УДК 543:2

Пробопідготовка у середовищі сильних основ для наступного визначення валового вмісту та співіснуючих форм аналітів

О.М. Трохименко, В.В. Сухан

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01033, Київ, вул. Володимирська, 64, trohimenko@univ.kiev.ua

Надійшла: 20 липня 2010 р. / Затверджена до друку: 2 вересня 2010 р.

Розглянуто публікації за останні два десятиріччя з пробопідготовки розчинами сильних основ для визначення як валового вмісту, так і вмісту співіснуючих форм аналітів. Показано, що сильнолужне середовище придатне для переведення в розчин металів, розчинних у цьому середовищі або розчинних у ньому у присутності ЕДТА, та аналітів, здатних утворювати аніонні оксоформи. Нагрівання, акустичне і електромагнітне опромінення та додавання пероксиду водню інтенсифікують процеси лужного розчинення проб чи вилучення з них аналітів.

O.M. TROHIMENKO, V.V. SUKHAN. *SAMPLES PREPARATION BY STRONG BASES FOR NEXT DETERMINATION OF GROSS MAINTENANCE AND COEXISTING FORMS OF ANALYTES - Publications are considered for the last two decades with samples preparation solutions of strong bases for determination of both gross maintenance and maintenance of coexisting forms of analytes. It is rotined that a strong bases environment is suitable for a translation in solution of metals, soluble in this environment or soluble in him in presence EDTA, and analytes, able to form anionic oxoforms. Heating, acoustic and electromagnetic irradiation and addition the suroxide of hydrogen intensify the processes of alkaline dissolution of samples or exception from them analytes.*

Ключові слова: пробопідготовка, сильні основи, валовий вміст, співіснуючі форми аналіту.

Keywords: samples preparation, strong bases, gross maintenance, coexisting forms of analytes.

Пробопідготовка зразків для аналізу поряд з одержанням аналітичного сигналу та статистичною обробкою інформації є невід'ємною і важливою складовою частиною хімічного аналізу. Попередню пробопідготовку твердих зразків здійснюють, найчастіше, з метою переведення аналіту в розчин чи в хімічно активну аналітичну форму, а також для видалення матричних компонентів або таких, що заважають подальшому визначенню. Вибір способу пробопідготовки залежить як від об'єкту аналізу, так і від наступного методу аналізу.

Впродовж останнього десятиліття розвиток методів пробопідготовки обумовлений, насамперед, поєднанням розроблених раніше методик з акустичним та мікрохвильовим опроміненням [1–11].

Методи пробопідготовки поділяють на сухі та вологі [12]. Вологу обробку зразків поділяють, у свою чергу, на кислотну і лужну, без нагрівання чи з нагріванням або з інтенсифікацією процесів розчинення (вилучення аналітів) акустичним чи електромагнітним полями. Кислотна пробопідготовка традиційно є поширенішою, проте лужна як суха, так і волога, теж широко застосовуються в аналітичній практиці. Пробопідготовку у лужному середовищі здійснюють гідроксидами лужних металів [6,13–19] і водними розчинами слабших основ - амоніаку, тетраалкіламонію і третинних амінів [20]. У даній роботі розглянуто пробопідготовку зразків розчинами сильних основ для вилучення як окремих компонентів з проби, так і повного переведення зразка у розчин для наступного визначення валового вмісту або окремих форм аналіту.

Загалом пробопідготовка традиційно ґрунтується на використанні концентрованих розчинів кислот, як агресивного середовища, у поєднанні з нагріванням та, наразі, ультразвуковим (УЗ) [21–25] або мікрохвильовим (МХ) [5] опроміненням у відкритих чи герметично закритих тиглях для створення підвищеного тиску в процесі розчинення. Дані літератури свідчать також про те, що лужні розчини придатні для повного розчинення твердих проб чи вилучення з них у розчин аналітів без повної руйнації зразків і, що головне, без зміни ступеню окиснення елементів-аналітів у ході пробопідготовки. Зазначимо,

© О.М. Трохименко, В.В. Сухан

що згаданий спосіб пробопідготовки задовільно поєднується з подальшим визначенням валового вмісту чи вмісту окремих форм аналітів спектроскопічними, електрохімічними, газохроматографічними методами тощо.

У разі кислотної пробопідготовки агресивне окиснювальне середовище не завжди легко поєднується з наступним, наприклад, спектрофотометричним методом аналізу з використанням органічних реагентів чи каталітичними методами визначення, що ґрунтуються на перебігу окисно-відновних реакцій. Часто пробопідготовку у лужному середовищі також поєднують із УЗ чи МХ опроміненням. У разі МХ обробки в закритих тиглях високі температури кипіння лужних розчинів досягаються навіть при порівняно низькому тиску, оскільки їх температура кипіння визначається концентрацією лугів. Для повнішого перебігу у лужному середовищі реакцій окиснення матриць чи вилучення з них аналіту до проб у тиглях, що герметично закриваються, додають пероксид водню [25]. У такому разі тиск підвищується за рахунок виділення газів у результаті перебігу окисно-відновних реакцій.

Іноді для розділення аналітів або для постадійного вилучення аналітів з проб автори рекомендують здійснювати двостадійну лужно-кислотну пробопідготовку: частковий розклад зразка лугом для вилучення компонентів, розчинних у цьому середовищі, та наступний повний розклад матриці кислотами [26]. За необхідності на практиці доцільніше здійснювати саме згаданий порядок обробки зразків, а не зворотній (обробка зразка кислотою, а потім лугом), оскільки розчини розбавлених лугів простіше нейтралізувати концентрованими кислотами, ніж нейтралізувати концентровані кислоти розчинами лугів. Зазначимо, що у разі лужної пробопідготовки після розкладу матриці і охолодження проб часто осаджуються солі, що може супроводжуватися оклюзією чи співосадженням аналіту. Найчастіше сильнолужні розчини при пробопідготовці використовують для вилучення з матриці низки елементів, які є розчинними в такому середовищі (катіони металів I-ої, II-ої груп Періодичної системи елементів, галогени у формі галогенідів тощо) [26], утворюють у ньому стійкі комплекси з ЕДТА (катіони перехідних та важких металів у нижчих ступенях окиснення) [27] або утворюють розчинні аніонні оксоформи (неметали, перехідні метали у вищих ступенях окиснення, амфотерні метали) [28,29].

Методики пробопідготовки розчинами сильних основ для наступного визначення валового вмісту аналітів зібрано в табл. 1 [30–40].

Деякі з цих робіт є пошуковими і при описанні методик пробопідготовки розчинами сильних основ автори не завжди доводять доцільність та переваги обраного способу мінералізації залежно від об'єкту та наступного методу аналізу. У деяких роботах здійснено порівняння результатів аналізу, одержаних з використанням лужної та кислотної пробопідготовок.

У роботі [30] порівняно три способи пробопідготовки жаростійких сплавів: розчинення у лужному і кислотному середовищах з МХ обробкою і сухий метод плавки. Показано, що мікрохвильове лужне розчинення зразків алюмінату барію, оксидів Co(II), Mo(IV,VI), Th(IV), W(IV,V,VI) у відкритих тиглях з використанням LiOH і H_2O_2 призводить до повного розчинення зразків. Далі одержані розчини підкислювали сумішшю HNO_3 і HF і аналізували ААС. У разі аналізу стандартних зразків відтворюваність становила 94 %. Зазначимо, що час повного розчинення зразків був значно меншим порівняно з сухим методом плавки.

Встановлено [31], що використання ЕДТА в поєднанні з УЗ обробкою сприяє вилученню Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cd при pH 10 з харчової сировини рослинного походження. Одержані дані аналізу порівняно з даними, одержаними після кислотного розчинення проб у закритих тиглях з МХ обробкою. Відмінності між середніми результатами, одержаними двома різними методами пробопідготовки, були в межах ±15%.

