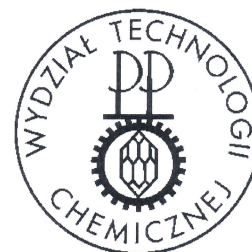




POLITECHNIKA POZNAŃSKA
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ



Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 5
60-965 Poznań

Dr. inż. Mariusz Ślacheński

***WPROWADZANIE PRÓBEK I MIKROPRÓBEK ANALITYCZNYCH
Z ZASTOSOWANIEM TECHNIKI CHEMICZNEGO GENEROWANIA PAR
W OPTYCZNEJ SPEKTROMETRII EMISYJNEJ: OD MAKRO DO
MIKROANALITYKI***

Załącznik 3.

AUTOREFERAT

POZNAŃ 2014

Załącznik 3.

AUTOREFERAT DO WNIOSKU O NADANIE STOPNIA NAUKOWEGO DOKTORA
HABILITOWANEGO

Osiągnięcie naukowe zgłoszone do postępowania habilitacyjnego stanowi cykl trzynastu prac naukowych opublikowanych po uzyskaniu stopnia doktora.

Temat cyklu prac:

***WPROWADZANIE PRÓBEK I MIKROPRÓBEK ANALITYCZNYCH
Z ZASTOSOWANIEM TECHNIKI CHEMICZNEGO GENEROWANIA PAR
W OPTYCZNEJ SPEKTROMETRII EMISYJNEJ: OD MAKRO DO
MIKROANALITYKI***

1. Imię i nazwisko: MARIUSZ ŚLACHCIŃSKI

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe:

- dyplom ukończenia Politechniki Poznańskiej w Poznaniu i uzyskania tytułu magistra chemii oraz tytułu inżyniera 20.06.2001

Tytuł pracy magisterskiej:

„Przygotowanie próbek pyłów opadających z atmosfery i oznaczanie w nich wybranych metali”

- dyplom uzyskania stopnia naukowego doktora chemii na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej w Poznaniu 13.06.2006

Tytuł rozprawy doktorskiej:

„Oznaczanie wybranych pierwiastków w zawiesinach z wykorzystaniem techniki generowania wodorków i optycznej emisyjnej spektrometrii mikrofalowo indukowanej plazmy”

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

- Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Zakład Chemii Analitycznej (1.10.2012 przemianowany na Zakład Chemii Ogólnej i Analitycznej):

1.10. 2005 - 31.09.2008 - zatrudniony na stanowisku asystenta;

1.10.2008 – do chwili obecnej- zatrudniony na stanowisku adiunkta.

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

Wykaz publikacji stanowiących podstawę rozprawy habilitacyjnej (prace opublikowane po uzyskaniu stopnia doktora) (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, nazwa wydawnictwa, rok wydania):

Współczynnik wpływu IF podano zgodnie z rokiem opublikowania. Ilość cytowań (CI) podano na podstawie danych z bazy Web of Science (dane na dzień 30 grudnia 2013 roku).

H1.

H. Matusiewicz, **M. Ślachciński**

Simultaneous determination of hydride forming (As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn) and Hg and non-hydride forming (Ca, Fe, Mg, Mn, Zn) elements in sonicate slurries in analytical samples by microwave induced plasma optical emission spectrometry with dual-mode sample introduction system, Microchem. J., 86, 102-111 (2007). IF₍₂₀₀₇₎: 1,800, CI: 33.

H2.

H. Matusiewicz, **M. Ślachciński**, M. Hidalgo, A. Canals

Evaluation of various nebulizers for use in microwave induced plasma optical emission spectrometry, J. Anal. At. Spectrom., 22, 1174-1178 (2007). IF₍₂₀₀₇₎: 3,269, CI: 15.

H3.

H. Matusiewicz, **M. Ślachciński**

Method development for simultaneous multi-element determination of hydride forming elements (As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn) and Hg by microwave induced plasma-optical emission spectrometry using integrated continuous-microflow ultrasonic nebulizer-hydride generator sample introduction system, Microchem. J., 95, 213-221 (2010). IF₍₂₀₁₀₎: 2,480, CI: 12.

H4.

H. Matusiewicz, **M. Ślachciński**

Analytical evaluation of an integrated ultrasonic nebulizer-hydride generator system for simultaneous determination of hydride and non-hydride forming elements by microwave induced plasma spectrometry, Spectrosc. Lett., 43, 474-485 (2010). IF₍₂₀₁₀₎: 0,612, CI: 7.

H5.

H. Matusiewicz, **M. Ślachciński**

Method development for simultaneous determination of transition (Au, Ag, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) and noble (Pd, Pt, Rh) metal volatile species by microwave-induced plasma spectrometry using ultrasonic micronebulizer dual capillary sample introduction system, Spectrosc. Lett., 43, 172-182 (2010). IF₍₂₀₁₀₎: 0,612, CI: 9.

H6.

H. Matusiewicz, **M. Ślachciński**

In situ vapor generation inductively coupled plasma spectrometry for determination of iodine using a triple-mode microflow ultrasonic nebulizer after alkaline solubilization, Anal. Methods, 2, 1592-1598 (2010). IF₍₂₀₁₀₎: 1,036, CI: 5.

H7.

H. Matusiewicz, **M. Ślachciński**

Method development for simultaneous multi-element determination of transition (Au, Ag) and noble (Pd, Pt, Rh) metal volatile species by microwave induced plasma spectrometry using a triple-mode microflow ultrasonic nebulizer and in situ chemical vapor generation, J. Anal. At. Spectrom., 25, 1324-1333 (2010). IF₍₂₀₁₀₎: 4,372, CI: 13.

H8.

H. Matusiewicz, **M. Ślachciński**

Analytical evaluation of a reduced-pressure microwave induced plasma (MIP) studied by optical emission spectrometry (OES) method, Spectrosc. Lett., 44, 128-137 (2011). IF₍₂₀₁₁₎: 0,719, CI: 2.

H9.

H. Matusiewicz, **M. Ślachciński**

Interfacing microchip-based capillary electrophoresis system with a microwave induced plasma spectrometry for copper speciation, Cent. Eur. J. Chem., 9, 896-903 (2011). IF₍₂₀₁₁₎: 1,073, CI: 4.

H10.

H. Matusiewicz, **M. Ślachciński**

Development of a new hybrid technique for inorganic arsenic speciation analysis by microchip capillary electrophoresis coupled with hydride generation microwave induced plasma spectrometry, Microchem. J., 102, 61-67 (2012). IF₍₂₀₁₂₎: 2,879, CI: 13.

H11.

H. Matusiewicz, **M. Ślachciński**

Ultrasonic nebulization/UV photolysis vapor generation sample introduction system for the determination of conventional hydride (As, Bi, Sb, Se, Sn) and cold vapor (Hg, Cd) generation elements in reference materials in the presence of acetic acid by microwave induced plasma spectrometry, Spectrosc. Lett., 46, 315-326, (2013). IF₍₂₀₁₂₎: 0,667, CI: 1.

H12.

H. Matusiewicz, **M. Ślachciński**

Ultrasonic nebulization, multimode sample introduction system for simultaneous determination of hydride forming, cold vapor and non-hydride forming elements by microwave induced plasma spectrometry, Spectrosc. Lett. (praca przyjęta do druku: DOI:10.1080/00387010.2013.804421). IF₍₂₀₁₂₎: 0,667.

H13.

M. Ślachciński

Recent achievements in sample introduction systems for use in chemical vapor generation plasma optical emission and mass spectrometry: From macro to microanalytics, Appl. Spectrosc. Rev., 49, 271-321 (2014), IF₍₂₀₁₂₎: 2,915.

