

PRIAME DÁVKOVANIE TUHÝCH VZORIEK V ATÓMOVEJ ABSORPČNEJ SPEKTROMETRII S ELEKTROTERMICKOU ATOMIZÁCIOU

KATARÍNA KRIEGEROVÁ, SIMONA PROCHÁZKOVÁ, JOZEF TUČEK a RADOSLAV HALKO

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra analytickej chémie, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovenská republika
radoslav.halko@uniba.sk

Došlo 23.3.20, prijaté 30.4.20.

Kľúčové slová: technika priameho dávkovania, tuhé vzorky, atómová absorpčná spektrometria s elektrotermickou atomizáciou, analýza, dávkovanie

Obsah

1. Úvod
2. Technika priameho dávkovania tuhých vzoriek
 - 2.1. Kritické faktory a nevýhody
 - 2.2. Porovnanie s ďalšími technikami úpravy tuhých vzoriek
3. Aplikácie techniky priameho dávkovania tuhých vzoriek
 - 3.1. Kombinácia s atómovou absorpčnou spektrometriou s elektrotermickou atomizáciou s čiarovým zdrojom žiarenia
 - 3.2. Kombinácia s atómovou absorpčnou spektrometriou s elektrotermickou atomizáciou s kontinuálnym zdrojom žiarenia a vysokorozlišovacím monochromátorom
4. Záver

1. Úvod

V súčasnosti sa analýza využívajúca priame dávkovanie tuhých vzoriek (DSS – direct solid sampling) stáva stále populárnejšou alternatívou k tradičným mokrým resp. suchým metódam úpravy tuhých vzoriek v oblasti atómovej spektrometrie (AS). DSS ponúka viacero výhod ako napríklad zníženie kontaminácie vzorky a straty analytu, skrátenie času analýzy, menšie množstvo vzorky potrebné na analýzu, zvýšenie citlivosti detekcie, žiadne resp. minimálne použitie rozpúšťadiel a zníženú tvorbu odpadu atď., takže v sebe zahŕňa hneď niekoľko princípov zo zelenej analytickej chémie¹. Medzi techniky AS, ktoré využívajú DSS, zaradíme hlavne röntgenovú fluorescenčnú spektrometriu (XRF), optickú emisnú spektrometriu (OES)

s atomizáciou oblúkovým, iskrovým alebo žiarivým výbojom resp. s indukčne viazanou plazmou, spektrometriu laserom budenej plazmy (LIBS), hmotnostnú spektrometriu s indukčne viazanou plazmou s laserovou abláciou (LA-ICP-MS) a atómovú absorpčnú spektrometriu s elektrotermickou atomizáciou (ETAAS)^{1,2}.

V prípade ETAAS bolo už v roku 1957 uverejnené prvé použitie analýzy využívajúcej priame dávkovanie tuhých vzoriek v spojení s atómovou absorpčnou spektrometriou s elektrotermickou atomizáciou (DSS-ETAAS), kde L'vov študoval atomizáciu tuhého NaCl v grafitovej trubičke³. Odvtedy kombinácia DSS-ETAAS našla široké uplatnenie na analýzu využívajúcu priame dávkovanie tuhých látok⁴. Pre zlepšenie dávkovania tuhej vzorky do ETAAS a účinnosti jej atomizácie, boli navrhnuté a vyvinuté špeciálne dávkovače pre DSS-ETAAS (cit.⁵) ako aj špeciálne grafitové trubičky, platformy atď., ktoré sú podrobne popísané v monografii Kurfürsta⁶.

Napriek perspektívnemu smerovaniu v tejto oblasti výskumu, boli proti DSS-ETAAS vznesené aj nasledujúce kritické argumenty, a to: (1) problémy s manipuláciou a spoľahlivé zavedenie malého množstva vzorky do trubičiek, (2) vysoká nepresnosť výsledkov v dôsledku nehomogenity prírodných vzoriek, čo si vyžadovalo veľký počet opakovaných meraní a (3) problém s kalibráciou, ktorá si vyžaduje tuhé štandardy podobného zloženia a obsahu analytu, aké majú analyzované vzorky. Avšak, výskum ako aj vývoj nových zariadení v oblasti DSS odvtedy značne pokročil^{7,8}. Už koncom 90. rokov 20. storočia boli vyrobené komerčné zariadenia, ktoré obsahovali pinzetu pre opakovateľné vloženie grafitovej platformy obsahujúcej tuhú vzorku do grafitovej trubičky. V súčasnosti je možnosť dostať DSS zariadenia v lacnej manuálnej ako aj v plne automatizovanej verzii, kde softvér automaticky vypočíta integrovanú absorbcanciu normalizovanú pre 1 mg vzorky. Pri tejto hmotnosti nehomogénnych tuhých vzoriek sa DSS-ETAAS analýzou pri piatich opakovaniach len zriedka prekročia hodnoty relatívnej smerodajnej odchýlky (RSD) 10 %, čo je celkom prijateľná hodnota, najmä pri stopovej a ultrastopovej analýze⁶. Výhodou DSS-ETAAS analýz je možnosť vykonania testu homogenity tuhých vzoriek⁹. V prípade riešenia problému kalibrácie Vale a spol.¹⁰ vo svojom prehľadovom článku konštatujú, že vhodnou optimalizáciou teplotného programu sa dá eliminovať vplyv použitia vodných štandardov. Zároveň nespektrálne interferencie môžu byť eliminované použitím priechne vyhrievaných alebo tepelne stabilizovaných grafitových trubičiek¹¹. Nežiaduce spektrálne interferencie vyskytujúce sa pri použití čiarového zdroja žiarenia v ETAAS sa môžu eliminovať použitím ETAAS prístroja s kontinuálnym zdrojom žiarenia a vysokorozlišovacím monochromátorom (HR-ETAAS)^{12,13}.