Досліджено [32] вплив екстракційного середовища на вилучення низки металів з бразильського горіха. Використано три різних середовища: гарячу воду (60°C), 50 мМ розчини NaOH і HCl. Обробку здійснювали 30 хв при перемішуванні. Відтворюваність з використанням лужного середовища становила 28–105% і була чисельно вищою для усіх металів, ніж у разі використання інших середовищ, за винятком Mg: 8–11% у лужному і 82–84% у середовищі HCl.

Водні розчини NaOH використано [33] для вилучення Bi, Co, Cu, Fe, I, Mo, Se, Zn зі зразків їстівних грибів. Ефективність вилучення залежала від природи металу. Так, Cu, Co, Fe, Zn повніше екстрагуються у лужному середовищі, а Bi, I, Mo, Se вилучалися практично однаково як розчинами лугів і кислот, так і водою.

Запропоновано [34] методику розчинення порошків алюмінію і глинозему у 25%-вому розчині KOH з додаванням H_2O_2 у закритих тиглях з МХ опроміненням для наступного визначення у їх складі домішок (Ca, Fe, Na, Si, Ti). Виявлено задовільну відповідність між результатами аналізу, одержаними з використанням кислотного і лужного розчинення проб.

У роботі [35] досліджено вилучення As і Sb зі свіжої і свіжовисушеної рослинної сировини різними екстракційними середовищами (оцтова кислота, ЕДТА, ТМАГ, NaOH, MeOH/H_2O і ацетонітрил). Зазвичай, ступінь вилучення Sb чисельно був нижчим порівняно зі ступенем вилучення As.

Таблиця 1. Пробопідготовка у розчинах сильних основ для наступного визначення валового вмісту аналітів (*скорочення: ААС – атомно-абсорбційна спектроскопія; ГГ-ААС – ААС з генерацією гідридів; ІХ – іонна хроматографія; ІЗП МС – мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою; ЕХ-ІЗП-МС – ексклюзивна хроматографія з ІЗП-МС; ІЗП ОЕС – оптична емісійна спектроскопія з ІЗП; ГГ-ІЗП ОЕС - генерація гідридів ІЗП ОЕС; ГП-ІЗП ОЕС – генерація пари з ІЗП ОЕС; ЕІ МС – електронна іонізація МС; МП – міра правильності; МХ – мікрохвильове опромінення; ТМАГ – тетраметиламоній гідроксид; УЗ – ультразвукова обробка)*

Визначуваний компонент	Об'єкт аналізу	Методика пробопідготовки		Метод аналізу	Примітки	Література
As, Al, Mo, Si	Відходи Mo	Стадія 1: 50 мл 10 % $LiOH{\cdot}H_2O$ (3,4 атм., 30 хв); стадія 2: 50 мл HCl (3,4 атм., 30 хв); стадія 3: 25 мл HF (тигель закривають і гріють на водяній бані до повного розчинення зразка)	Маса зразків 0,1–0,5 г, МХ опромінення проб у закритих тиглях	Полуменева ААС	Відтворюваність була ліпшою у разі комбінації поетапного розчинення проб розчинами лугів, а потім кислотами з МХ опроміненням, ніж у разі пробопідготовки методом плавлення. Проте, не виявлено суттєвих відмінностей у результатах аналізу при використанні двох згаданих вище методик пробопідготовки	30
Mo, W	Оксиди Mo,W,Co	Стадія 1: 10 мл 10 % $LiOH{\cdot}H_2O$ (3,4 атм., 15 хв); стадія 2: 10 мл HNO_3, 10 мл HF (3,4 атм., 15 хв)				
W, Th, Ni	ThO_2,W, оксиди W	Стадія 1: 10 мл 10 % $LiOH{\cdot}H_2O$, 2 мл 30 % H_2O_2 (3,4 атм., 15 хв); стадія 2: 10 мл HNO_3, 10 мл HF (3,4 атм., 15 хв)				
	$BaAl_2O_4$, Ni	Стадія 1: 10 мл 10 % $LiOH{\cdot}H_2O$, 2 мл 30 % H_2O_2 (3,4 атм., 15 хв); стадія 2: 10 мл HNO_3, 10 мл HF (3,4 атм., 15 хв)				
K, Na, Cd, Co, V	W, відходи його оксидів	Стадія 1: 10 мл 10 % $LiOH{\cdot}H_2O$, 2 мл 30 % H_2O_2 (3,4 атм., 15 хв); стадія 2: 10 мл HNO_3, 10 мл HF (3,4 атм., 15 хв)				
	WO_3, CoO	Стадія 1: 10 мл 10 % $LiOH{\cdot}H_2O$, 2 мл 30 % H_2O_2 (3,4 атм., 15 хв); стадія 2: 1 мл H_3PO_4, 10 мл HCl, 5 мл HNO_3, 10 мл HF (3,4 атм., 15 хв)				
K, Na	W_2O_5	6,6 мл 10 % $LiOH{\cdot}H_2O$, 0,6 мл 30 % H_2O_2	МХ нагрівання до кипіння у відкритих тиглях			
W_4O_{11}, WO_3	6,6 мл 10 % $LiOH{\cdot}H_2O$					

© О.М. Трохименко, В.В. Сухан

As, Sb		Ca, Fe, Na, Si, Ti	Bi, Co, Cu, Fe, I, Mo, Se, Zn	Mg, Fe, Co, Mo, Ag, Hg, Pb	Ca, Mg, Fe, Mn, Zn
Сухе листя тополі та інших рослин, суха сосна хвоя	Свіже листя тополі та інших рослин, свіжа сосна хвоя	Глинозем	Двостулкові молюски	Бразильський горіх	Рослинна сировина
1 мг зразка і 9 мл розчину-екстрагенту вносять в градуювальні поліетиленові пробірки об'ємом 5 мл	5 г зразка і 30 мл розчину-екстрагенту вносять в градуювальні поліетиленові пробірки об'ємом 50 мл	До 0,1 г зразка додають 5 мл 25 % KOH і 1 мл H_2O_2 і оброблюють в МХ печі за такою програмою: 1 – 5 хв, 500 W, 180 °C; 2 – 15 хв, 700 W, 240 °C; 3 – 5 хв, 500 W, 240 °C, 4 – вентиляція, 5 хв, 0 W	Досліджено три розчини-екстрагенти: 0,05 M NaOH, 0,05 M HCl і гаряча (60°C) вода. Наважку (0,1 г) зразка і 12 мл розчину-екстрагенту струшують 30 хв в ділильній лійці при кімнатній температурі і центрифугують 10 хв при 3000 об/хв	Запропоновано три різних розчини-екстрагенти: 0,05 M NaOH, 0,05 M HCl, гаряча (60°C) вода. До 0,5 г зразка в поліетиленовій пробірці додають 10 мл екстрагенту, струшують 30 хв і центрифугують 10 хв при 3500 об./хв. Одержаний розчин фільтрують через фільтр з діаметром пор 0,45 мкм	Зразок масою 0,1 г з розміром часточок <50 мкм вміщують в поліпропіленові пробірки ємністю 50 мл, додають 5 мл розчину-екстрагенту і піддають УЗ обробці впродовж 3 хв при кімнатній температурі. Для покращення розчинення металів у лужному (NaOH) середовищі додають ЕДТА. Екстрагентами слугували розчини з pH: 1,2 і 6 – 3,4 г NaH_2PO_4 + 200 мл води + HCl; 3 – 4,3 г лимонної кислоти + 200 мл води + NaOH; 4 і 5 – 2,0 г ацетату натрію + 250 мл води + HCl; 9 – 2 г NH_4Cl + 250 мл води + NaOH; 10 – 2,1 г Na_2CO_3 + 200 мл води + NaOH; 11 – 3,4 г Na_2HPO_4 + 200 мл води + NaOH
Пробірки герметично закривають, вміщують у роторний міксер і здійснюють екстракцію 24 год за кімнатної температури. Далі суміш центрифугують (2000 об./хв) 2 хв і розбавляють 4 мл одержаного прозорого розчину до 10 мл мінеральними кислотами: HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$ чи HF. Досліджено ефективність 6 екстракційних середовищ (оцтова кислота, ЕДТА, ТМАГ, NaOH, MeOH/H_2O і ацетонітрил)					
ГГ-ААС		ІЗП OES	ІС-УФ	ЕХ-ІЗП-МС	Полуменева ААС чи електротермічна ААС
Найліпшу ефективність вилучення досягнуто у разі розчину NaOH. Зазвичай, ефективність вилучення Sb була нижчою порівняно з As		Одержано задовільні результати методом «введено-знайдено»	Виявлено, що Bi, Co, Cu, Fe, Zn, що входять до складу високомолекулярних сполук зразків, найефективніше вилучаються розчином NaOH	Найліпшу ефективність вилучення досягнуто у разі розчину NaOH	Визначення металів в екстрактах можливо здійснювати запропонованими методиками аналізу з задовільними точністю і відтворюваністю
35		34	33	32	31

