

Spectrophotometric Determination of Oxalate with Th(IV) and Arsenazo I Complex in Plants

Lionel S. Zinko^{†*}, Halyna S. Sumarokova[†], Maria A. Voloshaniuk[†], Yelyzaveta R. Lytovchenko[†]

[†] Chemistry department, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska Str., 64, Kyiv, Ukraine, 01601;

*e-mail: lionelzinko@knu.ua

Received: June 27, 2024; Accepted: December 04, 2024

DOI: 10.17721/moca.2025.20-24

A spectrophotometric technique using the Th(IV) complex with Arsenazo I was successfully applied to the determination of oxalate content in sorrel and spinach leaves without prior separation of matrix components. The determined linear range was 3.2–20 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ with the detection limit of 1 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. The method is characterized by satisfactory accuracy and is suitable for the analysis of plant material with the analyte content expectedly higher than the content of sulfates and phosphates. The mean content of oxalate in fresh sorrel leaves from the Kyiv marketplace was found to be $407\pm 2\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for total oxalate content and $285\pm 21\text{ mg}\cdot 100\text{ g}^{-1}$ for soluble one; from private household – $315\pm 17\text{ mg}\cdot 100\text{ g}^{-1}$ and $245\pm 4\text{ mg}\cdot 100\text{ g}^{-1}$ for total and soluble oxalate respectively. Quick-frozen spinach leaves were found to have the lowest oxalate content: $147\pm 18\text{ mg}\cdot 100\text{ g}^{-1}$ and $110\pm 19\text{ mg}\cdot 100\text{ g}^{-1}$ for total and soluble oxalate, respectively. The recovery coefficient calculated using the standard addition method was $81\div 109\%$.

Keywords: oxalate, sorrel, spinach, spectrophotometry

Спектрофотометричне визначення оксалату в рослинній сировині з комплексом Th(IV) з Арсеназо I

Ліонель С. Зінко^{†*}, Галина С. Сумарокова[†], Марія А. Волошанюк[†], Єлизавета Р. Литовченко[†]

[†] Хімічний факультет, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64, Київ, Україна, 01601; *e-mail: lionelzinko@knu.ua

Надійшла: 27 червня 2024 р.; Прийнята: 04 грудня 2024 р

DOI: 10.17721/moca.2025.20-24

Спектрофотометрична методика визначення оксалату із використанням комплексу Th(IV) з Арсеназо I успішно використана для визначення оксалату в листі щавлю та шпинату без попереднього відокремлення компонентів матриці. Робочий діапазон методики становить 3.2–20 мкМ, межа виявлення – 1 мкМ. Методика характеризується задовільною точністю та є придатною для аналізу об'єктів рослинного походження, для яких вміст аналіту є очікувано вищим, ніж вміст сульфатів та фосфатів. Знайдений вміст оксалатів у свіжому листі щавлю, придбаному на Київському продуктовому ринку, становив $407\pm 2\text{ мг}\cdot 100\text{ г}^{-1}$ для загальної форми та $285\pm 21\text{ мг}\cdot 100\text{ г}^{-1}$ для доступної форми; вирощеного на домашньому господарстві, – $315\pm 17\text{ мг}\cdot 100\text{ г}^{-1}$ та $245\pm 4\text{ мг}\cdot 100\text{ г}^{-1}$ для загальної та доступної форм відповідно. Знайдено, що слабкозаморожене листя шпинату містить найменше оксалатів: $147\pm 18\text{ мг}\cdot 100\text{ г}^{-1}$ і $110\pm 19\text{ мг}\cdot 100\text{ г}^{-1}$ для загальної та розчинної форм відповідно. Для усіх зразків вміст оксалату був перерахований на його вміст у свіжому листі. Коефіцієнт повернення, розрахований за методом “введено-знайдено”, становив $81\div 109\%$.