5. Sumaryczna wartość współczynnika wpływu IF (*Impact Factor*) publikacji naukowych według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania:

Sumaryczny wartość współczynnika wpływu IF dla prac H1-H13 (wchodzących w skład osiągnięcia wymienionego w pkt 4): **23,101**.

6. Wykaz innych (nie wchodzących w skład osiągnięcia wymienionego w pkt 4) opublikowanych prac naukowych oraz wskaźniki dokonań naukowych.

a) Publikacje naukowe w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR) (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, nazwa wydawnictwa, rok wydania):

- Prace opublikowane przed uzyskaniem stopnia doktora

D1. H. Matusiewicz, **M. Ślachciński**

Simultaneous determination of hydride forming elements (As, Sb, Se, Sn) and Hg in sonicate slurries of biological and environmental reference materials by hydride generation microwave induced plasma optical emission spectrometry (SS-HG-MIP-OES), Microchem. J., 82, 78-85 (2006). IF₍₂₀₀₆₎: 1,806, CI: 23

- Prace opublikowane po uzyskaniu stopnia doktora

1. H. Matusiewicz, **M. Ślachciński**, B. Almagro, A. Canals

Evaluation of various types of micronebulizers and spray chamber configurations for microsamples analysis by microwave induced plasma optical emission spectrometry, Chem. Anal. (Warsaw), 54, 1219-1244 (2009). IF₍₂₀₀₉₎: 0,564, CI: 4.

b) Monografie, publikacje naukowe w czasopismach międzynarodowych lub krajowych innych niż znajdujące się w bazie, o której mowa w pkt 6 a (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, nazwa wydawnictwa, rok wydania):

Prace opublikowane po uzyskaniu stopnia doktora nieposiadające współczynnika wpływu Impact Factor (IF), a posiadające punkty przyznane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (M):

1. H. Matusiewicz, **M. Ślachciński**

Oznaczanie pierwiastków tworzących lotne wodorki (As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn) i Hg oraz Ca, Fe, Mg, Mn, Zn w zawiesinach wykorzystaniem techniki generowania wodorków i optycznej emisyjnej spektrometrii mikrofalowo indukowanej plazmy, Ecol. Chem. Eng. A (Chem. Inż. Ekol. A), 13, 391 (2006). IF₍₂₀₀₆₎: 0, M₍₂₀₁₂₎: 7.

2. H. Matusiewicz, **M. Ślachciński**

Interfacing microchip based capillary electrophoresis system with a microwave induced plasma optical emission spectrometer (μ CE-MIP-OES), Ecol. Chem. Eng. A (Chem. Inż. Ekol. A), 1443, 16 (2009). IF₍₂₀₀₉₎: 0, M₍₂₀₁₂₎: 7.

3. **M. Ślachciński**, H. Matusiewicz

Od Marsha i Gutzeita do wielokanałowych rozpylaczy, cz I, Analityka: nauka i praktyka; 14-18, 4 (1) (2010). IF₍₂₀₁₀₎: 0, M₍₂₀₁₂₎: 3.

4. **M. Ślachciński**, H. Matusiewicz

Od Marsha i Gutzeita do wielokanałowych rozpylaczy, cz II, Analityka: nauka i praktyka; 10-14, 4 (1) (2011). IF₍₂₀₁₁₎: 0, M₍₂₀₁₂₎: 3.

7. Sumaryczna wartość współczynnika wpływu IF dla wszystkich prac:

Sumaryczny IF (dla prac wymienionych w pkt.4 i 6): **25,471**.

8. Liczba cytowań publikacji według bazy Web of Science (WoS):

Liczba cytowań: **141** (bez autocytowań 119) - dane z 30 grudnia 2013 roku.

9. Indeks Hirscha opublikowanych publikacji według bazy Web of Science (WoS):

Indeks Hirscha: 7 (dane z 30 grudnia 2013 roku).

10. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Tytuł cyklu publikacji będących podstawą przewodu habilitacyjnego:

„Wprowadzanie próbek i mikropróbek analitycznych z zastosowaniem techniki chemicznego generowania par w optycznej spektrometrii emisyjnej: od makro do mikroanalitiky”

WSTĘP

Moja rozprawa habilitacyjna jest oparta na trzynastu publikacjach o sumarycznej wartości współczynnika wpływu IF wynoszącej 23,101 (zgodnie z rokiem opublikowania). Tematyka rozprawy dotyczy wprowadzania próbek i mikropróbek analitycznych z zastosowaniem techniki chemicznego generowania par (wodorków, par, lotnych indywiduów) w optycznej spektrometrii emisyjnej.

Podsumowaniem mojego dotychczasowego doświadczenia w tym obszarze jest praca przeglądowa pt. *„Recent achievements in sample introduction systems for use in chemical vapor generation plasma optical emission and mass spectrometry: From macro to microanalytics”*, opublikowanej w czasopiśmie *Applied Spectroscopy Reviews* (49, 271-321 (2014), IF: 2,915).

Pracę naukową, począwszy od pracy magisterskiej, rozpocząłem w Zakładzie Chemii Analitycznej Politechniki Poznańskiej. Praca ta, prowadzona pod kierunkiem dr. hab. prof. nadzw. Jana Kurzawy dotyczyła przygotowania próbek pyłów do analizy (przeprowadzenie do roztworu) opadających na Poznań i oznaczanie w nich wybranych metali technikami absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją płomieniową (F-AAS; ang. *Flame Atomic*

Absorption Spectrometry) oraz fotometrii płomieniowej (FP; ang. *Flame Photometry*). W trakcie tych badań rozpocząłem, trwającą do dzisiaj, współpracę z prof. dr. hab. Henrykiem Matusiewiczem, zajmując się problematyką przygotowania różnego rodzaju próbek do analizy i oznaczaniem w nich pierwiastków śladowych za pomocą metod absorpcyjnej spektrometrii atomowej i optycznej emisyjnej spektrometrii.

W trakcie studiów doktoranckich “Technologia Chemiczna i Aparatura Badawcza” na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej głównym nurtem moich prac badawczych było zastosowanie techniki chemicznego generowania par (CVG; ang. *Chemical Vapor Generation*) do oznaczania wybranych pierwiastków. Po doktoracie kontynuowałem badania związane z wprowadzaniem lotnych form oznaczanych pierwiastków do źródła wzbudzenia, poszerzając ich zakres o zastosowanie wielokanałowych systemów wprowadzania próbek i mikropróbek (z rozpylaniem ultradźwiękowym i pneumatycznym) oraz połączenie z mikrosystemami elektroforetycznymi.

