# Пробопідготовка у середовищі гідроксиду тетраметиламонію для наступного визначення валового вмісту та співіснуючих форм аналітів

**О.М. Трохименко**

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

Надійшла: *17 червня 2011 р* / Затверджена до друку: *21 листопада 2011 р*

*Розглянуто публікації з пробопідготовки розчинами гідроксиду тетраметиламонію для наступного визначення валового вмісту та співіснуючих форм аналітів в біологічних зразках рослинного та тваринного походження і об'єктах довкілля (води, ґрунти, донні осади). Узагальнено дані літератури з застосування гідроксиду тетраметиламонію для вилучення з матриці низки елементів, що утворюють розчинні сполуки в лужному середовищі, у тому числі у присутності етилендіамінтетраацетатної кислоти. Встановлено, що цей підхід є особливо придатним для визначення летких елементів (I, Br, As, Cd, Hg, Sb) та елементів, що утворюють малорозчинні сполуки у середовищі азотної кислоти (Sb, Sn), для їх наступного визначення методом атомної абсорбції, оскільки середовище гідроксиду тетраметиламонію не є агресивним стосовно графітової трубки електротермічного атомізатора. Підкреслено, що обмеженням застосування згаданого середовища в пробопідготовчих процесах є одержання розчинів з високою концентрацією органічних сполук та високою в'язкістю.*

***O.M. TROHIMENKO.*** *SAMPLES PREPARATION BY TETRAMETHYLAMMONIUM HYDROXIDE FOR NEXT DETERMINATION OF COEXISTING FORMS OF ANALYTES. Publications are considered with samples treatment solutions of tetramethylammonium hydroxide for determination of both gross maintenance and maintenance of coexisting forms of analytes in biological samples of plant and animal origin and the environment (water, soil and bottom sediments). Are analyzed these literatures from application of tetramethylammonium hydroxide for an extraction from a matrix rows of elements, which form soluble connections in an alkaline medium, including in the presence of ethylenediaminetetraacetic acid. It is set that this approach is especially suitable for determination of volatile elements (I, Br, As, Cd, Hg, Sb) and elements which form littlesoluble compounds in the medium of nitrate acid (Sb, Sn), for their next determination by the method of atomic absorption, as an environment of tetramethylammonium hydroxide is not aggressive in relation to the graphite furnace of electro-thermal atomizator. Underline, that limitation of application of the mentioned medium in samples treatment is a receipt of solutions with the high concentration of organic compounds and high viscidity.*

**Ключові слова:** пробопідготовка, гідроксид тетраметиламонію, валовий вміст, співіснуючі форми аналіту

**Keywords*:*** samples preparation, tetramethylammonium hydroxide, gross maintenance, coexisting forms of analytes

Деякі сучасні атомно-спектрометричні методи аналізу дозволяють прямо визначати неорганічні складові в зразках з органічною матрицею без попередньої обробки проб [1,2]. Однак, більшість спектроаналітичних методів ґрунтуються на введенні у прилад зразків у рідинному стані. Отже, зазвичай, необхідно розчиняти зразки перед аналізом [3] з утворенням істинних чи неістинних розчинів або вилучати з них аналіт у розчин [4]. Це призвело до розвитку різних методів обробки зразків (сухої лужної [5] з наступною екстракцією з сухого залишку аналітів та вологих кислотної [6] чи лужної [7]) за кімнатної чи підвищених температур, у тому числі з електромагнітною [8–10] чи акустичною інтенсифікацією [10–12].

Як зазначалося [13], лужне середовище при пробопідготовці використовують для вилучення з матриці низки елементів, які утворюють розчинні сполуки в цьому середовищі (катіони металів I-ої, II-ої груп Періодичної системи елементів, галогени у формі галогенідів тощо), утворюють у ньому стійкі комплекси з етилендіамінтетрацетом (ЕДТА) (катіони перехідних та важких металів у нижчих ступенях окиснення) або утворюють розчинні аніонні оксоформи (неметали, перехідні метали у вищих ступенях окиснення, амфотерні метали).

У даній роботі розглянуто вологу пробопідготовку зразків у середовищі лужного реагенту гідроксиду тетраметиламонію для вилучення як окремих компонентів з проб, так і повного пере-

 © О.М. Трохименко

ведення зразків у розчин для наступного визначення валового вмісту або окремих форм аналітів, переважно металів та металоїдів. Загальні питання з використання ТМАГ в аналізі розглянуто, зокрема, в [14,15]. Застосування в пробопідготовці біологічних зразків високомолекулярних четвертинних амонієвих сполук (солуен–1-гексадецил-триметиламоній бромід, луматон) згадується в [16,17].

Комерційний препарат гідроксид тетраметиламонію (ТМАГ) (хімічна формула $(CH_3)_4NOH$) є лужним розчином з pH 13.4–14.7. Як реагент, він постачається виробниками у вигляді 25 чи 10%-вого водного або 25%-вого метанольного розчинів. Реагент є безбарвною стабільною за кімнатної температури рідиною з різким амінним запахом. Пара цього реагенту викликає подразнення дихальних шляхів [18]. Стічні води, що містять ТМАГ, очищають двостадійним методом: піролізом ТМАГ до тетраметиламонію та каталітичним розкладом останнього до $N_2$, $H_2O$ і $CO_2$ [19].

ТМАГ, як сильна основа, викликає гідролітичне руйнування та наступне метилювання естерних, амідних і деяких етерних зв'язків за температур 250–300°C. З огляду на це, ТМАГ застосовують для термохемолізу біомакромолекул за порівняно низьких температур для ідентифікації C–O зв'язків та для піролізу органічних сполук за температур 500–600°C, за яких відбувається руйнування C–C зв'язків структурного ланцюга [20]. Так, ТМАГ використано для досліджень таких природних хімічних сполук, як гуміни [20,21], лігніни [22] та ліпіди після екстракції їх діетиловим етером і омилення до жирних кислот [23–25] тощо.

Дані літератури свідчать, що ТМАГ є досить поширеним реагентом для вилучення з проб з органічною матрицею металів та металоїдів для наступного визначення їх валового вмісту чи співіснуючих форм.

Особливу увагу привертають автоматизовані чи напівавтоматизовані методики з незначними затратами ручної праці і часу пробопідготовки. Крім підвищення продуктивності праці вони забезпечують зменшення втрат зразка в ході обробки та зменшення ступеню забруднення проб компонентами матеріалів посуду [26–28].

Обробку проб за різних масових співвідношень зразок/ТМАГ здійснюють при перемішуванні за допомогою механічних струшувачів, магнітних мішалок чи ультразвуку. Пробопідготовку зразків у середовищі ТМАГ здійснюють за кімнатної температури та за температур 60–120°C з використанням водяної бані, мікрохвильового опромінення в закритих чи відкритих тиглях та ультразвукової обробки проб. Час пробопідготовки коливається від кількох хвилин до десятків годин.

Для повного розчинення проб суспензію проби з розчином ТМАГ дією ультразвукового чи мікрохвильового опромінення переводять в істинний розчин, що вводять в аналізатор. У разі вилучення аналітів у розчин без неповного розчинення проб, для відокремлення розчину від нерозчинного залишку застосовують центрифугування, фільтрування чи гомогенізацію суспензій.

### *Визначення валового вмісту металів та металоїдів*

Визначення валового вмісту металів та металоїдів після пробопідготовки у середовищі ТМАГ зібрано в табл. 1 [29–67]**.** Значення «холостих проб» та межі виявлення Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Se, Sn і Zn виявилися нижчими у разі пробопідготовки у середовищі ТМАГ [36] порівняно з кислотною пробопідготовкою.

Застосування ТМАГ, як і сильнолужного середовища, є особливо придатним для підготовки зразків при визначенні таких елементів, як Sb і Sn, які є малорозчинними у кислому (азотна кислота) середовищі [34].

Описано гомогенізацію суспензій біологічних тканин для визначення Cd, Cu і Pb [35], Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Se [58] та Se [62] в біологічних матеріалах атомно-абсорбційним методом. Методика складається з мацерації проби в блендері у середовищі водно-етанольного розчину ТМАГ і наступному проходженні суміші через клапан гомогенізатора під тиском (34.58 MPa). Одержано колоїдний розчин без видимих твердих зважених часточок, що є стабільним впродовж принаймні 6 днів. Проте помічено, що в процесі гомогенізації в зразок вносяться металічні забруднення. Загалом, одержання дрібнодисперсних суспензій та неістинних розчинів біологічних проб, отриманих у середовищі ТМАГ, у разі їх однорідності та відсутності великих за розміром часточок, забезпечує задовільні результати аналізу [53].

