

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Katedra analytické chemie

**Stanovení fluoru vysokorozlišovací molekulovou absorpční
spektrometrií s kontinuálním zdrojem záření
(HR-CS-MAS)**

Mgr. Benjamín Franko

Diplomová práce

2022

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Benjamín Franko**
Osobní číslo: **C20503**
Studijní program: **N0531A130030 Hodnocení a analýza potravin**
Téma práce: **Stanovení fluoru vysokorozlišovací molekulovou absorpční spektrometrií s kontinuálním zdrojem záření (HR-CS-MAS)**
Téma práce anglicky: **Determination of fluorine by high resolution-continuum source-molecular absorption spectrometry (HR-CS-MAS)**
Zadávající katedra: **Katedra analytické chemie**

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši zaměřenou na problematiku analytického stanovení stopových koncentrací fluoru, případně dalších halogenidů. Zvláštní pozornost věnujte možnosti využití vysokorozlišovací molekulové absorpční spektrometrie s kontinuálním zdrojem záření pro tyto účely. Soustředte se na výhody a omezení techniky HR-CS-MAS a klíčové kroky nastavení analytického postupu.
2. S využitím optimalizovaného analytického postupu proveďte stanovení F ve vybraných typech reálných vzorků a ověřte jeho správnost.
3. Určete analytické charakteristiky metody.
4. Kriticky zhodnoťte dosažené výsledky.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Podle pokynů vedoucí práce.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Lenka Husáková, Ph.D.**
Katedra analytické chemie

Oponent diplomové práce: **Ing. Tomáš Mikysek, Ph.D.**
Katedra analytické chemie

Datum zadání diplomové práce: **7. února 2022**
Termín odevzdání diplomové práce: **6. května 2022**

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc. v.r.
děkan

LS.

prof. Ing. Karel Ventura, CSc. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 21. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem „Stanovení fluoru vysokorozlišovací molekulovou absorpční spektrometrií s kontinuálním zdrojem záření (HR-CS-MAS)“ jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 06.05. 2022

Mgr. Benjamín Franko

Poděkování

Velké poděkovanie patrí vedúcej práci pani doc. Ing. Lenke Husákovej, Ph.D, ktorá mi v stiesnených a časovo náročných podmienkach pomáhala aj nad rámec svojich aktivít a vždy mi ochotne poskytla teoretické rady.

V neposlednom rade chcem poďakovať rodine a kamarátom za podporu a motiváciu počas celej doby štúdia.

Český název

Stanovení fluoru vysokorozlišovací molekulovou absorpční spektrometrií s kontinuálním zdrojem záření (HR-CS-MAS)

Anotace

Stanovenie F pomocou molekulárnej absorpcie monofluoridu gália (GaF) na rotačnej čiari 211.248 nm bolo optimalizované pomocou ContrAA 600 HR-CS-ETAAS. Spektrum elektrónovej excitácie GaF bolo získané v plynnej faze elektrotermického atomizátoru za vhodných experimentálnych podmienok po prídavku 100 µg Ga na injekciu do grafitovej trubice ako molekulotvorného činidla s prídavkom zmesi chemického modifikátora 1,5 µg Rh + 30 µg CA. Týmto spôsobom sa mohla použiť maximálna teplota pyrolýzy 550 °C a optimálna teplota tvorby molekúl bola 1400 °C. Analyzovalo sa niekoľko vzoriek minerálnej vody a nápojov a jeden certifikovaný referenčný materiál (NIST SRM1566b Oyster Tissue). Výsledky boli v dobrej zhode s certifikovanou hodnotou. Detekčný limit a charakteristická hmotnosť metódy boli 7,2 µg L⁻¹ F a 0,19 ng F, v danom poradí.

Klíčová slova

HR-CS-AAS, stanovenie fluóru, gallium mono fluorid, minerálna voda, nápoje

Title

Determination of fluorine by high resolution-continuum source-molecular absorption spectrometry (HR-CS-MAS)

Annotation

The determination of F using the molecular absorption of gallium monofluoride (GaF) at the 211.248 nm rotational line has been optimized using the ContrAA 600 HR-CS-ETAAS. The electron excitation spectrum of GaF was generated by adding 100 µg Ga per injection into the graphite tube as a molecule-forming reagent with the addition of a mixed chemical modifier 1.5 µg Rh + 30 µg CA. In this way a maximum pyrolysis temperature of 550° C could be used, and the optimal molecule formation temperature was 1400 ° C. Several mineral water samples and beverages and one certified reference material (NIST SRM1566b Oyster Tissue) were analyzed. The results were in good agreement with the certified value. The detection limit and the characteristic mass of the method were 7.2 µg L⁻¹ F and 0.19 ng F, respectively.

Keywords

HR-CS-AAS, Fluorine determination, Gallium mono-fluoride, mineral water, beverage

Obsah

1	Úvod.....	13
2	Teoretická časť.....	14
2.1	Všeobecné vlastnosti a význam stanovenia F	14
2.2	Vybrané metódy stanovení F	16
2.2.1	Metódy atómovej spektrometrie.....	16
2.2.2	Chromatografické a ďalšie separačné techniky.....	19
2.2.3	Elektroanalytické a elektroforetické metódy.....	20
2.2.4	Neutrónová aktivačná analýza	21
2.3	Stanovenie fluóru pomocou HR-CS MAS	22
2.3.1	Odber a úprava vzorky	23
2.3.2	Výber vhodného molekulárneho činidla	26
2.3.3	Optimalizácia teplotného programu	29
2.3.4	Voľba vlnovej dĺžky.....	30
2.3.5	Voľba chemického modifikátora.....	31
2.3.6	Praktická aplikácia MAS pre stanovenie fluóru.....	32
3	Praktická časť	37
3.1	Použitá inštrumentácia	37
3.1.1	Mikrovlnný rozkladný systém Speedwave Xpert	37
3.1.2	HR-CS AAS contraAA 600	38
3.1.3	Software	40
3.1.4	Ďalšie laboratórne zariadenia a pomôcky	40
3.2	Zoznam vzoriek.....	40
3.3	Príprava roztoku gália	41
3.4	Príprava modifikátora.....	41
3.5	Príprava CRM	41
3.6	Príprava kalibračných roztokov	42
3.7	Príprava reálnych vzoriek	42
4	Výsledky a diskusia.....	42
4.1	Výber molekulárneho činidla a vlnovej dĺžky	42
4.2	Optimalizácia teplotného programu	46
4.3	Optimalizácia množstva modifikátora	49
4.4	Optimalizácia množstva Ga ³⁺	50
4.5	Kalibrácia	51
4.6	Validácia	53
4.7	Analýza reálnych vzoriek.....	54
4.8	Analytické parametre metódy	56
5	Záver	57
6	Zoznam použitej literatúry.....	58

Zoznam obrázkov

Obr. 1 Zariadenie pre mikrovlnný rozklad Speedwave Xpert [73,74]	38
Obr. 2 HR-CSAA Spektrometr contraAA 600 [75–77]	39
Obr. 3 Absorpčné spektrá GaF (211.480 nm) a Ga (211.197 nm). Červená krivka odpovedá referenčnému spektru z knižnice spektrometrov a modrá krivka záznamu reálnej analýzy.....	43
Obr. 4 2D absorpčné spektrum GaF a Ga pri dávkovaní modifikátora pred vlastnou vzorkou (A), resp. súčasne so vzorkou (B).....	44
Obr. 5 3D absorpčný spektrum GaF a Ga pri dávkovaní modifikátora pred vlastnou vzorkou (A), resp. súčasne so vzorkou (B).....	45
Obr. 6 Sledovanie chovania vzorky v kyvete pomocou CCD kamery	46
Obr. 7 Grafické zobrazenie vzťahu medzi absorbanciou a teplotou pyrolýzy, resp. atomizácie	47
Obr. 8 Grafická podoba výsledného optimalizovaného teplotného programu	48
Obr. 9 3D absorpčné spektrá GaF a Ga v modelovom roztoku.	48
Obr. 10 Grafické zobrazenie závislosti absorbancie ku množstvu zložiek modifikátora	50
Obr. 11 Grafické zobrazenie závislosti absorbancie na množstve Ga^{3+}	51
Obr. 12 Graf regresného modelu	52
Obr. 13 3D absorpčné spektrá GaF a Ga v matrici reálnej vzorky minerálnej vody	54
Obr. 14 Výsledky stanovenia koncentrácie F vo vzorkách vybraných nápojov	55

Zoznam tabuliek

Tab. 1 Hodnoty disociačných energií a vlnových dĺžok vybraných činidiel pre MAS	31
Tab. 2 Porovnanie vybraných metód stanovenia fluóru.....	36
Tab. 3 Teplotný program.....	47
Tab. 4 Odhady parametrov kalibrácie (úseku a smernice).....	51
Tab. 5 Vybrané štatistické parametre kvality regresie	52
Tab. 6 Testovanie regresného tripletu – miera kvality modelu.....	53
Tab. 7 Výsledky stanovenia F v SRM NIST 1566B	53
Tab. 8 Priamy odhad koncentrácie reálnych vzoriek (mg L^{-1}).....	55

Zoznam skratiek a značiek

AAS	atómová absorpčná spektrometria
CE	kapilárna elektroforéza
CRM	certifikovaný referenčný materiál
CZE	kapilárna zónová elektroforéza
CIC	spaľovacia iónová chromatografia
DMSPE	diserzná mikroextrakcia tuhou fázou
EDTA	kyselina ethylendiamíntetraoctová
EOF	extrahovateľný organický fluór
FC	fluórované súčasti
FTCA	fluórteloména karboxylová kyselina
FTSA	fluórteloména sulfónivá kyselina
GC	plynová chromatografia
HPLC	vysokotlaková kvapalinová chromatografia
HR-CS MAS	molekulová absorpčná spektrometria s kontinuálnym zdrojom žiarenia a vysokým rozlíšením
HS-SPME	head-space mikroextrakcia
IC	iónová chromatografia
ICP-MS	hmotnostná spektrometria s ionizáciou v indukčne viazanej plazme
ICP-OES	optická emisná spektrometria s ionizáciou v indukčne väzanom plazmatu
ISE	iónovo selektívna elektróda
LC	kvapalinová chromatografia
LIBS	spektrometria laserom budenej plazmy
LLE	extrakcia kvapalinou

LOD	inštrumentálny detekčný limit
LOQ	medza stanoviteľnosti
MWD	mikrovlnným poľom asistovaná mineralizácia
MS/MS	tandemová hmotnostná spektrometria
m/z	pomer hmotnosti a náboja iónu
NAA	neutrónová aktivačná analýza
PFAA	perfluóralkylová kyselina
PFC	perfluorované zlúčeniny
PFCA	perfluóralkylkarboxylové kyseliny
PFSA	perfluórsulfónová kyselina
Q-MS	hmotnostná spektrometria s quadrupólovým analyzátorom
QqQ-MS	hmotnostná spektrometria s trojitým quadrupólom
RP-HPLC	vysokotlaková kvapalinová chromatografia s obrátenými fázami
R.S.D.	relatívna smerodatná odchýlka
SPE	extrakcia tuhou fázou
TPSiF	trifenylfluórsilán
XRF	rentgenová fluorescenčná spektrometria

1 Úvod

Fluór je prvok s charakteristickými vlastnosťami, ktoré môžu spôsobovať komplikácie pri stanovení [1,1–5]. Podrobnejšie bude táto problematika diskutovaná v nasledujúcej kapitole. Aj napriek potenciálnym komplikáciám je možné F stanoviť pomocou metód atómovej spektrometrie, konkrétne ICP-MS [6], ICP-OES [7], LIBS [7], XRF [2] či napr. HR-CS MAS [1–3]. Pre stanovenie je tiež možné využiť elektroanalytické a elektroseparačné metódy ako sú ISE [2], CE [2,8,9], alebo neutrónovú aktivačnú analýzu [1]. S ohľadom na požiadavky špeciálnej analýzy, uplatnenie nachádzajú aj separačné metódy, z ktorých medzi nevýznamnejšie patrí HPLC [1,2,10], GC [1,2,10], či CIC [1,2,10].

Pri výbere vhodnej metódy zohrávajú dôležitú úlohu faktory ako citlivosť, rýchlosť a nároky na obsluhu, cena a možnosť rutínnej analýzy, a taktiež nároky na predúpravu vzorky, kompatibilitu s detekčným systémom a možné interferencie pri stanovení [1,2]. Dané metódy pre stanovenie F môžeme rozdeliť do dvoch skupín, a to metódy nepriamej analýzy a techniky umožňujúce priame stanovenie [1]. Z tohto pohľadu môžeme na analýzu pozeráť z rôznych uhlov. Nepriama analýza môže v tomto kontexte zahŕňať metódy vyžadujúce prevedenie analytu do formy vhodnej k analýze [6,11,12], chápaná v tomto zmysle je aj rozsiahlejšia úprava vzorky postavená na deštrukcii matrice a prevedení vzorky na kvapalnú formu. V oboch prípadoch je spravidla nutné pridať činidlo podporujúce úpravu vzorky a tvoriace podmienky vhodné pre analýzu, čo zároveň predlžuje trvanie analýzy, zvyšuje materiálne aj finančné nároky, môže viesť ku kontaminácii a strate analytu (napr. pri prchavých látkach) [13] a zároveň prítomnosť organických činidiel a kyselín je ťažšie zlučiteľná s bezpečnosťou práce a dôrazom na environmentálne aspekty [1,2]. Naopak, úpravou pred stanovením sa môže zabrániť nepriaznivému vplyvu vzorky na aparáturu (napr. koróziou) a tvorbe interferencií [14].

Nepriame metódy ako ICP-OES [7], ICP-MS [6], AAS [14] využívajú k rozkladu najmä moderné postupy na mokrej ceste (rozklad kyselinou) [1,2], stretnúť sa však v súčasnosti môžeme aj s tradičnými postupmi na suchej ceste [1,2], zahrnujúce napr. tavenie vzoriek apod.

Medzi techniky schopné priameho stanovenia patria ICP-MS s elektrotermickým odparovaním (ETV) [1] alebo laserovou abláciou (LA) [1], LIBS [7] či XRF [2]. Tieto metódy spravidla vyžadujú len drobné fyzikálne úpravy vzoriek, problémom však môže byť realizácia kalibrácie metódy s ohľadom na analýzu pevných vzoriek vzhľadom k obmedzenej dostupnosti vhodných kalibračných štandardov.

V súčasnosti sa do popredia dostáva stanovenie F pomocou HR-CS-MAS, ktoré umožňuje dobré rozlíšenie a stanovenie F na stopovej úrovni. Taktiež sa nevyžaduje razantná úprava vzorky a je možné použiť rôzne zostavy, či už ide o plameňový rozklad alebo rozklad v grafitovej peci. Metóda je obľúbená aj pre relatívne rozumné finančné náklady, presnosť a rýchlosť analýzy. Problematika stanovenia F metódou HR-CS ETMAS je venovaná táto práca.

2 Teoretická časť

2.1 Všeobecné vlastnosti a význam stanovenia F

Fluór je prvok patriaci medzi halogény, ktorého prírodným zdrojom sú horniny a minerály. Vyznačuje sa vysokou elektronegativitou (najväčšou z halogénových prvkov) a veľkou väzbovou energiou pri naviazaní na uhlík, čo znamená jeho pomerne nízku reaktivitu. Inertnosť sa prejavuje najmä v porovnaní s „bežnými“ väzbami ako C-H alebo C-C, ktoré majú menšiu energiu. Fluór má tak schopnosť tvoriť stabilné zlúčeniny. V rámci spektrálnych vlastností fluór vykazuje rezonančné čiary v UV-vákuovej oblasti (pod 100 nm) [3,4].

Medzi pozitívne vlastnosti fluóru sa dá považovať chemická a fyzikálna stabilita a odolnosť, a taktiež schopnosť odpudzovať vodu a oleje. Pri polyfluórovaných zlúčeninách je stabilita nevýhodou, keďže dané zlúčeniny vykazujú dobrú environmentálnu odolnosť a schopnosť bioakumulácie. Príhodné je spomenúť napr. kyselinu perfluóroktánsulfónovú, ktorú len nedávno zaradil Štokholmský dohovor medzi perzistentné organické znečisťujúce látky (POP) [3,4].

Fluór je bežnou súčasťou organických zlúčenín a polymérov a uplatnene si našiel v technike a priemysle. Je prítomný v hasiacich prostriedkoch, náteroch, povrchových materiáloch (napr. teflón) alebo textíliách. Fluór je aj súčasťou fosfátových hnojív (superfosfát) a prítomný je pri výrobe hliníka. V rámci daných procesov sa taktiež uvoľňuje do atmosféry [4,15,16].

Fluór sa využíva ako katalyzátor pri spracovaní ropy a následnej výrobe benzínu. K spracovaniu a tvorbe produktov sa konkrétne využíva HF (ako katalyzátor). Až 2 % celosvetovej produkcie HF sa využíva na výrobu benzínu. Prítomnosť fluóru (resp. fluorovodíku) vo finálnom produkte je však nežiadúca, keďže je prvkom spôsobujúcim koróziu

kovových dielov v automobilovom priemysle. Následne môžu vznikajúť emisie fluóru pri spaľovaní paliva. Legislatívne nie je kontrola množstva fluóru v benzíne povinná. Taktiež je HF nežiadúca pre životné prostredie [17,18].

Fluór má podstatné uplatnenie okrem ťažkého priemyslu aj vo farmácii, kde sa stal obľúbenou súčasťou liečiv. Približné odhady hovoria o prítomnosti fluóru v 20 až 25 % liečiv [4]. Fluór zlepšuje farmakokinetické vlastnosti liečiv, ako je biologická dostupnosť alebo väčšia metabolická stabilita. Avšak vysoká prítomnosť fluóru v liečivách vedie k jeho uvoľňovaniu do životného prostredia. Dobrým príkladom negatívneho vplyvu je zvýšená spotreba SSRI antidepresív a ich vplyv na živočíchy vo vodnom prostredí [4,19].

V rámci medicíny našiel fluór uplatnenie v zobrazovacích technikách, ako sú ^{19}F magnetická rezonancia (MRI) a ^{18}F -pozitronová emisná tomografia (PET). Jedná sa o neinvazívne metódy, ktoré dokážu sledovať distribúciu fluórovaných liečiv v organizme. Nevýhodou zobrazovacích techník na báze fluóru je cenová náročnosť a krátky polčas rozpadu izotopov [19].

Hlavným zdrojom príjmu fluóru pre ľudí je pitná voda a potraviny (resp. potraviny upravené fluoridovanou vodou). V potravinách sa nachádza v balenom čaji alebo alkoholických nápojoch (víno). V malých množstvách môže vplyvať prospešne, napr. v rámci posilnenia zubnej skloviny alebo zníženia prítomnosti zubného kazu (preto sa pridáva do zubnej pasty a pitnej vody). Denná dávka je stanovená na 0,05 mg F na kilogram telesnej hmotnosti. Fluór je vďaka vysokej reaktivite a toxicite zdraviu škodlivý a pri prekročení kritickej hladiny vykazuje vplyvy, ako zubná fluoróza, ktorá prechádza do skeletálnej fluorózy. Fluorid nahrádza hydroxidové ióny z hydroxyapatitu, čím sa stávajú kosti tvrdšie a krehkejšie. Problémy s fluorózou boli zaznamenané pri zvýšenom príjme čaju s obsahom F a zároveň v oblastiach, kde sa obohacuje pitná voda fluórom (napr. v Číne). Fluór taktiež vplyva inhibične na hormonálnu sústavu, čo vedie k endokrinologickým ťažkostiam a negatívne ovplyvňuje imunitný systém [16,20–22].

Stanovenie fluóru je podstatným faktorom nie len v potravinárstve, kozmetike (zubné pasty) alebo priemysle a farmácii, no taktiež aj v rámci životného prostredia a environmentálnej analýzy. Využitie fluóru rastie a s tým aj množstvo, v ktorom sa uvoľňuje do životného prostredia, najmä hydrosféry. Prvok má na životné prostredie negatívny vplyv, kde môže prispievať k znečisteniu podzemných vôd a tvorbe kyslých dažďov. Človek je najväčším „dodávateľom“ fluóru do životného prostredia, keďže len malé množstvo živých organizmov tvorí zlúčeniny obsahujúce F. Do atmosféry sa dostáva sopečnou činnosťou alebo spaľovaním

uhlia, čo je nanešťastie častý antropogénny faktor. Problémom môže byť toxicita zlúčenín ako HF, SiF₄ alebo CF₄. Schopnosť dobrého šírenia sa v prostredí je daná aj súčasne hydrofilným a lipofilným charakterom mnohých organických zlúčením s prítomným fluórom [4].

2.2 Vybrané metódy stanovení F

2.2.1 Metódy atómovej spektrometrie

2.2.1.1 ICP-MS

ICP-MS nie je obvyklou technikou používanou k stanoveniu fluóru a jeho zlúčenín. Jedná sa o necielenú metódu stanovenia, ktorú je možné použiť aj ku kvantifikácii. Zvyčajne využívaným plynom k tvorbe plazmy je argón, ktorý nie je úplne efektívny, keďže nedosahuje ionizačnú energiu fluóru. Fluór je najelektronegatívnejší halogénový prvok s ionizačnou energiou 17,42 eV, zatiaľ čo energia argónu dosahuje 15,76 eV. Riešením týchto problémov je použitie iného typu plynu pre tvorbu plazmy. Vhodným prvkom je hélium, ktorého ionizačná energia dosahuje 24,6 eV a umožňuje tak úspešné stanovenie F

Stanovenie F metódou ICP-MS komplikujú ďalej interferencie, či už spektrálne (detekovaný iný typ látky v rovnakom pásme m/z) alebo nespektrálneho charakteru (potlačenie signálu) [6].