Se	I		Br	Sb
Яйця, дріжджі, корм для тварин, сиворотка крові великої рогатої худоби	Стандартні зразки сухого молока (SRM 1549) та морепродуктів (SRM 1566, SRM 1566a)	Сухе молоко, молочні продукти	Урина	Дієтичні продукти	Мул і зразки захороненого сміття
Зразок (0,2 г) змішують з 1,0 г NaOH і кількома кристаликами $NaNO_3$ у графітовому тиглі і нагрівають 30 хв при температурі плавлення. Плав охолоджують, розчиняють у воді, додають 2,5 г тіосечовини, перемішують і залишають на 15 хв. Далі додають певну кількість $NaBH_4$ і доводять об єм проби до 50 мл водою. Одержаний розчин реагує з розчином HCl у генераторі і струменем аргону переноситься у плазму	ГХ за похідними 2-йодопентану-3; МС ^{129}I	ГГ-ІЗП ОЕС	СФ УФ-вид	ІХ з УФ детектором	ВЕРХ ІЗП МС; ЕІ МС
Висока концентрація заважаючих елементів (Fe,Cu,Mn) елімінується використанням лужного плавлення і генерації гідриду селену	МП: 91–103%. Одержані результати (середнє ± стандартне відхилення в мкг/г) становили: 3.39 ± 0.14 і 3.40 ± 0.23 для SRM 1549; 4.60 ± 0.42 і 4.51 ± 0.45 для зразка SRM 1566a; 2.84 ± 0.16 і 2.76 ± 0.06 для зразка SRM 1566 (значення відповідають сухому озоленню та вологому лужному окисненню відповідно)	Не виявлено впливу змінного вмісту жирів у молочних продуктах (від 0,5 до 12%) на метрологічні характеристики результатів аналізу	Лужне озолення урини є трудомісткішим і тривалішим порівняно з вологою кислотною мінералізацією	МП: 87–117 %. Зразки, що містили насичені та ненасичені жири, омилювалися при розчиненні проб. Частточки омилених компонентів відокремлювалися від суміші флотуванням на поверхні розчину	Розчин КОН виявився найефективнішим екстрагентом
41	40	39	38	37	36

© О.М. Трохименко, В.В. Сухан

У іншому дослідженні повідомлено [36], що ступінь вилучення Sb розчином КОН становив 86%, проте триметилстибій з твердих відходів згаданим екстрагентом практично не вилучався.

Розчинення зразків з використанням NaOH з МХ обробкою здійснено для визначення валового вмісту брому у харчових продуктах [37], а також йоду в урині, молочних продуктах, стандартних зразках сухого молока і морепродуктів [38–40] і селену в продуктах тваринництва [41]. Для прискорення розкладу біологічної матриці до лужного розчину додають персульфат амонію [40].

Методи пробопідготовки у середовищі сильних основ для наступного визначення співіснуючих форм аналітів зібрано в табл. 2 [30,42–63].

Здатність аналітами утворювати у водних розчинах розчинні аніонні оксоформи використовують, насамперед, для вилучення з проб у лужному середовищі окремих форм As [42,43] і Cr [44–47].

Лужне середовище особливо широко використовується для вилучення As. As може бути присутнім в об'єктах аналізу у різних формах, причому арсенобетаїн є домінантною і практично нетоксичною формою As у складі риби, двостулкових молюсків і ракоподібних. Більш токсичні неорганічні форми As (арсеніт та арсенат) складають незначну частку у валовому вмісті арсену в цих об'єктах [42,43]. Для визначення неорганічних форм As використовують їх вилучення зі згаданих об'єктів у лужному середовищі, оскільки арсенітна та арсенатна кислоти мають значення pK ~9,2 [43].

Запропоновано [42] методики вилучення лужними розчинами з забруднених ґрунтів різних форм As: As(III,V), диметиларсенову (ДМА) та монометиларсенову (ММА) кислоти. Встановлено, що середовище NaOH є ефективним для згаданої мети: 0,1 М розчином NaOH вилучалося 46% As(III), 53% ДМА, 100% ММА і 84% As(V). Вилучення прискорюється при його поєднанні з УЗ обробкою.

Так, через 20 хв обробки УЗ вилучається 88% As(V), 85% ДМА, 98% ММА. Автори зазначають, що в кислих умовах, наприклад, у середовщі цитратного буферу вилучалося лише 3,3% As(III), 88% ДМА, 64 %ММА і 55% As(V).

Неорганічний As вилучають з проб риб етанольними розчинами NaOH з МХ обробкою [43]. Показано, що вилучення As(III) у цьому разі супроводжувалося перетворенням арсеніту в арсенат. Інші сполуки As (As(V), ММА і арсенобетаїн) за згаданих умов з проб не вилучалися.

Cr - це елемент, що, залежно від його ступеню окиснення, у лужному середовищі може кількісно переходити у розчин з твердих об'єктів аналізу. Cr і його сполуки широко використовуються у металургійній промисловості, що є домінантним джерелом виділення антропогенного Cr в довкілля. Чинники, що впливають на взаємне перетворення Cr(III) і Cr(VI), викликають особливий інтерес, оскільки Cr(VI) є набагато токсичнішим за Cr(III) [44–47]. Формальний потенціал відновлення (E_h) Cr(VI)/Cr(III) залежно від концентрації йонів водню у розчині змінюється від -0,04 (pH 13) до 0,52 (pH 7,4) і до 1,07 (pH 2). Отже, Cr(III) є термодинамічно стійкішим при менших значеннях E_h і pH. З огляду на це, лужні умови можна використовувати для стабілізації форм йонів Cr(VI).

Дані літератури свідчать, що окиснення Cr(III) до Cr(VI) суттєво залежить від його хімічних форм. Так, Cr_2O_3 і зістарений $Cr(OH)_3$ важче окиснюються, ніж аквайон Cr^{3+} і свіжоосаджений $Cr(OH)_3$ [45,46]. Реагенти і умови, що використовуються для вилучення Cr(VI) із проб, мусять вилучати всі форми Cr(VI), не викликати його відновлення до Cr(III) і окиснення наявного Cr(III) до Cr(VI). Цим вимогам відповідає саме сильнолужне середовище [47].

Зіставлено [32] вилучення Cr(VI) з ґрунтів дистильованою водою, фосфатним буфером з pH 7, карбонатно-гідроксидним розчином з pH 11,8 (без нагрівання та з нагріванням при 90–95°C) та розчином NaOH з pH 13 з УЗ обробкою. Карбонатно-гідроксидний розчин при нагріванні вилучає >90% Cr(VI), причому окисно-відновні реакції за участю йонів Cr практично не спостерігаються. Водою і фосфатним буфером вилучається 71% і 79% Cr(VI) відповідно, причому 8% Cr(VI) змінює свій ступінь окиснення. Обробка розчином NaOH без нагрівання і цим же розчином з УЗ обробкою, виявилася не такою ефективною, як застосування карбонатно-гідроксидного розчину з нагріванням [52]. Досліджено вплив гумінової матриці на вилучення Cr(VI) у лужному середовищі [53] і встановлено, що вона дещо зменшує стійкість Cr(III) у ході пробопідготовки.

