

Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

1 Úvod

Indukčně vázané plazma (ICP) je využíváno v chemické prvkové analýze již téměř po čtyři desetiletí. Výboj ICP byl nejdříve použit jako budící zdroj pro atomovou emisní spektrometrii (ICP-AES), později jako rezervoár atomů pro atomovou fluorescenční spektrometrii (ICP-AFS) a počátkem 80. let jako zdroj iontů pro hmotnostní spektrometrii (ICP-MS). V dalším pojednání bude soustředěna pozornost výhradně na atomovou emisní spektrometrii s ICP zdrojem, označovanou také jako ICP-OES (optická emisní spektrometrie s ICP).

Schéma optického emisního spektrometru s indukčně vázaným plazmovým zdrojem je uvedeno na (obr. 1). Atomová spektrometrie s ICP zdrojem je převážně používána pro analýzu kapalných vzorků. Z roztoku je generován zmlžovacím zařízením jemný aerosol, který je nosným plynem vnášen do indukčně vázaného plazmového zdroje generovaného v proudu pracovního plynu, nejčastěji argonu. Prstencovitý tvar ICP výboje s centrálním kanálem umožňuje účinné vnášení vzorku (obr. 2). Tato ojedinělá geometrie výboje je příčinou mimořádně příznivých analytických vlastností ICP. Ve výboji je aerosol vysušen, odpařen, atomizován a volné atomy jsou excitovány, případně ionizovány a excitovány. Excitace a emise probíhají na úrovni valenčních elektronů. Záření je tvořeno čarovou emisí excitovaných atomů a iontů a pásovou či spojitou emisí dalších částic. Analytický signál představuje čarová emise atomů a jedenkrát nabitých iontů (X^+) analytu, pozadí je tvořeno spojitým rekombinačním zářením iontů argonu, pásovou emisí molekulárních částic z obklopující atmosféry a vzorku a dále spojitou emisí volných elektronů. Záření z ultrafialové (UV) a viditelné (Vis) oblasti spektra je dispergováno podle vlnových délek v mřížkovém spektrálním přístroji a detekováno různými typy fotodetektorů. Intenzivní a spektrálně složitá emise složek osnova vzorku je příčinou četných spektrálních interferencí, některé z nichž lze vyloučit při použití spektrálního přístroje s dostatečně vysokým optickým rozlišením.

Analytické vlastnosti ICP-AES výboje lze charakterizovat v několika bodech. Jsou to: **a)** použitelnost pro více než 70 prvků; **b)** rychlé simultánní stanovení **c)** v principu vysoká selektivita; **d)** vysoká citlivost; **e)** nízké meze detekce, typicky 1-10 ng/ml; **f)** široký lineární dynamický rozsah 5-7 řádů, **g)** nízké nespektrální interference $\ll \pm 5$ % rel. ; **h)** možnost analýzy kapalných, plynných i pevných vzorků; **i)** možnost analýzy i mikrovzorků (objemy ve stovkách μ l); **j)** přesnost od 0,2 % RSD a vysoká správnost; **k)** vysoká kapacita měření (10^2 - 10^3 stanovení/h); **l)** automatizovatelný provoz.

Uvedené přednosti nebývají v praxi vždy splněny, neboť při analýzách reálných vzorků jsou pozorovány přes řadu opatření nespektrální interference. Stabilita signálu, přesnost a správnost výsledků a meze stanovitelnosti v reálných vzorcích jsou parametry, u nichž lze nadále očekávat zlepšení v důsledku zdokonalování instrumentace.

V současné době představuje ICP-AES rutinní analytickou techniku, která našla uplatnění v laboratořích nejrůznějších průmyslových odvětví při analýze surovin, kontrole jakosti produktů a hodnocení odpadů. ICP-AES je využívána v environmentálním a agrochemickém monitoringu, při kontrole kvality vod a potravin. Zdroj ICP patří do skupiny tzv. plazmových zdrojů buzení, jež jsou výsledkem vývoje započatého v 19. století [1].

