

การเพิ่มประสิทธิภาพการวิเคราะห์ ในเทคนิคเปลวอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรโฟโตเมทรี Efficiency Improvement in Flame Atomic Absorption Spectrophotometry

ยุทธนา รัตนสุวรรณ และ นภา ตั้งเตรียมจิตต์มน*

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา จังหวัดชลบุรี 20131

*Email: napa@buu.ac.th

บทคัดย่อ

การเพิ่มประสิทธิภาพการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเปลวอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรโฟโตเมทรี ในยุคแรกเริ่มด้วยการพัฒนาอุปกรณ์เพื่อจับอะตอมอิสระจากเปลวไฟ หลังจากนั้นได้มีการใช้ระบบนำสารประสิทธิภาพสูงอย่างเทอร์โมสเปรย์มาใช้แทนเนบิวไลเซอร์ในเครื่องเปลวอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ต่อมามีการประยุกต์ใช้ขดลวดทั้งสแตนเลสความร้อนในขั้นตอนการเปลี่ยนสารให้เป็นอะตอมอิสระ เมื่อไม่นานมานี้มีการใช้แหล่งกำเนิดแสงแบบต่อเนื่องในเครื่องเปลวอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ข้อดีที่สำคัญของวิธีการนี้คือสามารถวิเคราะห์ธาตุได้หลายธาตุพร้อมกัน

คำสำคัญ : FAAS; HR-CS-FAAS; การจับอะตอมอิสระ เทอร์โมสเปรย์ ขดลวดทั้งสแตนเลส

Abstract

The first efficiency improvement in flame atomic absorption spectrophotometry was based on development of free atom trapping devices. After that, thermospray system, the high efficiency sample introduction technique, was applied to use instead of nebulizer in atomic absorption spectrophotometer. Thereafter, tungsten coil was employed as an atomizer. Recently, continuum source was applied in flame atomic absorption spectrophotometer. A key benefit of this approach is the ability to analyze multiple elements simultaneously.

Keywords : FAAS; HR-CS-FAAS; atom trap; thermospray; tungsten coil

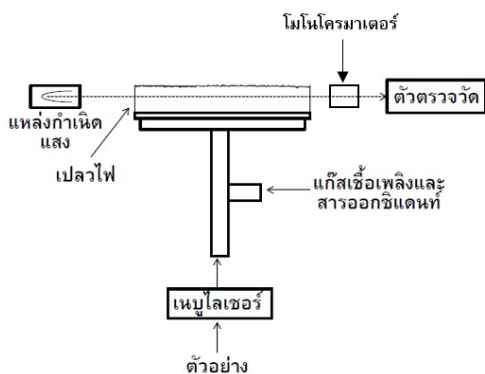
จุดเริ่มต้นของการพัฒนาเทคนิคเปลวอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรโฟโตเมทรี

เทคนิคเปลวอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรโฟโตเมทรี (Flame Atomic Absorption Spectrophotometry, FAAS) เป็นการวัดการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นเฉพาะของธาตุซึ่งถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูปอะตอมอิสระโดยใช้ความร้อนสูงจากเปลวไฟ เพื่อใช้สำหรับวิเคราะห์ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ เนื่องจากมีสภาพไวในการวิเคราะห์สูงกว่าเทคนิคการวัดการคายแสงของอะตอม (atomic emission) ซึ่งมีการใช้มาก่อน โดยในปี ค.ศ.1955 Walsh ได้เป็นผู้ริเริ่มการใช้เทคนิคเปลวอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรโฟโตเมทรีศึกษาการ

ดูดกลืนแสงของธาตุที่เป็นโลหะหนักซึ่งไม่ได้อยู่ในกลุ่มของโลหะอัลคาไลน์และอัลคาไลน์เอิร์ธ [1] ธาตุเหล่านี้คายแสงออกมาในปริมาณน้อย จึงได้ศึกษาวัดค่าการดูดกลืนแสงแทน โดยประดิษฐ์แหล่งกำเนิดแสงแบบเส้น (Line source) หรือที่เรียกว่าหลอดขอลโลแคโทด (Hollow cathode lamp) ประกอบด้วยขั้วแคโทดที่เคลือบด้วยธาตุที่จะวิเคราะห์ซึ่งสามารถให้แสงที่คายออกมาที่มีความยาวคลื่นเฉพาะของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ (Characteristic line) สัญญาณที่ได้จากการวัดค่าการดูดกลืนแสงจะมีค่ามากกว่าการวัดค่าการคายแสงหลายเท่าตัว เพราะค่าการดูดกลืนแสงจะขึ้นกับปริมาณอะตอมอิสระที่สถานะพื้น (Ground state) ซึ่งมีมากกว่าที่

สถานะกระตุ้น (Excited state) เนื่องจากสถานะพื้นมีพลังงานต่ำกว่า จึงมีความเสถียรมากกว่า โดยธรรมชาติอะตอมส่วนใหญ่ชอบอยู่ในสถานะพื้น ในขณะที่การวัดค่าการคายแสงจะขึ้นกับปริมาณอะตอมที่อยู่ในสถานะกระตุ้น เทคนิคที่วัดสัญญาณการดูดกลืนแสงจึงมีสภาพไวในการวิเคราะห์ (Sensitivity) สูงกว่าเทคนิคที่วัดค่าการคายแสง

หลักการของ FAAS คือ สารละลายตัวอย่างจะถูกทำให้เป็นละอองขนาดเล็กก่อนนำไปในส่วนของเปลวไฟ ดังนั้นเปลวไฟจึงเปรียบเสมือนคิวเวตพร้อมทั้งทำหน้าที่เป็นอะตอมไมเซอร์ (Atomizer) ความร้อนจากเปลวไฟจะทำให้ตัวทำละลายระเหย หลังจากนั้นโมเลกุลของสารที่ต้องการวิเคราะห์จะแตกตัวเป็นอะตอมอิสระและดูดกลืนแสงที่มาจากหลอดฮอลโลแคโทด ซึ่งเป็นแสงที่คายออกมาจากอะตอมของธาตุชนิดเดียวกันกับอะตอมอิสระในเปลวไฟ สำหรับการดูดกลืนแสงจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของอะตอมอิสระที่อยู่ในเปลวไฟ องค์ประกอบของเครื่องเฟลมอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 องค์ประกอบหลักของเครื่องเฟลมอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

เนื่องจากเปลวไฟมีลักษณะเป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าหน้าประมาณ 1 มิลลิเมตร การนำสารละลายตัวอย่างเข้าไปวิเคราะห์โดยตรงในรูปของเหลวจะทำให้เปลวไฟดับได้จึงต้องมีการใช้เนบิวไลเซอร์ (Nebulizer) เพื่อทำหน้าที่เปลี่ยนสารละลายตัวอย่างให้เป็นละอองขนาดเล็กก่อนเข้าสู่เปลวไฟ สารละลายตัวอย่างที่เป็นละอองขนาดเล็กที่เดินทางไปถึงเปลวไฟมีปริมาณเพียงแค่ 1-10

