

УДК 543.42.062

О.М. Трохименко

# ПРОБОПОДГОТОВКА В СРЕДЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ

(Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко)

*Рассмотрено применение водорастворимых третичных аминов в пробоподготовке при определении неорганических составляющих образцов с органической матрицей для: разбавления жидких проб; извлечения аналитов без минерализации проб; обработки остатков после сухой или влажной кислотной минерализации проб; минерализации проб под воздействием акустического или электромагнитного полей; связывания фторидов после кислотной минерализации проб. Обсуждаются преимущества и недостатки пробоподготовки в среде водорастворимых третичных аминов и их влияние на результаты спектрометрических измерений.*



Трохименко Ольга Митрофановна – к.х.н., кафедра аналитической химии КНУ.

Область научных интересов: пробоподготовка образцов с органической матрицей, методы определения сосуществующих в растворах аналитов в анионной форме.  
e-mail: trohimenko@univ.kiev.ua

**Ключевые слова:** пробоподготовка, водорастворимые третичные амины, образцы с органической матрицей

Некоторые современные атомно-спектрометрические методы анализа позволяют прямо определять неорганические составляющие в образцах с органической матрицей без предварительной обработки образцов [1,2]. Однако, большинство спектральных аналитических методов основываются на введении в прибор образцов в жидком состоянии, что требует их растворения перед анализом [3,4] с образованием истинных или неистинных растворов либо извлекать из них аналиты в раствор [5,6]. Это способствовало разработке разнообразных методов предварительной обработки проб.

Методы пробоподготовки подразделяют на сухие щелочные [7] (с последующей экстракцией из сухого остатка аналитов) и влажные [8-16]. Влажную пробоподготовку подразделяют на кислотную [3,8] и щелочную [9]. Влажную обработку образцов осуществляют при комнатной температуре, с нагреванием либо с интенсификацией процессов растворения (извлечения аналитов) акустическим [14,15] или электромагнитным [10,11] полями.

Методы пробоподготовки с использованием кислот традиционно являются более распро-

страненными. Однако пробоподготовка в щелочной среде также достаточно широко используется в аналитической практике. Пробоподготовку в щелочной среде осуществляют с применением сильных оснований (гидроксиды щелочных металлов) и водных растворов более слабых оснований – аммиака, гидроксида тетраметиламмония и водорастворимых третичных аминов (ВТА).

Щелочную среду при пробоподготовке используют для извлечения из матрицы элементов, образующих в ней: а) растворимые соединения (катионы металлов I-ой, II-ой групп Периодической системы элементов, галогены в форме галогенидов и т.д.); б) устойчивые комплексы с этилендиаминтетраацетатом (катионы переходных и тяжелых металлов в низших степенях окисления); в) растворимые анионные оксоформы (неметаллы, переходные металлы в высших степенях окисления, амфотерные металлы) [17].

Использование щелочной среды в пробоподготовительных процессах началось с применения сильных оснований еще в 19 столетии. Применение гидроксида тетраметиламмония в аналитической практике началось во второй половине

20 столетия, а водорастворимых третичных аминов (ВТА) – в конце 20 столетия.

В данной работе рассмотрены публикации по применению ВТА в пробоподготовительных

процессах для последующего определения аналитов современными физико-химическими и физическими методами. Другие сокращения к тексту статьи приведены после таблицы.

Таблица

Пробоподготовка в среде водорастворимых третичных аминов\*  
Table. Sample preparation in an environment of water-soluble tertiary amines\*

