контролю якості, тому використання такого доступного методу, як твердофазна спектрофотометрія (ТФС), дозволить визначати вміст іонів металів на рівні 0,1 – 0,5 ГДК безпосередньо на підприємствах.

Оскільки в літературі відсутні дані щодо визначення іонів металів, які входять до складу грибів, методом твердофазної спектрофотометрії з використанням іонообмінників з іммобілі-

зованими сульфобарвниками (арсеназо III (АРС), 2-(4-сульфобенілазо)-1,8-діоксинафталін-3,6-дісульфоокислотою (СПАДНС), кислотним хромтемносинім (КХТС), еріохром чорним Т (ЕХЧ), ксиленоловим оранжевим (КО), пірокатехіновим фіолетовим (ПКФ), хромазуолом S (ХАЗ), це стало метою нашої роботи. Вибір барвників обумовлений наступними причинами. СПАДНС є одним з найбільш селективних реагентів для визначення іонів Cu (II) як у розчині, так і у твердій фазі [16, 19]. КО є одним з чутливих реагентів, рекомендованих для визначення Zn (II) у розчині ( $C_{\min}=0,025$  мкг/мл і  $\varepsilon = ((1,22-2,74) \cdot 10^4)$  [20, 21]. Дослідження взаємодії іонів Pb (II) з (ПКФ) [22, 23] показали, що останній є одним з ефективних реагентів для визначення Pb (II) у розчині, що підтверджено нашими дослідженнями як для розчину, так і для фази аніонообмінника [19, 24]. Аналіз даних літератури [25-28] щодо визначення іонів Cd (II) з різними індикаторами показав, що визначення з ЕХЧ не поступається за чутливістю і селективністю комплексонометричним визначенням з метилтимоловим синім (МТС), КХТС, сульфарсазеном та бромпірогаловим червоним (БПЧ) і поступається екстракційно-фотометричним визначенням з основними барвниками, піридилазонафтолом (ПАН), піридилазорезорцином (ПАР) і фотометричним визначенням з КХТС та БПЧ тощо. Наші дослідження показали, що іммобілізований на аніонообміннику ЕХЧ не поступається за чутливістю і селективністю ПАН, ПАР, КХТС і БПЧ, не потребує

застосування токсичних органічних розчинників в екстракційно-фотометричних визначеннях [19] і може бути використаний для відокремлення і наступного визначення Cd (II) у твердій фазі. Поліпшення хіміко-аналітичних властивостей іммобілізованого ЕХЧ порівняно з розчином пояснюється зміною локального оточення центрів координації при комплексоутворенні у фазі сорбенту. АРС – один з чутливих і селективних реагентів для визначення багатьох металів [29]. Нами було встановлено, що реакція Fe (III) з АРС у розчині характеризується контрастністю ( $\Delta\lambda=90\text{nm}$ ); широким діапазоном визначуваних концентрацій ( $(0,05-6,6)\cdot 10^{-5}\text{M}$ ), за чутливістю ( $C_{\text{min}}=0,03\text{ мкг/мл}$ ) і селективністю (перебігу реакції не заважають: 500- кратні надлишки Cu (II), Pb (II), Zn (II), Sn (IV), Hg (II); 1000 - кратні надлишки лужних і лужноземельних металів, Cd (II), Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, As (III), Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) не поступається багатьом відомим методикам фотометричного визначення [19].

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

**Реагенти.** Вихідні 0,1 моль/л розчини солей Cu(II), Pb(II), Zn(II), Fe (III), Hg(II), Cd(II) готували розчиненням наважок: CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O (х.ч.), Zn<sup>0</sup> і Cd<sup>0</sup> (ос.ч.) у 0,1 і 1,0 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 0,5 H<sub>2</sub>O (х.ч.) у 0,1 моль/л HNO<sub>3</sub> [30]; Стандартизацію проводили: йодометрично (Cu) [31], комплексометрично (Pb) [32], (Zn) [21], гравіметрично (Fe) [30], перманганатометрично (Fe) [30], меркуриметрично (Hg) [33].

В роботі використовували АРС х.ч., очищений за методикою [34], КО, ПКФ, ХАЗ, СФАЗ, СПАДНС ч.д.а. (Chemapol), ЕХЧ, КХТС, ч.д.а. (Reanal). Використовували HCl, HNO<sub>3</sub>, NaOH, NaCl, ацетон, етанол ос.ч; 35 % розчин пероксиду водню фірми Solvay. Вихідні 1,0 моль/л розчини Калію йодиду, нітрату, тиоціанату та хлориду і Натрію фториду та хлориду готували розчиненням точних наважок відповідних препаратів кваліфікації х.ч. у воді. Вихідні 1,0 моль/л розчини амоніаку, нітратної та хлоридної кислот, 0,2 моль/л розчин сульфатної кислоти готували розведенням концентрованих розчинів. Воду очищали, як описано в роботі [35]. Робочі розчини готували розведенням вихідних перед проведенням експерименту.

**Методики експерименту.** В роботі використовували аніонообмінник АВ-17×8 з розмірами зерен 0,30 мм, який готували до роботи за рекомендаціями, наведеними у публікаціях [36-42]. Іммобілізацію барвників на підготовлений АВ-СІ проводили у статичному режимі з їх водних або водно-спиртових (у випадку ЕХЧ) розчинів з розрахунку ~ 0,01 г

барвника на 1 г АВ-С1 з V = 150 мл. Стандартизацію твердофазних реагентів не проводили, оскільки для синтезу їх використовували стандартні аніонообмінник і барвники, склад яких визначений технічними умовами (ТУ) виробника. Крім того, дослідження хіміко-аналітичних властивостей іммобілізованих барвників показали, що для різних партій АВ і КО, ПКФ, ХАЗ, СПАДНС, ЕХЧ, КХТС кількісні характеристики сорбційних і комплексоутворювальних властивостей барвників залишаються незмінними [19].

Перемішування розчинів здійснювали на магнітній мішалці. рН розчинів створювали за допомогою розведених розчинів HNO<sub>3</sub> і NaOH, CH<sub>3</sub>COOH і уротропіна<sub>крис.</sub>

Концентрат переносили за допомогою піпетки у кювету, яку спочатку заповнювали водою, іншу кювету аналогічно заповнювали АВ-СІ або контрольною пробою. Світлопоглинання аналізованих проб вимірювали після досягнення максимально можливої щільності упаковки гранул у кюветах. Для зменшення розсіювання світла матрицею сорбента кювету ставили близько до віконця детектора, а між зразком і детектором встановлювали лавсанову кальку [43]. Підготовка твердої проби до фотометрування полягала в отриманні світлопоглинаючого шару концентрата, рівномірно розташованого в кюветі. Для вимірювань використовували прямокутні кварцеві кювети.