Визначення окремих форм Cr в зразках твердих відходів металургійного виробництва здійснено в роботі [48]. Спочатку зразки обробляють карбонатно-гідроксидним розчином для вилучення Cr(VI). Далі для вилучення із залишку Cr(III) і металічного хрому здійснюють плавлення з $NaHSO_4$ і наступну обробку плаву розчином HCl. За такої обробки зміни ступеню окиснення хрому не спостерігали. Методика дозволяє диференціювати Cr(VI), розчинний Cr(III) у вигляді моногідроксо-комплексу $Cr(OH)^{2+}$, нерозчинний Cr_2O_3 і металічний хром.

Таблиця 2. Пробопідготовка у розчинах сильних основ для наступного визначення вмісту співіснуючих форм аналітів *(скорочення: ВЕРХ-ІЗП-МС – високоефективна рідинна хроматографія з ІЗП МС; ІХ-ІЗП-МС – іонна хроматографія з ІЗП МС; ІХ-УФ – ІХ з ультрафіолетовою спектрофотометрією; ГХ-ЕЗД – газова хроматографія з електронохахватним детектором; ГХ-АФС – ГХ з атомно флуоресцентною спектрофотометрією; ДРК-ІЗП-МС – динамічна реакторна комірка з ІЗП МС; ІР-ІЗП-МС – ізотопне розбавлення з ІЗП МС; СФ УФ-видима – спектрофотометрія в ультрафіолетовій та видимій частині спектру; МЗП – метод зупиненого потоку; ВЕРХ-ЕТ-ААС – ВЕРХ з електротермічною ААС; ВЕРХ-ХП-АФС – ВЕРХ з АФС холодної пари; ТФМЕ твердофазна мікроекстракція; ДМК – диметиларсенова кислота; ММК – монометиларсенова кислота; МП – міра правильності; NaBPr4 – тетрапропілборат натрію; NaBEt4 - тетраетилборат натрію)*

Визначуваний компонент	Об'єкт аналізу		Методика пробопідготовки		Метод аналізу	Примітки	Література
W, що входить до складу оксидів вольфраму	Оксиди Mo, W, Co	Відходи Mo	Маса зразків 0,1–0,5 г, мікрохвильове опромінення проб	Стадія 1: 50 мл 10 % $LiOH·H_2O$ (3,4 атм., 30 хв); стадія 2: 50 мл HCl (3,4 атм., 30 хв); стадія 3: 25 мл HF (тигель закривають і гріють на водяній бані до повного розчинення зразка)	Полуменева ААС	У лужному середовищі з проб вилучається лише вольфрам, що входить до складу його оксидів; карбід вольфраму і металічний вольфрам залишаються у нерозчинному залишку	30
				Стадія 1: 10 мл 10 % $LiOH·H_2O$ (3,4 атм., 15 хв); стадія 2: 10 мл HNO_3, 10 мл HF (3,4 атм., 15 хв)			
As(III), ДМА, ММА і As(V)	Ґрунти		По 20 г ґрунту (розмір часточок ≤250 мкм) вносять у шість стаканів об'ємом 400 мл і додають у кожний з них по 150 мл дейонованої води. Далі до одного з стаканів додають певну кількість As(III), а до наступних трьох відповідно ДМА, ММА і As(V). До п'ятого стакана додають суміш чотирьох згаданих вище сполук As, а до шостого стакана добавку арсену не вносять. Вміст стаканів витримують при 70°C упродовж тижня. Після цього по 0,2 г таким чином підготовленого ґрунту вносять в 15 мл центрифужні пробірки, додають по 5 мл екстрагентів, піддають обробці УЗ впродовж 20 хв. Далі суміш центрифугують 15 хв. Розчин над осадом використовують для визначення різних форм арсену. Екстрагенти: дейонована вода; 5%-ова оцтова кислота; 1,0 М ортофосфорна кислота; цитратний буфер з pH 3 (10 мМ цитратна кислота + 0,1 М NaOH); суміш 10 мМ дигідрогенфосфату амонію і NH_4OH, pH 5,8		ВЕРХ ІЗП МС	Ліпша ефективність вилучення досягається у разі використання NaOH	42
Неорганічний As	Риба		Методика А – наважку розмороженої риби або знежиреного ацетоном м'яса риби (див. методику Б) вміщують у кварцеву склянку і додають 10 мл лужно-спиртової суміші (2 мл 3 М NaOH, 3 мл води, 5 мл етанолу). Зразки обробляють при температурі кипіння (90°C) в МХ печі. Після охолодження вміст тиглів розбавляють водою до загальної маси 11 г. Далі суміш фільтрують через фільтр з діаметром пор 0,45 мкм і одержаний розчин пропускають через картридж для видалення ліофільних сполук. Перші 2 мл фільтрату відкидають, а далі весь фільтрат збирають для визначення різних форм арсену. Методика Б – для видалення жиру 1 г зразка скумбрії обробляють 1 год 5 мл ацетону при слабкому механічному струшуванні. Ацетонову фракцію зливають, а залишок ацетону видаляють витримуванням обробленого зразка впродовж ночі при кімнатній температурі. Знежирені зразки обробляють за методикою А		ВЕРХ ІЗП МС	Методика дозволяє кількісно визначати неорганічний As (As(III) і As(V)) у зразках риби у вигляді As(V)	43

© О.М. Трохименко, В.В. Сухан

Cr(III), Cr(VI)	Cr(VI)			Cr(III), Cr(VI)
Тверді техногенні зразки	Ґрунти, мул, осади і подібні зразки водних екосистем	Залишки переробки хромітової руди, леткий попіл, стандартний зразок річкового осаду 1645	Оточуюче повітря	Пластикові і металеві решітки транспортних засобів
До 10 мг зразка додають 10 мл розчину (0,25% NaOH – 0,40% Na_2CO_3) для вилучення розчинного Cr(VI) і деякої частини малорозчинних сполук Cr(III) при 70°C в УЗ бані. Суміш фільтрують і лужним розчином доводять об'єм фільтрату до 100 мл. Залишок на фільтрі (нерозчинні сполуки Cr(III) і металевий Cr) переносять у 20 мл платиновий тигель, висушують і поступово підвищують температуру до 1000°C. Охолоджують, додають 0,5 г $NaHSO_4$ і сплавляють, знову охолоджують і плав обробляють 2 мл 12 М HCl і додають 14 мл суміші (1:1) 3% NaOH – 4% Na_2CO_3. Далі знижують pH до 1–4, додаючи 0,5 мл 12 М HCl, і розбавляють до 100 мл	Зразки обробляють сумішшю розчинів 0,28 М Na_2CO_3 і 0,5 М NaOH, нагрівають при 90–95°C впродовж 60 хв для розчинення Cr(VI) і стабілізації його ступеню окиснення	До 1 г зразка відходів додають 0,71 г Na_2CO_3 і дейоновану воду до загального об єму 25 мл, вносять 5 мл 2,5 М NaOH і точну аліквоту розчинів $^{50}Cr(III)$ і $^{53}Cr(VI)$ (кількість доданих солей ізотопів залежить від вмісту Cr(III) і Cr(VI) у зразках). Вміст тиглів нагрівають 1 год при 93°C або 10 хв при 150°C (МХ обробка у відкритих тиглях). Охолоджують, залишок оброблюють водою і суміш фільтрують (фільтр з розміром пор 0,2 мкм). Фільтрати підкислюють до pH 1–2 азотною кислотою і аналізують	Впродовж 24 год прокачують повітря через 100 мл 0,02 М KOH. Одержаний розчин підкислюють до pH 8 (2%-ова HNO_3), пропускають через колонку з силікагелем, знову підкислюють до pH 2,9, додають 2 мл 5%-вого APDC і струшують 15 хв при кімнатній температурі. Далі додають 5 мл $CHCl_3$ і знову струшують 15 хв. Після розшарування (10 хв) зливають хлороформний шар, а водну фазу повторно обробляють $CHCl_3$. Екстракти об'єднують, висушують досуха, залишок розчиняють у 20%-вій HNO_3 і розбавляють водою до 5 мл	Розроблено кілька варіантів методики вилучення Cr(VI). За одним з них до 1,5 г зразку додають 20 мл води (pH 8 за NaOH) і кип'ятять у відкритому скляному тиглі 5 хв. Нерозчинний залишок промивають водою, розчин і промивні води збирають у колбу на 25 мл і розбавляють водою до мітки. Для видалення антикорозійних покриттів розроблено додаткову методику. Ці експерименти виконано з використанням 10 мл води і буферного розчину з pH 8,9 (0,05 М $(NH_4)_2SO_4$ – 0,05 М NH_4OH) для обробки в УЗ бані 1,5 г зразку в закритому скляному тиглі. Одержаний розчин розбавляють до 25 мл. Встановлено оптимальний час УЗ обробки. Методику апробовано на 4 типах антикорозійних покриттів
ІР ІЗП МС	ІХ ІЗП МС, спектрофотометрія (реакція Cr(VI) з дифенілкарбазидом)	ІР ІЗП МС	ДРК ІЗП МС	ВЕРХ ІЗП МС
МП: біля 100%	Вилучення у лужному середовищі мінімізує відновлення Cr(VI) та окиснення Cr(III)	При пробопідготовці за розробленою методикою не відбувається зміна ступенів окиснення хрому	Методика придатна для визначення Cr(VI) у повітрі. Показано, що Cr(VI) у процесі пробопідготовки не перетворюється в Cr(III), проте ~13 % Cr(III) окиснюється до Cr(VI)	На відміну від методики вилучення, описаної у стандарті E ISO 3613, вилученням Cr(VI) у лужному середовищі одержано задовільні результати для двох типів покриттів. Проте, одержано занижені результати за пропонованою методикою для двох інших зразків
48	47	46	45	44