Častým spôsobom prípravy vzoriek pre ICP-MS je extrakcia tuhou fázou (SPE), ktorá je vhodná pre vodné vzorky, u prchavých je lepšie využiteľná miniaturizovaná obdoba SP-ME. Problémom SPE môže byť stopová prítomnosť polyfluorokarbónu v C18 sorbente, ktorý sa zvykne nahrádzať lipofilnou balančnou kazetou. K extrakcii sa využíva aj extrakcia iónových párov, ktorá oproti SPE umožňuje delenie aj iných, než vodných vzoriek. K úprave je možné využiť aj mokrá digesciu [6].

Nevýhodou je prítomný výskyt interferencií a tým nutnosť použiť ďalšie činidlá a procesy. Metóda je citlivá na prítomnosť vody a vysokej koncentrácie uhlíku, čo vedie k ovplyvneniu nameraných výsledkov. Práve voda vedie k tvorbe spektrálnych interferencií a vysoká koncentrácia uhlíku vo vzorke k poklesu signálu [6].

Obvyklým spôsobom prívodu analytu do plazmy je nebulizácia. Táto technika je pri analýze fluóru menej efektívna, keďže vznikajú ¹⁸OH⁺ ióny, ktoré interferujú s iónmi fluóru (¹⁹F⁺). Nevýhodou je taktiež vysoká ionizačná energia halogénu čo vedie k nutnosti použiť vyššiu prietokovú rýchlosť plazmy, čím dochádza k jej chladnutiu a nižšej efektívnosti ionizácie fluóru.

Riešením je elektrotermálne odparovanie (ETV) [23], pri ktorom sa vzorka postupne zahrieva na teplotu 200 °C za súčasného odparovania nežiadúcej vody. Následne sa po zohriatí na 1100 °C tvorí oblak obsahujúci F, ktorý je ihneď transportovaný do plazmy [6].

K detekcii sa používa quadrupólový analyzátor (Q-MS), resp. trojitý quadrupól (QqQ-MS). Pri stanovení sa vyskytujú najmä zmienené interferencie, napr. s prvkami ako vodík, dusík a kyslík, pochádzajúcimi z prítomných látok pri ionizácii (napr. použitých pri príprave vzorky). K eliminácii týchto interferencií slúži tvorba fluoridových iónov s kovmi (M-F)⁺. Ako kovová súčasť je vhodný hliník či bárium. Problémom fluoridu hliníka býva tvorba ďalších interferencií s Mg²⁺, Zn²⁺ a Fe²⁺. K ich eliminácii je nutné použiť ďalšie činidlo (napr. EDTA pre ióny železa). Fluoridy bária sú vhodné vďaka nízkej ionizačnej energii. Výsledné molekuly disponujú vyššou hmotnosťou, čím sa separujú od interferentov [6].

2.2.1.2 ICP-OES

Metóda optickej emisnej spektrometrie s ionizáciou v indukčne viazanej plazme (ICP-OES) nie je za normálnych okolností vhodnou k stanoveniu fluóru z rovnakého dôvodu ako aj pri ICP-MS, a to vďaka vysokej ionizačnej energii halogénového prvku. V tejto zostave je možné stanoviť fluór použitím plynu s vyššou ionizačnou energiou (hélium miesto klasického argónu). Prostredie inertného plynu je dôležité kvôli zabráneniu absorpcie žiarenia vzduchom. Problém predstavuje tiež vlnová dĺžka emisných čiar (pre fluór 95,187 až 97,774 a 80,286 až 106,666 pre argón). Detekčný limit metódy je v rozmedzí ppb–ppm a ICP-OES je menej citlivou metódou než ICP-MS, ktorá je schopná ultrastopovej detekcie (rozmedzie ppb–ppt) [7].

2.2.1.3 LIBS

LIBS je metóda vhodná najmä pre prvky C, Cl, S a fluór, ktoré emitujú v červenej a infračervenej oblasti. Výhodou aj nevýhodou metódy LIBS je analýza za atmosférického tlaku. Technika je odbremenená od použitia vákua, no stále je nutná prítomnosť inertného plynu, aby sa zabránilo tvorbe interferencií s prvkami vzduchu. Analýza býva zvyčajne nedeštruktívna a nie je nutná výrazná úprava vzorky [7,24].

Laserová ablácia je pulzná emisná metóda, pri ktorej slúži laserové ožarovanie vzorky k jej atomizácii a excitácii. LIBS je priama metóda stanovenia, pri ktorom dochádza k rozkladu vzorky za tvorby aerosólu. Zvyčajne sa využívajú laserové impulzy v UV oblasti. Výhodou

použitia silných laserových impulzov oproti infračervených laserov je schopnosť priamo pretrhnúť atómové väzby, čím sa zjednodušuje proces atomizácie. Výhodou laserových metód je tiež práca za atmosférického tlaku a absencia nutnosti vákua [7,25].

Oblíbenou metódou LIBS je opätovné zahriatie plazmy. K tomu dochádza pri sekundárnom dodaní energie, napr. elektrickom výboji. Energia elektrického výboju je väčšia než energia poskytnutá plazme laserom. Laserová excitácia sa tak môže kombinovať s elektrickou iskrou, čo zvyšuje citlivosť, dobu emisie a taktiež zníženiu signálu pozadia, čo vedie k zlepšeniu pomeru signál/šum. Rozloženie teploty plazmy je homogénnejšie a výhodou spojenia je tiež absencia potreby vysokého počiatočného napätia, keďže laserová excitácia poskytne prvotnú ionizáciu.

V súčasnosti je najobľúbenejšou laserovou technikou metóda využívajúca dvojnásobný (alebo viacnásobný) pulz. Metóda opätovného ohrevu plazmy dvojitým impulzom je vhodná pre prvky vyžarujúce žiarenie v červenej a infračervenej oblasti, medzi ktoré patrí aj fluór. Taktiež v mnohých štúdiách nebolo možné stanoviť fluór bežnou technikou LIBS a výsledky poskytol až variant s opätovným ohrevom plazmy. Opätovný ohrev plazmy elektrickým výbojom je výhodný aj z pohľadu intenzity použitého laserového impulzu, ktorá sa znižuje so zvyšujúcim elektrickým výbojom, a umožňuje tak menej deštruktívnu analýzu. Rovnako tak nedochádza ani k úniku materiálu elektród s potenciálom byť interferentami alebo k pamäťovému efektu. Nebola zaznamenaná ani korózia elektród [7,26].

Metódy využívajúce k excitácii laser sú vhodné pre analýzu náročných prvkov a chemické zobrazovanie či mapovanie. Uplatnenie môžu mať aj pri stanovení farmaceutík, avšak jedná sa o cenovo náročné postupy pre bežné laboratória, ktoré vyžadujú tiež odbornejšiu obsluhu. Cenová náročnosť sa prejavuje najmä pri zostavách s opätovným ohrevom plazmy [7,27].

2.2.1.4 XRF

Stanovenie röntgenovou fluorescenciou je priame stanovenie bez nutnosti úpravy vzorky vhodné pre stanovenie rôznych typov materiálov. Výhodou je aj nízka miera interferencií a viacprvkový charakter metódy. Problémom je nízky fluorescenčný výťažok a absorpcia fluorescenčného žiarenia v dráhe lúča. Z tohto dôvodu tak stanovenie fluóru vykazuje oproti iným halogénom nižšie hodnoty LOD a sú nutné modifikácie techniky [2].

Nutné je tiež používať adekvátne analytické štandardy, ktoré nie sú vždy dostupné (keďže existuje veľké množstvo neznámych fluórovaných zlúčenín) [3–5,18,21,28].

2.2.2 Chromatografické a ďalšie separačné techniky

Metódy chromatografie majú uplatnenie najmä ako separačné metódy a metódy pre zvýšenie citlivosti (napr. spojenie HPLC-ICP-MS). To však nevyklučuje samostatné použitie chromatografie pre stanovenie fluóru. Chromatografické metódy sú oproti plazmovým technikám viac obľúbené, keďže vďaka separačnému systému umožňuje súčasné stanovenie všetkých halogénov. Nevýhodou je nutná úprava vzorky, ktorou sa musí znížiť množstvo prítomného uhlíku [1].

Chromatografické metódy umožňujú aj špeciálnu analýzu, a to organicky viazaných foriem, ako sú napríklad pesticídy alebo metabolity. Často využívanou chromatografickou technikou je LC, pod ktorú spadá aj iónová chromatografia. Výhodou kvapalinových systémov je možnosť detekcie rôznymi typmi detektorov. Za zmienku stojí najmä UV-Vis detekcia, ktorá je cenovo nenáročná, alebo využitie hmotnostného detektoru, ktorý ponúka vysokú citlivosť. Možná je taktiež ICP-MS detekcia [2]. Predovšetkým v zostave s kvapalinovou chromatografiou sa jedná o dostatočne citlivú metódu aj pre stanovenie fluóru, kde chromatografická zložka je schopná separovať stanovované ióny od iónov interferencie (ako analógia ku separácii v zmienenom MS/MS systéme). Výhodou je tiež jednoduchá príprava vzorky, kde nie sú nutné tvrdé metódy rozkladu a chromatografia zabezpečuje jednoduchú extrakciu [18]. Neprchavá mobilná fáza sa zároveň jednoducho odparí vo vysokých teplotách plazmy. Testovanie metódy využívajúce prepojenie so separačným systémom preukázalo hodnoty LOD 0,022 mg L⁻¹ a limit kvantifikácie bol 0,085 mg L⁻¹ [29]. HPLC-ICP-MS technika mala výsledky podobné ako HR-ICP-MS a je vhodná pre matrice s viacerými FC [6]. Nevýhodou tohto prepojenia je vyššia cena, ktorú obnášajú všetky MS analýzy[6].

Fluór sa dá stanoviť aj plynovou chromatografiou [2]. Tento postup si vyžaduje derivatizáciu vzorky, čo robí proces časovo náročnejší a náchylnejší na straty analytu. Prítomné môžu byť tiež interferencie a znečistenia. Problémom môže byť reaktivita derivatizačných činidiel, ktoré reagujú s organickými alebo anorganickými zložkami vzorky [2].

Možnosť pre stanovenie F ponúka tiež spaľovacia iónová chromatografia (CIC). Počas stanovenia metódou CIC dochádza v kremennej lodi k spáleniu vzorky pri teplote 1000 °C, následne sa fluorovodík absorbuje pomocou NaOH a stanoví sa spaľovacou iónovou

chromatografiou s vodivostnou detekciou. Nutná môže byť úprava vzorky frakcionáciou na organické a anorganické zložky pomocou extrakcie iónových párov. Taktiež je potrebné odstrániť interferujúce ióny a extrahovať v dvoch krokoch rozpúšťadlom. K stanoveniu môže byť použitá aj hmotnostná spektrometria. Nevýhodou metódy je nižšia citlivosť pri ultrastopovej analýze vzoriek (napr. v environmentálnej analýze) [1,2,10].

Nevýhody CIC metódy je možné eliminovať použitím kvapalinovej chromatografie s obrátenými fázami. Nutný je vznik derivátu trifenylfluórsilánu (TPSiF) pomocou činidla trifenylhydroxysilán (v kyslom prostredí). TPSiF je stabilný a umožňuje tak bezproblémovú automatizovanú analýzu. Okrem derivatizácie je pred analýzou potrebné aj zakoncentrovanie vzorky (pomocou sorbentu s aktívnym uhlím) a defluorácia činidlom SBP. Pri stanovovaní fluóru v prírodných vodách dosiahla RP-HPLC hodnotu LOD 14 ng L^{-1} fluoridu [1,2,10].

K stanoveniu organického fluóru môže byť využitá kvapalinová chromatografia v iónovej zostave alebo ako RP. Väčšinu stanovovaného organického fluóru tvoria perfluorované zlúčeniny (PFC). K stanoveniu je potrebná separácia organických zlúčenín od anorganického fluóru. Nevyhnutnou je taktiež derivatizácia fluóru (fluoridu).

Pre stanovenie fluóru v organicky viazanej forme je vhodná tiež plynová chromatografia, no s nutnosťou derivatizácie analytu. Jedná sa o oddelenie halogénových iónov a ako derivatizačné činidlo je použitý triethyloxonium tetrachlórželezitan. Následne vzniká kvantitatívnu alkyláciou fluóretán. Triethyloxonium tetrachlórželezitan vykazuje vysokú reaktivitu s ďalšími organickými a anorganickými činidlami, ktoré sú použité napr. pri úprave vzorky, čo postup obmedzuje najmä pre vodné vzorky [1,2,10].

2.2.3 Elektroanalytické a elektroforetické metódy

Medzi elektroanalytické metódy vhodné k analýze fluóru sa radí stanovenie iónovo selektívnou elektródou (ISE) [1,2]. Technika je pomerne jednoduchá, rýchla, lacná a ponúka dobrú citlivosť a selektivitu. Najbežnejším stanovením využívajúcim ISE je ampérometria. Metóda vyžaduje úpravu vzorky, no výhodou je možnosť úpravy pyrohydrolyzou [30], pri ktorej dochádza k menším stratám prchavých zložiek než napr. pri mikrovlnnom rozklade. Halogény sa odparujú a zadržiavajú v absorpčnom roztoku, ktorý je kompatibilný s ISE [30] (a taktiež IC) a zároveň sa tým oddeľujú od matrice.

Stanovenie fluóru je možné aj elektroforetickými metódami. Najpoužívanejšou je kapilárna elektroforéza, konkrétne CZE. Výhodami sú jednoduchá zostava, rýchle stanovenie, finančná nenáročnosť (oproti napr. spektrálnym zariadeniam) a pomerne vysoká citlivosť (vďaka možnosti UV alebo fluorescenčnej detekcie). Taktiež je elektroforéza vhodná pre simultánne stanovenie viacerých halogénov súčasne a CZE zvláda aj ich špeciálnu analýzu (okrem fluóru, ten sa vyskytuje len v jednom iónovom stave). Stanovenie si vyžaduje dostatočne malé objemy dávkovania a citlivý detektor (zvyčajne sa používa zmienená UV detekcia). Nevýhodou stanovenia pomocou CZE sú interferencie, a to najmä v podobe biomakromolekúl s podobnou elektroforetickou pohyblivosťou ako halogény, prítomných vo vzorkách biologického charakteru (napr. krvné sérum) [2].

K transportu iónov sa využíva elektroforetická mobilita a elektroosmotický tok, ktorý smeruje k anóde. To je vhodné pre stanovenie aniónov, teda aj fluóru. Podmienkou je, aby mal analyt nižšiu iónovú silu než nosný elektrolyt. Výhodou je absorpcia žiarenia v oblasti 240 – 400 nm, v ktorej bežne anióny nevykazujú absorpciu [8].

Zaujímavým využitím CE je stanovenie fluóru v organických materiáloch. V rámci skúmania metód kapilárnej elektroforézy bol fluór stanovený v kyseline PFCA. Využitá bola UV detekcia a šlo o vzorku upravenú a zakoncentrovanú. Detekčné limity boli na úrovni 0,3 - 6,7 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Bez predkoncentračného kroku bola LOD na úrovni 2 až 33 mg L^{-1} [10]. Dané výsledky potvrdzujú dôležitosť úpravy vzorky. Prítomná bola taktiež chromofórová sonda, a to v podobe izoméru kyseliny dinitrobenzoovej (DNBA). DNBA bola vhodná vďaka podobnej mobilite akú vykazoval analyt a zároveň koncentrácia chromofórovej sondy ovplyvňuje LOD pri stanovení CE [9].

2.2.4 Neutrónová aktivačná analýza

Medzi okrajové metódy patrí NAA. Metóda je absolútnou technikou stanovenia a používa sa len zriedkavo, najmä ako referenčná metóda pre certifikačné účely, prípadne pri stopovej analýze. Výhodou je nízka miera interferencií, najmä v biologickej matrici, keďže prvky ako C, H, N alebo O ich nespôsobujú pri stopovom stanovení. Jednoduchému stanoveniu napomáha, že NAA je priamou technikou a nie je nutná zložitá úprava vzorky. Nevýhodou, okrem vysokej ceny, je zložitý technický vybavenie zahŕňajúce jadrový reaktor, čo vyžaduje špeciálne bezpečnostné a legislatívne opatrenia a odbornú obsluhu [1].

2.3 Stanovenie fluóru pomocou HR-CS MAS

Fluór je najčastejšie stanovovaným halogénom pomocou metódy molekulovej spektrometrie. Dôvodom je vysoká citlivosť stanovenia daná reaktivitou fluoridov s kovmi. Citlivosť preukazuje aj LOD metódy, ktorá je pre halogény na úrovni nanogramov, no pri fluóre môže ísť o pikogramy. Tvorba silnejších väzieb fluórom zabezpečuje aj vyššiu selektivitu analýzy oproti iným halogénom.

Metóda je založená na zaznamenávaní excitačných spektier elektrónov typických dvojatómových molekúl. Dvojatómové molekuly absorbujú energiu kontinuálneho žiarenia, čím dochádza k tvorbe molekulárnych absorpčných spektier, ktoré sú dané prechodmi medzi rôznymi stavmi molekúl. Spektrá sa nachádzajú v UV a viditeľnej oblasti a vyznačujú sa výraznou rotačnou štruktúrou. Zároveň má molekulárne spektrum viac čiar než atómové, no šírka čiar je podobná [13,16,20,21,31].

Podstata stanovenia spočíva v prekrytí čiary zdroja žiarenia s rotačnou absorpčnou čiarou diatómovej molekuly. K vhodnému prekryvu je nutné použiť kontinuálny zdroj žiarenia (xenónová lampa), ktorý vie zabezpečiť rozsah vlnových dĺžok v značne širokom intervale (185-900 nm). Typické je použitie dvojitého monochromátora zabezpečujúceho vysoké rozlíšenie. Monochromátor disponuje hranolom k preddisperzii a Echelle mriežkou k dosiahnutiu rozlíšenia. K detekcii slúži CCD detektor. Rozklad zabezpečuje plameň alebo grafitová pec. Grafitový povrch pece sa v súčasnosti takmer výhradne pokrýva pyrolytickou vrstvou a prítomná môže byť platforma (napr. PIN).

Z dvojatómových molekúl tvorených fluórom nutných k molekulárnej absorpcii ponúka najlepšiu citlivosť GaF [3,18,19,31], i keď molekuly ako CaF [5,13,17,21,28,32–34] alebo SrF [22,34,35] ponúkajú väčšiu tepelnú stabilitu. Výhodou GaF je väčšia robustnosť a odolnosť voči interferenciám, i keď za cenu použitia komplexných zmesí modifikátorov [3,5,36]. Aj napriek najvyššej citlivosti GaF sa v najväčšej miere používa molekula CaF [5,13,17,21,28,32–34]. Molekula tvorená gálium sa uplatňuje pri vzorkách so stopovým množstvom F, alebo naopak, pri vysokých koncentráciách (napr. vzorky zubnej pasty) [37].

Aplikácia HR-CS MAS pre stanovenie fluóru sa osvedčila najmä u vzoriek vody [3,4,4,20,22,35], pôdy [34], uhlia [38] či potravín (napr. mlieko, čaje, víno, múka) [13,21,33], prípadne produktov ropného priemyslu [17,28]. Metóda je vhodná na stanovenie celkového fluóru (teda kovalentne viazaného aj iónového), na rozdiel od IC a ISE, ktoré stanovujú len

iónové formy F [30]. Výhodou metódy je možnosť použitia organických aj anorganických rozpúšťadiel [13,16,20,21,31].

2.3.1 Odber a úprava vzorky

Odber, transport a úprava vzoriek podlieha zaužívaným postupom analytickej chémie, prípadne stopovej analýzy. Dôraz sa kladie na správny postup odberu (pri vzorkách zo životného prostredia a potravín) a zabránenie kontaminácie a znečisteniu vzorky. Použiť sa môžu stabilizátory pre nestabilné vzorky.

Problémom pri analýze fluóru môže byť klasické okyselenie vzoriek (vodného charakteru) pre stabilizáciu. Použitie tvrdých techník rozkladu, či už kyselinami alebo tavením, môže viesť k strate analytu. Fluór má tendenciu tvoriť HF a môže tak dochádzať k zníženiu výťažnosti. Preukázaný bol pokles signálu o 4%, čo viedlo k postupu bez použitia HNO₃ [15]. Vyhnúť sa stratám, alebo ich obmedziť, je možné použitím uzavretých rozkladných systémov prípadne techník umožňujúcich priame stanovenie [1,2]. Pre vzorky pevného skupenstva (napr. múka) je vhodná tvorba suspenzie. Výrazné rozdiely v citlivosti oproti forme vodného roztoku (pri stanovení molekulou CaF) sa nepreukázali (vplyv nespektrálnych interferencií bol minimálny) [13].

Extrakcia je dôležitým krokom úpravy vzorky najmä pri analýze fluóru vo vzorkách zo životného prostredia. Osvedčenou metódou je extrakcia na tuhej fáze ponúkajúca rôzne typy sorbentov a modifikácii. To je vhodné najmä pri analýze organicky viazaného fluóru, keďže existuje značné množstvo zlúčenín. Pri extrakcii dochádza súčasne k separácii organického fluóru od anorganicky viazaného, kde EOF je viazaný na sorbent SPE kolóny, zatiaľ čo anorganický fluór sa rozpustí vo vodnom prostredí a je odstránený. Vhodným sorbentom SPE pre dané stanovenie je živica. Z chemického hľadiska ide o pyrolidínom derivatizovaný divinylbenzén (pre Oasis HBL patrónu). Použité môžu byť a silikagelové sorbenty (prípadne alkylované – C18). Testovaná bola patróna so živicovým sorbentom, na ktorej sa analyzoval organický fluór vo vzorkách riečnej vody. Daný divinylbenzénový sorbent dosiahol najvyššie koncentrácie fluóru [4,39].

