

**ATÓMOVÁ ABSORPČNÁ SPEKTROMETRIA S PRIAMYM DÁVKOVANÍM
PEVNÝCH VZORIEK – NOVÁ METÓDA PRE KONTROLU KVALITY POTRAVIN
A SUROVÍN
SOLID SAMPLING AAS – A NEW METHOD FOR MONITORING QUALITY OF
FOODSTUFFS AND RAW MATERIALS**

Daniel BAJČAN¹ – Dagmar MATUŠKOVIČOVÁ¹ – Ingrid HAGAROVÁ²

ABSTRAKT

Predložená práca sa zaoberá opisom a aplikáciou špeciálnej techniky atómovej absorpčnej spektrometrie, konkrétne technikou priameho dávkovania pevných vzoriek pri analýze stopových a ultrastopových množstiev prvkov v potravinách a surovinách. Ďalej sú popísané jej výhody a nevýhody oproti iným metódam ultrastopovej analýzy. Najväčším prínosom spomínanej metódy je výrazné (až 1000-násobné) zníženie medze detekcie jednotlivých prvkov. Pri analýze tuhých látok touto metódou nie je nutné robiť ich mineralizáciu, čo vedie k značnému skráteniu celkového času analýzy a tak isto k eliminácii rizika kontaminácie vzorky, či úniku analytu počas etapy predúpravy vzorky. Na druhej strane najvýraznejšími nevýhodami AAS s dávkovaním pevných vzoriek sú problémy s kalibráciou a menšia presnosť najmä pri vzorkách s malou homogenitou.

KEÚČOVÉ SLOVÁ AAS, dávkovanie pevných vzoriek, ultrastopová analýza

ABSTRACT

This work is concerned to description and application of the special atomic absorption spectrometry technique – the direct analysis of solid samples (Solid sampling AAS), which can be used for trace and ultratrace analysis of elements in raw materials and foodstuffs. Increased sensitivity (up to 1000 times) is the greatest benefit of Solid sampling AAS. Another important advantages of this method over conventional sample preparation procedures, such as acid digestion or fusion, include reduction of analysis time, decreased analyte loss through volatilization and reduced sample contamination. Although it seems obvious that Solid sampling AAS is a powerful technique, there are also certain disadvantages such as calibration, poor precision during analysis of inhomogeneous samples.

KEY WORDS AAS, solid sampling, ultratrace analysis

ÚVOD

V posledných rokoch sa v rámci analytickej chémie stále väčšia pozornosť venuje analýze stopových a ultrastopových koncentrácií prvkov v širokom spektre rôznych látok.

Jednou z nadôležitejších skupín analyzovaných látok sú potraviny a suroviny, ktoré z hľadiska obsahu cudzorodých látok musia spĺňať prísne podmienky dané Potravinovým kódexom. Z kritérií na bezpečné potraviny, vyžadovaných Potravinovým kódexom, vyplýva

potreba analýzy niektorých rizikových prvkov (Cd, Hg, As, Pb a i.) vo veľmi nízkych koncentráciách.

Pri prvkovej analýze väčšiny potravín a iných tuhých látok sa pred samotnou analýzou vyžaduje ich rozklad a následné prevedenie do roztoku, keďže väčšina analytických metód je uspokojená na analýzu vzoriek v kvapalnom stave. Samotný krok rozkladu vzoriek je časovo dosť náročný (môže trvať aj niekoľko hodín), čo má veľký vplyv na cenu analýzy. Pri rozklade vzoriek taktiež môže dôjsť k ich kontaminácii, prípadne úniku analyzovaných látok, čo podstatne ovplyvňuje správnosť analýzy.

Z uvedeného vyplýva potreba spoľahlivej, na rozklad nenáročnej a pomerne rýchlej metódy na stanovenie prvkov prítomných v stopových resp. ultrastopových koncentráciách.

Takouto metódou je atómová absorpčná spektrometria s technikou priameho dávkovania tuhých látok, ktorá má veľa výhod oproti ostatným metódam. Pri analýze tuhých látok touto metódou sa nerobí ich rozklad, čo vedie k značnému skráteniu celkového času analýzy a tak isto k minimalizácii rizika kontaminácie vzorky a stratám analytov počas etapy predúpravy vzorky.

