

УДК: 543.433:543.38:543.05

ОСОБЕННОСТИ МЕТОДА СТАНДАРТНОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНАЛИТОВ В СЛОЖНЫХ МАТРИЦАХ, ОБЛАДАЮЩИХ СОРБЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

И.Г. Зенкевич, Т.Е. Морозова

Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет
198504, С-Петербург, Университетский пр., 26
izenkevich@mail15.com

Поступила в редакцию 1 августа 2010 г.

Одним из наиболее предпочтительных способов количественного анализа образцов, матрицы которых обладают сорбционными свойствами, является метод стандартной добавки, который может быть реализован в вариантах нескольких последовательных добавок целевых аналитов в одну и ту же пробу или, предпочтительнее, в несколько проб параллельно. Показано, что в случаях искажения результатов за счет сорбции вместо «традиционного» представления получаемых данных в виде «аналитический сигнал – масса добавки $m_{доб}$ » целесообразнее использовать координаты «определяемое количество целевого аналита m_x – масса добавки $m_{доб}$ ». Анализ специально приготовленных гидрофобных и гидрофильных модельных образцов демонстрирует, что эффекты матриц могут проявляться как в убывании зависимостей $m_x = f(m_{доб})$, т.е. $dm_x/dm_{доб} < 0$, так и в их возрастании: $dm_x/dm_{доб} > 0$. Первый случай предполагает экстраполяцию результатов на «нулевую» стандартную добавку, тогда как второй – на ее бесконечно большую величину с использованием функции, стремящейся к пределу при $m_{доб} \rightarrow \infty$.

Ключевые слова: Количественный анализ, эффекты матрицы, метод стандартной добавки, интерпретация результатов.

Зенкевич Игорь Георгиевич – профессор, д.х.н., зав. лабораторией газовой хроматографии химического факультета СПбГУ.

Область научных интересов: хроматографические методы анализа, идентификация неизвестных веществ.

Автор/соавтор более 550 публикаций.

Морозова Татьяна Евгеньевна – аспирантка химического факультета СПбГУ.

Тема диссертационной работы связана с проблемами количественного определения аналитов в сложных матрицах.

Первая публикация.

Важнейшие особенности метода стандартной добавки (введение)

Одной из наиболее сложных задач количественного анализа является определение целевых аналитов в матрицах, обладающих сорбционными свойствами. При решении таких задач из всех известных методов [1, 2] наиболее простым по совокупности экспериментальных операций является метод стандартной добавки (Standard Addition Method - SAM, далее в тексте - СД) [3-5], поскольку во всех остальных для компенсации эффектов матриц необходимо максимально точно воспроизводить их состав и свойства, что достаточно сложно. В результате, метод СД обеспечивает наибольшую точность определений, так как для приготовления

градуировочных образцов в нем фактически используют исходные пробы [6-10].

Метод СД широко применяют не только для определения таких труднолетучих аналитов, как пестициды, например, в сельскохозяйственных продуктах [7, 11, 12], азотсодержащие лекарственные препараты и алкалоиды в различных средах [13, 14], но и летучих веществ, в том числе галотана (2-бром-2-хлор-1,1,1-трифторэтана) в крови [15], 1,4-диоксана в косметических композициях [16], бензола в моче [17] и др. Следует заметить, что этот метод применим не только в хроматографии, но и (в разных вариантах) в УФ-, видимой [18, 19] и ИК-спектрофотометрии [20], флуориметрии [21], ретгенофлуоресцентном [22] и фотонноактивационном [23] анализе, вольтамперометрии [24], потенциометрии [25], и даже в кинетических методах [26].

Различные аспекты точности определений методом СД проанализированы в работах [27-32]. Однако, вместе с этим, нельзя не признать, что многие важные особенности применения этого метода рассмотрены недостаточно подробно и требуют специального обсуждения.

Первая проблема связана с основной расчетной формулой для вычисления концентраций определяемого компонента в образце (C_x), предложенной в монографии Новака [1] и получившей наибольшую известность:

$$C_x = (m_{доб} / M_{обр}) [P_{i1} / P_{i2}] (P_{x2} / P_{x1}) - 1], \quad (1)$$

где $m_{доб}$ – масс стандартной добавки, $M_{обр}$ – масса образца, P_{x1} и P_{x2} – параметры хроматографических пиков (площади или высоты) целевого аналита до и после добавки, P_{i1} и P_{i2} – соответствующие параметры хроматографических пиков любого другого компонента, присутствующего в образце или добавленного в него искусственно.