Ключові слова: оксалат, щавель, шпинат, спектрофотометрія

Оксалат – аніон, який акумулюється у тканинах рослин [1]. У такий спосіб вони накопичують кальцій та захищаються від травоядних. Людина споживає оксалати переважно з їжею, а виводиться оксалат із сечею. Надлишок оксалату в організмі може спровокувати сечокам'яну хворобу [2].

Серед методик, що дозволяють визначати оксалат у продуктах харчування та біологічних рідин, відомі титриметричні [3], амперометричні [4], спектрофотометричні (СФ) [5], більш вартісні хроматографічні [6], люмінесцентні тощо [7].

До основних недоліків вже існуючих електрохімічних та спектроскопічних методик можна віднести низьку вибірковість. Найпоширеніша перманганатометрична методика – довготривала та недостатньо чутлива [3], а складність встановлення точки кінця титрування додатково погіршує її метрологічні характеристики. Спектрофотометричні методики визначення оксалату значно чутливіші, однак, зазвичай, недостатньо вибіркові [7]. Цим методом оксалат визначають переважно, використовуючи підхід

IDA (Indicator displacement assay). І лише окремі методики з таким підходом запропоновані для аналізу саме рослинної сировини. Так, наприклад, для СФ визначення оксалату в сечі, грибах та шпинаті запропонована методика з використанням комплексу Cu^{2+} з Reactive Blue 4 [5] із задекларованим робочим діапазоном концентрацій 1.76–49.4 мкМ та межею виявлення (МВ) 0.62 мкМ. Однак, робота, на жаль, не містить даних, що переконливо свідчать на користь таких розрахунків. Суттєвим недоліком пробопідготовки, яку використовують в цій роботі, є аналіз свіжого рослинного матеріалу без попередньої термічної фіксації або заморожування з метою дезактивації ферментів, що здатні деградувати цільові сполуки. Крім того, рослинна сировина, як правило, містить білкові компоненти, які можуть також взаємодіяти з Cu^{2+} з утворенням забарвлених комплексів. Інші методики з підходом IDA, зокрема з використанням біядерних комплексів синтезованого органічного ліганду з Cu^{2+} та Zn^{2+} [8] та комплексу Еріохромціаніну R_2 з VO^{2+} [9] не були апробовані при аналізі рослинної сировини. Методика [8] має вузький лінійний діапазон визначуваних концентрацій (20–50 мкМ) та відносно низьку чутливість (МВ=20 мкМ). Методика [9], більш чутлива (МВ=0.54 мкМ), але задекларований лінійний діапазон визначуваних концентрацій у межах більше, ніж 2 порядки (0.83–113 мкМ) сумнівний з огляду на можливість методу. У обох роботах питання стороннього впливу висвітлено недостатньо.

Арсеназо I, що часто використовується у практиці аналізу, в кислому середовищі утворює з Th(IV) інтенсивно забарвлений комплекс [10], який руйнується в присутності оксалату [11]. Цей ефект може бути покладений в основу розробки простої у використанні та чутливої спектрофотометричної методики визначення оксалату в рослинній сировині після проведення пробопідготовки, яка передбачає вилучення окремих форм оксалатної кислоти.

Тому, метою даної роботи стала реалізація можливості СФ визначення оксалату в листі щавлю та шпинату за рахунок поєднання IDA-підходу з використанням індикаторного комплексу Th(IV) з Арсеназо I з попередньою пробопідготовкою рослинної сировини.

Матеріали та методика досліджень

Усі реактиви були кваліфікації не нижче ч.д.а., розчин 0.001М $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ у 3М HNO_3 наданий лабораторією Відділу аналітичної та радіохімії Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України та стандартизований відповідно до рекомендацій [12]. Реактиви та дистильовану воду використовували без додаткової очистки, точну концентрацію кислоти або луку встановлювали титриметрично [13]. Як

реактив для приготування стандартного розчину оксалату використовували перекристалізовану з водного розчину аналогічно до [14] $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ або комерційний препарат $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Розчин KMnO_4 стандартизували згідно з [15]. Зважування проводили на аналітичних вагах Kern ABS 80-4 (Німеччина). Підготовку проб рослинної сировини проводили з використанням сушильної шафи Memmert UF75 (Німеччина). Спектри поглинання реєстрували за допомогою спектрофотометра Shimadzu UV 2401 PC UV-Vis (Японія).