Контрольну пробу готували наступним чином. У мірний стакан місткістю 150 мл вносили всі компоненти, що і у першу пробу, крім розчину солей після пробопідготовки і проводили ті ж самі операції, що і з пробєю без добавки.

Методи вимірювань і обробки результатів описано в роботі [24].

#### *Ультразвукова деструкція зразків*

Пробу зразка масою 25 г подрібнювали, розділяли на 6 частин і вносили у 6 термостійких колб місткістю 100 мл, у кожну з них додавали по 10 мл HNO<sub>3</sub> концентрованої і 5 мл 35 % розчину H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, піддавали дії ультразвуку протягом 10 хв., отримані деструктати об'єднували у термостійкому стакані, ополіскуючи кожну колбу невеликими порціями води, і випаровували до вологих солей. Останні розчиняли в 10 мл 1 М HNO<sub>3</sub>, переносили у мірні колби місткістю 100,0 мл і доводили до риски водою.

**Апаратура.** Спектри світлопоглинання розчинів знімали, користуючись спектрофотометрами СФ-46 і SPECORD UV VIS, Пропускання гранул іонообмінника у воді

вимірювали на КФК-3 у кюветі з  $\ell = 0,1$  см при оптимальній довжині хвилі ( $\lambda_{\text{опт}}$ ) відносно іонообмінника. Кислотність розчинів контролювали іоніміром И-160 зі скляним електродом. Ультразвукову пробопідготовку проводили у відповідності до рекомендацій, викладених у роботі [44], користуючись установкою УП-1 фірми SELMI (акустична потужність  $20 \text{ Вт/см}^2$ , частота  $43 \text{ кГц}$ ). Полярографічне визначення металів виконували за допомогою полярографа ПУ-01.

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

#### Дослідження іммобілізації барвників.

Раніше [3-19, 24] було встановлено, що наявність сульфогруп у молекулах АРС, СПАДНС, КХТС, ЕХЧ, ПКФ, ХАЗ, КО та інших барвників призводить до сорбції їх аніонних форм на поверхні аніонообмінника за схемою:



При цьому функціонально-активні угруповання (ФАУ) барвників залишаються вільними для комплексоутворення. Показано, що оптимальним є використання АВ у хлоридній формі. Іонообмінники з іммобілізованими барвниками, що отримано з ОН-форми, менш стабільні у часі, а їх хіміко-аналітичні властивості, в ряді випадків, не збігаються з властивостями барвників у розчині [24].

Встановлено, що барвники практично повністю (на  $> 98 \%$ ) сорбуються на АВ в інтервалі рН 2,5 – 5 [24]. При рН $<$ 2,5 утримання хромофорних реагентів на АВ послаблюється. З огляду на це іммобілізацію АРС, СПАДНС, КХТС, ЕХЧ, ПКФ, ХАЗ, КО на АВ проводили в діапазоні  $3,0 < \text{pH} < 4,0$  з метою досягнення високих ступенів вилучення барвника та його одно- або двох-центрового зв'язування лише за рахунок депротонованих сульфогруп за схемою (1). Дослідження поведінки іонообмінників з іммобілізованими барвниками у органічних розчинниках (етанолі, ацетоні, диметилформаміді, диметилсульфоксиді) показало, що барвники практично не десорбуються ними.

АРС, СПАДНС, КХТС, ЕХЧ, ПКФ, ХАЗ, КО як з органічних, так і з водних розчинів сорбуються АВ-С1 протягом 1-2 годин. Показано, що короткотривала дія ультразвуку на систему аніонообмінник - барвник дозволяє скоротити термін іммобілізації останнього вдвічі (рис. 1). З огляду на дані літератури про дію УЗ на аніоніт можна стверджувати, що прискорення іммобілізації барвників на АВ-С1 під впливом УЗ відбувається за рахунок конформаційних змін в структурі АВ і прискорення масообміну в його порах. Показано, що при іммобілізації АРС, СПАДНС,

КХТС, ЕХЧ, ПКФ, ХАЗ, КО на аніонообміннику сорбція барвників досягає сталої величини. Постійність значень СОЕ для різних барвників та лінеаризація ізотерм сорбції в координатах Ленгмюра в усьому вивченому інтервалі концентрацій, свідчить про те, що всі центри іммобілізації зв'язані з молекулами барвників за схемою (1).

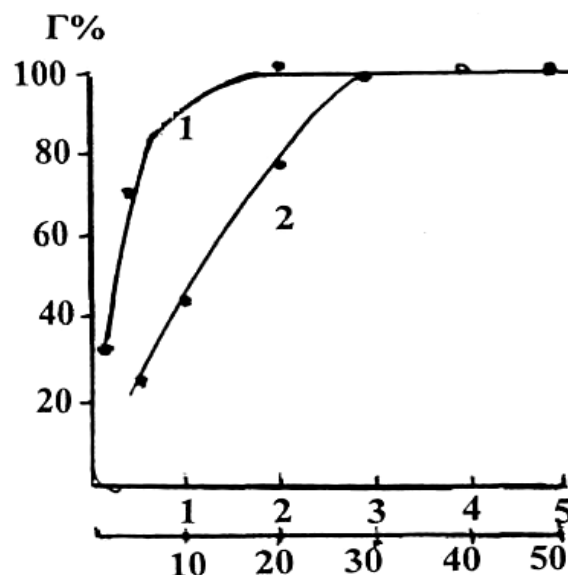


Рис.1. Залежність ступеня вилучення АРС на АВ від часу контакту фаз (1-без УЗ, 2-УЗ 30 сек.) □, год (для залежності 1) □, хв. (для залежності 2)

Раніше показано [24], що сорбція використаних барвників аніонообмінником описується ізотермами L – та H - типів (табл. 1), що свідчить про їх високу спорідненість до іонообмінника.

Таблиця 1. Параметри сорбції барвників на АВ-17x8-Cl (Діапазон рН 2,5 – 5,0;  $2,5 < \text{pH}_{\text{опт}} < 4,0$ )

Реагент	Тип ізотерми	$a_{\text{max}}$ , мкмоль/г	$k$ , $10^5$ л/моль
ПКФ	H	17,0	–
КХТС	L	16,9	3,99
ЕХЧ	L	16,8	3,55
ХАЗ	H	16,7	–
СПАДНС	L	15,7	3,20
КО	L	14,8	3,01
АРС	H	12,9	–

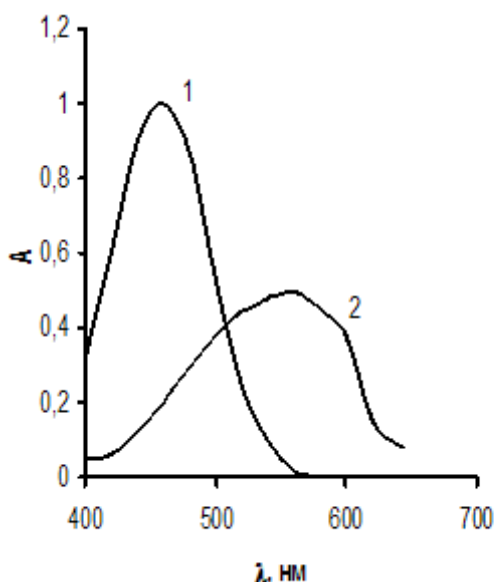
Встановлено, що іммобілізовані барвники можна десорбувати в розчин дією 2-6 М розчинів сильних кислот і основ.  $\overline{APC}$ ,  $\overline{KXTC}$ ,

$\overline{EXЧ}$ ,  $\overline{СПАДНС}$ ,  $\overline{КО}$ ,  $\overline{ХАЗ}$ ,  $\overline{ПКФ}$  добре зберігаються під шаром води протягом, принаймні, 6 місяців.