Необходимость учета параметров P_{i1} и P_{i2} возникает только в тех случаях, когда объемы растворов стандартной добавки сравнимы с объемами исходных образцов (то есть когда их смешение приводит к существенному разбавлению проб), либо при низкой воспроизводимости дозирования проб (например, при работе с легколетучими растворителями). В аналитической практике такой вариант используют относительно редко, поскольку значительно более удобным оказывается применение метода СД для определения суммарных количеств целевых аналитов в образцах при условии $m_{доб} \ll M_{обр}$. Расчетное соотношение

в этом случае является следствием простейшей пропорции

$$P_x / P_{x+доб} = m_x / (m_x + m_{доб}),$$

откуда:

$$m_x = m_{доб} P_x / (P_{x+доб} - P_x), \quad (2)$$

где P_x и $P_{x+доб}$ – параметры хроматографических пиков целевого аналита до и после добавки, соответственно.

Дифференцирование формулы (2) приводит к выражению для неисключенной случайной составляющей погрешности определения m_x как функции стандартных отклонений (мера воспроизводимости) параметров хроматографических пиков δP_x и $\delta P_{x+доб}$ [7, 8]:

$$\delta m_x \approx [P_{x+доб} / (P_{x+доб} - P_x)] [\delta P_x^2 + \delta P_{x+доб}^2]^{1/2}. \quad (3)$$

Относительно недавно [6, 8, 9] было установлено, что самой уникальной особенностью метода СД по сравнению с другими является то, что он применим для определения суммарных содержаний целевых аналитов в гетерофазных системах по результатам анализа только одной из фаз до и после добавок. На практике это дает возможность выбирать ту фазу, которая содержит меньшее количество мешающих веществ, в том числе, компонентов матрицы. Более того, анализ сложных образцов становится целесообразным проводить, искусственно превращая их в гетерофазные системы [6, 8, 9].

Несмотря на то, что метод СД предназначен для образцов, матрицы которых обладают сорбционными свойствами, степень сорбции содержащихся в них целевых аналитов и этих же веществ, добавленных непосредственно перед подготовкой проб, может существенно различаться. В подобных случаях однократное использование простейшего соотношения (2) приводит к искаженным результатам. Для выявления таких аномалий необходим анализ одного или нескольких образцов, получаемых из исходного путем введения в него нескольких последовательно увеличивающихся стандартных добавок. Совпадение значений m_x (для проверки этого достаточно даже двух последовательных добавок [6]) свидетельствует о возможности применения соотношения (2), а их несовпадение или нелинейность зависимости «аналитический сигнал – масса добавки» – о проявлении эффектов матрицы.

В варианте метода СД, основанного на последовательных стандартных добавках, часто используют прием и выражение «экстраполяция результата на нулевую величину добавки». Его графическая интерпретация, представленная на рис. 1, обсуждается в работах [4, 5, 12, 14, 16, 17, 19-22, 24-26, 29-32]. Если аналитический сигнал определяемого компонента в исходном образце ($m_{доб} = 0$) равен S_x , а в результате до-

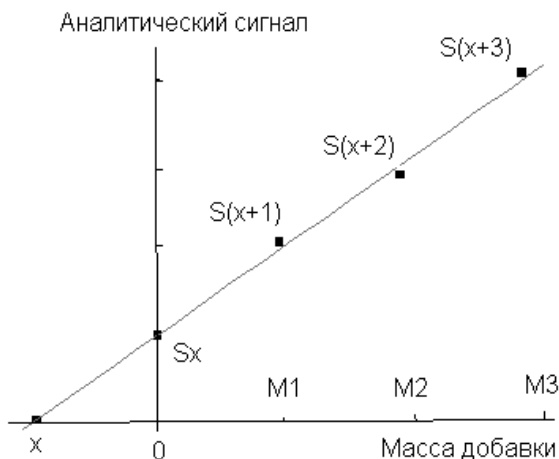


Рис. 1. Графическая иллюстрация определения содержания целевых аналитов методом последовательных стандартных добавок с экстраполяцией на нулевую величину добавки (комментарии в тексте)

