

TECHNIKA DÁVKOVANIA JEMNEJ SUSPENZIE V ATÓMOVEJ SPEKTROMETRII

**KATARÍNA KRIEGEROVÁ, SIMONA
PROCHÁZKOVÁ a RADOSLAV HALKO**

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

Došlo 15.3.19, prijaté 23.5.19

Kľúčové slová: technika dávkovania jemných suspenzií, atómová spektrometria, suspenzia, analýza, úprava

Obsah

1. Úvod
2. Technika dávkovania jemnej suspenzie
 - 2.1. Kritické faktory ovplyvňujúce spoľahlivosť výsledkov pri príprave jemných suspenzií
 - 2.2. Sedimentácia tuhých častíc v jemných suspenziách
 - 2.3. Možnosti kombinácie techniky dávkovania jemnej suspenzie s rôznymi technikami atómovej spektrometrie
3. Aplikácie techniky dávkovania jemnej suspenzie v atómovej spektrometrii
 - 3.1. Biologické vzorky
 - 3.2. Vzorky životného prostredia
 - 3.3. Vzorky potravín
 - 3.4. Ďalšie
4. Záver

1. Úvod

V rámci chemickej analýzy sa stále väčšia pozornosť venuje vývoju tzv. „zelených“ analytických techník a metód, ktoré v čo najväčšej možnej miere redukovujú alebo eliminujú ich negatívne vplyvy na životné prostredie a ľudské zdravie. Všeobecne v zelenej analytickej chémii bolo zadefinovaných dvanásť základných princípov¹. Z uvedeného hľadiska je najlepšie použiť priame analytické techniky bez potreby úpravy vzorky. V prípade prvkovej chemickej analýzy sem môžeme zaradiť napríklad röntgenovú fluorescenčnú spektrometriu (XRF), röntgenovú mikroanalýzu atď. Ak nie je možné z nejakého dôvodu použiť priame techniky a je potrebná úprava vzorky, v rámci zelenej analytickej chémie môžeme využiť také

analytické procesy a operácie, ktorých cieľom je ušetriť energiu a redukovat' použité chemikálie a tým aj znížiť objem vytvoreného odpadu. V súčasnosti uvedené princípy spĺňa viacero úpravných analytických techník, a jednou z nich je aj technika dávkovania jemnej suspenzie (SS, Slurry Sampling), ktorá je založená na tvorbe suspenzie, t. j. na úprave tuhej vzorky na malé častice dispergované v kvapalnej fáze a jej následnom dávkovaní do vhodného analytického systému². Technika SS je často využívaná na úpravu tuhej vzorky pred jej stopovou a ultrastopovou prvkovou analýzou v spojení s rôznymi technikami atómovej spektrometrie (AS), ako sú atómová absorpčná spektrometria s plameňovou atomizáciou (FAAS), atómová emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP-AES), hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS), atómová absorpčná spektrometria s elektrotermickou atomizáciou (ETAAS), atómová absorpčná spektrometria s generovaním studených pár (CV-AAS), atómová fluorescenčná spektrometria s technikou generovania hydridov (HG-AFS) a atómová absorpčná spektrometria s technikou generovania hydridov (HG-AAS)². Technika SS v porovnaní s klasickými mokrými technikami úpravy v AS, kde tuhé vzorky musia byť prevedené do roztoku, ponúka výhody spojené s redukciou počtu krokov úpravy vzoriek alebo ich úplnou elimináciou, skrátením času analýzy, zmenšením objemu použitých rozpúšťadiel, znížením alebo odstránením kontaminácie vzoriek, zlepšením presnosti merania a citlivosti detekcie³. Zároveň technika SS má v porovnaní s technikou priameho dávkovania tuhých vzoriek (DSS, Direct Solid Sampling) výhody, ktoré súvisia hlavne s možnosťou jednoduchého riedenia vzoriek, absencie nárokov na špeciálne prístrojové vybavenie, možnosťou kalibrácie s použitím roztokov štandardov analytov a zníženie rizika kontaminácie vzoriek po ich rozklade.

Tento prehľadový článok stručne popisuje všeobecný princíp techniky SS, faktory ovplyvňujúce spoľahlivosť výsledkov pri príprave jemných suspenzií, jej výhody a nevýhody v porovnaní s rôznymi technikami AS ako aj možnosti využitia techniky SS na stanovenie prvkov v rôznych vzorkách.

2. Technika dávkovania jemnej suspenzie

Technika SS je založená na úprave tuhej vzorky do formy suspenzie a jej následnom dávkovaní do atómovej spektrometra. Hmotnostný zlomok vzorky v suspenzii by sa mal pohybovať v rozsahu okolo 0,1–2,5 % (w/w). Ak je to nutné, tak sa do suspenzie pridávajú malé množstvá stabilizačných činidiel. Dôležitým aspektom techniky SS je zabezpečiť účinnú homogenizáciu suspenzie⁴.

