Використання ацилгідразонів піровиноградної кислоти для пробопідготовки та визначення токсичних елементів у жиропродуктах методом електротермічної атомно-абсорбційної спектрометрії

О.Ю. Сухарева, С.М. Сухарев

Державний вищий навчальний заклад "Ужгородський національний університет",
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46, ssukharev@ukr.net

Надійшла: 3 січня 2012 р./ Затверджено до друку: 17 січня 2012 р.

Розроблена нова методика пробопідготовки та визначення токсичних елементів (Cu, Pb, Zn, Cd та Fe) у жиропродуктах методом атомно-абсорбційної спектрометрії з використанням ацилгідразонів піровиноградної кислоти. Методика включає екстракцію токсичних елементів водним розчином органічних реагентів, очистку водної витяжки та пряме визначення металів методом електротермічної атомно-абсорбційної спектрометрії.

***O.Yu. SUKHAREVA, S.M. SUKHAREV** THE USE OF ACYLHYDRAZONES OF PURIVIC ACID FOR SAMPLE PREPARATIONS AND DETERMINATIONS OF TOXIC ELEMENTS IN FAT-PRODUCTS BY THE METHOD OF ATOMIC-ABSORPTION SPECTROMETRY. A new procedure of samples preparation and method for determination of toxic elements (Cu, Pb, Zn, Cd and Fe) in fat-products by the methods of atomic-absorption spectrometry with use of acylhydrazones of pyruvic acid has been developed. The method includes an extraction of toxic elements by water solution of organic reagents, purification of water extract and direct determination of heavy metals concentration by electrothermal atomic-absorption spectrometry.*

Ключові слова: пробопідготовка, ацилгідразони піровиноградної кислоти, токсичні елементи, жиропродукти, атомно-абсорбційна спектрометрія

Keywords: sample preparation, acylhydrazones of purivic acid, toxic elements, fat-products, atomic-absorption spectrometry

Вміст токсичних елементів (ТЕ) у харчових продуктах, у тому числі жиропродуктах, нормується згідно медико-біологічних вимог [1] і контроль їх вмісту є обов'язковим критерієм сертифікації цих продуктів. Згідно діючих нормативних документів, для визначення ТЕ у харчових продуктах та продовольчій сировині використовуються переважно вольтамперометрія [2-5] та фотометрія [5, 6], а також атомно-абсорбційна спектрометрія [7] після відповідної мінералізації проби згідно [8]. Аналіз жиропродуктів на вміст ТЕ передбачає одержання кислотної витяжки проби з наступною її мінералізацією [8], причому саме стадія пробопідготовки є найбільш тривалою та вносить основну похибку в результати аналізу [9, 10]. Пробопідготовка жиропродуктів [8] складає близько 95% загального часу проведення аналізу, тому її вдосконалення є актуальним. В огляді [9] представлені основні підходи до інтенсифікації стадії пробопідготовки харчових продуктів, проте пробопідготовка жиропродуктів, яка передбачає у т.ч. використання ультразвуку, залишається однією із найбільш складних та тривалих стадій проведення аналізу.

В міжнародній практиці вміст ТЕ у жиропродуктах визначають переважно методами атомно-абсорбційної спектрометрії, атомно-емісійної спектроскопії та іонною хроматографією, а пробопідготовка жиропродуктів включає різноманітні прийоми – повну мінералізацію зразку, мікрохвильовий розклад проби, УФ-фотоліз органічної матриці, кислотну витяжку ТЕ у тому числі у поєднанні з дією ультразвуку, тощо [11-18]. Процедура пробопідготовки жиропродуктів залишається однією із найбільш тривалих і складних стадій аналізу, тому її вдосконалення є актуальним завданням практичної аналітичної хімії.