Cr(VI)	Cr(VI)	Cr(III), Cr(VI)	Cr(VI) у складі розчинного хромату (натрію) у присутності нерочинного хромату (свинцю) та сума Cr(VI) у складі розчинного та нерочинного хромату
Подрібнені рослини та решти від їх сталювання	Ґрунт	Тверді техногенні зразки	Хромумісні сертифіковані зразки промислових відходів
До зразка додають 10 мл буферного розчину з pH 8 (0,05 M $(NH_4)_2SO_4$ та 0,05 M NH_3) і піддають УЗ обробці при 40°C. Утворений розчин пропускають через колонку, наповнену аніонообмінною смолою і поглинені аніони елююють згаданим вище буферним розчином. Далі елюат підкислюють двома краплинами 37% HCl і змішують з 2 мл 0,02 M розчину дифенілкарбазиду	По 2,5 г зразка вміщують у 45 ємностей об'ємом 250 мл, які ділять на 5 груп по 9 ємностей у кожній. Далі кожну групу ділять на три підгрупи по три ємності. До кожної групи з 9 ємностей додають у підгрупи з трьох ємностей: а) Cr_2O_3 – 37 мл суспензії, що містить 6,6 ммоль/л Cr_2O_3, еквівалентну добавці 10 г Cr(III) на кг ґрунту; б) K_2CrO_4 – 1,25 мл 98,5 мМ розчину Cr(VI), еквівалентну 10 г Cr(VI) на 1,0 кг ґрунту; в) контрольні підгрупи без добавки Cr. Далі додають 50 мл розчину-екстрагенту. Розчини-екстрагенти: дистильована вода (pH 7,0), фосфатний буфер (0 5 мМ KH_2PO_4, pH 5,0); карбонат-гідроксидний розчин (0,28 мМ Na_2CO_3/0,55 мМ NaOH, pH 11,8) з нагріванням (60–90°C) та без нього; 0,15 М NaOH (pH 13) з 30–45 хв опроміненням УЗ. Далі об'єм усіх зразків розбавляють до 120 мл	Зразок масою 2,5 г вміщують у 250 мл скляний стакан ємністю 250 мл, додають певну аліквоту ^{50}Cr(III) і ^{53}Cr(VI) і 50 мл 0,5 М NaOH або 2,8 М Na_2CO_3. Далі вносять 61 мг $Mg(NO_3)_2$ і 0,5 мл 1 М K_2HPO_4/KH_2PO_4 (фосфатний буфер з pH 7). Стакан накривають годинниковим скельцем і нагрівають 60 хв за 90–95°C з неперервним перемішуванням. Постулово охолоджують до кімнатної температури і кількісно переносять в апарат для фільтрування. Фільтрат і промивні води збирають у мірну колбу ємністю 100 мл і розбавляють до мітки дистильованою водою	До зразка в центрифужних пробірках додають 10 мл суміші розчинів 0,05 М $(NH_4)_2SO_4$ і 0,05 М NH_4OH (pH 8) (розчинний хромат) або 0,05 М Na_2CO_3/0,05 М NaOH (для вилучення нерозчинного у воді хромату і загального хрому) і піддають дії УЗ бані
МЗП СФ УФ-вид	СФ УФ-видима	IC-ICP-MS	IX УФ
Методика виявилась придатною для визначення Cr(VI) на рівні 9 мкг/л з задовільним вилученням Cr(VI) з реальних зразків	Серед досліджених середовищ гарячий карбонат-гідроксидний розчин є найпридатнішим середовищем для вилучення Cr(VI)	Використання лужної пробопідготовки гарантує мінімальне перетворення Cr(III) в Cr(VI) і навпаки	Методика пробопідготовки є придатною для подальшого визначення Cr(VI) у зразках з твердою матрицею
54	52,53	51	50

© О.М. Трохименко, В.В. Сухан

CH_3Hg^+	CH_3Hg^+	CH_3Hg^+	$^{200}Hg^{2+}$, CH_3Hg^+, $CH_3{}^{200}Hg^+$		Cr(VI)
Біологічні тканини, сертифіковані матеріали	Риба	Осадові відкладення водойм	Риба, донні відклади		Випари, що супроводжують процеси зварювання сплавів
До 0,15 г зразка додають 6 мл 25% метанольного розчину KOH і суспензію гомогенізують у закритих пробірках МХ обробкою (30–180 сек, 48–132 W). До одержаного охолодженого до кімнатної температури. лужного розчину додають 6 мл дихлоретану, 4,5 мл конц. HCl і 10 хв струшують у ділильній лійці. Органічний шар відокремлюють і стадію екстракції повторюють. Органічні шари об'єднують і розчинник випарюють струменем N_2, а сухий залишок розчиняють в ультрачистій воді	До 30–80 мг зразка в політриф-торетиленових флаконах додають 10 мл 25% метанольного розчину KOH, струшують в УЗ бані 2 год до повного руйнування тканин зразка. Об'єм одержаного розчину доводять до 10 мл метанолом і зберігають до процесу аналізу в темному місці. Далі водну фазу етилюють дериватизацією $NaBEt_4$ і здійснюють кріогенний захват в ХР колонці, ГХ розділення та детектування летких сполук ртуті	Оптимізовано методику вилучення аналітів зі зразків у лужному середовищі (KOH/CH_3OH) в УЗ бані з наступною екстракцією аналіту органічним розчинником. На сертифікованих зразках протестовано лужні і кислотні методики пробопідготовки з різним часом УЗ обробки	Розроблено три методики вилучення аналітів зі зразків: методом відгонки та методами кислотного (5 мл 6 М HCl або суміш 5 мл 1 М H_2SO_4/1,5 М KBr і 1 мл 1 М $CuSO_4$, струшують 1 год) і лужного (5 мл 25%-вого метанольного розчину KOH або 5 мл розчину, що містив 0,25 М Bu_4NBr і 4 М KOH) вилучення. До одержаних лужних розчинів аналітів додають 5 мл 6 М HCl. Далі всі розчини обробляють 5 мл толуолу. Випарюють 4 мл толуольного розчину в ротаційному випарнику (5 хв, 60°C), залишок розчиняють у 10 мл води. Для консервування, за необхідності, до одержаного розчину проби додають 100 мкл 1 М HCl	Випари збирають за допомогою полікарбонатних мембранних фільтрів з розміром пор 8 і 0,4 мкм. Фільтри зі зразками занурюють у 10 мл лужного буферу (2% NaOH – 3% Na_2CO_3) і перемішують. Далі суміш фільтрують через паперовий фільтр, фільтр промивають буфером з pH 6,4 (HCO_3^-/H_2CO_3). Одержаний розчин зразка аналіту мав pH 12
ВЕРХ-ХП-АФС	ГХ ААС	ГХ ЕЗД	ГХ ІЗП МС	ЕТ-ААС	
Виявлено різну стійкість $(CH_3)_2Hg$ і $(C_2H_5)_2Hg$ до дії МХ опромінення. Межа визначення 10 мкг/кг, стандартне відхилення <8% для $(CH_3)_2Hg$ при вмісті у межах 0,15–3 мг/кг. Результати визначення задовільно відповідають сертифікованому вмісту аналіту в зразках	Абсолютна межа детектування становить 4 пкг Hg для CH_3Hg^+ і 75 пкг Hg для лабільної Hg^{2+}. Межа визначення за оптимізованою методикою становить 4 нг Hg для CH_3Hg^+ і 75 нг Hg для лабільної Hg^{2+} на г тканин риб. У разі аналізу стандартних зразків одержано результати з задовільною точністю і відтворюваністю	Метод лужної пробопідготовки виявився придатним для аналізу стандартних зразків з задовільними точністю, відтворюваністю, експресністю та простотою виконання	Обидві методики лужної пробопідготовки дають артефакти CH_3Hg^+. Розчин KOH/MeOH метилює $^{200}Hg^{2+}$. 0,0060% доданих спідів $^{200}Hg^{2+}$. Розчин Bu_4NBr/KOH викликає більший ступінь (0,03%) перетворення $^{200}Hg^{2+}$. Кислотне вилучення сумішшю H_2SO_4,KBr, $CuSO_4$ не викликає появи жодних артефактів	Одержано задовільну відтворюваність результатів визначення Cr(VI) у лужному середовищі	
59	58	57	56	55	