Metóda AAS s priamym dávkovaním tuhých vzoriek sa v zahraničí úspešne využíva už vyše 20 rokov, zatiaľ čo na Slovensku len asi 5 rokov. V predloženej práci sme popísali princíp a využitie spomínanej metódy, ako aj jej výhody a nevýhody oproti iným metódam pri analýze stopových a ultrastopových množstiev prvkov v potravinách a surovinách.

METÓDY

Technika dávkovania tuhých látok v atómovej absorpčnej spektrometrii je vhodná metóda na stanovenie mnohých prvkov (najmä kovov) stopových a ultrastopových koncentrácií prítomných v tuhých materiáloch.

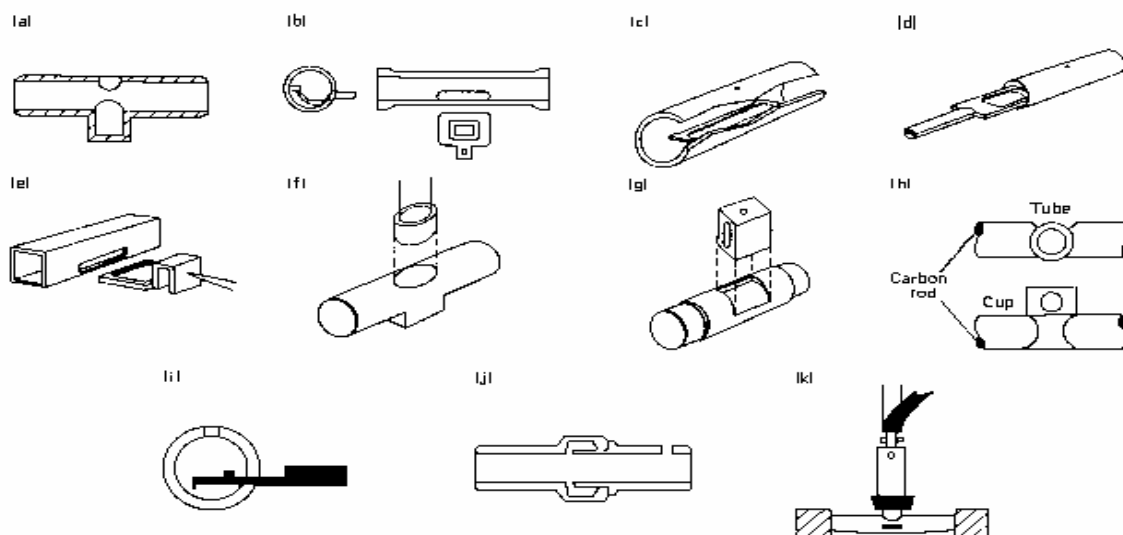
Priamym dávkovaním pevnej vzorky, ako už názov hovorí, rozumieme to, že sa navážená vzorka (najčastejšie na nejakej podložke) priamo dávkuje do atomizátora (vcelku alebo vo forme prášku) a následne sa analyzuje ako pri klasickej elektrotermickej AAS.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Atomizátory, ktoré sa používajú na priame dávkovanie tuhých látok sú väčšinou špeciálne upravené atomizátory, predtým komerčne používané na analýzu roztokov metódou AAS. Na obrázku sú znázornené rôzne typy atomizátorov používaných pri analýze tuhých vzoriek. V súčasnosti sa najviac využíva atomizátor s lodičkou (Obr.-d), kde atomizácia prebieha za izotermických podmienok a lodička sa ľahko zasúva do trubice atomizátora.