เปอร์เซ็นต์ของสารละลายตัวอย่างทั้งหมดที่ถูกดูดเข้าไป [2], [3] ละอองของตัวอย่างเมื่อเข้าสู่เปลวไฟจะถูกความร้อนจากเปลวไฟเปลี่ยนให้เป็นอะตอมอิสระ ซึ่งแพร่กระจายออกไปรอบๆ เปลวไฟจากแรงดันของแก๊สเชื้อเพลิงและ อากาศที่เป็นองค์ประกอบให้เกิดเปลวไฟ ทำให้อะตอมอิสระมีเวลาอยู่ในเปลวไฟน้อยมาก (Low residence time) การใช้เนบิวไลเซอร์ส่งตัวอย่างเข้าไปที่เปลวไฟโดยตรงทำให้จำนวนอะตอมอิสระในเปลวไฟลดน้อยลงเมื่อเทียบกับที่มีอยู่ในสารละลายตัวอย่าง เปรียบเสมือนเป็นการเจือจางตัวอย่างทำให้สภาพไวในการวิเคราะห์ต่ำลงกว่าการวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยตรงในรูปของเหลว

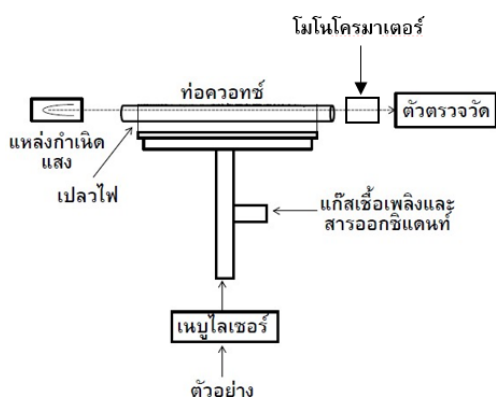
ข้อเสียดังกล่าวเป็นจุดเริ่มต้นของการพัฒนาเทคนิค FAAS เพื่อเพิ่มสภาพไวและประสิทธิภาพของการวิเคราะห์ โดยการพัฒนาอุปกรณ์เสริมที่นำมาใช้ร่วมกับเนบิวไลเซอร์ในเทคนิค FAAS เพื่อแก้ปัญหาเรื่องการเจือจางตัวอย่างในเปลวไฟที่มาจาก การแพร่กระจายของอะตอมอิสระหลุดออกไปนอกทางเดินแสงที่มาจากหลอดฮอลโลแคโทด วิธีนี้ถือเป็นทางเลือกที่ช่วยลดต้นทุน เมื่อเทียบกับการนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอื่นที่มีสภาพไวสูงกว่าเช่น เทคนิคแกรไฟต์เฟอร์เนอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโตรโฟโตเมตรี (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry, GFAAS) เทคนิคการวัดการคายแสงของสารในพลาสมา อินดักทีฟคัปเปิล พลาสมา ออฟดีคัล อิมิสชันสเปกโตรโฟโตเมตรี (Inductively Couple Plasma Optical Emission Spectrophotometry, ICP-OES) รายละเอียดของอุปกรณ์เสริมมีดังต่อไปนี้

การเพิ่มประสิทธิภาพโดยใช้อุปกรณ์ในการจับอะตอมอิสระ (atom trap)

การจับอะตอมอิสระที่แพร่กระจายอยู่ในเปลวไฟให้มารวมตัวกันอยู่บนทางเดินแสงให้มากและนานที่สุดก่อนที่จะทำการตรวจวัดเป็นที่มาของการพัฒนาอุปกรณ์เสริมเพื่อใช้ในการดักจับอะตอมอิสระที่เกิดขึ้น อุปกรณ์ที่พัฒนาขึ้นมานี้เป็นท่อควอทซ์ที่ภายในท่อบาง ในปี 1977 Watling เป็นคนแรกที่นำท่อควอทซ์รูปทรงกระบอกกลวงที่มีช่องตรงกลาง (Slotted quartz tube) วางไว้เหนือเปลวไฟเพื่อหาปริมาณของโลหะหนัก

ที่ตกค้างอยู่ในน้ำ [4] ได้แก่ปรอท อาร์ซีนิก ซีลีเนียมและพลวง [5] ตะกั่ว สังกะสี แคดเมียม บิสมัท โคบอลต์ แมงกานีสและเงิน [6] โดยให้อะตอมอิสระกระจายอยู่ภายในท่อควอทซ์ ซึ่งสามารถเพิ่มสัญญาณการตรวจวัดได้ 2-5 เท่าเมื่อเทียบกับการวิเคราะห์ที่ไม่ได้ใช้ท่อควอทซ์ช่วยในการจับอะตอมอิสระ

การจับอะตอมอิสระโดยใช้ท่อควอทซ์แสดงดังรูปที่ 2 เมื่อนำท่อควอทซ์มาวางไว้บริเวณเหนือเปลวไฟ อะตอมอิสระจะแพร่กระจายเข้ามาสู่ภายในของท่อควอทซ์ในช่วงระยะเวลาหนึ่งซึ่งเปรียบเสมือนการรวบรวมอะตอมอิสระไว้ในพื้นที่ที่แคบลง เป็นการเพิ่มความเข้มข้นของอะตอมอิสระที่ต้องการตรวจวัดทำให้ได้สัญญาณของการตรวจวัดที่สูงมากกว่าการใช้ FAAS แบบปรกติจึงสามารถเพิ่มสภาพไวของวิธีการวิเคราะห์ได้



รูปที่ 2 ท่อควอทซ์วางบนเปลวไฟเพื่อใช้ในการจับอะตอมอิสระในเทคนิค FAAS

ท่อควอทซ์ที่ใช้ในการจับอะตอมอิสระสำหรับเทคนิค FAAS นี้มีการผลิตและจำหน่ายโดยบริษัท Agilent technologies Ltd. มีชื่อเรียกทางการค้าว่า Atom Concentrator Tube (ACT 80) [7] มีลักษณะเป็นท่อควอทซ์ทรงกระบอกภายในกลวงยาว 15 เซนติเมตร มีช่องสี่เหลี่ยมยาว 10 เซนติเมตร กว้าง 2 เซนติเมตร และ ยาว 8 เซนติเมตร กว้าง 2 เซนติเมตร ทั้งสองช่องนั้นทำมุม 120 องศาซึ่งกันและกันโดยวางให้ช่องที่มีความยาว 10 เซนติเมตรอยู่เหนือเปลวไฟเป็นทางเข้า

ของอะตอมอิสระ ท่อเอซซีที่ 80 ช่วยเพิ่มสภาพไวของการวิเคราะห์ทำให้ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดของธาตุต่างๆ ต่ำลงดังตารางที่ 1 นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาเพิ่มเติมพบว่าการใช้เปลวไฟแบบอัตราการใช้เชื้อเพลิงต่ำ (fuel lean) จะมีประสิทธิภาพกว่าแบบอัตราการใช้เชื้อเพลิงสูง (fuel rich) เพราะไม่ทำให้เกิดเขม่าควันที่เกิดจากการเผาไหม้ไม่หมดเข้าไปในส่วนของท่อควอทซ์เป็นการช่วยลดสัญญาณรบกวนขณะการวิเคราะห์ได้และแนะนำว่าในกรณีที่มีตัวอย่างหลาย ๆ ตัวอย่างควรทำการวิเคราะห์แบบต่อเนื่องภายในครั้งเดียว เพื่อช่วยยืดอายุการใช้งานของท่อควอทซ์ด้วย