2 Z historie plazmatu

Pojem plazma je historicky spjat s vedením elektrického proudu v plynech, t.j. s elektrickými výboji. První elektrický obloukový výboj realizoval v roce 1802 anglický fyzik Davy a systematicky se začal elektrickými výboji v plynech zabývat od roku 1830 M. Faraday. W. Crookes (1879) označil výboj za čtvrtý stav hmoty. Bezelektrodevé plazma jako první studoval Hittorf (1884) a po objevení elektronu J. J. Thomsonem (1897) popsal J.W. Strutt lord Rayleigh v roce 1906 tzv. kolektivní chování elektronů, které je základem definice plazmatu. První obloukový výboj, který splňoval podmínky definice plazmatu, vytvořili v roce 1922 Gerdien a Lotz. Termín „plazma“ byl pro označení čtvrtého stavu hmoty poprvé použit I. Langmuirem a Tonksem (1928) na základě analogie mezi oscilacemi elektronového oblaku a želatinovou konsistencí krevní plazmy. Plazmovým výbojem za atmosférického tlaku se zabýval v roce 1942 G. I. Babat [2] a první analytické aplikace plazmových zdrojů buzení uvádějí v roce 1959 M. Margoshes a B. F. Scribner [3] a nezávisle V. V. Koroljev a E. E. Vajněstajin [4]. Indukčně vázané plazma použil poprvé pro chemickou aplikaci v roce 1960 T. B. Reed [5].

První analytické práce s ICP publikovali V. A. Fassel a R. H. Wendt [6] a nezávisle S. Greenfield, I. Jones a C. T. Berry [7]. V 60. a 70. letech 20. století byla technika ICP rozvíjena především v evropských laboratořích [8-10]. V 1. polovině 70. let 20. století vznikají první komerční ICP spektrometry a výzkum se rozšiřuje i na další pracoviště V 70. letech se v Evropě věnují výzkumu v ICP spektroskopii například P. W. J. M. Boumans, F. J. de Boer, J. A. C. Broekaert, K. Dittrich, L. de Galan, G. F. Kirkbright, K. Laqua, K. Niebergall a další. V Severní Americe patří k předním odborníkům R. M. Barnes, G. Hieftje, G. Horlick a mnoho dalších. V Československu se jako první zabývali ICP v letech 1969-71 I. Kleinmann, V. Svoboda a J. Čajko [11-13].

V osmdesátých letech 20. století dochází k rychlému rozvoji instrumentace, především ke zdokonalování optických systémů, zavádění polovodičových detektorů a k propracování programového vybavení počítačů. Nové možnosti přináší spojení ICP a hmotnostní spektrometrie [14] a rozšíření technik zavádění vzorku do výboje, které byly vyzkoušeny již koncem 70. a začátkem 80. let (elektrotermická vaporizace [15-19], jiskrová abraze [20-22], abraze stejnosměrným obloukem [17, 23] laserová ablace [24-26], přímé vnášení pevného vzorku do plazmatu [27-29], technika suspenzí [30-32], generování těkavých hydridů [33-35] a další). Současnou etapu vývoje ICP spektrometrie vystihl V. A. Fassel v monografii [36].

3 Postavení ICP mezi ostatními plazmovými zdroji buzení

Plazmové zdroje buzení pro spektrální analýzu lze rozdělit na stejnosměrné (*ss*) a vysokofrekvenční (*vf*). Plazmata jsou generována za atmosférického nebo sníženého tlaku. Kromě rutinně používaných obloukových a jiskrových výbojů se v analytické praxi setkáváme při přímé analýze pevných vzorků (zejména povrchů) se stejnosměrným doutnavým (Grimmovým) výbojem. Katodovým odprašování vzorku a jeho excitací v nízkotlakém výboji v argonu se analyzují vodivé materiály a získávají se hloubkové koncentrační profily. Velmi omezeného rozšíření v praxi dosáhlo *ss* plazma DCP (Direct Current Plasma) pro analýzu roztoků, generované mezi dvěma anodami a katodou s uspořádáním tvaru písmene Y [36, 38].

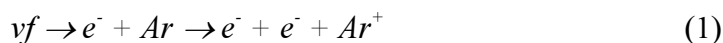
Vysokofrekvenční plazmata se rozdělují na mikrovlnná (*mw*) a radiofrekvenční (*rf*). Mikrovlnná plazmata jsou buzena v oboru frekvencí 0,3-10 GHz a podle přenosu energie z generátoru do plazmatu se rozdělují na indukovaná-MIP (Microwave Induced Plasma) [39-42] a kapacitně vázaná-CMP (Capacitively Coupled Microwave Plasma) [43, 44]. Tyto výboje se vyznačují malou spotřebou energie a pracovního plynu, avšak jsou zatíženy nespektrálními interferencemi a vyžadují proto podobně jako DCP přídavky spektrálních tlumičů. Nejvhodnější jsou jako detektory pro plynovou chromatografii [45]. V oboru frekvencí 4-100 MHz se generuje indukčně vázané *rf* plazma, které je v současné době v emisní spektrální analýze nejrozšířenější. Pro přímou analýzu povrchů vodivých nevodivých vzorků se stále častěji používá Grimmův doutnavý výboj s *rf* buzením.