Аналит	Объект анализа	Методика пробоподготовки	Метод анализа	Примечания	Литература
Se	Кокосовое молоко, кокосовый сок	К 1 мл образца прибавляют 50 мкл раствора, содержащего 10 мг/л Se, и доводят объем раствора до 5 мл 10%-ным раствором CFA-C	ААС-э, ААС-п	ВТА улучшают воспроизводимость аналитических сигналов	11
Fe, Se	Коровье молоко	Fe: 0,5 мл образца молока (без фортифицирующих добавок) разбавляют до 10 мл 10%-ным раствором CFA-C; Se: 1 мл образца молока разбавляют до 5 мл 10%-ным раствором CFA-C	ААС-э	ВТА содействуют удовлетворительной работе пробоотборника, что улучшает воспроизводимость результатов анализа	12
Cr	Коровье молоко	Исследовано 4 среды для пробоподготовки: 5 мл молока +5 мл воды; 9,9 мл молока + 0,1 мл CFA-C; 9,5 мл молока+0,5 мл CFA-C; молоко + химический модификатор	ААС-э	ВТА улучшают воспроизводимость аналитических сигналов	13
Cu, Zn	Коровье молоко, фруктовые соки	Коммерческие образцы молока и фруктовых соков разбавляют 1:1 10%-ным раствором CFA-C	ТР-ААС-п	ВТА снижают ПО	14
Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, P, Zn	Детские сухие молочные смеси, сухое молоко	Пробоподготовку осуществляют в среде 10%-ного CFA-C (pH=8)	ИСП-ОЭС	Применение ВТА уменьшает влияние сопутствующих компонентов	15
Ca, K, Mg, Na, Zn (ИСП-ОЭС); Al, Ba, Cu, I, Mn, Mo, Pb, Rb, Se, Sr, Zn (ИСП-МС)	Сухое молоко, обезжиренное сырое молоко, молочный жир	ИСП-ОЭС: 0,1 г обезжиренного сухого молока (или 1,0 мл сырого молока) растворяют в 10,0 мл (или 9,0 мл) 10%-ного раствора CFA-C при pH 8. ИСП-МС: 0,2 г обезжиренного сухого молока (или 2,5 мл сырого молока) растворяют в 49,5 мл (или 47,0 мл) 5%-ного раствора CFA-C при pH 8 и прибавляют 0,5 мл раствора, содержащего 2,5 мг/л Y, как модификатора	ИСП-ОЭС ИСП-МС	ВТА растворяют мицеллы казеина и стабилизируют состояние катионов в растворе. В случае ИСП-MS определяемое содержание всех элементов, за исключением Se, соответствовало содержанию их в сертифицированных материалах	16
Cd, Cu, Pb	Волосы	Волосы промывают водой, ацетоном, сушат при 60°C и 1–2 г образца измельчают в криогенной мельнице. Навеску измельченного образца массой 10–50 мг смешивают с 0,1%-ным раствором CFA-C и, для сравнения результатов анализа, с 0,1%-ным раствором Triton X-100 или с 0,14 М HNO <sub>3</sub> . Методом добавок проанализировали стандартный образец GBW076901	ААС-э, ААС-п	ВТА улучшают работу пробоотборника и предотвращает образование углеродсодержащих остатков в графитовой трубке, снижая ПО	17
Al, Ca, Mg, Mn	Листья чая	К 0,2, 0,5 или 1,0 г сухого образца прибавляют 20 мл экстракционного раствора, нагревают 5 мин, охлаждают и полученную суспензию фильтруют. Растворы переносят в 50 мл колбу и доводят объем до метки водой. Экстракционные растворы: 1%, 10% HCl или HNO <sub>3</sub> , 5%-ный раствор CFA-C.	ААС-п, ИСП ОЭС	5%-ный раствор ВТА количественно извлекает Ca, Mg и Mn, а Al – лишь на 10%	18
Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, K, Zn (ИСП-ОЭС); As, Ba, Ca, Cu (ИСП-МС)	Говяжья печень, ткани устриц, листья яблонь, отруби зерновых, рис, яичный порошок, образцы диет населения	К 0,2 г образца прибавляют 0,5 мл раствора, содержащего 20 мг/л Sc (ИСП-ОЭС) или 0,5 мл раствора, содержащего 1 мг/л Y (ИСП-МС), прибавляют 9,5 мл 10%-ного раствора CFA-C и перемешивают 30 мин. на магнитной мешалке. Далее центрифугируют	ИСП-ОЭС, ИСП-МС	Удовлетворительная воспроизводимость результатов анализа для всех аналитов, за исключением Al, Fe и Ca в листьях шпината и яблонь	19