Tento prehľadový článok stručne popisuje všeobecný princíp a kritické faktory techniky DSS-ETAAS, jej výhody a nevýhody, ako aj možnosti jej využitia na prvkovú analýzu rôznych typov tuhých vzoriek technikami ETAAS a HR-CS-ETAAS.

2. Technika priameho dávkovania tuhých vzoriek

V súčasnosti je spojenie DSS s ETAAS jednou z najpoužívanejších kombinácií spomedzi techník AS umožňujúcich analýzu využívajúcu priame dávkovanie tuhých vzoriek¹⁰.

Princíp DSS spočíva v tom, že sa odvážené množstvo tuhej vzorky, najbežnejšie na nejakej podložke, priamo dávkuje do elektrotermického atomizátora vo forme prášku alebo v celku a následne prebehne teplotný program a detekcia analytov ako pri klasickej ETAAS analýze kvapalných vzoriek^{6,10,14}. Táto technika bola navrhnutá ako alternatíva k technike dávkovania jemnej suspenzie (SS – slurry sampling)¹⁵, aby sa dosiahlo zrýchlenie a zjednodušenie analytických postupov na analýzu tuhých vzoriek. Podstatná výhoda použitia DSS v ETAAS je v tom, že elektrotermická atomizácia v grafitových trubičkách umožňuje relatívne jednoduché dávkovanie tuhých vzoriek a čas strávenia odparenej vzorky v absorpčnom priestore je približne o 2–3 rády dlhší ako pri atomizácii v plameni, čím je možné dosiahnuť úplné odparenie ako aj atomizáciu relatívne veľkého množstva tuhej vzorky¹². Aj vďaka tomu si DSS-ETAAS našla široké uplatnenie na stanovenie viacerých prvkov, hlavne kovov na stopových až ultrastopových koncentračných úrovniach prítomných v rôznych typoch tuhých vzoriek.

2.1. Kritické faktory a nevýhody

Medzi hlavné faktory, ktoré ovplyvňujú analýzu tuhých vzoriek metódou DSS-ETAAS, patria: nehomogenita vzorky, hmotnosť dávkovanej vzorky a matricové efekty.

Za hlavný zdroj neistôt v technike DSS v spojení s ETAAS sa považuje heterogenita tuhých vzoriek v ich rôznych granulometrických frakciách. Práve z tohto dôvodu je presnosť spomínanej techniky reprezentovaná horšou hodnotou *RSD* v porovnaní s ETAAS analýzou kvapalných vzoriek alebo jemných suspenzií. Možnosťou na presnejšie stanovenie analytov je intenzívnejšie mletie tuhej vzorky, alebo zabezpečenie veľkosti častíc s priemerom menším ako 10 μm , čím sa zlepši jej homogenita. Ďalšou možnosťou na presnejšie stanovenie analytov je uskutočnenie merania za takých podmienok, pri ktorých sa umožňuje práca s väčšími návažkami vzorky, pretože väčší návažok zvyšuje reprezentatívnosť odberu vzorky¹⁶.

Jedným z ďalších zdrojov neistôt v DSS technike je hmotnosť dávkovanej tuhej vzorky, ktorá má priamy súvis s obsahom analytu vo vzorke a tým aj so stanovením hodnoty medze detekcie (*LOD*). Je potrebné brať do úvahy, že zvyšujúca sa hmotnosť dávkovanej tuhej vzorky je limito-

vaná, kvôli zvýšenej nešpecifickej absorpcii, ktorú vieme čiastočne eliminovať využitím Zeemanovho javu¹⁷. Na druhej strane manipulácia s návažkami vzorky menšími ako 0,1 mg je dosť problematická. Za návažky, ktoré môžeme nazvať reprezentatívnymi, a ktoré môžeme považovať za optimálne na dosiahnutie dostatočnej presnosti stanovenia analytov, považujeme hmotnosti návažkov od 0,1 mg do 10,0 mg.

Stanovenie analytov môže byť ovplyvnené aj rôznymi typmi väzieb medzi analytom a zložkami matrice. Analyt rôznymi spôsobmi viazaný na maticu má rôznu kinetiku atomizácie, čo sa môže prejaviť v meranom absorpčnom signáli ako viacnásobný pík. V tomto prípade je na vyhodnocovanie výsledkov výhodnejšie použiť skôr metódu prídavku štandardu (MPŠ) ako metódu kalibračnej krivky (MKK). Ďalším riešením tohto problému je, že sa k vzorke pridá modifikátor analytu, ktorý sa môže vhodne kombinovať s modifikátorom matrice. Pridaním vhodného modifikátora analytu ku vzorke sa môže zabezpečiť zjednotenie kinetiky atomizácie medzi rôznymi formami analytu vo vzorke, ale aj zjednotenie kinetiky atomizácie medzi vzorkou a roztokmi štandardu analytu¹⁸.