CHEMICZNE GENEROWANIE PAR

Technika chemicznego generowania par, od czasu pionierskich badań Brandenbergera i Badera [1,2], Poluektova i Vitkuna [3,4] oraz Holaka [5], zdobyła szerokie uznanie. Obserwuje się jej szybki rozwój i próby ciągłego udoskonalania, zmierzające do osiągnięcia co raz to wyższych czułości oznaczeń i niższych granic wykrywalności, jak również eliminacji niekorzystnych interferencji chemicznych występujących w fazie ciekłej, na etapie powstania lotnych wodorków i par. Technika generowania par w połączeniu z absorpcyjną spektrometrią atomową w dwóch odmianach: generowania „zimnych par” (CV-AAS; ang. *Cold Vapor Generation Atomic Absorption Spectrometry*) do oznaczania Hg i Cd oraz generowania wodorków (HG-AAS; ang. *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*), a także optyczną spektrometrią emisyjną (OES; ang. *Optical Emission Spectrometry*), fluorescencyjną spektrometrią atomową (AFS; ang. *Atomic Fluorescence Spectrometry*) i spektrometrią mas (MS; ang. *Mass Spectrometry*) dla pierwiastków tworzących lotne wodorki (As, Bi, Ge, In, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Tl) oraz pary (Hg i Cd) stała się podstawową techniką analityczną do oznaczania wymienionych pierwiastków. Przeprowadzenie oznaczanych pierwiastków w formę gazową i ich wprowadzanie do źródeł atomizacji, wzbudzenia czy jonizacji ma wiele zalet w porównaniu z konwencjonalnym,

pneumatycznym rozpylaniem (ang. *Pneumatic Nebulization*, PN) próbki w postaci roztworu. Wśród tych zalet należy wymienić znaczące zwiększenie efektywności transportu w porównaniu z rozpylaniem roztworu do płomienia (ok. 5%), większą selektywność ze względu na znaczne zmniejszenie interferencji, niższe granice wykrywalności (na poziomie $\mu\text{g L}^{-1}$ lub niższym), możliwości zautomatyzowania procesu, badań specjacyjnych oraz możliwość łączenia tej techniki z innymi metodami.

Początkowo, do generowania wodorków, najczęściej stosowanym reduktorem był metaliczny cynk w środowisku kwasu chlorowodorowego. Stosowano również inne układy o właściwościach silnie redukujących: Al/H^+ , $\text{Mg}/\text{Ti}^{3+}/\text{H}^+$, SnCl_2 . Wszystkie te reakcje redukcji w środowisku metal/kwas przebiegają na ogół wolno. Dużo efektywniejsza i wygodniejsza okazała się redukcja za pomocą tetrahydroboranu III sodu (NaBH_4). Dużą zaletą stosowania roztworu NaBH_4 jest łatwość dozowania reduktora oraz możliwość zautomatyzowania całego procesu. Redukcja pierwiastka w układzie $\text{NaBH}_4/\text{kwas}$ przebiega znacznie szybciej i efektywniej niż w układzie metal/kwas. NaBH_4 (rzadziej KBH_4) stosuje się zazwyczaj w postaci 0,05 – 10 % roztworu stabilizowanego 0,1 – 2 % NaOH lub KOH . Jako środek, powodujący rozkład tetrahydroboranu używany jest zwykle 0,01 – 10 mol L^{-1} HCl . Jednak stosowane są również kwasy: cytrynowy, szczawiowy, winowy, fosforowy (V), siarkowy (VI) i azotowy (V) [6-9].

Wytworzone w ten sposób lotne związki z wodorem są przenoszone za pomocą gazu nośnego (najczęściej argonu, rzadziej helu), oddzielane w rozdzielaczu faz od cieczy poreakcyjnej i transportowane do atomizera lub źródła atomizacji/wzbudzenia.

CHEMICZNE GENEROWANIE PAR Z ZAWIESIN

Wymienione powyżej techniki analityczne wymagają zwykle całkowitej mineralizacji i/lub rozтворzenia próbek przed analizą. Powoduje to wydłużenie czasu analizy jak i ryzyko zanieczyszczenia i/lub strat oznaczanego pierwiastka. Zastosowanie dużych ilości odczynników podczas wstępnego przygotowania próbek prowadzi do zwiększonej wartości ślepej próby i wyższych granic wykrywalności. Wstępne przygotowanie próbek stałych, poprzez utworzenie zawiesin (ang. *Slurry Sampling*, SS) w ośrodkach ciekłych, a tym samym uniknięcie stosowania metod rozkładu na mokro lub na sucho, ma następujące zalety: skrócenie czasu analizy, obniżenie ślepej próby i uniknięcie strat oznaczanych pierwiastków, bezpośrednie wprowadzanie próbek stałych (zmniejszenie czasu przygotowania próbek,

zmniejszenie zanieczyszczenia, zmniejszenie strat pierwiastka przed analizą i/lub związane z zatrzymywaniem w nierozpuszczalnych osadach) oraz możliwość wprowadzania próbek przy pomocy konwencjonalnych technik stosowanych dla próbek ciekłych (automatyzacja procesu, dostosowanie do etapu przygotowania zawiesin). Analiza utworzonych zawiesin jest znacznie prostsza, niż bezpośrednia analiza ciał stałych, istnieje bowiem możliwość wstępnego przygotowania próbki, pozwalająca na zmianę stężenia zawiesiny [10-11].

Technika ta została zastosowana do oznaczania wielu pierwiastków przy pomocy absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją elektrotermiczną (ET-AAS; ang. *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*) i płomieniową (FAAS; ang. *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) [10-13]. Równie często technika zawiesinowa jest stosowana w optycznej spektrometrii emisyjnej plazmy sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES; ang. *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) [10,14-15].

Dodatkową zaletą tej techniki jest możliwość jej połączenia z chemicznym generowaniem par.

Efektom moich badań, polegających na oznaczaniu pierwiastków w postaci wodorków (As, Sb, Se i Sn) oraz par (Hg) bezpośrednio z zawiesin w połączeniu z optyczną emisyjną spektrometrią plazmy indukowanej mikrofalowo, była publikacja w czasopiśmie *Microchemical Journal* (praca [D1], IF: 1,806, CI: 23), której jestem współautorem oraz moja dysertacja doktorska pt: „*Oznaczanie wybranych pierwiastków w zawiesinach z wykorzystaniem techniki generowania wodorków i optycznej emisyjnej spektrometrii mikrofalowo indukowanej plazmy*”. Moje dalsze prace z techniką zawiesinową polegały na zastosowaniu wielokanałowych systemów wprowadzania próbek do źródła wzbudzenia w celu jednoczesnego oznaczania pierwiastków tworzących lotne formy (wodorki, pary, indywiduala) i pierwiastki, które takich form nie tworzą.

WIELOKANAŁOWE SYSTEMY WPROWADZANIA PRÓBEK Z ROZPYLANIEM PNEUMATYCZNYM

Generowanie lotnych form oznaczanych pierwiastków można przeprowadzić za pomocą odpowiednio zmodyfikowanych rozpylaczy, np.: koncentrycznego, krzyżowego lub Babingtona, często stosowanego w odmianie v-rowkowej (ang. *V-groove nebulizer*) [16-19]. Wymienione rozpylacze posiadają dwa kanały umożliwiające wprowadzenie roztworów

zakwaszonej próbki oraz reduktora i przeprowadzenie reakcji tworzenia lotnych indywiduów w strumieniu gazu nośnego.

Stosowane są także komory mgielne, umożliwiające jednoczesne wprowadzanie próbki do źródła wzbudzenia w postaci aerozolu oraz lotnych form oznaczanych pierwiastków. Pierwszym rozwiązaniem tego typu był system, składający się z dwóch układów rozpylacz/komora mgielna [20]. Za pomocą rozpylacza koncentrycznego wprowadzano roztwór reduktora, natomiast rozpylaczem krzyżowym roztwór zakwaszonej próbki. Reakcja generowania wodorków przebiegała w drugiej komorze mgielnej. Zaletą takiego rozwiązania jest możliwość jednoczesnego oznaczania pierwiastków tworzących lotne formy oraz pierwiastków, które takich form nie tworzą. Dodatkowo, czas kontaktu między odczynnikami ulega skróceniu, co podwyższa tolerancję na obecność w roztworze próbki różnego rodzaju interferentów. Zastosowanie rozpylania daje także sposobność szybkiego przejścia do standardowego wprowadzania próbki wyłącznie w postaci aerozolu lub np. wodorków w ramach jednego eksperymentu. Modyfikacją powyższego rozwiązania są komory mgielne CMA (ang. *Concomitant Metals Analyzer*) [21] oraz MSIS (ang. *Multi-mode Sample Introduction System*) [22].