У разі аналізу підготовлених проб атомною абсорбцією, за необхідності, обирають модифікатори, що є розчинними у лужному середовищі (ванадат [64], вольфрамат [65], фосфат [41], у тому числі з добавками платинових металів [66]). Незадовільні метрологічні характеристики методики визначення Al згаданим методом пов'язують [67] з накопиченням карбонвмісних залишків у графітовій трубці атомізатора. Для подолання цієї проблеми використано ТМАГ, як хімічний модифікатор, що сприяє розкладу в графітовій трубці органічних решток і запобігає нарощуванню в ній карбонвмісного залишку.

Зазначено [35], що середовище ТМАГ, на відміну від кислотного та сильнолужного, не є агресивним стосовно графітової трубки, що дозволяє здійснювати понад 1000 циклів розпилення у разі визначення Cd.

Результати, отримані при визначенні Cd, Cu, Pb, Zn після розчинення тканин та гомогенізації шерсті піддослідних тварин у середовищі ТМАГ [29], задовільно узгоджуються з результатами, одержаними шляхом кислотного розчинення проб з використанням концентрованих азотної кислоти чи суміші азотної і хлорної кислот. Однак, використання для побудови градуювальних графіків розчинів металів, приготовлених на 5%-вій $HNO_3$, як стандартних, виявилося непридатним.

**Таблиця 1.** Пробопідготовка у розчинах гідроксиду тетраметиламонію для наступного визначення валового вмісту аналітів*

| Аналіт | Об'єкт аналізу | Методика пробопідготовки | Метод аналізу | Примітки | Л-ра |
|---|---|---|---|---|---|
| Cd, Cu, Zn, Pb | Внутрішні органи підопідослідних тварин (щури) | До 250 мг зразка додають 2–4 мл 25%-вого р-ну ТМАГ, а за 2 хв 2 мл води. Одержану суспензію оброблюють 2–4 хв УЗ (40 Вт) і розбавляють водою до певного об'єму | ААС-п | Стандартні р-ни аналітів, що приготовлено на 5%-вій $HNO_3$, є непридатними для побудови ГГ (вплив в'язкості р-нів та поверхневого натягу на швидкість розпилення проб). Методика є експресніщою і безпечнішою порівняно з кислотною пробопідготовкою | 29 |
| Al, Cd, Cu, Mn | Препарати тканин людини | Он-лайн розклад протеїнів 25%-вим р-ном ТМАГ при нагріванні до 60°C | ААС-е | Точність у разі визначення Al була незадовільною | 30 |
| Co | Біологічні зразки різного походження | | | За метрологічними характеристиками визначення в р-нах проб має переваги перед визначенням шляхом внесення твердого зразка в графітову піч | 31 |
| Zn | Сироватка крові людини | Аліквоту зразка (100 мкл) ін'єктують в потік 5%-вого р-ну ТМАГ та 0.5 М р-ну цитрату натрію, змішують з 0.01%-вим р-ном хромогенного реагенту в 0.5 М ацетаті амонію та 1%-вим р-ном тритону X-100 в 0.5 М HCl ($\lambda_{max}$=560 нм). Хромогенний реагент: динатрієва сіль 2-(5-бромо-2-піридилазо)-5-[*N*-n-пропіл-*N*-(3-сульфопропіл)аміно]фенолу | СФ | $s_R$=3.3% для 1.2 мкг/мл (n=50) | 32 |
| K, Na, Ca, Mg, P, Zn, Ni, Al, Fe, Mn, Cu, Sr, | Морські водорості, мідії, волосся, листя чаю, рисове борошно, печінка великої рогатої худоби, інше | До 50 мг сухого зразка додають по 1 мл 25%-вого р-ну ТМАГ і 0.2 М ЕДТА, перемішують 4 год за 85°C. Охолоджують, додають 2 мл води і в закритому контейнері витримують 4 год за 120°C. Знову охолоджують, додають 2 мл води, підкислюють до pH 8–9, розбавляють водою до 5 мл і центрифугують 3 хв | ІЗП-ОЕС | Точність у разі визначення Al та Fe залежала від природи зразка | 33 |
| As, Se, Te, Ag, Cr, Cu, V, Ni, Mn, Co, Cd, Pb, Sb, Sn, Bi | Тканини тварин, листя фруктових дерев, яєчний порошок | На кожен мг зразка додають 2 мкл (тканини тварин і яєчний порошок) та 2 мл (листя) 25%-вого ТМАГ. Проби витримують 2 год за 90°C | ЕТВ-ІЗП-МС | Високу точність аналізу отримано для сертифікованих матеріалів. Проблеми з точністю виникали при визначенні Cr і Cd в зразках яловичини | 34 |
| Cd, Cu, Pb | Біологічні тканини (печінка і нирки оленів) | Мацерація матриці проби в середовищі ТМАГ–етанол у блендері (20000 об/хв, 60 сек) з наступним проходженням суміші через клапан гомогенізатора під тиском (34.58 MPa) | ААС-е | Колоїдний розчин, що одержано, не містив видимих зважених часточок і був стабільним впродовж принаймні 6 днів. Однак, в ході гомогенізації до зразка вносяться металічні забруднення | 35 |
| Ca, Zn, Fe, K, Mg, Na, P, Se, Cu, Mn, Sn | Кава, сухе молоко | *Розчинна кава*: до 350 мг зразка додають 500 мкл 25%-вого р-ну ТМАГ і перемішують 10 хв за 80°C.<br>*Сухе молоко*: до 350 мг зразка додають 1 мл води, 1 мл 25%-вого р-ну ТМАГ і витримують в автоклаві 30 хв (незбиране молоко) чи 20 хв (знежирене молоко) за 80°C.<br>Після пробопідготовки об'єм проб доводять до 25 мл водою | ІЗП-ОЕС | МВ у разі зразків молока була нижчою порівняно зі зразками кави | 36 |