Faktorom ovplyvňujúcim sorpciu kolóny je hodnota pH vzorky. V štúdiu sa testovalo rozmedzie pH 2–9. Najvyššia koncentrácia fluóru bola zaznamenaná v kyslom prostredí (pri pH 2) [4].

Dôležitým krokom pri SPE extrakcii je výber elučného činidla. Ukázalo sa, že metanol je vhodnejší než acetonitril, a taktiež je lepšou voľbou než kombinácia v zmesi metanol-acetonitril. Ako elučné činidlo bol testovaný taktiež NH_4OH (vo vodnom roztoku). Skúmal sa vplyv koncentrácie amónneho hydroxidu na mieru elúcie. Koncentračný rozsah hydroxidu činil 0,1–0,001% a použitá bola odlišná patróna – OasisWAX. Pri koncentrácii 0,1% bola výťažnosť značne znížená, na druhú stranu, 0,001% NH_4OH nebol schopný odeluoat' dostatočné množstvo fluoridových iónov. Ako ideálna sa preukázala stredná koncentrácia, a to 0,01% $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ [4,39,40].

Hodnoty LOD sú nižšie u SPE HR-CS GFMAS, než u analýzy bez extrakčného kroku. Konkrétne hodnoty LOD pre stanovenie vo vzorkách vody boli $0.88 \mu\text{g L}^{-1}$ a $2.64 \mu\text{g L}^{-1}$ (s SPE a bez extrakčného kroku). Podobný trend bol zistený aj pri hodnotách LOQ: $2.94 \mu\text{g L}^{-1}$ vs. $8.79 \mu\text{g L}^{-1}$ (s SPE a bez SPE kroku) [4]. Výsledné detekčné limity tak boli vhodné aj pre ťažko stanoviteľné EOF vo vzorkách vody. Štúdia preukázala, že výhodou metódy je aj nízky výskyt interferencii a minimálne straty analytu pri separácii a jedná sa o značne citlivú a selektívnu metódu [4,39,41].

Vhodnou metódou pre úpravu vzoriek k analýze fluóru je aj extrakcia medzi kvapalnými fázami. LLE bola porovnávaná s extrakciou na pevných fázach v modifikáciách SPE-HBL a SPE-WAX. Porovnávaná bola výťažnosť extrakčných systémov vo vzorkách ľudského séra a placenty (analyzovaná pomocou HPLC-MS). Najlepšie výsledky vykazovala SPE-WAX s priemernou výťažnosťou 75% na testovaných štandardoch. SPE-HBL mala priemernú výťažnosť 59 % a najslabší výsledok bol zistený u LLE metódy – 51 % [42]. Výsledky sa líšili pre typ testovaných látok – u PFCA bola metóda SPE-HBL účinnejšia a preukázala vyššiu výťažnosť, zatiaľ čo u PFSA mala LLE iónových párov podobnú výťažnosť. Taktiež má LLE podobnú výťažnosť pre PFSA ako u SPE-WAX, no u PFCA je nižšia [41,42].

Výťažnosť metódy iónových párov je ovplyvnená schopnosťou vytvoriť stabilné iónové páry medzi analytom a činidlom iónových párov. Niektoré hydrofilné fluórované zlúčeniny nemusia byť schopné tvorby stabilných párov (napr. PFAA s krátkym reťazcom), alebo naopak, môžu sa viazať s matricou a znižovať tým výťažnosť (napr. PFAA s dlhým reťazcom). Metóda LLE sa preukázala ako vhodná pre extrakciu zlúčenín s dlhými reťazcami (napr. C13, C15, C16 PFCA alebo C12 PFSA), zatiaľ čo u PASF alebo fluórtelomérnych zlúčenín (FTCA, FTSA) vykazovala najhorší výsledok [42].

Jedným z možných spôsobov separácie je použitie nanočastíc. Separácia sa vykonala pomocou metódy DMSPE a materiál vzorky sa naviazal na nanočastice TiO_2 , ktoré boli pridané do roztoku vzorky ako adsorbent. Naviazanie fluóru prebiehalo počas homogenizácie vzorky s nanočasticami a za súčasného použitia ultrazvuku, ktorý podporoval disperziu, naviazanie fluóru na nanočastice a skrátenie času postupu. Extrakcia bola testovaná na vzorkách vody (jazerná, vodovodná, studničná a morská voda) a vzorkách bylín [20,43].

Práve vodné vzorky sú vhodné pre využitie nanočastíc, no najmä za enviromentálnymi účelmi, ako je čistenie vôd, kde sa častice využívajú v spojení s fotokatalýzou [20,44].

Vplyv adsorpcie fluóru na častice TiO_2 ovplyvňuje mieru zakoncentrovania. Vplyvajúcim faktorom je množstvo použitých nanočastíc. V štúdiu sa testoval rozsah 5 – 40 mg, kde najvyššia efektivita a najvyšší signál bol detekovaný pri množstve častíc nad 20 mg [20]. Ďalším faktorom je hodnota pH – adsorpcia bola testovaná v rozsahu pH 2 až 11. K modulácii pH boli použité NaOH a HNO_3 . Najlepšiu adsorpciu preukázali nanočastice do hodnoty pH 5, v rozmedzí pH 5 a viac adsorpcia klesala (kvôli prítomnosti OH^- iónov konkurujúcim pri adsorpcii fluoridovým iónom). Ako ideálne pH bolo stanovené a v štúdiu používané s hodnotou 4 [20]. Testovaným faktorom bola aj doba ultrazvukovej disperzie. Energia ultrazvukových vln znižuje častice sorbentu, čím zväčšuje pomer plochy a objemu. Testovaný časový interval bol 5 až 30 sekúnd. Prvých desať sekúnd absorbancia rástla, následne zotrvala na konštantnej úrovni. Časový interval desať sekúnd bol využívaný v štúdiu [20]. Po extrakcii bola vzorka odstredená centrifugáciou, a to v časovom intervale 1 – 6 minút. K úplnému usadeniu došlo po troch minútach a úroveň absorbancie už nerástla [20].

Pri testovaní extrakčnej metódy neboli pozorované žiadne interferencie, čo môže byť výsledkom úspešnej predkoncentrácie a extrakcie pomocou nanočastíc. Výber titánových nanočastíc bol podmienený ich špecifickým povrchom s dobrou adsorpciou, taktiež rýchlosťou adsorpcie, zdravotnou nezávadnosťou, nízkou cenou a chemickou stabilitou v kyslých aj alkalických podmienkach. Výsledkom metódy bol limit detekcie $0,13 \text{ ng mL}^{-1}$ a predkoncentračný faktor pre F bol 7 [20]. Metóda je vhodná pre analyty v komplexných maticiach a nevyžaduje použitie organických rozpúšťadiel, čo je taktiež výhodou [20].

Existuje ale väčšia škála nanočastíc, ktoré sú schopné separácie a úpravy vzorky, ako napr. uhľikové, silicové alebo polymérne nanočastice. Je otázkou, do akej miery sú schopné sa podieľať na extrakcii látok obsahujúcich fluór pri použití techniky HR-CS MAS [45].

Väčšina nových extrakčných postupov sa porovnáva so SPE, keďže ide o častú a univerzálnu metódu. Extrakcia tuhou fázou ponúka široké možnosti modifikácie na základe použitia rôznych typov sorbentov. K extrakcii fluóru boli použité napr. SPE kolóny s aktívnym uhlím, nanometrovým zirkónom (ZrO_2) alebo magnetické nanočastice oxidu železa (MIONs). Využitie má aj mikroextrakcia tuhou fázou karboxenpolydimetylsiloxánovým vláknom (CAR/PDMS) [20,43].

Ultrazvuková extrakcia s nano-TiO₂ preukázala adekvátne hodnoty LOD, ktoré boli porovnateľné s LOD nanometrového zirkónu (stanovenie iónovou chromatografiou) a zároveň bol detekčný limit o dva rady nižší než u magnetických nanočastíc oxidu železa (spektrofotometrické stanovenie), či u head-space mikroextrakcie (HS-SPME) so siloxánovým vláknom (stanovenie plynovou chromatografiou). Naopak, pri použití SPE so sorbentom z aktívneho uhlia a následnou analýzou RP-HPLC bol detekčný limit magnetických nanočastíc oxidu železa 7x horší. Prínos metódy je viditeľný aj pri porovnaní hodnôt minimálnej detekcie bez prekoncentračného kroku: LOD pre DMSPE činí $0,13 \mu\text{g L}^{-1}$, zatiaľ čo u HR-CS ET MAS $26\text{--}380 \mu\text{g L}^{-1}$ (s použitím CaF; pre GaF $0,26\text{--}0,9 \mu\text{g L}^{-1}$) [20].

2.3.2 Výber vhodného molekulárneho činidla

Keďže fluór nie možné stanoviť metódou AAS priamo, vzhľadom k rezonančným čiaram F v oblasti krátkych vlnových dĺžok (približne 95 nm), je nutná tvorba dvojatómových molekúl a záznam molekulárnych spektier. Dvojatómové molekuly fluóru absorbujú žiarenie pri vyšších vlnových dĺžkach a je možné využiť metódu HR-CS GFMS. Vhodnými prvkami reagujúcimi s fluórom sú kovy, napr. vápnik, gálium, hliník alebo stroncium (dochádza k tvorbe CaF, GaF, AlF, SrF v kondenzovanej fáze). Podmienkou je stabilita molekúl umožňujúca meranie absorbancie, schopnosť zotrvať v peci pri širokom teplotnom rozsahu a disociačná energia molekuly väčšia než 500 kJ mol^{-1} . Práve veľkosť disociačnej energie zabezpečuje „pevnosť“ molekuly a jej ochranu pred tepelným rozkladom. Dôležité je zabezpečenie dostatočnej citlivosti analýzy aj pre stanovenie nízkych koncentrácií, v akých sa zvyčajne fluór nachádza. Taktiež sa prihliada na cenu činidla a zároveň by sa malo jednať o prvok, ktorý nie je prítomný vo vzorke v nadmernom množstve [35,46].

2.3.2.1 *CaF*

Vápnik je vhodným činidlom pre stanovenie fluóru vďaka tomu, že disponuje disociačnou energiou väčšou než 500 kJ mol^{-1} , a zároveň molekula absorbuje žiarenie vo vhodnej vlnovej dĺžke (resp. vlnových dĺžkach) pre techniku AAS. Proces stanovenia F prostredníctvom vápenatej zlúčeniny ovplyvňuje viacero faktorov. Jedným z nich je aj množstvo použitého vápnika, ktorý je podstatný pre stanovenie, resp. účinnosť tvorby CaF. Sledovaný bol koncentračný rozsah roztoku vápnika 500 až $10\,000 \text{ mg L}^{-1}$, čo odpovedalo 5 – $100 \text{ } \mu\text{g Ca}$. Koncentrácia CaF sa lineárne zvyšovala po úroveň $10 \text{ } \mu\text{g Ca}$ a maximum dosiahla pri množstve $20 \text{ } \mu\text{g Ca}$. Taktiež bolo vyskúšané množstvo $30 \text{ } \mu\text{g Ca}$, no ani to už nevedlo k zmene absorbancie [21].

Účinnosť tvorby CaF môžu negatívne ovplyvniť interferencie s matricou, no nespektrálne interferencie boli prítomné len v minimálnej miere, keďže pri dostatočnom množstve vápnika reagoval fluór prednostne práve s Ca [21]. Sledovaný bol taktiež vplyv matrice na účinné množstvo vápnika. Pri analýze vzorky uhlia bol sledovaný rozsah $0,02$ až $0,2 \text{ mg Ca}^{2+}$, v rámci ktorého došlo k nárastu absorbancie, a jej maximum bolo pri hmotnosti $0,1 \text{ mg Ca}^{2+}$ [5]. Počas stanovenia fluóru vo vzorke čaju bolo použitých $0,01 \text{ mg Ca}^{2+}$ [32] a pri testovaní vzoriek rastlinného materiálu sa použilo $0,015 \text{ mg Ca}^{2+}$ [16]. Množstvo použitého vápnika je rádovo rozdielne a podľa všetkého je ovplyvnené typom matrice (preto najvyššie množstvo Ca^{2+} pri testovaní uhlia, keďže vo veľkej miere spotrebúva vápnik pri tvorbe karbidov) [5,16,32].

Na rôznych typoch vzoriek sa porovnával aj limit detekcie a kvantifikácie metódy. Pri stanovení fluóru vo vzorkách vína metódou HR-CS GFAAS bol LOD $0,18 \text{ ng F}$ [21]. Pri priamom stanovení F v uhlí bol dosiahnutý podobný limit detekcie, $0,3 \text{ ng fluóru}$ [5], no pri stanovení v rastlinnom materiáli bol LOD rádovo nižší, $0,036 \text{ ng F}$ [16]. Pri stanovení vzoriek čaju bol limit detekcie horší, činil $1,6 \text{ ng F}$ [32].

2.3.2.2 *GaF*

Gálium je ďalším z preferovaných kovov vhodných pre tvorbu dvojatómových molekúl potrebných pre stanovenie fluóru. V plynnej fáze tvorí stabilnú zlúčeninu ideálnu pre molekulárnu absorpčnú analýzu. V porovnaní so zlúčeninami CaF, AlF alebo SrF je menej tepelne stabilný, no ponúka vyššiu citlivosť, väčšiu prispôsobivosť pri použití modifikátorov a zároveň je odolnejší voči interferenciám [31]. Stanovenie prebieha pri vlnovej dĺžke $211,196$

nm, čo je atomárna čiara gália. Experimentálny vlnový rozsah bol 211,1215 nm až 211,3732 nm [31].

Teplota pyrolýzy je podstatným faktorom pri modulácii absorpcie. Počas testovania vplyvu teploty došlo pri jej zvýšení v rozsahu 300–580 °C k navýšeniu absorpcie o približne 15 %. V intervale 600 až 650 °C bola absorpcia konštantná a následne, pri ďalšom zvyšovaní teploty, začala klesať. V štúdiu bola použitá teplota pyrolýzy 600 °C [31], čo je viac než v práci Heitmana a kol. [47], kde bola použitá teplota 500 °C. Nižšiu teplotu (550 °C) taktiež použili aj Gleisner a kol. [37], pri analýze zubnej pasty.

Zvýšená teplota je výhodná pre lepšie odstránenie prchavých látok. S modifikátorom (zirkón a vápnik) došlo k pyrolýze až pri 700 °C, no zároveň sa tvorili nežiadúce interferencie s CaF. Taktiež bola skúmaná teplota pre odparovanie, ktoré bolo dostačujúce pri teplote 1540 °C (ideálny teplotný rozsah 1400–1600 °C). Podobné teploty boli zistené aj v štúdiu Leya a kol. [15].

Pri nepriamom stanovení fluóru je podstatné použitie modifikátora, ktorý zlepšuje premenu analytu na GaF, bráni stratám F pri nízkych teplotách, a taktiež zvyšuje citlivosť a tvorbu ostrého signálu. Ako modifikátor bola použitá zmes Pd/Zr [31]. Optimalizačným faktorom bolo množstvo modifikátora, ktorá činila 7,5 µg Pd a 0,15 µg Zr [31]. Jedná sa o navýšenie v porovnaní s predchádzajúcim výskumom [3], kde sa použilo 5 µg Pd a 0,1 µg Zr. Zvýšenie hmotnosti viedlo k zlepšeniu citlivosti o 10 %. Ako modifikátor je vhodné použiť aj Ru, ktoré bráni tvorbe GaO. Oxid gália sa prejavuje rušivými vplyvmi a znížením tvorby a citlivosti GaF. Použitých bolo 1 µg Ru [31] vo forme chloridu (RuCl₃).

Vplyv na výslednú absorpciu má aj množstvo použitého Ga. Gárium sa pridávalo v podobe monohydrátu Ga(NO₃)₃, ktorý sa aplikoval dvomi spôsobmi – ako roztok činidla aplikovaný na povrch grafitu (spolu so zmesou Pd/Zr) a zároveň priamo do vzorky. Na grafit sa Ga nanášal v hmotnostiach do 600 µg, ideálna hmotnosť činila 500 µg. Do vzorky sa aplikovalo 20 µg Ga [31]. Väčšie hmotnosti nie sú vhodné vzhľadom k obmedzenej kapacite grafitovej trubice a tvorbe zákalu v roztoku Ga(NO₃)₃ pri vyšších koncentráciách [31,48].

Metóda preukázala LOD 0,43 µg L⁻¹ F [31], čo je viac-menej porovnateľné s inými prácami [3,19,37,47–49]. Jedná sa tak o hodnoty nižšie než pri použití molekulotvorných činidiel Ca, Sr alebo Al. Výhodou metódy je taktiež možnosť dávkovania molekulárných činidiel do grafitovej peci alebo priamo do vzorky, a tiež zvýšenie efektívnosti pyrolýzy použitím vyššej teploty. Umožnené je aj použitie vodných roztokov ako kalibračných štandardov.

Metódu je možné použiť napr. pri stanovení fluóru v biologickom materiály, kde je nutný kyslý rozklad a potrebné pracovať za nízkeho pH [31,48].

Vo výsledku tak GaF umožňuje spomedzi dvojatómových molekúl jednu z najcitlivejších detekcií. Nevýhodou sú vysoké hodnoty slepého pokusu a nutnosť použiť vysoké množstvá gália, čo vedie k zvýšenej šanci znečistenia pri použití modifikátoru a nutnosti použiť vysokočisté soli gália [17].

2.3.2.3 SrF

Fluór je možné stanoviť aj pomocou zlúčeniny SrF. Táto molekula vzniká rozkladom činidla SrF₂. Pre detekciu SrF boli testované vlnové dĺžky s ohľadom na čo najlepšiu absorbciu. Absorbancia žiarenia prebiehala pri 665,541, 665,246, 663,253, 651,187, 641,767, 577,950, 364,602, 352,970 a 304,150 nm. Vhodnú absorbciu preukázali vlnové dĺžky 651,187 a 663,253 nm, pričom citlivosť SrF na úrovni 651,187 nm bola 40-krát väčšia než pri 663,253 nm) [35]. V štúdií tak bola následne používaná vlnová dĺžka práve 651,187 nm [35].

Pyrolýza bola účinná pri teplote 800 °C a atomizácia pri 2200 °C [35]. V štúdií sa tiež testoval vplyv modifikátorov, konkrétne boli použité Pd, Pd+Mg, Ir a Zr. Paládium a horčík preukázali negatívny vplyv a zhoršenie citlivosti, konkrétne dochádzalo k tvorbe a interferenciám s MgF. Podobné výsledky boli dosiahnuté aj s Ir a Zr a použitie modifikátorov pre dosiahnutie lepšej citlivosti nie je vhodné. Množstvo použitého Sr sa skúmalo v rozsahu 3 až 100 µg. Ideálne množstvo pre zachovanie linearitu bolo 20 µg [35]. Pri použití väčšej koncentrácie roztoku stroncia došlo k zvýšeniu citlivosti, no zároveň k rozdeleniu signálov a zníženiu presnosti [35].

Nevýhodou použitia Sr môže byť tiež tvorba interferencií. Dochádza k reakcii s halogénmi (brómom a chlóróm) alebo aj aniónmi PO₄³⁻ a SO₄²⁻. Výsledkom je znížená tvorba SrF. Pri vzorkách bez matrice je efekt menší. Taktiež je vhodnejšou metódou kalibrácie použitie štandardných prídavkov než kalibračných roztokov vzhľadom k negatívnemu vplyvu matrice [35].

2.3.3 Optimalizácia teplotného programu

Cieľom optimalizácie je nájsť čo najvhodnejšie podmienky pyrolýzy pre docelenie čo najväčšej citlivosti stanovenia, a zároveň čo najmenších strát analytu. Jedným z faktorov

ovplyvňujúcich pyrolýzu a odparovanie sú modifikátory, ktoré sa viažu na povrch komory (pece), konkrétne na pyrolytický grafit (PG). Prítomnosť modifikátoru bráni v naviazaní vápniku na grafit, teda vzniku karbidov (CaC_2). Zároveň stabilizuje vznikajúci CaF. Vhodným materiálom pre modifikátor je Pd alebo Ir [5].

Teplota pyrolýzy bola testovaná vzhľadom k maximálnemu detekovanému signálu (absorbancie) a teplotné optimá boli porovnávané pre pyrolýzu bez modifikátorov a s Pd, resp. Ir modifikátorom [5]. Vhodnou teplotou pyrolýzy sa javí byť 700 °C (s modifikátorom) [5], čo potvrdzujú aj štúdie kvapalných vzoriek [22,32].

Dané teploty sú vyššie, než pri použití molekuly GaF, kde sa ako vhodná teplota pyrolýzy osvedčila hodnota 500 °C [15,19,47], resp. 550 °C [3,37]. Vyššia teplota je vodná z dôvodu odstránenia prchavých látok. Testovaná bola aj teplota pyrolýzy 700 °C [48], no zvýšila sa prítomnosť interferencii CaF a GaF.

Teplota odparovania CaF bola podobná pri použití modifikátoru (2200 °C), aj pri jeho absencii (2100 °C), a nemala podstatný vplyv na výsledný signál. Vhodná teplota odparovania je práve 2100 °C [5], keďže nad touto hranicou má CaF vyššiu mieru rozkladu [5]. U GaF bola opäť preukázaná nižšia teplota 1540 °C [3,31].