бавок m_1, m_2, \dots он возрастает до S_{x+1}, S_{x+2}, \dots , соответственно, то полученный набор данных может быть аппроксимирован уравнением линейной регрессии $S = am_{\text{доб}} + b$. Пересечение соответствующей этому уравнению прямой с осью абсцисс дает точку «х»; длина отрезка $\{x, 0\}$ отвечает содержанию аналита в исходном образце, $\{x, 0\} = S(m_{\text{доб}} = 0)/a$. Такой вариант метода СД часто воспринимают как принципиально отличный от простейшего, основанного на однократном применении соотношения (2), однако это не так. Из рис. 1 следует, что прямоугольный треугольник ($x0S_x$) подобен любому из прямоугольных треугольников (xm_iS_{x+i}). Тогда $S_x/m_x = S_{x+i}/(m_x + m_i)$, откуда получаем $m_x = m_i S_x / (S_{x+i} - S_x)$, т.е. не что иное, как соотношение (2). Таким образом, полагать экстраполяцию на нулевую добавку особенностью только варианта последовательных добавок нельзя, так как подобная экстраполяция, фактически, заложена и в формуле (2). Различия же между вариантами единичной и нескольких последовательных добавок оказываются такими же, как и различия методов внешнего стандарта (один градуировочный образец) и абсолютной градуировки (серия образцов).

Тем не менее, экстраполяция результатов определений на нулевые величины добавок при количественном определении аналитов в сложных матрицах, безусловно, необходима. Однако представление данных в координатах «аналитический сигнал – масса добавки» недостаточно эффективно для их интерпретации; более информативным оказывается выбор иной системы координат, а именно «определяемое содержание аналита – масса добавки». Такой прием без детального рассмотрения его возможностей и соотнесения с существующими вариантами был использован в работах [7, 9].

Настоящая работа посвящена особенностям применения метода стандартной добавки на примерах определения содержания летучих компонентов в специально приготовленных сложных матрицах, характеризующихся высокой сорбционной активностью.

Экспериментальная часть

Приготовление образцов, содержащих летучие компоненты в матрицах, обладающих сорбционными свойствами

1. Гидрофобный аналит в гидрофобной матрице. В качестве гидрофобного аналита был выбран 1-метил-4-(1-метилпропил) бензол (*втор.*-бутилтолуол) ($T_{\text{кип}} = 196 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 0.873$, $n_D^{20} = 1.497$) (0.2130 г, 0.90 % мас.) в смеси со смазочным маслом (ТУ 6-15-691-77) (14.6651 г) в качестве гидрофобного компонента матри-

цы и лабораторным образцом графитированной сажи ($S_{\text{удельн}} \sim 100 \text{ м}^2/\text{г}$, фракция 0.1-0.25 мм, ВНИИ Люминофоров, г. Ставрополь, 1978 г.) (9.0374 г) в качестве гидрофобного сорбента. По сравнению с ранее использовавшимися образцами аналогичного компонентного состава [8, 9] содержание аналита уменьшено, а количество сорбента в матрице значительно увеличено.

Подготовка проб для хроматографического анализа включала добавление к точной навеске образца (0.9-1.0 г) 1 мл гексана (ХЧ) и 1 мл ацетонитрила (НПК «Криохром», С-Петербург), что ведет к образованию гетерофазной системы, которую интенсивно перемешивали, выдерживали в течение 0.5 час для расслаивания и центрифугировали при 2000 об/мин. Использовали флаконы типа пенициллиновых емкостью 10-15 мл. Анализировали нижний (ацетонитрильный) слой, так как он содержит меньшее количество компонентов матрицы (смазочное масло). В полученные пробы последовательно дозировали по объему (10 мкл = 8.73 мг) добавки *втор.*-бутилтолуола с повторением перед каждой стадией анализа процедур их перемешивания, расслаивания и центрифугирования. Альтернативный вариант реализации метода СД включает однократное введение разных по величине добавок в серию идентичных параллельных проб.

2. Гидрофильный аналит в гидрофильной матрице. В качестве гидрофильного аналита был выбран 1-гептанол ($T_{\text{кип}} = 176 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 0.822$, $n_D^{20} = 1.424$) (0.2463 г, 0.85 % мас.) в смеси с гидрофильным полиэтиленгликолем ПЭГ-1200 (13.3139 г) и гидрофильным силикагелем L (LaChema, фракция 0.1-0.25 мм) (15.4126 г). Об использовании таких гидрофильных образцов для тестирования (валидации) методов количественного анализа ранее не сообщалось.