© О.М. Трохименко

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Na, K, Ca, Mg, Zn, Cu, Fe, Sr | Морепродукти, печінка великої рогатої худоби, сухе молоко | До 250 мг зразка додають 2–4 мл 25%-вого р-ну ТМАГ, а за 2 хв 2 мл води. Одержану суспензію оброблюють 2–4 хв УЗ (40 Вт) і розбавляють водою до 10 мл | МІП-ОЕС | Рекомендовано використовувати метод стандартних добавок | 37 |
| Cu, Cd, Ni, Pb, Mn, Cr | Морські водорості, тканини морських тварин | До 250 мг зразка додають 4 мл 25%-вого р-ну ТМАГ, витримують за кімнатної т-ри 18 год або при нагріванні 45 хв. в УЗ бані. Об'єм проб розбавляють до 25 мл | ААС-п, ААС-е | Після пробопідготовки при зберіганні за кімнатної т-ри впродовж 3-х років зразки не змінювали свого складу за аналітами. Використано $Mg(NO_3)_2$–Pd або $Mg(NO_3)_2$–$NH_4H_2PO_4$, як хімічні модифікатори | 38 |
| Cd, Pb, Ni, Cr, Cu, Ag | Сухе молоко, яловичина, печінка великої рогатої худоби | До 0.10–0.26 мг зразка додають 1 мл 25%-вого р-ну ТМАГ і нагрівають на водяній бані (60–70°С) 1 год. Залишають на 30 хв за кімнатної т-ри і доводять об'єм до 10 мл | ААС-е | МВ для Cr, Ni, Ag, Pb, Cd виявилася вищою порівняно з кислотною пробопідготовкою | 39 |
| As, Cd, Pb, Se | Яловичина | До 300 мг зразка додають 1.2 мл 20%-вого р-ну ТМАГ, герметично закривають і витримують 10 хв за 60°С. Після охолодження розбавляють водою до 25 мл | | При визначенні As і Se та Cd і Pb використано по 250 мкг нітратів Pd і Mg та Ir і Rh відповідно, як хімічних модифікаторів | 40 |
| As, Cd, Ni, Pb | Волосся людини | До 125 мг зразка додають 0.5 мл 25%-вого р-ну ТМАГ і в закритому посуді струшують 2 год за кімнатної т-ри або витримують 10 хв на водяній бані за 60–70°С | | У разі додавання ТМАГ до стандартних р-нів аналітів одержують нелінійні ГГ | 41 |
| Br, I | Печінка великої рогатої худоби, яловичина, свіже молоко, борошно, риба | До 0.5 г сухого зразка додають 20 мл 5%-ого р-ну ТМАГ і в закритому посуді витримують 3 год за 80°С у сушильній шафі. Далі розбавляють водою до 30 мл і фільтрують через мембранний фільт з розміром пор 0.45 мкм | МІП-МС | Одержано задовільні результати при аналізі стандартних зразків харчових продуктів | 42 |
| I | Сухе молоко, яєчний порошок, тканини тварин, сухі трави | Наважку зразка змішують з 1 мл 25%-вого р-ну ТМАГ і витримують у сушильній шафі 3 год за 90°С. Охолоджують, розбавляють до 25 мл і фільтрують через мембранний фільтр з розміром пор 0.45 мкм | ІЗП-МС | З великих за розміром часточок вилучення аналіту утруднене | 43 |
| | Сухе молоко, печінка великої рогатої худоби | До 0.5 г зразка з міткою $^{129}IO_3^-$ додають 4.5 мл води і 1 мл 25%-вого р-ну ТМАГ, витримують 3 год за 90°С. Далі пробу розбавляють до 25 мл | ІЗП-ІРМС | Методика пробопідготовки виявилася менш експресною порівняно з кислотною ($HClO_4$/$HNO_3$) пробопідготовкою | 44 |
| | Біологічні матеріали | Сироватку крові людини розбавляють 1:10 25%-вим р-ном ТМАГ. Наважки твердих проб (20–25 мг) в Pt пристрої озолюють за Шонігером з використанням 5 мл 0.1 М NaOH, як поглинаючого розчину | ІЗП-МС | Результати аналізу збігалися з вмістом аналітів у сертифікованих матеріалах, за винятком сертифікованого сухого молока | 45 |
| | Сухе молоко, морська риба (тріска), устриці, соєві продукти, молоко, яєчний порошок, трави, нирки свиней | До 200–500 мг зразка додають 5 мл води і 1 мл 25%-вого р-ну ТМАГ. Посуд герметично закривають і витримують у сушильній шафі 3 год за 90°С. Охолоджують, розбавляють до 25 мл, центрифугують і фільтрують через мембранний фільтр | ІЗП-МС | Одержані результати добре узгоджуються з атестованими значеннями | 46 |
| | Сухе та сире молоко | | СФ | Одержані результати добре узгоджуються з атестованим значенням у разі сухого молока | 47, 48 |
| Cu, I | Сухе молоко, сире молоко | *Сухе молоко*: 0.2 г зразка розчиняють в 50 мл суміші р-нів ТМАГ/КОН. *Сире молоко*: 0.5 мл проби змішують з 9.5 мл суміші р-нів ТМАГ/КОН. | МЗП-ІЗА-МС | Використання суміші ТМАГ/КОН поліпшує вилучення аналітів порівняно з використанням лише р-нів | 49, 50 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Приготування суміші ТМАГ/КОН: 20 мл 25%-вого р-ну ТМАГ змішують з 50 мл 1 М КОН і розбавляють водою до 1 л | | КОН чи амоніаку. Підготовлені проби є стабільними протягом принаймні 3 днів | |
| K, Na, Ca, Mg, Mn, Zn, Fe, Al, Cu, Ni, Zn, Pb | Печінка великої рогатої худоби, листя фруктових дерев, морські водорості, мідії, листя чаю | До 0.1 г сухого зразка додають по 2 мл 25%-вого р-ну ТМАГ і 0.2 М амоніачного р-ну ЕДТА, 10 хв перемішують, додають 1 мл води і в закритому тиглі витримують 30 хв в МХ печі. Далі р-н розбавляють до 10 мл, перемішують 5 хв і центрифугують 5 хв | ААС-п, ААС-е | ЕДТА утримує у розчинному стані метали, що є схильними до гідролізу в лужному середовищі | 51 |
| V, неорг. As, заг. As | Води | До 100 мл зразка, що містить менше, ніж 0.4 мкг/л аналіту, додають 8 мл р-ну молібдату і витримують 5 хв. Далі додають 2 мл р-ну броміду тетрафенілфосфонію і за 2 хв фільтрують через мембранний фільтр, що переносять у стаканчик і розчиняють в 0.4 мл 12,5%-вого р-ну ТМАГ. Суміш нагрівають 1 хв за 100°С, охолоджують, додають 1.2 мл 0.02 М р-ну нітрату цирконію і 2 мл води | ААС-е | Форма аналіту, що визначається, залежить від попередньої пробопідготовки, що не пов'язана з застосуванням ТМАГ. Р-н ТМАГ кількісно розчиняє мембранний етерно-целюлозний фільтр. Р-ни, що одержано, характеризувалися низькою в'язкістю | 52 |
| Неорг. Hg | Тканини морських тварин | Зразок масою 0.25 г змішують з 4 мл 25%-вого р-ну ТМАГ. За 5 хв додають воду до загального об'єму 25 мл і за 30 хв аналізують | МЗП-ХП-ААС | Р-ни зразків після пробопідготовки не змінювали свого складу за Hg впродовж 3-х місяців | 53 |
| Заг. Hg | Тканини морських тварин | Зразок масою 0.25 г змішують з 4 мл 4%-вого р-ну ТМАГ. За 5 хв додають воду до загального об'єму 25 мл і за 30 хв аналізують | | Завдяки автоматизованій системі зручно аналізувати великі партії зразків | 54 |
| | Кров людини, яловичина | До 300 мкл зразка додають 1 мл 10%-вого р-ну ТМАГ, витримують 1 год за кімнатної т-ри і додають 1 мл 2%-вої HCl | | Після пробопідготовки не спостерігали втрат Hg впродовж 24 год при зберіганні проб за 4°С. Метрологічні характеристики виявилися еквівалентними або ліпшими порівняно з кислотною пробопідготовкою | 55 |
| | Біологічні зразки | До 0.25 г стандартного зразка додають 4 мл 25%-вого р-ну ТМАГ і за 5 хв додають воду до загального об'єму 25 мл. Органічно зв'язаний меркурій перетворюють в неорганічний он-лайн додаванням р-ну $KMnO_4$ | | Он-лайн розкладання меркурій-органічних сполук є швидким і надійним способом рутинного визначення загального Hg в твердих біологічних зразках | 56 |
| Ag, Cd, Hg, Pb, Tl | Печінка великої рогатої худоби, тканини морських організмів | До 100 мг зразків (тканини морських організмів) чи 1000 мг (печінка великої рогатої худоби) додають відповідно 0.2 і 0.9 мл 25%-вого р-ну ТМАГ. Суміш нагрівають на водяній бані (30 хв, 100°С) і залишають за кімнатної т-ри на добу. Об'єм зразків доводять водою до 5 (тканини морських організмів) чи 15 мл (печінка великої рогатої худоби). Т-ра піролізу: 200°С для Hg, 600°С для Tl і Cd, 800°С для Ag і Pb. Т-ра випаровування: 1000°С для Hg і 2000°С для інших аналітів | ЕТВ-ІЗП-МС | МВ для зразків печінки виявилася вищою, ніж у разі кислотної пробопідготовки. Сіль Ir використовують, як хімічний модифікатор, у разі аналітів Pb і Hg та сіль Pd у разі Cd і Tl | 57 |
| Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Se | Печінка та нирки великої рогатої худоби, зразки рослинного походження | До 2 г свіжозаморожених тканин органів або їх стандартних зразків чи до 0.1 г сухих рослинних зразків додають 20 мл 25%-вого водно-етанольного (етанол: вода=1:9) р-ну ТМАГ і блендують за високої швидкості. Отриману суміш пропускають через клапан гомогенізатора за 38.9 МРа | ААС-е | У разі аналізу стандартних зразків для Se одержано занижені результати | 58 |
| Pb | | Сухі зразки розтирають в агатовій ступці і до 1 г зразка додають 0.5 г $(NH_4)_2HPO_4$. У вольфрамову кювету розпилювача вміщують 10 мг одержаної суміші і 50 | ЕТВ-ІЗП-ОЕС | | 59 |


© О.М. Трохименко

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Рослинні матеріали, у тому числі листя фруктових дерев | мкл 25%-вого р-ну ТМАГ. Кювети нагрівають за 150°С 50 сек, за 300°С 30 сек, за 1000°С 90 сек і за 2500°С пара аналіту з потоком газу-носія надходить в аналізатор | | Застосування ТМАГ та хімічного модифікатора $(NH_4)_2HPO_4$ дозволяє для побудови ГГ використовувати водні р-ни аналіту | |
| | Мідії, рисове борошно, печінка великої рогатої худоби, листя фруктових дерев, устриці | Сухі зразки розтирають в агатовій ступці і до 1 г зразка додають 1 г $(NH_4)_2HPO_4$. У вольфрамову кювету розпилювача вміщують 10 мг одержаної суміші і 35 мкл 25%-вого р-ну ТМАГ. Кювети нагрівають за 130°С 30 сек, за 200°С 20 сек, за 850°С 40 сек і за 2500°С випаровування 4 сек | ЕТВ-ІЗП-МС | | 60 |
| Si | Суміші діоксиду силіцію та силоксану з аскорбіновою кислотою, печінка свиней та великої рогатої худоби, яловичина | До 50–100 мг зразка додають 2 мл 25%-вого р-ну ТМАГ і 2.5 мл води та обробляють 30 хв в УЗ бані (600 Вт 10 хв, 800 Вт 30 хв), після охолодження розбавляють до 20 мл і пропускають через клапан гомогенізатора за 40.105 Па | ІЗП-ОЕС | Досягнуто високу точність при аналізі стандартних зразків | 61 |
| Se | Яєчний порошок, тканини морських тварин, пшеничне борошно, рапсове масло | До 0.2 г зразка додають 10 мл 10%-вого р-ну етанолу у воді, що містить 25% ТМАГ, обробляють 15 хв УЗ малої потужності. Суспезію пропускають через клапан гомогенізатора за 137.9 МПа і пробу витримують 4 год за 60°С при обережному перемішуванні кожні 15 хв | ААС-е | Після проходження через клапан гомогенізатора одержують квазі-стабільні суспензії, що можна аналізувати навіть за кілька днів, за умови зберігання їх за 4°С | 62 |
| | Сперматозоїди, тканини простати людини | Обробка проб за кімнатної т-ри водно-метанольним 25%-вим р-ном ТМАГ | | Отримано результати, що узгоджуються з результатами, одержаними за загальноприйнятим розчиненням проб (конц. $HNO_3$) | 63 |