Technika SS má svoje výhody ale aj nevýhody. K hlavným výhodám tejto techniky patrí: minimalizácia rizika kontaminácie vzorky; znižovanie objemov používaných nebezpečných alebo toxických činidiel; eliminácia alebo znižovanie straty cieľových analytov; zníženie medze detekcie (*LOD*)⁵; pomerne krátky čas úpravy vzoriek na analýzu a jednoduchá automatizovateľnosť. K nevýhodám techniky SS patrí: možné riziko nereprezentatívnej vzorky pri použití veľmi malej hmotnosti tuhých častíc v dávkovanom objeme suspenzie; rozdiely v objeme, hmotnosti, počte a tvare častíc v dávkovaných objemoch vzorky (objemové chyby); zhoršenie pomeru signál vzorky/šum (*S/N*) a rýchlejšie poškodenie atomizátora^{4,5}.

2.1. Kritické faktory ovplyvňujúce spoľahlivosť výsledkov pri príprave jemných suspenzií

Ako už bolo uvedené, pri príprave jemných suspenzií je dôležité zabezpečiť ich účinnú homogenizáciu, ktorú je možné dosiahnuť napríklad magnetickým miešaním, pomocou ultrazvukových kúpeľov, trepaním zmesi s ultrazvukovou sondou, s pomocou rôznych vibračných mlynov atď. Na homogenizáciu suspenzie má vplyv viaceró fyzikálnych a chemických faktorov, ako vplyv veľkosti častíc, koncentrácie analytu, sedimentácie, prídavku stabilizačného činidla a výber vhodných rozpúšťadiel na prípravu suspenzií⁶.

Veľkosť častíc

Vhodná veľkosť častíc má v technike SS osobitný význam pre reprezentatívnosť analytických výsledkov a taktiež je potrebná aj vzhľadom na použité dávkovacie zariadenie v atómovom spektrometri. V prípade heterogénnej distribúcie analytu v tuhej vzorke je odporúčané pomlieť túto vzorku na veľkosť častíc do 10 μm . Pri homogénnej distribúcii analytov vo vzorkách sú postačujúcimi rozmermi častíc aj väčšie rozmery, v niektorých prípadoch až do 500 μm . Najčastejšia požiadavka však je, aby bol priemer častíc väčší ako 50–100 μm (cit.⁷). Vhodná veľkosť častíc závisí od matrice, analytu, ich interakcie, doby kontaktu medzi kvapalnou a tuhou fázou, agresivity kvapalnej fázy a efektivity homogenizácie⁸. Treba si však uvedomiť, že s úpravou tuhej vzorky na požadovanú veľkosť (mletie, drvenie) treba počítať s potencionálnym rizikom jej kontaminácie ako aj predĺženia času trvania chemickej analýzy.

Výber vhodnej kvapaliny a koncentrácia suspenzie

Výber vhodnej kvapaliny v technike SS závisí hlavne od stability tuhej fázy, teda od matrice vzorky, ako aj od vlastností samotného analytu. Najčastejšie používanou kvapalinou je zriedený vodný roztok kyseliny dusičnej. Alternatívou môže byť kombinácia kyseliny dusičnej a chlorovodíkovej alebo peroxidu vodíka a kyseliny chlorovodíkovej.

Vhodne zvolená hmotnosť návažku vzorky a objem kvapaliny závisia od požadovaného riedenia, teda od koncentrácie analytu a konečného objemu suspenzie. Hmot-

nosť návažku tuhej vzorky sa obvykle pohybuje v rozmedzí 1,0–50,0 mg (cit.⁴). Treba si však uvedomiť, že vysoké koncentrácie jemných suspenzií bývajú veľmi často spojené s vyšším matricovým vplyvom. Naopak, nízke obsahy tuhých častíc v suspenzii môžu spôsobiť zhoršenie opakovateľnosti dávkovania a teda aj presnosti chemickej analýzy^{8,9}.

Prídavok stabilizačných činidiel

Ďalším faktorom ovplyvňujúcim techniku SS je prídavok vhodného stabilizačného činidla do suspenzie. Suspenzie bez prídavku týchto činidiel majú tendenciu tvoriť aglomeráty z dôvodu, že medzi časticami tuhých látok pôsobia Van der Waalove sily a rôzne príťažlivé sily, a naopak chýbajú repulzné sily. Cieľom prídavku stabilizačných činidiel je dispergovať aglomeráty a/alebo zabrániť sedimentácii tuhých častíc v suspenzii. Ako stabilizačné činidlá sa najčastejšie používajú vysoko viskózne kvapaliny ako napríklad povrchovo aktívne látky alebo alkoholy. Stabilizáciou a homogenizáciou suspenzie sa docieľa zlepšenie analytických signálov ako aj opakovateľnosti analýz^{8,10}.

Prídavok chemických modifikátorov

Prídavok chemických modifikátorov na elimináciu matricových efektov sa využíva hlavne pri použití techniky dávkovania jemnej suspenzie s atómovou absorpčnou spektrometriou s elektrotermickou atomizáciou (SS-ETAAS), ak je v tuhej vzorke vysoký obsah kontaminantov alebo na stabilizovanie analytu, keď sa pracuje pri vysokých teplotách pyrolýzy. Účinnosť modifikátorov je závislá od typu analytu, matrice a sily väzieb a používajú sa hlavne na stabilizáciu vysoko prchavých prvkov ako olovo a kadmium. V SS-ETAAS prídavok modifikátorov nemá vplyv na výťažnosť metódy, ale môže sa prejavovať znížením ich účinnosti spôsobené nedostatočným kontaktom s analytom viazaným v tuhých maticiaciach^{9,11}.