Подготовка гидрофильных проб для хроматографического анализа аналогична описанной выше за тем исключением, что анализировали верхний (гексановый) слой гетерофазной системы, поскольку основная часть матрицы (ПЭГ-1200) локализована в полярной фазе (ацетонитрил). В полученные пробы дозировали по объему (10 мкл = 8.22 мг) добавки 1-гептанола с повторением перед каждой стадией анализа процедур их перемешивания, расслаивания и центрифугирования.

Условия газохроматографического анализа

Газохроматографический анализ подготовленных проб проводили на хроматографе Цвет-500М с пламенно-ионизационным детектором и насадочной колонкой 3 м ´ 2 мм с 5 % SE-30 на Хроматоне N (0.16-0.20 мм) в изотермических условиях при температуре 100 °С. Тем-

Таблица 1

Параметры зависимостей $S = am_{\text{доб}} + b$ для последовательных добавок втор.-бутилтолуола (гидрофобная матрица) к одной пробе (I) и параллельных добавок к серии проб (II)

Способ добавки	Масса добавки, мг					Параметры уравнения	Найдено, мг**
	нет	8.73	17.46	26.19	34.92		
S(I)*	936.4	2349.6	3572.5	4938.7	6040.7	$a = 146.6 \pm 3.3$ $b = 1008 \pm 70$ $r = 0.9992$ $S_0 = 91$	6.9
S(II)*	936.4	2131.1	3243.4	4258.6	4972.4	$a = 116.8 \pm 6.1$ $b = 1068 \pm 131$ $r = 0.996$ $S_0 = 168$	9.1

Примечания: * - средние значения площадей (мВ·мс), вычисленные по результатам 5-7 параллельных определений; ** - заданное количество втор.-бутилтолуола 8.8 мг.

температура испарителя 200 °С, температура детектора 180 °С, газ-носитель – азот (10 мл/мин). Для дозирования использовали шприц МШ-10, объем проб 5 мкл. Регистрацию параметров хроматографических пиков проводили с помощью программного обеспечения MultiChrom (AmperSend, Москва, версия 15). Число параллельных определений площадей пиков целевых компонентов при анализе каждого из образцов составляло не менее пяти.

Статистическую обработку экспериментальных данных и расчет параметров уравнений линейной регрессии $S = am_{\text{доб}} + b$ и $m_x = am_{\text{доб}} + b$ проводили с использованием программного обеспечения Microsoft Origin (версия

4.1). При необходимости сглаживания наборов данных для указанных зависимостей применяли алгоритм, охарактеризованный в работе [33].

Результаты и их обсуждение

Необходимость специального рассмотрения результатов анализа модельных образцов с относительно высоким содержанием определяемых компонентов (0.5– 1.0 % мас.) обусловлена именно сложностями учета влияния выбранных матриц, содержащих 40-60 % мас. сорбентов с развитой удельной поверхностью в сочетании с вязкими нехроматографируемыми веществами (смазочное масло, ПЭГ-1200). Для подобных образцов рациональнее всего ис-