У розчині забарвлений комплекс Th(IV) з Арсеназо I отримували шляхом послідовного внесення до реакційної суміші розрахованих аліквот вихідних розчинів Th(IV), Арсеназо I та витриманням розчинів протягом 2 хв для розвитку забарвлення після розбавлення та перемішування розчину. Кислотність розчину створювали додаванням до нього нітратної кислоти та контролювали за потреби за допомогою рН-метру зі скляним електродом.

Для побудови градувальної залежності готували серію розчинів за молярного співвідношення компонентів комплексу Th(IV): Арсеназо I=1:1.5. Для цього до 5 мірних колб місткістю 25.0 мл вносили аліквоту $1.0 \cdot 10^{-3}$ М розчину Th(IV) та $1.0 \cdot 10^{-4}$ М розчину Арсеназо I, дистильовану воду до загального об'єму 15 мл та додавали по 0.75; 1.50; 2.50; 3.0 та 5.0 мл розчину оприготовленого розчину оксалату ($1.0 \cdot 10^{-4}$ М). Об'єм розчину доводили до риски в мірній колбі, ретельно премішували, витримували 2 хв та вимірювали розчин у кюветах з товщиною оптичного шару 10.0 мм. Градувальну залежність будували в координатах $\Delta A = f(C_{\text{ОКСАЛАТ}})$, де $\Delta A = A_{\text{КС}}^{575} - A_{\text{КС+ОКСАЛАТ}}^{575}$. Де $A_{\text{КС}}^{575}$ та $A_{\text{КС+ОКСАЛАТ}}^{575}$ – оптична густина розчинів, що містять комплекс (КС) за відсутності та в присутності оксалату відповідно.

Вплив сторонніх компонентів вивчали, додаючи до розчину, що містить Th(IV), Арсеназо I та оксалат, інші сторонніх компонентів. Катіони додавали у формі хлоридів або нітратів, аніони – у формі натрієвих або калієвих солей. Середовище створювали додаванням нітратної кислоти. Допустимим вважали такий вміст стороннього іона, за якого зміна оптичного сигналу оксалату в присутності стороннього компонента не перевищувала 5%.

Пробопідготовка листя щавлю та шпинату

Свіже листя щавлю, придбаного на продуктовому ринку (м. Київ), а також вирощеного в домашньому господарстві (Київська область), ретельно промивали, осушували за необхідності, відділяли черешки, розрізали на смужки $\sim 2 \times 5$ мм та фіксували рослинний матеріал згідно з рекомендаціями [16]. Слабкозаморожене нарізане листя шпинату (Бренд «Власний імпорт» магазину «Varus», країна походження сировини: Україна) висувували 30 хв за температури $80 \pm 1^\circ\text{C}$, потім за температури

40–50°C до крихкого стану. Висушений зразок масою 2.000 ± 0.001 г переносили до мірної колби місткістю 250 мл та проводили вилучення різних форм оксалату як описано у роботі [3]. Титриметричне визначення доступної форми оксалату проводили як зазначено у роботі [3]. Результати визначення кількісного вмісту різних форм оксалату у свіжому листі щавлю та слабкозамороженому нарізаному листі шпинату було отримано з перерахунком на вихідну вологість листя, виходячи із припущення, що вміст води у свіжому листі даного ботанічного виду складає, в середньому, 90% [17].