4 Generování indukčně vázaného plazmatu

.4.1 Princip výboje, typy ICP a nomenklatura

Plazma je ionizovaný, makroskopicky neutrální plyn, v němž volné elektrony a ionty vykazují tzv. kolektivní chování, za které jsou považovány pohyby částic závisící nejen na lokálních podmínkách, ale i na stavu plazmatu ve vzdálenějších oblastech [37]. Na rozdíl od plamene,

kde je kinetická energie částic potřebná pro srážkové procesy (disociaci, atomizaci, excitaci) získávána ze spalného tepla paliva, do ICP výboje je dodávána energie volným elektronům z vnějšího zdroje, kterým je νf elektromagnetické pole indukční cívky. Výboj ICP je iniciován ionizací jiskrovým výbojem z Teslova transformátoru (obr. 2). Vytvořené elektrony jsou urychlovány νf elektromagnetickým polem a způsobují další, lavinovitou ionizaci pracovního plynu (např. Ar):



: Vzniklý ionizovaný plyn postupuje dále tzv. plazmovou hlavicí a v prostoru indukční cívky (se dvěma až šesti závitů) začne vodivý plyn fungovat jako sekundární zkratované vinutí transformátoru. Vzniklý sekundární νf proud zahřeje proudící plyn na teplotu, kdy přejde na dobře vodivé plazma, které se dále samo udržuje indukovaným νf proudem. Vhodnými podmínkami (konstrukce plazmové hlavičky, vhodné průtoky plynů) lze dosáhnout toho, že plazma získá prstencovitý tvar (annulus, toroid). V prstenci je nejvyšší teplota a jeho středem prochází relativně chladnější analytický kanál, kam je možno zavádět vzorek, aniž by se zhoršila stabilita plazmatu. Důsledkem tohoto uspořádání jsou dobré meze detekce a vysoká linearita kalibrací.

Plazma je ohraničeno plazmovou hlavicí, kterou proudí tři toky pracovního plynu. Tato je tvořena soustavou tří koncentricky uspořádaných žárupevných trubíc, zpravidla křemenných. Na obr. 3 jsou znázorněny typické plazmové hlavičky pro argonové a argon-dusíkové plazma a je zde uvedeno názvosloví. Vzhledem k tomu, že Ar plazma je běžnější, bude dále používáno názvosloví plynů pro Ar-ICP. Výboj ICP v argonu má typicky průměr přibližně 14-16 mm a délku 30-40 mm. Plazmová hlavička je uložena koaxiálně v indukční cívkce a má tyto funkce:

- a) izoluje plazma od indukční cívky
- b) usměrňuje tok *vnějšího plazmového plynu* tak, aby byly vytvořeny podmínky pro iniciaci a udržení stabilního výboje
- c) umožňuje ovlivnění polohy výboje v axiálním směru prostřednictvím *středního plazmového plynu*
- d) umožňuje zavádění vzorku do plazmatu pomocí *nosného plynu* vytékajícího z trysky injektoru.

Intenzita indukovaných proudů v důsledku *skin-efektu* klesá směrem k ose výboje. Při vhodné kombinaci rozměrů plazmové hlavičky, frekvence νf pole a dostatečné rychlosti proudění nosného plynu lze prorazit do výboje kanál o průměru 3 až 4 mm, do něž lze zavést aerosol,

aniž se indukční vazba, a tedy i přenos energie do výboje, podstatně ovlivní. Analyticky používané ICP výboje se rozdělují podle příkonu a pracovních plynů.

Argonové ICP (Ar-ICP, ICAP) je *nízkovýkonové* (< 2,5 kW), bylo zavedeno V. A. Fasselem [6, 47-51] a dále rozvíjeno J. Robinem, J.-M. Mermetem a spol. [10, 52, 53] a P. W. J. M. Boumansem a spol. [54-58]. Generátory pracují typicky v rozsahu 1-1,7 kW při průtocích 10-15 l/min Ar. *Argon-dusíkové ICP*, označované jako *vysokovýkonové*, bylo zavedeno S. Greenfieldem a spol. [7, 59-64], a dále rozvíjeno J. A. C. Broekaertem [65-67] a dalšími [68, 69]. Výkon > 2,5 kW je nezbytný pro ICP v plynech s diatomickými molekulami.

Podle použitých pracovních plynů se ICP výboje dělí na:

- a) ICP ve vzácných plynech (Ar, výjimečně He [70]), kde je přenos energie zajišťován ionty a excitovanými atomy vzácného plynu a elektrony
- b) ICP ve směsích argonu s molekulárními plyny (O₂, N₂, vzduch, H₂), které modifikují procesy přenosu energie i chemické reakce v plazmatu [59-69]
- c) ICP v molekulárních plynech (O₂, N₂, vzduch) [71-73].