Na spoľahlivú analýzu je potrebné zabezpečiť, aby zloženie vzorky a použitého štandardu bolo čo najviac podobné, čím sa taktiež zabezpečí zhodná kinetika atomizácie vzorky ako aj štandardu. Na vyhodnotenie obsahu analytu vo vzorke je možné použiť viaceré typy kalibrácie ako napríklad: kalibráciu s certifikovaným referenčným materiálom (CRM), kalibráciu s použitím vodných roztokov štandardov metódou kalibračnej krivky (MKK) alebo metódou prídavku štandardu (MPŠ). Pri kalibrácii s CRM sa vyžaduje použitie takých CRM, ktoré sú svojim zložením čo najviac podobné analyzovaným vzorkám. Nevýhodou tohto typu kalibrácie je nutnosť zohľadniť nerovnomernú distribúciu analytu v CRM. Kalibrácia použitím MKK je najmenej časovo náročná a práve z tohto dôvodu sa zvykne uprednostňovať. Pri použití tohto typu kalibrácie je nutné dosiahnuť, aby bol potlačený vplyv matrice, a tiež je nutné, aby atomizácia prebiehala za izotermických podmienok. Posledným typom kalibrácie, ktorý je možné použiť, je kalibrácia použitím MPŠ. Tento typ kalibrácie môže byť vykonaný tromi spôsobmi, a to 1) zvyšujúce sa množstvá analytu sa pridávajú na konštantný návažok tuhej vzorky – nevýhodou je nutnosť presného naváženia rovnakých hmotností tuhej vzorky pre každý prídavok; 2) premenlivé množstvo analytu z roztokov štandardov sa pridáva na premenlivé množstvo vzorky – tento typ metódy je časovo najnáročnejší, ale poskytuje najpresnejšie výsledky a výsledok sa vyhodnocuje najčastejšie viacnásobnou lineárnou regresiou; 3) konštantné množstvo analytu sa pridáva na zvyšujúce sa návažky tuhej vzorky – keďže sa použije iba jeden prídavok z jedného roztoku štandardu, presnosť konečného výsledku môže byť veľmi nízka¹⁶.

Vplyv spomenutých faktorov môžeme zhrnúť do nevýhod použitia techniky DSS. Hlavnou nevýhodou spomínanej techniky je problém s dávkovaním malých hmotností tuhých vzoriek a obťažnosť manipulácie s nimi¹⁹. K jej ďalším nevýhodám patria hlavne: ťažkosti spojené s kalib-

ráciou; obmedzený lineárny dynamický rozsah; problémy pri riedení tuhých vzoriek; vyššia nepresnosť analýzy v dôsledku nehomogenity tuhých vzoriek, čo si vyžaduje veľké množstvo opakovaných meraní; menej účinná chemická modifikácia, lebo kontakt tuhej vzorky a modifikátora je menej efektívny, a výraznejšie prejavenie spektrálnych interferencií²⁰. Časť uvedených nevýhod techniky DSS má súvis priamo s analýzou tuhých vzoriek, a preto je možné ich ovplyvniť len vo veľmi malej miere. Mnohé z týchto spomínaných nevýhod boli odstránené buď zlepšením prístrojového vybavenia alebo vylepšením analytickej metodiky.

2.2. Porovnanie s ďalšími technikami úpravy tuhých vzoriek

Technika DSS v porovnaní s technikou SS alebo s klasickými úpravnými technikami v kombinácii s ETAAS zabezpečuje v niektorých prípadoch zlepšenie citlivosti detekcie. Táto technika v podstate nepoužíva žiadne činidlá na úpravu tuhých vzoriek, na rozdiel od techniky SS, ktorá často používa najmä roztoky kyselín ako rozpúšťadlá na prípravu suspenzií a na rozdiel od klasických úpravných techník, pri ktorých sa tuhé látky prevádzajú do roztoku²¹. Zároveň sa pri technike DSS nestretávame s problémami spojenými so sedimentáciou, extrakciou a teda distribúciou analytu medzi dve fázy, keďže tuhé vzorky sa analyzujú priamo. Technika DSS tak isto ako technika SS, na rozdiel od klasických úpravných techník, ponúka výhody spojené s redukciami počtu krokov úpravy

vzoriek alebo ich úplnou elimináciou²¹. Porovnanie spomenutých troch techník v kombinácii s ETAAS je uvedené v tab. I (cit.²²).

3. Aplikácie techniky priameho dávkovania tuhých vzoriek

Použitím techniky DSS je umožnená analýza veľkého množstva vzoriek, ako sú sedimenty, pôdy, geologické vzorky, biologické vzorky, potraviny, liečivá, plasty a iné. Technika DSS sa používa hlavne v kombinácii s ETAAS a s HR-CS-ETAAS technikami. V nasledujúcich dvoch podkapitolách sú uvedené vybrané aplikácie techniky DSS v kombinácii so spomínanými dvoma detekčnými technikami.

3.1. Kombinácia s atómovou absorpčnou spektrometriou s elektrotermickou atomizáciou s čiarovým zdrojom žiarenia

Od konca minulého storočia až po súčasnosť kombinácia techniky DSS s klasickou ETAAS s čiarovým zdrojom žiarenia našla široké uplatnenie na analýzu rôznych typov tuhých vzoriek^{23–30}. Vo všetkých uvedených príkladoch aplikácií autori na kalibráciu použili roztoky štandardov analytov.