Результати дослідження та їх обговорення

Вибір індикаторного комплексу. Торій(IV) взаємодіє з оксалатом з утворенням стійких безбарвних комплексів ($\text{pK}_1=10.6$ [18]). За надлишку оксалату в розчині утворюється комплекс $[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$ [19] високої стійкості ($\lg \beta_4=29.6$). З реагентом Арсеназо I Th(IV) в межах pH 1.5–2.3 утворює фіолетову комплексну сполуку найпростішої стехіометрії (1:1) [10]. Відомо з літератури константа рівноваги цієї реакції становить $1 \cdot 10^3$ [10]. Обмежено-логіарифмічним методом Бента-Френча встановлено, що комплекс Th(IV) з Арсеназо I, що утворюється в підкислій розчині, є комплексом середньої стійкості [11].

Враховуючи ці факти, можна припустити, що взаємодію в трикомпонентній системі «Th(IV) – Арсеназо I – $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ » можна використати для кількісного визначення оксалату.

Спектроскопічні дослідження

Дослідження взаємодії між Арсеназо I та Th(IV) проводили в нітратнокислом середовищі при pH 1.5 ± 0.2 . За таких умов спектр Арсеназо I має широку смугу з максимумом при 500 нм (рис. 1). Додавання до реагенту розчину Th(IV) зумовлює появу плеча при 555–650 нм (рис. 1), що, за даними літератури, характеризується максимумом при 575 нм ($\epsilon_{575}=2.3 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹ [10]). При додаванні оксалату до розчину, що містить Th(IV) та Арсеназо I, спостерігали зміни в його спектрі поглинання (рис. 1), зокрема, зменшення оптичної густини при 575 нм та зростання при 500 нм. Максимальні зміни в спектрі індикаторної системи «Th(IV) – Арсеназо I» при додаванні оксалату як третього компонента спостерігали за молярного співвідношення компонентів Th(IV) : Арсеназо I = 1:1.5. За оптимальних умов взаємодії в трикомпонентній системі отримано градувальну залежність, що описується рівнянням регресії: $\Delta A = (0.002 \pm 0.003) + (63 \pm 3) \cdot 10^{-4} \cdot C$, мкМ, де $\Delta A = A_{\text{КС}}^{575} - A_{\text{КС+ОКСАЛАТ}}^{575}$. Градувальна залежність лінійна в межах концентрацій оксалату 3.2–20 мкмоль·л⁻¹ із MB 1 мкМ.

Заважаючий вплив

Вибір компонентів для дослідження їх впливу в роботі обмежувався катіонами та аніонами, які є

макрокомпонентами матриці свіжого листя щавлю (NH_4^+ , PO_4^{3-} та K^+ та цитрат) [20], та мікрокомпонентами, як-от сульфат [21]. Вміст інших органічних кислот (винна, яблучна та малінова) в такій сировині зазвичай невисокий [20]. Результати дослідження стороннього впливу при визначенні 20 мкМ оксалату наведено в табл. 1.

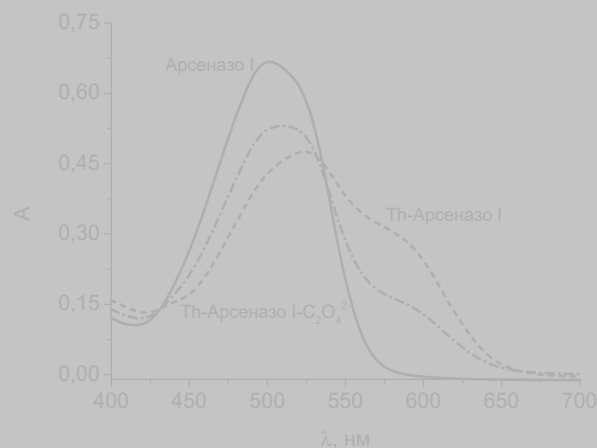


Рис. 1. Спектри поглинання розчину реагенту за відсутності Th(IV) (Арсеназо I) та в його присутності (Th(IV)–Арсеназо I), а також в присутності Th(IV) та оксалату (Th(IV)–Арсеназо I– $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). С, мкМ: Th(IV) – 20, Арсеназо I – 30, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – 20; pH=1.5±0.2; $l=1.00$ см.