V současné době jsou komerční ICP spektrometry vybaveny prakticky výhradě argonovým ICP (Ar/Ar ICP, ICAP). Argon-dusíkové ICP bylo používáno v menší míře, a to v prvních dvou desetiletích historie analytického ICP. Označení obou typů výbojů je tvořeno chemickými symboly vnějšího a středního toku pracovního plynu, tj. Ar/Ar a Ar/N₂. V obou případech je plazma tvořeno argonem; dusík má jen chladicí funkci, tj. disociaci svých molekul spotřebovává a konvekcí odvádí přebytečnou energii. Plazmata generovaná v ostatních plynech jsou předmětem základního výzkumu.

Vnější plazmový plyn v Ar/Ar výboji je nositelem výboje. *Střední plazmový plyn* v Ar/Ar výboji izoluje plazma od prostřední trubice. Jako *nosný plyn* se používá Ar. Při použití dusíku jako nosného plynu pro Ar/Ar ICP bylo pozorováno zhoršení analytických vlastností výboje [63, 74-76]. Názvy a funkce toků pracovních plynů v Ar/Ar ICP jsou uvedeny v Tab. 1. Parametry ICP jsou uvedeny v Tab. 2.

Tabulka 1 Označení jednotlivých toků plynů v Ar/Ar ICP

Prostor	mezi plazmovou a prostřední trubicí	mezi prostřední trubicí a injektorem	injektor
Označení plynu	vnější plazmový	střední plazmový	nosný
Funkce plynu	vytváří výboj	stabilizuje výboj	vytváří analytický kanál a vnáší aerosol

Tabulka 2 Parametry výbojů ICP

Frekvence (MHz)	27-64
Příkon (kW)	0,7-2
Průtoky (l/min)	vnější 7-20
	střední do 1
	nosný 0,5-1,5

.4.2 Generátory ICP

Vysokofrekvenční (*vf*) generátor dodává výboji ICP energii potřebnou k vykonání ionizační práce. Generátor se skládá ze tří základních částí: i) zdroje stejnosměrného napětí, ii) *vf* oscilátoru a iii) obvodu impedančního přizpůsobení s indukční cívkou pro generování ICP [78, 133]. Oscilátor je zdroj elektrických kmitů s ustálenou amplitudou a určitou frekvencí a je tvořen rezonančním (laděným) obvodem a zesilovačem. (obr. 4). Výkonové *vf* zesilovače generátorů ICP jsou převážně elektronkové. Ve druhé polovině devadesátých let se však začaly uplatňovat i generátory polovodičové.

Frekvence ICP generátoru určuje do značné míry vlastnosti výboje: teplotu, intenzitu rekombinačního kontinua, poměry intenzit atomových a iontových čar, poměry signálu k pozadí a tedy i hodnoty mezí detekce, a dále nespektrální i spektrální interference. Generátory pracují na kmitočtech vyhrazených pro průmyslové použití v pásmech 27, 36, 40, 50 a 64 MHz. Byla také studována plazmata s frekvencí oscilátoru 80 a 100 MHz. Vyšší frekvence poskytují vyšší poměry signálu k pozadí, nižší meze detekce, menší nespektrální interference, snadnější zavádění vzorku a snížení spotřeby argonu i energie.

Při zavedení vzorku do ICP výboje se změní jeho impedance, což vyžaduje impedanční přizpůsobení *vf* generátoru. Podle způsobu, jak se generátor vyrovnává se změnou zátěže plazmatu, rozeznáváme 2 typy oscilátorů: *volně kmitající (s plovoucí frekvencí, free-running)* a *krystalově řízené (s pevnou frekvencí-fixed frequency)*.

Generátor s volně kmitajícím oscilátorem přizpůsobí svou rezonanční frekvenci komplexnímu odporu zátěže, je *stabilizován výkonově*. To znamená, že při změně zátěže (aerosoly koncentrovaných roztoků solí, organická rozpouštědla, molekulární plyny) se frekvence tohoto oscilátoru nepatrně změní a výkon předávaný do plazmatu zůstane stabilní. U generátorů s oscilátorem *řízeným krystalem* se vyžaduje v takovém případě rychlé impedanční přizpůsobení změnou parametrů přizpůsobovacího členu, například změnou kapacity proměnného kondenzátoru řízeného servomotorem, jinak plazma z důvodu nedostatečného

výkonu zhasne. V praxi se generátor doladuje rychlou změnou impedance přizpůsobovacího členu tak, aby zůstaly zachovány podmínky pro resonanci vazebního obvodu při frekvenci krystalu. Generátor je vybaven měřením odraženého výkonu, což je rozdíl mezi výstupním výkonem oscilátoru a výkonem absorbovaným plazmatem. Doladěním se odražený výkon minimalizuje a dosahuje se opět maximální účinnosti vazby.