Zastosowałem dwie komory mgielne: CMA oraz MSIS, umożliwiające równoczesne generowanie wodorków/par z zawiesin oraz bezpośrednio wprowadzenie zawiesiny do plazmy mikrofalowej (SS-CVG-MIP-OES) do jednoczesnego oznaczania śladowych ilości pierwiastków tworzących lotne wodorki (As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn) i rtęci (Hg) oraz Ca, Fe, Mg, Mn, Zn w materiałach biologicznych i środowiskowych. W tym celu zhomogenizowaną próbkę zawiesiny, o stężeniu 4 % m v⁻¹, przygotowaną w 10 % m m⁻¹ roztworze HNO₃ z dodatkiem środka powierzchniowo czynnego Triton X-100 (stabilizującego zawiesinę) i dekanolu (środek antypienny) wprowadzałem do komory mgielnej za pomocą rozpylacza Babingtona. Wyniki badań zostały opublikowane w czasopiśmie *Microchemical Journal* (praca [H1]; IF: 1,800; CI: 33). Praca ta, po raz pierwszy prezentuje metodę oznaczania wyżej wymienionych pierwiastków w zawiesinach za pomocą techniki generowania wodorków i optycznej emisyjnej spektrometrii plazmy indukowanej mikrofalowo. Dzięki zastosowaniu wstępnego przygotowanie próbek w postaci zawiesiny unikałem stosowania procedur mineralizacji i roztwarzania, co spowodowało znaczne skrócenie tego często czasochłonnego etapu analizy i zniwelowanie związanych z tym strat składników lotnych próbki, bądź jej zanieczyszczenie. Przygotowanie próbki sprowadzało się do jej rozdrobnienia, przygotowania stabilnej zawiesiny w odpowiednim kwasie i homogenizacji ultradźwiękowej, co umożliwiło efektywne oddzielenie oznaczanych pierwiastków od matrycy i ich oznaczenie. Uzyskane

granice wykrywalności, wynoszące poniżej 1 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Tabela 1), pozwoliły na oznaczenie arsenu, antymonu, bizmutu, cyny, germanu, selenu i rtęci w sześciu biologicznych i środowiskowych certyfikowanych materiałach odniesienia (LUTS-1, DOLT-2, PACS-1, SRM 1633 b, SRM 2710, GBW 07302), a w przypadku jednoczesnego oznaczania pierwiastków lotne formy oraz cynku, magnezu, manganu, żelaza i wapnia w dwóch (LUTS-1, PACS-1). Metodę zastosowałem także do oznaczania wyżej wymienionych pierwiastków w próbkach rzeczywistych: osad denny, popiół lotny oraz ścieki komunalne.

Tabela 1. Parametry analityczne metody SS-HG-MIP-OES.

Parametr	As	Bi	Ge	Sb	Se	Sn	Hg	Ca	Fe	Mg	Mn	Zn
Granica wykrywalności ^a / $\mu\text{g g}^{-1}$	0,07	0,29	0,25	0,10	0,12	0,14	0,11	0,28	0,42	0,02	0,21	0,34
Precyzja/% RSD	10	10	11	9	12	10	10	13	11	9	10	11

^aDla próbki o masie 400 mg. Stężenie zawiesiny 4 %.

WIELOKANAŁOWE SYSTEMY WPROWADZANIA PRÓBEK Z ROZPYLANIEM ULTRADŹWIĘKOWYM

W swoich prac badawczych stosowałem także wielokanałowe mikrorozpylacze ultradźwiękowe (ang. *Ultrasonic Nebulization*, USN) w połączeniu z techniką chemicznego generowania par w optycznej spektrometrii emisyjnej (USN-HG-MIP-OES, prace [H3-H7]). Konstrukcja rozpylacza dwukanałowego pozwala na wprowadzenie dwiema osobnymi kapilarami (średnica 0,4 mm), umieszczonymi pod kątem 45°, mikrolitrowych objętości roztworów zakwaszonej próbki oraz reduktora i utworzenie lotnych form oznaczanych pierwiastków (As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn oraz Hg) w reakcji przebiegającej bezpośrednio na drgającej płytce kwarcowej (częstotliwość 1,65 MHz). Uzyskane granice wykrywalności (Tabela 2), umożliwiające oznaczenie badanych pierwiastków w biologicznych i środowiskowych certyfikowanych materiałach odniesienia (DOLT-2, GBW 07302, SRM 2710 i SRM 1643e), świadczą o przydatności zaproponowanej metody szczególnie w laboratoriach wykonujących analizy próbek cennych (niewielkie ilości, kosztowne) lub niebezpiecznych. Stosowanie niewielkich przepływów roztworów (15 $\mu\text{L min}^{-1}$) i wytworzenie aerozolu o średnicy kropeł wynoszącej 2,0 μm (wartość średnia) [23] korzystnie wpływa na pracę plazmy nie powodując jej zbytniego obciążenia nadmiarem rozpuszczalnika

(chłodzenie plazmy), a co za tym idzie wywołuje wzrost efektywności procesu wzbudzenia atomów oznaczanych pierwiastków. Z tego względu, mimo znacznego zmniejszenia przepływu próbki, w porównaniu z klasycznym rozpylaniem pneumatycznym, uzyskuje się wielokrotne zwiększenie sygnału analitycznego. Kolejną, niezwykle istotną, zaletą jest znaczące obniżenie kosztów analizy, a także sprostanie wymaganiom tzw. „zielonej chemii” (and. *green chemistry*). Wyniki badań zostały opublikowane w czasopiśmie *Microchemical Journal* (praca [H3], IF: 2,480; CI: 12). Należy podkreślić, że jest to pierwsza publikacja opisująca zastosowanie mikrorozpylacza ultradźwiękowego do generowania wodorków i par w optycznej spektrometrii emisyjnej plazmy indukowanej mikrofalowo. Dodatkową korzyścią wynikającą ze stosowania zaproponowanego systemu jest możliwość rozszerzenia ilości równocześnie oznaczanych pierwiastków o te, które lotnych indywiduów nie tworzą, np. Ba, Ca, Fe, Li, Mg i Sr (praca [H4]).

Tabela 2. Parametry analityczne metody USN-HG-MIP-OES.

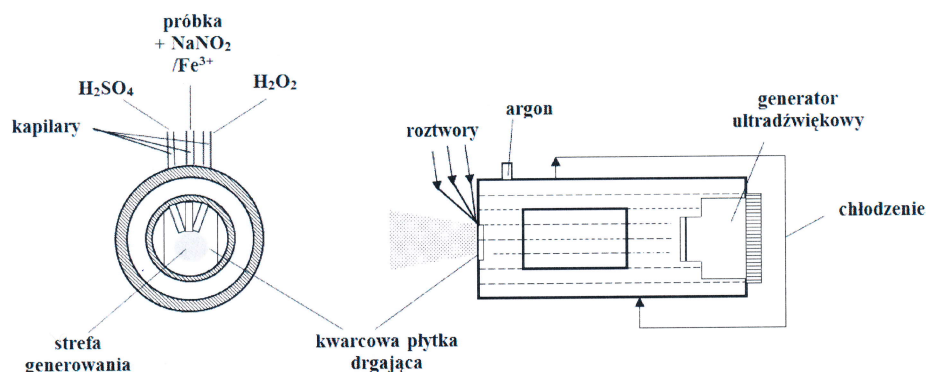
Parametr	As	Bi	Ge	Sb	Se	Sn	Hg
Długość fali/nm	228,811	223,061	303,907	217,581	196,085	242,949	253,652
Granica wykrywalności ³ (3σ)/ng mL ⁻¹	1,2	5,4	6,3	1,8	3,3	2,4	3,0
Detection limit (3σ)/ng g ⁻¹	40	183	214	60	110	82	101
Precyzja/% RSD	8	9	10	8	11	8	8

^aDla próbki o masie 300 mg.