Santos a spol.²³ stanovovali DSS-ETAAS metódou s korekciou pozadia Zeemanovým javom Cr, Cu, Mn, Na a Ni vo vysoko čistých polyimidových materiáloch

Tabuľka I

Porovnanie techniky priameho dávkovania tuhých vzoriek s ďalšími technikami úpravy tuhých vzoriek v kombinácii s ETAAS²²

Parameter	Technika DSS ^a	Technika SS ^b	Klasické
Tuhé vzorky	väčšina typov	nutné dôkladné mletie	uskutočňuje sa rozklad vzoriek – nutné prevedenie tuhej vzorky do roztoku
Hmotnosť vzorky	návažok v µg	návažok v mg	potrebné väčšie množstvo vzoriek (g)
Typický návažok vzorky	100–1000 µg	minimálne 0,02 mg	potrebné väčšie množstvo vzoriek
Úprava matrice	väčšinou problematická	nenáročná	komplikovanejšia, zdlhavejšia
Riedenie vzoriek	pomerne komplikovanejšie	nenáročné	nenáročné
Kontaminácia	možná kontaminácia pri manipulovaní so vzorkou (veľmi nízke návažky vzorky)	mletie, drvenie, používanie modifikátorov, kyselín a ďalších chemikálií	riziko pri rozkladoch vzoriek, hlavne pri nízkych koncentráciách analytov
Inštrumentálne usporiadanie	nutné špeciálne modifikované atomizátory	typické pre AAS ^c	typické pre AAS ^c
Automatizovateľnosť	obtiazna	komerčne dostupná	dostupná

^a DSS technika – technika priameho dávkovania tuhých vzoriek; ^b SS technika – technika dávkovania jemných suspenzií;

^c AAS – atómová absorpčná spektrometria

(99,5 %). Do špeciálneho elektrotermického atomizátora bolo dávkaných až 10 mg vzorky. Hodnota *RSD* sa pohybovala v rozmedzí od 3,0 % do 20,0 %. Dosiagnuté *LOD* boli pre Cr, Cu, Mn, Na a Ni nasledovné: 7,0; 2,5; 1,7; 17,0 a 0,12 ng g⁻¹. Počas stanovenia nepoužili chemický modifikátor, s výnimkou stanovenia Mn, kde sa ku vzorke pridal modifikátor Pd. Ďalším príkladom použitia tejto metódy je priame stanovenie Bi, Cd, Cr, Ni, Pb, Sb, Sn a Zn v CRM popolčeka hnedého uhlia, ktoré uskutočnili Török a Žemberyová²⁴. Na stanovenie sledovaných analytov bolo nevyhnutné použitie chemických modifikátorov, aby sa získali opakovateľné a dostatočne citlivé signály. Zmes Pd a Mg(NO₃)₂ ako modifikátora bola použitá pri stanovení Bi, Cd, Pb, Sb, Sn a Zn, a W v kombinácii s Mg(NO₃)₂ pri stanovení Cr a Ni. Hodnoty *LOD* získané zvolenou metódou boli 0,057 µg g⁻¹ pre Bi; 0,21 µg g⁻¹ pre Cd; 1,1 µg g⁻¹ pre Cr; 1,4 µg g⁻¹ pre Ni; 4,0 µg g⁻¹ pre Pb; 0,13 µg g⁻¹ pre Sb; 0,33 µg g⁻¹ pre Sn a 16 µg g⁻¹ pre Zn.

Títo istí autori sa zamerali aj na stanovenie Cd, Cu a Zn vo vzorkách potravín²⁵. Vo svojej práci sa venovali najmä vplyvu chemických modifikátorov na priame stanovenie konkrétnych prvkov. Dosiagnuté hodnoty *LOD* boli 0,279 ng g⁻¹ pre Cd, 0,020 µg g⁻¹ pre Cu a 2,04 µg g⁻¹ pre Zn. Baysal a Akman²⁶ zas stanovovali Pb vo vlasoch na pokožke hlavy. Návažok 0,05 až 1,00 mg vysušených vlasov sa vložil na platformu automatického atomizátora tuhých vzoriek. Počas analýzy autori sledovali vplyv teploty pyrolýzy, teploty atomizácie, množstva dávkovanej vzorky ako aj prídavku modifikátora (Pd/Mg), pomocných činidiel (H₂O₂ a HNO₃) a/alebo povrchovo aktívnych činidiel na stanovenie Pb. Hodnota *LOD* pre Pb bola stanovená na 0,30 ng g⁻¹. Huang a Kriván²⁷ stanovovali Si v biologickom materiáli, konkrétne v CRM bravčovej pečene, hovädzej pečene a v čistej celulóze. Na stanovenie Si v daných vzorkách bolo nutné použiť aj modifikátor Pd/Mg(NO₃)₂, aby sa eliminovali matricové efekty. Stanovená hodnota

Tabuľka II

Vybrané aplikácie techniky DSS na analýzu rôznych typov tuhých vzoriek v kombinácii s klasickou ETAAS a kalibráciou roztoky štandardov analytov