Таблиця 1. Допустимий вміст заважаючих компонентів при визначенні оксалату за розробленою методикою. С, мкМ: Th(IV) – 20, Арсеназо I – 30, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – 20; pH=1.5±0.2, $l=1.00$ см.

Компонент (X)	$C(X)/C(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$
NH_4^+ , K^+ , Cl^- , HCO_3^-	70
NO_3^-	>1000
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3^{3-}$ (цитрат)	2
$\text{C}_2\text{O}_4^{3-}$	4
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	3

З наведених у табл. 1 даних видно, що вплив цитратів, фосфатів та сульфатів на результати визначення мікромістостей оксалату значний навіть за невеликого надлишку сторонніх іонів у розчині. Інші іони практично не заважають визначенню. Тому, якщо об'єкту вміст згаданих компонентів значно вищий, ніж зазначено у табл. 1, їх необхідно попередньо відокремити від проби. Розроблена методика придатна для аналізу рослинної сировини, для якої вміст оксалату дорівнює або вищий, ніж вміст сторонніх компонентів. В такому випадку немає потреби відокремлювати сторонні компоненти матриці. З метою усунення стороннього впливу матриці при аналізі рослинних зразків використовували метод добавок.

Апробація методики

Придатність розробленої СФ методики для аналізу рослинної сировини перевіряли при визначенні оксалату у листі щавлю та шпинату. Для аналізу обрали листя від різних виробників та різної товарної форми, зокрема свіжий щавель, придбаний на продуктовому ринку (зразок 1), щавель, вирощений у домашньому господарстві (зразок 2) та слабкозаморожене нарізане листя шпинату (зразок 3). Підготовку проб зразків проводили відповідно до методики, описаної у розділі «пробопідготовка». Результати визначення оксалату в усіх досліджених зразках наведено в табл. 2. Вміст загального оксалату в усіх зразках вищий, ніж вміст доступного його форм. Отримані значення для загальної форми оксалату для свіжого листя щавлю відповідають середнім показникам, відомим з літератури ($270\text{--}950\text{ мг}\cdot 100\text{ г}^{-1}$ [17]). Крім того, вміст різних форм оксалату в листі щавлю товарному (зразок 1) вищий, ніж вміст оксалату у зразку 2, який вирощений у домашньому господарстві. Вміст загальної форми оксалату у слабкозамороженому нарізаному листі шпинату (зразок 3) набагато нижчий, ніж у свіжому листі ($320\text{--}1260\text{ мг}\cdot 100\text{ г}^{-1}$ [22]). Відомо, що рівень загального оксалату та кальцію, а також їхнє співвідношення, обумовлюють біодоступність обох компонентів для людського організму: вищий рівень оксалату сприяє меншій біодоступності кальцію та навпаки [23].

Правильність розробленої методики для зразка шпинату слабкозамороженого перевіряли методом «введено-знайдено» та шляхом порівняння результатів СФ визначення із даними перманганатометричного титрування. Результати наведено у табл. 2.

Метод перманганатометрії малочутливий і невибірковий, а тому може бути застосований для визначення вмісту оксалату в зразках рослинної сировини лише після попереднього концентрування. При цьому процедура пробопідготовки рослинної сировини більш трудомістка, оскільки потребує відокремлення малих кількостей оксалату від розчину у формі CaC_2O_4 із наступним розчиненням

осаду. СФ визначення із системою Th(IV)–Арсеназо I не потребує такої пробопідготовки.

Порівняння результатів титриметричного та СФ визначення оксалату в зразку шпинату вказують на відсутність систематичної похибки аналізу. Подібний висновок можна зробити за результатами застосування методу «введено–знайдено». Коефіцієнт повернення, розрахований за цим методом, знаходиться в межах $81\div 109\%$ та є задовільним результатом для об'єкта з не встановленим ступенем гомогенності. Усі дані вказують на можливість використання розробленої методики для аналізу таких рослинних об'єктів, як листя щавлю та шпинату.