Kontynuacją powyższych badań było generowanie lotnych form metali przejściowych i szlachetnych (Au, Ag, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, Pd, Pt, Rh) z zastosowaniem dwukanałowego mikrorozpylacza ultradźwiękowego (przepływ roztworów: 15 μL min⁻¹) i wprowadzanie ich do mikrofalowej plazmy argonowo-helowej (praca [H5]). Uzyskane granice wykrywalności mieszczą się w zakresie 1,7 - 7,6 ng mL⁻¹ (liczone w oparciu o trzykrotną wartość odchylenia standardowego ślepej próby - 3σ).

Modyfikacją wyżej opisanego generatora jest rozpylacz ultradźwiękowy, pozwalający na jednoczesne wprowadzenie trzech roztworów (np. roztworu próbki, kwasu i reduktora) osobnymi kapilarami. Dzięki temu generowanie lotnych form oznaczanych pierwiastków odbywa się *in situ* na płycie drgającej, a co za tym idzie próbka może być wprowadzana bez konieczności jej uprzedniego zakwaszenia. Rozpylacz zastosowano do oznaczania jodu techniką ICP-OES. Schemat generatora przedstawiono na rys. 1. Trzema oddzielnymi

kapilarami wprowadzano roztwory kwasu siarkowego VI, próbki (zawierającej azotan sodu III i jony żelaza trójwartościowego) oraz wody utlenionej (praca [H6]). Parametry analityczne metody oznaczania jodu techniką USN-CVG-ICP-OES przedstawiono w Tabeli 3.



Rys. 1. Trójkanałowy mikrorozpylacz/generator ultradźwiękowy.

Tabela 3. Parametry analityczne metody oznaczania jodu techniką USN-CVG-ICP-OES.

Parametr	I (I)
Długość fali/nm	183,038
Granica wykrywalności (3σ)/ $\mu\text{g L}^{-1}$	1,6
Granica wykrywalności ^a (3σ)/ $\mu\text{g g}^{-1}$	0,05
Precyzja/% RSD	8

^aDla próbki o masie 250 mg.

Trójkanałowy mikrorozpylacz/generator ultradźwiękowy, wyposażony w cyklonową komorę mgielną, zastosowałem także do generowania par metali szlachetnych (Au, Ag, Pd, Pt, Rh) stosując technikę USN-CVG-MIP-OES, umożliwiającą ponad dwukrotne obniżenie granic wykrywalności (liczonych w oparciu o trzykrotną wartość odchylenia standardowego ślepej próby - 3σ , Tabela 4) dla większości oznaczanych pierwiastków w porównaniu z generowaniem par za pomocą dwukanałowego rozpylacza ultradźwiękowego. Pracę z wynikami tych badań opublikowałem wraz z współautorem w czasopiśmie Journal of Analytical Atomic Spectrometry (praca [H7]; IF: 4,372, CI: 13).

Tabela 4. Parametry analityczne metody oznaczania metali szlachetnych techniką USN-CVG-ICP-OES.

Pierwiastek	Długość fali (nm)	Granica wykrywalności (ng mL ⁻¹)	Precyzja (%RSD)
Au	Au 242,796 (I)	1,2	8
Ag	Ag 328,068 (I)	1,5	7
Pd	Pd 265,875 (II)	1,1	7
Pt	Pt 265,944 (I)	2,9	8
Rh	Rh 343,489 (I)	1,8	6

Kolejnym etapem badań w zakresie wprowadzania mikropróbek do źródeł atomizacji/wzbudzenia było zastosowanie mikrorozpylacza ultradźwiękowego, zapewniającego przepływ próbki z szybkością 10 $\mu\text{L min}^{-1}$, do oznaczania pierwiastków w plazmie MIP pod obniżonym ciśnieniem (0,9 bar) (praca [H8]). Uzyskane granice wykrywalności nie były jednak w pełni satysfakcjonujące dlatego też nie kontynuowałem tego kierunku badań.

Kontynuacja prac z zastosowaniem wielokanałowych systemów wprowadzania próbek polegała na połączeniu mikrorozpylacza ultradźwiękowego (powstawanie aerozolu, charakteryzującego się niską średnią wartością średnic kropeł) z komorą mgielną MSIS (możliwość wprowadzenia oddzielnymi kanałami roztworu kwasu i reduktora) w celu oznaczania pierwiastków tworzących lotne wodorki (As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn), rtęci (Hg) oraz pierwiastków, które lotnych indywiduów nie tworzą: Ba, Ca, Li, Mg, i Sr z detekcją MIP-OES (praca [H12]). Zastosowanie układu rozpylacz ultradźwiękowy-komora mgielna MSIS spowodowało kilkuprocentowe ($3.4 \pm 0.6\%$ dla As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn i Hg oraz $4.5 \pm 3.1\%$ dla Ba, Ca, Li, Mg, i Sr) obniżenie granic wykrywalności (liczonych w oparciu o trzykrotną wartość odchylenia standardowego ślepej próby - 3σ) w porównaniu z generowaniem wodorków i par stosując rozpylanie ultradźwiękowe ze standardową, cyklonową komorą mgielną.

FOTOCHEMICZNE GENEROWANIE PAR

Chemiczne generowanie par oprócz niekwestionowanych zalet posiada pewne ograniczenia. Stosowanie redukcji oznaczanych pierwiastków w środowisku kwaśnym powoduje podwyższenie wartości ślepej próby (wpływ NaBH_4 oraz stosowanego do jego stabilizowania roztworu wodorotlenku sodu), współgenerowanie innych składników próbki niż oznaczane pierwiastki oraz powstanie dużych ilości wodoru mogących destabilizować pracę plazmowych źródeł wzbudzenia. Dodatkowo efektywność reakcji redukcji jest silnie związana ze stopniem utlenienia pierwiastka.

Z tych względów coraz częściej stosowane jest foto-indukowane generowanie par (ang. *UV-photochemical generation*) wykorzystujące zjawisko tworzenia się wysoce reaktywnych rodników jak OH^* , O_2^* , HO_2^* , CO^* w wyniku fotolizy związków absorbujących promieniowanie ultrafioletowe w środowisku wodnym z dodatkiem niskocząsteczkowych kwasów organicznych takich jak na przykład: octowy, winowy, cytrynowy, szczawiowy. Okazało się bowiem, że lotne formy wielu pierwiastków tworzących wodorki (As, Bi, Sb, Se, Sn, Pb, i Te), pary (Hg, Cd), metali przejściowych (Co, Cu, Fe, Ni), metali szlachetnych (Ag, Au, Pd, Pt i Rh) oraz niemetali (I i S) mogą być efektywnie generowane z roztworów zawierających kwasy organiczne o małej masie cząsteczkowej przy udziale promieniowania UV. Ogromną zaletą tej techniki jest możliwość zredukowania, bądź całkowitego wyeliminowania odczynników stosowanych w chemicznym generowaniu par i pozbycia się wielu trudności związanych z ich stosowaniem [24-28].