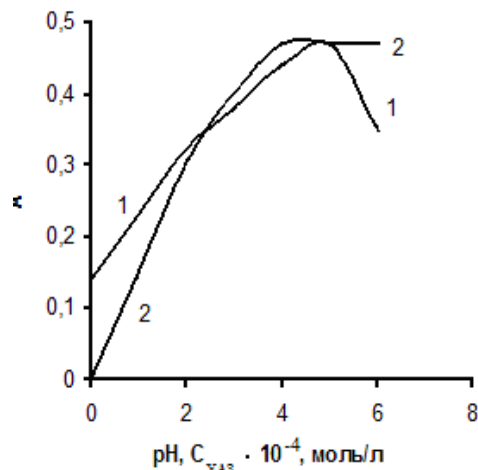
Розроблені методики отримання іонообмінників з іммобілізованими хромоформними реагентами можуть бути легко реалізовані у заводських лабораторіях харчових та інших підприємств.

*Дослідження взаємодії іонів металів з сульфобарвниками, іммобілізованими на аніонообміннику АВ-17×8*

Далі досліджували вилучення іонів  $Cu(II)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Hg(II)$ ,  $Cd(II)$  за допомогою  $\overline{АРС}$ ,  $\overline{КХТС}$ ,  $\overline{EXЧ}$ ,  $\overline{СПАДНС}$ ,  $\overline{КО}$ ,  $\overline{ХАЗ}$ ,  $\overline{ПКФ}$  [3, 13, 16, 19, 24]. Дослідження комплексоутворення з іммобілізованими барвниками включало: вивчення залежностей ступеню вилучення від рН, концентрації металу, об'єму розчину, часу контакту фаз і знаходження оптимальних умов сорбції; побудову ізотерм сорбції; визначення складу та обчислення констант стійкості комплексів, утворених у фазі іоніту; прогнозування селективності сорбційно-спектрофотометричного визначення іонів. У випадку відсутності даних літератури щодо фотометричного визначення іонів  $Cu(II)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Hg(II)$ ,  $Cd(II)$  з  $\overline{АРС}$ ,  $\overline{КХТС}$ ,  $\overline{EXЧ}$ ,  $\overline{СПАДНС}$ ,  $\overline{КО}$ ,  $\overline{ХАЗ}$ ,  $\overline{ПКФ}$  у розчині, ця інформація уточнювалась як, наприклад, для системи  $Hg(II)$ - $\overline{ХАЗ}$  (рис. 2 і 3).



**Рис.2.** Спектри світлопоглинання хлороформних екстрактів  $\overline{ХАЗ}$ (1) і комплексу  $Hg(II)$  з  $\overline{ХАЗ}$ (2). рН 5,  $C_{Hg} = 1 \cdot 10^{-5}$ , моль/л,  $C_{\overline{ХАЗ}} = 4 \cdot 10^{-4}$ , моль/л,  $l = 1$  см, контрольна проба -  $CHCl_3$



**Рис.3.** Залежності оптичної густини хлороформного екстракту комплексу  $Hg(II)$  з  $\overline{ХАЗ}$  від рН (1) і  $C_{\overline{ХАЗ}}$  (2).  $C_{Hg} = 1 \cdot 10^{-5}$ , моль/л,  $l = 1$  см, контрольна проба - хлороформний екстракт  $\overline{ХАЗ}$ .

Або для систем  $\overline{М-АРС}$ ,  $\overline{КХТС}$ ,  $\overline{EXЧ}$ ,  $\overline{СПАДНС}$  [3, 13-19] і використовувалась для прогнозування хіміко-аналітичних властивостей барвників у фазі іонообмінника.

Нами також було досліджено оптимальні умови екстракційно-фотометричного визначення  $Hg(II)$  з  $\overline{ХАЗ}$  (рис. 2, 3). Встановлено, що реакція характеризується високими контрастністю ( $\Delta \lambda = 120$  нм) і чутливістю ( $\epsilon = 46200$ ), тому доцільно було іммобілізувати  $\overline{ХАЗ}$  на поверхні аніонообмінника і використати для ТФС визначення  $Hg(II)$ .

Оптимальні умови вилучення іонів металів з водних розчинів іммобілізованими на АВ сульфобарвниками наведено в табл. 2.

Для катіонів, найбільш схильних до гідролізу, досліджено можливість неспецифічної сорбції оксо- та гідроксокатіонів аніонітом, що не містить барвника.

За цих умов спостерігалось часткове вилучення іонів металів:  $Hg(II)$  – 13 %;  $Cd(II)$  – 16 %;  $Cu(II)$  – 8 %. Як повідомлялося в роботі [24], сорбція  $Fe(III)$  значно посилюється при переході від вихідного аніоніту до аніоніту з іммобілізованим барвником, що відповідає уявленню про комплексоутворення як основну причину сорбції металу на аніоніті з іммобілізованим барвником. Більшість ізотерм сорбції іонів металів на аніонообміннику з іммобілізованим барвником належить до Н- і L-типу (табл. 3).

Це свідчить про можливість застосування відповідних іонітів з іммобілізованими барвниками для концентрування іонів металів при їх низькому вмісті у розчині.

Максимальна ємність іонообмінників з іммобілізованими барвниками за іонами металів у всіх системах близька або практично співпадає з їх ємністю за барвниками (табл. 3).