Účinnosť homogenizácie

Jedným z najdôležitejších krokov techniky SS je zabezpečenie účinnej homogenizácie, ktorá je zvyčajne realizovaná jednou z piatich možností, ktorými sú magnetické miešanie, manuálne trepanie, prebublávanie inertným plynom, vortexovanie alebo pôsobenie ultrazvuku. Manuálne miešanie je síce najjednoduchší spôsob homogenizácie, ideálny aj z hľadiska finančných nákladov, ale je účinný len v prípade použitia stabilizačných činidiel alebo vzoriek s nízkou hustotou. Alternatívou, ktorá je vhodná aj pre väčšie objemy jemnej suspenzie, je finančne nenáročný a dostupný vortex alebo magnetické miešanie. Ďalší spôsob je homogenizácia pomocou prebublávania argónom, ktorého prúd sa vedie priamo do nádobiek automatického dávkovača. V súčasnosti sa na homogenizáciu jemných suspenzií často využíva ultrazvuková energia, a to ultrazvukový kúpeľ alebo ultrazvukové sondy. Ultrazvukové kúpele sú síce lacnejšie, ale ultrazvukové sondy zabezpečujú miešanie priamo v nádobkách automatického dávkovača a tiež sú vhodné na homogenizáciu látok s nízkou ako

aj vysokou hustotou. Použitie ultrazvukových sond si ale vyžaduje optimalizáciu výkonu ultrazvuku a doby miešania suspenzie¹². Pre homogenizáciu jemných suspenzií sa typicky používa vysoká energia ultrazvukového žiarenia⁸.

2.2. Sedimentácia tuhých častíc v jemných suspenziách

V technike SS na rozdiel od techniky DSS, môžu byť jemné suspenzie riedené vhodnou kvapalinou, tak aby sa upravil koncentračný rozsah použitej detekčnej metódy. Suspenzie taktiež nevyžadujú zdĺhavý proces chemického rozkladu tuhých vzoriek. Pri technike SS sa však prejavujú dva hlavné problémy spojené a) s rôznou veľkosťou častíc vzoriek a b) so sedimentáciou častíc. V suspenziách závisí rýchlosť častíc, ktorou sa častice usádzajú v stacionárnom médiu od charakteru častice ako aj od charakteru samotného kvapalného média, v ktorom sú častice suspendované. Jedným z hlavných parametrov, na ktorý by sa malo prihliadať pri technike SS, je časový interval (t) medzi homogenizáciou suspenzie a jej nadávkovaním¹³. Časový interval reprezentuje maximálny čas (t_{\max}), v ktorom môže dochádzať k nasatiu suspenzie v hĺbke (x), a pritom nedôjde k sedimentácii častíc, ktorá by viedla k chybe merania spôsobenej nereprezentatívnosťou suspenzie.

Na minimalizovanie vplyvu sedimentácie je teda vo všeobecnosti vhodné:

- zvoliť médium s vyššou viskozitou a hustotou podobnou hustote častíc vo vzorke,
- nasávať suspenzie z vhodnej hĺbky dávkovacieho pohárika,
- zabezpečiť čo najkratší časový interval medzi homogenizáciou suspenzie a jej dávkovaním,
- zabezpečiť zmenšenie priemeru častíc r_c ,
- zabezpečiť účinnú homogenizáciu s dostatočne dlhým časom¹³.

2.3. Možnosti kombinácie techniky dávkovania jemnej suspenzie s rôznymi technikami atómovej spektrometrie

Technika SS v kombinácii s rôznymi technikami atómovej spektrometrie sa stále považuje za veľmi atraktívny prístup v oblasti prvkovej analýzy tuhých vzoriek. V závislosti od použitej detekčnej techniky poskytuje táto kombinácia určité výhody ako aj nevýhody. Najpoužívanejšia kombinácia je spojenie techniky SS s ETAAS. Aj keď ETAAS je primárne používaná na analýzu kvapalných vzoriek, je vhodná aj na analýzu suspenzií ako aj na priamu analýzu tuhých vzoriek. Techniky AS s plazmovým zdrojom budenia atómov ako ICP-OES a ICP-MS sú po ETAAS druhými najpoužívanejšími v kombinácii s technikou SS (cit.¹³). Spojenie techniky SS a FAAS sa využíva už v menšom rozsahu a to hlavne z dôvodu obmedzenej citlivosti, pomerne veľkých návažkov vzoriek a kvôli možnému riziku upchatia kapiláry zhmlovača väčšími časticami analyzovanej vzorky^{14,15}. Nakoniec, techniky studených

pár ako CV-AAS, HG-AFS a HG-AAS sú najmenej využívanými v spojení s technikou SS (cit.^{14,15}).

3. Aplikácie techniky dávkovania jemnej suspenzie v atómovej spektrometrii

Technika SS v spojení s technikami AS je používaná na stanovenie veľkého množstva prvkov v rôznych typoch vzoriek, ktorými sú napríklad vzorky životného prostredia^{16–20}, vzorky potravín^{21–24}, vzorky liekov²⁵ a v neposlednom rade aj biologické vzorky^{7,26–28}. V nasledujúcich kapitolách 3.1. až 3.4. sú stručne zosummarizované jednotlivé aplikácie. Zistili sme, že vo všetkých nižšie prezentovaných prácach autori použili na kalibráciu roztoky štandardov analytov.