Pb, Mn, Mo, Rb, Se, Cr, Zn (ИСП-МС)	Мука	гируют 5 мин., осадок отбрасывают, а раствор анализируют. В случае анализа методом ИСП-МС раствор перед измерением аналитического сигнала разбавляют водой в 10 раз	ИСП-ОЭС ИСП-МС		
Ca, Cu, Fe, Mg, Zn	Ткани разных видов рыб	К 0,2 г сухого образца прибавляют 300 мкл 30%-ного $H_2O_2$ и 1 мл CFA-C в смеси с этилендиаминтетраацетатом. Выдерживают ночь, прибавляют 2 мл воды и суспензию подвергают действию УЗ в течение 25 мин. Доводят объем до 10 мл 50%-ной HCl и центрифугируют (3500 об./мин.) 5 мин.	ИСП-ОЭС	Количественное извлечение аналитов	20
I, Cu, K, Mg, Na, P, S, Zn	Сухое молоко	Образцы минерализуют в коммерческих кислородных бомбах. Остатки обрабатывают 10 мл 10 %-ного раствора CFA-C или 5 мл 0,1 %-ного раствора $HNO_3$	ИСП-ОЭС	Для иода, в отличие от других элементов, метрологические характеристики методики с использованием ВТА оказались лучшими по сравнению со средой $HNO_3$	21
Se, As	Листья фруктовых деревьев, образцы диет населения, сухое обезжиренное молоко, говяжья печень, ткани устриц	МХ обработка образцов: 0,5–1 г образца обрабатывают 5 мл $HNO_3$ и разбавляют водой до 25 мл. Обработка образцов при повышенном давлении: 0,2 г образца обрабатывают 2 мл $HNO_3$ и нагревают до 230°C. Сухое озоление: к 5 г образца прибавляют 20%-ный раствор $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Высушивают, минерализуют, остаток обрабатывают водой. После упомянутых обработок отбирают аликвоты растворов проб объемом 2 или 5 мл, прибавляют 2 мл раствора Ge (200 нг/мл) и 2 мл раствора реактива CFA-C и разбавляют водой до 10 мл	ИСП-МС	Добавки ВТА повышают селективность определений	22
I, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Cd, Pb	Продукты питания, биологические материалы	Образцы массой 0,2–0,5 г озолению подвергают в муфельной печи. Остаток после озоления обрабатывают 2 мл 5%-ного раствора CFA-C или 2 мл 0,05 М раствора NaOH и разбавляют водой до 25 мл	ИСП-МС	Применение ВТА снижает ПО. Катионы металлов Al, Ti, Fe, Zn неустойчивы в растворах ВТА	23,24
I, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Rb, Mo, Cd, Ba, Pb	Образцы диет населения, сухое молоко, сухое молочное и другие виды детского питания	Сухое озоление: образцы озолению подвергают в муфельной печи или сжигают в потоке кислорода (по Шенигеру). К продуктам озоления прибавляют 2 мл или 10 мл 5%-ного раствора CFA-C. Общее время пробоподготовки длится около 45 мин. УЗ обработка образцов: к навеске образца прибавляют 40 мл 5%-ного раствора CFA-C, подвергают действию УЗ ~30 мин. и разбавляют водой до 50 мл	ИСП-МС		25,26
~40 элементов	Биологические материалы	Методика 1. Образец массой 1 г обрабатывают 0,5 мл HF, 2 мл $H_2O_2$ , 5 мл 4%-ного $H_3BO_3$ и разбавляют водой до 50 мл. К аликвотной части раствора образца объемом 10 мл или 20 мл прибавляют по 5 мл стандартных растворов, содержащих по 1 нг/мл, соответственно, Ge, In и Re и 5 мл реагента CFA-C, доводят pH раствора до 7–8 и разбавляют водой до 50 мл. Методика 2. Образец массой 1 г обрабатывают 5 мл $HNO_3$ , 0,5 мл HF, 2 мл $H_2O_2$ . Далее прибавляют 5 мл 4%-ного $H_3BO_3$ и 5 мл раствора CFA-C и доводят pH раствора до 7–8	ИСП-МС	Использование ВТА уменьшает влияние сопутствующих компонентов	27