Matrica	Prvok	Úprava vzorky	<i>LOD</i> [ng g ⁻¹]	Lit.
Rôzne potraviny	Cd, Cu, Zn	Pred analýzou sa 10,00 g vzoriek vysušilo na konštantnú hmotnosť pri teplote 105 °C. Po ochladení na laboratórnu teplotu sa vzorky uložili do fliaš z borokremičitého skla.	Cd 0,279; Cu 20; Zn 2040	25
Vlasy	Pb	Vzorky vlasov boli 1× premyté acetónom, 3× destilovanou vodou a opäť acetónom a následne boli sušené pri teplote 75 °C. Po vysušení boli vlasy nastrihané na 0,5 cm kúsky. Do atomizátora bol dávkaný návažok 0,05–1 mg vysušených vlasov.	0,3	26
Paradajková omáčka	Pb, Cu, Sn	Vzorky paradajkovej omáčky sa sušili pri 90 °C počas 12 hodín a priamo sa zaviedli do atomizátora pomocou autodávkočača.	Cu 10,4; Sn 3,2; Pb 0,4	31
Žuvačky	Pb	Vzorky žuvačiek boli podrobené rozkladu s použitím koncentrovanej HNO ₃ a následne boli vypaľované pri teplote 400 °C v mufľovej peci počas 2 hodín.	0,017	32
Nitrid hlinitý	Cr, Cu, Fe, K, Mn, Sb, Zn	Návažok 15 mg práškového nitrídu hlinitého bol priamo dávkaný do atomizátora.	Cr 30; Cu 13; Fe 80; K 0,1; Mn 15; Sb 8; Zn 0,05	33
Uhlíkové nanorúrky	Al, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Pb	Návažok 0,05–7 mg vzorky bolo priamo dávkaných do atomizátora.	Al 120; Cd 0,15; Co 22; Cr 6; Cu 50; Mg 20; Mn 8; Pb 3	34
Pôdy, kaly, sedimenty	As, Sb	Pred analýzou sa približne 10 g z každej tuhej vzorky vysušilo do konštantnej hmotnosti pri 105 °C. Po vysušení boli vzorky uložené do polyetylénových fliaš.	As 500; Sb 100	35
Pšeničná múka	Cd	Návažok 2 mg vzorky bol priamo dávkaný do elektrotermického atomizátora.	0,4	36

LOD pre Si v biologických vzorkách bola 30 ng g^{-1} . Ako ďalší príklad môžeme uviesť prácu Bolzana a spol.²⁸, ktorí sa zamerali na stanovenie As v práškovom farmaceutiku BaSO_4 . *RSD* stanovenia bola 9,5 %, získaná hodnota *LOD* pre As bola $0,005 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$. Resano a spol.²⁹ vo svojej práci stanovovali As, Cd, Cr, Cu, Pb a Sb vo vzorkách priemyselného oxidu kremičitého. Autori sa zamerali na optimalizáciu pracovných podmienok s osobitným zreteľom na optimalizáciu atomizačnej teploty a použitia vhodných modifikátorov (grafitový prášok, HNO_3 alebo Pd). Navrhnutou metódou boli získané dostatočne nízke hodnoty *LOD* pre stanovované analyty (pod $0,1 \text{ mg g}^{-1}$) a taktiež boli dosiahnuté aj pomerne nízke *RSD* hodnoty, od 6 % do 9 %. Ďalším príkladom je práca autorov Zelinková a spol.³⁰, ktorí sa zamerali na stanovenie Hg v pôdach a rastlinách. Na elimináciu interferencií použili Pd modifikátor a Re modifikátor. Dosiahnutá hodnota *LOD* pre Hg vo vybraných vzorkách bola $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$.

Vybrané aplikácie DSS-ETAAS metódy na analýzu rôznych typov tuhých vzoriek sú uvedené v tab. II.

3.2. Kombinácia s atómovou absorpčnou spektrometriou s elektrotermickou atomizáciou s kontinuálnym zdrojom žiarenia a vysokorozlišovacím monochromátorom

V poslednom období sa technika DSS čoraz častejšie využíva v kombinácii s HR-CS ETAAS, namiesto s klasickou ETAAS s čiarovým zdrojom žiarenia, a to hlavne z dôvodu, že HR-CS ETAAS umožňuje efektívne eliminovať spektrálne interferencie a tým zlepšiť správnosť analýzy¹². DSS-HR-CS ETAAS si tak našla uplatnenie na prvkovú analýzu rozmanitých matric ako pôd, sedimentov, potravín, biologických tkanív, hnojív, častíc vo vzduchu a ďalších matric¹³.

Vale a spol.³⁷ stanovovali Tl v CRM morského sedimentu pomocou klasickej ETAAS, avšak stanovené koncentrácie nezodpovedali certifikovaným hodnotám. Zlepšenie výsledkov dosiahli použitím korekcie pozadia využitím Zeemanovho javu, ale bolo potrebné použiť prídavok $400 \text{ } \mu\text{g}$ Ru do atomizátora, a k vzorke bolo nutné pridať $10 \text{ } \mu\text{l}$ 10% dusičnanu amónneho³⁷. Najlepšie výsledky analýz však dosiahli použitím DSS-HR-CS ETAAS metódy bez nutnosti použitia modifikátorov³⁸.