3.1. Biologické vzorky

Ako už bolo v texte uvedené aj v prípade analýzy biologických vzoriek, najväčší počet aplikácií techniky SS je v jej kombinácii s ETAAS ako koncovou detekčnou metódou^{26–29}. Napríklad Queiroz a spol.²⁶ úspešne stanovili ortuť vo vzorkách tkanív rýb. Koncentračný rozsah bol 0,1–2,0 $\mu\text{g l}^{-1}$ a dosiahnutá hodnota LOD pre ortuť bola 0,014 mg kg^{-1} . Homogenizácia suspenzií bola zabezpečená pôsobením ultrazvukovej sondy. Lima a spol.²⁷ popísali stanovenie medi v svalových tkanivách a obličkách z ošipáných. Koncentračný rozsah bol 25,0–300,0 $\mu\text{g l}^{-1}$. Hodnota LOD pre meď bola 0,33 $\mu\text{g g}^{-1}$. Suspenzie boli homogenizované v ultrazvukovom kúpeli po dobu 10 min. SS-ETAAS je vhodné aj na analýzu ľudských zubov, v ktorých Júnior a spol.²⁸ stanovili meď, olovo a mangán. Homogenizácia suspenzií bola uskutočnená miešaním ultrazvukovou sondou pred každým meraním po dobu 20 sekúnd. Dosiahnuté hodnoty LOD boli 34,0 ng g^{-1} pre olovo, 7,4 ng g^{-1} pre mangán a 18,0 ng g^{-1} pre meď. Spomínanú metódu je vhodné použiť aj na analýzu vzoriek ľudského moču, v ktorom Mendéz a spol.⁷ venovali pozornosť stanoveniu kadmia a olova. Dosiahnuté hodnoty LOD boli 0,0097 $\mu\text{g l}^{-1}$ pre kadmium a 0,13 $\mu\text{g l}^{-1}$ pre olovo. Suspenzie boli homogenizované po dobu 6 min v ultrazvukovom kúpeli. V ďalšej aplikácii Baysal a Akman²⁹ využili SS-ETAAS na stanovenie mangánu v certifikovanom referenčnom materiáli hovädzej pečene. Pripravené suspenzie boli homogenizované miešaním s vortexom po dobu 1 min a následne dávkované do atomizátora. Dosiahnutá hodnota LOD pre mangán bola 0,56 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Ďalšiu tradičnú techniku atómovej spektrometrie FAAS v spojení s technikou SS využili napr. Yilmaz a spol.³⁰, ktorí stanovovali olovo a kadmium vo vzorkách vlasov a v ďalších typoch vzoriek ako cigarety, jedlo a podobne. Homogenizácia suspenzií bola uskutočnená pred každým meraním s použitím ultrazvukového agitátora po dobu 5 min. Dosiahnuté hodnoty LOD boli 0,37 $\mu\text{g l}^{-1}$ pre kadmium a 8,8 $\mu\text{g l}^{-1}$ pre olovo. Aj Ferreira a spol.³¹ sa zamerali na stanovovanie zinku a medi v ľudských vlasoch touto istou metódou, pričom

dosiahnuté hodnoty LOD boli $88,3 \text{ ng g}^{-1}$ pre zinok a $53,3 \text{ ng g}^{-1}$ pre meď. Homogenizácia suspenzií bola uskutočnená s použitím ultrazvukového kúpeľa.

Eudské vlasy analyzovali aj Batista a spol.³², ktorí ale použili kombináciu techník SS a ICP-MS na stanovenie hliníka, arzenu, bária, berylia, kadmia, kobaltu, chrómu, meďi, mangánu, olova, tália, uránu, vanádu a zinku. Suspenzie sa homogenizovali ultrazvukovou sondou po dobu 2 min. Na kalibráciu autori použili roztoky štandardov analytov s koncentračným rozsahom $0,0\text{--}100,0 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$. Dosiahnuté hodnoty LOD pre jednotlivé analyty boli v rozmedzí $0,04\text{--}4,2 \text{ ng g}^{-1}$.