4.3 Plazmové hlavice

Původní plazmová hlavice podle Fassela (Ar/Ar) je popsána v kapitole 5.7.4.1. Ačkoliv se plazmová hlavice v průběhu vývoje techniky ICP principiálně nezměnila, výrobci modifikují základní konstrukci s ohledem na specifické rysy konkrétní instrumentace. Přitom zůstávají v platnosti požadavky na vlastnosti konstrukčního materiálu a provedení výrobku: vysoká teplota měknutí materiálu, dobrá tepelná vodivost, odolnost proti tepelnému šoku, nízká elektrická vodivost, chemická odolnost a vysoká symetrie tvaru a uspořádání trubic.

Plazmové hlavice mohou být buď *kompaktní*, kdy všechny tři trubice tvoří pevný celek, *rozebíratelné*, kdy jednotlivé trubice jsou samostatně fixovány v plastovém nebo keramickém bloku opatřeném přívody argonu, nebo *kombinované*, kdy prostřední a vnější trubice tvoří celek a injektor je samostatný. Každá z konstrukcí má své výhody a nedostatky.

Poškozená celokřemenná *kompaktní* hlavice je obvykle dále nefunkční a její případná oprava nemusí být úspěšná. Nejčastějším poškozením je deformace nebo roztavení vnější plazmové trubice při vzniku deformovaného výboje. Také běžné opotřebení vnější trubice limituje životnost plazmové hlavice. Křemenný injektor neumožňuje zavádění roztoků obsahujících kyselinu fluorovodíkovou. Na rozdíl od rozebíratelné hlavice je však výraznou výhodou kompaktní hlavice její stabilní geometrie.

Výhoda *rozebíratelné* plazmové hlavice spočívá v možnosti nezávislé výměny jednotlivých trubic v případě jejich poškození, což je příznivé z hlediska provozních nákladů. V tom případě je však také třeba prověřit pracovní podmínky ICP (výšku pozorování, průtok nosného plynu), neboť v důsledku výměny trubice se může změnit geometrie plazmové hlavice. Záměna křemenného injektoru za korundový umožňuje analyzovat roztoky obsahující HF. Výzkumy z poloviny 90. let naznačují, že pro zajištění dostatečné doby pobytu vzorku v plazmatu je třeba použít injektory o průměru ústí 3 mm při průtoku nosného plynu 0,5-0,6 l.min⁻¹. Rozebíratelná plazmová hlavice tedy umožňuje použitím injektoru s vhodným průměrem ústí optimalizovat pracovní podmínky ICP. Symetrie komerčních rozebíratelných hlavice je zajištěna přesnou konstrukcí báze, v níž jsou jednotlivé trubice fixovány pomocí O-

kroužků. Existují také rozebiratelné hlavice s nastavitelnou symetrií. Jejich justace je však obvykle náročná a vyžaduje zručnost a zkušenost.

Někteří výrobci používají prodlouženou vnější plazmovou trubici (extended sleeve), která stabilizuje výboj a současně snižuje pronikání plynů z okolní atmosféry do plazmatu. Tato úprava se používá například při axiálním pozorování výboje. Delší plazmová trubice však klade větší nároky na přesnost koaxiálního uspořádání a její opotřebení je výraznější, neboť vzorek se díky expanzi nosného plynu v oblasti chvostu výboje dostává do kontaktu s křemennou plazmovou trubicí, která se pak stává po určité době opakní. Při použití prodloužené plazmové trubice se analytická zóna nachází uvnitř plazmové hlavice, a proto je pro laterální pozorování trubice opatřena výřezem. Spektrometry s axiálním pozorováním výboje mají podobně jako hmotnostní spektrometry plazmovou hlavici umístěnu v horizontální poloze, což má za následek gravitační usazování nevypařeného materiálu vzorku a výraznější lokální opotřebení trubice. Tato skutečnost je významná zejména při analýze roztoků s vysokým obsahem solí a ve spojení s laserovou ablací pevných vzorků.

Při axiálním pozorování ICP leží v optické ose také chvost výboje, v němž nejsou ustaveny optimální podmínky pro měření analytického signálu. Proud horkého argonu navíc směřuje proti vstupní optice spektrometru. Výrobci řeší problém buď „odstříhnutím“ chvostu výboje a horkého argonu proudem vzduchu (shear gas) směřovaným kolmo na výboj, rozfukováním chvostu protiproudem plynu, nebo vnořením kovového kuželu s aperturou ve vrcholu do plazmatu, podobně jako u uspořádání v ICP-MS.