Zastosowałem mikrorozpylacz ultradźwiękowy (przepływ roztworu $30 \mu\text{L min}^{-1}$) do przeprowadzenia próbek ciekłych, zawierających kwas octowy, w postaci aerozolu (o średniej wartości średnic kropeł wynoszącej 2,0 - 2,5 μm), który był naświetlany w szklanej komorze mgielnej za pomocą miniaturowych rozmiarów lampy (o mocy 6 W) emitującej promieniowanie ultrafioletowe ($\lambda_{\text{max}} 253.7 \text{ nm}$) (praca [H11]). Zaproponowana metoda umożliwiła oznaczenie As, Bi, Sb, Se, Sn oraz Hg i Cd w dwóch materiałach odniesienia: NRCC DOLT-2 (tkanka biologiczna) i NIST 1643e (metale śladowe w wodzie). Ogromną zaletą tego systemu jest uniknięcie stosowania roztworu odczynnika redukującego, bardzo niskie zużycie odczynników i próbek w porównaniu z klasycznym rozpylaniem pneumatycznym, wymagającym dostarczania mililitrowych objętości roztworów, a w konsekwencji znaczące obniżenie kosztów analizy. Granice wykrywalności oznaczanych pierwiastków stosując technikę USN/UV-CVG w porównaniu z rozpylaniem pneumatycznym

w optycznej spektrometrii emisyjnej plazmy indukowanej mikrofalowo przedstawiono w Tabeli 5.

Kontynuacją powyższych badań było zastosowanie do generowania par rtęci, oprócz ultrafioletu, także promieniowania widzialnego i podczerwonego: lampy halogenowej (emitującej promieniowanie w zakresie 480-3400 nm) i LED (zakres widzialny). Pary rtęci, wytworzone w komorze mgielnej połączonej z dwukanałowym rozpylaczem ultradźwiękowym, transportowano w strumieniu gazu nośnego (hel) do nowoczesnego źródła wzbudzenia - sterowanej cyfrowo plazmy 5-fazowej o mocy 200 W (praca w przygotowaniu). Przeprowadzenie badań było możliwe dzięki współpracy z dr. inż. E. Reszke [29,30] oraz pracownikami Katedry Sterowania i Inżynierii Systemów Politechniki Poznańskiej.

Tabela 5. Granice wykrywalności pierwiastków oznaczanych techniką USN/UV-CVG-MIP-OES.

Pierwiastek	Długość fali nm	PN		USN/UV-CVG	
		$\mu\text{g L}^{-1}$	% RSD	$\mu\text{g L}^{-1}$	% RSD
As	228.811 (I)	121	6	11	3
Bi	223.061 (I)	225	7	22	5
Sb	217.581 (I)	198	7	16	3
Se	196.085 (I)	139	5	19	3
Sn	242.949 (I)	147	5	20	3
Cd	226.502 (II)	21	8	11	5
Hg	253.652 (I)	201	6	15	4

ZASTOSOWANIE MIKROSYSTEMÓW ELEKTROFORETYCZNYCH W POŁĄCZENIU Z TECHNIKĄ GENEROWANIA PAR

Połączenie elektroforezy kapilarnej (CE, ang. *Capillary Electrophoresis*) z plazmą indukcyjnie sprzężoną, spowodowało powstanie czulej, specyficznej techniki analitycznej zapewniającej wysoką skuteczność rozdziału [31].

Sprzężenie obu technik nastrocza jednak wielu trudności, z których główną są różnice w przepływie próbki.

W ostatnich latach nastąpił duży postęp w miniaturyzacji aparatury analitycznej, umożliwiający wytworzenie mikrosystemów (czipów) mogących zastąpić tradycyjne

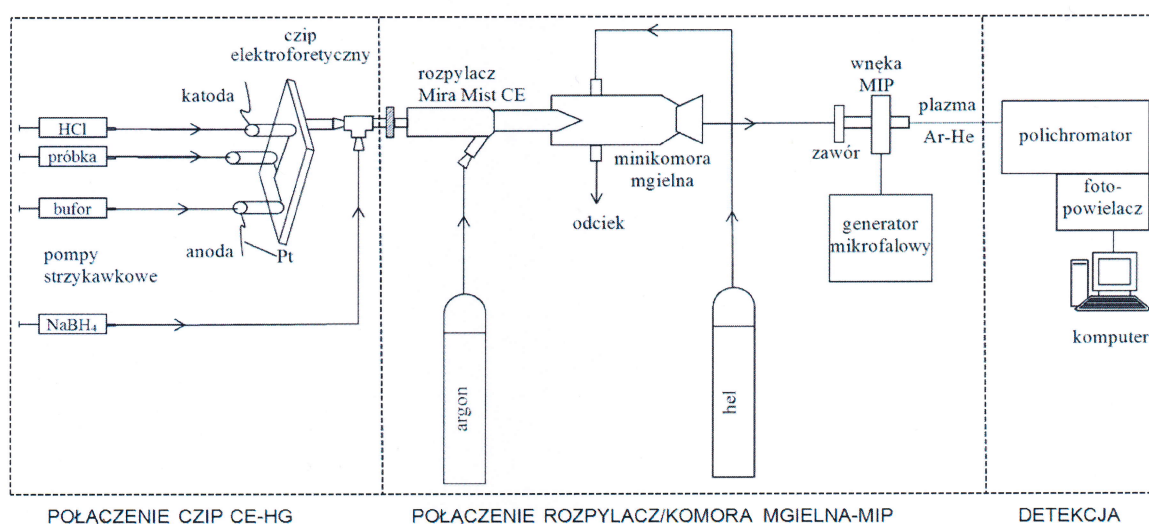
kolumny chromatograficzne lub kapilary stosowane do rozdziału elektroforetycznego. Systemy te są stosowane ze względu na niskie zużycie roztworów, dobrą rozdzielczość, krótszy czas analizy i łatwiejsze łączenie z innymi technikami. Kolejną zaletą tej technologii, jest możliwość wytrawienia w czipie kilku kanałów reakcyjnych bez konieczności stosowania dodatkowych złączy lub wężyków, co powoduje zmniejszenie objętości martwych układu [32].

Doświadczenie w pracy z mikrorozpylaczami, umożliwiające ich zastosowanie w pracy z mikrosystemami elektroforetycznymi, zdobyłem w trakcie staży naukowych na Uniwersytecie Alicante (prof. A. Canals, Zakład Chemii Analitycznej i Bromatologii) w ramach programu COST (COST, *action d 32 Chemistry in High-Energy Microenvironments, Working Group: Microwaves and ultrasound activation in chemical analysis*). Podczas tych wizyt zajmowałem się oceną jakości aerozolu pierwszorzędowego i trzeciorzędowego (pomiar średniej wartości średnic i prędkości kropeł) tworzonego przez badane rozpylacze i mikrorozpylacze oraz komory mgielne za pomocą laserowego analizatora cząstek (2D-PDPA – ang. *Two Dimensional - Phase Doppler Particle Analyzer*). W trakcie stażu wygłosiłem także wykład dla pracowników Zakładu Chemii Analitycznej i Bromatologii (Uniwersytet Alicante), pt. „*Evaluation of various micronebulizers for use in microwave induced plasma optical emission spectrometry*”. Efektem współpracy są dwie prace opublikowane w czasopiśmie *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (praca [H2]; IF: 3,269; CI: 15) i *Chemii Analitycznej* (54, 1219-1244 (2009)).

