

# Vitamin-mineral tabletlerde manganın katı örnekleyici GFAAS ile doğrudan analizi

**Nihat COŞKUN, Süleyman AKMAN\***

*İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul*

## Özet

*Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile geleneksel olarak yapılan analizlerde, örneklerin çözülmesi, istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması ve eğer gerekiyor ise seyreltme veya ön zenginleştirme işlemlerine gerek vardır. Örneklerin çözülmesi ve analize hazır hale getirilmesi genel olarak analizin en zahmetli ve zaman alıcı bölümüdür. Eser ve ultra eser element analizlerinde yukarıdaki işlemler nedeniyle analat kaybı veya örneğin kirlenme riski oldukça artmaktadır. Bu çalışmanın amacı çözme işlemi gerektirmeden çeşitli örnekler içerisindeki metal analizleri için katı örnekleyici grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometrisi (GFAAS) ile yöntem geliştirmektir. Doğrudan katı örneklerden edilen değerler çözelti tekniği sonuçlarıyla karşılaştırıldığında katıların doğrudan analizi tekniğinin vitamin-mineral tabletlerdeki Mn analizleri için başarıyla uygulanmasının gerçekleştirildiği görülmektedir.*

**Anahtar Kelimeler:** Katı örnekleme, mangan, eser element analizi, ETAAS.

## Direct determination of manganese in vitamin–mineral tablets using SS-GFAAS

### Abstract

*Analysis of trace elements using electrothermal atomic absorption spectrometry requires dissolution of samples, removal of unwanted materials from sample solutions or some pre concentration processes. Dissolution of samples and preparation of samples to analysis are the most troublesome and time consuming steps of any analysis. In case of trace and ultra trace elements, the loss of analyte and risk of contamination of sample increases due to above processes. The only way of overcoming this problem is to analyze sample directly without any pre-treatment. It can be only possible by using solid sampling system. The aim of this study is to investigate new methods for determination of trace metals in different samples without dissolution by using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry (SS-GFAAS). Working conditions (effects of pyrolysis temperature, atomization temperature and sample mass on absorbance) of solid sampling systems were investigated. Using optimum working conditions, Mn concentration of vitamin-mineral tablets was determined by using different calibration techniques. After dissolving samples with acid mixtures Mn content of vitamin-mineral tablets found as  $193 \pm 5 \text{ mgkg}^{-1}$ . Mn concentration of vitamin-mineral tablets was determined by using solid sampling ETAAS with different calibration techniques. When these values are compared with the result of conventional solution technique, the results obtained by different direct solid sampling calibration techniques were in agreement with that found by solution technique.*

**Keywords:** Solid sampling, manganese, trace element analysis, ETAAS.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Süleyman AKMAN. [akmans@itu.edu.tr](mailto:akmans@itu.edu.tr), Tel:(212) 285 31 60.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi'nde tamamlanmış olan 'Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile katıların doğrudan analizi için yöntem geliştirilmesi' adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 17.12.2004 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 04.01.2005 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.05.2006 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Giriş

Katı örneklerin doğrudan analizi elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisi (ETAAS) için geleceği olan bir konu olarak ele alınmıştır. Bununla birlikte katı örneklerin doğrudan analizi; miligram mertebesinde örnek hazırlanması ve fırına verilmesi, aletsel şartların çok iyi seçilip spektral olmayan girişimlerin minimuma indirilmesi ve uygun kalibrasyon tekniklerinin seçimi gibi nedenlerden dolayı çok ilgi gerektiren bir sistemdir (Berglund, 1992).