$(CH_3)_2Hg$, $(C_2H_5)_2Hg$	$(CH_3)_2Hg$	$(CH_3)_2Hg$, Hg^{2+}	$(CH_3)_2Hg$ і $(C_2H_5)_2Hg$
Ґрунти, зразки риб, донні осади	Тканини риб	Стандартні зразки тканин риб, річкова вода	Метанольний розчин NaOH
Зразок масою 0,2 г змішують з 2 мл води і перемішують. Далі додають 2 мл 6 М КОН і струшують ніч. До утвореного розчину додають 2 мл 6 М HCl, 4 мл підкисленого розчину суміші KBr/$CuSO_4$, 2 мл CH_2Cl_2 і струшують 2 год. Утворену суміш центрифугують, фазу CH_2Cl_2 видаляють, а до водного розчину додають 1 мл 0,01 М $Na_2S_2O_3$ і знову струшують 45 хв. Утворену суміш центрифугують, відбирають 0,4 мл водної фази і змішують з 0,3 мл підкисленого розчину суміші KBr/$CuSO_4$ і 0,15 мл CH_2Cl_2. Струшують 15 хв, перемішують у спецміксері і для аналізу відбирають 0,1 мл фази CH_2Cl_2	Зразок масою 0,25 г, збагаченого $(CH_3)_2{}^{198}Hg$, струшують з 20 мл 25%-вого метанольного розчину КОН. Для ТФМЕ 100 мкл розчину переносять у 50 мл скляну ємність і додають 20 мл 1 М розчину ацетату натрію і 1 мл 1% $NaBPr_4$, ємність закривають і струшують 10 хв. Далі аналіт з сорбенту десорбують у ГХ колонці	Обробка зразків риби: 100–200 мг зразка змішують з 10–20 мл 25% метанольного розчину КОН і струшують в УЗ бані 3 год. Для аналізу річкової води використовують 17 мл зразка. Перед ТФМЕ (силікагелеві волокна з прищепленим полі(диметилсилоксаном)) здійснюють дериватизацію йонної ртуті за допомогою $NaBEt_4$	До 5 мл метанольного розчину NaOH вносять добавки $(CH_3)_2Hg$ і $(C_2H_5)_2Hg$ та обробляють МХ опроміненням впродовж різного часу (від 2 до 10 хв) та за різної потужності (від 20 до 160 W). Далі 50 мкл одержаного розчину змішують з 5 мл 1 М ацетату натрію (pH 5) і після додавання 500 мкл 1% розчину $NaBPh_4$ здійснюють твердофазну мікроекстракцію при перемішуванні на магнітній мішалці
ГХ-АФС	ТФМЕ-ГХ-ІЗП-МС	ГХ-МС	ТФМЕ-ГХ-піроліз-АФС
При вилученні аналітів у лужному середовищі з наступною рідинною екстракцією утворюються уніфіковані розчини зразка, що придатні для наступного аналізу кількома незалежними методами (на відміну від розчинів, що утворюються при кислотному розчиненні проб з наступною рідинною екстракцією)	Покращення точності визначення $(CH_3)_2Hg$ досягнуто завдяки використанню методу ізотопного розбавлення	Метод придатний для окремого визначення $(CH_3)_2Hg$ і лабільної Hg^{2+}. Межа визначення для 20 мл вихідного розчину зразка з використанням ТФМЕ без рідинної десорбції (газова десорбція з ін'єкцією в ГХ) становить 7,5 і 3,5 нг/л для $(CH_3)_2Hg$ і Hg^{2+} відповідно. Межа визначення для 1,5 мл зразка з ТФМЕ з рідинною десорбцією становить 6,7 і 8,7 нг/л для $(CH_3)_2Hg$ і Hg^{2+} відповідно	Мали місце проблеми в інтерпретації результатів аналізу завдяки неорганічній ртуті, що містилася в буферному розчині і метанольному розчині NaOH. $(CH_3)_2Hg$ проявляє більшу стійкість до дії МХ опромінення порівняно з $(C_2H_5)_2Hg$. $(CH_3)_2Hg$ практично не руйнується за 8 хв МХ обробки при 120 W або 4 хв при 160 W. Для $(C_2H_5)_2Hg$ одержано кількісні результати при МХ обробці 2 хв при 40 W. Це надає можливість окремо визначати $(C_2H_5)_2Hg$ у присутності $(CH_3)_2Hg$ та суму $(C_2H_5)_2Hg$ і $(CH_3)_2Hg$
63	62	61	60

© О.М. Трохименко, В.В. Сухан

Для обох ступенів окиснення хрому одержано кількісні результати методом «введено-знайдено».

Встановлено оптимальні умови вилучення монометилртуті (CH_3Hg^+) розчинами лугів з донних відкладень [56]. У ході пробопідготовки використано метанольний розчин КОН і розчин, що містив КОН і Bu_4NBr. Метод виявився придатним для роздільного визначення $(CH_3)_2Hg$ і лабільної Hg^{2+} [61,62]. Показано [60], що $(CH_3)_2Hg$ проявляє більшу стійкість до дії МХ опромінення порівняно з $(C_2H_5)_2Hg$. Так, $(CH_3)_2Hg$ практично не руйнується за 8 хв МХ обробки при 120 W або за 4 хв при 160 W. Досягнуто кількісне вилучення $(C_2H_5)_2Hg$ при МХ обробці впродовж 2 хв при 40 W. Це надало можливість визначати окремо $(C_2H_5)_2Hg$ у присутності $(CH_3)_2Hg$ та суму $(C_2H_5)_2Hg$ і $(CH_3)_2Hg$ [60,63].

Загалом, використання лужного середовища в поєднанні з нагріванням або МХ чи УЗ обробкою в закритих чи відкритих тиглях є зручною альтернативою кислотному розчиненню проб і потребує подальшого розвитку. Пробопідготовка з використанням розчинів сильних основ характеризується такими особливостями:

1) у ході пробопідготовки, зазвичай, не змінюється ступінь окиснення металів;

2) лужне середовище придатне для вилучення та подальшого визначення співіснуючих форм деяких елементів;

3) пробопідготовка розчинами сильних основ легко поєднується з умовами подальшого визначення аналітів різноманітними методами аналізу;

4) межі застосування лужної пробопідготовки розширюються застосуванням нагрівання, УЗ чи МХ опромінення та додаванням до проб пероксиду водню.