3.2. Vzorky životného prostredia

Stanoveniu prvkov v rôznych typoch prevažne tuhých vzoriek životného prostredia s využitím techniky SS-ETAAS sa vo svojich prácach venovali viacerí autori^{33–38}. Dobrowolski a spol.³³ analyzovali vzorky pôd a sedimentov, v ktorých stanovovali vanád. Hotové suspenzie boli pred každým meraním homogenizované miešaním pomocou vortexu. Dosiahnutá hodnota LOD pre vanád bola $0,04 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$. Ďalšia práca tých istých autorov³⁴ sa zaoberala stanovením platiny v geologických referenčných materiáloch a geologických vzorkách. Hodnota LOD pre platinu bola $0,96 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$. Techniku SS-ETAAS využili aj Bai a spol.³⁵, ktorí sa zaoberali stanovením zinku vo vzorkách morských a jazerných sedimentov. Homogenizácia suspenzií bola zabezpečená pôsobením ultrazvukovej sondy po dobu 10 min. Autori použili na kalibráciu roztok štandardu analytu s koncentračným rozsahom $0\text{--}6 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$. Hodnota LOD pre zinok bola $0,13 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$. Cui a spol.³⁶ sa venovali stanoveniu kadmia vo vzorkách sedimentov, pôd a skál. Suspenzie boli homogenizované v ultrazvukovom kúpeli po dobu 20 min. Uvedenou metódou dosiahli hodnotu LOD pre kadmium $0,002 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$. Scaccia a Mecozzi³⁷ stanovovali kadmium, kobalt a olovo vo vzorkách uhlia s vysokým obsahom síry. Koncentračný rozsah pre kadmium bol $0,1\text{--}2,5 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ a pre kobalt a olovo $5,0\text{--}30,0 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$. Hotové jemné suspenzie boli pred každým meraním manuálne pretrepávané. Dosiahnuté hodnoty LOD boli $0,001 \text{ mg kg}^{-1}$ pre kadmium a $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ pre kobalt a olovo. Okrem tuhých vzoriek, technika SS-ETAAS bola vhodná aj na analýzu kvapalných vzoriek, napríklad rôznych typov vôd, v ktorých sa Camba a spol.³⁸ venovali stanoveniu kadmia. Použitý koncentračný rozsah bol $2,0$ až $10,0 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ a dosiahnutá hodnota LOD pre kadmium bola $2,3 \text{ ng l}^{-1}$. Pri analýze kvapalných vzoriek s technikou SS-ETAAS sa v súčasnosti na prípravu suspenzií používajú rôzne typy nanosorbentov. S použitím nanosorbentov sa zabezpečí koncentrovanie analytov, a taktiež v prípade extrakcie tuhou fázou (SPE) je vynechaný krok elúcie, čím sa výrazne skráti čas analýzy. Príkladom takejto aplikácie je stanovenie chrómu vo vzorkách vôd, s ktorým sa zaoberali Procházková a spol.³⁹, ktorí pripravili suspenzie s použitím nanosorbentu oxidu zirkoničitého v SPE. Homogenizácia suspenzií bola zabezpečená pôsobením ultra-

zvukovej titánovej sondy pred každým meraním. Dosiahnuté hodnoty LOD boli $0,27 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ pre Cr(III) a $0,48 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ pre Cr(VI).

Menej tradičnú kombináciu techniky SS s CV-AAS využili vo svojej práci Silva a spol.⁴⁰ na stanovenie meďi v tuhých časticiach rozptýlených vo vzduchu. Hodnota LOD pre meď bola $0,30 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$. Pripravené suspenzie boli homogenizované v ultrazvukovom kúpeli pri laboratórnej teplote počas 30 min. Tai a spol.⁴¹ s použitím techniky SS-ICP-MS stanovovali toxické prvky ako arzén, ortuť a olovo vo vzorkách bylenných práškov a certifikovaných referenčných materiálov bylín. Dosiahnuté hodnoty LOD boli $0,008 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ pre arzén, $0,003 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ pre ortuť a $0,007 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ pre olovo. Homogenizácia bola zabezpečená ultrazvukovým kúpeľom po dobu 5 min.

3.3. Vzorky potravín

Analýze vzoriek potravín s použitím SS-ETAAS sa vo svojich prácach venovali viacerí autori^{21–23,42,43}. Oliveira a spol.²¹ stanovovali arzén, kadmium a olovo vo vzorkách rôznych druhov zemiakov. Homogenizácia suspenzií bola zabezpečená prebublávaním akváriovou pumpou. Dosiahnuté hodnoty LOD boli $0,08 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ pre arzén, $3\text{--}77 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ pre kadmium a $0,07 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ pre olovo. Stanoveniu chrómu vo vzorkách mlieka a detskej výživy sa venovali De Amorim a spol.²², ktorí pripravili suspenzie v ultračistej vode a následne ich vystavili pôsobeniu ultrazvuku po dobu 10 min. Stanovená hodnota LOD pre chróm vo vzorkách mlieka a detskej výživy bola $1,43 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$. Stanoveniu meďi, olova, kadmia a chrómu vo vzorkách jogurtov sa venovali De Andrade a spol.²³. Homogenizácia suspenzií bola zabezpečená pôsobením ultrazvuku v ultrazvukovom kúpeli po dobu 1 min. Dosiahnuté hodnoty LOD pre analyty boli v rozmedzí od $0,4$ po $10,6 \text{ ng g}^{-1}$. Analýzu štandardných referenčných materiálov potravín s cieľom stanoviť v nich obsah olova prezentovali vo svojej práci Peng a spol.⁴². Hotové suspenzie boli homogenizované v ultrazvukovom kúpeli po dobu 2 min. Hodnota LOD pre olovo v CRM potravín bola $0,003 \text{ mg kg}^{-1}$. Bobrowska-Grzesik a Jakóbič-Kolon⁴³ stanovovali olovo a kadmium vo vzorkách sušeného ovocia a ovocných čajov, pričom homogenizácia bola zabezpečená trepaním suspenzií po dobu 5 min. Dosiahnuté hodnoty LOD boli $0,34 \text{ ng ml}^{-1}$ pre kadmium a $2,7 \text{ ng ml}^{-1}$ pre olovo.