Tabuľka III

Vybrané aplikácie DSS techniky na analýzu rôznych typov tuhých vzoriek v kombinácii s HR-CS ETAAS

Matrica	Prvok	Úprava vzorky	Kalibrácia	<i>LOD</i> [ng g^{-1}]	Lit.
Katalyzátor	Pd, Pt, Rh	Vzorka bola rozdrvená na prášok a návažok $0,05\text{--}0,2 \text{ mg}$ bol priamo dávkaný do atomizátora.	certifikovaný referenčný materiál	Pd 6500; Pt 8300; Rh 9500	39
Zelenina	Ni, Fe	Vzorky boli očistené vodou a lyofilizované po dobu 24 hodín, následne boli rozomleté a vysušené pri teplote $60 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 1 hodiny. Nakoniec bola vzorka rozdrvená a návažok $0,1 \text{ mg}$ bol priamo dávkaný do atomizátora.	roztoky štandardov analytov	Ni 20; Fe 2000	43
Korenie	Cd, Ni, V	Návažok $0,5 \text{ mg}$ bol priamo dávkaný do atomizátora.	roztoky štandardov analytov	Cd 0,2; Ni 18; V 7	49
Aktívne uhlie	Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, V	Vzorka bola rozdrvená a návažok $0,2 \text{ mg}$ bol priamo dávkaný do atomizátora.	roztoky štandardov analytov	Cr 50; Cu 30; Fe 900; Mn 30; Mo 40; Ni 6; V 10;	51
Fluóropolyméry	Fe, Ni	Vzorka bola kryogenicky rozomletá a návažok $1\text{--}10 \text{ mg}$ bol priamo dávkaný do atomizátora.	roztoky štandardov analytov	Fe 221; Ni 9,6	52
Pôda	As	Zo vzorky bol odstránený biologický materiál a vzorka bola vysušená pri laboratórnej teplote po dobu 48 hodín. Následne bola vzorka rozdrvená a návažok $0,2 \text{ mg}$ bol priamo dávkaný do atomizátora.	roztoky štandardov analytov	0,04	53
Doplňky stravy	Ni, Fe	V prípade tabliet bola vzorka rozdrvená a v prípade kapsúl sa analyzoval ich vysypaný obsah. Pracovalo sa s návažkami $0,5\text{--}2,8 \text{ mg}$, ktoré boli priamo dávkané do atomizátora.	roztoky štandardov analytov	Ni 11; Fe 517	54

Ako už bolo uvedené, na analýzu rôznych komplikovaných matric bez výraznej úpravy tuhých vzoriek sa v mnohých prípadoch uskutočňuje kalibrácia pomocou MKK, avšak používa sa aj kalibrácia na CRM³⁹. Resano a spol.³⁹ použili kalibráciu na CRM na stanovenie Pt, Pd a Rh v použitých automobilových katalyzátoroch pomocou CRM ERM®-EB504. Použitím chemického modifikátora fluorovodíka a fluoridu amónneho boli dosiahnuté nasledujúce hodnoty LOD: 6,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ pre Pd, 8,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ pre Pt a 9,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ pre Rh. V tomto istom článku autori popisovali aj stanovenie Pt, Pd a Rh vo farmaceutických prípravkoch, ale na kalibráciu použili MKK bez použitia modifikátorov. Dosiahnuté hodnoty LOD boli 0,08 $\mu\text{g g}^{-1}$ pre Pd, 0,15 $\mu\text{g g}^{-1}$ pre Pt a 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ pre Rh. Jednou z analyzovaných matric boli tiež častice vzduchu zachytené na filtroch zo sklenených vlákien, čím sa zaoberali Araujo a spol., ktorí vo viacerých článkoch popísali stanovenie Sb (cit.⁴⁰), Ag (cit.⁴¹) a Hg (cit.⁴²) s kalibráciou použitím MKK. V prípade stanovenia Ag a Sb v stotínach až desatinách miligramov vzorky modifikovali grafitovú kyvetu so 400 $\mu\text{g Ru}$ (cit.^{40,41}). V prípade stanovenia Hg vodné roztoky štandardov analytov obsahovali prídavok 1 % manganistanu draselného. Rovnakým prídavkom manganistanu draselného boli upravené aj 2 mg filtra so vzorkou⁴⁴. Dosiahnuté hodnoty LOD boli 15 $\mu\text{g g}^{-1}$ v prípade Sb (cit.⁴⁰), 17 ng g^{-1} v prípade Ag (cit.⁴¹) a 40 ng g^{-1} v prípade Hg (cit.⁴²). Technika DSS-HR-CS ETAAS sa používa aj na analýzu biologických vzoriek, ako: zeleniny⁴³, biomasy^{44,45}, rastlín^{46–48}, korenia⁴⁹ a ďalších. Napríklad Duarte a spol. sa zaoberali stanovením Cd, Cr (cit.⁴⁴) a Pb v biomase⁴⁵, s kalibráciou použitím MKK a bez prídavku modifikátorov. Dosiahnuté hodnoty LOD boli 1,1 ng g^{-1} pre Cd, 21 ng g^{-1} pre Cr (cit.⁴⁴) a 0,5 ng g^{-1} pre Pb (cit.⁴⁵).

V nasledujúcej práci Babos a spol.⁵⁰ využili na stanovenie Ni a Mo v rastlinnom materiáli kalibráciu s použitím MPŠ. V prípade stanovenia Ni použili na kalibráciu vodný roztok Ni ako interný štandard. Na stanovenie Mo použili na kalibráciu vodné roztoky externých štandardov. DSS-HR-CS-ETAAS metódou dosiahli hodnoty LOD 25 pg pre Ni a 18 pg pre Mo bez nutnosti použitia modifikátorov.

Vybrané aplikácie techniky DSS v spojení s HR-CS ETAAS metódou na analýzu rôznych typov tuhých vzoriek sú uvedené v tab. III.