ตารางที่ 1 ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด (Limit of detection, LOD) ของการวิเคราะห์แบบ FAAS โดยใช้และไม่ใช้ ACT 80 [7]

ธาตุ	LOD (ไมโครกรัมต่อลิตร, n=10)	
	FAAS	FAAS + ACT 80
ทอง	0.0148	0.0036
บิสมัท	0.0766	0.0177
แคดเมียม	0.0047	0.0011
ทองแดง	0.0055	0.0056
เหล็ก	0.0110	0.0102
ปรอท	0.3094	0.1121
แมงกานีส	0.0025	0.0019
ตะกั่ว	0.0301	0.0090
แพลทินัม	0.1220	0.0967
พลวง	0.0678	0.0462
ซีลีเนียม	0.1381	0.0927

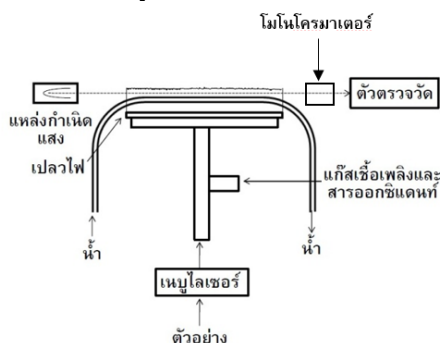
Burns ได้ศึกษาเปรียบเทียบระหว่างเทคนิค FAAS และ Hydride Generation FAAS (HG-FAAS) ในการตรวจวัดปริมาณของบิสมัทแบบปรกติกับแบบที่ติดตั้งท่อควอทซ์เพื่อช่วยในการจับอะตอมอิสระ [8] พบว่าการติดตั้งท่อควอทซ์ในการจับอะตอมอิสระจะช่วยให้การวิเคราะห์มีประสิทธิภาพไวที่สูงขึ้นจากค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดที่ต่ำลงดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดของธาตุบิสมัท
เมื่อวิเคราะห์ด้วยวิธีต่างกัน

วิธีวิเคราะห์	LOD (ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร)
FAAS	0.60
FAAS +ท่อควอทซ์	0.30
HG-FAAS +ท่อควอทซ์	0.01

ต่อมา Kilinc ได้พัฒนาท่อควอทซ์ในการจับอะตอม โดยการเคลือบผิวด้านในของท่อด้วยโลหะที่มีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดที่สูง [9] โดยได้เปรียบเทียบการใช้เซอร์โคเนียม โมลิบดีนัม แทนทาลัม และทังสเตน เคลือบผิวด้านในของท่อควอทซ์เพื่อใช้ในการจับอะตอมของบิสมัท เมื่อสารตัวอย่างถูกฉีดเข้าไปในเปลวไฟและตามด้วยการฉีดสารอินทรีย์ได้แก่ เมทิลไอโซบิวทิลคีโตน (Methyl Isobutyl Ketone) เข้าไปในเปลวไฟเพื่อช่วยให้เกิดอะตอมอิสระได้ดีขึ้น พบว่าท่อควอทซ์ที่เคลือบผิวด้านในด้วยทังสเตนให้สภาพไวในการวิเคราะห์ที่สูงที่สุด

ในเวลาใกล้เคียงกันกับการพัฒนาวิธีการจับอะตอมโดยใช้ท่อควอทซ์ Lau และคณะ ได้ใช้ท่อควอทซ์รูปตัวยูที่มีการผ่านน้ำเข้าไปในท่อเพื่อลดอุณหภูมิของท่อวางไว้เหนือเปลวไฟ ทำให้อะตอมอิสระไปรวมตัวกันที่ผิวด้านนอกของท่อ [10] ดังรูปที่ 3 หลังจากนั้นเมื่อผ่านอากาศเข้าไปในท่อแทนที่น้ำทำให้อุณหภูมิของท่อสูงขึ้นจนถึงระดับหนึ่ง อะตอมอิสระที่สะสมและจับอยู่ที่ผิวด้านนอกของท่อจะหลุดออกมาพร้อมๆ กันในบริเวณทางเดินแสงที่อยู่เหนือท่อควอทซ์เกิดการดูดกลืนแสงทำให้สัญญาณที่ได้มีค่าสูงขึ้น

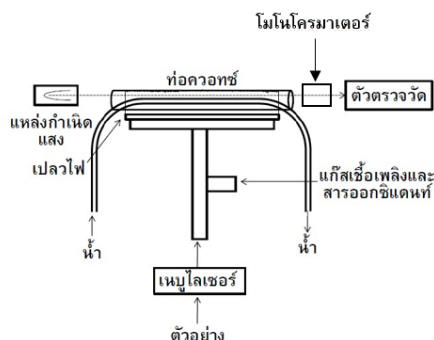


รูปที่ 3 การจับอะตอมอิสระโดยใช้ท่อควอทซ์รูปตัวยู
ที่มีการผ่านน้ำเข้าไปในท่อ

ข้อเสียของวิธีนี้คือต้องให้แสงผ่านใกล้บริเวณผิวท่อให้มากที่สุด เนื่องจากเป็นบริเวณที่มีอะตอมอิสระหนาแน่นการวางท่อไม่ได้ระนาบตามแนวทางเดินแสงจะเกิดการบดบังแสงหรือวางท่อกับแนวทางเดินแสงห่างกันเกินไปก็จะทำให้เสียสภาพไวในการวิเคราะห์ไปด้วย ก่อนการวิเคราะห์จึงต้องมีการปรับระดับของท่อให้เหมาะสม ผู้ทำการวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้จึงต้องมีความชำนาญพอสมควร

ในปี ค.ศ. 1997 Matusiewicz และคณะศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพการจับอะตอมอิสระโดยรวมการใช้ท่อควอทซ์ทรงกระบอกกลวงและท่อรูปตัวยูที่มีการศึกษามาก่อนหน้านี้ [11] ดังในรูปที่ 4 เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณของ เงิน แคดเมียม ทองแดง เหล็ก อินเดียม แมงกานีส ตะกั่ว แพลเลียมและสังกะสีในตัวอย่างเครื่องดื่มแอลกอฮอล์ซึ่งพบว่าสามารถเพิ่มสภาพไวในการวิเคราะห์ได้อย่างมากเช่น แคดเมียมมีขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดที่ลดลงจาก 15 เป็น 5 ไมโครกรัมต่อลิตร เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีวิเคราะห์ด้วย FAAS แบบที่ไม่มีอุปกรณ์เสริมหรือแบบที่ติดตั้งอุปกรณ์เสริมเพียงอย่างเดียว (ท่อควอทซ์ทรงกระบอกหรือท่อรูปตัวยู)

เทคนิคการจับอะตอมด้วยอุปกรณ์เสริมนี้มีขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดใกล้เคียงกับเทคนิค GFAAS ดังแสดงในตารางที่ 3 อุปกรณ์เสริมที่ใช้ในการจับอะตอมนั้นมีราคาถูกกว่าเมื่อเทียบกับการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค GFAAS ซึ่งเครื่องมือที่ใช้มีราคาสูง นอกจากนี้อุปกรณ์ที่ใช้สามารถติดตั้งและใช้กับเครื่อง FAAS ที่มีอยู่ทั่วไปได้ วิธีนี้นับเป็นอีกทางเลือกที่น่าสนใจสำหรับการเพิ่มสภาพไวในการวิเคราะห์ของเทคนิค FAAS ที่มีอยู่แล้วในห้องปฏิบัติการโดยที่ไม่จำเป็นต้องซื้อเครื่องใหม่ที่มีราคาสูง