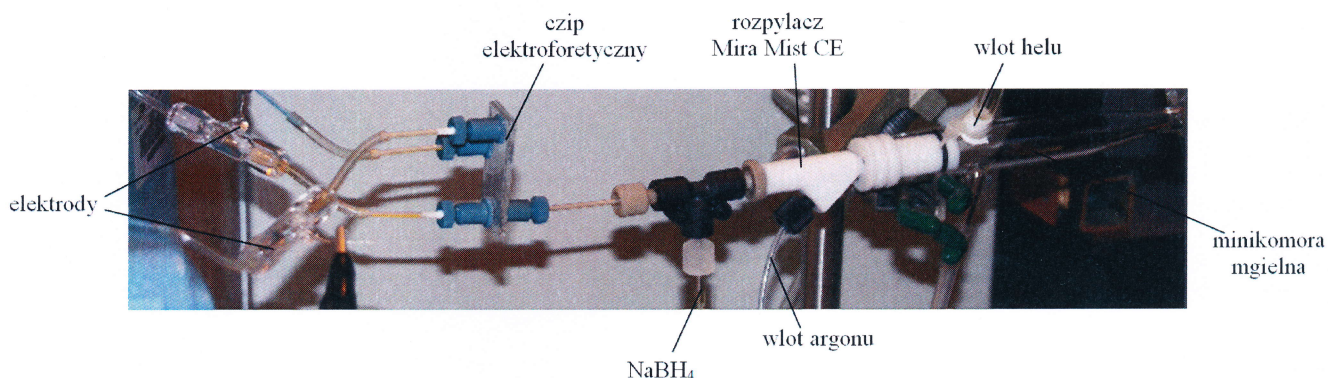
Pracę z mikrosystemami analitycznymi rozpocząłem dzięki współpracy z Prof. Gillian M. Greenway (Wydział Chemii, Uniwersytet w Hull) w ramach programu COST (COST-STSM-D32-01815). Kontynuacją tych badań było opracowanie metody rozdziału jonów Cu^{2+} od $\text{Cu}(\text{EDTA})^{2-}$ przy zastosowaniu mikrosystemu elektroforetycznego (μCE), mojego projektu, z detekcją MIP-OES (praca [H9]). Eksperymenty prowadziłem stosując szklany czip o długości kanału rozdzielającego wynoszącej 26 mm (wys. 30 μm , szer. 160 μm). Czas rozdziału analizowanych składników w środowisku 15 mM HNO_3 (pH 2), pod napięciem 2,2 kV wyniósł 90 s. Badania były możliwe do przeprowadzenia dzięki współpracy z Zakładem Mikroinżynierii i Fotowoltaiki Politechniki Wrocławskiej.

Zwieńczeniem wcześniejszych badań było połączenie techniki rozdzielania badanych składników w miniaturowym systemie elektroforetycznym, mojego projektu, z techniką generowania wodorków i detekcją MIP-OES. Wyniki badań zostały opublikowane w czasopiśmie *Microchemical Journal* (praca [H10]; IF:2,879; CI: 13). Schemat systemu przedstawiono na rys. 2. Połączenie mikroczipa do elektroforezy kapilarnej z dwukanałowym

rozpylaczem pneumatycznym pokazane jest na rys. 3. Zastosowanie układu czip-dwukanałowy mikrorozpylacz umożliwiło rozdzielanie nieorganicznych form arsenu (As (III) od As (V)) w środowisku buforu boranowego (pH 9,5) i pod napięciem 2,8 kV oraz wprowadzanie badanych jonów do źródła wzbudzenia w postaci lotnych wodorków (μ czip-CE-HG-MIP-OES). Warunki rozdziału, tworzenia aerozolu przez rozpylacze, generowania wodorków oraz pracy plazmy mikrofalowej i spektrometru emisyjnego przeprowadzono metodą sympleksów oraz jednej zmiennej. Uzyskano niskie granice wykrywalności wynoszące 3,9 i 5,4 ng mL⁻¹ dla jonów As (III) i As (V) dla linii analitycznej arsenu 228,811 nm.



Rys. 2. Schemat układu do rozdzielania jonów As (III) od As (V) techniką μ czip-CE-HG-MIP-OES.



Rys. 3. Połączenie mikrosystemu do elektroforezy kapilarnej z dwukanałowym rozpylaczem pneumatycznym.

PODSUMOWANIE

Zaprezentowane wyniki badań przedstawiają zastosowanie wielokanałowych systemów i mikrosystemów analitycznych w połączeniu z techniką chemicznego generowania par w optycznej spektrometrii emisyjnej. Przeprowadzone przeze mnie badania wskazują, że możliwości zastosowania techniki generowania lotnych wodorków i par w praktycznej analizie są niezwykle szerokie. Umożliwia ona nie tylko generowanie lotnych form pierwiastków z roztworów, ale i wprost z zawiesin. Dodatkowo, technika ta może być stosowana w połączeniu z wielokanałowymi systemami wprowadzania próbek i mikropróbek (jednoczesne wprowadzanie pierwiastków do źródła wzbudzenia w formie wodorków i par oraz aerozolu), jak również z mikrosystemami (czipami), umożliwiającymi rozdział oznaczanych jonów. Kolejnym atutem jest możliwość naświetlania próbki za pomocą promieniowania ultrafioletowego w celu całkowitego wyeliminowania (brak konieczności stosowania reduktora) lub zmniejszenia ilości odczynników. Liczba prac naukowych opublikowana w ostatnich latach wskazuje, że technika chemicznego generowania par nadal będzie szeroko stosowana w analizie materiałów biologicznych, klinicznych, środowiskowych, geologicznych, metalurgicznych oraz w analizie żywności, toksykologii i petrochemii. Zaś stosowana aparatura, będzie ciągle udoskonalana w kierunku poszerzenia zakresu stosowalności tej techniki analitycznej, czego przykładem może być czterokanałowy generator pozwalający na jednoczesne wprowadzenie roztworów próbki, kwasu, odczynnika redukującego oraz standardu wewnętrznego do komory mgielnej za pomocą oddzielnych rozpylaczy [32].

Podsumowaniem mojego dotychczasowego doświadczenia w zakresie wprowadzania próbek i mikropróbek analitycznych w połączeniu z chemicznym generowaniem par w analitycznej spektrometrii atomowej jest praca przeglądowa (referatowa) pt. „Recent achievements in sample introduction systems for use in chemical vapor generation plasma optical emission and mass spectrometry: From macro to microanalytics”, opublikowanej w czasopiśmie *Applied Spectroscopy Reviews* (49, 271-321 (2014), IF: 2,915)

Obecnie kontynuuję prace badawcze z zastosowaniem mikrosystemów analitycznych jako wykonawca projektu pt. „Kierunki rozwoju analizy spektrochemicznej próbek stałych i ciekłych w bionieorganicznej analizie śladowej i specjacyjnej: od makro do mikroanalitki, (Narodowe Centrum Nauki, nr UMO-2012/06/A/ST4/00382), kierowanego przez prof. dr. hab. Henryka Matusiewicza. W ramach tego projektu będą podjęte próby przeniesienia całej

procedury analitycznej do skali mikro począwszy od etapu przygotowania próbki, poprzez rozdział badanych składników i ich wzbudzenie w plazmie, aż do detekcji w miniaturowym spektrometrze.