2.3.4 Voľba vlnovej dĺžky

Obvyklým zdrojom žiarenia pre AAS je výbojka s dutou katódou (HCL). Táto lampa je vhodná pre stanovenie kovových prvkov a ich atómových spektier, no nie pre molekulárne spektrá (napr. fluóru). Problém spočíva v neprekrývaní atomárnej čiary lampy s molekulárnou čiarou dvojatómovej molekuly. Problémom sú aj interferencie spôsobené prekrývaním s čiarami plynných prvkov matrice. Tento problém je schopná vyriešiť xenónová lampa ako náhrada klasickej HCL. Spolu s dvojitým monochromátorom a CCD detektorom poskytuje citlivú analýzu. Výhodou zostavy je aj možnosť stanoviť spektrá pre vlnové dĺžky v blízkosti pracovnej vlnovej dĺžky [21,46].

Pre stanovenie metódou HR-CS GFAAS je dôležitá disociačná energia danej dvojatómovej molekuly – energia by mala byť väčšia než 500 kJ mol⁻¹. Výber vhodnej vlnovej dĺžky k stanoveniu fluóru je podstatným krokom pre získanie dostatočne citlivých spektrálnych čiar. Veľkosť disociačnej energie vychádza z absorpčného koeficientu, a teda jednoduchosťou, resp.

zložitou prechodov medzi energetickými hladinami molekuly v plynnom stave. Čím je disociačná energia väčšia, tým je molekula tepelne stabilnejšia [3,21].

Výber vlnovej dĺžky je dôležitým krokom ako získať čo najcitlivejšie výsledky a zároveň sa vyhnúť interferenciám. Okrem samotnej citlivosti vybranej vlnovej dĺžky je žiadúce, aby sa v okolí nevyskytovali susedné spektrálne línie (napr. pôvodom z prvkov matrice), ktoré by spôsobovali prekryv nami zvolenej vlnovej dĺžky [50].

Výber vhodného vlnového intervalu okrem ovplyvnenia citlivosti analýzy obmedzuje použitie niektorých metód. Problematickým spôsobom stanovenia fluóru sú napr. AES metódy, kde dochádza k absorpcii vo vákuovej UV oblasti [21].

V tabuľke sú uvedené niektoré molekuly vhodné pre MAS analýzu a ich disociačná energia D_0 a vlnová dĺžka absorpcie žiarenia [5,28,51].

Tab. 1 Hodnoty disociačných energií a vlnových dĺžok vybraných činidiel pre MAS

Molekula	D_0 (kJ mol ⁻¹)	Vlnová dĺžka (nm)
GaF	584	211.248
CaF	529	606.440
SrF	538	651.187
BaF	580	495.088/495.263*

* absorpcia meraná simultánne pre dve vlnové dĺžky kvôli slabej citlivosti

2.3.5 Voľba chemického modifikátora

Použitie modifikátora je vhodné pre podporu tvorby dvojatómových molekúl a zlepšenia (prípadne umožnenia) absorpcie žiarenia. Modifikátor môže mať vplyv na odparovanie a pyrolýzu. Účinok je daný tvorbou interkalačných zlúčenín s grafitom, čím bráni reakciám dvojatómových molekúl s grafitovým povrchom cely (napr. pri CaF znižuje tvorbu karbidu vápnika), ktoré tým stabilizuje. Podstatný je výber vhodného prvku s funkciou modifikátora. Jedným z prvkov s využitím vhodným pre účel modifikátora je magnézium. Mg vykazuje žiadaný účinok a zvyšuje teplotu pyrolýzy o 200 °C bez toho, aby došlo k zmene citlivosti stanovenia [47]. Dobrou voľbou sa ukázalo byť Pd, ktoré zabránilo strate gália z prchavej formy GaO a umožnilo žiadanú absorpciu pri vlnovej dĺžke 211,203 nm) [3].

K stratám fluóru môže dochádzať aj v podobe HF (počas sušenia a pyrolýzy). V tomto prípade sú vhodným modifikátorom sodné soli v podobe vodných roztokov. Pri použití dochádza k tvorbe NaF, a taktiež zvýšenej tvorbe GaF [3,5].

2.3.6 Praktická aplikácia MAS pre stanovenie fluóru

2.3.6.1 Analýza vzoriek životného prostredia

Analýza pitných, minerálnych a povrchových vôd

Jednou z možností použitia fluóru je fluorizácia pitnej vody. Taktiež dochádza k prieniku fluóru tvoreného pri priemyselnej činnosti do prírodných alebo úžitkových vôd [4]. Z toho vyplýva častá prítomnosť vody ako matrice pri stanovení fluóru, resp. rozpustných fluoridov [3,4,15]. Okrem fluóru obsahuje vodná matrica značné koncentrácie vápnika, magnézia a chloridov, ktoré sa potencionálne môžu podieľať na interferenciách pri stanovení a viesť ku zníženiu tvorby dvojatómovej molekuly fluóru (napr. GaF) [3,4,15].

V štúdií [4,15] vzoriek riečnej vody, ktorá analyzovala rozpustné fluoridy, nezaznamenala negatívny vplyv iónov Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} a Cl^- na absorpciu GaF. Vplyv na interferencie tak môže mať napr. koncentrácia vzorky alebo typ vody (morská voda obsahuje väčší podiel iónov než riečna).

Dôležitým krokom analýzy sa javí byť spôsob dávkovania na platformu grafitovej pece. V rámci analýzy riečnej vody bol popísaný rozdiel dávkovania vzorky s pridaním organického rozpúšťadla a bez jeho prítomnosti. Pre vzorku bez prítomnosti organickej zložky je vhodné dávkovať činidlá tvoriace molekuly, modifikátory a stabilizátory až po nadávkovaní vzorky. V prípade organického roztoku vzorky je lepšie uplatniť opačný postup a najprv dávkovať prídavné látky než vzorku. Ak sa postup prevedie v opačnom poradí, nedôjde k vytvoreniu stabilnej kvapky a dochádza k strate vzorky [4].

Pri analýze povrchových vôd býva problémom nízka koncentrácia prítomného fluóru. To vyžaduje zakoncentrovanie vzorky, napr. technikou SPE. Táto technika umožňuje tiež izoláciu organického fluóru od anorganickej formy, kde sa zachytí organický fluór a anorganická zložka, ktorá je rozpustná vo vode, sa vymyje [4,15].

Vhodnými vzorkami pre analýzu sú aj rastlinné tkanivá [20]. Fluór má na vegetáciu negatívny vplyv a môže spôsobovať poruchy rastu a poškodenie listov rastlín. Úprava vzoriek spočíva

z mletia a filtrovania cez polystyrénové sito, aby sa dosiahla rovnomerná veľkosť častíc. K rozkladu vzorky môže byť použitá mikrovlnná digestia. Limit detekcie metódy analyzujúcej rastlinný materiál bol $0,36 \mu\text{g g}^{-1}$ [16]. Analýza nepreukázala prítomnosť interferencií [20], čo mohlo byť výsledkom predkoncentračného kroku, kedy bola vzorka separovaná pomocou DMSPE a nano-TiO₂ častíc. V rastlinnom materiáli sa môžu vyskytovať prvky ako Al, Ca, Cl, Cu, K, Mg, Mn alebo Zn v pomerne vysokých hodnotách, no výťažnosť metódy bola adekvátna a interferencie iónov je možné zanedbať [20].

Analýza uhlia a petrochemických produktov

Analýza uhlia je možná v pevnom stave, čo prináša viacero výhod [38]. V prvom rade nie je nutná úprava vzorky, čo zjednodušuje proces analýzy. Zároveň je stanovenie vysoko citlivé s malou mierou systematických chýb a taktiež sa znižuje miera strát a kontaminácie vzorky. Ako dvojatómová molekula bol použitý AlF [38]. Obmedzením použitia pevnej vzorky je maximálna vhodná hmotnosť k analýze, ktorá sa týka aj východiskovej zlúčeniny poskytujúcej hliník, konkrétne Al₂O₃. Maximálna hmotnosť oxidu hlinitého bola 0,6 mg. Pri väčších množstvách sa môže prejavíť vysoký signál pozadia. Problémom môžu byť aj plynné formy Al, Al₂ a Al₂O, ktoré vznikajú pri reakcii s grafitovou platformou. Limit detekcie metódy bol $0,17 \mu\text{g g}^{-1}$ [38].

Analýza ropy a príslušných produktov a derivátov je nutná v rámci environmentálnej analýzy [28]. Ťažba a spracovanie ropy je jedným z najnegatívnejších faktorov ovplyvňujúcich životné prostredie a stanovenie ropných produktov má silné uplatnenie. Analýze podliehajú taktiež ropné kaly, ktoré sú výsledkom spracovania ropy, a pred konečným miestom určenia sa analyzuje prítomnosť kovov, toxických organických látok a tiež fluóru [28].

Zvyčajne pevné vzorky ropných odpadov sa pred analýzou lúhujú v kyseline octovej, čo slúži k testovaniu toxicity. Vzorky sa analyzujú v podobe suspenzie, aby došlo k zníženiu množstva materiálu potrebného k stanoveniu. Ropa a jej produkty/odpady disponujú zložitou maticou a vzorky je vhodné podrobiť testom výťažnosti [28].

Kedysi, pri použití iných metód analýzy než je HR-CS MAS, bolo nutné vzorky rozložiť [18]. K rozkladu slúžilo napr. spaľovanie s Na₂O₂ a KNO₃ alebo dehalogenácia sodíkom [18], čo sú náročné procesy škodlivé pre životné prostredie. V súčasnosti sa častým cieľom analýzy stáva len organická forma halogénu a je nutné odstrániť anorganickú zložku. K tomu je vhodná

extrakcia kyselinou dusičnou [18]. Problémom stanovenia fluóru v ropných produktoch je absencia certifikovaných produktov ropy s definovaným množstvom F [18].

Pri stanovení benzínu je vhodné vzorku riediť v organickom rozpúšťadle. Činidlom schopným rozpustiť mnohé ropné produkty je napríklad xylén [17]. Vlastnosti analyzovaného benzínu závisia od jednotlivých prítomných zložiek, ktoré majú vplyv na fyzikálne vlastnosti benzínu ako teplota varu (v rozmedzí od 30 do viac než 200 °C) a tlak pár (od menej ako 20 kPa do viac než 80 kPa pri teplote 37,8 °C). Rozdielna je aj prchavosť, kde izomerizát je najviac prchavý, no benzín z hydrokrakovania vykazuje najnižšiu prchavosť. Rozdielne vlastnosti zložiek benzínu vplyvajú na absorbanciu žiarenia a citlivosť merania, a teda aj na spektrálne vlastnosti [18].

Na interferenciách pri analýze benzínu sa môžu podieľať molekuly CS, NO, SiO, OH a PO [18]. Interferencie spočívali v tvorbe kompetitívnych molekúl s fluórom alebo gáliom [18]. Interferencie zapríčiňujú nižšie hodnoty pre fluór. V štúdiu [18] sa preukázal vplyv OH molekúl a čiastočný vplyv CS a SiO. Nevýhodou metódy HR-CS MAS je závislosť signálu na forme analytu, čo môže byť problémom pri zložitosti vzoriek ropy. Metóda analýzy benzínu a pridružených komponent preukázala LOD 0,6 mg L⁻¹ pre roztoky vzoriek, u pôvodnej vzorky bol detekčný limit 2 mg kg⁻¹ [18].

Pri analýze ropných a plynárenských zvyškov bol použitý CaF ako diatomická molekula, ktorá preukázala pri odparovaní a pyrolýze vysokú teplotnú stabilitu a správala sa nezávisle od matrice. Rozdiel v intenzite signálov sa prejavil pri výluhoch s rozdielnou hodnotou pH (boli testované výluhy extrakčných roztokov s pH 2,88 a 4,93), čo súvisí s rozdielnou kapacitou vylúhovania v kontakte s danou matricou (a zložitou samotného odpadu). Zistený limit detekcie bol 0,01 mg L⁻¹ [28].

2.3.6.2 Analýza potravín a hygienických potrieb

Mlieko je jednou z potravín, ktorá býva fluoridovaná (z dôvodu prevencie zubného kazu) [33]. Zaujímavou možnosťou stanovenia sa javilo byť použitie vápnika prítomného v mlieku pre tvorbu dvojatómovej molekuly CaF. Výsledná absorbanca sa ukázala ako veľmi nízka a bolo nutné dodatočne pridať molekulotvorné činidlo [33]. Oproti vodným roztokom reaguje vápnik a fluór aj s inými prítomnými prvkami a minerálmi. V mlieku sa hojne vyskytujú napr. fosforečnany [33]. Dôležité je tiež myslieť na vhodný spôsob zostavenia kalibrácie, riedenia vzorky a prípravy štandardov, najmä v prípade, ak je použitá vzorka s pôvodnou matricou

(mlieko), no štandardy sú povahy vodného roztoku (bez matrice), čo môže viesť ku chybným výsledkom. Priemerný limit detekcie metódy dosiahol $0,026 \mu\text{g mL}^{-1}$ [33].

Prítomnosť fluóru vo víne je definovaná už poľnohospodárskym procesom, v rámci ktorého sú vinice ošetrované pesticídmi obsahujúcimi F (kryolit) [21]. V analýze prítomnosti fluóru sa nepreukázal [21] vplyv matrice vína na tepelné chovanie CaF. Zároveň boli pozorované len zanedbateľné vplyvy interferencií matrice a analýza bola nezávislá od matrice aj chemických foriem vzorky (ak bolo prítomné dostatočné množstvo vápnika). Výhodou metódy HR-CS MAS pri analýze vína bolo stanovenie bez nutnosti úpravy vzorky a LOD činil $0,18 \text{ ng}$ [21].

Múka je vhodnou surovinou pre stanovenie vo forme suspenzie. Úprava vzorky spočíva v tvorbe kaše pomocou roztoku Tritonu [13]. V rámci analýzy múky metódou MAS neboli zistené spektrálne interferencie (napr. dané molekulou CaCl). Hodnoty absorbancie sa porovnávali vo vzorke s matricou a bez jej prítomnosti, no neboli prítomné významné rozdiely. To vylučuje prítomnosť nespektrálnych interferencií (daných napr. iónmi matrice). Limit detekcie metódy bol $0,22 \text{ ng}$ [13].

Fluór sa vyskytuje v 95 % zubných pást, čím je legitímnou matricou k analýze [50]. Prvok je v paste prítomný ako fluorid, či už v podobe SnF_2 , NaF alebo $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ [50]. Význam prítomnosti v paste je prevencia tvorby zubného kazu a tiež antibakteriálny účinok [50]. Dôvodom k analýze zubných pást je strata fluoridov v čase, pri dlhodobom skladovaní, resp. ich premena na nerozpustnú formu [50]. Primárnym účelom analýzy je overenie zdravotnej nezávadnosti produktu a spĺňanie požadovaných limitov obsahu fluóru [37]. Pred stanovením je nutné upraviť vzorku, k čomu dochádza rozpustením na emulziu v deiónizovanej vode. Vzorka sa nefiltruje a nie je nutná úprava hodnoty pH. V štúdiu [50] boli testované zložky NaF, amínfluorid a MFP. Neboli prítomné rozdiely v citlivosti pre dané analyty. Neboli zaznamenané ani interferencie vplyvom tvorby molekuly CaF, keďže vzorky boli značne riedené a použitý bol nadbytok činidla gália [37]. Metóda analýzy fluóru v zubnej paste sa vyznačovala limitom detekcie 5.5 mg L^{-1} . Analýza prebiehala bez koncentračného kroku a s použitím AlF ako absorbčnej molekuly [50]. Limit detekcie je pomerne vysoký, no v prípade zubnej pasty, obsahujúcej značné množstvá fluóru, adekvátny pre dostatočne citlivé stanovenie [50].

2.3.6.3 Analýza biologických materiálov

Biologické vzorky sú tvorené zložitou maticou [31], ktorá vyžaduje náležitú úpravu (napr. mikrovlnnou digesciou) [31]. Kyslé prostredie je vhodné pre analýzu biologických vzoriek. Schopnosť metódy HR-CS MAS analýzy aj v kyslom prostredí je výhodou oproti tradičným metódam typu ISE (ktorá neumožňuje stanovenie nezávislé na pH) [31]. V rámci štúdie [31] metódy boli analyzované živočíšne tkanivá a bola použitá komplexná zmes modifikátorov, čo umožnilo vyššiu teplotu pyrolýzy a dôslednejšie odstránenie matrice vzorky. Preukázaný bol len minimálny vplyv matrice na tvorbu interferencií a limit detekcie metódy činil $0,43 \mu\text{g L}^{-1}$ F [31].

V nasledujúcej tabuľke (tab. 2) je zhrnuté porovnanie priameho a nepriameho stanovenia F s ohľadom na typ vzorky, typ úpravy vzorky, analytickú techniku stanovenia a LOD metódy. Vzorky analyzované priamym stanovením boli v niektorých prípadoch pripravené na meranie riedením, navážením, ultrazvukovým odstránením CO_2 , vysušením vlhkosti prípadne mletím [1,3,5,16,21,33,35,37,51–56].

Tab. 2 Porovnanie vybraných metód stanovenia fluóru

Technika	LOD	Matrica	Kategória	Spôsob prípravy	LIT
HR-CS MAS	0.00036 μg	voda	enviroment	D.A.	[35]
	0.000105 μg	voda	enviroment	D.A.	[51]
	0.000105 μg	mlieko	potraviny	D.A.	[51]
	0,0003 μg	uhlie	fosílna palivá	D.A.	[5]
	0.00022 μg	múka	potraviny	suspenzia	[13]
	5.5 mg L^{-1}	zubná pasta	iné	suspenzia	[50]
	5 $\mu\text{g g}^{-1}$	oxid nóbia	enviroment	suspenzia	[57]
HR-CS GFMAAS	0,36 $\mu\text{g g}^{-1}$	rastlinný materiál	bio vzorky	D.A.	[16]
	0.0000052 μg	voda	enviroment	D.A.	[3]
	0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$	detská výživa	potraviny	D.A.	[54]
	0,00028 μg	ryby a morské plody	potraviny	D.A.	[53]
	0,26 $\mu\text{g L}^{-1}$	zubná pasta	iné	D.A.	[37]
	0,003 μg	koncentrát medi	iné	D.A.	[52]
HR-CS ETAAS	0,00026 μg	mlieko	potraviny	D.A.	[33]
HR-CS GFAAS	0,00018 μg	víno	potraviny	D.A.	[21]
TR-XRF	0,01-0,07 μg	voda	enviroment	D.A.	[55]
	5 mg L^{-1}	voda	enviroment	D.A.	[55]
LIBS	1.18 - 0.47 wt%	skloionoméry cement	iné	depozícia práškových vzoriek	[58]
	14,4 mg kg^{-1}	cigarety	botanika	D.A.	[56]
ICP-MS	N	pôda	enviroment	mikrovlnné spaľovanie	[59]

ICP-OES	16 $\mu\text{g g}^{-1}$	minerálne doplnky	farmaceutika	pyrohydrolyza	[60]
IC	N	cigarety	botanika	mikrovlonné spaľovanie	[61]
	N	pôda	enviroment	mikrovlonné spaľovanie	[59]
	0,030 $\mu\text{g g}^{-1}$	hlina	enviroment	pyrohydrolyza	[62]
	0,045 $\mu\text{g g}^{-1}$	uhlie	enviroment	pyrohydrolyza	[63]
	N	polyamid vysokej čistoty	iné	mikrovlonné spaľovanie	[64]
	99 $\mu\text{g g}^{-1}$	anorganické matrice	iné	mikrovlonné spaľovanie	[65]
	0,36 $\mu\text{g g}^{-1}$	silikátové materiály	iné	pyrohydrolyza	[66]
ISE	20 mg kg^{-1}	rastlinný materiál	botanika	uľahčená extrakcia	[67]
	N	morské plody	potraviny	mikrovlonné spaľovanie	[68]
	6,5 $\mu\text{g g}^{-1}$	kartónové tesnenia	iné	pyrohydrolyza	[69]
	N	hliníkový odpad	iné	rozklad kyselinou	[70]
F-ISE	0,15 $\mu\text{g g}^{-1}$	liečivá obsahujúce fluór	farmaceutika	UV fotolýza	[71]
GC	N	spotrebované zrno (mláto)	botanika	ošetrené HCl	[72]

N) neuvedené; D.A.) priama analýza

3 Praktická časť

3.1 Použitá inštrumentácia

3.1.1 Mikrovlnný rozkladný systém Speedwave Xpert

Mikrovlonná digescia bola vykonaná pomocou zariadenia Speedwave Xpert nemeckej firmy Berghof. Zariadenie ponúka výkon 2000 W a umožňuje rozklad jednoduchých vzoriek, ale tiež komplexných matric. Zariadenie umožňuje rozklad za vysokých teplôt a tlaku a uplatnenie nachádza pri úprave vzoriek stavebných materiálov, polymérov, kovov, keramiky, hornín, ropy, uhlia, a taktiež v rámci farmaceutického priemyslu alebo pri analýze životného prostredia.

Zariadenie je nerezovej konštrukcie potiahnutou dvojistou vrstvou PFA a disponuje mikrovlonnou rúrou s horným plnením, čo uľahčuje obsluhu. Mikrovlonné žiarenie je tvorené dvojicou magnetronov (jedná sa o duálny mikrovlonný systém). Magnetron pracuje s frekvenciou 2450 MHz. Kruhová mikrovlonná rúra zabezpečuje homogénnu distribúciu mikrovlón a rovnomerný ohrev. Rotor obsahuje digesčné nádoby, s ktorými je možné jednotlivo manipulovať, a nie je nutné narábať s celým rotorom. Plyn vznikajúci pri digescii je odvádzaný plynovým kolektorom, ktorý je napojený ku všetkým digesčným nádobám.