การเพิ่มประสิทธิภาพโดยระบบนำสารเทอร์โมสเปรย์ (thermospray)

ระบบนำสารเทอร์โมสเปกโตรเมตริกคืบขึ้นมาใช้
ในเครื่องลิควิดโครมาโทกราฟี แมสสเปกโตรมิเตอร์
(Liquid Chromatography Mass Spectrometer) [12]
โดยมีหน้าที่ทำให้สารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์
หลังจากแยกด้วยเทคนิคลิควิดโครมาโทกราฟีกลายเป็น
ละอองขนาดเล็ก

รูปที่ 4 เทคนิคการจับอะตอมที่ใช้ทั้งท่อนวอร์ทซ์และท่อ
รูปถ้วยเข้าด้วยกัน

ตารางที่ 3 ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด ของการใช้อุปกรณ์เสริมในเทคนิคเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชัน (FAAS) และเทคนิคแกรฟต์เฟอร์เนชอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรเมตรี (GFAAS) [11]

LOD (ไม่โครกรัมต่อลิตร, n = 9)					
ธาตุ	FAAS	FAAS + Q	FAAS + U	FAAS + U + Q	GF-AAS
เงิน	30	10	2.0	0.6	0.2
แคดเมียม	15	5	1.0	0.5	0.08
ทองแดง	40	16	7.0	3.0	0.6
เหล็ก	55	22	11.0	5.0	0.4
อินเดียม	350	110	50.0	10.0	6.0
แมงกานีส	20	10	2.5	1.2	0.3
ตะกั่ว	150	55	15.0	4.0	1.0
เทลลูเรียม	300	150	20.0	10.0	5.0
สังกะสี	12	3	0.5	0.1	0.05

*Q=ท่อควอทซ์, U=ท่อควอทซ์รูปตัวยู

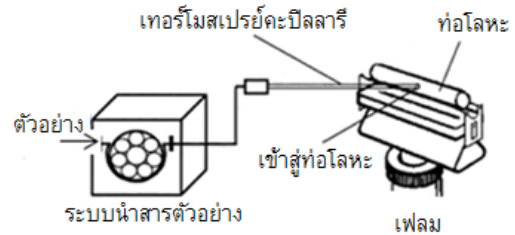
ก่อนที่จะทำให้เป็นอะตอมอิสระและแตกตัวเป็นไอออน เพื่อเข้าสู่ระบบการตรวจวัดมวลด้วยแมสสเปกโตรมิเตอร์ต่อไป ระบบนำสารเทอร์โมสเปย์เปรียบเสมือนเป็นตัวกลางในการทำงานร่วมกันระหว่างเครื่องลิกวิดโครมาโทกราฟีและแมสสเปกโตรมิเตอร์ซึ่งนับว่าเป็นจุดเริ่มต้นของระบบนำสารเทอร์โมสเปย์ หลังจากนั้นได้มีการพัฒนามาไปใช้เป็นระบบนำสารให้กับเทคนิค FAAS โดยจะยกตัวอย่างมาพอสังเขป

ในปี ค.ศ.1992 Koropchak และคณะเป็นผู้นำระบบนำสารแบบเทอร์โมสเปรียม้าใช้กับเทคนิค FAAS เป็นครั้งแรก [13] ระบบเทอร์โมสเปรียม้าที่ซับซ้อนตอนดังนี้

คือ นำสารละลายตัวอย่างเข้าสู่หลอดคเคบิลลารีโดยใช้ปั๊มลูกกลิ้ง (Peristaltic pump) และเพิ่มอุณหภูมิที่หลอดคเคบิลลารี ตัวที่ละลายจะเริ่มระเหยออกไปที่ปลายหลอดคเคบิลลารีเหลือเพียงละอองของสารที่ต้องการวิเคราะห์เท่านั้นที่จะเข้าสู่เปลวไฟ การนำตัวอย่างเข้าสู่เปลวไฟด้วยระบบนำสารแบบเทอร์โมสเปิร์ย ตัวที่ละลายจะถูกระเหยก่อนเข้าสู่เปลวไฟ ดังนั้นปริมาตรของตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์สามารถเข้าสู่เปลวไฟได้มากกว่าการใช้ระบบของเมนูโลเซอร์ซึ่งมีตัวที่ละลายอยู่ด้วยถือว่าเป็นการเพิ่มความเข้มข้นของตัวอย่างอีกวิธีหนึ่ง

ในเวลาต่อมาได้มีการพัฒนาโดยการนำระบบนำสารแบบเทอร์โมสเปร์ย์มาต่อกับท่อโลหะรูปทรงกระบอกกลวงซึ่งวางอยู่เหนือเปลวไฟดังรูปที่ 5 เรียกว่า เทคนิคเทอร์โมสเปร์ย์เฟลมเฟอร์เนซอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรเมทรี (Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry, TS-FF-AAS) [14] ท่อโลหะกลวงซึ่งมีลักษณะคล้ายกับท่อควอทซ์แต่แตกต่างกันตรงที่ท่อที่ใช้กับ TS-FF-AAS จะต่อเข้ากับปลายอะบิลลารีของเทคนิคเทอร์โมสเปร์ย์ สารละลายตัวอย่างที่ผ่านระบบเทอร์โมสเปร์ย์จะกลายเป็นไอของสารตัวอย่างที่ปราศจากตัวทำละลายเข้าสู่ท่อโลหะที่มีความร้อนสูงอยู่เหนือเปลวไฟ ทำให้ไอของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์เกิดการแตกตัวเป็นอะตอมอิสระในท่อโลหะนี้จึงสามารถวัดค่าการดูดกลืนแสงของอะตอมเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณของสารตัวอย่างต่อไป เทคนิค TS-FF-AAS ให้ผลวิเคราะห์ที่มีสภาพไวสูงกว่าเทคนิค FAAS แบบดั้งเดิม

ในปี ค.ศ. 2003 Davies และ Berndt ได้หาปริมาณของธาตุ 17 ธาตุ ในตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค TS-FF-AAS เปรียบเทียบกับเนบิวไลเซอร์สเปร์ย์เฟลมเฟอร์เนซและนิวมิติกส์เนบิวไลเซอร์แบบปกติใน FAAS [15] พบว่าประสิทธิภาพในการตรวจวัดเพิ่มขึ้น 3-110 เท่า และได้ศึกษาชนิดอะบิลลารีที่ใช้สำหรับเทอร์โมสเปร์ย์จากวัสดุต่าง ๆ ได้แก่ เซรามิกสแตนเลส แพลทินัมและอิริเดียม พบว่าเซรามิกอะบิลลารีให้ค่าการดูดกลืนแสงของตะกั่วสูงสุด ดังรูปที่ 6 เพราะว่าการนำความร้อน (Heat conductivity) ของเซรามิกมีค่าสูงกว่า สแตนเลส แพลทินัมและอิริเดียม ทำให้สารที่ต้องการวิเคราะห์เกิดเป็นละอองขนาดเล็กได้ดีกว่าส่งผลให้ปริมาณสารที่ต้องการวิเคราะห์มีมากค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้จึงมีค่าสูง จากผลการศึกษาจึงได้นำมาใช้เซรามิกในการทำอะบิลลารี