Отже, розчинення проб чи вилучення з них аналітів водними розчинами сильних основ можна успішно використовувати для подальшого визначення як валового вмісту, так і вмісту окремих форм низки компонентів у різноманітних об'єктах аналізу.

Розвиток цього напрямку є особливо перспективним для розробки методик вилучення з матриці елементів, розчинних у лужному середовищі (катіони I-ої, II-ої груп Періодичної системи елементів, галогеніди тощо), та для елементів, які утворюють у цьому середовищі стійкі розчинні комплекси з ЕДТА (катіони перехідних та важких металів у нижчих ступенях окиснення) або утворюють розчинні аніонні оксоформи (неметали, катіони перехідних металів у вищих ступенях окиснення, амфотерні метали).

У разі багатокомпонентного аналізу зразків перспективним уявляється розвиток двостадійних методів пробопідготовки: попереднє вилучення згаданих аналітів у лужному середовищі без повної руйнації матриці та наступна кислотна пробопідготовка з повним переведенням матриці та відповідних аналітів у розчин.

Література

1. Rock R. A handbook of decomposition methods in analytical chemistry, International Textbook Company, London, 1979.–420 p.
2. Sulcek Z., Povondra P. Methods of decomposition in inorganic analysis, CRC Press, Boca Raton. 1989.–380 p.
3. Stoeppler M. (Ed.). Sampling and sample preparation. Practical guide for analytical chemists, Springer, Berlin, 1997.–450 p.
4. Кубракова И.В. Микроволновое излучение в аналитической химии: возможности и перспективы использования // Успехи химии.–2002.–Т. 71, N 4.–P. 327–340.
5. Кубракова И.В., Еремин С.А., Плетнев И.В., Моходоева О.Б., Морозова В.А., Хачатрян К.С. Подготовка проб в условиях микроволнового нагрева // Методы и объекты химического анализа.–2006.–Т. 1, N 1.–С. 26–34.
6. Flores É.M., Barin J.S., Mesko M.F., Knapp G. Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels – A brief overview and recent applications // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2007.–V. 62, N 9.–P. 1051–1064.
7. Moraes D.P., Mesko M.F., Mello P.A., Paniz J.N.G., Dressler V.L., Knapp G., Flores É.M.M. Application of microwave induced combustion in closed vessels for carbon black-containing elastomers decomposition // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.–2007.–V. 62, N 9.–P. 1065–1071.
8. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Интенсификация пробоподготовки при определении элементов-примесей в пищевых продуктах // Журн. аналит. химии.-1999.-Т. 54, № 1.-С. 6-16.
9. Mesko M.F., de Moraes D.P, Barin J.S., Dressler V.L., Knapp G., de Moraes É.M.F. Digestion of biological materials using the microwave-assisted sample combustion technique // Microchemical Journal.–2006.–V. 82, N 2.–P. 183–188.
10. Smith F.E., Arsenault E.A. Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry // Talanta.–1996.–V. 43, N 8.–P. 1207–1268.
11. Hoenig M. Preparation steps in environmental trace element analysis – facts and traps // Talanta.–2001.–V. 54, N 6.–P. 1021–1038.
12. Бек Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984.–141 с.
13. Трохименко О.М., Зайцев В.Н. Кинетическое определение иодида по реакции Кольтгофа-Сендела с использованием дифениламин-n-сульфокислоты // Журн. аналит. химии.–2004.–Т. 59, № 5.–С. 491–494.
14. Трохименко О., Зайцев В., Писарева Н. Фотометричне визначення йодату в йодованій кухонній солі // Вісник Київського нац. ун-ту імені Тараса Шевченка. Хімія.–2006.–Т. 43.–С. 55–56.
15. Ананьєва В., Трохименко О., Хворов М., Голуб О. // Визначення різних форм йоду у висо-

комінералізованих геотермальних водах Кримського півострова // Вісник Київського нац. ун-ту імені Тараса Шевченка. Хімія.–2007.–Т. 44.–С. 10–12.

16. Пат. № 49246А Україна. 5G01N30/48. Спосіб визначення йодид-йонів у воді / О.М. Трохименко, В.М. Зайцев.–№ 2002043650; Заявл. Опубл. 16.09.2002; Бюл. № 9.–10 с.

17. Методика виконання вимірювань вмісту загального йоду у водах, напоях та харчових продуктах кінетичним фотометричним методом 081/12-0146-04. Атестовано УКРМЕТРТЕСТ-СТАНДАРТом від 17.09.2004 р / В.М. Зайцев, О.М. Трохименко, Є.О. Писарев, Н.Є. Писарева.–Київ: УКРМЕТРТЕСТ-СТАНДАРТ, 2004.–18 с.

18. ДСТУ 4816:2007. Продукти харчові. Методи визначення загального йоду / В.М. Зайцев, Є.О. Писарев, Н.Є. Писарева, О.М. Трохименко та інші..–Київ: Держстандарт України, 2007.–22 с.

19. Сухан В.В., Верба В.В., Запорожець О.А. Застосування іммобілізованих високомолекулярних ЧАС для концентрування та визначення Cr(VI) та Mn(VII) // Наукові записки НаУКМА: Спец.випуск.–2002.– Ч. II.–С. 38–43.

20. Nóbrega J.A., Santos M.C., de Sousa R.A., Cadore S., Barnes R.M., Tatro M. Sample preparation in alkaline media // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.–2006.–V. 61, N 5.–P. 465–495.

21. Hoenig M., de Kersabie A.-M. Sample preparation steps for analysis by atomic spectroscopy methods: present status // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.–1996.–V. 51, N 11.–P. 1297–1307.

22. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика: Моногр.–Д.: Вид–во Дніпропетр. ун–ту, 2001.–264 с.

23. Чмиленко Ф.А., Бакланов О.М. Використання ультразвукового випромінювання у хімічному аналізі.–Горлівка: Вид–во «ПП Ліхтар», 2009.–172 с.

24. Макаровская Я.Н., Экспериандова Л.П., Бланк А.Б. Обработка природной воды при помощи ультразвукового и ультрафиолетового разложения гуминовых веществ // Журн. аналит. химии.–2003.–Т. 58, № 2.–С. 130–135.

25. Luque de Castro M.D., Priego-Capote F. Ultrasound-assisted preparation of liquid samples // Talanta.–2007.–V. 72, N 2.–P. 321–334.

26. Tagami K., Uchida S., Hirai I., Tsukada H., Takeda H. Determination of chlorine, bromine and iodine in plant samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry after leaching with tetramethyl ammonium hydroxide under a mild temperature condition //Analytica Chimica Acta.–2006.–V. 570, N 1.–P. 88–92.

27. Martins P., Pozebon D., Dressler V.L., Kemieciki G.A. Determination of trace elements in biological materials using tetramethylammonium hydroxide for sample preparation //Analytica Chimica Acta.–2002.–V. 470, N 2.–P. 195–204.

28. Batista B.L., Grotto D., Rodrigues J.L., Souza V.C. Barbosa Jr.F. Determination of trace elements in biological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with tetramethylammonium hydroxide solubilization at room temperature //Analytica Chimica Acta.–2009.–V. 646, N 1-2.–P. 23–29.

29. Matusiewicz H., Golik B. Determination of major and trace elements in biological materials by microwave induced plasma optical emission spectrometry (MIP-OES) following tetramethylammonium hydroxide (TMAH) solubilization // Microchemical Journal.–2004.–V. 76, N 1-2.–P. 23–29.

30. Zehr B.D., VanKuren J.P., McMahon H.M. Inorganic microwave digestions incorporating bases //Anal. Chem.–1994.–V. 66, N 13.–P. 2194–2196.

31. Filgueiras A.V., Lavilla I., Bendicho C. Ultrasound-assisted solubilization of trace and minor metals from plant tissue using ethylenediaminetetraacetic acid in alkaline medium // F. Journal of Anal. Chem.–2001.–V. 369, N 5.–P. 451–456.