У роботі [19] нами показано, що інтенсифікації пробопідготовки жиропродуктів при визначенні ТЕ методом електротермічної атомно-абсорбційної спектрометрії (ЕТААС) можлива з використанням розчину трилону Б, проте цей реагент виявився недостатньо ефективним модифікатором матриці при визначенні металів методом ЕТААС [20]. У роботах [21-23] нами показано, що натрієві солі ацилгідразонів піровиноградної кислоти (АГПВ) у кислому середовищі є ефективними модифікаторами в методі ЕТААС при визначенні деяких ТЕ у харчових продуктах та інших об'єктах, а комплекси металів з цими реагентами є гідрофільними і мають достатню стійкість. У даній роботі нами досліджена можливість пробопідготовки жиропродуктів при визначенні ТЕ методом ЕТААС з використанням АГПВ.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Вихідні стандартні розчини ТЕ готували із державних стандартних зразків розчинів металів ДСЗУ 022.47-96, ДСЗ РМ-23 022.12-00 згідно методики [24].

Визначення ТЕ методом ЕТААС з використанням модифікаторів АГПВ проводили на приладі КАС-120.1 (атомно-абсорбційний спектрофотометр С-115М та приставка "Графіт-2") з комп'ютерною реєстрацією аналітичного сигналу, а згідно стандартної методики [7] після мінералізації кислотної витяжки [8] на приладі "SOLAAR-M". Вимірювання на приладах проводили з використанням коректору фону.

На приладі КАС-120.1 визначення металів проводили при таких умовах (довжина хвилі $\lambda_{рез}$, нм / спектральна ширина щілини, нм): Cu – (324,8/0,4); Cd – (228,8/0,7); Pb – (283,3/0,4); Fe – (248,3/0,4); Zn – (213,9/0,7). Вимірювання проводили з включенням стадії піролізу в межах 500-1000°С при рекомендованих температурах атомізації [25]. Параметри роботи атомізатору представлені у табл. 1. Температурний режим стадії піролізу при визначенні конкретних елементів методом ЕТААС представлені у табл. 2.

Параметри роботи спектрометра "SOLAAR-M" обирали згідно з інструкцією до приладу з урахуванням [7], використовуючи аналогічні резонансні довжини хвиль елементів.

Застосовували водні розчини натрієвих солей бензоїлгідразону піровиноградної кислоти (БГПВ) та ізонікотиноїлгідразону піровиноградної кислоти (ІГПВ) концентрацією 0,05 моль/дм^3.

Таблиця 1. Параметри роботи атомізатору приладу КАС-120.1

Крок	t, °С	Час, с	Нагрівання	Газ	Регулювання	Вимірювання	Реєстрація	Управління
01	0080	020	1	4	1	0	0	0
02	0080	020	0	4	1	0	0	0
03	0500 – 1000	015	1	4	1	0	0	0
04	0020	005	0	0	1	1	0	0
05	2300 – 2700	003	1	0	1	0	0	1

Примітка. Об'єм проби 10 мкл. Температура атомізації: Cu – 2400°С; Cd – 2300°С; Pb – 2400°С; Fe – 2700°С; Zn – 2400°С [25]

Таблиця 2. Вплив БГПВ та ІГПВ на аналітичний сигнал металів та деякі хіміко-аналітичні характеристики методу ЕТААС в присутності модифікаторів

Елемент	Модифікатор	$t_{пірол}$, °С	S	ΔA	МВ, мг/дм^3
Cu	БГПВ*	1000*	0,007*	2,46*	0,002
	ІГПВ**	1000**	0,008	2,49**	0,002
Zn	БГПВ	500	0,009	2,89	0,001
	ІГПВ	500	0,008	3,07	0,001
Cd	БГПВ*	500*	0,008	1,16*	0,003
	ІГПВ	500	0,007	1,27	0,003
Pb	БГПВ*	500*	0,008*	0,83*	0,005
	ІГПВ	500	0,006	0,91	0,005
Fe	БГПВ	1000	0,006	3,09	0,003
	ІГПВ	1000	0,007	3,36	0,003