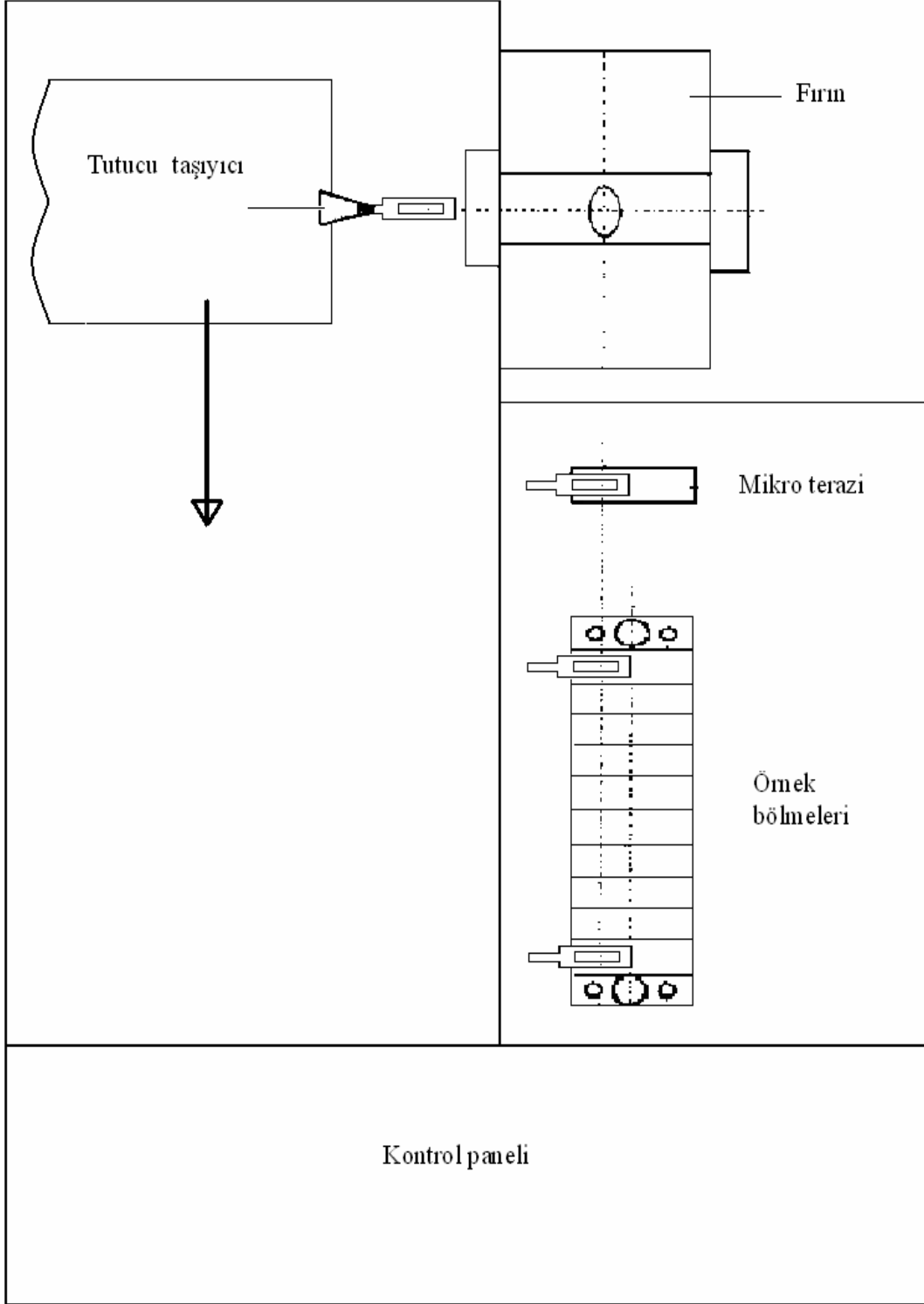
Katıların doğrudan analizi analizciye klasik tekniklerde gerekli olan örneği çözme işlemi olmadan çok özel bilgilerin elde edilebilmesi olancağını sağlar. Örneğin; adli işlemlerde kurşun atıklarının incelenmesinde, biyolojik ve çevresel örneklerin içerdiği eser elementlerin belirlenmesinde ve çevresel gözlem analizlerinde katı örnekleyici sistemler önemli bir analitik metottur (Kurfürst,1998). Buna ilaveten katı örneklerin doğrudan analizi çok az örneğin elde edilebildiği durumlarda ve bir örnek içerisindeki analat dağılımının belirlenmesi sırasında önemli bir teknik olarak karşımıza çıkmaktadır (Miller-Ihli,1992). Çeşitli nedenlerden dolayı katı örnekler içerisindeki düşük konsantrasyondaki elementlerin SS-ETAAS (Solid sampling) ile belirlenmesi çok önemlidir. Bu teknik ile; yüksek hassasiyet elde edilir, örnek hazırlanması oldukça basittir, kirlenme riski (kontaminasyon) düşüktür ve örnek çeşitli kimyasallar ile ön işleme tabi tutulmadığı için analat kaybı olmaz. Miligramın altındaki örnek miktarlarının analiz edilmesi mikroheterojenlik analizi yapma imkanı sağlar. Sıvı örneklerin analizinde gözlemlenen tüm girişimler katı örneklerin analizinde de görülmektedir. Gerçekte katı örneklerin analizinde analat ile beraber fırına verilen maddelerin analatın atomlaşma sinyallerine olan etkisinin sıvı örneklere göre daha etkin olduğu söylenebilir (Welz ve Sperling, 1999). Bu çalışmada vitamin mineral tabletlerde bulunan manganın katı örnekleyici GFAAS ile analizi için gerekli şartlar araştırılarak yeni bir yöntem geliştirilmesi yapılmıştır.

## Deneysel koşullar

Bu çalışma Analitik-Jena Vario 6 Katı Örnekleyici ETAAS cihazı ile gerçekleştirildi. Cihazın en önemli avantajlarından biri grafit tüpün boyuna