Obrázok: Atomizátory umožňujúce dávkovanie tuhej vzorky

a) atomizátor s kelímkovou kyvetou, b) atomizátor trubica-platforma navrhnutý Brownom, c) atomizátor s L'vovovou platformou, d) atomizátor s lodičkou, e) atomizátor s mikrolodičkou, f) miniatúrny kelímkový atomizátor, g) atomizátor kelímok v trubici, h) atomizátor s uhlíkovou tyčou, i) atomizátor s grafitovou sondou, j) atomizátor s kruhovou komôrkou, k) atomizátor s druhým povrchom



Dôvody prečo sa technika priameho dávkovania tuhých látok uprednostňuje pred dávkovaním vo forme kvapalín sa dajú zhrnúť nasledovne (Jackson, 1999):

- skrátenie času na prípravu vzoriek pri ťažko rozpustných materiáloch a tým aj skrátenie celkového času analýzy, vyhnutie sa časovo náročnej etape rozkladu
- nízke riziko kontaminácie reagentami – podstatný faktor pri stopovej, resp. ultrastopovej analýze
- menšie riziko straty stanovovaného analytu vo vzorke počas predúpravy vzorky vyparením, sorpciou na steny nádoby alebo nedokonalým rozkladom
- zamedzenie použitia korozívnych alebo zdraviu škodlivých chemikálií
- vysoká citlivosť pri stanovení stopových koncentrácií prvkov (zníženie detekčných limitov až o tri poriadky
- výhoda mikroanalýzy, ľahké stanovenie aj v prípade, keď množstvo vzorky je veľmi malé

Priama analýza pevných vzoriek so sebou neprináša iba samé výhody, ale má aj určité nedostatky, ktoré sú postupne eliminované s vývojom techniky a poznania v danej oblasti (Kurfurst, 1998):

- môžu sa vyskytnúť problémy pri kalibrácii (analyt nemusí byť z pevnej vzorky uvoľňovaný kompletne a uvoľnenie analytu z matrice závisí od sily väzby analyt – matrice)

- chemická modifikácia je pri pevných vzorkách menej účinná, pretože kontakt pevnej vzorky a modifikátora je menej efektívny
- komplikovanejšie riedenie pevných vzoriek (možno použiť uhlíkový prášok)
- presnosť analýzy pevnej vzorky je takmer bez výnimky podstatne horšia ako pri analyzovaní roztoku, hodnota relatívnej štandardnej odchýlky (RDS) sa pohybuje okolo 10 %
- výraznejšie spektrálne interferencie (nutné použitie kvalitnej korekcie pozadia)
- nehomogenita vzorky a teda možnosť nereprezentatívnosti vzorky je negatívnym javom najmä pri analýze objemných vzoriek, keďže na analýzu sa používajú veľmi malé navážky (tomuto problému sa možno vyhnúť rozomletím väčšieho množstva vzorky)

Časť tu spomínaných negatív priamej analýzy súvisí s analýzou pevných látok, a preto sa dajú ovplyvniť len málo, ale veľa z nich sa vyriešilo zavedením nových typov prístrojov a zlepšením analytickej metodiky.

Tabuľka: Aplikácie techniky priameho dávkovania tuhých látok v AAS

Matrica	Stanovované prvky	Poznámky	Ref.
údeniny	Cr, Mg, Pb, Cd	kelímkový atomizátor	Štupar a kol., 1996
rybie mäso	Mn	Ni modifikátor, dávkovanie na platforme	Atsuya a kol., 1987
biologický materiál	Co	použitie kontinuálneho zdroja s vysokým rozlíšením	Ribeiro a kol., 2005
orgány a svalovina zvierat	17 prvkov	silne zakrivené kalibračné krivky	Herber, 1995
ryby	Co, Ni	metóda štandardných prídavkov, citlivosť stanovenia závislá od obsahu makroprvkov	Atsuya a kol., 1992
paprika	Pb	NH ₄ H ₂ PO ₄ modifikátor, vodné štandardy	Cordoba a kol., 1991
múka	Cu, Fe, Mn	použitie 2 grafitových piecok: generovanie pár a atomizácia	Buchkamp a kol., 1999
mušle	Cd	Pd modifikátor, vodné štandardy	Lucker, 1999
hovädzia pečeň	Cd, Pb, Cu, Zn	štúdium mikrohomogenity vzorky	Nomura a kol., 2006
vnútornosti zvierat	Pb a Cd	dávkovanie na lodičke, NH ₄ H ₂ PO ₄ modifikátor	Lucker a kol., 1987
syry	Hg	dávkovanie na lodičke, vzduchom a chladom vysušené vzorky	Fleckenstein, 1985
múka	Se	technika kelímkov v trubici, DL= 0,15µg/g	Lindberg a kol. 1988,
biologický materiál	11 prvkov	porovnanie rôznych typov atomizátorov	Atsuya, 1994
svalové tkanivo zvierat	Pb	analýza vzoriek kontaminovaných zvyškami po výstrele	Lucker, 1999
orgány a svalovina zvierat	Pb	použitie kontinuálneho zdroja s vysokým rozlíšením, DL= 10 ng/g	Borques a kol., 2006
múka	Se	kelímkový atomizátor, DL= 0,23 µg/g	Durnberger a kol., 1987