Висновки

Поєднання IDA підходу з рекомендованою пробопідготовкою рослинної сировини дозволило скоротити останню. Використання значно більш чутливого і швидкого (не більше 10 хв) СФ способу детектування сигналу на останньому етапі визначення усунуло необхідність концентрування оксалату, що значно скоротило тривалість аналізу, його трудомісткість та покращило метрологічні характеристики порівняно з методикою [3]. Розроблена СФ методика з використанням індикаторного комплексу Th(IV) з Арсеназо I за чутливістю не поступається описаній в роботі [5], при цьому включає більш коректну процедуру пробопідготовки рослинної сировини та вищу точність.

Підзяки

Ми хотіли б віддати шану світлій пам'яті професорки Ольги Антонівни Запорожець, яка надихнула нас на створення цієї та майбутніх наукових робіт, була блискучою науковицею, науковою керівницею та чудовою людиною. Окремо висловлюємо подяку ТОВ «ПраймЛабТек» в особі генеральної директорки Людмили Василенко та її заступниці Олії Чорнойван за надане у користування лабораторне обладнання.

Таблиця 2. Результати визначення оксалату у листі щавлю товарному (зразок 1 та 2) та в слабкозамороженому нарізаному листі шпинату (зразок 3) з використанням розробленої методики та перманганатометрично(*). С, мкМ: Th(IV) – 20, Арсеназо I – 30, pH=1.5±0.2, $t=1.0\text{ мс}$, $\lambda=575\text{ нм}$ (n=2, p=0.95).

Об'єкт аналізу	Введено $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{мг}\cdot 100\text{ г}^{-1}$	Вміст $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{мг}\cdot 100\text{ г}^{-1}$ (RSD, %)	
		Доступний	Загальний
Зразок 1	0	285±21 (7.5)	407±2(0.5)
Зразок 2	0	245±4 (1.7)	315±17(5.5)
Зразок 3	0	110±19 (1.7)	147±18 (24)
	0	112±2*(0.1)	
	220	350±59 (17)	