***Скорочення:** *ААС-е – атомно-абсорбційна спектроскопія з електротермічною атомізацією, ААС-п – атомно-абсорбційна спектроскопія з полуменевою атомізацією, ГГ – градуювальник графік, ЕТВ-ІЗП-МС – мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою та з електротермічним випаровуванням, ЕТВ-ІЗП ОЕС – оптична емісійна спектрометрія з ЕТВ-ІЗП, ІЗП-ІРМС – мас-спектрометрія ізотопного розбавлення з ІЗП, МВ – межа виявлення, МЗП-ІЗП-МС – метод зупиненого потоку-ІЗП-МС, МЗП-ХП-ААС – МЗП холодної пари ААС, МІП-МС – МС з мікрохвильовою індуктивною плазмою, МХ – мікрохвильова обробка, СФ – спектрофотометрія, УЗ – ультразвукова обробка.*

Це пояснено залежністю швидкості розпилення розчинів проб від природи розчинника, зокрема впливом ТМАГ на в'язкість та поверхневий натяг розчинів [29].

Використано [30] розчин ТМАГ для розчинення тканин тіла людини для визначення Al, Cd, Cu, Mn. Усі метали, крім Al, успішно визначено атомно-абсорбційним методом. Обробку проб 25%-вим розчином ТМАГ в метанолі використано для визначення Se в сперматозоїдах і тканинах простати людини [63]. Зазначено, що результати, отримані з використанням ТМАГ для розчинення проб, добре узгоджуються з результатами, одержаними за загальноприйнятим розчиненням проб із застосуванням концентрованої $HNO_3$. Розроблені методики не вимагають нагрівання та застосування сильних кислот і є особливо придатними для біологічних зразків малої маси.

З огляду на здатність ЕДТА утворювати стабільні комплекси з багатьма металами, його додавання викликає поліпшення розчинення зразків у лужному середовищі. ТМАГ у присутності ЕДТА використано для підготовки рослинних зразків при визначенні 12 металів атомно-абсорбційним [51] та атомно-емісійним методами [33]. За цих умов час повного розчинення проб скорочено з 4 год до 30 хв [51].

Перетворення аналіту у гідрофобну сполуку з наступним концентруванням її твердофазною екстракцією на мембранному фільтрі та розчиненням матеріалу фільтра разом з концентратом у розчині ТМАГ, використано, зокрема, для визначення As у водах [52]. Одержані розчини характеризувалися меншою в'язкістю, ніж у разі використання сірчаної кислоти, як розчинника. Утворення молібдоарсенатного комплексу у присутності персульфату без нагрівання та з нагріванням дозволило визначати As(V) та загальний арсен (органічний + неорганічний), відповідно. Використання нітрату цирконію, як хімічного модифікатора, покращує метрологічні характеристики методик. При використанні ТМАГ виникають деякі труднощі, що пов'язані з високим значенням «холостої» проби [36].

Однак, у разі використання концентрованіших розчинів ТМАГ зазначено [51], що підвищені значення «холостих» проб не впливають на результати аналізу.

Повідомлено про низку аналітичних проблем, що виникають в ході аналізу після пробопідготовки в середовищі ТМАГ, пов'язаних як з природою аналітів [33,34] і матриці проб [33], так і наступного методу визначення, особливо у разі, коли концентрація аналіту є близькою до межі виявлення [36,49].

*Визначення співіснуючих форм металів та металоїдів*

Методики пробопідготовки у середовищі ТМАГ для наступного визначення співіснуючих форм аналітів зібрано в табл. 2 [68–86].

Згадані методики стосуються, головним чином, визначення співіснуючих форм As, Pb, Hg, Sn, I. Зазначимо, що селективність визначення окремих форм елементів забезпечується не лише пробопідготовкою у середовищі ТМАГ, але й, в окремих випадках [68], наступним методом визначення, зокрема, застосуванням хроматографічних методів аналізу.

Здійснено пробопідготовку в середовищі ТМАГ для визначення станумморганічних сполук [68,71], а саме трибутил- і трифеніл-стануму.

Обробка проб розчином ТМАГ в малопотужній мікрохвильовій печі дозволила зменшити в 20 разів час, необхідний для розчинення біоматеріалів без руйнування зв'язків Sn–C [70].

Поєднання пробопідготовки в середовищі ТМАГ, газохроматографічного розділення та атомно-абсорбційного детектування дозволило розробити надійну методику визначення окремих алкілпохідних плюмбуму та його загального вмісту [73].

Застосування середовища ТМАГ у разі біологічних тканин дозволило розробити прості, точні і експресні методики пробопідготовки без розкладання алкілпохідних меркурію для наступного визначення його форм [74–79,83].

Методика [84] характеризується незадовільним відтворенням (12–81%), ймовірно, тому, що у разі неповного розчинення проб частина меркурію не вилучається з твердих часточок, а отже не взаємодіє з відновником $NaBH_4$.

**Таблиця 2.** Пробопідготовка у розчинах гідроксиду тетраметиламонію для наступного визначення вмісту співіснуючих форм аналітів*

| Аналіт | Об'єкт аналізу | Методика пробопідготовки | Метод аналізу | Примітки | Л-ра |
|---|---|---|---|---|---|
| Sn (трифеніл-станум і трибутил-станум) | Тканини риб | До 0.1 г зразка додають 5 мл 25%-вого р-ну ТМАГ, перемішують магнітною мішалкою 4 год за 60°C. Далі додають 20 мл буферу з pH 5, 1.3 мл оцтової кислоти, 1 мл розчину $NaB(C_2H_5)_4$ і 1 мл гексану, що містить внутрішній стандарт, і екстрагують аналіт 5 хв | ГХ-АЕД | Результати визначення трибутил-стануму були ліпшими порівняно з результатами, одержаними для нестійкого трифеніл-стануму. Методика з використанням ТМАГ є експреснішою порівняно з кислотним розкладом | 68 |
| Трифеніл-станум | Картопля, мідії | До 0.5 г висушених виморожуванням зразків додають 5 мл 25%-вого р-ну ТМАГ, нагрівають 1 год за 60°C. Охолоджують і додають 30 мл амонійного буферу (pH 8), 0.5 мл 1 %-вого р-ну $NaB(C_2H_5)_4$ і витримують 15 хв за 85°C | ТФМЕ-КГХ-ІЗП-МС | Використання відповідних внутрішніх стандартів має важливе значення для отримання точних результатів | 69 |
| Моно-, ди- і трибутил-станум | Тканини риб | До 0.1–0.2 г ліофілізованих тканин риби додають 5 мл 25%-вого р-ну ТМАГ і 3 хв витримують в МХ-печі. До р-ну додають 15 мл води і оцтову к-ту до pH 5. Далі додають 1 мл р-ну $NaB(C_2H_5)Et_4$ і 1 мл гексану, що містить внутрішній стандарт (тетрабутил-станум), струшують 5 хв і піддають МХ-опроміненню 2 хв. Суміш перед аналізом витримують до освітлення | КГХ-ААС-е | Мікрохвильова піч суттєво скорочує час, необхідний для розчинення зразків без руйнування Sn–C-зв'язків | 70 |
| Органічно зв'язаний станум (трибутил-станум, трифеніл-станум) | Рослинні матеріали (водорості та городина) | Порівняно результати визначення аналітів після пробопідготовки у середовищах HCl, $CH_3COOH$, NaOH, ТМАГ, суміші ензимів. Найліпшими виявилися результати у разі HCl. Модифіковано методику з використанням ТМАГ та одержано задовільну відтворюваність | ААС-е | Морські водорості в межах міста містили до 0.8 мг Sn в кг проби. Виявлено сліди стануму в бадиллі квасолі. Результати є підтвердженням переносу станум-органічних сполук від забруднених вод до рослинних організмів | 71 |
| | | *Методика 1:* До 1–5 г зразка додають 10–20 мл 25%-вого р-ну ТМАГ і витримують півдоби за кімнатної т-ри. Суміш розбавляють до | ГХ-ААС | Додаткові кроки в методиці 2 дозволяють зменшити втрати аналіту | 72 |