Analýze vzoriek cesnaku a cereálií sa venovali Reyes a spol.^{44,45} s použitím techniky SS v kombinácii s HG-AFS, ktorou stanovili špecie selénu, telúru, antimónu a bizmutu. Pripravené suspenzie boli sonikované po dobu 10 min a premývané H_2SO_4 a EDTA. Dosiahnuté hodnoty LOD stanovovaných analytov vo vzorkách cesnaku boli v rozsahu $0,7\text{--}1,3 \text{ ng g}^{-1}$ a vo vzorkách cereálií $0,1$ až $0,5 \text{ ng g}^{-1}$. Vhodnosť použitia techniky SS-FAAS bola potvrdená Ozbekom a Akmanom⁴⁶ resp. Da Silva a spol.⁴⁷, ktorí sa venovali stanoveniu železa a zinku vo vzorkách detskej výživy resp. stanoveniu mangánu a zinku vo vzorkách čokolády.

Tabuľka I
Výbrané aplikácie SS techniky na analýzu rôznych typov tuhých vzoriek

Matrica	Prvok	Metóda	Príprava suspenzie	Homogenizácia	LOD [ng g ⁻¹]	RSD [%]	Lit.
Svaly a pečeň brazílskych rýb	Hg	SS-ETAAS	lyofiliácia a macerácia; k 20 mg tkaniva, pridaný roztok obsahujúci 0,05 % (v/v) Triton X-100, 0,5 % (v/v) superčistú HNO ₃	ultrazvuková sonda	14	1,72–3,71	27
Vlasy	Zn, Cu	FAAS	50 mg vzorky upravenej kryogénnym mletím + 2 mol l ⁻¹ HNO ₃	ultrazvukový kúpeľ	88,3; 53,3	1,7; 1,6	31
Pôdy a sedimenty	V	SS-ETAAS	0,4–2,0 mg vzorky a 1,0 ml 5 % HNO ₃	miešanie (vortex)	40	< 8	33
Uhlie s vysokým obsahom síry	Cd, Co, Pb	SS-ETAAS	1,0–50,0 mg vzorky + 0,025 až 0,1 ml koncentrovanej HNO ₃ , 1 % (v/v) Triton X-100	manuálne pretrepávanie suspenzií	1; 10; 1	< 5	37
Štandardné referenčné materiály jedla	Pb	SS-ETAAS	2 %, v/v HNO ₃ + 1 %, v/v H ₂ O ₂ + 0,05 %, v/v Triton X-100 zahrievanie, ochladenie a pretrepávanie	ultrazvukový kúpeľ	3	0,1–3,6	41
Čokoláda	Mn, Zn	FAAS	150 mg vzorky + 2 mol l ⁻¹ HNO ₃	ultrazvukový kúpeľ	52,0; 61,0	2,6; 3,2	46
Multivita-mínové doplnky stravy	As, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Pb, Se	SS-HR-CS ETAAS ^d	5,2 ml 65 % HNO ₃ a 25 µl 10 % (v/v) Triton X-100; stabilizačné činidlo 0,1 % (v/v) Triton X-100 v 3,0 mol l ⁻¹ HNO ₃	ultrazvuková sonda	80; 2; 5; 4; 10; 2; 7; 60	9–13	49
Byliny	As, Cd, Hg, Pb	ETV-ICP-MS ^c	0,5 g vzorky + 1 % 8-HQ ^a + HNO ₃	ultrazvukový kúpeľ	0,3; 0,1; 0,1; 0,2	< 4	54
Cereálie	V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Cd, Hg, Pb	ETV-ICP-MS ^c	0,1 g vzorky + 8-HQ-5-SA ^b + Triton X-100	ultrazvukový kúpeľ	1,3; 2,1; 3,6; 4,3; 6,8; 16,0; 1,7; 0,6; 0,8; 2,6	–	55

^a 8-HQ – 8-hydroxychinolín, ^b 8-HQ-5-SA – 8-hydroxychinolín-5-sulfónová kyselina, ^c ETV-ICP-MS – hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou s elektrotermickým odparovaním, ^d SS-HR-CS-ETAAS – atómová absorpčná spektrometria s elektrotermickou atomizáciou so zdrojom s vysokým rozlíšením s technikou dávkovania jemnej suspenzie

3.4. Ďalšie

Okrem analýzy environmentálnych vzoriek, vzoriek potravín a biologických vzoriek sa viacerí autori venovali aj analýze rôznych druhov liekov, hydratačných krémov, rúžov a podobne. Na analýzu spomínaných vzoriek sa opäť najčastejšie používala technika SS-ETAAS. Z vybraných aplikácií možno spomenúť analýzy hydratačných krémov a tabliet v prácach De Paula a spol.^{25,48}, telových mliek v práci Castilha a spol.⁴⁹, multivitamínových doplnkov stravy v práci Krawczyk⁵⁰ a vzoriek plastov z elektrických a elektronických zariadení v práci Santos a spol.⁵¹. Ďalší autori ako Li a spol.⁵² a Chen a spol.⁵³ použili na analýzu vzoriek opaľovacích krémov a kozmetických krémov techniku SS-ICP-MS.