Примітка. * – дані роботи [21]; ** – дані роботи [22]; ΔA – зміна величини аналітичного сигналу в присутності модифікатора з урахуванням фону згідно роботи [20]; $t_{пірол}$ – максимальна температура піролізу в присутності модифікатора; МВ – межа виявлення (за 3S-критерієм); значення S при визначенні металів без модифікаторів 0,011-0,016.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Модифікатор БГПВ раніше використовувався для визначення Cu, Cd та Pb в харчових продуктах методом ЕТААС [21], тоді як для визначення Zn та Fe не досліджувався. Модифікатор ІГПВ раніше не використовувався для визначення ТЕ у харчових продуктах методом ЕТААС, лише для визначення Cu у морських водах та розсолах [22]. Тому вивчали вплив модифікаторів на величину та відтворюваність аналітичного сигналу визначуваних елементів, а також на можливість включення стадії піролізу та усунення впливу компонентів матриці досліджуваного зразка. Результати дослідження представлені у табл. 2.

Дані табл. 2 показують, що використання модифікаторів призводить до зростання відтворюваності аналітичного сигналу металів, а при визначенні Cu, Fe та Zn проходить зростання і величини аналітичного сигналу елементів. Модифікатори дозволяють включати стадію піролізу (500-1000°С), що дає можливість усувати вплив органічних компонентів матриці досліджуваного об'єкту. Модифікатори БГПВ та ІГПВ є близькими по ефективності.

Систематичне використання модифікаторів не призводить до накопичення у кюветі карбонового залишку, що може вливати на метрологічні характеристики методики визначення металів. У подальших дослідженнях використовували максимальні температури піролізу, які зазначені у табл. 2.

Модифікатори БГПВ та ІГПВ є ефективними лише у кислому середовищі (pH < 5,0), коли реагенти реалізують амідогідразонову таутомерну форму, як і у випадку [22]. У лужному середовищі, коли модифікатори реалізують гідразон-α-оксиазинову форму, проходить зростання ковалентної складової зв'язку між іоном металу та лігандами, що супроводжується зростанням стійкості цих комплексів та зростанням температури початкової стадії термічного розкладу комплексів. Це призводить до зниження ефективності дії цих реагентів як хімічних модифікаторів в методі ЕТААС. Вивчення процесів комплексоутворення іонів металів (Cu, Zn, Pb, Cd, Fe) з БГПВ(ІГПВ) у розчинах показало, що утворюються комплекси із співвідношенням Me:БГПВ(ІГПВ) рівним 1:2. Досліджувані комплекси у кислому середовищі достатньо стійкі з відповідними константами стійкості $\beta=10^{11}$-10^{14}, що визначені методом Комаря [26].

Комплекси металів з БГПВ(ІГПВ) є гідрофільними і не вилучаються неполярними органічними розчинниками. Ступінь вилучення комплексів металів з модифікаторами гексаном або діетиловим етером не перевищує 0,2%. Ці дані одержані на основі аналізу органічної фази на вміст металів методом ЕТААС.

Згідно даних [1] ГДК токсичних елементів у жиропродуктах відповідно складають: Pb – 0,1 мг/кг (олія, масло, жири тваринні); Cd – 0,05 мг/кг (олія) та 0,03 мг/кг (масло, жири тваринні); Cu – 0,5 мг/кг (олія, масло, жири тваринні); Zn, Fe – 5,0 мг/кг (олія, масло, жири тваринні). Таким чином, якщо вміст всіх досліджуваних ТЕ буде на рівні ГДК, їх загальна концентрація у зразку складатиме біля 0,0002 моль/дм^3 без урахування можливих інших металів (Al, Hg, тощо). Для ефективного вилучення металів із жиропродуктів та зв'язування їх у комплекс доцільно підтримувати великий надлишок реагентів (100-кратний і більше молярний надлишок), що забезпечує зростання відтворюваності при визначенні металів методом ЕТААС [21, 22]. Тому дослідження показали, що оптимальна концентрація модифікаторів у водному розчині, що використовується для одержання витяжки ТЕ, складає 0,05 моль/дм^3. Підкислення розчинів модифікаторів попереджує можливі процеси гідролізу металів при їх вилученні водним розчином реагентів (водні розчини БГПВ та ІГПВ мають лужну реакцію), а також забезпечує кисле середовище, у якому модифікатори є ефективними при використанні методу ЕТААС для визначення ТЕ.