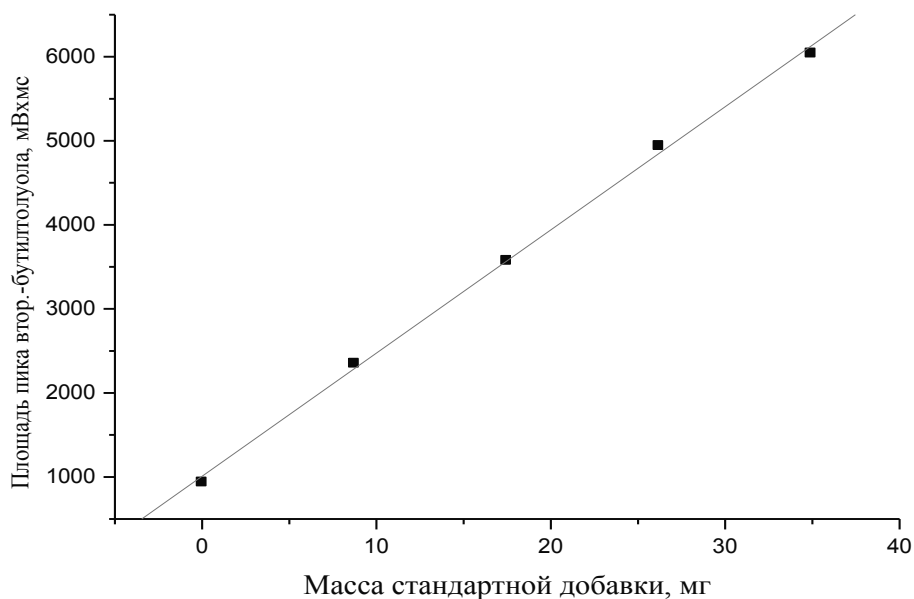


Рис. 2. Графическая иллюстрация линейности зависимости $S = am_{\text{доб}} + b$ для определения втор.-бутилтолуола в гидрофобной матрице (к примеру I в табл. 1)

пользовать именно метод стандартной добавки с предварительным превращением исходных проб в гетерофазные системы и анализом фаз, содержащих меньшие количества мешающих компонентов [8, 9]. Масштабирование процедуры до уровня концентраций аналитов в реальных образцах возможно только после обсуждения приведенных ниже результатов модельных экспериментов.

В табл. 1 приведены результаты анализа содержания втор.-бутилтолуола в гидрофобной матрице методом стандартных добавок в двух вариантах:

- а) при использовании одинаковых добавок последовательно к одной и той же пробе;
- б) добавок разной величины к серии идентичных параллельных проб.

Рис. 2 графически иллюстрирует линейность зависимости $S = am_{доб} + b$ для первого из указанных вариантов.

Сравнение полученных данных не позволяет однозначно предпочесть какой-либо из этих вариантов. Первый проще по набору экспериментальных операций (одна проба) и характеризуется лучшей линейностью ($r = 0.9992$) по сравнению с вариантом параллельных проб ($r = 0.996$). Однако второй оказывается предпочтительным по критерию «задано-найдено», так как определяемое количество аналита в пробе составляет 9.1 мг (задано 8.8 мг; относительная погрешность +3.3 %), тогда как в первом случае 6.9 мг (-21.6 %). По-видимому, основная причина появления таких ошибок определения состоит в отклонениях зависимости $S = am_{доб} + b$ от линейной, что связано с проявлением эффектов матрицы. Однако при коэффициенте корреляции $r = 0.9992$ визуально заметить нелинейность соответствующей зависимости достаточно сложно. Гораздо нагляднее такие эффекты выявляются, если представить данные не в «традиционной» форме «аналитический сигнал – масса добавки», т.е. $S = am_{доб} + b$, а в координатах «определяемое количество – масса добавки»: $m_x = am_{доб} + b$. Все значения m_x при этом вычисляют по формуле (2). Из-за проявления эффектов сорбции все найденные значения m_x не могут превышать заданного, причем, в зависимости от знака коэффициента a , возможны два вида таких зависимостей (убывающие, т.е. $dm_x/dm_{доб} < 0$, и возрастающие: $dm_x/dm_{доб} > 0$).

Убывающие зависимости $m_x = am_{доб} + b$, общий вид которых иллюстрирует рис. 3, были выявлены как для реальных [7], так и для модельных [9] образцов. Такой их вид можно объяснить тем, что относительные доли сорбированных матрицами аналитов **возрастают** с увеличением их количеств в результате добавок. Это может быть связано, например, с изменением свойств исходных проб в результате

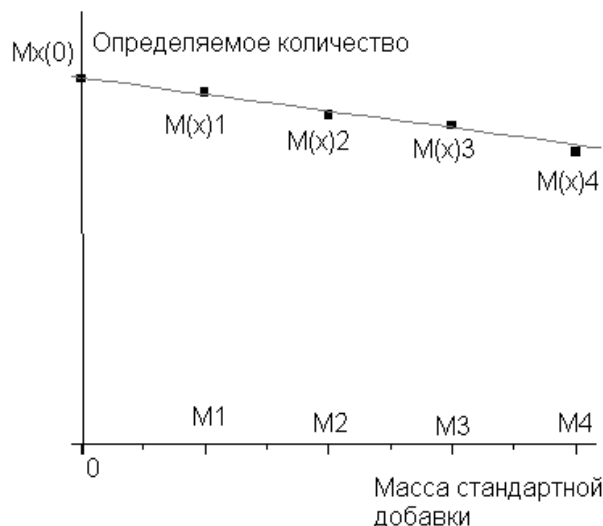


Рис. 3. Убывающая зависимость определяемого количества аналита от массы стандартной добавки; интерпретация результатов предполагает их экстраполяцию на нулевую величину добавки

добавок определяемых веществ, в частности, изменением их коэффициентов распределения в гетерофазных системах.