Vybrané aplikácie techniky SS v spojení s rôznymi metódami atómovej spektrometrie na analýzu vzoriek sú uvedené v tab. I.

4. Záver

Technika SS predstavuje vhodný a atraktívny nástroj na úpravu a analýzu rôznych typov tuhých matric v spojení s viacerými technikami atómovej spektrometrie, hlavne z dôvodu zjednodušenia a zrýchlenia analýzy, zlepšenia presnosti a citlivosti stanovenia ako aj širokej aplikovateľnosti. Pre spomínanú techniku sú charakteristické minimálne nároky na úpravu vzorky a oproti iným technikám má niektoré špecifické výhody, ako napr. zníženie rizika kontaminácie vzoriek po rozklade a straty prvku; eliminovanie problémov stanovenia stopových obsahov prvkov po veľkom zriedení; zníženie finančných nákladov nutných na rozklad vzorky a časová nenáročnosť analýz. Medzi niektoré nevýhody patrí: nehomogenita vzoriek v súvislosti s veľkosťou návažku; vplyv matrice; problémy s kalibráciou a dostupnosťou certifikovaných referenčných materiálov. Kombinácia techniky SS a atómovej spektrometrie ponúka široké uplatnenie pri stanovení prvkov na stopových a ultrastopových koncentračných úrovniach pri analýzach rôznych tuhých vzoriek, ako napríklad pôdy, potraviny, biologický materiál, nanosorbenty atď.

Táto práca vznikla za finančnej podpory grantovej agentúry APVV projekt SK-KR-18-0009 a grantovej agentúry MŠ SR VEGA grant č. 1/0678/19.

LITERATÚRA

1. Gałuszka A., Migaszewski Z., Namiesnik J.: *TrAC, Trends Anal. Chem.* 50, 78 (2013).
2. Ferreira S. L. C., Miró 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).
3. Butcher J. D.: *Appl. Spectrosc. Rev.* 52, 755 (2017).
4. Kurfurst U.: *Solid sample analysis: direct and slurry sampling using GF-AAS and ETV-ICP*. 1. vyd. Springer-Verlag, Berlin 1998.
5. Cal-Prieto M. J.: *Talanta* 56, 1 (2002).
6. http://www.icaso-society.org/icaso/UploadFiles_4056/200811/Traceanalysis.pdf, stiahnuté 8.10.2018.
7. Méndez J. A., García J. B., Martín S. G., Crecente R. M. P., Latorre C. H.: *Spectrochim. Acta, Part B* 106, 13 (2015).
8. Castro M. D. L., Capote F. P.: *Analytical applications of ultrasound (Techniques and instrumentation in analytical chemistry)*. 1. vyd., Elsevier, Amsterdam 2007.
9. Sneddon J.: *Advances in atomic spectroscopy*. 1. vyd., Elsevier, Amsterdam 2002.
10. Sánchez-Moreno R. A., Gismera M. J., Sevilla M. T., Procopio J. R.: *Phytochem. Anal.* 21, 340 (2010).
11. Bendicho C., De Loos-Vollebregt M. T. C.: *J. Anal. At. Spectrom.* 6, 353 (1991).
12. Bendicho C., De La Calle I., Pena F., Costas M., Cabaleiro N., Lavilla I.: *TrAC, Trends Anal. Chem.* 31, 50 (2012).
13. Majifi V., Hololcombe J.: *Spectrochim. Acta, Part B* 45, 753 (1990).
14. Resano M., Vanhaecke F., De Loos-Vollebregt M. T. C.: *J. Anal. At. Spectrom.* 23, 1441 (2008).
15. Araujo R. G. O., De Dias F. S., Macedo S. M., Dos Santos W. N. L., Ferreira S. L. C.: *Food Chem.* 101, 397 (2007).
16. Husáková L., Urbanová I., Šafránková N., Šidová T.: *Talanta* 175, 93 (2017).
17. Camba M., Romero V., Lavilla I., Bendicho C.: *Anal. Methods* 7, 1154 (2015).
18. Hagarová I., Matúš P., Bujdoš M., Kubová J.: *Acta Chim. Slov.* 59, 102 (2012).
19. Gao M., Shen M., Lou H., Chen H., Li S., Xue A.: *Adv. Mater. Res.* 233-235, 452 (2011).
20. Nukatsuka I., Seitoh H., Ohzeki K.: *Microchim. Acta* 148, 177 (2004).
21. De Oliveira R. F., Neto W. B., Windmöller C. C., Beinert M. A., Da Silva J. B. B.: *At. Spectrosc.* 36, 273 (2015).
22. De Amorim F. R., Knupp E. A. N., Da Silva J. B. B., Nascentes C. C.: *At. Spectrosc.* 37, 252 (2016).
23. De Andrade C. K., De Brito P. M. K., Dos Anjos V. E., Quináia S. P.: *Food Chem.* 240, 268 (2018).
24. Peng Y., Guo W., Zhang P., Jin L., Hu S.: *Anal. Lett.* 48, 2894 (2015).
25. De Paula C. E. R., Caldas L. F. S., Brum D. M., Casella R. J.: *J. Pharm. Biomed. Anal.* 66, 197 (2012).
26. De Queiroz J. V., Vieira J. C. S., Bataglioli I. C., Bitarello A. C., Braga C. P., De Oliveira G., Padilha C. C. F., Padilha P. M.: *Biol. Trace Elem. Res.* 184, 517 (2018).
27. Lima E. C., Jr. Barbosa F., Krug F. J., Tavares A.: *Talanta* 57, 177 (2002).
28. Júnior D. S., Júnior F. B., De Souza S. S., Krug F. J.: *J. Anal. At. Spectrom.* 18, 939 (2003).
29. Baysal A., Akman S.: *Environ. Monit. Assess.* 160,