**Таблица 2.** Оптимальні умови взаємодії іонів металів з іммобілізованими барвниками ( $m_c=0,3г, I=0,1M$ )

Система	$pH_{opt}$ утворення комплексу	$\tau$ , хв.	$V_{max}$ , мл
Pb-ПКФ	у фазі у розчині сорбенту 1 - 7 5,0	20(УЗ) 3 год	500
Cd-ЕХЧ	9-12 9,5-10	20 (УЗ), 12 год	200
Cd-КХТС	7 10,0	20	200
Hg-ХАЗ	1 4,5-5	20	500
Fe-АРС	5,0 3 - 6	20 (УЗ), 6 год	300
Cu-СПАДНС	5 – 6,8 6,8-8,5	20 (УЗ), 2 год	500

**Таблица 3.** Основні параметри сорбції іонів металів на  $\overline{H_mR}$  ( $n = 5, P = 0,95, m_c = 0,3 г$ )

Система	Тип ізотерм	$a_{max}$ , мкмоль/г (за $M$ )	$a_{max}$ , мкмоль/г (за $H_mR$ )
$\overline{Fe-APC}$	L	13,0	12,9
$\overline{Cd-EXЧ}$	L	13,0	16,8
$\overline{Cd-KXTC}$	L	12,5	16,9
$\overline{Hg-XAZ}$	H	15,5	16,7
$\overline{Cu-СПАДНС}$	L	14,6	15,7
$\overline{Pb-ПКФ}$	H	14,5	17,0

$\overline{H_mR}$  - умовне позначення аніонообмінника з іммобілізованим барвником.

Це свідчить про утворення у фазі сорбенту металокомплексів еквімолярного складу.

З табл. 2 видно, що сорбційна рівновага в системах  $\overline{Pb-ПКФ}$ ,  $\overline{Cd-EXЧ}$ ,  $\overline{Fe-АРС}$ ,  $\overline{Cu-СПАДНС}$  встановлюється при контакті фаз протягом 2 – 12 годин, що створює проблеми при практичному застосуванні аніонообмінників з іммобілізованими барвниками. Для подолання цієї проблеми застосовували дію ультразвуку (УЗ). Нами показано, що у випадку застосування 2-х секундної дії УЗ у всіх системах термін встановлення сорбційної рівноваги скорочується до 20 хвилин (табл. 2). Ступінь вилучення іонів металів також зростає на 5 – 26%. Це можна пояснити конформаційними змінами в структурі іонообмінників з іммобілізованими барвниками та посиленням масообміну в їх порах. Збільшення ступеня вилучення під впливом УЗ можна пояснити зміною локального оточення центрів зв'язування, при якій більша їх

кількість стає доступними для іонів металу, тобто полімерний ланцюг під впливом УЗ набуває конформаційної рухомості.

Враховуючи отримані результати, можна припустити, що з двох можливих схем сорбції іонів металів на поверхні  $\overline{H_mR}$  (специфічна і неспецифічна) переважає перша: за рахунок комплексоутворення з іммобілізованими барвниками. Подальше збільшення рН для всіх досліджуваних іонів металів призводить до посилення впливу конкурентної реакції утворення  $M(OH)_n^{+i-n}$  і тому погіршує вилучення.

Встановлено, що ефективність використаних твердофазних хромофорних реагентів характеризується високими значеннями коефіцієнтів розподілу, зокрема, після дії УЗ ( $D \geq 10^4$ , табл.4) при оптимальних значеннях кислотності середовища.

За цією ознакою досліджувані іони металів поділяються на дві групи: ті, що можна концент-

рувати та розділяти на аніонообмінниках з іммобілізованими барвниками у кислому середо-

вищі (рН 0,5 – 2,5) і у слабо кислому та нейтральному середовищі (рН 3,0 – 7,0) (табл. 5).

**Таблиця 4.** Основні параметри сорбції іонів металів на  $\overline{H_m R}$  ( $n = 5$ ,  $P = 0,95$ ,  $m_c = 0,3$  г)

Система	$k$ , $10^5$ л/моль	рН	$D$ , $10^4$ мл/г
$\overline{Fe-APC}$	1,75	5	1,33
$\overline{Cd-EXЧ}$	0,93	9-12	0,89
$\overline{Cd-KXTC}$	1,18	7	1,04
$\overline{Hg-XAZ}$	–	1	1,5
$\overline{Cu-СПАДНС}$	1,38	5-6,8	8,17
$\overline{Pb-ПКФ}$	–	1-7	2,61

**Таблиця 5.** Значення рН розчинів, при яких спостерігається вилучення 50% іонів металу на  $\overline{H_m R}$  ( $pH_{1/2}$ )

М	$\overline{APC}$	$\overline{KXTC}$	$\overline{СФАЗ}$	$\overline{СПАДНС}$	$\overline{EXЧ}$	$\overline{КО}$	$\overline{МТС}$	$\overline{ПКФ}$	$\overline{EXЦ}$	$\overline{ХАЗ}$
Cu(II)	4,0	6,8	3,0	3,0	1,0	0,5	0,25	2,5	0,5	3,0
Pb (II)	2,5	5,0	0,5	–	1,0	0,5	0,5	0,5	5,0	2,0
Zn (II)	5,0	9,0	–	–	2,0	3,0	0,5	1,0	–	2,0
Cd(II)	5,2	2,0	–	–	5,5	3,0	3,0	4,0	–	2,0
Hg(II)	3,2	–	0,5	–	1,0	0,5	2,0	1,5	3,5	0,5
Fe(III)	0,5	–	–	–	–	0,5	1,5	4,0	–	2,0

$\overline{СФАЗ}$ –сульфоназо III,  $\overline{МТС}$ –метилтимоловий синій,  $\overline{EXЦ}$ –еріохромціанін R. Системи Hg(II), Fe(III)- $\overline{KXTC}$ ; Zn (II), Cd(II), Fe(III)- $\overline{СФАЗ}$ ; Fe(III)- $\overline{EXЧ}$ ; Zn (II), Cd(II), Fe(III)- $\overline{EXЦ}$  - не досліджувались.

Порівняння сорбційних властивостей іонів з іммобілізованими барвниками за значеннями рН, при яких спостерігається вилучення 50 % іонів металів ( $pH_{1/2}$ ) показало, що вони можуть бути використані як для групового концентрування іонів металів, так і для їх розділення.

З табл. 5 видно, наприклад, що кращими для групового концентрування досліджених іонів металів у кислому середовищі є  $\overline{КО}$  і  $\overline{ХАЗ}$ :

$\overline{КО}$  дозволяє концентрувати іони Cu (II), Pb (II),

Hg (II), Fe (III) при рН 0,5-1;  $\overline{ХАЗ}$  дозволяє концентрувати іони Pb (II), Hg (II), Zn (II), Cd (II) при рН 2–2,5. Показано також, що за допомогою

$\overline{ХАЗ}$  можна відокремити при рН 0,5-2 всі досліджувані іони металів і, залишивши у розчині іони Cu (II) і Fe (III), провести селективне визначення іонів Fe (III) при рН 3 або Cu (II) після маскування іонів Fe (III). Аналогічно для вилучення іонів Cu (II) можуть бути використані також

$\overline{СФАЗ}$  і  $\overline{СПАДНС}$ . Останній є кращим твердофазним реагентом для вилучення іонів Cu (II) при рН 3 з рідких харчових об'єктів, оскільки СПАДНС як у розчині, так і у фазі аніонообмінника дозволяє визначати Cu (II) з високою чут-

ливістю ( $C_{min} = 0,0064$  мкг/мл) і селективністю (іони Pb (II), Hg (II), Zn (II), Cd (II), Fe (III), Sn (IV) не заважають визначенню, оскільки утворюють з  $\overline{СПАДНС}$  комплекси, стійкість яких значно мен-

ша, ніж у визначуваних іонів).  $\overline{ПКФ}$  може бути рекомендований для селективного вилучення

іонів Pb (II) при рН 0,5.  $\overline{EXЧ}$  дозволяє відокремити іони Cd (II) від інших досліджуваних іонів металів.