รูปที่ 5 องค์ประกอบของระบบเทอร์โมสเปร์ย์เฟลมเฟอร์เนซอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรเมทรี (TS-FF-AAS) [14]

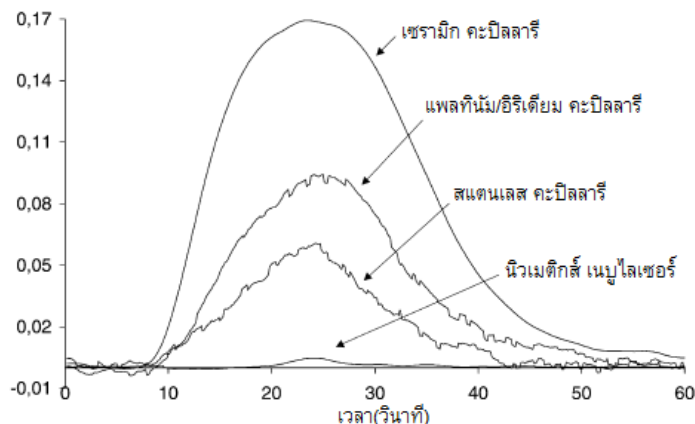
ปี ค.ศ. 2005 Clesia และคณะได้หาปริมาณของทองแดง แมงกานีส ตะกั่วและสังกะสีในเบียร์ ด้วยเทคนิค TS-FF-AAS โดยมีขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดอยู่ที่ 2.2, 18, 1.6 และ 0.9 ไมโครกรัมต่อลิตรตามลำดับ [16] Rosini หาปริมาณซีลีเนียมในตัวอย่างดิบหมูและหอยทะเลโดยใช้เทคนิค TS-FF-AAS [17] มีขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดอยู่ที่ 8.7 ไมโครกรัมต่อลิตร จากงานวิจัยดังกล่าวข้างต้นพบว่าการใช้เทคนิค TS-FF-AAS มีขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดต่ำกว่า FAAS แบบปกติ

ปี ค.ศ. 2009 Gomes และคณะได้พัฒนาในส่วนของเฟลมเฟอร์เนซ โดยใช้ท่อไทเทเนียมใส่เข้าไปในท่อของนิกเกิลเรียกว่า "นิกเกิล/ไทเทเนียม" [18] นิกเกิลเป็นโลหะที่มีราคาค่อนข้างถูก และมีอายุการใช้งานได้นานประมาณ 500 ชั่วโมง จึงนิยมนำมาทำเป็นท่อของเฟลมเฟอร์เนซ ส่วนท่อไทเทเนียมให้สภาพไวในการวิเคราะห์ที่สูงกว่าท่อนิกเกิล เพราะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นไทเทเนียมออกไซด์ได้ดีทำให้ลดการเกิดออกซิเดชันของโลหะที่ต้องการวิเคราะห์ได้แต่มีข้อเสียคือทำให้อายุการใช้งานค่อนข้างน้อยจึงต้องแก้ไขโดยนำท่อไทเทเนียมมาใส่ไว้ในท่อนิกเกิล จากการวิเคราะห์เมื่อใช้ท่อ "นิกเกิล/ไทเทเนียม" หาปริมาณของทองแดงในตัวอย่างใบไม้ชนิดต่าง ๆ พบว่ามีขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดอยู่ที่ 2 ไมโครกรัมต่อลิตร

ต่อมา Morzan และคณะได้หาปริมาณทองคำโดยใช้ท่อของนิกเกิลเปรียบเทียบกับท่อควอทซ์ในระบบของ TS-FF-AAS พบว่าการใช้ท่อควอทซ์ จะให้สภาพไวที่มากกว่าการใช้ท่อนิกเกิล มีขีดจำกัดต่ำสุดในการ

ตรวจวัดอยู่ที่ 0.004 มิลลิกรัมต่อลิตร และขีดจำกัดต่ำสุด
ในการหาปริมาณอยู่ที่ 0.306 มิลลิกรัมต่อลิตร [19]

ค่าการดูดกลืนแสง



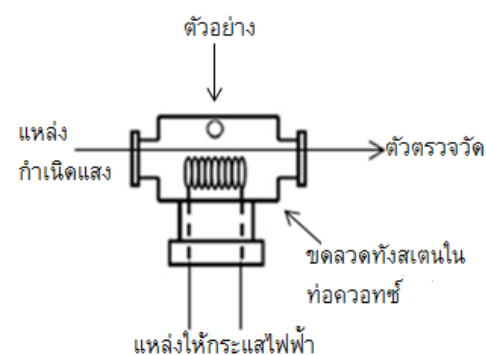
รูปที่ 6 ค่าการดูดกลืนแสงของตะกั่วความเข้มข้น 500 ไมโครกรัมต่อลิตร เมื่อใช้เทอร์โมสเปรย์ที่มีกะปิลลารีทำจากวัสดุชนิดต่าง ๆ [15]

การเพิ่มประสิทธิภาพโดยการทำให้เป็นอะตอมอิสระด้วยขดลวดทังสเตน (tungsten coil)

สำหรับขั้นตอนการเกิดอะตอมอิสระด้วยขดลวดทังสเตน (รูปที่ 7) เมื่อฉีดตัวอย่างปริมาตร 10-20 ไมโครลิตรลงไปเคลือบบริเวณผิวของขดลวดทังสเตน หลังจากนั้นผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปที่ขดลวดจะเกิดความร้อนสูงส่งผลให้ขดลวดทังสเตนมีอุณหภูมิสูงขึ้น กลไกการเกิดอะตอมอิสระในขั้นแรกตัวทำละลายจะระเหยออกไปก่อน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่อไปจะเกิดการแตกพันธะของโมเลกุลตัวอย่างและขั้นสุดท้ายใช้อุณหภูมิสูงที่สุดเพื่อให้สารที่ต้องการวิเคราะห์เกิดเป็นอะตอมอิสระหลุดออกมาจากผิวของขดลวดทังสเตนและเข้าสู่ระบบของการตรวจวัดต่อไป

จากการศึกษาพบว่าอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิในขดลวดทังสเตนเร็วกว่าแกรไฟต์ประมาณ 10 เท่าในกรณีที่ใช้กระแสไฟฟ้าเท่ากัน โดยมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิอยู่ที่ 30 เคลวินต่อหนึ่งส่วนพันวินาที ส่วนการเพิ่มอุณหภูมิของท่อแกรไฟต์อยู่ที่ประมาณ 2-4 เคลวินต่อหนึ่งส่วนพันวินาทีและวิธีของขดลวดทังสเตนไม่จำเป็นต้องใช้ระบบหล่อเย็นเนื่องจากอุณหภูมิสามารถลดลงได้เร็วกว่า ทำให้

สามารถออกแบบให้อุปกรณ์มีขนาดเล็ก นำไปใช้วิเคราะห์นอกห้องปฏิบัติการได้



รูปที่ 7 การใช้ขดลวดทังสเตนทำให้สารที่ต้องการวิเคราะห์เป็นอะตอมอิสระ [20]