Digesčné nádoby sú polymérneho charakteru, konkrétne sú vyrobené z izostaticky tvarovaného TFM™ PTFE. Nádoby ponúkajú široký rozsah objemov a upraveným povrchom s minimalizovanou pórovitosťou. Teflón vykazuje dlhú životnosť a minimálne pamäťové efekty. Nádoby nie je nutné pred výmenou odvdúšniť, ochladenie prebieha v rámci krátkeho času. Nádoby sú v objemoch 100 mL (8 nádob pre tlak 100 barov).

Ovládanie prebieha cez dotykový panel a je možné aj na diaľku pomocou mobilného telefónu. Software obsahuje databázu digescných programov čím uľahčuje optimalizáciu podmienok trávenia. Digescia prebieha za merania teploty a tlaku v reálnom čase, čo zvyšuje bezpečnosť procesu. Meranie teploty zabezpečuje bezkontaktný IR spektrometrický monitorovací systém. Tlak je meraný taktiež bezkontaktné, prechodom polarizovaného svetelného lúča uzáverom nádoby. Teplotný rozsah umožnený pre digesciu je 50 – 300 °C a rozsah tlaku 0 – 150 barov [73,74].



Obr. 1 Zariadenie pre mikrovlnný rozklad Speedwave Xpert [73,74]

3.1.2 HR-CS AAS contrAA 600

Analýzu vzoriek zabezpečoval HR-CS AAS spektrometer contrAA 600 vyrábaný spoločnosťou Analytik Jena. contrAA® 600 je atómový absorpčný spektrometer vybavený priečne vyhrievaným elektrotermickým atomizátorom, kontinuálnym zdrojom žiarenia a monochromátorom s vysokým rozlíšením (HR-CS-ETAAS). Priečny ohrev atomizátora zaisťuje konštantný teplotný profil po celej dĺžke grafitovej pece, čím sa znižuje interferencia matrice a minimalizuje sa pamäťový efekt. Teplota pece je programovateľná až do 3000 °C

v krokoch po 1 °C. Ako zdroj žiarenia je použitá vysoko flexibilná Xe výbojka, ktorá poskytuje optimálnu intenzitu v širokom rozsahu vlnových dĺžok (185–900 nm) a slúži ako jediný svetelný zdroj pre všetky prvky. Pre vlastné stanovenie je tak možné využiť ľubovoľnú atómovú absorpčnú čiaru, či molekulový pás, čo umožňuje napr. stanoviť niektoré halogény alebo fosfor. Vďaka použitiu monochromátora s vysokým rozlíšením (kombinácia hranola a Echelle mriežky) a citlivého plošného CCD detektora je korekcia pozadia realizovaná simultánne. Signál je tak monitorovaný aj v blízkom okolí absorpčnej čiary analytu, čo umožňuje lepšiu identifikáciu a korekciu, a to aj štruktúrovaného pozadia v komplikovaných matriciach. Spektrometer sa vyznačuje vynikajúcimi detekčnými limitmi, nízkym šumom, širším lineárnym dynamickým rozsahom, vysokou kvalitou výsledkov meraní či možnosťou vykonávať priame stanovenie v kvapalných aj pevných vzorkách. V uvedených parametroch potom prevyšuje výkon bežných AA spektrometrov [75].



Obr. 2 HR-CSAA Spektrometr contrAA 600 [75–77]

3.1.3 Software

Pre spracovanie a interpretáciu výsledkov boli použité programy ADSTAT a MATLAB.

ADSTAT je software slúžiaci k štatistickej analýze a spracovaniu dát. Software je určený pre operačný systém Windows a MS DOS a uplatnenie nachádza od úradov, podnikov a výskumných ústavov až po laboratórne pracoviská a vysoké školy. Program ponúka osem kategórii - modulov – analýzy s takmer tridsiatimi metódami pre jedno alebo viacrozmernú analýzu, diagnostiku dát, lineárnu a nelineárnu regresiu a taktiež analýzu rozptylu či predikčné metódy. Výrobcom softwaru je TriloByte Statistical [78,79].

MATLAB je inžiniersky software slúžiaci k analýze dát, technickým výpočtom ale aj vizualizácii a vývoji algoritmov. Program ponúka tisíce funkcií z oblasti matematiky a štatistiky a nástroje pre matematické modelovanie, analýzu a prezentáciu dát alebo grafické funkcie pre vizualizáciu dát. Vývojárom MATLABu je spoločnosť MathWorks (USA). Program je založený na programovacom jazyku C/C++ a MATLAB a prvá verzia vznikla už v roku 1974 [80–82].

3.1.4 Ďalšie laboratórne zariadenia a pomôcky

- Laboratórne nádoby SIMAX (Česká Republika)
- Analytické váhy: RADWAG AS 220.R2 (Radwag, Polsko)
- Zariadenie pre prípravu ultračistej vody s vodivosťou 0.055 $\mu\text{S cm}^{-1}$ Millipore (Bedford, USA)
- Automatické pipety (Biohit, Nemecko)

3.2 Zoznam vzoriek

- Aquila, Karlovarské minerální vody, a.s. (Česká republika)
- Korunní, Kofola ČeskoSlovensko a.s. Kofola (Česká republika)
- Dobrá voda, Mattoni a.s. (Česká republika)
- River Tonic, MASPEX Czech s.r.o. (Slovenská republika)
- Schweppes Tonic, Schweppes International Limited (Holandsko)
- Pilsner Urquell, PLZEŇSKÝ PRAZDROJ, a.s. (Česká republika)
- Red Bull, Red Bull GmbH (Rakúsko)

- Coca-Cola, The Coca-Cola Company (USA)
- Vincentka, VINCENTKA a.s. (Česká republika)

3.3 Příprava roztoku gália

Roztok Ga^{3+} o koncentracii 10 g L^{-1} bol pripravený rozpustením soli monohydrátu dusičnanu gallitého ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \times \text{H}_2\text{O}$) v redestilovanej vode.

3.4 Příprava modifikátora

Modifikátor obsahuje zložky Rh^{3+} a kyselinu citrónovú. Rh^{3+} sa pripravilo zo štandardu Rh o koncentracii 998 mg L^{-1} v 10% HCl. Kyselina citrónová bola čistoty TraceSELECT® ≥ 99.9998 a vo forme monohydrátu $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$. Zmesný modifikátor obsahoval 0.5 g L^{-1} Rh + 10 g L^{-1} CA.

3.5 Příprava CRM

Ako referenčný materiál bol použitý CRM NIST 1566b Oyster Tissue. Referenčný materiál bol pripravený mikrovlnnou mineralizáciou v zariadení Xpert.

Mineralizovaných bolo 0.1 g CRM a na rozklade sa podieľala kyselina dusičná a peroxid vodíka, konkrétne 5 ml HNO_3 riedenej v pomere 1:3 a 2 ml H_2O_2 o koncentracii 30%. Teplotný program bol nasledovný:

- I. 20 minút pri teplote $180 \text{ }^\circ\text{C}$ a výkone 70% (ramp 5 min.)
- II. 20 minút pri teplote $220 \text{ }^\circ\text{C}$ a výkone 80% (ramp 5 min.)
- III. 10 minút pri teplote $100 \text{ }^\circ\text{C}$ a výkone 10% (ramp 1 min.)

Výsledný mineralizát bol prevedený do 25 mL banky a doplnený redestilovanou vodou po rysku.

3.6 Príprava kalibračných roztokov

Kalibračné roztoky boli pripravené zo zásobného roztoku fluóru o koncentrácii $500 \mu\text{g L}^{-1}$ v režime automatickej kalibrácie pomocou autosampleru spektrometru contrAA 600. Pripravené roztoky mali koncentráciu 25, 50, 100, 150 a $200 \mu\text{g L}^{-1}$.

3.7 Príprava reálnych vzoriek

Vzorky boli ultrazvukované 5 min. za účelom odstránenia CO_2 zo vzorky, pred vlastnou analýzou boli prípadne len riedené vodou.

4 Výsledky a diskusia

4.1 Výber molekulárneho činidla a vlnovej dĺžky

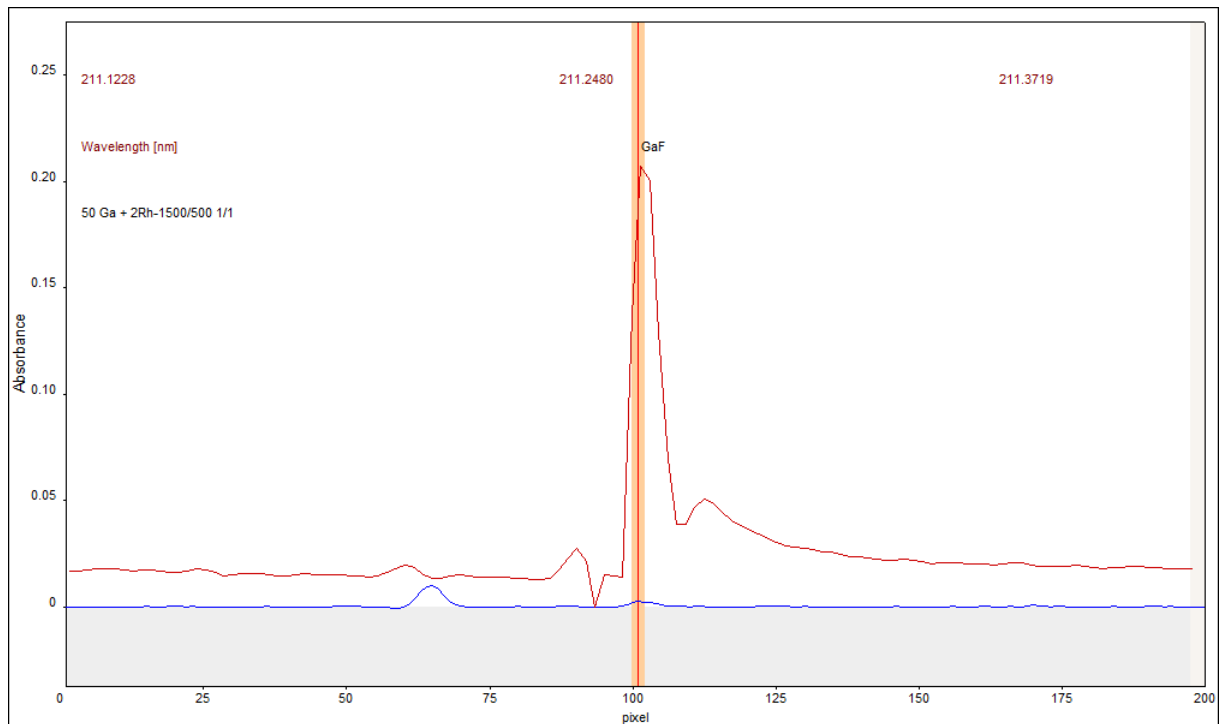
Pre analýzu fluóru pomocou HR-CS MAS boli zvolené činidlá SrF a GaF. Analýza prostredníctvom SrF nebola úspešná a získaná bola výrazne nižšia citlivosť oproti molekule GaF. Iné atómy typu hliník, vápnik alebo magnézium neboli zohľadnené ako vhodné prvky činidiel, keďže ich prítomnosť je bežná v testovaných vzorkách a mohli by ovplyvniť rozsah kalibrácie, optimalizáciu použitej koncentrácie, variabilitu vzoriek prípadne byť príčinou pamäťového efektu. Nevýhody prevažujú aj nad faktom, že AlF disponuje najvyššou disociačnou energiou. Naopak, pri použití gália sa dá očakávať nižšia optimálna teplota [3]. Priebeh a výsledky v ďalšom texte sa tak týkajú použitia molekuly GaF.

Analýza prebiehala pri vlnovej dĺžke 211.248 nm, ktorá zodpovedá tvorbe molekuly GaF (viď obr. 3). Pre potreby optimalizácie bol sledovaný tiež signál pre samotné Ga - pri vlnovej dĺžke 211.197 nm. Vibračné prechody $0 \rightarrow 0$ a $1 \rightarrow 1$ zodpovedali vlnovým dĺžkam 211.1228 nm a 211.3719 nm.

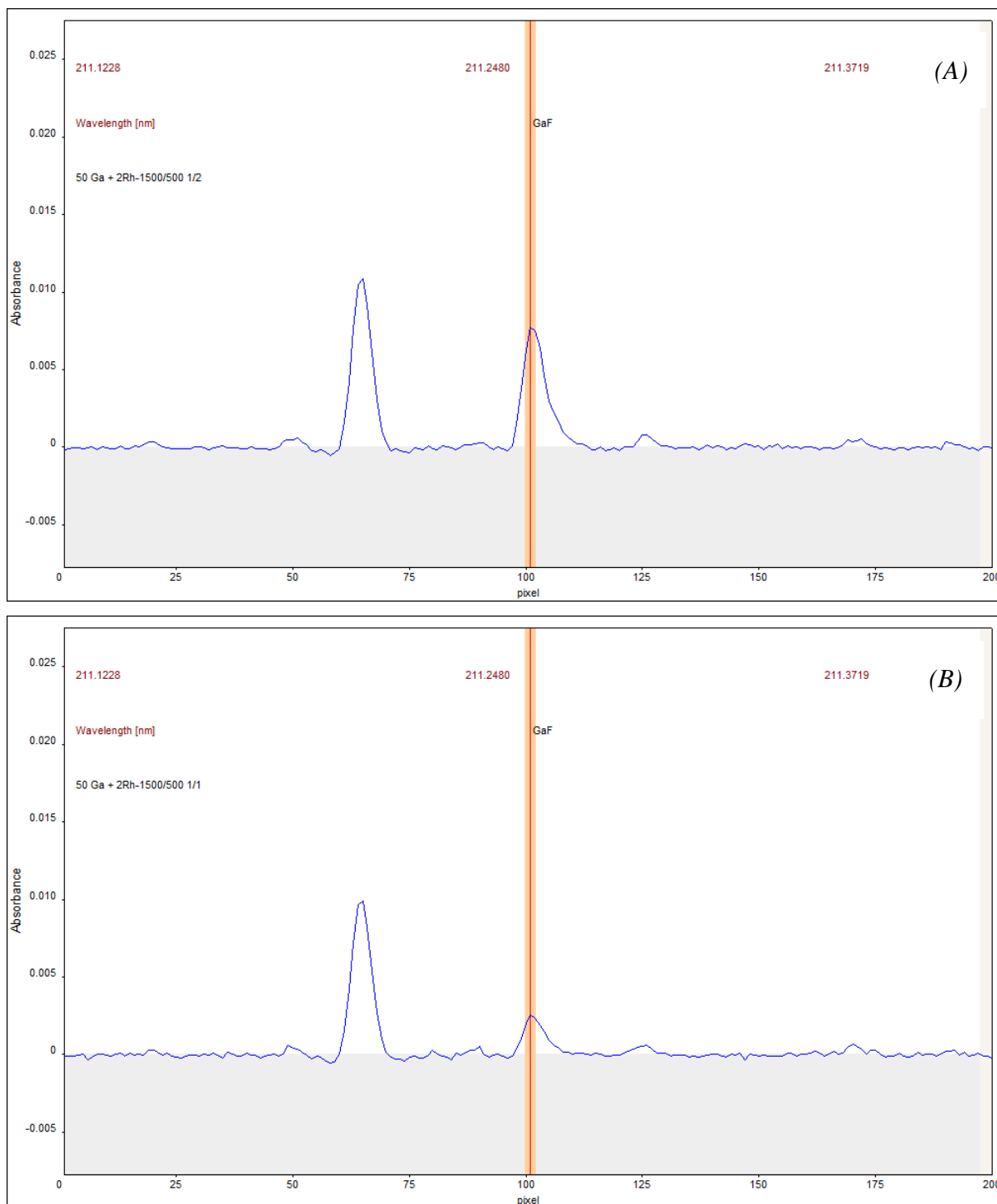
Z obrázku 3 je zrejmé, že za použitých podmienok, t.j. pri teplote pyrolýzy 500°C , teplote 1500°C , pri dávkovaní $20 \mu\text{L}$ vzorku o koncentrácii $20 \mu\text{g L}^{-1}$ F, v prítomnosti $50 \mu\text{g Ga}$ a $1 \mu\text{g Rh} + 20 \mu\text{g CA}$ reakcia prebieha v prospech tvorby atomárneho Ga. Z tohto dôvodu bola pozornosť venovaná spôsobu dávkovania modifikátora. Testovaná bola možnosť dávkovania

modifikátora súčasne so vzorkou a následne dávkovanie modifikátora na platformu pred vlastnou vzorkou.

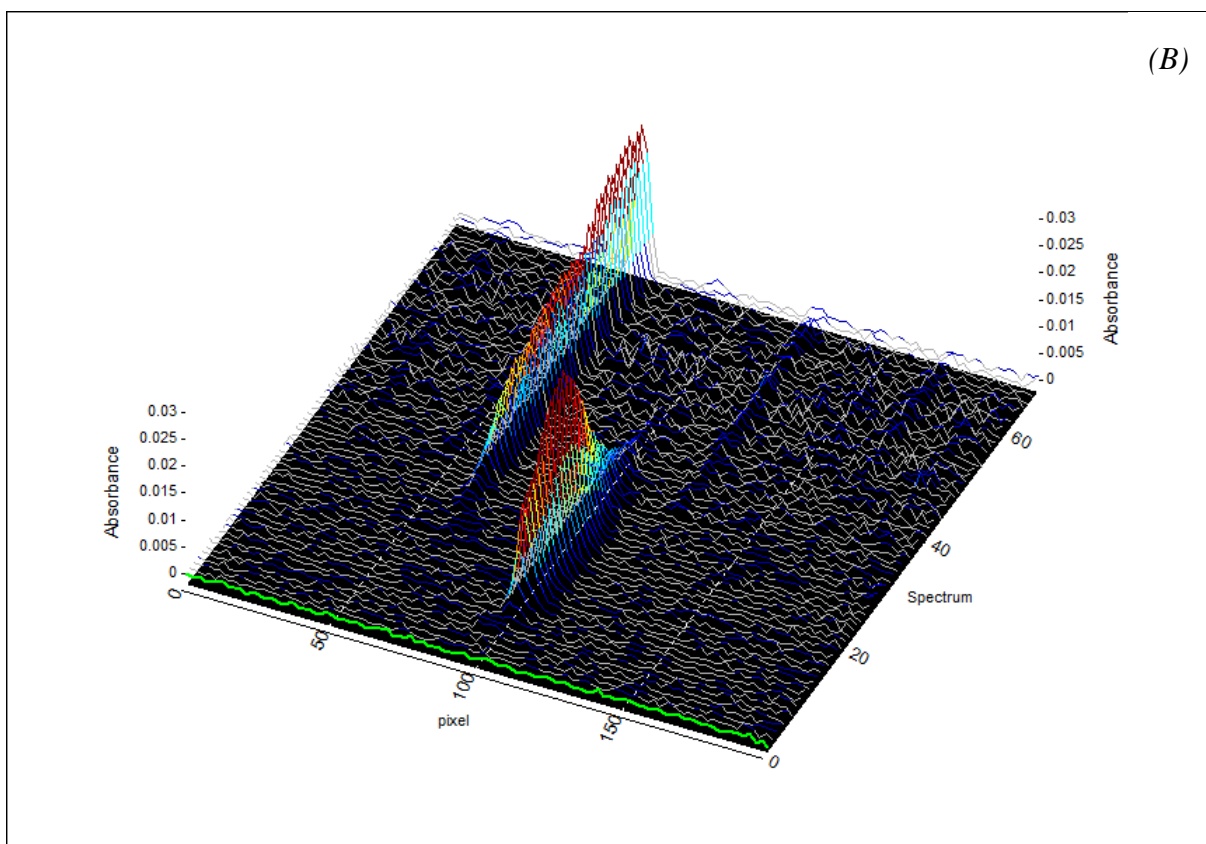
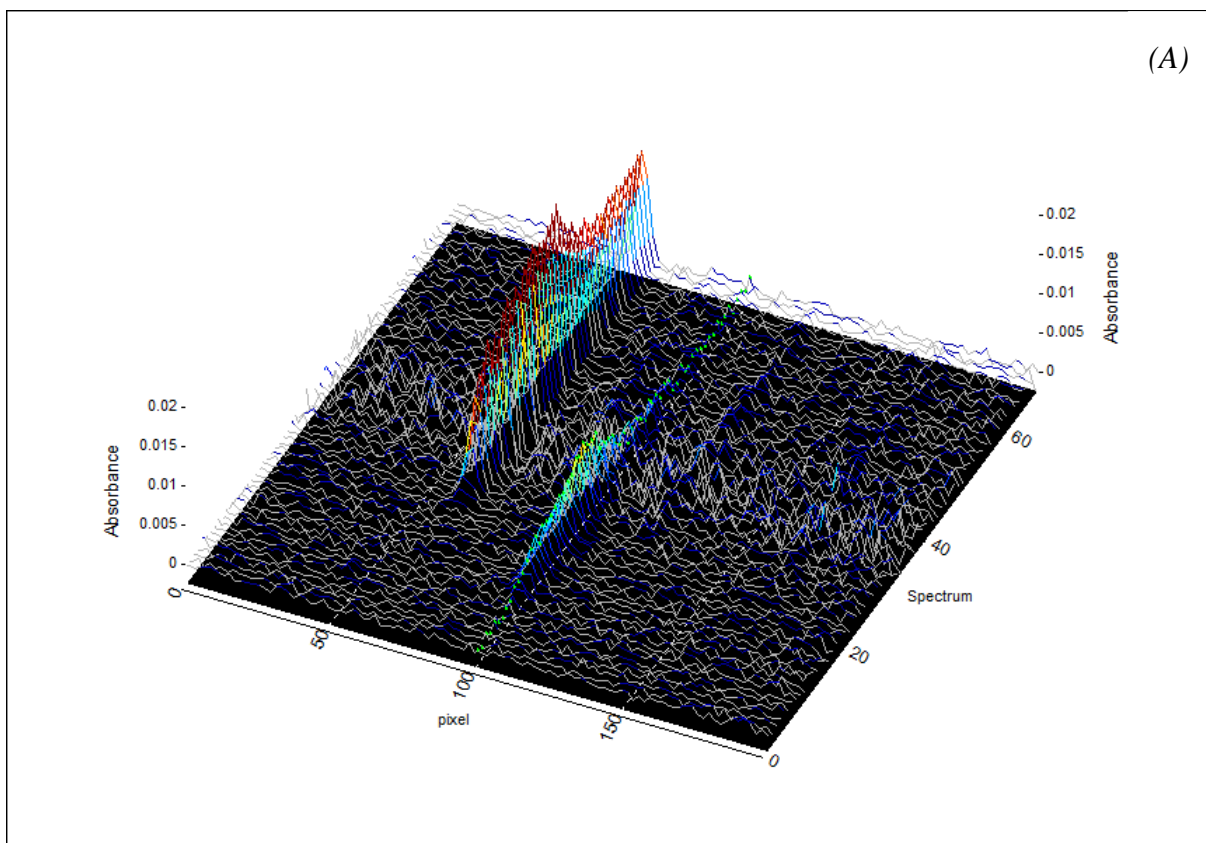
Z grafickej analýzy (vid' obr. 4 a 5) vyplýva, že pridanie modifikátora pred pridaním vzorky zvyšuje absorbciu žiarenia a zlepšuje citlivosť. Okrem toho nie je nutný pretreat na 1100 °C ako je uvedené v literatúre [3], stačí vysušiť pri teplote 95 °C.