Интерпретация убывающих наборов данных $m_x = f(m_{доб})$ достаточно очевидна и предполагает получение оценок значений $m_x(0)$, экстраполированных на нулевые величины стандартных добавок (то есть в сторону увеличения m_x), как это и было сделано практически во всех известных работах, посвященных применению рассматриваемого метода не только в явном [7, 9], но и в неявном виде [4, 5, 12, 14, 16, 17, 19-22, 24-26, 29-32].

Второй вариант зависимостей $m_x = am_{доб} + b$ оказывается более сложным для интерпретации. Если представить данные табл. 1 (на примере разных добавок к серии параллельных проб) в координатах «определяемое количество – масса добавки», то оказывается, что в этом случае рассматриваемые зависимости относятся к типу возрастающих, что иллюстрирует рис. 4. Физико-химический смысл таких зависимостей может быть связан с тем, что относительные доли сорбированных матрицами аналитов **уменьшаются** с увеличением их количеств в результате добавок. Причиной этого может быть исчерпывающее насыщение активной поверхности сорбентов аналитами и/или компонентами матриц.

Естественно, что в таком случае коррекция результатов также требует экстраполяции, но уже не на «нулевые» стандартные добавки (в сторону уменьшения m_x), а на бесконечно большие добавки (то есть, как и в предыдущем случае, в сторону увеличения m_x). При этом вид

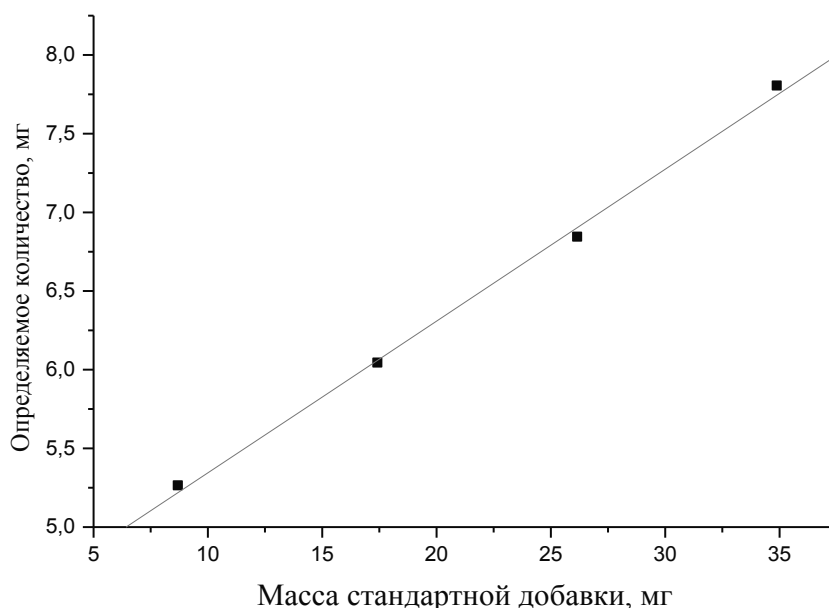


Рис. 4. Возрастающая зависимость определяемого количества втор.-бутилтолуола в гидрофобной матрице от массы стандартной добавки (пример II табл. 1); интерпретация результатов предполагает их экстраполяцию на бесконечно большую величину добавки

функций, рекомендуемых для такой экстраполяции, остается теоретически неопределенным; главным требованием к ним является стремление к предельным значениям при $m_{доб} \rightarrow \infty$. Можно заметить, что оптимальный выбор таких функций может рассматриваться как важная задача хемометрики, причем от их выбора непосредственно зависит точность результатов. Следует учитывать, что относительно небольшое число экспериментальных точек для выбора зависимостей $m_x = f(m_{доб})$ ограничивает число параметров в соответствующих уравнениях (не более 2-3). Не располагая достаточными основаниями для предпочтения одних фун-

кций другим, мы выбрали для аппроксимации возрастающих зависимостей $m_x = f(m_{доб})$ простейший (двухпараметровый) вариант гиперболической функции $m_x = a/m_{доб} + b$, для которой $\lim(m_x) |_{m_{доб} \rightarrow \infty} = b$. Результаты оценки содержания определяемых компонентов в гидрофобных и гидрофильных матрицах приведены в табл. 2.