Energetická bilance ukazuje, že pouze velmi malá část z výkonu generátoru je využita pro soubor procesů v plazmatu od vypaření vzorku až po excitaci. Do plazmové hlavice je dodáno asi 70-80 % *vf* výkonu generátoru. Zbývající výkon je rozptýlen v obvodech oscilátoru a v indukční cívice v podobě tepla. Výkon dodaný do plazmové hlavice je jen částečně využit pro udržení výboje, atomizaci, ionizaci a excitaci. V závislosti na konstrukci plazmové hlavice je část výkonu odváděna konvekcí proudem argonu a kondukcí stěnou vnější plazmové trubice. Výkonová bilance je vyjádřena vztahem

$$0,75 P_g = P_t = P_p + P_s + P_c + P_w \quad (2)$$

kde P_g je výkon generátoru, P_t je příkon do plazmové hlavice, P_p je příkon potřebný na udržení kinetické teploty plynu 3500 K (65 W) a na spojitě záření plazmatu (25 W), P_s je příkon potřebný na odpaření, disociaci, atomizaci, ionizaci a excitaci vzorku (25 W pro vodné roztoky, 200 W pro organická rozpouštědla). Při výkonu generátoru 1000 W připadá na ztráty konvekcí proudem Ar, P_c , a přestupem tepla stěnou hlavice, P_w , přibližně 450 až 600 W.

Teoreticky by proto stačilo na udržení výboje pouze 100 až 300 W příkonu do plazmové hlavice, tj. asi 150-400 W výkonu generátoru [80]. Ve skutečnosti je třeba pro vytvoření tzv. robustního ICP výboje (tj. plazmatu s minimálními nespektrálními interferencemi) výkonu generátoru asi 1300 W při průtoku nosného plynu 0.6 l min^{-1} .

Vysoká spotřeba argonu se významně podílí na provozních nákladech a cenách analýz. Pro udržení stabilního výboje je třeba, aby vnější plazmový plyn dosahoval při daném příkonu do plazmatu alespoň určité minimální lineární rychlosti proudění v_c (kritická rychlost). Průtok plazmového plynu je potom určen vztahem

$$F_p = v_c S_p \quad (3)$$

kde S_p je průřez, kterým proudí vnější plazmový plyn, tedy plocha mezikruží vymezená vnějším průměrem prostřední plazmové trubice a vnitřním průměrem vnější plazmové trubice. Tato minimální rychlost je pro 27,12 MHz a 40,68 MHz generátory rovna 3.3 m s^{-1} a s rostoucí frekvencí klesá. Snížit spotřebu lze tedy zmenšením šířky anulární štěrbině mezi prostřední a vnější plazmovou trubicí [183-186]. Dříve byla geometrie plazmové hlavice charakterizována pomocí tzv. *konfiguračního faktoru*, který je definován jako poměr vnitřního průměru vnější plazmové trubice k vnějšímu průměru prostřední plazmové trubice.

5 Fyzikální vlastnosti ICP

Přestože lze plazma vytvořit z libovolného plynu, v praxi se dává přednost vzácným plynům, které mají jednoduchá spektra a netvoří stabilní sloučeniny, a nemusí disociovat na atomy. Jejich vysoké hodnoty *ionizační energie* navíc umožňují účinnou ionizaci většiny prvků. Helium je zajímavé díky své nejvyšší 1. ionizační energii (24,6 eV) a výborné tepelné vodivosti ($140,5 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ při 293 K), avšak vzhledem k vysokým provozním nákladům se dává přednost argonu, který představuje kompromis z hlediska jeho fyzikálních vlastností a ceny. Se svou 1. ionizační energií 15,8 eV je schopen ionizovat všechny prvky s výjimkou He, Ne a F, což je velmi výhodné i pro ICP ve spojení s hmotnostní spektrometrií. Největší nevýhodou Ar je jeho nízká tepelná vodivost ($16,2 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ při 293 K) omezující účinnost atomizačních procesů. Tento nepříznivý stav lze zlepšit přidáním vodíku, plynu s nejvyšší tepelnou vodivostí ($169,9 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ při 293 K) nebo dusíku ($24,3 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ při 293 K) [77,78]. Přídavek kyslíku umožňuje dokonalé spálení uhlíku při rozkladu organických látek (např. rozpouštědel), čímž se zabrání usazování uhlíku v plazmové hlavici [79].

Viskozita plazmatu vzácných plynů roste významně s teplotou. Při zvýšení teploty z 293 K na 6000 K vzroste viskozita Ar o jeden řád, což klade značné nároky na zavádění aerosolu do výboje.