Дослідження впливу температури одержання витяжки ТЕ водним розчином модифікаторів та тривалості цього процесу на повноту вилучення ТЕ показало, що при температурах у межах 50-70°С для забезпечення повноти вилучення ТЕ необхідно 3-4 години (при забезпеченні інтенсивного перемішування), тоді як при температурі кипіння – повнота вилучення ТЕ у водну фазу досягається протягом 30-45 хвилин, в залежності від типу жиропродукту. Крім того, при кипінні забезпечується змішування фаз, що сприяє вилученню ТЕ із жирів.

Одержаний водний розчин модифікаторів та ТЕ можна безпосередньо направляти на визначення металів методом ЕТААС з включенням стадії піролізу, проте доцільно провести очистку одержаного водного розчину від залишків жиру. Це дозволяє одержати розчин, який може зберігатися протягом кількох діб, що дозволяє, за необхідності, розділяти стадії пробопідготовки жиропродуктів та визначення ТЕ. Для цього найбільш зручно використовувати гексан або діетиловий етер, які практично нерозчинні у воді і не вилучають комплекси металів з модифікаторами.

Методика визначення токсичних елементів у жиропродуктах

Жиропродукти можна умовно поділити на жири (тверді жири тваринного походження) та олії (рослинні жири), які мають дещо різні властивості та певні особливості пробопідготовки. Пробопідготовка жиропродуктів при визначенні ТЕ передбачає вилучення (екстракція) цих металів водним розчином БГПВ(ІГПВ), який підкислений сульфатною кислотою. Внаслідок високої гідрофільності утворюваних комплексів металів з БГПВ(ІГПВ), залишки жиру добре вилучаються гексаном або діетиловим етером.

© О.Ю. Сухарева, С.М. Сухарев

Екстракція проб жиропродуктів. В термостійку колбу з наважкою досліджуваного продукту (вагою близько 10 г) додають 40,0 см^3 водного розчину ІГПВ або БГПВ (0,05 моль/дм^3), 1-2 краплі конц. H_2SO_4, кілька скляних шариків, приєднують її до зворотного холодильника і кип'ятять протягом 45-50 хвилин з моменту закипання. Після цього вміст колби охолоджують до кімнатної температури без від'єднання від зворотного холодильника.

1. Колбу з екстракційною сумішшю масла вершкового, жирів тваринних або маргарину переносять у холодну водяну баню для затвердіння жиру. Жир проколюють скляною паличкою, водний шар фільтрують крізь паперовий фільтр, який змочений розчином ІГПВ(БГПВ) в ділильну лійку. Жир, який залишився в колбі, розтоплюють на водяній бані, додають 10,0 см^3 водного розчину ІГПВ або БГПВ (0,05 моль/дм^3), струшують та охолоджують. Після охолодження жир проколюють, а розчин зливають у ту ж ділильну лійку через паперовий фільтр.

2. Екстракційну суміш олії переносять у ділильну лійку. Колбу промивають 10,0 см^3 водного розчину ІГПВ або БГПВ (0,05 моль/дм^3), який зливають у ту ж ділильну лійку. Після розшарування, нижній водний шар зливають через фільтр, який змочений розчином БГПВ(ІГПВ), в іншу ділильну лійку.

Очистка водної витяжки. В ділильну лійку з одержаними водними витяжками додають 20,0 см^3 гексану (або діетилового етеру), вміст лійки струшують та, після розшарування фаз, відкидають верхній органічний шар.