Относительные погрешности такого способа составили (-5)–(-8) % в случае определения 1-гептанола в полярных матрицах и несколько больше для втор.-бутилтолуола в неполярных. При этом следует иметь в виду, что иных столь же простых и приемлемых по точности способов количественного анализа подобных образцов в на-

Таблица 2

Результаты оценки содержания аналитов с использованием последовательных добавок втор.-бутилтолуола (гидрофобная матрица) и 1-гептанола (гидрофильная матрица) к одной пробе (I) и параллельных добавок к серии проб (II) с использованием гиперболического соотношения $m_x = a/m_{доб} + b$ при $m_{доб} \rightarrow \infty$.

Вариант анализа	Добавка втор.-бутилтолуола, мг (гидрофобная матрица)				Экстраполированное значение, мг	Задано, мг	Относительная погрешность определения, %
	8.73	27.46	28.19	34.92			
Найдено (I), мг	5.64	6.05	5.98	6.25	6.3	8.8	-28
Найдено (II), мг	5.26	6.04	6.84	7.80	8.0		
	Добавка 1-гептанола, мг (гидрофильная матрица)						
	8.22	16.44	24.66	32.88			
Найдено (I), мг	4.52	5.43	5.54	5.46	6.0	6.5	-7.7
Найдено (II), мг	4.53	5.08	6.14	5.47	6.2		

стоящее время не существует. Принципиальных различий между вариантами последовательных добавок в одну и ту же пробу или разных добавок в серию параллельных проб не выявлено. Однако, суммируя данные табл. 1 и 2, можно отметить, что вариант параллельного дозирования добавок к серии образцов (II) характеризуется несколько большей точностью, что согласуется с известными литературными рекомендациями [25].