$\overline{APC}$ ,  $\overline{KXTC}$ ,  $\overline{ХАЗ}$ ,  $\overline{EXЦ}$  можуть бути рекомендовані для поетапного концентрування і розділення іонів металів невеликими

групами. Наприклад,  $\overline{ХАЗ}$  дає можливість спочатку при рН 0,5–1 відокремити іони Hg (II), потім при рН 2–2,5 відокремити іони Pb (II), Cd (II). При цьому в розчині залишатимуться тільки іони

Cu (II) і Fe (III). Аналогічно,  $\overline{EXЦ}$  дає можливість відокремити іони Cu (II), при рН 0,5–2,5 потім іони Hg (II) при рН 3,5 і Pb (II) при рН 5. Тобто можливе селективне визначення іонів Pb (II) при рН 5 після відокремлення інших іонів металів при рН 0,5–3,5.

Для прогнозування селективності визначення іонів металів використовувались також коефіцієнти селективності ( $K = \beta_{M1}/\beta_{M2}$ ) [24].

*Аналіз істівних грибів*  
Отримані результати були використані для встановлення мікроелементного складу грибів

за схемою (рис. 4) і методиками, що представлені.

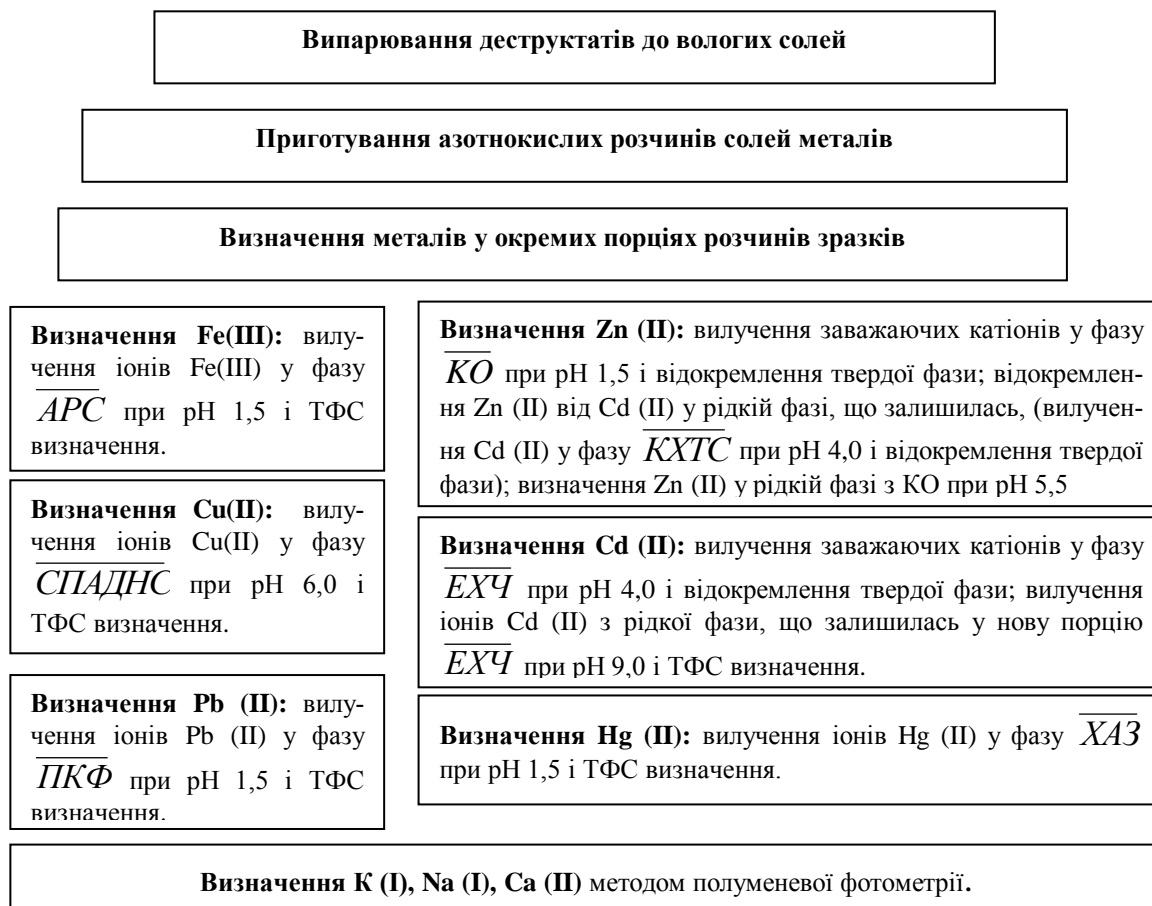


Рис. 4. Схема визначення іонів металів у грибах.

**Методики визначення іонів Cu (II), Pb (II), Zn (II), Cd (II), Hg (II), Fe (III) методом твердофазної спектрофотометрії в окремих порціях розчинів деструкатів грибів:**

**Визначення Pb (II).** У мірний стакан місткістю 150 мл вносили 10,0 мл розчину після пробопідготовки за схемою (рис. 4), додавали 10 мл дистильованої води, створювали рН 1,5 за допомогою 0,1 М р-ну  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і уротропіна<sub>крист.</sub>, додавали 1,0 мл  $10^{-3}$  М розчину NaF для зв'язування іонів  $\text{Fe}^{3+}$ , доводили об'єм суміші до 50 мл, вносили 0,3 г  $\overline{\text{PKF}}$  і перемішували 10 хв. Після того на розчин діяли ультразвуком (УЗ) впродовж 2 с. і перемішували ще 10 хв. Світлопоглинання гранул іонообмінника вимірювали на КФК-3 у кюветі з  $\ell = 0,1$  см при  $\lambda_{\text{опт}} = 640$  нм відносно контрольної проби.

У інший мірний стакан місткістю 150 мл вносили 10,0 мл розчину після пробопідготовки, стандартну добавку розчину Pb (II) і проводили ті ж самі операції, що і з пробою без добавки.