Таблиця 3. Результати визначення вмісту токсичних елементів у маслі вершковому (n=6, P=0,95)

Визначуваний елемент	Введено, мг/кг	Знайдено, мг/кг $(X\pm\varepsilon_a)$	S_r	Знайдено за [7], мг/кг $(X\pm\varepsilon_a)$	S_r
Pb	–	0,011 ± 0,001	0,068	0,012 ± 0,001	0,081
	0,050	0,063 ± 0,004	0,053	0,060 ± 0,004	0,062
	0,100	0,112 ± 0,006	0,051	0,114 ± 0,007	0,055
Cd	–	0,006 ± 0,001	0,075	0,005 ± 0,001	0,088
	0,030	0,035 ± 0,002	0,056	0,033 ± 0,003	0,065
	0,050	0,058 ± 0,003	0,049	0,056 ± 0,004	0,061
Cu	–	0,056 ± 0,003	0,054	0,051 ± 0,004	0,069
	0,100	0,151 ± 0,008	0,048	0,147 ± 0,009	0,052
	0,200	0,260 ± 0,015	0,051	0,255 ± 0,017	0,053
Zn	–	0,281 ± 0,014	0,047	0,269 ± 0,018	0,058
	1,00	1,27 ± 0,06	0,045	1,29 ± 0,07	0,053
	2,00	2,29 ± 0,11	0,044	2,26 ± 0,12	0,051
Fe	–	0,174 ± 0,009	0,052	0,181 ± 0,013	0,061
	1,00	1,19 ± 0,06	0,05	1,16 ± 0,07	0,06
	2,00	2,16 ± 0,10	0,05	2,19 ± 0,13	0,06

Таблиця 4. Результати визначення вмісту токсичних елементів у жирі тваринному (смалець) (n=6, P=0,95)

Визначуваний елемент	Введено, мг/кг	Знайдено, мг/кг $(X\pm\varepsilon_a)$	S_r	Знайдено за [7], мг/кг $(X\pm\varepsilon_a)$	S_r
Pb	–	0,007 ± 0,001	0,077	0,009 ± 0,001	0,089
	0,020	0,025 ± 0,002	0,063	0,031 ± 0,003	0,068
	0,050	0,058 ± 0,004	0,055	0,058 ± 0,005	0,061
Cd	–	0,002 ± 0,001	0,092	не знайдено	–
	0,010	0,014 ± 0,001	0,069	0,009 ± 0,001	0,081
	0,030	0,031 ± 0,002	0,053	0,027 ± 0,002	0,063
Cu	–	0,031 ± 0,002	0,055	0,027 ± 0,002	0,061
	0,050	0,077 ± 0,005	0,049	0,080 ±0,005	0,054
	0,100	0,138 ± 0,007	0,045	0,124 ± 0,008	0,055
Zn	–	0,153 ± 0,009	0,051	0,144 ± 0,009	0,053
	1,00	1,17 ± 0,06	0,05	1,15 ± 0,06	0,05
	2,00	2,13 ± 0,10	0,05	2,14 ± 0,11	0,05
Fe	–	0,093 ± 0,005	0,057	0,088 ± 0,006	0,063
	1,00	1,10 ± 0,05	0,05	1,08 ± 0,06	0,05
	2,00	2,08 ± 0,09	0,04	2,10 ± 0,11	0,05

Таблиця 5. Результати визначення вмісту токсичних елементів у олії соняшниковій (n=6, P=0,95)