ข้อเสียของการใช้ขดลวดทังสเตนคือ การเกิดออกซิเดชันของทังสเตนเมื่อสัมผัสกับอากาศมีผลทำให้ขดลวดทังสเตนเสื่อมสภาพ ต่อมาจึงมีการลดปัญหานี้โดยใช้แก๊สผสมระหว่างอาร์กอนและไฮโดรเจนเข้าไปในระบบของขดลวดทังสเตนเพื่อช่วยยืดอายุการใช้งานของขดลวด

ทั้งสแตน จากข้อดีของเทคนิคการใช้ขดลวดทั้งสแตน ดังที่กล่าวมา ทำให้มีการใช้วิธีนี้กันอย่างแพร่หลายในการหาปริมาณของธาตุต่าง ๆ เช่น ในปี ค.ศ. 1995 Bruhn และคณะหาปริมาณของ แคดเมียม ตะกั่ว โครเมียม แมงกานีส นิกเกิลและโคบอลต์ในตัวอย่างน้ำ โดยให้ขดลวดทั้งสแตนที่อยู่ภายใต้ระบบของแก๊สผสมระหว่างอาร์กอน 90 ส่วนกับไฮโดรเจน 10 ส่วน มีขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดของสารที่วิเคราะห์อยู่ในช่วง 0.6 พิโคกรัม ถึง 23 พิโคกรัม [20] และในปี ค.ศ. 1998 Marcia และคณะได้หาปริมาณของ แคดเมียม ตะกั่ว และนิกเกิลในน้ำแร่ ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดอยู่ที่ 2.2, 23 และ 75 นาโนกรัมต่อลิตรตามลำดับ [21]

หลังจากนั้นได้มีการพัฒนาให้การวิเคราะห์เป็นแบบอัตโนมัติมากขึ้นโดยการนำระบบของฟลอสชันเจกชัน (Flow Injection, FI) มาประยุกต์ใช้ซึ่งข้อดีของการวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้คือ ใช้สารตัวอย่างและรีเอเจนต์ปริมาณน้อย ช่วยประหยัดสาร และระบบอัตโนมัติทำให้ประหยัดเวลาในการวิเคราะห์ โดย Barbosa หาปริมาณของตะกั่วในน้ำธรรมชาติ [22] Anderson และคณะได้หาปริมาณของบิสมัทในแร่ธรรมชาติ มีขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดอยู่ที่ 1.9 นาโนกรัมต่อลิตร [23]

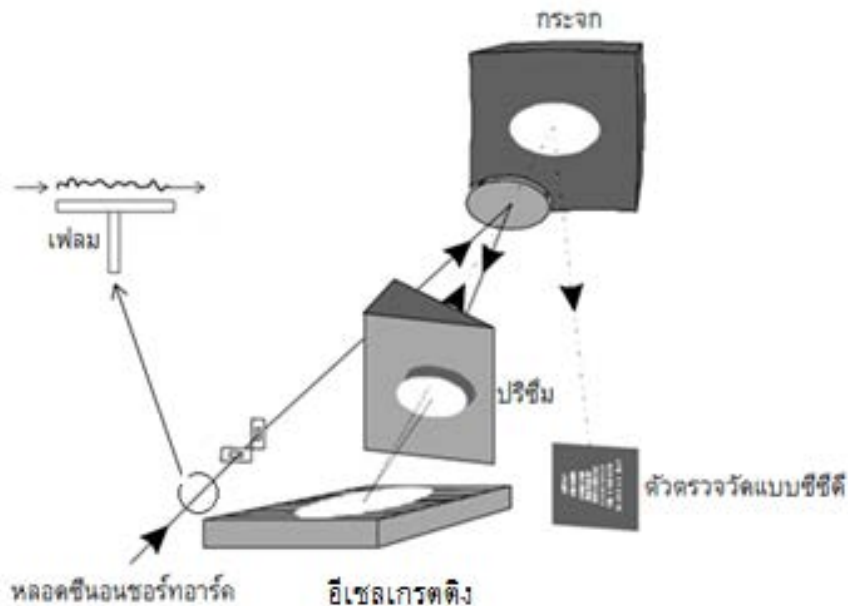
การเพิ่มประสิทธิภาพระบบเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันโดยใช้แหล่งกำเนิดแสงแบบต่อเนื่อง (continuum source)

เทคนิค FAAS มีแหล่งกำเนิดแสงเป็นหลอดฮอลโลแคโทดซึ่งเป็นแบบ Line source ทำให้เทคนิคนี้มีความเฉพาะเจาะจงที่สูงแต่ก็ถือว่าเป็นข้อเสียของเทคนิคนี้เช่นเดียวกันเพราะว่าทำให้วิเคราะห์ได้ทีละธาตุ ในกรณีที่ต้องการวิเคราะห์ธาตุหลาย ๆ ตัวจะต้องมีการเปลี่ยนหลอดฮอลโลแคโทด ทำให้มีความยุ่งยากและเสียเวลาในการวิเคราะห์ ในปี ค.ศ.1994 บริษัท Analytik Jena ได้พัฒนาตัวเครื่องเพื่อที่จะสามารถวิเคราะห์ธาตุหลาย ๆ ธาตุได้พร้อมกันโดยมีชื่อเรียกว่า ไฮทรีโซลูชันคอนตินิวอัมซอร์สอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปคโตรสโกปี (High Resolution Continuum Source Flame Atomic

Absorption Spectroscopy, HR-CS-FAAS) องค์ประกอบของเครื่องแสดงดังในรูปที่ 8

หลักการทำงานของ HR-CS-FAAS มีแหล่งกำเนิดแสงเป็น Xenon short arc lamp ให้แสงช่วงความยาวคลื่น 190-850 นาโนเมตร ผ่านไปยังอะตอมอิสระของสารที่ต้องการวิเคราะห์ แสงบางส่วนถูกดูดกลืนไป แสงที่เหลือจะเดินทางต่อไปยังตัวกระจายแสงและเลือกความยาวคลื่นที่เรียกว่า Echelle monochromator ซึ่งประกอบไปด้วยปริซึมและอีเชลเกรตติงเป็นการแยกแสง 2 ครั้งตามแนวแกน X และแนวแกน Y ใน 2 มิติสามารถแยกความยาวคลื่นแสงที่ละเอียดต่ำกว่าระดับนาโนเมตรได้ ตัวตรวจวัดที่ใช้คือ Charge Coupled Device (CCD) มีรูปทรงเดียวกับสเปกโตรม 2 มิติที่แยกมาจากโมโนโครเมเตอร์เพื่อสามารถวัดสัญญาณได้ทุกความยาวคลื่นพร้อมกันทีเดียว ทำให้วัดได้หลายธาตุพร้อมกัน (Multi-element analysis) [24]