ısıtılmasıdır. Bu sistem ile grafit tüpteki sıcaklık farklılıklarının önüne geçilmiş olur. Zemin absorpsiyon düzeltmesi D<sub>2</sub> lambası ile sağlanmaktadır. Cihaza monte edilebilen bilgisayar kontrollü otomatik katı örnekleyici (Solid Sampling, SSA 61) kullanılarak katı örneklerin mikro terazide tartımları, düzenleyici eklenmesi ve grafit fırına verilmesi otomatik olarak sağlanmaktadır (Şekil 1). Katı örnekleyici boyuna ısıtmalı atomlaştırıcısı olan bu sistemin katı örneklerin analizlerinde kullanılmasına 1997 yılından itibaren başlanmıştır (Nowka ve Müller,1997). Piroolitik kaplı grafit tüpler (Analytik Jena, Part No. 07-8101225) ve katı örneklerin fırına verilmesi için özel olarak üretilmiş pirolitik grafit kaplı platformlar (Analytik Jena, Part No. 07-8131225) deneyler süresince kullanılmıştır. Örnekler fırına otomatik katı örnekleyici sistem kullanılarak verilmiştir. Özel olarak üretilen grafit platform üzerine konulan örnekler mikro terazide 0.001 mg mertebesindeki hassasiyette otomatik olarak tartılır. Ölçülen bu değer kullanılan bilgisayar yazılımı sayesinde otomatik olarak ana işlemciye gönderildikten sonra, örnek hareketli cımbız tarafından alınır ve fırına verilmeden önce bekletilerek gerektiğinde örnek üzerine standart çözelti veya düzenleyici eklenmesi sağlanır. Gerektiğinde sıvı çözeltiler bu botlara Eppendorf pipet yardımıyla enjekte edilmiştir. Işık kaynağı olarak Mn oyuk katot lambası kullanılmıştır (Unicam Analytical Systems). Mangan analizleri için Titrisol konsantresi (Merck) kullanılarak 1000 mg L<sup>-1</sup> mangan içeren stok çözelti hazırlanmıştır. Tüm çalışma çözeltileri günlük olarak, distillenmiş deiyonize su kullanılarak uygun seyreltme işlemleri ile hazırlanmıştır. Sürükleyici gaz olarak argon (%99.99 Habaş) kullanılmıştır. Tüm çalışmalarda pik alanı değerleri kullanılmıştır.

Bir seri tablette metal analizi yapılması istendiğinde 10 adet çekirdek (1.45g) veya 10 adet tablet (6.00 g) 15 ml HNO<sub>3</sub>+HCl (2+1) karışımı ile ısıtıcıda çözüldükten sonra bilinen bir hacme seyreltilip çözeltideki Mn miktarı alevli AAS ile bulunmuştur. Katı örnekleyici sistemde ise mikrogram mertebesinde örnek kullanılarak analiz katı örnekleyici GFAAS de daha kısa sürede tamamlanmıştır.



Şekil 1. Otomatik katı örnekleme sisteminin şematik gösterimi

### Mangan analizleri

Modern hayatta vitamin ve mineral tabletlerin kullanımı ve dolayısıyla bunların analizi de büyük önem kazanmıştır. Geleneksel olarak vitamin-mineral tabletlerdeki metal miktarlarının tespit

edilmesi için bunların çözüldükten sonra ilgili elementin çeşitli yöntemlerle analizi yapılmaktadır. Burada temel sıkıntı, çözme işlemi ve bu sırada örneğin kirlenme riskinin veya analat kaybının olmasıdır. Ayrıca çözme işlemi sırasında kullanılan

reaktifler ve zaman işin daha da uzamasına sebep olmaktadır. Yaptığımız bu çalışmanın amacı çözme işlemi gerektirmeden vitamin-mineral tabletlerdeki Mn miktarının katı örnekleme ile doğrudan analizi için yöntem geliştirmektir.

Çalışma örneği olarak seçilen vitamin-mineral tabletler iki kısımdan oluşmaktadır: çekirdek ve üzerindeki kaplama. Çekirdek bütün metal ve mineralleri içermektedir. Kaplama ise ilaca albeni katmak için kullanılan tatlandırıcı türü zararsız maddeler içermektedir. Daha iyi bir homojenlik elde edebilmek için deney boyunca tabletlerin çekirdeklerinin öğütülmesi sonucu elde edilen toz numunede tüm analizler gerçekleştirildi. Eğer tablet ve kaplaması beraber öğütülse idi katı örnekler için çok önemli olan analatin örnek içinde homojen dağılmama riski artacaktı. Bu nedenle metal analizleri çekirdek kullanılarak gerçekleştirildi.