**Визначення Cd (II).** Для відокремлення заважаючих іонів у мірний стакан місткістю 150 мл вносили 10,0 мл розчину солей після пробопідготовки, додавали 10 см<sup>3</sup> дистильованої води, створювали рН 4,0, доводили об'єм суміші до 50 мл, вносили 0,3 г  $\overline{\text{EXCH}}$  і перемішували 10 хв. Після того на розчин діяли УЗ (впродовж 2 с.) і перемішували ще 10 хв. Розчин відфільтровували у інший стакан, створювали в об'ємі 50 мл рН 9,0 за допомогою 0,01 М розчину NaOH, вносили 0,3 г  $\overline{\text{EXCH}}$ , перемішували 10 хв. Діяли на розчин УЗ (впродовж 2 с.) і перемішували ще 10 хв. Світлопоглинання гранул іонообмінника вимірювали на КФК-3 у кюветі з  $\ell = 0,1$  см при  $\lambda_{\text{опт}} = 640$  нм відносно контрольної проби. У інший мірний стакан місткістю 150 мл вносили 10,0 мл розчину солей після пробопідготовки, стандартну добавку розчину Cd (II) і проводили ті ж самі операції, що і з пробою без добавки.

**Визначення Hg (II).** У мірний стакан місткістю 150 мл вносили 10,0 мл розчину солей після пробопідготовки, додавали 10 мл дистильованої води, створювали рН 1,5 за допомогою 0,1 М

розчину  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і уротропіну<sub>крис.</sub>, додавали 1,0 мл  $10^{-3}$  М розчину NaF для зв'язування іонів  $\text{Fe}^{3+}$ , доводили об'єм суміші до 50 мл, вносили 0,3 г  $\overline{\text{XAZ}}$  і перемішували 20 хв. Світлопоглинання гранул іонообмінника у воді вимірювали на КФК-3 у кюветі з  $\ell = 0,1$  см при  $\lambda_{\text{опт}} = 580$  нм відносно контрольної проби. У інший мірний стакан місткістю 150 мл вносили 10,0 мл розчину солей після пробопідготовки, стандартну добавку розчину Hg (II) і проводили ті ж самі операції, що і з пробєю без добавки.

**Визначення Fe (III).** У мірний стакан місткістю 150 мл вносили 10,0 мл розчину солей після пробопідготовки, додавали 10 мл дистильованої води, створювали рН 1,5, доводили об'єм суміші до 50 мл, вносили 0,3 г  $\overline{\text{APC}}$  і перемішували 20 хв. Світлопоглинання гранул іонообмінника вимірювали на КФК-3 у кюветі з  $\ell = 0,1$  см при  $\lambda_{\text{опт}} = 680$  нм відносно контрольної проби. У інший мірний стакан місткістю 150 мл вносили 10,0 мл розчину солей після пробопідготовки, стандартну добавку розчину Fe (III) і проводили ті ж самі операції, що і з пробєю без добавки.

**Визначення Zn (II).** Для відокремлення заважаючих іонів у мірний стакан місткістю 150 мл вносили 10,0 мл розчину після пробопідготовки, додавали 10 см<sup>3</sup> дистильованої води, створювали рН 1,5, доводили об'єм суміші до 50 мл, вносили 0,3 г  $\overline{\text{KO}}$  та перемішували 10 хв. Після того на розчин діяли УЗ (впродовж 2 с.) і перемішували ще 10 хв. Розчин відфільтровували у інший стакан, створювали рН 4,0 за допомогою 0,01 М NaOH, вносили 0,3 г  $\overline{\text{KXTC}}$ , перемішували 10 хв. Діяли на розчин УЗ (впродовж 2 с.) і перемішували ще 10 хв. Розчин відфільтровували у інший стакан, створювали в об'ємі 50 мл рН 5,5, вносили 2,0 мл  $10^{-3}$  М розчину KO, перемішували і вимірювали оптичну густину розчину на КФК-3 у кюветі з  $\ell = 2,0$  см при  $\lambda_{\text{опт}} = 580$  нм відносно контрольної проби. У інший мірний стакан місткістю 150 мл вносили 10,0 мл розчину солей після пробопідготовки, стандартну добавку розчину Zn (II) і проводили ті ж самі операції, що і з пробєю без добавки.

**Визначення Cu (II):** у мірний стакан місткістю 150 мл вносили 10,0 мл розчину солей після пробопідготовки, додавали 10 мл дистильованої води, 1,0 мл  $10^{-3}$  М розчину NaF для зв'язування іонів  $\text{Fe}^{3+}$ , створювали рН 6,0 за допомогою 0,01 М NaOH, доводили об'єм суміші до 50,0 мл дистильованою водою, додавали 0,3 г  $\overline{\text{СПАДНС}}$  і перемішували 10 хв. Після того на розчин діяли УЗ (впродовж 2 с.), та перемішували ще 10 хв. і вимірювали оптичну густину твердого концентрату на КФК-3 у кюветі з  $\ell = 0,1$

см при  $\lambda_{\text{опт}} = 580$  нм відносно контрольної проби. У інший мірний стакан місткістю 50 мл вносили 10,0 мл розчину солей після пробопідготовки, стандартну добавку розчину Cu (II) і проводили ті ж самі операції, що і з пробєю без добавки.

**Визначення  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  і  $\text{Ca}^{2+}$**  виконували полуменевфотометричним методом, використовуючи вихідні розчини солей після пробопідготовки грибів. У табл. 6 представлені результати визначення катіонів у досліджуваних грибах. Видно, що гриби характеризуються великим вмістом калію і кальцію, що свідчить про високу харчову цінність їх. Вміст цих іонів в грибах не нормується.

Аналіз отриманих результатів визначення вмісту іонів купруму, плюмбуму, меркурію, цинку, феруму показали, що для печериць вміст: Cu(II) знаходиться на рівні ГДК; Pb(II), Hg(II), Zn(II) -  $\leq$  ГДК; Fe(III) – у 1,6 рази перевищує ГДК; для підосиновиків вміст: Cu(II) вдвічі перевищує рівень ГДК; Pb(II), Hg(II), Zn(II) -  $<$  ГДК; Fe(III) – практично не перевищує ГДК; для опеньок вміст: Cu(II), Pb(II), Hg(II), Zn(II) -  $<$  ГДК; Fe(III) – у 1,6 рази перевищує ГДК. Тобто досліджені гриби можна рекомендувати для вживання у їжу за умов попереднього вимочування їх у воді або 1% розчині NaCl.

Правильність отриманих даних визначена методом «внесено-знайдено». Збіжність результатів, отриманих за допомогою нових методик і стандартних (полярнографічних) підтверджує достовірність їх. Значення  $S_r < 0,1$ , що свідчить про задовільну відтворюваність результатів.