LITERATURA

- [1] Brandenberger, H. and Bader, H., *The determination of nanogram levels of mercury in solution by a flameless atomic absorption technique*. At. Abs. Newsl., 6, 101 (1967).
- [2] Brandenberger, H. and Bader, H., *Die bestimmung von nanogramm-mengen quecksilber aus lösungen durch ein flammenloses atomares absorptionsverfahren*. [The determination of nanogram quantities of mercury from solutions by a flameless atomic absorption technique.] Helv. Chim. Acta, 50, 1409 (1967).
- [3]. Poluektov, N.S. and Vitkun, R.A., *Atomic-absorption determination of mercury by means of flame method*. Zh. Anal. Khim., 18, 37 (1963).
- [4] Poluektov, N.S. and Vitkun, R. A., *Determination of milligram amounts of mercury by atomic absorption in the gaseous phase*. Zh. Anal. Khim., 19: 937 (1964).
- [5] Holak, W., *Gas-sampling technique for arsenic determination by atomic absorption spectrophotometry*. Anal. Chem., 41, 1712 (1969).
- [6] Nakahara, T., *Hydride generation techniques in atomic spectroscopy*. In: *Advances in atomic spectroscopy*. JAI Press: Greenwich, pp. 139–178 (1995).
- [7]. Tsalev, D.I., *Hyphenated vapour generation atomic absorption spectrometric techniques*. J. Anal. At. Spectrom., 14, 147 (1999).
- [8] Pohl, P., *Hydride generation – recent advances in atomic emission spectrometry*. TrAC, Trends Anal. Chem., 23, 87 (2004).
- [9]. D’Ulivo, A., *Chemical vapor generation by tetrahydroborate (III) and other borane complexes in aqueous media. A critical discussion of fundamental processes and mechanisms involved in reagent decomposition and hydride formation*. Spectrochim. Acta B, 59, 793 (2004).
- [10] Matusiewicz, H. and Sturgeon, R.E., *Generation with slurry sampling: a review of applications to atomic and mass spectrometry*. Appl. Spectrosc. Rev., 47, 41 (2012).
- [11] Cal-Prieto, M.J., Felipe-Sotelo, M., Carlosena, A., Andrade, J.M., López-Mahía, P., Muniategui, S., and Prada, D., *Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). A literature review from 1990 to 2000*. Talanta, 56, 1 (2002).

- [12] Torrence; M.K. McDaniel, L.R., Self D.A., and Chang A.D., *Slurry sampling for the determination of arsenic, cadmium, and lead in mainstream cigarette smoke condensate by graphite furnace–atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma–mass spectrometry*. Anal. Bioanal. Chem., 372, 723 (2002).
- [13] Barałkiewicz, D. and Siepak, J., *Slurry sampling for electrothermal atomic absorption spectrometric determination of chromium, nickel, lead and cadmium in sewage sludge*. Anal. Chim. Acta, 437, 11 (2001).
- [14] Moreda-Piñeiro, J., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., Fernández-Fernández, E., and Prada-Rodríguez D., *Tin determination in marine sediment, soil, coal fly ash and coal slurried samples by hydride generation–electrothermal atomic absorption spectrometry*. Anal. Chim. Acta, 461, 261 (2002).
- [15] Ribeiro, A.S., Vieira, M.A., and Curtius A.J., *Determination of hydride forming elements (As, Sb, Se, Sn) and Hg in environmental reference materials as acid slurries by on-line hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry*. Spectrochim. Acta B, 59, 243 (2004).
- [16] Tao, G.-H. and Sturgeon, R.E., *Sample nebulization for minimization of transition metal interferences with selenium hydride generation ICP-AES*. Spectrochim. Acta B, 54, 481 (1999).
- [17] Moor, C., Lam, J.W.H., and Sturgeon, R.E., *A novel introduction system for hydride generation–inductively coupled plasma mass spectrometry: determination of selenium in biological materials*. J. Anal. At. Spectrom., 15, 143 (2000).
- [18] Carrión, N., Murillo, M., Montiel, E., and Díaz, D., *Development of a direct hydride generation nebulizer for the determination of selenium by inductively coupled plasma optical emission spectrometry*. Spectrochim. Acta B, 58, 1375 (2003).
- [19] Feng, Y.-L., Lam, J.W., and Sturgeon, R.E., *Expanding the scope of chemical vapor generation for noble and transition metals*. Analyst, 126, 1833 (2001).
- [20] Wolnik, K.A., Fricke, F.L., Hahn, M.H., and Caruso, J.A., *Sample introduction system for simultaneous determination of volatile elemental hydrides and other elements in foods by inductively coupled argon plasma emission spectrometry*. Anal. Chem., 53: 1030 (1981).
- [21] Pohl, P. and Jamroz P., *Recent achievements in chemical hydride generation inductively coupled and microwave induced plasmas with optical emission spectrometry detection*. J. Anal. At. Spectrom., 26, 1317 (2011).

- [22] McLaughlin, R.L.J. and Brindle, I.D., *A new sample introduction system for atomic spectrometry combining vapour generation and nebulization capacities*. J. Anal. At. Spectrom., 17, 1540 (2002).
- [23] Tyburska, A., Jankowski, K., Ramsza, A., Reszke, E., Strzelec, M., and Andrzejczuk, A., *Feasibility study of the determination of selenium, antimony and arsenic in drinking and mineral water by ICP-OES using a dual-flow ultrasonic nebulizer and direct hydride generation*. J. Anal. At. Spectrom., 25, 210 (2010).
- [24] He, Y., Hou, X., Zheng, C., and Sturgeon, R.E., *Critical evaluation of the application of photochemical vapor generation in analytical atomic spectrometry*. Anal. Bioanal. Chem., 388, 769 (2007).
- [25] Suzuki, T., Sturgeon, R.E., Zheng, C., Hioki, A., Nakazato, T., and Tao, H., *Influence of speciation on the response from selenium to UV-photochemical vapor generation*. Anal. Sci., 28, 807 (2012).
- [26] Bendicho, C., Pena, F., Costas, M., Gil, S., and Lavilla, I., *Photochemistry-based sample treatments as greener approaches for trace-element analysis and speciation*. TrAC, Trends Anal. Chem., 29, 681 (2010).
- [27] Yin, Y., Liu, J., and Jiang, G., *Photo-induced chemical-vapor generation for sample introduction in atomic spectrometry*. TrAC, Trends Anal. Chem., 30, 1672 (2011)
- [28] Nobrega, J.A., Sturgeon, R.E., Grinberg, P., Gardner, G.J., Brophy, C.S., and Garcia, E.E., *UV photochemical generation of volatile cadmium species*. J. Anal. At. Spectrom., 26, 2519 (2011).
- [29] Jankowski K.J. and Reszke E., *Microwave induced plasma analytical spectrometry*. RSC, Anglia (2011).
- [30] Jankowski, K., Ramsza, A.P., Reszke, E., and Tyburska, A., *A digitally controlled rotating field plasma source for analytical spectrometry*. J. Anal. At. Spectrom., 27, 1287 (2012).
- [31] Olesik, J.W., Kinzer, J.A., and Olesik, S.V., *Capillary electrophoresis inductively coupled plasma spectrometry for rapid elemental speciation*. Anal. Chem., 67, 1 (1995).
- [32] Breadmore, M.C., *Capillary and microchip electrophoresis: Challenging the common conceptions*. J. Chromatogr. A, 42, 1221 (2012).
- [33] Kovachev, N., Almagro, B., Aguirre, M.Á., Hidalgo, M. Gañán-Calvo, A.M., and Canals, A., *Development and characterization of a flow focusing multi nebulization system for sample introduction in ICP-based spectrometric techniques*. J. Anal. At. Spectrom., 24, 1213 (2009).

Ślachciński