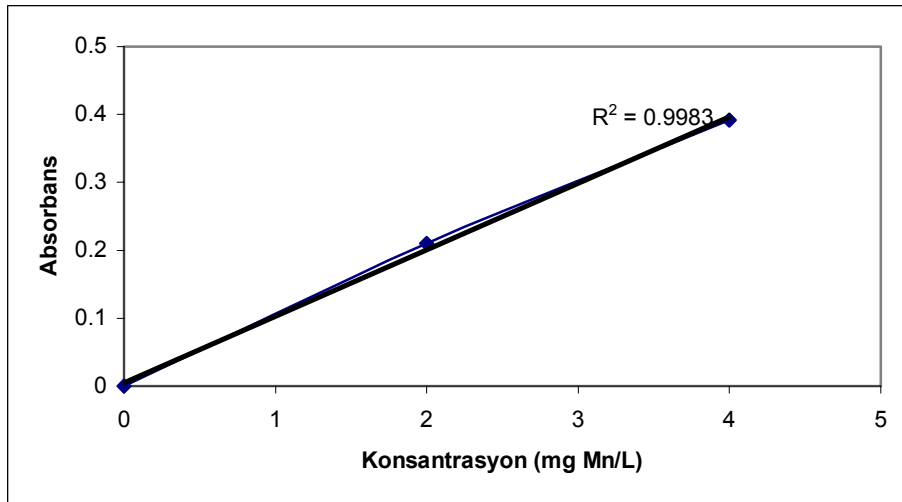
AAS de katıların analizinde matriks girişimleri, atomlaşma kinetiği, sinyal şekli ve analatin hassasiyeti; katı örneğin miktarına, parçacık büyüklüğüne, analatin kimyasal formuna ve matriks içeriğine bağlı olarak değişmektedir. Buna ilaveten örneğin tam ve homojen olarak seyreltilmesi mümkün değildir. Her zaman örnek ve standart içerik olarak, tanecik boyutu olarak ve analatin örnekteki kimyasal yapısı bakımından tam olarak örtüşmeyebilir. Bu nedenle katı analizlerde her zaman için hata riski bulunmaktadır.

Uygun düzenleyici kullanarak ve STPF şartları sağlamakla yukarıdaki problemler sıvı örneklerin analizinde çoğunlukla halledilebilir. Bu nedenden dolayı katı analizlerde en önemli basamak kalibrasyon basamağıdır.

Bu çalışmada bir karşılaştırma unsuru olabilmesi için tabletler önce çözülerek analiz edilip elde edilen sonuçlar katı analiz sonuçlarının değerlendirilmesi için kullanılmıştır. Tabletler yukarıda anlatıldığı gibi çözülüp sıvı standartlara karşı elde edilen kalibrasyon grafiği (Şekil 2) kullanılarak içerisindeki metal miktarları bulunmuştur. Farklı zamanlarda ve farklı örneklerle yapılan 10 analizin sonucu vitamin-mineral tabletlerdeki Mn miktarı  $193 \pm 5 \text{ mgkg}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Bu sonuç üretici firmanın ürün içindeki Mn miktarıyla tam olarak örtüşmektedir.

### Katı örnekleme tekniği

Öncelikle fırına verilen örnek miktarıyla elde edilen absorbans değerleri arasındaki değişim incelendi. Sıvı analizlerde görülen girişimler katı örneklere de geçerli olmaktadır. Çeşitli katı örnek analizlerinde hassaslığın fırına verilen madde miktarına bağlı olduğu bulunmuştur. Örnek miktarı arttıkça hassasiyet belirli bir değerden sonra düşmektedir. Bu etki Beer kanunundan sapma sonucu değildir. Bu azalma örnek matriksine, tanecik boyutuna ve örnek ile standarttaki analat elementin homojenliği ile ilgilidir. Buradan analat elementinin kurutma ve piroliz basamağında



Şekil 2. Alevli AAS de elde edilen kalibrasyon eğrisi

matriks tanecikleri içine daha iyi gömülerek bir kısmının serbest analat vermeden tüpü terk ettikleri sonucu çıkarılabilir. Diğer bir yandan hassasiyet belirli bir örnek miktarının altında da artmaktadır. Beklenenden daha yüksek absorbans değerlerinin elde edilmesini açıklamak için farklı fikirler öne sürülmüştür. Bunlar; kolay buharlaşan elementlerin taneciklerin üzerinde yoğunlaşması (Holcombe ve Wang, 1993), hatalı zemin düzeltme (Pauwels vd., 1999) ve örnekteki suyun miktarı olarak ifade edilmiştir (Lucker ve Schuier, 1996). Dolayısıyla birim kütle başına düşen absorbansın kütle değişimi ile farklılıklar göstermesi beklenilmeyecek bir durum olmaktadır. Bu durumda uygun bir kalibrasyon tekniğinin seçimi ve örnek için çalışılabilecek kütle aralığının belirlenmesi çok önemli bir basamak haline gelmektedir. Katı örnekler sıvı örnekler gibi kolaylıkla seyreltilemedikleri için her seferinde aynı miktar maddeyi fırına vermek oldukça zordur.