## ВИСНОВКИ

Запропонована схема твердофазного спектрофотометричного визначення іонів Cu (II), Pb (II), Zn (II), Cd (II), Hg (II), Fe (III) у грибах з використанням іммобілізованих на аніонообміннику АВ-17×8 барвників: арсеназо III, кислотного хромтемносинього, СПАДНС, ксиленолового оранжевого, пірокатехінового фіолетового, хромазурола S. Використані методики визначення іонів металів характеризуються задовільною правильністю і відтворюваністю результатів; високою чутливістю і селективністю; за експресністю вони перевищують відомі аналогічні і стандартні методики за умов використання УЗ для пробопідготовки і прискорення встановлення рівноваги у гетерофазних системах. Схема характеризується простотою експеримента, екологічною безпечністю, не потребує складного коштовного обладнання, для обслуговування якого потрібні висококваліфікований персонал і стаціонарна лабораторія.



**Таблиця 6.** Результати аналізу грибів за новими (А) і стандартними (Б) методами (n=3, P=0,95; Методи: (А)-ТФС з УЗ пробопідготовкою; (Б) з стандартною пробопідготовкою за [2]: - (Ф)-фотометрія, (ПФ) – полуменева фотометрія; (П) – полярографія.

Аналіт	Реагент методу (А)	Методи (А)/(Б)	Об'єкт аналізу	ГДК, мг/кг продукту [1]	Внесено катіону	Знайде-но катіону (А)	Sr	Знайдено катіону (Б)	Sr
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cu(II)	$\overline{СПАДНС}$	ТФС/П	Печериця	5,0	–	5 ± 1	0,04	5 ± 1	0,03
			Підосиновик		5,0	10 ± 1	0,03	11 ± 2	0,05
			Опеньки		–	11 ± 4	0,05	11 ± 4	0,04
			Опеньки		5,0	16 ± 4	0,07	16 ± 4	0,03
Zn(II)	$\overline{КО},$ $\overline{КХТС},$ КО	ТФС,Ф/П	Печериця	10,0	–	120 ± 2	0,03	110 ± 1	0,03
			Підосиновик		500	640 ± 4	0,03	620 ± 5	0,05
			Опеньки		–	550 ± 6	0,05	520 ± 8	0,07
			Опеньки		500	1100 ±	0,07	1100 ± 10	0,06
Pb(II)	$\overline{ПКФ}$	ТФС/П	Печериця	0,5	–	50 ± 3	0,03	60 ± 4	0,03
			Підосиновик		50	100 ± 4	0,03	110 ± 5	0,05
			Опеньки		–	10 ± 2	0,05	10 ± 1	0,04
			Опеньки		50	60 ± 3	0,02	60 ± 2	0,06
Cd(II)	$\overline{ЕХЧ}$	ТФС/П	Печериця	0,1	–	10 ± 1	0,03	9 ± 1	0,03
			Підосиновик		5	15 ± 2	0,03	14 ± 1	0,05
			Опеньки		–	11 ± 1	0,05	10 ± 2	0,04
			Опеньки		50	58 ± 2	0,07	60 ± 3	0,06
Hg(II)	$\overline{ХАЗ}$	ТФС/П	Печериця	0,02	–	Не знайде-но	–	Не знай-дено	–
			Підосиновик		50	52 ± 2	0,07	50 ± 3	–
			Опеньки		–	Не знайде-но	–	Не знай-дено	–
			Опеньки		50	53 ± 3	–	51 ± 2	0,04
Fe(III)	$\overline{АРС}$	ТФС/П	Печериця	5,0	–	8 ± 1	0,03	8 ± 1	0,03
			Підосиновик		5,0	13 ± 1	0,03	13 ± 2	0,05
			Опеньки		–	6 ± 1	0,05	6 ± 1	0,04
			Опеньки		5,0	11 ± 1	0,07	11 ± 1	0,06
K(I)	–	ПФ	Печериця	–	–	3280 ± 6	0,03	–	–
			Підосиновик		–	900 ± 4	0,03	–	–
			Опеньки		–	924 ± 4	0,05	–	–
			Опеньки		–	–	–	–	–

Na(I)	–	ПФ	Печериця Підосиновик Опеньки	–	–	24 ± 0,4 16 ± 2 22 ± 4	0,03 0,03 0,05	–	–
Ca(II)	–	ПФ	Печериця Підосиновик Опеньки	–	–	312 ± 4 384 ± 4 384 ± 4	0,03 0,03 0,05	–	–

СПАДНС - 2 -(4-сульфофенілазо)-1,8-діоксинафталин-3,6-дісульфокислота; КО – ксиленоловий оранжевий; КХТС – кислотний хромтемносиній; ПКФ – пірокатехіновий фіолетовий; ХАЗ – хромазуrol S; АРС – арсеназо III.  $m_{\text{зразка}} = 25 \text{ г}$ .