- 199 (2010).
30. Yilmaz E., Ocsoy I., Ozdemir N., Soylak M.: *Anal. Chim. Acta* 906, 110 (2016).
 31. Ferreira H. S., Dos Santos W. N. L., Fiuza R. P., Nóbrega J. A., Ferreira S. L. C.: *Microchem. J.* 87, 128 (2007).
 32. Batista B. L., Rodrigues J. L., De Souza V. C. O., Jr. Barbosa F.: *Forensic Sci. Int.* 192, 88 (2009).
 33. Dobrowolski R., Adamczyk A., Otto M.: 2013. *Talanta* 113, 19 (2013).
 34. Dobrowolski R., Mróz A., Otto M., Kuryło M.: *Microchem. J.* 121, 18 (2015).
 35. Bai J., Nakatani T., Sasaki Y., Minami H., Inoue S., Takahashi N.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 91, 856 (2011).
 36. Cui H., Guo W., Cheng M., Zhang P., Jin L., Guo Q., Hu S.: *Anal. Methods* 7, 8970 (2015).
 37. Scaccia S., Mecozzi R.: *Microchem. J.* 100, 48 (2012).
 38. Camba M., Romero V., Lavilla I., Bendicho C.: *Anal. Methods* 7, 1154 (2015).
 39. Procházková S., Kriegerová K., Boháčová I., Halko R.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 99, 157 (2019).
 40. Silva L. O. B., Leao D. J., Dos Santos D. C., Matos G. D., De Andrade J. B., Ferreira S. L. C.: *Talanta* 127, 140 (2014).
 41. Tai C. Y., Jiang S. J., Sahayam A. C.: *Food Chem.* 192, 274 (2016).
 42. Peng Y., Guo W., Zhang P., Jin L.: *J. Food Compos. Anal.* 42, 78 (2015).
 43. Bobrowska-Grzesik E., Jakóbk-Kolon A.: *J. Food Compos. Anal.* 21, 326 (2008).
 44. Reyes M. N. M., Cervera M. L., De la Guardia M.: *Anal. Bioanal. Chem.* 394, 1557 (2009).
 45. Reyes M. N. M., Cervera M. L., De la Guardia M.: *J. Braz. Chem. Soc.* 22, 197 (2011).
 46. Ozbek N., Akman S.: *Food Addit. Contam., Part A* 29, 208 (2012).
 47. Da Silva E. G. P., Santos A. C. N., Costa A. C. S., Fortunato D. M. N., José N. M., Korn M. G. A., Dos Santos W. N. L., Ferreira S. L. C.: *Microchem. J.* 82, 159 (2006).
 48. De Paula C. E. R., Cruz G. F. B., Rezende C. M. S. P., Cassella R. J.: *Microchem. J.* 127, 1 (2016).
 49. Castilho I. N. B., De Quadros D. P. C., Mior R., Welz B., Carasek E., Borges D. L. G.: *Anal. Methods* 7, 9636 (2015).
 50. Krawczyk M.: *J. Pharm. Biomed. Anal.* 88, 377 (2014).
 51. Santos M. C., Nóbrega J. A., Baccan N., Cadore S.: *Talanta* 81, 1781 (2010).
 52. Li Y.-T., Jiang S.-J., Chen Y.-L., Sahayam A. C.: *J. Anal. At. Spectrom.* 29, 2176 (2014).
 53. Chen W.-N., Jiang S.-J., Chen Y.-L., Sahayam A. C.: *Anal. Chim. Acta* 860, 8 (2015).
 54. Lin M. L., Jiang S. J.: *Food Chem.* 141, 2158 (2013).
 55. Huang S. Y., Jiang S. J.: *Anal. Methods* 2, 1310 (2010).
- K. Kriegerová, S. Procházková, and R. Halko**
(*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, Bratislava, Slovakia*): **Slurry Sampling in Atomic Spectrometry**
- This review presents a recent developments and applications of the slurry sampling (SS) as an approach for the minimization of sample preparation prior to the analysis of solid samples by atomic spectrometry. The paper is focused on the description of the basic critic factors of SS. Some advantages or drawbacks of this technique are also discussed. At the end, the applications of combined SS and atomic spectrometry for the determination of metals in various solid matrices (environmental, biological, food and others) are presented.
- Keywords: slurry sampling, atomic spectrometry, suspension, analysis, pretreatment
- Acknowledgements*
This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contract no. SK-KR-18-0009 and Scientific Grant Agency of the Ministry of Education of the Slovak Republic, VEGA no. 1/0678/19.