Визначуваний елемент	Введено, мг/кг	Знайдено, мг/кг $(X \pm \varepsilon_\alpha)$	S_r	Знайдено за [7], мг/кг $(X \pm \varepsilon_\alpha)$	S_r
Pb	–	0,019± 0,001	0,059	0,017 ± 0,001	0,067
	0,050	0,073 ± 0,004	0,051	0,077 ± 0,006	0,058
	0,100	0,111 ± 0,007	0,049	0,108 ± 0,008	0,055
Cd	–	0,003 ± 0,001	0,082	не знайдено	–
	0,030	0,035 ± 0,002	0,055	0,026 ± 0,003	0,067
	0,050	0,049 ± 0,003	0,052	0,051 ± 0,004	0,061
Cu	–	0,083 ± 0,005	0,046	0,076 ±0,006	0,055
	0,100	0,189 ± 0,010	0,047	0,184 ± 0,011	0,052
	0,200	0,276 ± 0,013	0,045	0,291 ± 0,016	0,051
Zn	–	0,201 ± 0,009	0,043	0,218 ± 0,012	0,051
	1,00	1,19 ± 0,05	0,04	1,20 ± 0,06	0,05
	2,00	2,22 ± 0,09	0,04	2,18 ± 0,11	0,05
Fe	–	1,31 ± 0,06	0,05	1,28 ± 0,08	0,06
	1,00	2,26 ± 0,11	0,05	2,30 ± 0,13	0,06
	2,00	3,33 ± 0,16	0,05	3,32 ± 0,18	0,06

Проведення визначення. Очищені водні витяжки жиропродуктів безпосередньо аналізують методом ЕТААС. Параметри роботи атомізатору зазначені у табл. 1. Температуру піролізу при визначенні ТЕ обирають згідно даних табл. 2. Концентрацію ТЕ у водній витяжці знаходять за градуювальним графіком, який побудований в аналогічних умовах. Градуювальні розчини одержують шляхом розчинення точної наважки модифікаторів (загальна концентрація у розчині повинна складати 0,05 моль/дм^3) у стандартних розчинах металів, які підкислені сульфатною кислотою.

Правильність пропонованої методики перевіряли методом "введено-знайдено" та паралельним аналізом проб за стандартною методикою [7] після мінералізації кислотної витяжки згідно [8].

Результати досліджень представлені у табл. 3-5. Як стандартна добавка використовували металоорганічні сполуки (розчини олеатів металів у бензені) з відповідною гомогенізацією проби.

Аналіз даних цих табл. 3-5 показує, що пропонована методика пробопідготовки жиропродуктів та визначення ТЕ методом ЕТААС не поступається за точністю стандартній методиці, яка передбачає кислотну витяжку ТЕ з наступною її мінералізацією, але є більш експресною. Загальна тривалість пробопідготовки згідно пропонованої методики не перевищує 90 хвилин з урахуванням охолодження проб та інших процедур.

Крім того, пропонована методика є більш чутливою, ніж стандартна, і має задовільні метрологічні характеристики.

ВИСНОВКИ

Запропоновано нову методику пробопідготовки та визначення токсичних елементів (Cu, Pb, Zn, Cd та Fe) методом електротермічної атомно-абсорбційної спектрометрії з використанням натрієвих солей бензоїлгідразону піровиноградної кислоти та ізонікотиноїлгідразону піровиноградної кислоти (як екстрагуючих речовин та модифікаторів матриці в методі ЕТААС). Показано, що загальна тривалість пробопідготовки не перевищує 90 хвилин, а пропонована методика має задовільні метрологічні характеристики.

ЛІТЕРАТУРА

1. Медико-биологические требования и санитарные нормы качества продовольственного сырья и пищевых продуктов № 5061-89. М.: Изд-во стандартов, 1990. 185 с.

2. Сырье и продукты пищевые: Метод определения свинца: ГОСТ 26932-86. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1986. С. 55-63.

3. Сырье и продукты пищевые: Метод определения кадмия: ГОСТ 26933-86. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1986. С. 64-72.

4. Сырье и продукты пищевые: Метод определения цинка: ГОСТ 26934-86. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1986. С. 73-80.

5. Сырье и продукты пищевые: Методы определения меди: ГОСТ 26931-86. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1986. С. 41-54.

6. Сырье и продукты пищевые: Метод определения железа: ГОСТ 26928-86. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1986. С. 29-33.

7. Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов: ГОСТ 30178-96. Минск.: Издательство стандартов, 1997. 11 с.

8. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсических элементов: ГОСТ 26929-94. М.: Издательство стандартов, 1994. 13 с.

9. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Интенсификация пробоподготовки при определении элементов-примесей в пищевых продуктах. *Журн. аналит. химии.* 1999, 54(1), 6-16.

10. Трохименко О.М., Сухан В.В. Пробопідготовка у середовищі сильних основ для наступного визначення валового вмісту співіснуючих форм аналізів. *Методы и объекты химического анализа*. 2010, 5(3), 158-171.

11. Zainer M., Steffan I., Juranovic Cindic I. Determination of trace elements in olive oil by ICP-AES and ETA-AAS: A pilot study on the geographical characterization. *Microchem. J.* 2005, 81(2), 171-176.

12. Juranovic Cindic I., Zainer M., Steffan I. Trace elemental characterization of edible oils by ICP–AES and GFAAS. *Ibid.* 2007, 85(1), 136-139.

13. Luigi Buldini P., Ferri D., Lal Sharma J. Determination of some inorganic species in edible vegetable oils and fats by ion chromatography. *J. Chrom. A*. 1997, 789(1-2), 549-555.

14. Capag S.G. Determination of copper, iron, and nickel in oils and fats by direct graphite furnace atomic absorption spectrometry: summary of collaborative study. *J. Assoc. Off Anal. Chem.* 1990, 73(2), 320-321.

15. Anwar F., Kazi T.G., Saleem R., Branger M.I. Rapid determination of some trace metals in several oils and fats. *Grasas y Aceites.* 2004, 55(2), 160-168.

16. Pehlivan E., Arslan G., Gode F., Altun T., Özcan M.M. Determination of some inorganic metals in edible vegetable oils by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). *Ibid.* 2008, 59(3), 239-244.

17. Nash A.M., Mounts T.L., Kwolek W.F. Determination of Ultratrace Metals in Hydrogenated Vegetable Oils and Fats. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 1983, 60(4), 811-814.

18. Hendrikse P.W., Slikkerveer F.J., Zaalberg J., Hautfenne A. Determination of copper, iron and nickel in oils and fats by direct graphite furnace atomic absorption spectrometry: Results of a collaborative study and the standardised method. *Pure & Appl. Chem.* 1988, 60(6), 893-900.

19. Сухарев С.М., Сухарева О.Ю. Пробопідготовка при визначенні токсичних елементів в жиропродуктах методом атомно-абсорбційної спектрометрії. *Наук. вісник Ужгор. ун-ту. Серія хімія*. 2001, 6, 69-71.

20. Алемасова А.С. Високотемпературні процеси перетворення комплексоутворювачів та комплексів металів в атомно-абсорбційному аналізі. *Автореф. дис. докт. хім. наук: 02.00.02, Український державний хіміко-технологічний університет. Дніпропетровськ,* 2000.

21. Сухарев С.М., Сухарева О.Ю., Чундак С.Ю. Визначення кадмію, плюмбуму, купруму та мангану в харчових продуктах методом електротермічної атомно-абсорбційної спектрометрії. *Укр. хім. журн.* 2003, 69(7), 51-54.

22. Сухарев С.Н., Сухарева О.Ю., Мишанич Н.И., Сливка М.В. Атомно-абсорбционное определение меди в морской воде и природных рассолах. *Химия и технол. воды*. 2004, 26(6), 567-573.

23. Сухарева О.Ю., Сухарев С.М., Чундак С.Ю. Використання органічних похідних гідразину для контролю токсичних елементів в харчових продуктах. *Мат. Всеукр. наук. конф. молодих вчених гігієністів, токсикологів, хіміків-аналітиків «Сучасні проблеми гігієни, токсикології та аналітичної хімії» (ЕКОГІНТОС).* Київ, 2003, С. 113-115.

24. Инструкция по применению Государственных стандартных образцов растворов металлов и неметаллов. Одесса: СКТБ ФХИ АН Украины, 1991. 4 с.

25. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Методические рекомендации. Сумы: АО “Селми”. 1997. 36 с.

26. Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.