## ЛІТЕРАТУРА

1. СанПиН. 43-123-4089-56. Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах. –М.: Минздрав СССР, 1986.
2. Сырье и продукты пищевые. Методы определения токсичных элементов. М.: Госстандарт СССР, 1986.
3. Костенко Е.Е., Штокало М.Й. Твердофазная спектрофотометрия– эффективный метод определения тяжелых металлов в пищевых объектах // Журн. аналит. химии. - 2004. – Т. 59, № 12. – С. 1158 – 1164.
4. Костенко Е.Е. Визначення Fe (III) з хромазуролом S // Укр. хім. журн. – 2009. – Т. 75, № 3-4. – С. 107 - 112.
5. Костенко Е.Е. Твердофазное спектрофотометрическое определение свинца с хромазуролом S // Журн. аналит. химии. – 2010. – Т. 65, № 4. – С. 377 – 381.
6. Матко С.В., Костенко Е.Е., Мельник Л. М., Марценюк О.М. Сорбенти різних типів // Харчова і переробна промисловість – 2008. - № 8-9. - С. 16 – 17.
7. Костенко Е.Е. Твердофазное спектрофотометрическое определение Cu (II) с применением метилтимолового синего // Заводская лаборатория.- 2008. – Т. 74, № 1. – С. 9 - 13.
8. Костенко Е.Е. Твердофазне спектрофотометричне визначення плюмбуму з використанням ксиленолового оранжевого // Вісник Харківського нац. ун-ту. Серія: Хімія. – 2007. – Вип. 15 (38), № 770. – С. 104 – 108.
9. Костенко Е.Е. Взаємодія Zn (II) з іммобілізованим на аніонообміннику АВ-17×8 ксиленоловим оранжевим // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2007. - № 3/4 (27). – С. 65 – 65.
10. Костенко Е.Е. Твердофазное спектрофотометрическое определение свинца с использованием метилтимолового синего // Современные наукоемкие технологии. Журн. Российской Академии естествознания. –2007. - № 12. – С. 13 – 19.
11. Костенко Е.Е. Определение Zn (II) с помощью метилтимолового синего методом твердофазной спектрофотометрии // Изв. Вузов. Химия и хим. технология.– 2007. - Т. 50, № 10. – С. 45 – 48.
12. Костенко Е.Е. Визначення Cd (II) за допомогою метилтимолового синього методом твердофазної спектрофотометрії // Укр. хім. журн. – 2007. – Т. 73, № 10. – С.113 – 117.
13. Костенко Е.Е., Штокало М.Й., Бутенко О.М., Іванова С.М Комплексоутворення токсичних металів з твердофазним кислотним хромтемносинім К та його аналітичне застосування // Наук. записки Тернопільського нац. пед.ун-ту. Сер. Хімія. – 2006. – Вип. 10. – С.20 – 27.
14. Костенко Е.Е., Штокало М.Й. Дослідження взаємодії Cu (II), Pb (II), Cd (II) з твердофазним еріохромом чорним Т // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2006. – Т. 6, № 24. – С. 45 – 48.
15. Костенко Е.Е., Ковбаса В.М., Бутенко О.М., Кабан О.П. Фотометричне визначення мікрокількостей купруму в нових харчових продуктах // Наукові праці УДУХТ. – 2002. - № 11 – С. 75-76.
16. Kostenko E.E. Solid phase spectrophotometric determination of copper (II) using SPADNS // Functional Materials. – 2003. – Vol.10, № 4, P. 671 - 675.
17. Костенко Е.Е., Христиансен М.Г., Бутенко Е.Н. Фотометрическое определение микроколичеств свинца в питьевой воде с помощью сульфоназо III // Химия и технология воды. – 2002. - № 6. – С. 324 - 328.
18. Костенко Е.Е. Твердофазное спектрофотометрическое определение свинца с использованием арсеназо III // Журн. аналит. химии. – 1998. – Т. 55, № 7. – С. 719 – 722.
19. Костенко Е.Е. Хіміко-аналітичні властивості іммобілізованих на АВ-17×8 барвників та

використання їх в аналізі // Тр. Сесії наукової ради з проблем аналітичної хімії. – Крим, Новий Світ, 2009. – С. 28.

20. *Гуркина Т.В., Игошин А.М.* Фотометрическое определение микрограммовых количеств меди, цинка, свинца в природных водах с использованием ксиленолового оранжевого // Журн. аналит. химии. - 1965. - Т. 20, В. 7.- С. 778 - 782.

21. *Живописцев В.П., Селезнева Е.А.* Аналитическая химия цинка.-М.:Наука,1975.-193

22. *Malat M., Suk V.* Pyrocatechol violet: Indicator for chelatometlyst // Chemist. Analyst. – 1956. – V. 45. – P. 30 – 37.

23. *Vrestal J., Havir J.* Komplexometricke titrace (chelatometrie).// Chem. listy. – 1957. - V. 51, № 11. – P. 2023 - 2031.

24. *Костенко Є.Є.* Хіміко-аналітичні властивості сульфоталейнових барвників, іммобілізованих на аніоніті АВ-17×8 та використання їх в аналізі харчових об'єктів // Методы и объекты хим. анализа. – 2011. – Т. 6, № 1. – С. 58 - 72.

25. *Flashka H.* Indicator dyes for EDTA titrations // Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta – 1952. – V. 39. – P. 38 - 41.

26. *Belcher R., Clos R.A., West T.S.* Furhter ortho, ortho<sup>1</sup>-dihydroxyazo indicator dyes for EDTA titrations // Chemist. Analyst. – 1958. – V. 47, № 1. – P. 2 - 4.

27. *Belcher R., Clos R.A., West T.S.* Some ortho, ortho-dihydroxyazo indicator dyes for EDTA titrations // Chemist. Analyst. – 1957. – V. 46. – P. 86 - 90.

28. *Щербов Д.П., Матвиец М.А.* Аналитическая химия кадмия.- М.: Наука, 1973. - 249с.

29. *Саввин С.Б.* Органические реагенты группы арсеназо III. - М.: Атомиздат,1971.- 352с.

30. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. - М: Химия, 1967.

31. *Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н.* Аналитическая химия элементов. Медь. - М.: Наука, 1990. - 274 с.

32. *Полянский Н.Г.* Аналитическая химия элементов. Свинец. - М.: Наука, 1986.-352с.

33. *Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М.* Аналитическая химия ртути. - М.: Наука, 1974. - 224 с.34. *Богданова А.Н., Немодрук А.А.* Определение циркония и гафния в цветных металлах и их сплавах с применением арсеназо III // Журн. аналит. химии. – 1977. – 32, № 10. – 1961 – 1963.

35. Методы анализа чистых химических реактивов. – М.: Химия, 1984. – 280 с.

36. *Айвазов Б.В.* Практическое руководство по хроматографии. – М.: Высшая школа, 1968. – 279 с.

37. *Тулупов П.Е.* Стойкость ионообменных материалов. - М.: Химия, 1984. - 231 с.

38. *Полянский Н.Г.* Сравнительное изучение термической устойчивости сульфокатионитов при их нагревании в воде // Журн. прикладн. химии. - 1959. - Т. 32, № 4. - С. 735 - 742.

39. *Полянский Н.Г., Акопов Г.А., Исаева Г.Я., Стаханова В.В.* Исследование физико-химических свойств макропористых фосфорнокислых катионитов // Журн. прикладн. химии. - 1973. - Т. 46, № 5. - С. 1086 - 1090.

40. *Казанцев Е.И., Сапогов Н.В., Виноградов В.М.* ИК-спектры сульфифенолформальдегидного катионита КУ-1, окисленного HNO<sub>3</sub>, KBrO<sub>3</sub> и FeCl<sub>3</sub> // Изв. вузов. Химия и хим. технол. - 1968. - Т. 11, № 7. - С. 780 - 784.

41. *Горбунов Г.В., Полянский Н.Г.* О кондиционировании катионитов // Журн. физич. химии. - 1978. - Т. 52, № 5. - С. 1259 - 1262.

42. *Тулупов П.Е.* О влиянии числа поперечных связей и некоторых других факторов на термическую устойчивость сульфокатионита КУ-2 в третичных амиленах // Журн. прикладн. химии. - 1966. - Т. 39, № 7. - С. 1661 - 1663.

43. *Николаева Т.М., Лазарев А.И.* Определение железа методом твердофазной спектрофотометрии // Заводск. лабор. - 1992. - Т. 58, № 10. - С. 10 - 19.

44. *Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н.* Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика. – Днепропетровск: РИЦ Днепропетр. ун-та, 2001. – 263 с.