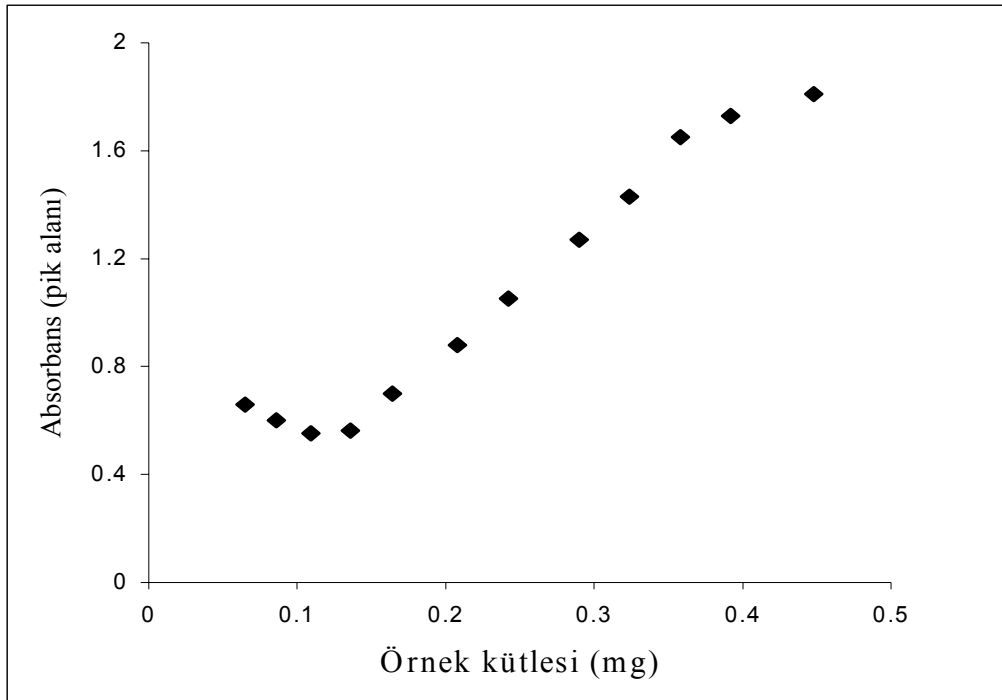
Vitamin örnek kütlelerinin hassasiyete etkisi (birim kütle başına pik alanı) Şekil 3'te görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi 0.15 ile 0.4 mg arası eğrinin eğimi sabit kalmaktadır. Hassasiyet (birim kütle başına absorbans) bu sınır değer-

lerinin altında artarken bu değerlerin üzerindeki örnek miktarlarında ise azalmaktadır. Gerçekte 0.4 mg örnekteki Mn miktarı (77 ng Mn) 403.1 nm için sıvı standart çözeltilerle elde edilen lineerlik sınırları içerisinde ve hassasiyetin azalması Beer kanunundaki sapmalardan meydana gelmemektedir. Buna ilaveten örnek kütleleri ile hassasiyetin değişimi tam olarak orantılı olmadığı için çeşitli katı örnekler için uygulanan "zero matrix extrapolation" tekniği bu örnek için kullanılamamıştır (Pauwels vd., 1999)

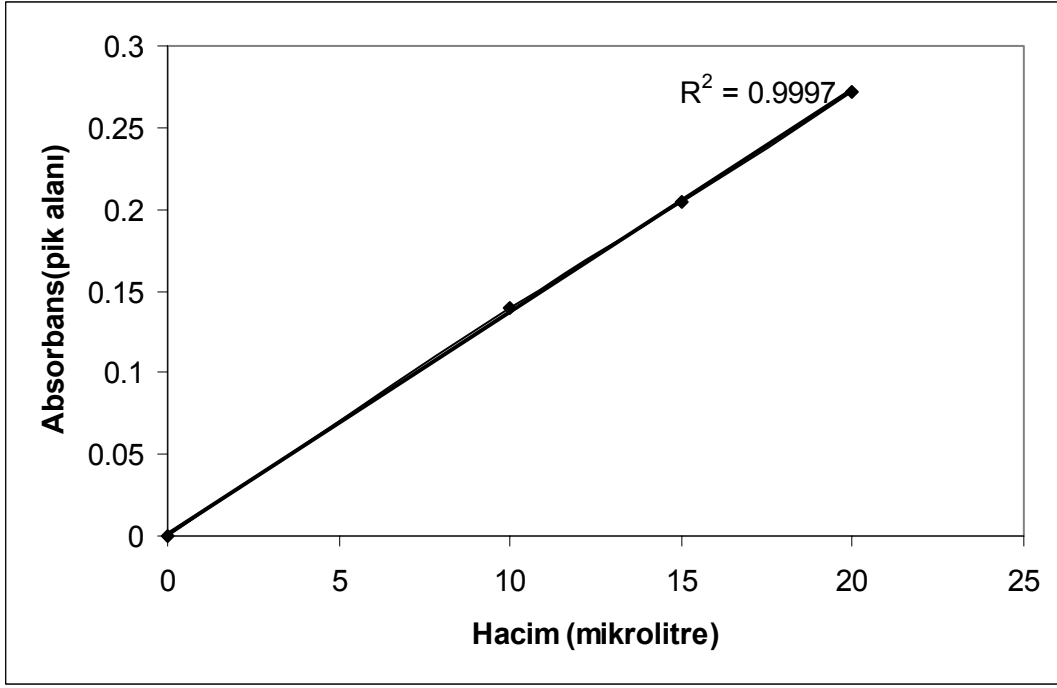
Katı örneklerin analizinde üç farklı kalibrasyon yöntemi kullanılarak elde edilen sonuçlar çözme işlemi ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. i. Sıvı standartlar ile lineer kalibrasyon. ii. Sıvı standart kullanılarak standart ekleme metodu. iii. Katı referans maddeler kullanarak kalibrasyon.