6. Záver

Záverom môžeme konštatovať, že využitie techniky DSS v spojení s citlivou detekčnou technikou ETAAS predstavuje vhodný nástroj na priamu prvkovú analýzu rôznych typov tuhých vzoriek (napríklad pôdy, potraviny, biologický materiál, atď.). Vzhľadom na minimálne alebo žiadne nároky na úpravu tuhej vzorky sa kombinácia týchto techník stáva čoraz populárnejšou na stanovenie prvkov v tuhých vzorkách na stopových až ultrastopových koncentračných hladinách. Ďalšími špecifickými výhodami techniky DSS oproti iným úpravným technikám v spojení s ETAAS sú hlavne: zníženie kontaminácie vzorky a straty

analytu; skrátenie času analýzy; menšie množstvo vzorky potrebné na analýzu; zvýšená citlivosť detekcie; žiadne resp. minimálne použitie rozpúšťadiel a znížená tvorba odpadu. Pre spomínanú techniku sú charakteristické aj niektoré nevýhody ako napríklad: nehomogenita vzoriek v súvislosti s veľkosťou návažky; vplyv matrice; problémy s kalibráciou a dostupnosťou certifikovaných referenčných materiálov. V súčasnosti sa technika DSS využíva hlavne v kombinácii s HR-CS-ETAAS, a to najmä z dôvodu eliminácie nežiadúcich spektrálnych interferencií.

Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou MŠ SR – projekt VEGA 1/0678/19 a Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-17-0373.

LITERATÚRA

- Machado R. C., Andrade D. F., Babos D. V., Castro J. P., Costa V. C., Sperança M. A., Garcia J. A., Gamela R. R., Pereira-Filho E. R.: *J. Anal. At. Spectrom.* 35, 54 (2020).
- Resano M., Vanhaeckeb F., de Loos-Vollebregt M. T. C.: *J. Anal. At. Spectrom.* 23, 1450 (2008).
- L'vov B. V.: *Spectrochim. Acta, Part B* 39, 149 (1984).
- Welz B., Sperling M., v knihe: *Atomic Absorption Spectrometry*, 3. vyd., str. 56. Wiley-VCH, Weinheim 1999.
- Hadeishi T., McLaughlin R.: *Fresenius Z. Anal. Chem.* 322, 657 (1985).
- Kurfurst U.: *Solid Sample Analysis: Direct and Slurry Sampling Using GF-AAS and ETV-ICP*. 1. vyd. Springer-Verlag, Berlin 1998.
- Friese K. C., Krivan V.: *Spectrochim. Acta, Part B* 53, 1069 (1998).
- Nowka R., Müller H.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 359, 132 (1997).
- Ihnat M., Stoeppler M.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 338, 455 (1990).
- Vale M. G. R., Oleszczuk N., Dos Santos W. N. L.: *Appl. Spectrosc. Rev.* 41, 377 (2006).
- Slavin W., Manning D. C., Carnrick G. R.: *At. Spectrosc.* 2, 137 (1981).
- Welz B., Vale M. G. R., Borges D. L. G., Heitmann U.: *Anal. Bioanal. Chem.* 389, 2085 (2007).
- Resano M., Aramendia M., Belarra M. A.: *J. Anal. At. Spectrom.* 29, 2229 (2014).
- http://www.slpk.sk/eldo/2007/022_07/Bajcan.pdf, stiahnuté 6.10.2018
- Kriegerová K., Procházková S., Halko R.: *Chem. Listy* 113, 574 (2019).
- Nomura C. S., Da Silva C. S., Oliveira P. V.: *Quim. Nova* 31, 104 (2008).
- Hoenig M., Kresabiec A. M.: *Ako zabezpečiť kvalitu výsledkov a atómovej absorpčnej spektrometrie s elektrotermickou atomizáciou*. 1. vyd. SSS, Bratislava 1999.
- Jackson K.: *Electrothermal Atomization for Analytical Atomic Spectrometry*. 1. vyd. J. Wiley, New York 1999.