Заключение

Из всех известных способов количественного хроматографического анализа только один – метод стандартной добавки – в наибольшей степени пригоден для образцов, матрицы которых обладают сорбционными свойствами. Специальное моделирование гидрофобных и гидрофильных матриц показало, что наиболее сложные случаи требуют особой интерпретации результатов анализа. Во-первых, для выявления эффектов матриц необходим анализ нескольких образцов, полученных дозированием нескольких добавок определяемых компонентов последовательно в одну и ту же пробу или, предпочтительнее, параллельно в серию нескольких проб. Во-вторых, с этой же целью полученные данные следует представлять в координатах не «аналитический сигнал – масса добавки», а «определяемое количество целевого аналита – масса добавки». В-третьих, впервые показано, что зависимости $m_x = f(m_{доб})$ могут быть не только убывающими, но и возрастающими, что требует их принципиально разной интерпретации. В случае убывающих зависимостей используют известный прием экстраполяции результатов на «нулевую» величину стандартной добавки. Во втором случае необходима экстраполяция на бесконечно большую величину добавки с использованием функций, стремящихся к пределу при $m_{доб} \rightarrow \infty$. В настоящей работе выбрана гиперболическая зависимость $m_x = a/m_{доб} + b$, но, в общем случае, вид такой функции может потребовать дальнейшего уточнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новак Й. Количественный анализ методом газовой хроматографии: Пер. с англ. М.: Мир, 1978. 180 с.
2. Гишон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография. Часть 2: Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 376 с.
3. Vial J., Jardy A. Quantitation by standard addition // *Encyclopedia of Chromatography* / [Ed. J. Cazes]. Taylor & Francis, 2010. V. 3. P. 1975-1976.
4. [Электронный ресурс]: http://en.wikipedia.org/wiki/File:standard_addition.gif (дата обращения - июль 2010 г.)
5. Ellison S.L.R., Thompson M. // *Analyst*. 2008. V. 133. P. 992-997.
6. Зенкевич И.Г., Рагозина Т.Н. // *Ж. прикл. химии*. 1998. Т. 71, № 5. С. 763-767.
7. Остроухова О.К., Зенкевич И.Г. // *Ж. аналит. химии*. 2006. Т. 61, № 5. С. 481-491.
8. Зенкевич И.Г., Климова И.О. // *Ж. аналит. химии*. 2006. Т. 61, № 10. С. 1048-1054.
9. Макаров Е.Д., Зенкевич И.Г. // *Вестн. С-Петербург. ун-та. Сер. физ.-хим.* 2007. Вып. 2. С. 80-87.
10. Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed. Doc. № SANCO/10684/2009. 2009. 42 p.
11. Neicheva A., Karageorgiev D., Hadjiev D. // *J. Univ. Chem. Technol. Metallurg.* 2007. V. 42, № 3. P. 307-310.
12. Kaur P.P., Gupta U. // *E-Journ. Chem.* 2009. V. 6, № 1. P. 106-112.
13. Grubner O., First M.W., Huber G.L. // *Anal. Chem.* 1980. V. 52, № 11. p. 1755-1758.
14. Afkhami A., Sarlak N. // *Acta Chim. Slov.* 2005. V. 52. P. 98-103.
15. Koupil P., Novak J., Drozd J. // *J. Chromatogr.* 1988. V. 425. P. 99-105.
16. Italia M.P., Nunes M.A. // *J. Soc. Cosmet. Chem.* 1991. V. 42, № 2. P. 97-104.
17. Basilicata P., Miraglia N., Pieri M., Acampora A., Soleo L., Sannolo N. // *J. Chromatogr. B*. V. 818. P. 293-299.
18. Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986. 200 с.
19. Bagherian G., Chamjangali M.A., Eskandari H. // *Spectrochim. Acta. Part A*. 2007. V. 67. P. 378-384.
20. Mucha J.A. // *Appl. Spectrosc.* 1982. V. 36, № 4. P. 393-400.
21. Campins-Falco P., Verdu-Andres J., Bosch-Reig F. // *Analyst*. 1994. V. 119. P. 2123-2127.
22. Kelly W.R., MacDonald B.S., Guthrie W.F. // *Anal. Chem.* 2008. V. 80, № 16. P. 6154-6158.
23. Masumoto K. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1996. V. 203, № 1. P. 37-46.
24. Domenech-Carbo A., Domenech-Carbo M.T., Gimeno-Adelantado J.V., Bosch-Reig F. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2006. V. 385. P. 1552-1561.
25. Brown R.J.C., Roberts M.R., Milton M.J.T. // *Anal. Chim. Acta*. 2007. V. 587. P. 158-163.
26. Bosch-Reig F., Campins-Falco P., Sevillano-Cabeza A., Herraez-Hernandes R., Loliu-Legua C. // *Anal. Chem.* 1991. V. 63, № 21. P. 2124-2129.
27. Арутюнов Ю.И., Гришин А.П. // *Завод. лаборатория*. 1972. Т. 28, № 12. С. 1441-1443.
28. Saxberg B.E.H., Kowalski B.R. // *Anal. Chem.* 1979. V. 51, № 7. P. 1031-1038.
29. Danzer K., Currie L.A. // *Pure Appl. Chem.* 1998. V. 70, № 4. P. 993-1014.
30. Bruce G.R., Gill P.S. // *J. Chem. Educ.* 1999. V. 76, № 6. P. 805-807.

31. Frenich A.G., Vidal J.L.M., Moreno J.L.F., Romero-Gonzales R. // J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. P. 4798-4808.
32. Brown R.J.C. // Anal. Chim. Acta. 2009. V. 648. P. 153-156.
33. Зенкевич И.Г., Кушакова А.С., Мамедова Т. // Аналитика и контроль. 2009. Т. 13, № 2. С. 106-113.

QUANTITATION OF ANALYTES BY STANDARD ADDITION METHOD IN COMPLEX MATRICES POSSESSING SORPTION PROPERTIES

I.G. Zenkevich, T.E. Morozova

One of the preferable quantitation methods for samples which matrices possess sorption properties is the standard addition method (SAM). It can be realized in two ways: i. as series of consecutive additions of target analytes into the single sample, and, preferably, ii. as parallel various additions into the series of identical samples. In both cases instead of "traditional" data presentation in the form "analytical signal – mass of addition" the coordinates "determined amount of target analyte (m_x) – mass of addition (m_{add})" are recommended to be used. The analysis of specially prepared samples in hydrophobic and hydrophilic matrices indicates that due to matrix effects the dependencies $m_x = f(m_{add})$ can be both descending ($dm_x/dm_{add} < 0$) and ascending ($dm_x/dm_{add} > 0$). The first case requires the extrapolation of results on the "zero" standard addition, while the second one – on its infinitely large value.

Keywords: quantification, matrix effects, standard addition method, data interpretation.