Література

- Libert, B.; Franceschi, V. R. Oxalate in Crop Plants. *J. Agric. Food Chem.* 1987, 35, 926–938. <https://doi.org/10.1021/jf00078a019>.
- Misiewicz, B.; Mencer, D.; Terzaghi, W.; et al. Analytical Methods for Oxalate Quantification: The Ubiquitous Organic Anion. *Molecules*. 2023, 28, 3206. <https://doi.org/10.3390/molecules28073206>.
- Abaza, R. H.; Blake, J. T.; Fisher E. J. Oxalate Determination: Analytical Problems Encountered with Certain Plant Species. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1968, 51 (5), 952–967. <https://doi.org/10.1093/jaoac/51.5.963>.
- Milardović, S.; Grabarić, Z.; Rumenjak; et al. Rapid Determination of Oxalate by an Amperometric Oxalate Oxidase-Based Electrode. *Electroanalysis*. 2000, 12 (13), 1051–1058. [https://doi.org/10.1002/1522-4109\(200009\)12:13<1051::AID-ELAN1051>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1522-4109(200009)12:13<1051::AID-ELAN1051>3.0.CO;2-Z).
- Tavallali, H.; Deilamy-Rad, G.; Mosallanejad N. Development of a New Colorimetric Chemosensor for Selective Determination of Urinary and Vegetable Oxalate Concentration Through an Indicator Displacement Assay (IDA) in Aqueous Media. *Food Technol. Biotechnol.* 2018, 56(3), 329–336. <https://doi.org/10.17113/ftb.56.03.18.5726>.
- Peldszus, S.; Huck, P. M.; Andrews, B. A. Quantitative determination of oxalate and other organic acids in drinking water at low µg/l concentrations. *Chromatogr. A*. 1998, 793 (1), 198–203. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00854-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00854-6).
- Paustovska, A.; Sushko, V.; Boiko, H.; et al. Metody molekuliarnoi spektroskopii dlia vyznachennia oksalativ. *Visnyk KNU*. 2014, 50 (1), 13–17.
- Chatphueak, N.; Watchasit, S.; Suksai, C. Metal ion control the selective sensing of Oxalate Anion by Dinuclear complexes under indicator displacement strategy. *Burapha Science Journal*. 2021, 26 (1), 510–525.
- Khajehsharifi, H.; Hemmati Yadkury, A.; Shokrollahi, A.; et al. Naked Eye Chemosensor for the Qualitative and Quantitative Determination of Oxalate Ions Based on Indicator Displacement Assay. *Anal. Bioanal. Chem. Res.* 2020, 7(1), 111–129. <https://doi.org/10.22036/abcr.2019.150780.1264>.
- Kuteinykov A.F. Primenenie reaktiva arsenazo dlya opredeleniya redkikh elementov. *Zavod. Lab.* 1958, 24 (9), 1050–1052.
- Zaporozhets, O. A.; Zinko, L. S.; Sumarokova, H. S.; et al. Indykatorni systemy na osnovi pokhidnykh khromotropovoi kysloty dlia vyznachennia oksalatu ta ortofosfatu. In: *Zbirnyk materialiv I Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii VinSmartEco (16-18 travnia 2019, Vinnytsia, Ukraina)*. Vinnytsia: KVNZ – Vinnytska akademiia neperervnoi osvity, 2019. P. 191.
- Moeller, T.; Schweitzer, G.K.; Starr, D.D. The analytical aspects of thorium chemistry. *Chem. Rev.* 1948, 42(1), 63–105. <https://doi.org/10.1021/cr60131a002>.
- Pehrsson, L.; Ingman, F.; Johansson, S. Acid-base titrations by stepwise addition of equal volumes of titrant with special reference to automatic titrations-II Theory of titration of mixtures of acids, polyprotic acids, acids in mixture with weak bases, and ampholytes. *Talanta*. 1976, 23 (11-12), 781–788. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(76\)80087-2](https://doi.org/10.1016/0039-9140(76)80087-2).
- Bluhm, H. J. A systematic study of the purification of oxalic acid. *Thesis for the Degree of Bachelor of Science*, University of Illinois, 1917, 17 p.
- Williams, W.J. *Handbook of anion determination*. Butterworth-Heinemann, 1979, 630 p.
- Ahrokhimichnyi analiz: pidruchnyk / M.M. Horodnii ta in. Kyiv, 2005. 468 s.
- Tuazon-Nartea, J.; Savage G. Investigation of oxalate levels in sorrel plant parts and sorrel-based products. *Food Nutr. Sci.* 2013, 4 (8), 838–843. <http://dx.doi.org/10.4236/fns.2013.48109>.
- Lure, Yu. Yu. Spravochnik po analiticheskoi khimii. Moskva, 1989. 448 s.
- Bilinski, H.; Ingri, N. Precipitation and hydrolysis of Thorium in Aqueous Solution. V. Studies of the System: Thorium Nitrate-Ammonium Oxalate. *Croat. Chem. Acta*. 1967, 39(4), 235–243.
- Petrovska, U.V. Farmakohnostychnye vyvchennia shpynatu horodnoho (Spinacia oleracea L.): filosofii : 226, 22 Natsionalnyi farmasevtichnyi universytet. Kharkiv, 2020. 226 s.
- Ust'ak, S.; Šinko, J.; Muñoz J. Hybrid sorrel: cultivation potential and use as a novel non-food multipurpose crop. *Biofuels, Bioprod. Biorefin.* 2021, 15(1), 131–149. <https://doi.org/10.1002/bbb.2157>.
- Brogren, M.; Savage G. P. Bioavailability of soluble oxalate from spinach eaten with and without milk products. *Asia Pac. J. Clin. Nutr.* 2003, 12 (2), 219–224.
- Noonan S. C.; Savage G. P. Oxalate content of foods and its effect on humans. *Asia Pac. J. Clin. Nutr.* 1999, 8 (1), 64–67. <https://doi.org/10.1046/j.1440-6047.1999.00038.x>.