Obr. 3 Absorpčné spektrá GaF (211.480 nm) a Ga (211.197 nm). Červená krivka odpovedá referenčnému spektru z knižnice spektrometrov a modrá krivka záznamu reálnej analýzy.



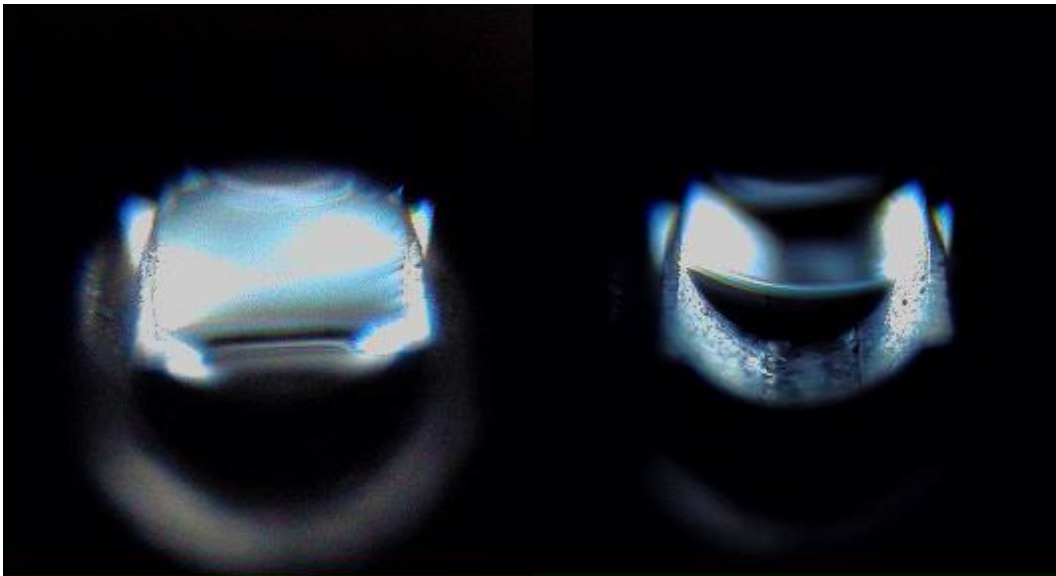
Obr. 4 2D absorpčné spektrum GaF a Ga pri dávkovaní modifikátora pred vlastnou vzorkou (A), resp. súčasne so vzorkou (B).



Obr. 5 3D absorpčný spektrum GaF a Ga pri dávkovaní modifikátora pred vlastnou vzorkou (A), resp. súčasne so vzorkou (B).

4.2 Optimalizácia teplotného programu

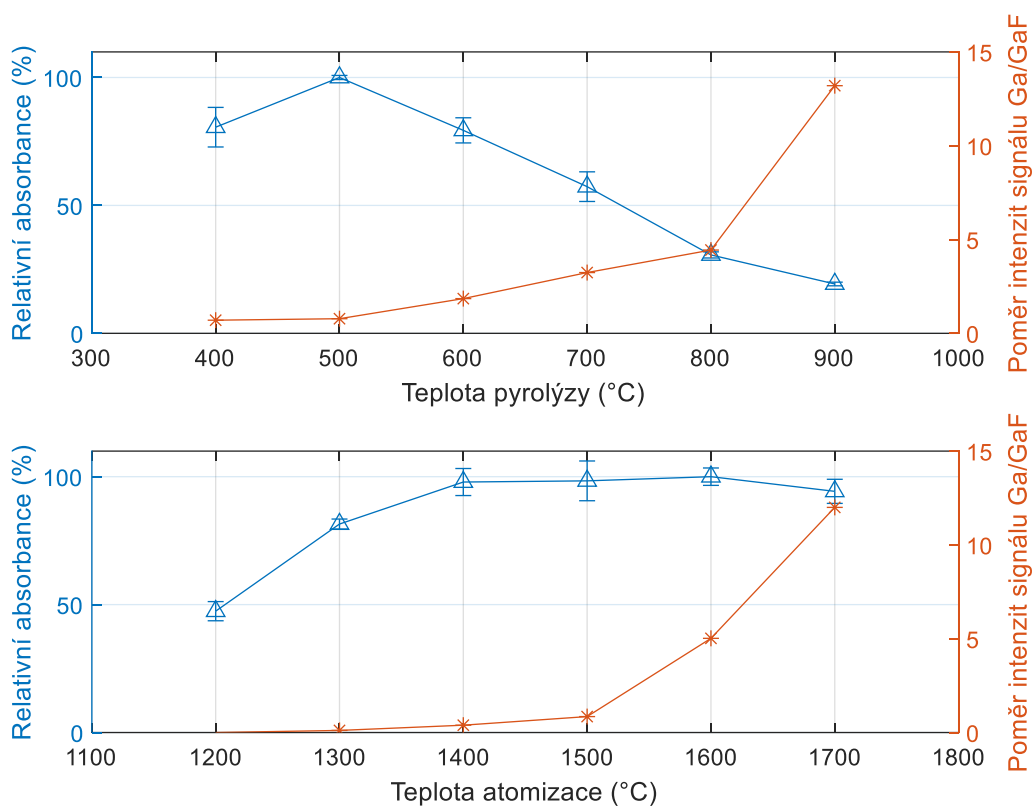
Za účelom dosiahnutia maximálnej citlivosti stanovenia bola prevedená dôsledná optimalizácia teplotného programu. Teplotný program pozostáva z fázy sušenia, pyrolýzy a tvorba, resp. odparovanie molekúl (v prípade klasickej AAS ide o atomizáciu). Hlavným cieľom je tvorba dostatočného množstva požadovanej molekuly a zabránenie straty analytu. Optimálna teplota je dostatočne vysoká, aby došlo k tvorbe molekuly, a zároveň dostatočne nízka, aby nedošlo k strate analytu. Dôležité je zabezpečiť čo najlepší pomer Ga/GaF, a to v prospech GaF. Pre optimalizáciu sušenia bola použitá CCD kamera a sledovanie vzorky v kyvete; cieľom je zabezpečiť pozvoľné odparovanie materiálu.



Obr. 6 Sledovanie chovania vzorky v kyvete pomocou CCD kamery

Teplota pyrolýzy bola sledovaná v teplotnom rozsahu 400–900 °C, s krokom 100 °C. V tomto prípade bola atomizačná teplota konštantná (1500 °C). Z obrázku 7 vyplýva, že optimálna teplota vykazujúca najvyššiu absorbanciu činila 500 °C. Zmena signálu absorbancie prebiehala v teplotnom rozsahu 1200–1200°C, s krokom 100 °C. Teplota atomizácie bola optimalizovaná pri konštantnej teplote pyrolýzy 500 °C. Z obrázku 7 vyplýva, že optimálna teplota vykazujúca najvyššiu absorbanciu činila 1600 °C. Ako optimálne boli teda zvolené teploty $T_p = 500$ °C a $T_a = 1400$ °C. Tieto hodnoty sú porovnateľné s doporučenými hodnotami 550 °C a 1550 °C [3]. Optimalizovaný teplotný program je v tabuľkovej podobe uvedený v tabuľke 3.

V grafickej podobe je teplotný program uvedený na obrázku 8.



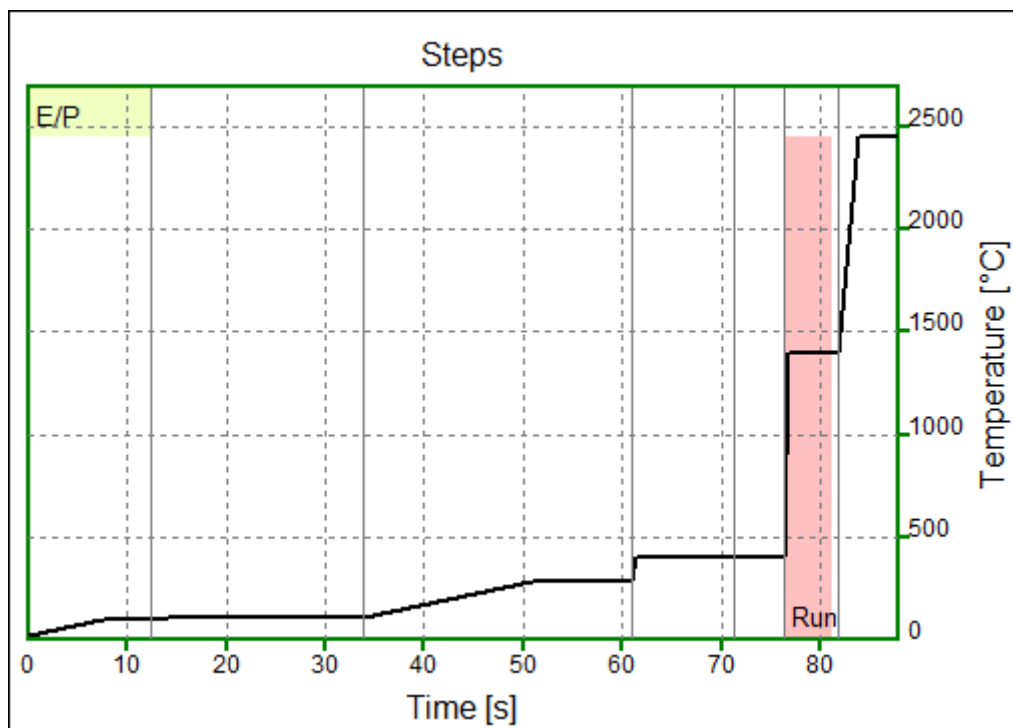
Obr. 7 Grafické zobrazenie vzťahu medzi absorbanciou a teplotou pyrolýzy, resp. atomizácie

Tab. 3 Teplotný program

Step	Temperature (°C)	Ramp (°C s ⁻¹)	Hold (s)	Čas
Sušenie ^a	95	10	5	12.4
Sušenie	110	10	20	21.5
Sušenie	280	10	10	27.0
Pyrolýza	500 ^b	300	10	10.7
Pyrolýza	500	0	5	5.0
Atomizácia	1400 ^b	2000	5	5.5
Čistenie	2450	500	4	6.1

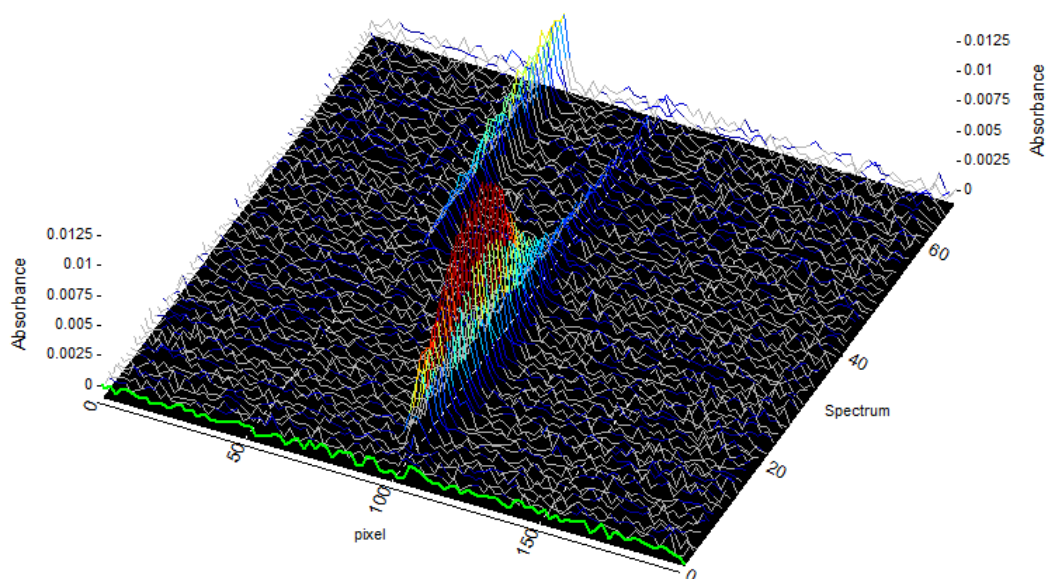
^a dávkovanie 25 µL vzorky spolu s vhodným objemom zmesi 10 g L⁻¹ kyseliny s 0.5 g L⁻¹ Rh

^b teplota pyrolýzy a atomizácie bola 400, resp. 1400 °C



Obr. 8 Grafická podoba výsledného optimalizovaného teplotného programu

Za uvedených podmienok bol dosiahnutý priaznivý pomer signálu GaF/Ga (viď obrázok 9).



Obr. 9 3D absorpčné spektrá GaF a Ga v modelovom roztoku.

4.3 Optimalizácia množstva modifikátora

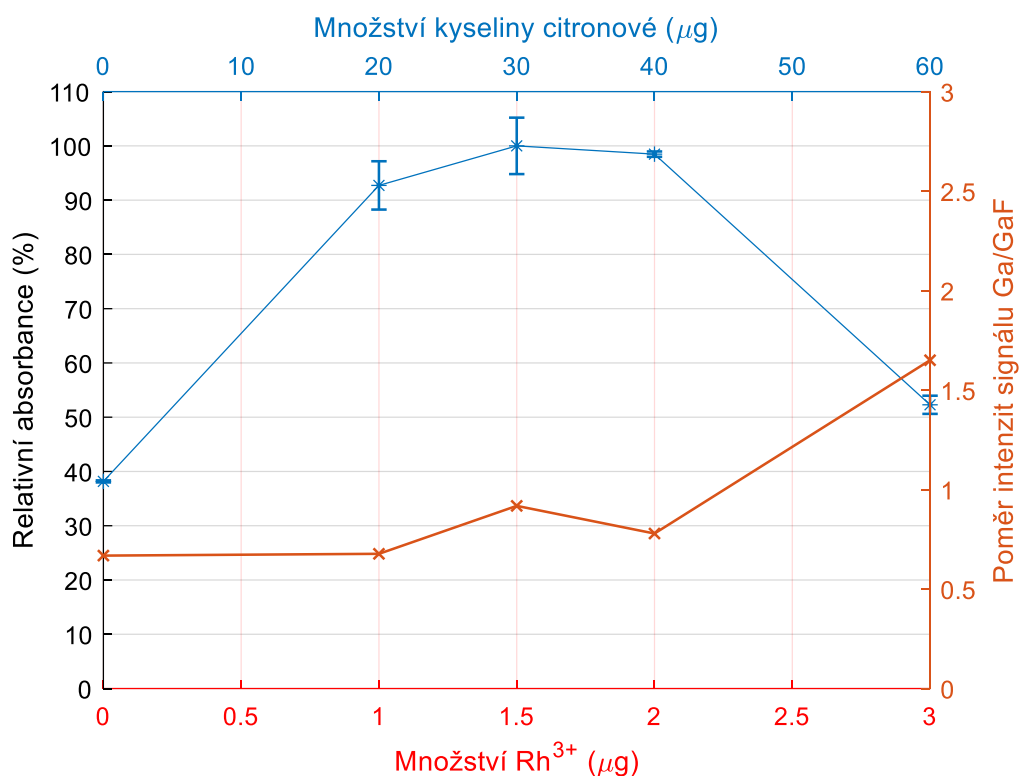
Prítomnosť modifikátora má zabezpečiť zvýšenie tvorby a stability požadovaných molekúl GaF a zabrániť tvorbe interferentov GaO.

V literatúre je možné nájsť pre stanovenie F metódou MAS celú radu doporučených modifikátorov. Vhodným modifikátorom pre adekvátnu tvorbu molekuly GaF je v niektorých prípadoch octan sodný [3], účinok zvyšuje dodatočné prídanie Zr [3]. Aby nedošlo k poklesu signálu, Zr bol [3] dávkovaný pred prídanim vzorky. Pozitívny vplyv môže mať aj prídavok paládia, no stabilizácia vznikajúcej molekuly GaF prebiehala len po pomerne nízku teplotu pyrolýzy (250 °C) [3]. Riešením je prídavok organickej kyseliny, napr. kys. askorbovej [3]. Zr bol testovaný ako hlavný modifikátor aj v ďalších analýzach spolu s prídavkom Mg [47], čo prinieslo vhodnú teplotu pyrolýzy (500 °C). Dobrou kombináciou sa ukázala byť zmes Pd/Zr, taktiež s nutnosťou aplikovania pred prídanim vzorky [31]. Ako modifikačný prvok je možné použiť aj Ru^{3+} , no účinok vykazujú len niektoré formy, ako napr. nitrozylnitrát Ru^{3+} [3] alebo RuCl_3 v HCl [31].

V rámci analýzy fluóru v tejto práci bola ako modifikátor použitá zmes kyseliny citrónovej a Rh^{3+} . Rh nie je zdrojom spektrálnych interferencií pri stanovení niektorých prvkov, ako je tomu napr. pri Pd, a je v tomto ohľade univerzálnejším chemickým modifikátorom. Podobne použitie kyseliny citrónovej je vhodnejšie v zrovnaní so skôr doporučenou kyselinou askorbovou. Pyrolýzou kyseliny askorbovej vzniká v kyvete veľké množstvo zbytkového uhlíku a kyvetu je nutné v pravidelných cykloch čistiť. Podobné problémy nie sú pozorované pri použití kyseliny citrónovej [3,31,83].

Zmesný modifikátor obsahoval $0.5 \text{ g L}^{-1} \text{ Rh}^{3+}$ a 10 g L^{-1} kyseliny citrónovej. Optimalizovaný bol objem modifikátora dávkovaného do kyvety v rozmedzí 0–6 μL . Z obrázku 10 vyplýva, že optimálny objem predstavuje 3 μL zmesi modifikátora uvedeného zloženia, ktorý odpovedá absolútnemu množstvu 1.5 a 30 $\mu\text{g Rh}^{3+}$, resp. kyseliny citrónovej.

Od množstva 40 $\mu\text{g CA}$ a 2 $\mu\text{g Rh}^{3+}$ je už viditeľný pokles intenzity signálu GaF (vid' obr. 10), čo môže byť spôsobené kompetitívnym správaním medzi fluoridom gália a fluoridom rhodia.