© О.М. Трохименко

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Алкіл-плюмбум | Листя дерев, трави | 400 мл і фільтрують через паперовий фільтр, що згодом промивають 100 мл води. Екстрагують аналіт з фільтрату і дериватизують перед визначенням.<br>*Методика 2.* Методика включає додаткові кроки для уникнення втрат аналіту. Перед зважуванням пробу подрібнюють у рідкому азоті розтиранням у ступці. Це дозволяє уникнути стадії фільтрування. 1 г порошкоподібного зразка оброблюють 30 мл 25 %-вого р-ну ТМАГ 2 год при перемішуванні | | | |
| Діалкіл-плюмбум, тріалкіл плюмбум, заг. плюмбум | Тканини риб, донні осади | *Тканини риб*: до 2 г зразка додають 5 мл 25%-вого р-ну ТМАГ і витримують на водяній бані 1–2 год за 60°С до повного розчинення. Охолоджують, нейтралізують до pH 6–8, додають 2 г NaCl, 3 мл діетилдитіокарбамату натрію, 3 мл бензолу і струшують 2 год. Далі суміш центрифугують і 1 мл бензольного шару струшують 10 хв з 0.2 мл н-BuMgCl. Суміш промивають 2 мл 0.5 М $H_2SO_4$ для видалення надлишку реактиву Гриньяра. Органічний шар відокремлюють, сушать безводним $Na_2SO_4$ і 10–20 мкл вносять у прилад.<br>*Донні осади*. До 1–2 г сухого чи 5 г вологого зразка додають 10 мл води, 6 г NaCl, 1 г KI, 2 г бензоату натрію, 3 мл діетилдитіокарбамату натрію і додають 3 мл бензолу. Струшують 2 год і центрифугують. Органічний шар відокремлюють, сушать безводним $Na_2SO_4$ і 10–20 мкл вносять в прилад | ГХ-ААС | Методики є корисними для вивчення розкладу тетраалкіл-плюмбуму та міграції алкіл-плюмбуму в навколишньому середовищі | 73 |
| Неорг. і загальнй меркурій | Біологічні тканини (омари, м'язи і печінка акул) | До 0.25 г зразку додають 4 мл 10%-вого водно-метанольного р-ну ТМАГ і через 5 хв розбавляють до 25 мл водою (р-н А). Загальний меркурій визначають ін'єкцією 10 мкл р-ну А в графітову піч (піроліз за 800°С). Для визначення неорганічного меркурію до 250 мкл р-ну А додають 125 мкл 37 мг/мл іод-оцтової кислоти, 125 мкл 25 мг/мл тіосульфату натрію і 20 мкл оцтової кислоти. 10 мкл одержаного р-ну вводять в графітову піч, сушать при 120° С для видалення органічного меркурію. Неорганічний меркурій, що залишився, випаровують піролізом за 800°С | ЕТВ-ІЗП-МС | У застосуванні хімічних модифікаторів не було потреби. Метод стандартних добавок. МВ 0.05 мкг/г, при визначенні 2.5 мкг/г $s_R$=7.8% | 74 |
| $Hg^{2+}$, $CH_3Hg^+$ | Тканини риб | До 0.2 г зразка додають 5 мл 25%-вого р-ну ТМАГ. Суміш оброблюють 20 хв МХ при 20 Вт. Далі нейтралізують 1.3 мл 99 % оцтової кислоти і додають 20 мл ацетатного буферу з pH 5. Охолоджують, додають 1 мл р-ну $NaB(C_2H_5)_4$, 1 мл гексану і струшують 7 хв. Для ліпшого розшарування суміш центрифугують 2 хв, додають воду до певного об'єму і знову центрифугують 3 хв | ГХ-МІПАЕ | Методика пробопідготовки є придатною для визначення різних форм меркурію | 75 |
| $CH_3{}^{200}Hg^+$, $C_3H_5{}^{199}Hg^+$ $^{201}Hg^{2+}$; | Тканини мишей | У 10 мл центрифужні пробірки вносять 6–149 мг зразка, додають по 50–200 мкл водних р-нів $CH_3{}^{200}Hg^+$, $C_2H_5{}^{199}Hg^+$, і $^{201}Hg^{2+}$ (11–580 нг/мл) і 2 мл р-ну 25%-вого р-ну ТМАГ. Суміш струшують 3,5 год, доводять pH до 9 боратним буфером і додають 0.3 мл 4 М HCl. Далі додають 1 мл діетилдитіокарбамату натрію і 1 мл насиченого розчину NaCl. Струшують і додають 2.5 мл толуолу. Вміст пробірок перемішують 5–10 хв, 5 хв центрифугують (5800 об./хв.), органічну фазу відокремлюють і виморожують, додають 0.3 мл н-BuMgCl, витримують 5 хв за кімнатної т-ри для завершення реакції. Ор- | ГХ-ІЗП-МС | До 9% $C_2H_5Hg^+$ розкладається до $Hg^{2+}$ під час пробопідготовки і тому важливим є використання форм меркурію, як внутрішнього стандарту | 76 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | ганічний шар промивають для видалення надлишку реактиву Гриньяра 0.5 мл 0.6 М $H_2SO_4$. Центрифугують і 2 мл толуольного р-ну використовують для аналізу | | | |
| $CH_3Hg^+$, неор. меркурій, заг. меркурій | Тканини тунця, акули, мідії | Зразок масою 0.1–0.2 г та 5 мл 25%-вого р-ну ТМАГ піддають МХ-опроміненню (45 Вт 2.5 хв). До обробленої проби додають 15 мл води і ацетатний буфер до pH 4. Далі додають 1 мл 1%-вого р-ну $NaB(C_2H_5)_4$ і 2 мл гексану. Суміш струшують 5 хв. Додавання $NaB(C_2H_5)_4$ повторюють двічі. Суміш центрифугують 2 хв (2000 об./хв) і аліквоту органічного шару вводять до колонки приладу | ГХ-АЕД | Не спостерігали втрат окремих форм та загального меркурію під час пробопідготовки | 77 |
| $CH_3Hg^+$, неорг. меркурій | Тканини акули, щуки, устриць | У центрифужні пробірки вносять 50–300 мг сухого зразка, по 100 мкл водних стандартних р-нів $Me^{198}Hg$ і $^{201}Hg^{2+}$, 2–5 мл 20%-вого р-ну ТМАГ. Суміш оброблюють 1–2 год УЗ. Далі до 0,5 мл одержаного р-ну додають 0.2 мл 4.4 М оцтової або 0.2 М тартратної к-т (pH 4), центрифугують (5 хв, 3700 об./хв), фільтрують через фільтр (розмір пор 0.45 мкм), відбирають аліквоту шприцем для аналізу | ВЕРХ-ІЗП-МС | В ході обробки, залежно від матриці, до 11.5% неорганічного Hg метилювалося і до 6.26% $CH_3Hg^+$ деметилювалося | 78 |
| | Стандартні біологічні зразки | До 0.1–0.5 г висушеного виморожуванням зразка додають 5 мл 25%-вого р-ну ТМАГ і 2–4 хв оброблюють МХ (40–60 Вт), охолоджують і струшують з 5 мл метанолу. Аліквоту одержаного р-ну (50–300 мкл) вводять в систему з кріогенним захватом та генерацією гідридів | ГХ-ААС-е | МВ для обох аналітів 3 нг/г | 79 |
| $CH_3Hg^+$, $(CH_3)_2Hg$, монобутилмеркурій, $Hg^{2+}$, заг. меркурій | Морська риба (тунець, меч-риба, сардини) | Розроблено чотири методики вилучення для кожної форми меркурію окремо: обробка проб HCl; лужно-метанольна обробка ТМАГ; лужно-метанольна обробка КОН; вилучення додецилсульфатом натрію | МЗП-ХП-ААС | Надійні результати (для загального Hg) одержано лише у разі кислотної пробопідготовки. Пробопідготовка у середовищі ТМАГ призвела до низької відтворюваності і утворення артефактів $(CH_3)_2Hg$ | 80 |
| $Hg^{2+}$, заг. меркурій | Сертифіковані біологічні зразки, морська риба, морепродукти | Визначають неорганічний меркурій, а після пробопідготовки загальний. Для цього зразок масою 0.25 г перемішують 5 хв з 4 мл 25 %-вого р-ну ТМАГ | ХП-ААС. Відновник $SnCl_2$ | МВ 0.1 мкг/л. При визначенні 20 мкг/л $s_R$=2%. При зберіганні р-нів проб впродовж принаймні 3 місяців їх склад за аналітами не змінювався | 81 |
| $Hg^{2+}$, орг. та заг. меркурій | Біологічні зразки | Визначають неорганічний меркурій, а після пробопідготовки загальний. Вміст органічного меркурію розраховують за відповідною різницею. Зразок масою 0.25 г перемішують 5 хв з 4 мл 25 %-вого р-ну ТМАГ. Органічно зв'язаний меркурій визначають після обробки р-нів проб р-ном $KMnO_4$ | ХП-ААС. Відновник $NaBH_4$ | При визначенні 20 мкг/л $s_R$=1.3% (n=11) | 82 |
| $CH_3Hg^+$, неорг. меркурій, заг. меркурій | Морожена морська риба | Зразок оброблюють 20%-вим р-ном ТМАГ з МХ нагріванням (загальний меркурій). Для визначення форм меркурію зразок оброблюють р-ном ТМАГ за кімнатної т-ри, додають $NaBEt_4$ і продукт дериватизації екстрагують ізооктаном | АФС (заг. меркурій), ГХ-ІЗП-МС ($CH_3Hg^+$ та $Hg^{2+}$) | Близько 94% від загального меркурію в досліджених зразках знаходиться у формі $CH_3Hg^+$ | 83 |