Koncentrace elektronů v ICP dosahuje v oblasti výboje v níž je měřen analytický signál hodnot 10^{20} - 10^{21} m⁻³, což je významně více než v plameni (10^{14} - 10^{17} m⁻³), tj. stupeň ionizace analytického ICP je přibližně 0,1 %. Důsledkem vysoké elektronové hustoty je jednak malý vliv i vysoké koncentrace snadno ionizovatelných prvků na ionizační rovnováhy, jednak významné pozadí v UV a Vis oblasti spektra, vyvolané zářivou rekombinací argonu



Toto spojitě pozadí prochází maximem při 450 nm, což vysvětluje modrou barvu argonového plazmatu [77,78].

Teplota plazmatu závisí podobně jako koncentrace elektronů na pozorované oblasti výboje. Kromě toho je obtížné přiřadit plazmatu jedinou termodynamickou teplotu, neboť to předpokládá, že všechny druhy částic mají stejnou kinetickou energii. Mezi střední kinetickou energií E_{st} částic s maxwellovským rozdělením rychlostí a kinetickou teplotou je vztah

$$E_{st} = \frac{1}{2} kT_{kin} \quad (5)$$

pro jednorozměrný pohyb. Hmotnost iontů a elektronů je značně rozdílná a rozdílná je i jejich kinetická energie. Základní teploty definované v plazmatu jsou:

- 1) *Kinetická teplota těžkých částic* T_g
- 2) *Kinetická teplota elektronů* T_e

Maxwellovo trojrozměrné rozdělení $F(v)$ rychlostí v všech druhů částic je dáno vztahem

$$F(\mathbf{v}) = \frac{dn}{n_0 dv} = 4\pi \frac{m^{\frac{3}{2}}}{(2kT_{kin})^{\frac{3}{2}}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT_{kin}}\right) \quad (6)$$

kde T_{kin} je kinetická teplota T_g nebo T_e , n_0 je počet částic v jednotkovém objemu a m je hmotnost těžké částice nebo elektronu.

3) *Excitační teplota* T_{exc} vystupuje v *Boltzmannově rozdělení*, které vyjadřuje distribuci populace excitovaných hladin atomů a iontů:

$$\frac{n_p}{n_q} = \frac{g_p}{g_q} \exp\left(-\frac{E_p - E_q}{kT_{exc}}\right) \quad (7)$$

kde n_p a n_q jsou počty atomů nebo iontů v horním (p) a dolním (q) energetickém stavu, g_p a g_q jsou statistické váhy stavů dané multiplicitou $g = 2J + 1$, kde $J = S + L$, přičemž J , S a L jsou v uvedeném pořadí celkové, spinové a orbitální kvantové číslo a E_p a E_q jsou energie horní a dolní hladiny uvažovaného spektrálního přechodu.

4) *Ionizační teplota* T_{ion} je parametrem *Sahovy rovnice*, která popisuje ionizační rovnováhu:

$$\frac{n_i n_e}{n_a} = \left(\frac{2\pi m_e k T_{ion}}{h^3} \right)^{\frac{3}{2}} 2 \frac{Z_i}{Z_a} \exp\left(-\frac{E_i}{k T_{ion}} \right) \quad (8)$$

kde n_i , n_e , n_a jsou koncentrace iontů, elektronů a neutrálních atomů, m_e je hmotnost elektronu a Z_i a Z_a jsou partiční funkce iontového a atomového stavu daného prvku, E_i je ionizační energie atomu. Jsou-li výše uvedené procesy včetně disociace molekul a je-li rozdělení zářivé energie ve spektru exaktně popsáno Planckovým vyzařovacím zákonem

$$u = \frac{8hv^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{hv}{kT}\right) - 1} \quad (9)$$

kde u je hustota zářivé energie, je daný systém v termodynamické rovnováze. Laboratorní plazmové zdroje s omezenými rozměry tento zákon obecně nespĺňují a jsou proto v tzv. částečné termodynamické rovnováze (*pTE-partial Thermodynamic Equilibrium*). Částečná termodynamická rovnováha je tedy stav, kdy existuje chemická rovnováha mezi všemi druhy částic včetně iontů a elektronů, stejně jako rovnovážné rozdělení mezi kinetickou a vnitřní energií částic. Je-li změna teploty v plazmatu podél *střední volné dráhy* částice zanedbatelná ve srovnání se střední teplotou v odpovídajícím objemovém elementu plazmatu, je vliv teplotního gradientu na rovnovážné podmínky nevýznamný a plazma se nachází ve stavu *částečné lokální termodynamické rovnováhy* (*pLTE-partial Local Thermodynamic Equilibrium*) [13, 81-85].