19. Ferreira S. L. C., Miro M., Da Silva E. G. P., Matos G. D., Dos Reis P. S., Brandao G. C., Dos Santos W. N. L., Duarte A. T., Vale M. G. R., Araujo R. G. O.: *Appl. Spectrosc. Rev.* 45, 44 (2010).
20. Sardans J., Montes F., Penuelas J.: *Spectrochim. Acta, Part B* 65, 97 (2010).
21. Butcher J. D.: *Appl. Spectrosc. Rev.* 52, 755 (2017).
22. Cui H., Guo W., Cheng M., Zhang P., Jin L., Guo Q., Hu S.: *Anal. Methods* 7, 8970 (2015).
23. Santos R. F., Carvalho G. S., Duarte F. A., Bolzan R. C., Flores E. M. M.: *Spectrochim. Acta, Part B* 129, 42 (2017).
24. Török P., Žemberyová M.: *Spectrochim. Acta, Part B* 71-72, 80 (2012).
25. Török P., Žemberyová M.: *Food Chem.* 132, 554 (2012).
26. Baysal A., Akman S.: *Spectrochim. Acta, Part B* 65, 340 (2010).
27. Huang M. D., Krivan V.: *Spectrochim. Acta, Part B* 62, 297 (2007).
28. Bolzan R. C., De Moraes D. P., De Mattos J. C. P., Dressler V. L., De Moraes Flores É. M.: *J. Braz. Chem. Soc.* 21, 686 (2010).
29. Resano M., Mozas E., Crespo C., Pérez J., García-Ruiz E., Belarra M. A.: *Spectrochim. Acta, Part B* 71-72, 24 (2012).
30. Zelinková H., Červenka R., Komárek J.: *Sci. World J.* 7 (2012).
31. Baysal A., Ozcan M., Akman S.: *Food Chem. Toxicol.* 49, 1399 (2011).
32. Baysal A., Ozbek N., Akman S.: *Food Chem.* 123, 901 (2010).
33. De Mattos J. C. P., Rodrigues L. F., De Moraes Flores É. M., Krivan V.: *Spectrochim. Acta, Part B* 66, 637 (2011).
34. Mello P. A., Rodrigues L. F., Nunes M. A. G., Mattos J. C. P., Müller E. I., Dressler V. L., Flores E. M. M.: *J. Braz. Chem. Soc.* 22, 1040 (2011).
35. Török P., Žemberyová M.: *Spectrochim. Acta, Part B* 65, 291 (2010).
36. Araujo R. G. O., Oleszczuk N., Rampazzo R. G., Costa P. A., Silva M. M., Vale M. G. R., Welz B., Ferreira S. L. C.: *Talanta* 77, 400 (2008).
37. Vale M. G. R., Silva M. M., Welz B., Nowka R.: *J. Anal. At. Spectrom.* 17, 38 (2002).
38. Welz B., Vale M. G. R., Silva M. M., Becker-Ross H., Huang M. D., Florek S., Heitmann U.: *Spectrochim. Acta, Part B* 57, 1043 (2002).
39. Resano M., Flórez M. D. R., Queralt I., Marguá E.: *Spectrochim. Acta, Part B* 105, 38 (2015).
40. Araujo R. G. O., Welz B., Castilho I. N. B., Vale M. G. R., Smichowski P., Ferreira S. L. C., Becker-Ross H.: *J. Anal. At. Spectrom.* 25, 580 (2010).
41. Araujo R. G. O., Vignola F., Castilho I. N. B., Welz B., Vale M. G. R., Smichowski P., Ferreira S. L. C., Becker-Ross H.: *Microchem. J.* 109, 36 (2013).
42. Araujo R. G. O., Vignola F., Castilho I. N. B., Borges D. L. G., Welz B., Vale M. G. R., Smichowski P., Ferreira S. L. C., Becker-Ross H.: *Spectrochim. Acta, Part B* 66, 378 (2011).
43. Pozzatti M., Nakadi F. V., Vale M. G. R., Welz B.: *Microchem. J.* 133, 162 (2017).
44. Duarte A. T., Dessuy M. B., Vale M. G. R., Welz B., de Andrade J. B.: *Talanta* 115, 55 (2013).
45. Duarte A. T., Borges A. R., Zmozinski A. V., Dessuy M. B., Welz B., de Andrade J. B., Vale M. G. R.: *Talanta* 146, 166 (2016).
46. Boschetti W., Dalagnol L. M. G., Dullius M., Zmozinski A. V., Becker E. M., Vale M. G. R., de Andrade J. B.: *Microchem. J.* 124, 380 (2016).
47. Rêgo J. F., Virgilio A., Nóbrega J. A., Neto J. A. G.: *Talanta* 100, 21 (2012).
48. Virgilio A., Nóbrega J. A., Rêgo J. F., Neto J. A. G.: *Spectrochim. Acta, Part B* 78, 58 (2012).
49. Virgilio A., Rêgo J. F., Barros A. I., Neto J. A. G.: *J. Braz. Chem. Soc.* 26, 1988 (2015).
50. de Babos D. V., Bechlin M. A., Barros A. I., Ferreira E. C., Neto J. A. G., de Oliveira S. R.: *Talanta* 152, 457 (2016).
51. F. G., Borges D. L. G., Araujo R. G. O., Welz B., Wendler F., Krieg M., Becker-Ross H.: *Talanta* 81, 980 (2010).
52. Soares B. M., Santos R. F., Bolzan R. C., Muller E. I., Primel E. G., Duarte F. A.: *Talanta* 160, 454 (2016).
53. Schneider M., Cadornim H. R., Welz B., Carasek E., Feldmann J.: *Talanta* 188, 722 (2018).
54. Adolfo F. R., de Nascimento P. C., Leal G. C., Bohrer D., Viana C., de Carvalho L. M., Colim A. N.: *Talanta* 195, 745 (2019).

K. Kriegerová, S. Procházková, J. Tuček, and R. Halko (*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, Bratislava, Slovakia*): **Direct Solid Sampling in Atomic Absorption Spectrometry with Electrothermic Atomization**

This review presents recent developments and applications of direct solid sampling (DSS) as an approach for direct analysis of solid samples by atomic absorption spectrometry with electrothermic atomization (ETAAS). The paper is focused on the description of the principle and some critical factors of DSS technique. Some advantages or drawbacks of this technique are also discussed. At the end, the applications of combined DSS and ETAAS with a line source of the radiation and high-resolution continuum source (HR-CS) for the determination of elements in various solid matrices (environmental, biological, food and others) are presented.

Keywords: direct solid sampling, solid samples, atomic absorption spectrometry with electrothermic atomization, sampling

Acknowledgements

This work was supported by Scientific Grant Agency of the Ministry of Education of the Slovak Republic, VEGA no. 1/0678/19 and the Slovak Research and Development Agency (APVV-17-0373).