© О.М. Трохименко

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $Hg^{2+}$, заг. Hg | Біологічні проби, зразки довкілля, у тому числі сертифіковані | Порівняно п'ять різних методик пробопідготовки після подрібнення твердих зразків до розміру часточок ≤53 мкм, у тому числі з використанням ТМАГ. До зразка масою 13–30 мг додають 1500 мкл води і 150 мкл 25%-вого р-ну ТМАГ. Суміш вміщують в УЗ баню на 30 хв, а потім додають воду до 25 мл | ХП-ААС. Відновник $NaBH_4$ | Для сертифікованих матеріалів ліпші результати одержано у разі пробопідготовки в нейтральному та кислотному середовищах | 84 |
| $I^-$ і загальний Іод | Морські водорості | До 0.2 г зразка додають 7.5 мл 25%-вого р-ну ТМАГ і в закритих пробірках двічі по 5,5 хв оброблюють МХ (670 Вт). Охолоджують, центрифугують 10 хв (6000 об./хв) і об'єм р-нів доводять до 10 чи 25 мл. До аналізу р-ни проб зберігають в поліетиленових пробірках за 4°С | СФ | Методика ґрунтується на каталітичному прискоренні іодидом реакції окинення As(III) Ce(IV) у середовищі $H_2SO_4$/HCl (реакція Сендела-Кольтгофа) | 85 |
| $Gd^{3+}$, Gd-ДТРА | Волосся людини | Проби оброблюють 6 год 25%-вим розчином ТМАГ з МХ нагріванням за 60 °С. Перед аналізом pH розчинів доводять до 7.4 | ЕХ-ІЗП-МС | ТМАГ викликає частковий розклад Gd-ДТПА до $Gd^{3+}$, де ДТРА – діетилентріамінпентаацетат | 86 |

***Скорочення:** АФС – атомно-флуоресцентна спектроскопія, ГХ-АЕД газова хроматографія з атомно-емісійним детектором, ТФМЕ-КГХ-ІЗП-МС – твердофазна мікроекстракція-капілярна ГХ- ІЗП-МС, ВЕРХ – високоефективна рідинна хроматографія, ЕХ – ексклюзивна хроматографія та скорочення до табл. 1.*

*Переваги пробопідготовки у середовищі ТМАГ*

Оскільки пробопідготовка у середовищі ТМАГ відбувається за відносно низьких температур, то вона є особливо придатною для визначення летких елементів, зокрема, I, Br, As, Cd, Hg і Sb та є вигідним підходом у разі вилучення та наступного визначення елементів (Sb, Sn), що утворюють малорозчинні сполуки у середовищі азотної кислоти, яку, зазвичай, використовують при кислотній обробці проб.

М'яка дія ТМАГ не призводить до руйнування метал-органічних зв'язків, що дозволяє визначати співіснуючі форми деяких аналітів.

Розчини зразків після пробопідготовки при зберіганні впродовж тривалого часу не змінюють свого складу за аналітами.

Важливою перевагою застосування ТМАГ перед кислотною чи сильнолужною пробопідготовкою є те, що його середовище не є агресивним стосовно графітової трубки електротермічного атомізатора і є придатним для вимірювань методом атомної абсорбції, особливо у разі використання стійких до лужного середовища модифікаторів.

*Обмеження застосування середовища ТМАГ*

Хоча виникає низка переваг при пробопідготовці у середовищі ТМАГ, він не може вважатися універсальним реагентом для пробопідготовки біологічних зразків. Суттєвим обмеженням, пов'язаним із застосуванням ТМАГ, є одержання задовільних метрологічних характеристик результатів аналізу лише у разі використання методу стандартних добавок аналітів, що частково пов'язано з високою в'язкістю одержаних після пробопідготовки розчинів.

Ці обмеження у разі атомної абсорбції обумовлені перешкодами, що виникають при внесенні аналіту до атомізатора та ефектами, пов'язаними з процесом атомізації.У ході пробопідготовки ТМАГ може змінювати ступінь окиснення деяких аналітів, що унеможливлює визначення співіснуючих форм, зокрема, арсену.

Після підготовки зразків з органічною матрицею за допомогою ТМАГ, проба містить високу концентрацію органічних сполук, що може призвести до систематичних помилок у разі атомно-емісійних методів аналізу.

Загалом, пробопідготовка у середовищі ТМАГ порівняно з пробопідготовкою у кислотному середовищі характеризується, за деякими згаданими вище специфічними винятками, практично тими ж перевагами та обмеженнями, що й пробопідготовка у середовищі сильних основ [13].

## ЛІТЕРАТУРА


1. Ревенко А.Г., Ревенко В.А. Применение рентгеноспектрального метода анализа для исследования материалов культурного наследия. *Методы и объекты химического анализа*. 2007, 2(1), 4–29.

2. Андрющенко А.Ю., Бланк А.Б., Глушкова Л.В., Шевцов Н.И., Штильман З.В., Егоров А.Д., Егоров В.А., Здор Е.В. О преимуществах фотоэлектрической регистрации атомно-эмиссионных спектров для анализа функциональных материалов и объектов окружающей среды. *Методы и объекты химического анализа*. 2008, 3(2), 157–162.

3. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. Пер. с англ. /Под ред. А.И. Бесева и Н.В. Трофимова. Москва: Химия, 1984. С. 432.

4. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Интенсификация пробоподготовки при определении элемен-

тов-примесей в пищевых продуктах. *Журн. аналит. химии*. 1999, 54(1), 6–16.

5. Трохименко О.М., Зайцев В.Н. Кинетическое определение иодида по реакции Кольтгофа-Сендела с использованием дифениламин-n-сульфокислоты. *Журн. аналит. химии*. 2004, 59(5), 491–494.

6. Чмиленко Ф.А., Саевич О.В. Особенности пробоподготовки образцов мягких тканей при определении металлов. *Методы и объекты химического анализа*. 2010, 5(1), 1–18.

7. 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, 61(5), 465–495.

8. Кубракова И.В., Мясоедова Г.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, 1(1), 27–34.

9. Кузьмин Н.М., Кубракова И.В. Микроволновая пробоподготовка. *Журн. аналит. химии.* 1996, 51(1), 4–48.

10. Макаровская Я.Н., Экспериандова Л.П., Бланк А.Б. Обработка природной воды при помощи ультразвукового и ультрафиолетового разложения гуминовых веществ. *Журн. аналит. химии*. 2003, 58(2), 130–135.

11. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика. Дніпропетровськ: Вид–во Дніпропетр. ун–ту, 2001. С. 264.

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

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

14. Cho T., Akabane I., Murakami Y. A basis study on the application of TMAH alkaline digestion for the determination of some volatile elements by ICP¬MS, in: K. Jarvis, A. Gray, I. Jarvis, J. Williams (Eds.), Plasma Source Mass Spectrometry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1990.

15. Matusiewicz H., Solubilization: trends of development in analytical atomic spectrometry for elemental food analysis, in: S. Caroli (Ed.). The Role of Atomic and Mass Spectrometry in Identifying Chemical Elements in Food. Hoboken: Wiley–Interscience, 2006. P. 372.