### Sıvı standartlar ile lineer kalibrasyon

Sıvı standartlar kullanılarak oluşturulan kalibrasyon eğrisinden (Şekil 4) katı örneklerde doğrudan Mn analizi gerçekleştirildi. Şekil 3'den yararlanılarak fırına verilen örnek kütleleri 0.150 – 0.300 mg arasında seçildi. Bu miktarlardaki örneklerde



Şekil 3. Vitamin-mineral tablet kütlelerinin absorbans üzerine etkisi



Şekil 4. 1mg Mn/L çözelti ile elde edilen kalibrasyon eğrisi

bulunan Mn değerleri 28.8 – 58.0 ng aralığındadır (bu değerler 10 µl 2.88-5.8 ppm Mn sıvı çözeltilerine karşılık gelmektedir). Dolayısıyla Mn için rezonans dalga boyu (279.5 nm) yerine bu dalga boyundan 9 kat daha az hassas olan 403.1 nm seçilerek ölçümler gerçekleştirildi.

Sıvı standartlar kullanarak piroliz ve atomlaşma sıcaklıklarının absorbans üzerine etkileri Şekil 5 ve 6'da gösterilmiştir.

Katı halde verilen örneklerin piroliz ve atomlaşma eğrileri sıvıdan çok fazla farklılık göstermektedir. Sadece sıvı standartlar için optimum atomlaşma sıcaklığı 1700°C iken katılar için bu değer 1800°C'dir. Eğer standartlar ve örnekler 1700°C'de atomlaştırılır ise vitamin tabletteki Mn konsantrasyonu  $170 \pm 12$  mgkg<sup>-1</sup> (N=10) bulunmakta ve elde edilen sonuç 193 mgkg<sup>-1</sup> ile karşılaştırıldığında önemli bir hata oluşturmaktadır. Bu hatanın kaynağı standart ve örnek için farklı optimum atomlaşma sıcaklıklarıdır. Bu problemle karşılaşmamak için bundan sonra hem örnek hem de sıvı standartlar için atomlaşma sıcaklığı olarak 1800°C kullanıldı. Bu durumda 10 farklı analiz sonucunda Mn konsantrasyonu  $198 \pm 10$  mgkg<sup>-1</sup> olarak bulundu. Bu değer %95 güven aralığı için-

de kalmaktadır. Mangan analizleri için uygun çalışma şartları Tablo 1'de görülmektedir.

### Sıvı standart kullanılarak standart ekleme metodu

Katı örnekler platforma konulup otomatik olarak tartımları alındıktan sonra sıvı standart çözeltiler örnek üzerine fırın programı çalıştırılmadan eklenip örnekler fırına verilir. Kalibrasyon eğrisinin oluşturulmasında tartılan örnek miktarları her zaman eşit alınamadığından ve alınan bu örneklerin üzerine farklı miktarda standart eklenince üç boyutlu bir grafik elde edilmiş olur. Cihazın yazılımı bu grafiği otomatik olarak oluşturmaktadır. Bu grafikten örnek içerisindeki Mn konsantrasyonu  $164 \pm 18$  mgkg<sup>-1</sup> (N=8) olarak bulundu. Bu sonuç ile gerçek sonuç arasında oldukça büyük bir fark bulunmaktadır. Bunun nedenini açıklamak için ölçüm sonuçları incelendiğinde katı üzerine sıvı standart eklendiğinde elde edilen absorbans artışının beklenenden daha düşük çıktığı gözlemlendi. Ortamda katının olması eklenen sıvı standardın absorbansını %20 oranında azaltmaktadır. Dolayısıyla bulunan Mn konsantrasyonu da daha az olmaktadır. Bu hata standart ve örneğin farklı fazlarda bulunmalarından kaynaklanmış olabilir. Bu

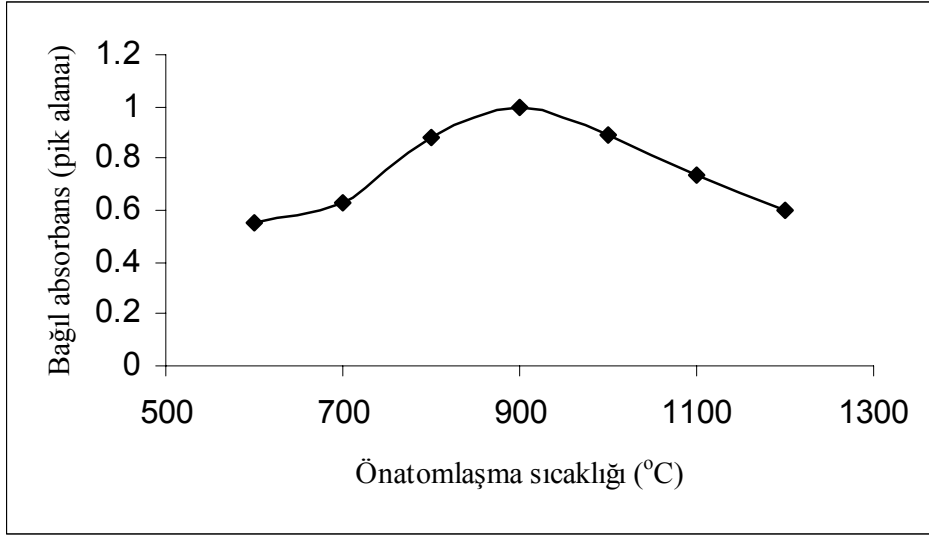
problemi aşmak için 10 µl 1 ppm sıvı standart platformlar üzerine konulup fırına verilerek kurutulduktan sonra bunların üzerine farklı miktarlarda katı örnek konularak analiz gerçekleştirildi. Her analizde eklenen Mn miktarı 10 ng fakat örnek miktarı değişken olmaktadır. Bu şartlar altında elde edilen grafikten Mn konsantrasyonu  $185 \pm 15 \text{ mgkg}^{-1}$  (N=8) bulunmuştur.