ในปี ค.ศ. 2009 Oliveira หาปริมาณของแคลเซียม แมกนีเซียม โพแทสเซียม ทองแดง เหล็ก แมงกานีสและสังกะสีในการวิเคราะห์พร้อมกัน โดย HR-CS-FAAS มีขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดอยู่ที่ 0.6, 0.4 และ 0.4 มิลลิกรัมต่อลิตรสำหรับแคลเซียม แมกนีเซียมและโพแทสเซียมตามลำดับ และ 7.7, 7.7, 1.5 และ 5.9 ไมโครกรัมต่อลิตรสำหรับ ทองแดง เหล็ก แมงกานีสและสังกะสีตามลำดับ [25] ในปี ค.ศ. 2011 Geovani และคณะหาปริมาณของแคลเซียมและแมกนีเซียมซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักที่มีอยู่ปริมาณมากในตัวอย่างนมผง โดยใช้ HR-CS-FAAS วิเคราะห์ที่ความยาวคลื่น 239.856 และ 202.852 นาโนเมตรสำหรับแคลเซียมและแมกนีเซียม มีขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดอยู่ที่ 0.038 และ 0.016 มิลลิกรัมต่อลิตรตามลำดับ [26] Silvana หาปริมาณของโบรอน แคลเซียม ทองแดง เหล็ก โพแทสเซียม แมงกานีส โมลิบดีนัม ฟอสฟอรัส กำมะถันและสังกะสีในเนื้อเยื่อของพืชโดยใช้ HR-CS-FAAS [27]



รูปที่ 8 องค์ประกอบไฮทรีโซลูชันคอนดิชันนิงซอร์สอะตอมมิกแอ็บซอร์พชัน [24]

Alonso และคณะได้ใช้เทคนิคของ HR-CS-FAAS สำหรับหาปริมาณของธาตุในกลุ่มโลหะทรานซิชันคือ เงิน แคดเมียม นิกเกิล สังกะสี ทองแดง และโคบอลต์ โดยให้ทำปฏิกิริยากับ Hydroxiquinoline และ Tetrahydroborate ในสถานะกรด ได้สารประกอบไฮไดรด์ของธาตุเหล่านี้ในสถานะแก๊ส ซึ่งเป็นงานวิจัยแรกที่มีการใช้เทคนิคของไฮไดรด์เจเนอเรชันร่วมกับ HR-CS-FAAS [28] ปี ค.ศ. 2013 Boschetti หาปริมาณของ โพแทสเซียม แมงกานีส รูบิเดียมและสตรอนเชียมในตัวอย่างไวน์โดยใช้ HR-CS-FAAS [29]

การพัฒนาการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเฟลมอะตอมมิกแอ็บซอร์พชันสเปกโทรเมทรีในปัจจุบัน

จากวิธีการเพิ่มประสิทธิภาพของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเฟลมอะตอมมิกแอ็บซอร์พชันสเปกโทรเมทรีที่กล่าวมาในข้างต้น ได้ถูกนำมาใช้ร่วมกับเทคนิคการเตรียมตัวอย่าง (Sample preparation) ทำให้สามารถช่วยเพิ่มสภาพไวในการวิเคราะห์ได้มากขึ้นและมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับเครื่องมือรุ่นใหม่ๆ ที่มีราคาแพงได้ ซึ่งในปัจจุบันมีงานวิจัยเป็นจำนวนมากทำการวิเคราะห์ด้วย

วิธีการนี้ ในปี ค.ศ. 2012 Zeng และคณะ หาปริมาณของโครเมียมในตัวอย่างน้ำด้วยวิธี hollow fiber liquid phase microextraction (HF-LPME) และวิเคราะห์ด้วย FAAS พบว่าได้ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด 0.7 ไมโครกรัมต่อลิตร ซึ่งมีสภาพไวเพียงพอในการหาปริมาณของโครเมียมที่ตกค้างในตัวอย่างน้ำได้ [30] โดยในปี ค.ศ. 2015 Soyak และคณะได้หาปริมาณของแคดเมียม และตะกั่วด้วยการใช้เทคนิค Solid Phase Extraction (SPE) ในการเตรียมตัวอย่างเพื่อกำจัดตัวรบกวนและเพิ่มความเข้มข้นก่อนการวิเคราะห์ด้วย FAAS [31] พบว่าได้ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด 1.1 และ 4.8 ไมโครกรัมต่อลิตร สำหรับแคดเมียมและตะกั่วตามลำดับ ค่าที่ได้ใกล้เคียงกับการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP-OES และอีกเทคนิคที่เป็นที่นิยมใช้กันมากสำหรับการเตรียมตัวอย่างคือ Dispersive Liquid-liquid Microextraction (DLLME) ร่วมกับการวิเคราะห์ด้วย FAAS เช่น การหาปริมาณของเงินที่ตกค้างในตัวอย่างน้ำหึ่ง โดยมีขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดอยู่ที่ 0.41 ไมโครกรัมต่อลิตร [32] การหาปริมาณของทองแดงและเหล็กที่ตกค้างอยู่ในตัวอย่างไวน์ขาว ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดที่ได้ใกล้เคียงกับการวิเคราะห์ด้วย ICP-

OES [33] ในปี ค.ศ. 2016 Gurken และคณะหาปริมาณของเงินและแคดเมียมในตัวอย่างแก้วและผักชนิดต่าง ๆ ด้วยการใช้เทคนิค Cloud Point Extraction (CPE) ร่วมกับการวิเคราะห์ด้วย FAAS พบว่าได้ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด 0.02 และ 0.9 ไมโครกรัมต่อลิตร สำหรับเงินและแคดเมียมตามลำดับ [34]

สรุป

ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน ได้มีผู้คิดค้นพัฒนาการเพิ่มประสิทธิภาพการวิเคราะห์ของเทคนิค FAAS จากงานวิจัยต่าง ๆ ตลอดมา โดยเน้นการแข่งขันประสิทธิภาพของเครื่องมือให้มีความไวสูงขึ้น ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดที่ต่ำลง บทความนี้จะเน้นการศึกษาพัฒนาอุปกรณ์เสริมที่ทำให้ไม่ต้องซื้อเครื่องมือใหม่หรือลงทุนในราคาที่สูงมากเกินไป

เมื่อนำขบวนการเตรียมตัวอย่างหรือการสกัดตัวอย่างเพื่อกำจัดตัวรบกวนต่าง ๆ ที่อยู่ในระบบและเป็นการเพิ่มความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์ก่อนที่จะนำเข้าสู่เครื่อง FAAS มาใช้ร่วมกับอุปกรณ์เสริมแบบต่าง ๆ ที่กล่าวไปก็จะทำให้ประสิทธิภาพการวิเคราะห์ดียิ่งขึ้น อาจเทียบเท่ากับการใช้เครื่องมือที่มีประสิทธิภาพสูงและราคาแพงได้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Walsh, A. 1955. "The application of atomic absorption spectra to chemical analysis". **Spectro chim. Acta**. 7: 108–117.
- [2] Matusiewicz, H. 1997. "Atom trapping and in situ preconcentration techniques for flame atomic absorption spectrometry". **Spectrochimica Acta Part B**. 52: 1711-1736.
- [3] Ataman, O. Y. 2008. "Vapor generation and atom traps: Atomic absorption spectrometry at the ng/L level". **Spectrochimica Acta Part B**. 63: 825-834.
- [4] Watling, R. J. 1977. "The use of a slotted quartz tube for the analysis of trace metals in fresh water". **African journal**. 3: 218-220.
- [5] Watling, R. J. 1977. "The use of a slotted quartz tube for determination of arsenic, antimony, selenium and mercury". **Analytica Chimica Acta**. 94: 181–186.
- [6] Watling, R. J. 1978. "The use of a slotted tube for the determination of lead, zinc, cadmium, bismuth, cobalt, manganese and silver by atomic absorption spectrometry". **Analytica Chimica Acta**. 97: 395–398.
- [7] Moffett, J. 2010. "Sensitivity Enhancement for Flame Atomic Absorption Spectrometry Using an Atom Concentrator Tube". **Agilent**. AA091: 1-8.
- [8] Burns, D. T., Chimpalee, N., and Harriott, M. 1995. "Applications of a slotted tube atom trap and flame atomic absorption spectrometry: determination of bismuth in copper-based alloys with and without hydride generation". **Analytica Chimica Acta**. 311: 93-97.
- [9] Kilinc, E. Bakirdere, S., Aydin, F., and Ataman, O. Y. 2013. "In situ atom trapping of Bi on W-coated slotted quartz tube atomic absorption spectrometry and interference studies". **Spectrochimica Acta Part B**. 89: 14-19.
- [10] Lau, C. 1976. "Sensitivity enhancements to flame AAS by use of a flame atom trap". **Canadian Journal of Spectroscopy**. 21: 100–104.
- [11] Matusiewicz, H. and Kopras, M. 1997. "Methods for Improving the Sensitivity in Atom Trapping Flame Atomic Absorption Spectrometry: Analytical Scheme for the Direct Determination of Trace Elements in Beer". **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. 12: 1287- 1291.