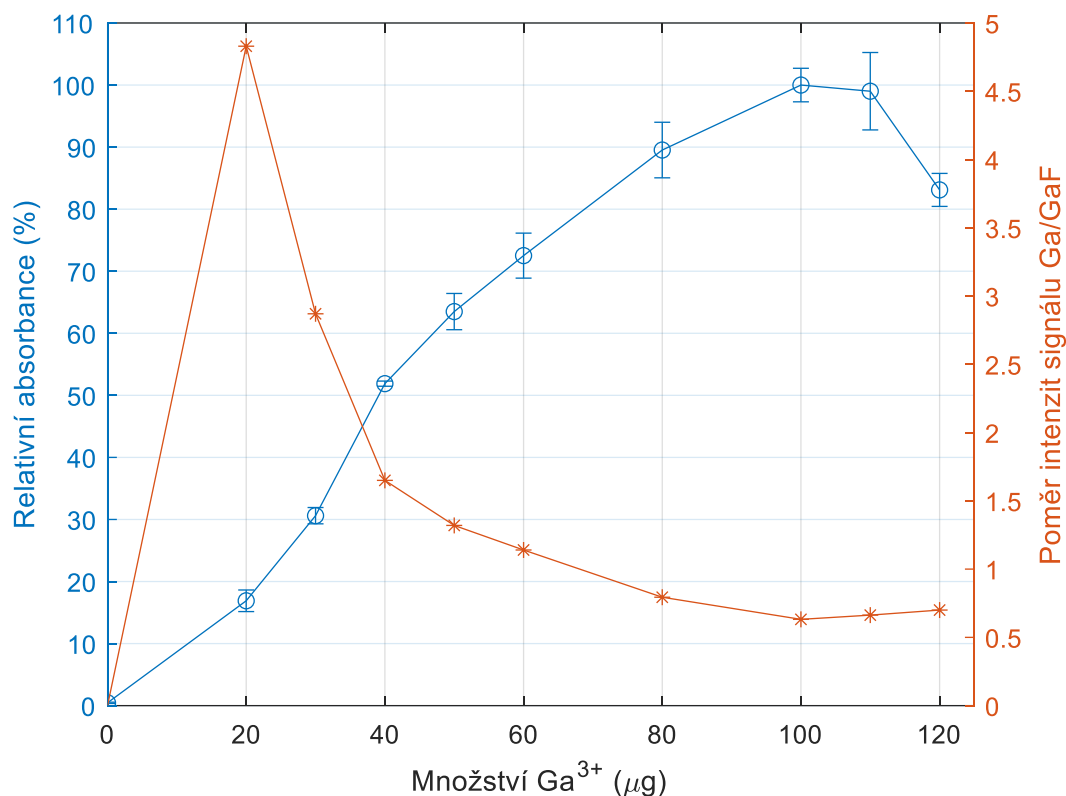


Obr. 10 Grafické zobrazenie závislosti absorbancie ku množstvu zložiek modifikátora

4.4 Optimalizácia množstva Ga^{3+}

Gálium, ako molekulotvorný prvok, bolo použité vo forme soli Ga^{3+} . S rastúcim množstvom molekulotvorného činidla dochádzalo k rastu absorpcie a zvyšovaniu signálu (viď obr. 11). Dochádzalo k zvyšovaniu množstva GaF a úbytku atómovej formy Ga. Po dosiahnutí limitujúceho množstva signál klesal, čo indikovalo nedostatočnú tvorbu GaF na kvete. Nadbytok Ga^{3+} by sa prejavil v spektre v rámci Ga línie.

V rámci optimalizácie bol testovaný hmotnostný rozsah 0–120 μg Ga^{3+} ; za podmienok teploty pyrolýzy 500 °C, teploty atomizácie 1500 °C a 1.5 μg Rh + 20 μg CA. Najvyššia absorbanca bola zaznamenaná pri hmotnosti 100 μg Ga^{3+} (viď obr. 11). Po presiahnutí množstva 120 μg Ga^{3+} dochádzalo k štiepeniu piku a k ovplyvneniu účinného generovania GaF v plynnej fáze.



Obr. 11 Grafické zobrazenie závislosti absorbancie na množstve Ga³⁺

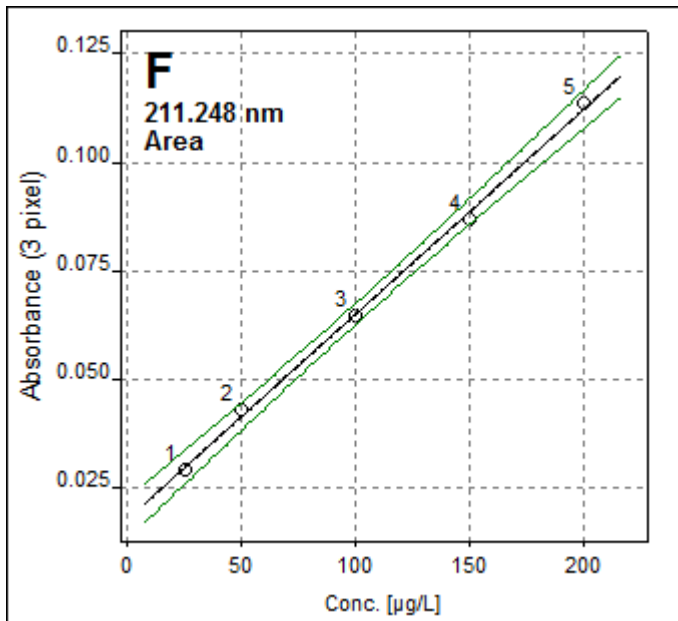
4.5 Kalibrácia

Kalibrácia bola realizovaná automaticky pomocou autosampléru spektrometru ContrAA 600. Zo zásobného roztoku štandardu o koncentrácii 500 µg L⁻¹ bolo pripravených 5 kalibračných roztokov v rozmedzí koncentrácií 0–200 µg L⁻¹ F. Pre každý zo štandardov bola v troch opakovaníach zmeraná absorbancia pri vlnovej dĺžke 211.248 nm. Pre dáta bola ďalej použitá metóda lineárnej regresie (viď obr. 12). Parametre výsledného modelu, zahrňujúce odhady smernice, úseku a neistôt oboch uvedených parametrov, vypočítané v programe ADSTAT sú zhrnuté v tabuľke 4.

Tab. 4 Odhady parametrov kalibrácie (úseku a smernice)

Parameter	Odhad	Smerodatná odchýlka	t-kritérium	Hypotéza H ₀	Hladina významnosti
B(0)	0.018040	0.0014221	12.686	zamietnutá	0.001
B(1)	0.00047118	0.000011563	40.747	zamietnutá	0.000

B(0) a B(1) značia úsek, resp. smernicu kalibračnej priamky



Obr. 12 Graf regresného modelu

Kvalita regresie bola vyjadrená pomocou vybraných parametrov uvedených v tabuľke 5. Korelačný koeficient, vyjadrujúci závislosť veličín, aj koeficient determinácie, ktorý popisuje zastúpenie bodov patriacich regresii, sú veľmi blízko hodnoty 1, čo taktiež naznačuje vhodnosť kalibrácie. Testovanie regresného tripletu (viď tab. 6) potvrdzuje významnosť a korektnosť modelu, a rovnako tak dokazuje, že dáta pochádzajú z normálneho výberu a reziduá vykazujú homoskedasticitu. Kalibrácia sa dá považovať za kvalitnú a vhodnú pre ďalšiu analýzu.

Tab. 5 Vybrané štatistické parametre kvality regresie

Viacnásobný korelačný koeficient, R	0.99910
Koeficient detreminácie, R ²	0.99820
Predikovaný korelačný koeficient, R _p ²	0.99699
Stredná kvadratická chyba predikcie, MEP	0.0000054891
Akaikeho informačné kritérium, AIC	-62.590

Tab. 6 Testovanie regresného tripletu – miera kvality modelu

Fisher-Snedecorov test významnosti regresie, F	1660.4
Tabuľkový kvantil $F(1-\alpha, m-1, n-m)$	10.128
Záver	Model je významný
Spočítaná hladina významnosti	0.000
Scottovo kritérium multikolinearity, M	-5.6146x10-15
Záver	Model je korektný
Cook-Weisbergov test heteroskedasticity, S_f	1.6393
Tabuľkový kvantil, $\chi^2(1-\alpha, 1)$	3.8415
Záver	Reziduá vykazujú homoskedasticitu
Spočítaná hladina významnosti	0.200
Jarque-Berrov test normality reziduí, $L(e)$	0.39364
Tabuľkový kvantil, $\chi^2(1-\alpha, 2)$	5.9915
Záver	Normalita je prijatá
Spočítaná hladina významnosti	0.821
Waldov test autokorelácie, W_a	1.7036
Tabuľkový kvantil, $\chi^2(1-\alpha, 1)$	3.8415
Záver	Reziduá nie sú autokorelované
Spočítaná hladina významnosti	0.192
Znamienkový test, D_t	0.10911
Tabuľkový kvantil, $\chi^2(1-\alpha, 1)$	1.6449
Záver	Reziduá nevykazujú trend
Spočítaná hladina významnosti	0.457

4.6 Validácia

K validácii bol použitý referenčný materiál CRM NIST 1566b Oyster Tissue. Boli testované tri nezávisle mineralizované podiely vzorky. Pred vlastnou analýzou boli vzorky riedené 20x, alebo 50x vodou. Z výsledkov uvedených v tabuľke 7, ktoré boli získané s využitím vyššie uvedeného regresného modelu (viď kapitola 4.5), je zjavné, že medzi nájdenou a deklarovanou hodnotou bola dosiahnutá dobrá zhoda.

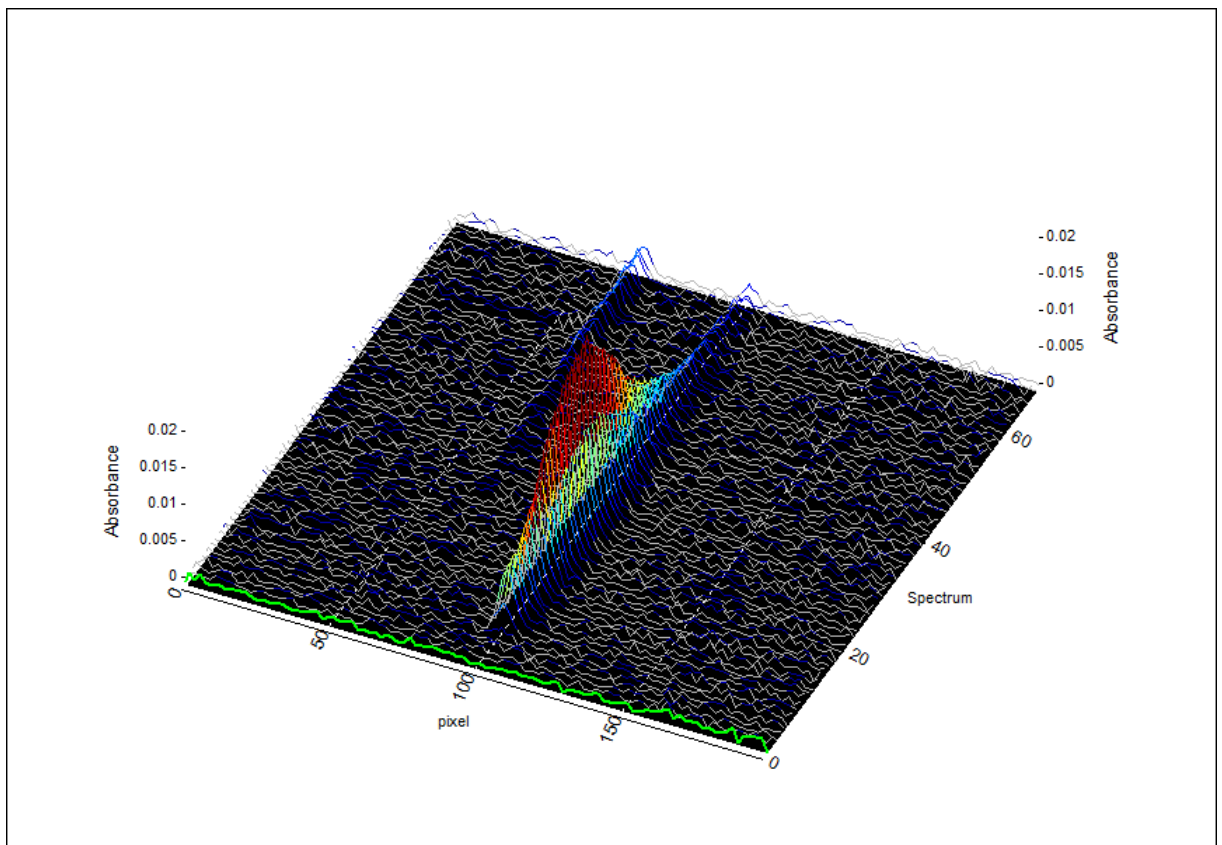
Tab. 7 Výsledky stanovenia F v SRM NIST 1566B

	Deklarované	Nájdené ^a	R (%)
NIST SRM 1566B	240	255 ± 43	106

^a Výsledok je uvedený ako priemer z 3 nezávislých stanovení, neistota výsledku je vyjadrená vo forme smerodatnej odchýlky

4.7 Analýza reálnych vzoriek

Navrhnutá metóda bola použitá pre analýzu nápojov, konkrétne minerálnych vôd, sladených, energetických a alkoholických nápojov. Vzorky nápojov a minerálnych vôd sa môžu javiť ako jednoduchá matica, no pomerne bežnou súčasťou sú ióny (napr. alkalické kovy a alkalické zeminy) alebo chloridy, ktoré pôsobia kompetitívne a obmedzujú analýzu. Navrhnutá metóda bola dostatočne robustná a výsledný analytický signál nebol v prítomnosti reálnej matrice významne ovplyvnený (vid' obr. 13).



Obr. 13 3D absorpčné spektrá GaF a Ga v matici reálnej vzorky minerálnej vody

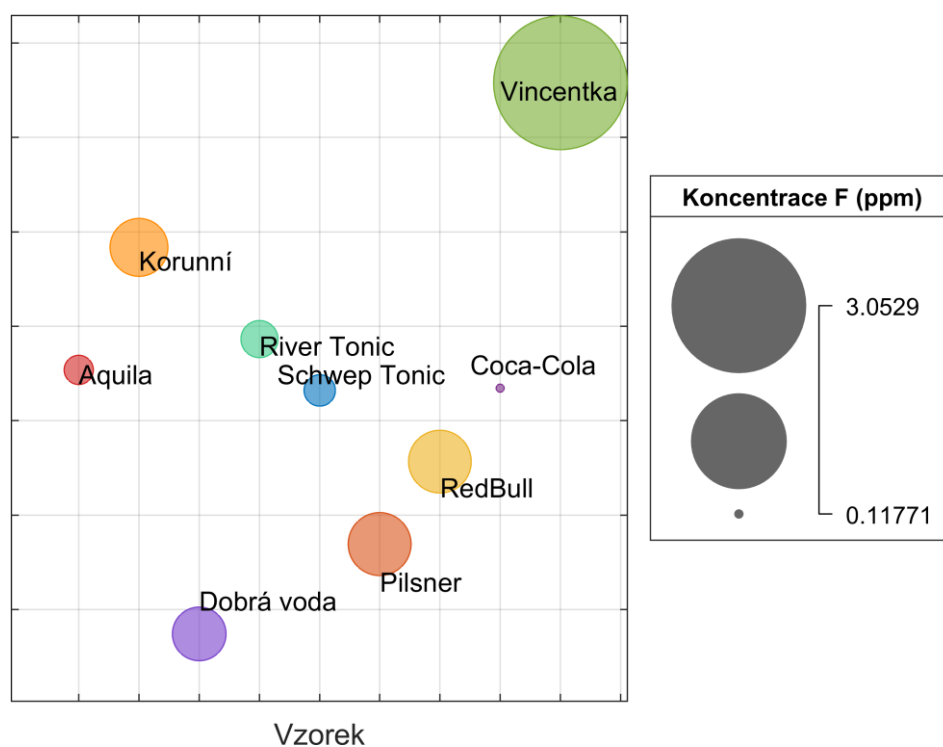
Vzorky boli merané 3x (Vincentka 2x) a na základe absorbancie so štatistickým využitím kalibrácie v programe ADSTAT bolo možné stanoviť priamy odhad koncentrácie reálnych vzoriek (vid' tab. 8). Stanovená bola aj horná a dolná hranica konfidenčného intervalu charakterizujúceho rozšírenú neistotu výsledku (vid' tabuľka 8). Namerané hodnoty koncentrácií boli porovnané hodnotami deklarovanými výrobcami nápojov. K analýze boli využité hodnoty kalibrácie. Nanešťastie deklarované hodnoty pre koncentráciu F nebolo možné overiť pri všetkých vzorkách.

Tab. 8 Priamy odhad koncentrácie reálnych vzoriek (mg L^{-1})

Vzorka	Nájdeneé	Dolná medza	Horná medza	Deklarované
Aquila	0.275	0.245	0.305	0.2
Korunní	0.502	0.353	0.651	0.61
Dobrá voda	0.441	0.308	0.574	0.7
River Tonic	0.327	0.278	0.376	a
Schweppes Tonic	0.316	0.161	0.471	a
Pilsner Urquell	0.852	0.676	1.028	a
RedBull	0.760	0.607	0.913	a
Coca-Cola	0.123	0.111	0.135	a
Vincentka	2.912	2.712	3.112	2.99

a) neuvedené

Porovnanie koncentrácií F stanovených v jednotlivých analyzovaných vzorkách pre lepšiu prehľadnosť znázorňuje obrázok 16. Najnižší obsah F bol stanovený vo vzorke Coca-Coly a najvyšší vo vzorke Vincentky. Táto koncentrácia bola v dobrej zhode s hodnotou uvádzanou výrobcom.



Obr. 144 Výsledky stanovenia koncentrácie F vo vzorkách vybraných nápojov

4.8 Analytické parametre metódy

Detekčný limit (LOD) metódy bol vypočítaný z rovnice regresie ako koncentrácia odpovedajúca trojnásobku smerodatnej odchýlky získanej na základe opakovaného merania ($n = 10$) slepého pokusu. LOD metódy činil $7.2 \mu\text{g L}^{-1}$ F, resp. 0.145 ng F absolútne pre použitý objem vzorky $20 \mu\text{L}$. Charakteristická hmotnosť m_0 bola 0.19 ng .

Detekčný limit dosiahnutý v tejto práci je zrovnateľný so skôr publikovanými hodnotami v podobných štúdiách analyzujúcich fluór vo vodnej matrici metódou HR-CS MAS s použitím molekuly GaF ($6 \mu\text{g L}^{-1}$) [84], ($8.1 \mu\text{g L}^{-1}$) [15]. Na druhú stranu lepších hodnôt detekčného limitu s využitím GaF dosiahli Gleisner a kol. ($0.26 \mu\text{g L}^{-1}$) [3,37], Gawor a kol. ($0.43 \mu\text{g L}^{-1}$) [31] a napr. Metzger a kol. ($0.88 \mu\text{g L}^{-1}$) [4]. Ďalšie zníženie hodnoty detekčného limitu (5.27 ng L^{-1}) je možné s pomocou separácie prostredníctvom SPE [4]. Metóda popísaná v tejto práci je tak menej citlivá než v zmienených posledných štúdiách, no detekčný limit je stále dostatočne citlivý aj pre inak náročne stanoviteľný fluór.

5 Záver

Práca bola venovaná problematike stanovenia F technikou HR-CS MAS s využitím molekuly GaF. Výsledkom bola optimalizácia experimentálnych podmienok zahrňujúcich voľbu vhodného činidla a jeho množstva, chemického modifikátoru, jeho koncentrácie a spôsobu dávkovania a taktiež optimalizáciu adekvátneho teplotného programu. Metóda bola validovaná pomocou referenčného materiálu CRM NIST 1566b Oyster Tissue. Vypočítané boli hodnoty detekčného limitu a charakteristickej hmotnosti, konkrétne $7.2 \mu\text{g L}^{-1}$, resp. 0.19 ng , charakterizujúce citlivosť nahrnutej metódy. Výsledky analýzy a optimalizácie sa v rámci diskusie porovnávali so štúdiami, ktoré taktiež analyzovali fluór pomocou HR-CS MAS s využitím GaF. Metóda testovaná v tejto práci dosiahla vyššie hodnoty LOD než porovnateľné štúdie. Pozitívom je použitie modifikátoru $\text{Rh}^{3+}+\text{CA}$, ktorý nebol doteraz použitý pri analýze fluóru. Modifikátor prináša oproti doporučeným postupom spôsobu modifikácie menšiu mieru interferencii a nižšiu potrebu čistenia kvety, kratšiu dobu analýzy – nevyžaduje pretreat modifikáciu, čo je výhodné pre samotnú analýzu a finančné nároky.

Metóda je stále dostatočne citlivá pre stanovenie fluóru v reálnych vzorkách, technika bola aplikovaná konkrétne na vzorkách s vodnou matricou.

Pre stanovenie bolo možné použiť metódy priamej kalibrácie s vodnými štandardami, miesto časovo náročných postupov prídavkov štandardu. Kvalita metódy kalibrácie a merania bola charakterizovaná štatisticky.

Vzhľadom k tomu, že je fluór prvok vyskytujúci sa v životnom prostredí, a taktiež potravinách, ktorý môže mať negatívny vplyv na ľudské zdravie a enviroment, a popritom je pomerne komplikovaný pre stanovenie, dá sa štúdium nových metód, a optimalizácia súčasných, považovať za prínosnú a opodstatnenú. Zároveň je tu možnosť potenciálneho zlepšenia v rámci ďalšieho testovania na väčšom množstve a širšej palete vzoriek a optimalizácie podmienok.