16. Jackson A.J., Michael L.M., Schumacher H.J. Improved tissue solubilization for atomic absorption. *Anal. Chem.* 1972, 44, 1064–1065.

17. Alt F., Massmann H., Bestimmung von Blei in Blut mittels Atomabsorptionsspektrometrie. *Spectrochim. Acta Part B*. 1978, 33, 337–342.

18. Budavari, M.J. O'Neil, A. Smith, P.E. Hechelman, J.F. Kinneary (Eds.). The Merck Index. An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. New York: Whitehouse Station, 1996. P. 1026.

19. Hirano K., Okamura J., Taira T., Sano K., Toyoda A., Ikeda M. An efficient treatment technique for TMAH wastewater by catalytic oxidation. *IEEE Trans. Semicond. Manuf*. 2001, 14, 202–206.

20. Lehtonen T., Peuravuori J., Pihlaja K., Degradative analysis of aquatic fulvic acid: CuO oxidation versus pyrolysis after tetramethylammonium hydroxide treatments in air and helium atmospheres. *Anal. Chim. Acta.* 2004, 511, 349–356.

21. Lehtonen T., Peuravuori J., Pihlaja K. Characterisation of lake-aquatic humic matter isolated with two different sorbing solid techniques: tetramethylammonium hydroxide treatment and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*. 2000, 424, 91–103.

22. Nakagawa-Izumia A., Kuroda K., Ozawa T. Thermochemolytic behavior of β-βlignin structures in the presence of tetramethylammonium hydroxide (TMAH). *Org. Geochem*. 2004, 35, 763–774.

23. Hardell H.-L., Nilvebrant N.-O. A rapid method to discriminate between free and esterified fatty acids by pyrolytic methylation using tetramethylammonium acetate or hydroxide. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 1999, 52, 1–14.

24. Marten-Hernendez M.C., Alonso L., Juarez M., Fontecha J. Gas chromatographic method for determining free fatty acids in cheese. *Chromatographia*. 1988, 25, 87–90.

25. Juarez M., de la Fuente M.A., Fontecha J. Improved gas chromatographic method for the determination of the individual free fatty acids in cheese using a capillary column and a PTV injector. *Chromatographia*. 1992, 33, 351–355.

26. Pozebon D., Dressler V.L., Curtius A.J., Determination of trace elements in biological materials by ETV-ICP-MS after dissolution or slurry formation with tetramethylammonium hydroxide. *J. Anal. At. Spectrom*. 1998, 13, 1101–1105.

27. Ribeiro A.S., Moretto A.L., Arruda M.A.Z., Cadore S. Analysis of powdered coffee and milk by ICP OES after sample treatment with tetramethylammonium hydroxide. *Mikrochim. Acta*. 2003, 141, 149–155.

28. Matusiewicz H., Golik B. Determination of major and trace elements in biological materials by microwave induced plasma optical emission spectrometry (MIP-OES) following tetramethyl-ammonium hydroxide (TMAH) solubilization. *Microchem. J*. 2004, 76, 23–29.

29. Murthy L., Menden E.E., Eller P.M., Petering H.G. Atomic absorption determination of zinc, copper, cadmium and lead in tissues solubilized by aqueous tetramethylammonium hydroxide. *Anal. Biochem*. 1973, V. 53, 365–372.

30. Julshamn K., Andersen K.-J. A study on the digestion of human muscle biopsies for trace metal analysis using an organic tissue solubilizer. *Anal. Biochem*. 1979, 98, 315–318.



© О.М. Трохименко

31. Ribeiro A.S., Vieira M.A., Silva A.F., Borges D.L.G., Welz B., Heitmann U., Curtius A.J. Determination of cobalt in biological samples by line-source and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry using solid sampling or alkaline treatment. *Spectrochim. Acta Part B*. 2005, 60, 693–698.

32. Hayashibe Y., Takeya M., Sayama Y. Direct determination of zinc in human serum by flow-injection spectrophotometric analysis. *Anal. Sci*. 1994, 10, 795–799.

33. Uchida T., Isoyama H., Yamada K., Oguchi K., Nakagawa G., Sugie H., Iida Ch. Determination of twelve elements in botanical samples with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after leaching with tetramethylamonium hydroxide and ethylenediaminetetraacetic acid. Anal. Chim. Acta. 1992, 256, 277–284.

34. Pozebon D., Dressler V.L., Curtius A.J. Determination of trace elements in biological materials by ETV-ICP-MS after dissolution or slurry formation with tetramethylammonium hydroxide. *J. Anal. At. Spectrom*. 1998, 13, 1101–1105.

35. Tan Y., Marshall W.D., Blais J.¬S. Slurry preparation by high-pressure homogenization for cadmium, copper and lead determination in corvine liver and kidney by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analyst*. 1996, 121, 483–488.

36. Ribeiro A.S., Moretto A.L., Arruda M.A.Z., Cadore S. Analysis of powdered coffee and milk by ICP OES after sample treatment with tetramethylammonium hydroxide. *Mikrochim. Acta*. 2003, 141, 149–155.

37. Matusiewicz H., Golik B. Determination of major and trace elements in biological materials by microwave induced plasma optical emission spectrometry (MIP-OES) following tetramethyl-ammonium hydroxide (TMAH) solubilization. *Microchem. J*. 2004, 76, 23–29.

38. Silva R.G.L., Willie S.N., Sturgeon R.E., Santelli R.E., Sella S.M. Alkaline solubilization of biological materials for trace element analysis by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analyst*. 1999, 124, 1843–1846.

39. Martins P., Pozebon D., Dressler V.L., Kemieciki G.A. Determination of trace elements in biological materials using tetramethylammonium hydroxide for sample preparation. *Anal. Chim. Acta*. 2002, 470, 195–204.

40. Giacomelli M.B.O., Lima M.C., Stupp V., Carvalho J.R.M., Silva J.B.B., Bermejo-Barrera P. Determination of As, Cd, Pb and Se in DORM¬1 dogfish muscle reference material using alkaline solubilization and electrothermal atomic spectrometry with Ir+Rh as permanent modifiers or Pd+Mg in solution. *Spectrochim. Acta. Part B*. 2002, 57, 2151–2157.

41. Ribeiro A.S., Curtius A.J., Pozebon D. Determination of As, Cd, Ni and Pb in human hair by electrothermal atomic absorption spectrometry after sample treatment with tetramethylammonium hydroxide. *Microchem. J*. 2000, 64, 105–110.

42. Fecher P.A., Nagengast A. Trace analysis in high matrix aqueous solutions using helium microwave induced plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom*. 1994, 9, 1021–1027.

43. Fecher P.A., Goldmann I., Nagengast A. Determination of iodine in food samples by inductively coupled plasma mass spectrometry after alkaline extraction. *J. Anal. At. Spectrom*. 1998, 13, 977–982.

44. Radlinger G., Heumann K.G. Iodine determination in food samples using inductively coupled plasma isotope dilution mass spectrometry. *Anal. Chem*. 1998, 70, 2221–2224.

45. Schramel P., Hasse S. Iodine determination in biological materials by ICP-MS. *Mikrochim. Acta*. 1994, 116, 205–209.

46. Knapp G., Maichin B., Fecher P., Hasse S., Schramel P. Iodine determination in biological materials. Options for sample preparation and final determination. *Fresenius' J. Anal. Chem*. 1998, 362, 508–513.

*47.* Бойченко Д.С., Трохименко О.М., Сухан В.В., Зайцев В.М. Визначення йоду кінетичним ферум(III)-нітрито-тіоціанатним методом в об'єктах з органічною матрицею. *Тез. доп. Одинадцятої Всеукраїнської конф. студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії". Київ, 2010, с. 160.*

48. Бойченко Д.С., Трохименко О.М., Сухан В.В. Визначення йоду у молоці українських виробників спектрофотометричною каталітичною ферум(III)-нітрито-тіоціанатною методикою. Тез. доп. Дванадцятої Всеукраїнської конф. студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії". Київ, 2011, с. 158.

49. Sturup S., Buchert A. Direct determination of copper and iodine in milk and milk powder in alkaline solution by flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius' J. Anal. Chem*. 1996, 354, 323–326.

50. Зайцев В.М., Трохименко О.М., Писарев Є.О. Актуальні проблеми контролю вмісту йоду в харчових продуктах, сільськогосподарській сировині та біологічних рідинах. *Вісник Київського нац. ун-ту імені Тараса Шевченка. Хімія*. 2010, 48, 47–49.

51. Zhou C.Y., Wong M.K., Koh L.L., Wee Y.C. Microwave digestion of biological samples with tetramethylammonium hydroxide and ethylenediaminetetraacetic acid for element determination. *Talanta*. 1996, 43, 1061–1068.