- [12] Yergey, A. L., Edmonds, C. G., Lewis, I. A. S., and Vestal, M. L. 1990. **Liquid Chromatography Mass Spectrometry**. New York: Plenum Press.
- [13] Koropchak, J. A. and Veber, M. 1992. "Thermospray sample introduction to atomic spectrometry". **Critical Reviews in Analytical Chemistry**. 23: 113.
- [14] Zhang, X., Chen, D., Marquardt, R., and Koropchak, J. A. 2000. "Thermospray sample introduction to atomic spectrometer". **Microchemical Journal**. 66: 17-53.
- [15] Davies, J. and Berndt, H. 2003. "Improvements in thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry". **Analytica Chimica Acta**. 479: 215-223.
- [16] Clesia, C. N., Kamogawa, M. Y., Fernandes K. G., Arruda, M. A. Z., Nogueira, A. R. A., and Nobrega, J. A. 2005. "Direct determination of Cu, Mn, Pb, and Zn in beer by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry". **Spectrochimica Acta Part B**. 60: 749-753.
- [17] Rosini, F., Nascentes, C. C., Neira, J. Y., and Nobrega, J. A. 2007. "Evaluation of selenium behavior in thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry". **Talanta**. 73: 845-849.
- [18] Gomes, M. D. S. and Filho, E. R. P. 2009. "Ti and Ni tubes combined in thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) for the determination of copper in biological samples". **Microchemical Journal**. 93: 93-98.
- [19] Morzan, E., Piano, O., Stripeikis, J., and Tudino, M. 2012. "Evaluation of quartz tubes as atomization cells for gold determination by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry". **Spectrochimica Acta Part B**. 77: 58-62.
- [20] Bruhn, C. G., Ambiado, F. E., Woerner, R., Tapia, J., and Garcia, R. 1995. "Analytical evaluation of a tungsten coil atomizer for cadmium, lead, chromium, manganese, nickel and cobalt determination by electrothermal atomic absorption spectrometry". **Analytica Chimica Acta**. 306: 183-192.
- [21] Marcia, M. S., Arruda, M. A. Z., Krug, F. J., Oliveira, P. V., Queiroz, Z. F., Gallego, M., and Valcarcel, M. 1998. "On-line separation and preconcentration of cadmium, lead and nickel in a fullerene (C60) minicolumn coupled to flow injection tungsten coil atomic absorption spectrometry". **Analytica Chimica Acta**. 368: 255-263.
- [22] Barbosa, F., Krug, F. J., and Lima, E. C. 1999. "On-line coupling of electrochemical preconcentration in tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry for determination of lead in natural waters". **Spectrochimica Acta Part B**. 54: 1155-1166.
- [23] Anderson, S. R., Arruda, M. A. Z., and Cadore, S. 2002. "Determination of bismuth in metallurgical materials using a quartz tube atomizer with tungsten coil and flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry". **Spectrochimica Acta Part B**. 57: 2113-2120.

- [24] Detalle, V., Heon, R., and Sabsabi, M. 2001. "An evaluation of a commercial E'chelle spectrometer with intensified charge-coupled device detector for materials analysis by laser-induced plasma spectroscopy". **Spectrochimica Acta Part B**. 56: 1027-1034.
- [25] Oliveira, S. R. D., Raposo, J. L., and Gomes, J. A. 2009. "Fast sequential multi-element determination of Ca, Mg, K, Cu, Fe, Mn and Zn for foliar diagnosis using high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry: Feasibility of secondary lines, side pixel registration and least-squares background correction". **Spectrochimica Acta Part B**. 64: 593-596.
- [26] Geovani C. B., Matos, G. D., and Ferreira, S. L. 2011. "Slurry sampling and high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry using secondary lines for the determination of Ca and Mg in dairy products". **Microchemical Journal**. 98: 231-233.
- [27] Silvana R. O., Jose, A. G. N., Nobrega, G. A., and Jones, B. T. 2010. "Determination of macro and micronutrients in plant leaves by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry combining instrumental and sample preparation strategies". **Spectrochimica Acta Part B**. 65: 316-320.
- [28] Alonso, J. V., Vázquez, E. P., and Barrera, P. B. 2009. "Use of high resolution continuum source atomic absorption spectrometry as a detector for chemically generated noble and transition metal vapors". **Spectrochimica Acta Part B**. 64: 659-665.
- [29] Boschetti, W., Rampazzo, R. T., Dessuy, M. B., Vale, M. G., Hertz, P., Manfro, V., Celso, P. V. and Ferrao, M. F. 2013. "Detection of the origin of Brazilian wines based on the determination of only four elements using high-resolution continuum source flame AAS". **Talanta**. 111: 147-155.
- [30] Zeng, C., Lin, Y., Zhou, N., Zheng, J., and Zhang, W. 2012. "Room temperature ionic liquids enhanced the speciation of Cr(VI) and Cr(III) by hollow fiber liquid phase microextraction combined with flame atomic absorption spectrometry" **Journal of Hazardous Materials**. 237: 365-370.
- [31] Soylak, M. and Topalak, Z. 2015. "Enrichment-separation and determinations of cadmium(II) and lead(II)-1-phenyl-1H-tetrazole-5-thiol chelates on Diaion SP-207 by solid phase extraction-flame atomic absorption spectrometry". **Arabian Journal of Chemistry**. 8: 720-725.
- [32] Rastegarzadeh, S., Pourreza, N., and Larki, A. 2015. "Determination of trace silver in water, wastewater and ore samples using dispersive liquid-liquid microextraction coupled with flame atomic absorption spectrometry". **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. 24: 297-301.
- [33] Seeger, T. S., Rosa, F. C., Bizzi, C. A., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., and Duarte, F. A. 2015. "Feasibility of dispersive liquid-liquid microextraction for extraction and preconcentration of Cu and Fe in red and white wine and determination by flame atomic absorption spectrometry". **Spectrochimica Acta Part B**. 105: 136-140.

[34] Gerkan, R., Altunay, N., and Yildirim, E. 2016.

“Combination of ultrasonic-assisted Cloud Point Extraction with Flame AAS for preconcentration and determination of trace amounts of silver and cadmium in dried nut and vegetable samples”.

Food Analytical Methods. 12: 1-12.