32. Kannamkumarath S.S. , Wuilloud R.G. Caruso J.A. Studies of various elements of nutritional and toxicological interest associated with different molecular weight fractions in brazil nuts // Journal Agric. Food Chem.–2004.–V. 52, N 19.–P. 5773–5780.

33. Wuilloud R.G., Kannamkumarath S.S., Caruso J. A. Multielemental speciation analysis of fungi porcini (boletus edulis) mushroom by size exclusion liquid chromatography with sequential on-line UV-ICP-MS detection // Journal Agric. Food Chem.–2004.–V. 52, N. 5.–P. 1315–1322.

34. Costa L.M., PhD thesis. Digestion of aluminium and oils in microwave ovens with cavity and focused radiation. Universidade Federale de Sao Carlos, Sao Carlos, Brasil, 2003.–120 p.

35. Krachler M., Emons H. Extraction of antimony and arsenic from fresh and freeze-dried plant samples as determined by HG-AAS // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry–2000.–V. 368, N 5.–P. 702–707.

36. Lintschinger J., Schramel O., Kettrup A. The analysis of antimony species by using ESI-MS and HPLC-ICP-MS // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry.–1998.–V. 361, N 2.–P. 96–102.

37. Miyahara M., Saito Y. Determination of bromide ions in food by unsuppressed ion chromatography with ultraviolet detection after microwave digestion in a sealed PTFE vessel // Journal Agric. Food Chem.–1994.–V. 42, N 5.–P. 1126–1131.

38. Bílek R., Bednář J., Zamrazil V. Spectrophotometric determination of urinary iodine by the Sandell-Kolthoff reaction subsequent to dry alkaline ashing. Results from the Czech Republic in the period 1994–2002 // Clin Chem Lab Med.–2005.–V. 43, N. 6.–P. 573–580.

39. Niedobová E., Machát J., Otruba V., Kanický V. J. Vapour generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry in determination of total iodine in milk // Anal. At. Spectrom.–2005.–V. 20.–P. 945–949.

40. Gu F., Marchetti A.A., Straume T. Determination of iodine in milk and oyster tissue samples using combustion and peroxydisulfate oxidation // Analyst.–1997.–V. 122.–P. 535–537.

© О.М. Трохименко, В.В. Сухан

41. Xu F., Ni Z., Qiu D., You J., Hu W., Yang P. Alkaline fusion-alkaline mode HG-ICP spectrometry for selenium determination // Anal. At. Spectrom.–2002. –V. 17.–P. 534–536.

42. Kahakachchi C., Uden P.C., Tyson J.F. Extraction of arsenic species from spiked soils and standard reference materials // Analyst.–2004.–V. 129.–P. 714–718.

43. Larsen E.H., Engman J., Sloth J.J., Hansen M., Jorhem L. Determination of inorganic arsenic in white fish using microwave-assisted alkaline alcoholic sample dissolution and HPLC-ICP-MS // Analytical and Bioanalytical Chemistry.–2005.–V. 381, N 2.–P. 339–346.

44. Séby F., Gagean M., Garraud H., Castetbon A., Donar O.F.X. Development of analytical procedures for determination of total chromium by quadrupole ICP–MS and high-resolution ICP–MS, and hexavalent chromium by HPLC–ICP–MS, in different materials used in the automotive industry // Analytical and Bioanalytical Chemistry.–2003.–V. 377, N 4.–P. 695–701.

45. Li Y., Pradhan N.K. , Foley R, Low G.K.C. Selective determination of airborne hexavalent chromium using inductively coupled plasma mass spectrometry // Talanta.–2002.–V. 57, N. 6.–P. 1143–1153.

46. Huo D., Kingston H.M. Correction of Species Transformations in the Analysis of Cr(VI) in Solid Environmental Samples Using Speciated Isotope Dilution Mass Spectrometry // Anal. Chem.–2000.–V. 72, N 20.–P. 5047–5054.

47. Coedo A.G., Dorado T., Padilla I., Alguacil F.J. Speciation of chromium in steelmaking solid wastes by selective retention on ion-exchange media and determination by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry // Journal Anal. At. Spectrom.–2000.–V. 15.–P. 1564–1568.

48. SW-846 EPA 3060A. Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium. In Test Methods for Evaluating Solid Waste. Update II. USA Enviromental Protection Agency, Washington, DC. 1998.–80 p.

49. Ashley K, Andrews R.N., Cavazos L., Demange M. Ultrasonic extraction as a sample preparation technique for elemental analysis by atomic spectrometry // Journal Anal. At. Spectrom.–2001.–V. 16.–P. 1147–1153.

50. Tirez K., Brusten W., Cluyts A., Patyn J., De Brucker N. Determination of hexavalent chromium by species specific isotope dilution mass spectrometry and ion chromatography–1,5-diphenylcarbazide spectrophotometry // Journal Anal. At. Spectrom.–2003.–V. 18.–P. 922–932.

51. Hintelmann H. Comparison of different extraction techniques used for methylmercury analysis with respect to accidental formation of methylmercury during sample preparation // Chemosphere.–1999.–V. 39, № 7.–P. 1093–1105.

52. James B.R., Petura J.C., Vitale R.J., Mussoline G.R. Hexavalent chromium extraction from soils: A comparison of five methods // Environ. Sci. Technol.–1995.–V. 29, N 9.–P. 2377–2381.

53. PettineM., Capri S. Removal of humic matter interference in the determination of Cr(VI) in soil extracts by the diphenylcarbazide method // Analytica Chimica Acta.–2005.–V. 540, N 2.–P. 239–246.

54. Wang J. Determination of hexavalent chromium in industrial hygiene samples using ultrasonic extraction and flow injection analysis // Analyst.–1997.–V. 122.–P. 1307–1312.

55. Milačič R., Ščančar J., Tušek J. Determination of Cr(VI) in welding fumes by anion-exchange fast protein liquid chromatography with electrothermal atomic absorption spectrometric detection // Analytical and Bioanalytical Chemistry.–2002.–V. 372.–P. 549–553.

56. Tirez K., Brusten W., Cluyts A., Patyn J., De Brucker N. Determination of hexavalent chromium by species specific isotope dilution mass spectrometry and ion chromatography–1,5-diphenylcarbazide spectrophotometry // Journal Anal. At. Spectrom.–2003.–V. 18.–P. 922–932.

57. Caricchia A.M., Minervini G., Soldati P., Chiavarini S., Ubaldi C., Morabito R. GC-ECD determination of methylmercury in sediment samples using a SPB-608 capillary column after alkaline digestion // Microchemical Journal.–1997.–V. 55, № 1.–P. 44–55.

58. Fischer R., Rapsomanikis S., Andreae M.O. Determination of methylmercury in fish samples using GC/AA and sodium tetraethylborate derivatization // Anal. Chem.–1993.–V. 65, N 6.–P. 763–766.

59. Ramalhosa E., Segade S. R., Pereira E., Duarte A., Vale C. Microwave treatment of biological samples for methylmercury determination by high performance liquid chromatography–cold vapour atomic fluorescence spectrometry // Analyst.–2001.–V. 126.–P. 1583–1587.

60. Abrankó L., Jókai Z., Fodor P. Investigation of the species-specific degradation behaviour of methylmercury and ethylmercury under microwave irradiation // Anal. and Bioanal. Chem.–2005.–V. 383, № 3.–P. 448–453.

61. Cai Y., Bayona J.M. Determination of methylmercury in fish and river water samples using in situ sodium tetraethylborate derivatization following by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry // Journal of Chromatography A.–1995.–V. 696, N. 1.–P. 113–122.

62. Yang L., Mester Z., Sturgeo R.E. Determination of methylmercury in fish tissues by isotope dilution SPME-GC-ICP-MS // Journal Anal. At. Spectrom.–2003.–V. 18.–P. 431–436.

63. Cai Y., Tang G., Jaffé R., Jones R. Evaluation of some isolation methods for organomercury determination in soil and fish samples by capillary gas chromatography–atomic fluorescence spectrometry // Int. Journal Environ. Anal. Chem.–1997.–V. 68.–P. 331–345.