Priama analýza pevných látok v AAS je veľmi užitočná ako spôsob kontroly iných postupov prípravy vzorky. Napríklad pri testovaní rozkladu je možné výtťahom overiť analýzou pevnej vzorky čo prakticky vylučuje kontamináciu a tiež možné straty analytu.

Metóda s priamym dávkovaním je popri NAA snáď jedinou metódou schopnou analyzovať vysoko čisté a ťažko rozložiteľné materiály.

Analýzou pevných látok v AAS je možné analyzovať veľké množstvo vzoriek ako napr. pôdy, sedimenty, minerály, horniny, uhlie, sklo, plasty, kovy a ich zliatiny, oxidy, soli, nitridy, karbidy,..., biologické vzorky, potraviny, popolček, prach, liečivá a mnohé iné. Využíva sa v mnohých oblastiach priemyslu: chemický, metalurgický, potravinársky, farmaceutický, elektrotechnický ale aj v iných oblastiach výskumu: geológia, ekológia a medicína. Využitie metódy AAS s dávkovaním pevných vzoriek je uvedené v tabuľke.

ZÁVER

Technika ET AAS s dávkovaním pevných látok si v posledných rokoch získala veľa pozornosti, najmä pre jej použiteľnosť pomocou mnohých komerčne dostupných a používaných atomizátorov, ktoré uľahčovali dávkovanie vzorky a spĺňali požiadavky pre izotermickú atomizáciu. Jednou z najvýznamnejších črt je nepochybne použitie grafitových podložiek v podobe platforiem, lodičiek a kelímok pri vážení a dávkovaní vzorky a jej atomizácii.

Výhody tejto metódy spočívajú najmä v skrátení času na prípravu vzoriek pri ťažko rozložiteľných materiáloch, a tým aj skrátenie celkového času analýzy. Znižuje sa tiež riziko kontaminácie vzorky reagentami a zároveň aj riziko straty stanovovaného analytu vo vzorke počas predúpravy vzorky vyparením, alebo nedokonalým rozkladom. Technika priameho dávkovania tuhých látok vykazuje vysokú citlivosť pri stanovení prvkov (zníženie detekčných limitov oproti „klasickej“ metóde rozkladu vzoriek až o tri poriadky) a jednoduché stanovenie aj v prípade analýzy veľmi malých množstiev vzoriek.

LITERATÚRA

1. Atsuya I. 1994. Studies on direct Solid sampling for graphite furnace AAS. In: *Bunseki Kagaku*, roč. 43, 1994, č. 9, s. 661-678
2. Atsuya I. – Aryu K. Zhang Q.B. 1992. Direct determination of Co and Ni in powdered biological samples by GF-AAS. In: *Analytical Sciences*, roč. 8, 1992, č. 3, s. 433-436
3. Atsuya I. - Itoh K. - Akatsuka K. 1987. Development of direct analysis of powder samples by AAS using the inner miniature cup technique. In: *Fresenius Z. Anal. Chem.*, roč. 328, 1987, č. 4-5, s. 338–341
4. Borques D.L.G. - da Silva A.F. – Curtius A.J. – Welz B. – Heitmann U. 2006. Determination of lead in biological samples by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry with direct solid sampling. In: *Journal of Anal. Atom. Spectrometry*, roč. 21, 2006, č. 8, s. 763-769