### Katı referans maddeler kullanarak kalibrasyon

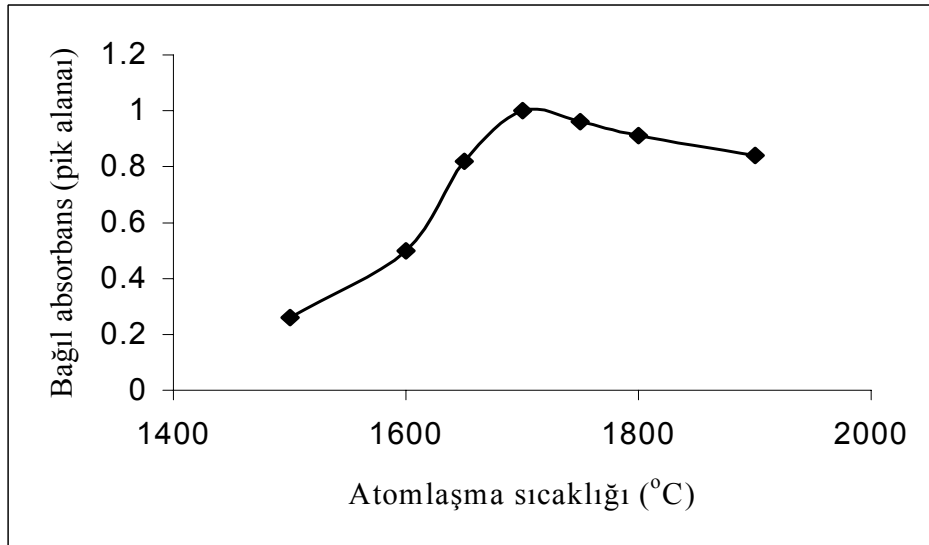
Vitamin tabletler için onaylanmış katı referans maddeler olmadığından BCR145R (sewage sludge) referans maddesinden elde edilen kalibrasyon eğrisi (Şekil 7) kullanılarak örnekler içerisindeki Mn konsantrasyonu tespit edildi.

Bu referans maddenin Mn konsantrasyonu  $156 \pm 4 \text{ mgkg}^{-1}$  dir. Bu değer vitamin tabletlerdeki değerlere oldukça yakındır. Bu nedenle standart ve örnek için aynı dalga boyunda ölçüm yapmak mümkündür. Elde edilen grafikten Mn konsantrasyonu  $201 \pm 8 \text{ mgkg}^{-1}$  (N=10) olarak bulunmuştur. Bu sonuç örneğin çözünürleştirilmesi sonucu elde edilen değere oldukça yakındır.

Kullanılan katı maddenin matriksi örneğinden farklı olmasına rağmen katı referans madde