6 Zoznam použitej literatúry

- [1] E. Tjabadi, N. Mketi, Recent developments for spectrometric, chromatographic and electroanalytical determination of the total sulphur and halogens in various matrices, *TrAC Trends Anal. Chem.* 118 (2019) 207–222. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.05.033>.
- [2] P.A. Mello, J.S. Barin, F.A. Duarte, C.A. Bizzi, L.O. Diehl, E.I. Muller, E.M.M. Flores, Analytical methods for the determination of halogens in bioanalytical sciences: a review, *Anal. Bioanal. Chem.* 405 (2013) 7615–7642. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7077-9>.
- [3] H. Gleisner, B. Welz, J.W. Einax, Optimization of fluorine determination via the molecular absorption of gallium mono-fluoride in a graphite furnace using a high-resolution continuum source spectrometer, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 65 (2010) 864–869. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.08.003>.
- [4] M. Metzger, P. Ley, M. Sturm, B. Meermann, Screening method for extractable organically bound fluorine (EOF) in river water samples by means of high-resolution-continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR-CS GF MAS), *Anal. Bioanal. Chem.* 411 (2019) 4647–4660. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-01698-1>.
- [5] P. Machado, S. Morés, E. Pereira, B. Welz, E. Carasek, J. Andrade, Fluorine determination in coal using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 105 (2015) 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.08.001>.
- [6] R.L. Moirana, T. Kivevele, J. Mkunda, K. Mtei, R. Machunda, Trends towards Effective Analysis of Fluorinated Compounds Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), *J. Anal. Methods Chem.* 2021 (2021) e8837315. <https://doi.org/10.1155/2021/8837315>.
- [7] A.A. Bol'shakov, X. Mao, R.E. Russo, Spectral emission enhancement by an electric pulse for LIBS and LAMIS, *J. Anal. At. Spectrom.* 32 (2017) 657–670. <https://doi.org/10.1039/C6JA00436A>.
- [8] E. Skočir, A. Pečavar, A. Krašnja, M. Prošek, Quantitative determination of fluorine in toothpastes, *J. High Resolut. Chromatogr.* 16 (1993) 243–246. <https://doi.org/10.1002/jhrc.1240160408>.
- [9] M. Trojanowicz, L. Wójcik, J. Musijowski, M. Koc, E. Poboży, E. Król, New Analytical Methods Developed for Determination of Perfluorinated Surfactants in Waters and Wastes, *Croat. Chem. Acta.* 84 (2011) 439–446. <https://doi.org/10.5562/cca1776>.
- [10] M. Trojanowicz, J. Musijowski, M. Koc, M.A. Donten, Determination of Total Organic Fluorine (TOF) in environmental samples using flow-injection and chromatographic methods, *Anal. Methods.* 3 (2011) 1039–1045. <https://doi.org/10.1039/C0AY00719F>.
- [11] E. Flores, P. Mello, S. Krzyzaniak, V. Hagemann Cauduro, R. Picoloto, Challenges and Trends for Halogen Determination by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: A Review, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 34 Suppl 3 (2020). <https://doi.org/10.1002/rcm.8727>.
- [12] A. Gubal, V. Chuchina, A. Sorokina, N. Solovyev, A. Ganeev, MASS SPECTROMETRY-BASED TECHNIQUES FOR DIRECT QUANTIFICATION OF

HIGH IONIZATION ENERGY ELEMENTS IN SOLID MATERIALS-
CHALLENGES AND PERSPECTIVES, *Mass Spectrom. Rev.* 40 (2021) 359–380.
<https://doi.org/10.1002/mas.21643>.

- [13] N. Özbek, S. Akman, Optimization and Application of a Slurry Sampling Method for the Determination of Total Fluorine in Flour Using a High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Molecular Absorption Spectrometer, *Food Anal. Methods.* 9 (2016).
<https://doi.org/10.1007/s12161-016-0488-4>.
- [14] N.H. Bings, A. Bogaerts, J.A.C. Broekaert, Atomic Spectroscopy: A Review, *Anal. Chem.* 82 (2010) 4653–4681. <https://doi.org/10.1021/ac1010469>.
- [15] P. Ley, M. Sturm, T.A. Ternes, B. Meermann, High-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry compared with ion chromatography for quantitative determination of dissolved fluoride in river water samples, *Anal. Bioanal. Chem.* 409 (2017) 6949–6958. <https://doi.org/10.1007/s00216-017-0647-5>.
- [16] A.R. Borges, L.L. François, B. Welz, E. Carasek, M.G.R. Vale, Determination of fluorine in plant materials via calcium mono-fluoride using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry with direct solid sample introduction, *J. Anal. At. Spectrom.* 29 (2014) 1564–1569. <https://doi.org/10.1039/C4JA00067F>.
- [17] Z. Kowalewska, K. Brzezińska, Calcium monofluoride as a target molecule for determination of organic fluorine in gasoline and its components using high-resolution continuum source flame molecular absorption spectrometry, *Fuel.* 309 (2022) 122197. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122197>.
- [18] Z. Kowalewska, K. Brzezińska, J. Zieliński, J. Pilarczyk, Method development for determination of organic fluorine in gasoline and its components using high-resolution continuum source flame molecular absorption spectrometry with gallium fluoride as a target molecule, *Talanta.* 227 (2021) 122205. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122205>.
- [19] I. Würtenberger, R. Gust, A highly sensitive method for in vitro testing of fluorinated drug candidates using high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry (HR-CS MAS), *Anal. Bioanal. Chem.* 406 (2014) 3431–3442. <https://doi.org/10.1007/s00216-014-7780-1>.
- [20] M. Krawczyk-Coda, E. Stanisiz, Determination of fluorine in herbs and water samples by molecular absorption spectrometry after preconcentration on nano-TiO₂ using ultrasound-assisted dispersive micro solid phase extraction, *Anal. Bioanal. Chem.* 409 (2017) 6439–6449. <https://doi.org/10.1007/s00216-017-0589-y>.
- [21] N. Özbek, S. Akman, Determination of fluorine in Turkish wines by molecular absorbance of CaF using a high resolution continuum source atomic absorption spectrometer, *LWT - Food Sci. Technol.* 61 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.11.032>.
- [22] N. Özbek, S. Akman, Method Development for the Determination of Fluorine in Water Samples via Molecular Absorption of CaF Using A High-Resolution Continuum Source Electrothermal Atomic Absorption Spectrophotometer, *E3S Web Conf.* 1 (2013) 05006. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20130105006>.
- [23] Y. Okamoto, Determination of fluorine in aqueous samples by electrothermal vaporisation inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS), *J. Anal. At. Spectrom.* 16 (2001) 539–541. <https://doi.org/10.1039/B101969O>.

- [24] M. Khater, Trace Detection of Light Elements by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Applications to Non-Conducting Materials, *Оптика И Спектроскопия*. 115 (2013) 652–669. <https://doi.org/10.7868/S0030403413100127>.
- [25] Z. Tang, R. Zhou, Z. Hao, W. Zhang, Q. Li, Q. Zeng, X. Li, X. Zeng, Y. Lu, Determination of fluorine in copper ore using laser-induced breakdown spectroscopy assisted by the SrF molecular emission band, *J. Anal. At. Spectrom.* 35 (2020) 754–761. <https://doi.org/10.1039/C9JA00407F>.
- [26] C. Alvarez-Llamas, J. Pisonero, N. Bordel, A novel approach for quantitative LIBS fluorine analysis using CaF emission in calcium-free samples, *J. Anal. At. Spectrom.* 32 (2017) 162–166. <https://doi.org/10.1039/C6JA00386A>.
- [27] C. Derrick Quarles, J. J. Gonzalez, L. J. East, J. H. Yoo, M. Morey, R. E. Russo, Fluorine analysis using Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), *J. Anal. At. Spectrom.* 29 (2014) 1238–1242. <https://doi.org/10.1039/C4JA00061G>.
- [28] T.T. Moro, P.P. Arcênio, F.J.S. de Oliveira, E.S. Chaves, V.L.A.F. Bascuñan, T. de A. Maranhão, Determination of extractable fluorine from residue of oil and gas industry by HR-CS MAS applying toxicity characteristic leaching procedure, *J. Fluor. Chem.* 252 (2021) 109917. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2021.109917>.
- [29] N.L.A. Jamari, J.F. Dohmann, A. Raab, E.M. Krupp, J. Feldmann, Novel non-targeted analysis of perfluorinated compounds using fluorine-specific detection regardless of their ionisability (HPLC-ICPMS/MS-ESI-MS), *Anal. Chim. Acta.* 1053 (2019) 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.11.037>.
- [30] L. Hoehne, R. Picoloto, M. Enders, G. Druzian, E. Muller, E. Flores, Feasibility of pyrohydrolysis as a clean method for further fluorine determination by ISE and IC in high purity nuclear grade alumina, *Microchem. J.* 146 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.01.053>.
- [31] A. Gawor, A. Tupys, A. Ruszczynska, E. Bulska, An Improved Methodology for Determination of Fluorine in Biological Samples Using High-Resolution Molecular Absorption Spectrometry via Gallium Fluorine Formation in a Graphite Furnace, *Appl. Sci.* 11 (2021) 5493. <https://doi.org/10.3390/app11125493>.
- [32] S. Morés, G.C. Monteiro, F. da S. Santos, E. Carasek, B. Welz, Determination of fluorine in tea using high-resolution molecular absorption spectrometry with electrothermal vaporization of the calcium mono-fluoride CaF, *Talanta.* 85 (2011) 2681–2685. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.08.044>.
- [33] N. Ozbek, S. Akman, Determination of fluorine in milk samples via calcium-monofluoride by electrothermal molecular absorption spectrometry, *Food Chem.* 138 (2013) 650–654. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.11.008>.
- [34] W. Boschetti, M.B. Dessuy, A.H. Pizzato, M.G.R. Vale, New analytical method for total fluorine determination in soil samples using high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry, *Microchem. J.* 130 (2017) 276–280. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.10.003>.
- [35] N. Ozbek, S. Akman, Method development for the determination of fluorine in water samples via the molecular absorption of strontium monofluoride formed in an electrothermal atomizer, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 69 (2012) 32–37. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.03.003>.

- [36] C. Abad, S. Florek, H. Becker-Ross, M.-D. Huang, A.G. Buzanich, M. Radtke, A. Lippitz, V.-D. Hodoroba, T. Schmid, H.-J. Heinrich, S. Recknagel, N. Jakubowski, U. Panne, Zirconium permanent modifiers for graphite furnaces used in absorption spectrometry: understanding their structure and mechanism of action, *J. Anal. At. Spectrom.* 33 (2018) 2034–2042. <https://doi.org/10.1039/C8JA00190A>.
- [37] H. Gleisner, J.W. Einax, S. Morés, B. Welz, E. Carasek, A fast and accurate method for the determination of total and soluble fluorine in toothpaste using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and its comparison with established techniques, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 54 (2011) 1040–1046. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2010.12.013>.
- [38] É.L. de Moraes Flores, J.S. Barin, É.M. de Moraes Flores, V.L. Dressler, A new approach for fluorine determination by solid sampling graphite furnace molecular absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 62 (2007) 918–923. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.05.010>.
- [39] F. Simon, L. Gehrenkemper, M. von der Au, P. Wittwer, P. Roesch, J. Pfeifer, A. Cossmer, B. Meermann, A fast and simple PFAS extraction method utilizing HR–CS–GFMA for soil samples, *Chemosphere.* 295 (2022) 133922. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133922>.
- [40] Y. Miyake, N. Yamashita, P. Rostkowski, M.K. So, S. Taniyasu, P.K.S. Lam, K. Kannan, Determination of trace levels of total fluorine in water using combustion ion chromatography for fluorine: A mass balance approach to determine individual perfluorinated chemicals in water, *J. Chromatogr. A.* 1143 (2007) 98–104. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.12.071>.
- [41] A. Aboona, *The Analytical Methods Used to Detect Fluoride in Dental Pharmaceuticals*, (n.d.) 25.
- [42] A.-M. Kaiser, R. Aro, A. Kärman, S. Weiss, C. Hartmann, M. Uhl, M. Forsthuber, C. Gundacker, L.W.Y. Yeung, Comparison of extraction methods for per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in human serum and placenta samples—insights into extractable organic fluorine (EOF), *Anal. Bioanal. Chem.* 413 (2021) 865–876. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-03041-5>.
- [43] M. Krawczyk, E. Stanisz, Ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction with nano-TiO₂ as adsorbent for the determination of mercury species, *Talanta.* 161 (2016) 384–391. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.08.071>.
- [44] S. Chowdhury, P.C. Mandal, M. Zulfiqar, D. Subbarao, Development of Ionothermal Synthesis of Titania Nanomaterial for Waste-Water Treatment, *Adv. Mater. Res.* 1133 (2016) 537–541. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1133.537>.
- [45] R. Lucena, B.M. Simonet, S. Cárdenas, M. Valcárcel, Potential of nanoparticles in sample preparation, *J. Chromatogr. A.* 1218 (2011) 620–637. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.10.069>.
- [46] D.J. Butcher, Molecular absorption spectrometry in flames and furnaces: A review, *Anal. Chim. Acta.* 804 (2013) 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.07.056>.
- [47] U. Heitmann, H. Becker-Ross, S. Florek, M.D. Huang, M. Okrus, Determination of non-metals via molecular absorption using high-resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization, *J. Anal. At. Spectrom.* 21 (2006) 1314–1320. <https://doi.org/10.1039/B607384K>.

- [48] M. Krüger, M.-D. Huang, H. Becker-Roß, S. Florek, I. Ott, R. Gust, Quantification of the fluorine containing drug 5-fluorouracil in cancer cells by GaF molecular absorption via high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 69 (2012) 50–55. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.02.004>.
- [49] Z. Qin, D. McNee, H. Gleisner, A. Raab, K. Kyeremeh, M. Jaspars, E. Krupp, H. Deng, J. Feldmann, Fluorine Speciation Analysis Using Reverse Phase Liquid Chromatography Coupled Off-Line to Continuum Source Molecular Absorption Spectrometry (CS-MAS): Identification and Quantification of Novel Fluorinated Organic Compounds in Environmental and Biological Samples, *Anal. Chem.* 84 (2012) 6213–6219. <https://doi.org/10.1021/ac301201y>.
- [50] N. Ozbek, S. Akman, Method development for the determination of fluorine in toothpaste via molecular absorption of aluminum mono fluoride using a high-resolution continuum source nitrous oxide/acetylene flame atomic absorption spectrophotometer, *Talanta.* 94 (2012) 246–250. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.03.034>.
- [51] N. Ozbek, S. Akman, Determination of fluorine in milk and water via molecular absorption of barium monofluoride by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometer, *Microchem. J.* 117 (2014) 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.06.013>.
- [52] H.R. Cadorim, J.S. de Gois, A.R. Borges, M.G.R. Vale, B. Welz, H. Gleisner, C. Ott, Determination of fluorine in copper concentrate via high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis – Comparison of three target molecules, *Talanta.* 176 (2018) 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.08.021>.
- [53] N. Ozbek, S. Akman, Application of Solid Sampling for the Determination of Total Fluorine in Fish and Seafood by High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Molecular Absorption Spectrometry, *Anal. Lett.* 51 (2018) 2778–2791. <https://doi.org/10.1080/00032719.2018.1450880>.
- [54] N. Ozbek, S. Akman, Solid sampling determination of total fluorine in baby food samples by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry, *Food Chem.* 211 (2016) 180–184. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.05.044>.
- [55] G. Tarsoly, M. Óvári, Gy. Zárny, Determination of fluorine by total reflection X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 65 (2010) 287–290. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.02.019>.
- [56] M.A. Gondal, Y.B. Habibullah, L.E. Oloore, M.A. Iqbal, Determination of carcinogenic fluorine in cigarettes using pulsed UV laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Opt.* 54 (2015) 5560–5567. <https://doi.org/10.1364/AO.54.005560>.
- [57] The Impact Dynamics Analysis of Flexible Space Manipulator Capturing a Satellite and Neural Network Calming Motion Control and Vibration Suppression, (2014). http://www.cjmenet.com.cn/Jwk_jxgxcb/CN/Y2014/V50/I9/34.
- [58] T. Kratochvíl, M. Pouzar, K. Novotný, V. Havránek, T. Černohorský, M. Zvolská, The use of laser-induced breakdown spectroscopy for the determination of fluorine concentration in glass ionomer cement, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 88 (2013) 26–31. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.08.001>.

- [59] Multitechnique Determination of Halogens in Soil after Selective Volatilization Using Microwave-Induced Combustion | Analytical Chemistry, (n.d.).
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.analchem.6b04300> (accessed May 20, 2022).
- [60] Taflik, et. al., Determination of bromine, fluorine and iodine in mineral supplements using pyrohydrolysis for sample preparation, (2012).
<https://www.scielo.br/j/jbchs/a/BG3rPJpJpGLww55m9SGxvQy/?lang=en> (accessed May 20, 2022).
- [61] A.L.H. Müller, C.C. Müller, F.G. Antes, J.S. Barin, V.L. Dressler, E.M.M. Flores, E.I. Müller, Determination of Bromide, Chloride, and Fluoride in Cigarette Tobacco by Ion Chromatography after Microwave-Induced Combustion, *Anal. Lett.* 45 (2012) 1004–1015. <https://doi.org/10.1080/00032719.2012.670800>.
- [62] J. Risher, L.S. Keith, W.H. Organization, Iodine and Inorganic Iodides: Human Health Aspects, World Health Organization, 2009.
- [63] B. Peng, D. Wu, J. Lai, H. Xiao, P. Li, Simultaneous determination of halogens (F, Cl, Br, and I) in coal using pyrohydrolysis combined with ion chromatography, *Fuel.* 94 (2012) 629–631. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.12.011>.
- [64] Determination of halogens and sulfur in high-purity polyimide by IC after digestion by MIC - ScienceDirect, (n.d.).
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914016303460> (accessed May 20, 2022).
- [65] R.M. Pereira, V.C. Costa, C.A. Hartwig, R.S. Picoloto, E.M.M. Flores, F.A. Duarte, M.F. Mesko, Feasibility of halogen determination in noncombustible inorganic matrices by ion chromatography after a novel volatilization method using microwave-induced combustion, *Talanta.* 147 (2016) 76–81. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.09.031>.
- [66] Determination of Fluorine and Chlorine by Pyrohydrolysis and Ion Chromatography: Comparison with Alkaline Fusion Digestion and Ion Chromatography - Wang - 2010 - Geostandards and Geoanalytical Research - Wiley Online Library, (n.d.).
https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/j.1751-908X.2010.00043.x?casa_token=flun8C36MD0AAAAA%3AfTZ94e4VPQXAw_9sK6wRh7iZJGF2muebeakqCeeL6LkP_YCpmnvxfP_IVobBHtFg_rJCrd4TqWNQaD4 (accessed May 20, 2022).
- [67] J. Lee, J. An, H.-O. Yoon, Determination of fluorine contents in plant samples by means of facilitated extraction with enzyme, *Talanta.* 132 (2015) 648–652.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.10.016>.
- [68] R.S. Picoloto, M.S.P. Enders, M. Doneda, G.D. Iop, F.A. Duarte, J.S. Barin, F.J. Krug, E.M.M. Flores, An in situ pre-concentration method for fluorine determination based on successive digestions by microwave-induced combustion, *Talanta.* 194 (2019) 314–319.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.10.017>.
- [69] Determination of Halogens in Cardboard Gaskets Using Pyrohydrolysis: Analytical Letters: Vol 49, No 12, (n.d.).
<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00032719.2015.1126599> (accessed May 20, 2022).
- [70] C.J. Pontius, G. Kraeger, R. Lasky, D. Ph, S. International, S. Oct, Determination of total halogen content in halogen-free fluxes by inductively coupled plasma and some limitations of ion chromatography, *Proc. SMTA Int.* (2015) 349–353.

- [71] M.V.B. Krishna, S.V. Rao, V.S.N. Murthy, D. Karunasagar, A simple UV-photolysis digestion method for the determination of fluoride in fluorine-containing drugs by ion-selective electrode and spectrophotometry techniques, *Anal. Methods*. 4 (2012) 1565–1572. <https://doi.org/10.1039/C2AY05718B>.
- [72] T. Horák, K. Štěřba, J. Olšovská, Quantitative determination of fluorine in spent grain and brewery yeast, *J. Inst. Brew.* 121 (2015) 193–196. <https://doi.org/10.1002/jib.217>.
- [73] Brochure_Speedwave_Xpert_EN, (2022). <http://www.rmi.cz/speedwave-xpert> (accessed May 15, 2022).
- [74] Speedwave Xpert, (2022). <http://www.rmi.cz/speedwave-xpert> (accessed May 15, 2022).
- [75] contrAA® 700 The better way to do Atomic Absorption, (2022). <https://scientific-instruments.eu/wp-content/uploads/2020/12/contrAA700.pdf> (accessed May 15, 2022).
- [76] contrAA series, (n.d.). <https://pdf.medicalexpo.com/pdf/analytik-jena/brochure-contraa-series-english/83550-102021.html>.
- [77] Instrument Database: Analytik Jena GmbH - contrAA 700 - High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometer, (n.d.). <http://www.speciation.net/Database/Instruments/Analytik-Jena-GmbH/contrAA-700--HighResolution-Continuum-Source-Atomic-Absorption-Spectrometer-;i2767> (accessed May 15, 2022).
- [78] QCE DataCenter, (2022). <https://www.trilobyte.cz/Nase-Produkty/QCE-DataCenter.html> (accessed May 16, 2022).
- [79] ADSTAT INTERAKTIVNÍ STATISTICKÝ SOFTWARE, (2022). <https://meloun.upce.cz/docs/adstat/adstat.htm> (accessed May 16, 2022).
- [80] MATLAB & SIMULINK, (2022). <https://www.humusoft.cz/matlab/details/> (accessed May 16, 2022).
- [81] MATLAB, (2022). <https://www.fullerton.edu/it/students/software/matlab/> (accessed May 16, 2022).
- [82] MATLAB, (2001). <https://en.m.wikipedia.org/wiki/MATLAB> (accessed May 16, 2022).
- [83] U. Heitmann, H. Becker-Ross, S. Florek, M.D. Huang, M. Okruss, Determination of non-metals via molecular absorption using high-resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization, *J. Anal. At. Spectrom.* 21 (2006) 1314–1320. <https://doi.org/10.1039/B607384K>.
- [84] A. Gawor, A. Konopka, A. Ruszczyńska, L. Pączek, Z. Gajewski, E. Bulska, Molecular absorption and mass spectrometry for complementary analytical study of fluorinated drugs in animal organisms, *J. Anal. At. Spectrom.* 35 (2020) 1840–1847. <https://doi.org/10.1039/D0JA00126K>.
- [85] B. Welz, F.G. Lepri, R.G.O. Araujo, S.L.C. Ferreira, M.-D. Huang, M. Okruss, H. Becker-Ross, Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces—A review, *Anal. Chim. Acta.* 647 (2009) 137–148. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.06.029>.