52. Hata N., Yamada H., Kasahara I., Taguchi S. Membrane solubilization with tetramethylammonium hydroxide for the preconcentration and electrothermal atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of arsenic in water. *Analyst*. 1999, 124, 23–26.

53. Tao G., Willie S.N., Sturgeon R.E. Determination of inorganic mercury in biological tissues by cold vapor atomic absorption spectrometry following tetramethylammonium hydroxide solubilization. *J. Anal. At. Spectrom*. 1999, 14, 1929–1931.

54. Tao G., Willie S.N., Sturgeon R.E. Determination of total mercury in biological tissues by flow injection cold vapour generation atomic absorption

spectrometry following tetramethylammonium hydroxide digestion. *Analyst*. 1998, 123, 1215–1218.

55. Barbosa F. Jr., Palmer C.D., Krug F.J., Parsons P.J. Determination of total mercury in whole blood by flow injection cold vapor atomic absorption spectrometry with room temperature digestion using tetramethylammonium hydroxide. *J. Anal. At. Spectrom*. 2004, 19, 1000–1005.

56. Tao G., Willie S.N., Sturgeon R.E. Determination of total mercury in biological tissues by flow injection cold vapour generation atomic absorption spectrometry following tetramethylammonium hydroxide digestion. *Analyst*. 1998, 123, 1215–1218.

57. Pozebon D., Dressler V.L., Curtius A.J. Determination of volatile elements in biological materials by isotopic dilution ETV-ICP-MS after dissolution with tetramethylammonium hydroxide or acid digestion. *Talanta*. 2000, 51, 903–911.

58. Tan Y., Blais J.S., Marshal W.D. Slurry preparation by high-pressure homogenization for the determination of heavy metals in zoological and botanical feeds by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analyst*. 1996, 121, 1419–1424.

59. Okamoto Y. Electrothermal vaporization system using furnace-fusion technique for the determination of lead in botanical samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Fresenius' J. Anal. Chem*. 2000, 367, 295–299.

60. Okamoto Y. Direct determination of lead in biological samples by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spec¬ trometry (ETV-ICP-MS) after furnace-fusion in the sample cuvette-tungsten boat furnace. *Fresenius' J. Anal. Chem*. 2000, 367, 300–305.

61. Hauptkorn S., Pavel J., Seltner H. Determination of silicon in biological samples by ICP OES after non¬oxidative decomposition under alkaline conditions. *Fresenius' J. Anal. Chem*. 2001, 370, 246–250.

62. Chen X., Marshall W. Enzymatic digestion-high-pressure homogenization prior to slurry introduction graphite furnace atomic absorption spectrometry for selenium determination in plant and animal tissues. *J. Agric. Food Chem*. 1999, 47, 3727–3732.

63. Suistomaa U., Saaranen M., Vanha-Perttula T. Determination of selenium in human spermatozoa and protasomes using base digestion and electrothermal atomic absorption spectrophotometry. *Clin. Chim. Acta*. 1987, 168, 323–328.

64. Tsalev D.L., Dimitrov T.A., Mandjukov P.B. Study of vanadium (V) as a chemical modifier in electrothermal atomisation atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom*. 1990, 5, 189–194.

65. Tsalev D.L., Slaveykova V.I., Georgieva R.B. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of volatile elements in biological materials in the presence of a mixed palladium–tungsten chemical modifier. *Anal. Lett*. 1996, 29, 73–88.

66. Silva J.B.B., Borges D.L.G., Veiga M.A.M.S., Curtius A.J., Welz B. Determination of cadmium in biological samples solubilized with tetramethylammonium hydroxide by electrothermal atomic absorption spectrometry, using ruthenium as permanent modifier. *Talanta*. 2003, 60, 977–982.

67. Almeida A.A., Lima J.L.F.C. Elimination of the carbon build-up effect in the ETAAS analysis of low diluted serum samples using an in situ wet digestion with tetramethylammonium hydroxide, application to aluminium determination. *J. Anal. At. Spectrom*. 2000, 15, 1019–1024.

68. Ceulemans M., Witte C., Łobiński R., Adams F.C. Simplified sample preparation for GC speciation analysis of organotin in marine biomaterials. *Appl. Organomet. Chem*. 1994, 8, 451–461.

69. Vercauteren J., De Meester A., De Smaele T., Vanhaecke F., Moens L., Dams R., Sandra P. Headspace solid-phase microextraction-capillary gas chromato-graphy-ICP mass spectrometry for the determination of the organotin pesticide fentin in environmental samples. *J. Anal. At. Spectrom*. 2000, 15, 651–656.

70. Szpunar J., Ceulemans M., Schmitt V.O., Adams F.C., Łobiński R. Microwave-accelerated speciation analysis for butyltin compounds in sediments and biomaterials by large volume injection capillary gas chromatography quartz furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*. 1996, 332, 225–232.

71. Simon S., Bueno M., Lespes G., Mench M., Potin-Gautier M. Extraction procedure for organotin analysis in plant matrices: optimisation and application. *Talanta*. 2002, 57, 31–43.

72. Cleuvenbergen R.V., Chakrabort D., Adams F. Speciation of ionic alkyllead in grass and tree leaves. *Anal. Chim. Acta*. 1990, 228, P. 77–84.

73. Chau Y.K., Wong P.T.S., Bengert G.A., Dunn J.L. Determination of dialkyllead, trialkyllead, tetraalkyllead, and lead(II) compounds in sediment and biological samples. *Anal. Chem*. 1984, 56, 271–274.

74. Willie S.N., Gregoire D.C., Sturgeon R.E. Determination of inorganic and total mercury in biological tissues by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analyst*. 1997, 122, 751–754.

75. Gerbersmann C., Heisterkamp M., Adams F.C., Broekaert J.A.C. Two methods for the speciation analysis of mercury in fish involving microwave-assisted digestion and gas chromatography-atomic emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta*. 1997, 350, 273–285.

76. Qvarnstrum J., Lambertsson L., Havarinasab S., Hultman P., Frech W. Determination of methylmercury, ethylmercury, and inorganic mercury in mouse tissue, following administration of thimerosal, by species-specific isotope dilution GC-inductively coupled plasma-MS. *Anal. Chem*. 2003, 75, 4120–4124.

77. Pereiro V, Wasik A., Jobicski R. Determination of mercury species in fish reference materials by isothermal multicapillary gas chromatography with atomic emission detection after microwave¬assisted



© О.М. Трохименко

solubilization and solvent extraction. *J. Anal. At. Spectrom*. 1998, 13, 743–747.

78. Qvarnstrum J., Frech W. Mercury species transformations during sample pre¬treatment of biological tissues studied by HPLC-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom*. 2002, 17, 1486–1491.

79. Tseng C.M., de Diego A., Martin F.M., Amouroux D., Donard O.F.X. Rapid determination of inorganic mercury and methylmercury in biological reference materials by hydride generation, cryofocusing, atomic absorption spectrometry after open focused microwave-assisted alkaline digestion. *J. Anal. At. Spectrom*. 1997, 12, 743–750.

80. Ortiz A.I.C., Albarran Y.M., Rica C.C. Evaluation of different sample pre-treatment and extraction procedures for mercury speciation in fish samples. *J. Anal. At. Spectrom*. 2002, 17, 1595–1601.

81. Tao G., Willie S.N., Sturgeon R.E. Determination of inorganic mercury in biological tissues by cold vapor atomic absorption spectrometry following tetramethylammonium hydroxide solubilization. *J. Anal. At. Spectrom*. 1999, 14, 1929–1931.

82. Tao G., Willie S.N., Sturgeon R.E. Determination of total mercury in biological tissues by flow injection cold vapour generation atomic absorption spectrometry following tetramethylammonium hydroxide digestion. *Analyst*. 1998, 123, 1215–1218.

83. Krystek P., Ritsema R. Mercury speciation in thawed out and refrozen fish by gas chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry and atomic fluorescence spectroscopy. *Anal. Bioanal. Chem*. 2005, 381, 354–359.

84. Santos E.J., Herrmann A.B., Vieira M.A., Frescura V.L.A., Curtius A.J. Evaluation of slurry preparation procedures for the determination of mercury by axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry using on-line cold vapor generation. *Spectrochim. Acta. Part B*. 2005, 60, 659–665.

85. Gamallo-Lorenzo D., Barciela-Alonso M.C., Moreda-Piceiro A., Bermejo-Barrera A., Bermejo-Barrera P. Microwave-assisted alkaline digestion combined with microwave-assisted distillation for the determination of iodide and total iodine in edible seaweed by catalytic spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta*. 2005, 542, 287–295.

86. Loreti V., Bettmer J., Determination of the MRI contrast agent Gd-DTPA by SEC-ICP-MS. *Anal. Bioanal. Chem*. 2004, 379, 1050–1054.