Şekil 5. Önatomlaşma sıcaklığının absorptans üzerine etkisi

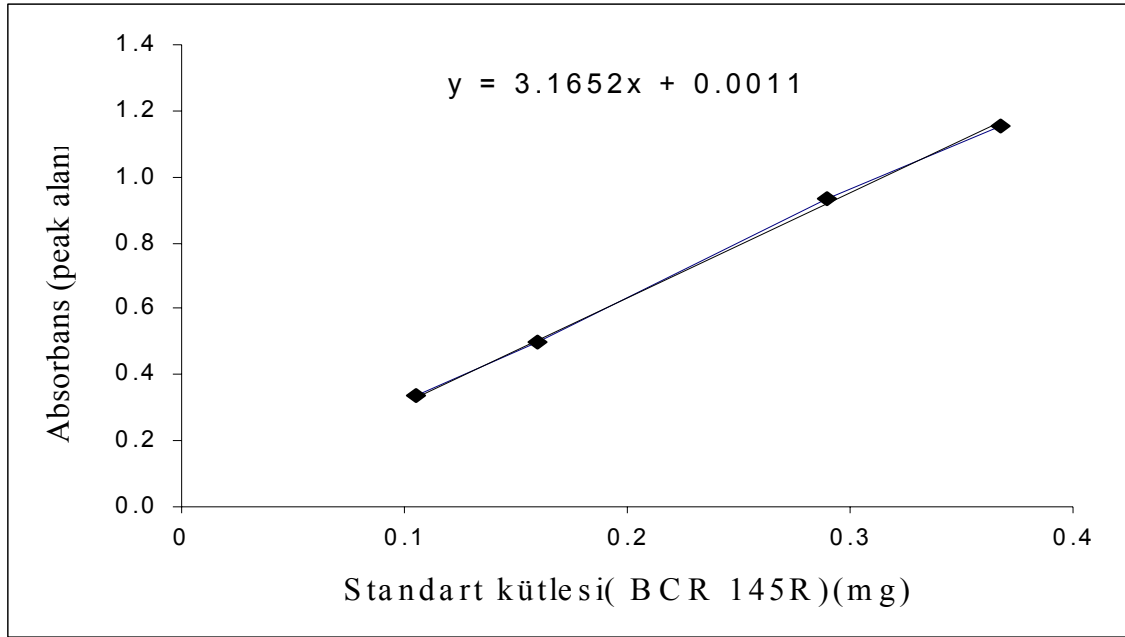


Şekil 6. Atomlaşma sıcaklığının absorptans üzerine etkisi

Tablo 1. Vitamin-mineral tabletlerdeki doğrudan Mn analizinde kullanılan deneysel şartlar

Dalga boyu		403.1 nm	
Slit genişliği		0.8 nm	
Lamba akımı		5 mA	
Sıcaklık	Sıcaklık (°C)	Kalış süresi (s)	Çıkış hızı (°C/s)
Kurutma	120	20	25
Kül etme	900	20	300
Atomlaştırma	1700	10	2000
Temizleme	2500	5	1000

Her basamakta maksimum gaz akışı uygulanmıştır (argon 0.30 L/dak).



Şekil 7. BCR 145R kullanılarak elde edilen kalibrasyon eğrisi

kullanılarak elde edilen sonuç diğer katı sonuçlarına göre daha doğru sonuç vermektedir. Bu metot çok daha kesin olmasına rağmen günlük çalışmalarda kullanım için katı referans maddelerden dolayı oldukça pahalıdır. Bu sonuçlar, katı örneklerin sıvı standartlar kullanılarak analizinde her zaman hata riski taşıdığını göstermektedir. Bu hata sadece örnek ile sıvı stan-

dardın matriksinin farklılığından kaynaklanmaktadır. Diğer bir deyişle standardın fiziksel durumunun matriks benzerliğinden daha etkili olduğu görülmektedir. Aksi takdirde standart ekleme metodunun daha iyi sonuçlar vermesi beklenirdi. Hata temelde fiziksel girişimler sonucu meydana gelmektedir. Aynı deney şartları kullanılsa bile örnekteki analat elementi mat-



riks içerisine daha iyi gömüldüğü için bir miktar analat tüpün dışına serbest atom vermeden kaçmakta ve bunun sonucu atomlaşma verimi sıvı ve katı için farklı olmaktadır.

### Sonuçlar

Katı örneklerin içerisindeki metal analizinin doğrudan gerçekleştirildiği ülkemizdeki bu ilk çalışma sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Doğrudan katıların ETAAS ile analizi vitamin tabletlerdeki metal analizleri için başarıyla uygulanmıştır.
2. Katı referans madde kullanıldığında elde edilen sonuçlar örnekle standart maddenin matrisi farklı olmasına rağmen oldukça güvenilirdir.
3. Sıvı standartları kullanarak yapılacak doğrudan katı analizi avantajlı teknik olarak ortaya çıkmaktadır.
4. Örnek ile standart arasındaki fiziksel hal farkının önemli bir kriter olduğu ortaya çıkmıştır.
5. Katı analizlerinde örneklerin homojen olmasından kaynaklanan çok fazla analiz tekrarı örneği analize hazırlama için kullanılan az efor ile dengelenmektedir.

### Teşekkür

Çalışmanın deneysel kısmında kullanılan katı örnekleyiciyi ve kullanılan grafit tüpleri bağış-

layan Alexander von Humboldt Vakfı teşekkürle anılır.

### Kaynaklar

- Berglund, M., Baxter, D.C., (1992). Methods of calibration in the direct analysis of solid samples by electrothermal atomic-absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, **47**,1567–1586.
- Holcombe, J.A., Wang, P., (1993). Direct solid sample analysis using pressure regulated electrothermal atomization with atomic-absorption, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **346**, 1047–1053.
- Kurfürst, U., (1998) *Solid Sample Analysis*, Springer-Verlag, Berlin, Germany.
- Lucker, E., Schuirer, O., (1996). Sources of error in direct solid sampling Zeeman atomic absorption spectrometry analyses of biological samples with high water content, *Spectrochimica Acta Part B*, **51**, 201–208.
- Miller-Ihli, N.J., (1992). Solid Analysis by GFAAS , *Analytical Chemistry*, **64**, 964–968.
- Nowka, R., Müller, H., (1997). Direct analysis of solid samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry with a transversely heated graphite atomizer and D<sub>2</sub> background correction system (SS GF-AAS), *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **359**, 533-540.
- Pauwels, J., Hoffmann, C., Vandecasteele, C., (1999). Calibration of solid sampling AZSS by extrapolation to zero matrix, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry.*, **348**, 411–417.
- Welz, B., Sperling, M., (1999) *Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley, Weinheim.