5. Buchkamp T. – Hermann G. 1999. Solid sampling by electrothermal vaporization in combination with electrostatic particle deposition for electrothermal atomization multi-element analysis. In: *Spectrochimica Acta Part B-Atomic spectroscopy*, roč.54, 1999, č. 5, s. 657-668
6. Cordoba .H. – Garcia I.L. 1991. A fast method for the determination of lead in paprika by Electrothermal AAS with Slurry sample introduction. In: *Talanta*, roč. 38, 1991, č. 11, s. 1247-1251
7. Curtius A.J. 2005. Determination of cobalt in biological samples by line-source and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry using solid sampling or alkaline treatment. In: *Spectrochimica Acta Part B-Atomic spectroscopy*, roč.60, 2005, č. 5, s. 693-698
8. Durnberger R. – Esser P. – Janssen A. 1987. Determination of selenium with Solid sampling and direct Zeeman AAS. In: *Fresenius zeitschrift fur analytische chemie*, roč. 327, 1987, č. 3-4, s. 343-346
9. Fleckenstein J. 1985. Direct measurement of mercury in solid biological samples by Zeeman AAS in the geaphite-furnance. In: *Fresenius zeitschrift fur analytische chemie*, roč. 322, 1985, č. 7, s. 704-707
10. Herber R.F.M. 1995. Use of Solid sampling analysis for thr determination of trace elements in tissues. In: *Microchemical journal*, roč. 51, 1995, č.1-2, s. 46-52
11. Jackson, K. W. 1999. *Electrothermal atomization for analytical atomic spectrometry*. Chichester: Wiley, 1999, 470 s.
12. Kurfurst, E. 1998. *Solid sample analysis*. Berlin: Springer-Verlag, 1998, 423 s.
13. Lindberg I. – Lundberg E. – Arkhammar P. – Berggren P.O. 1988. direct determination of selenium in biological materials by GF AAS. In: *Journal of Anal. Atom. Spectrometry*, roč. 3, 1988, č. 4, s. 497-501
14. Lucker E. 1999. Direct solid sampling ETAAS determination of cadmium in equine muscle. In: *Journal of Anal. Atom. Spectrometry*, roč. 14, 1999, č. 4, s. 583-587
15. Lucker E. 1999. Direct solid sampling ETAAS determination of lead in muscle tissue contaminated by gun-shot residues. In: *Journal of Anal. Atom. Spectrometry*, roč. 14, 1999, č. 11, s. 1731-1735
16. Lucker E. – Rosopulo A. – Koberstein S. – Kreuzer W. 1987. The determination of heavy metals in fresh renal matrix by means of Solid sampling AAS. In: *Fresenius zeitschrift fur analytische chemie*, roč. 329, 1987, č. 1, s. 31-31
17. Nomura C.S. – Oliveira P.V. 2006. Bovine liver sample preparation and micro-homogeneity study for Cd and Pb determination by solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. In: *Quimica Nova*, roč. 29, 2006, č. 2, s. 234-239
18. Ribeiro A.S. – Vieira M.A. – da Silva A.F. – Borges D.L.G. – Welz B. – Heitmann U.
19. Štupar J. - Dolinšek F. 1996. Determination of chromium, manganese, lead and cadmium in biological samples including hair using direct electrothermal atomic absorption spectrometry. In: *Spectrochim. Acta Part B-Atomic spectroscopy*, roč. 51, 1996, č.7, s. 665-683

KONTAKTNÁ ADRESA:

Daniel Bajčan, bajcan@atlas.sk, Dagmar Matušková, dagmaramatuskovicova@atlas.sk, Katedra chémie, FBP, SPU v Nitre, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra
 Ingrid Hagarová, hagarova@fns.uniag.sk, Geologický ústav, PriF UK Bratislava, Mlynská dolina 1, 842 15 Bratislava