Topografie výboje ICP rozlišuje dvě zásadně odlišné oblasti, a to *indukční zónu*, v níž dochází k přenosu energie elektromagnetického pole cívky do plazmatu, a *analytický kanál*, v němž je soustředěn vzorek transportovaný nosným plynem. Významné odchylky od *pLTE* jsou pozorovány především na rozhraní *plazmového prstence* s teplotou 10000 K a analytického kanálu s tokem chladného argonu, v němž je kinetická teplota T_g atomů a iontů přibližně 3500 K [86]. Podle procesů probíhajících v analytickém kanálu a podle prostorového rozdělení intenzity emise čar se tento členění na *předehřivací zónu* (*PreHeating Zone-PHZ*), *počáteční*

zářivou zónu (*Initial Radiation Zone-IRZ*), analytickou zónu (*Normal Analytical Zone-NAZ*) a chvost výboje (*Tailflame-T*), (obr. 5) [87].

Největší pozornost je věnována analytické zóně-NAZ, která je oblastí *preferenční excitace iontů*. Důvody supratermické koncentrace iontů analytu a tedy i výrazné emise iontových čar, kdy poměry intenzity iontové čáry k intenzitě atomové čáry téhož prvku převyšují rovnovážné hodnoty až o 3 řády, jsou uvedeny v kapitole 5.7.6. V NAZ jsou pozorovány odchylky od *pLTE* [88, 89], přičemž teploty jednotlivých procesů klesají v pořadí

$$T_e > T_{ion} > T_{exc} > T_g \quad (10)$$

Excitační teplota měřená v ose kanálu přitom nabývá maximální hodnoty právě v NAZ [86,89,90-94]. Excitační teplota T_{exc} klesá se zvyšováním frekvence [89, 95]. Koncentrace elektronů roste v analytické zóně se vzdáleností od horního okraje indukční cívky, ve vzdálenosti 16 až 20 mm dosahuje maximální hodnoty $5 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ a pak opět klesá, přičemž ještě ve vzdálenosti 30 mm nad cívkou dosahuje hodnoty $1 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ [90,96,97]. Energetické podmínky v analytické zóně jsou dostatečné pro disociaci stabilních sloučenin, čímž se potlačují chemické interference. V počáteční zářivé zóně IRZ jsou rovněž pozorovány odchylky od *pLTE* [97-102]. teplota je zde však nižší než v NAZ a koncentrace elektronů je $1 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ [86, 91-94, 101].

Rozdílná kinetická teplota analytického kanálu a indukční oblasti (plazmového prstence) má značný význam pro analytické vlastnosti ICP. Plazmový prsteneček má vyšší viskozitu než chladnější nosný plyn a omezuje tím jeho expanzi a mísení s vnějším plazmovým plynem. Atomy a ionty vzorku proto zůstávají soustředěny v analytickém kanálu a nedostávají se do chladných periferních oblastí výboje, jak je tomu naopak v případě obloukového výboje nebo plamene. Z tohoto důvodu není pozorován v ICP samozvrat a kalibrační závislosti mají velký lineární dynamický rozsah [77, 78].

Plazmata generovaná v diatomických plynech se liší svými fyzikálními i analytickými vlastnostmi od argonového plazmatu. Pozadí výboje je sice komplikováno molekulovými spektry, avšak vyšší tepelná vodivost dusíku ($24,3 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$) a kyslíku ($24,6 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$) ve srovnání s argonem ($16,2 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$) má za následek rychlejší vypaření aerosolů. Vzduchové ICP vykazuje lepší meze detekce a poměry signálu k pozadí než čisté dusíkové plazma [72, 73]. Na rozdíl od argonového ICP existuje v ICP výbojích generovaných v diatomických plynech zřejmě stav blízký *pLTE* [72, 73].

6 Excitační mechanismy

V současné době zůstávají stále ještě nezodpovězeny některé otázky týkající se přenosu energie mezi částicemi plazmatu pracovního plynu a částicemi analytu. Doposud bylo pro argonové plazma navrženo několik excitačních mechanismů, které vycházejí ze zjištěných odchylek od lokální termodynamické rovnováhy.

V laboratorních plazmatech jsou zářivé procesy mimo rovnováhu, protože úplná absorpce fotonů vyžaduje vysoké optické hustoty pro všechny zářivé přechody, což je podmínka, kterou tato plazmata nespĺňují. Kritériem *pLTE* je tedy proto požadavek, aby *srážkové excitační a srážkové ionizační procesy* převažovaly nad *procesy zářivými* [77, 78, 83]. Ze spektroskopických měření vyplývá, že $T_{exc} > T_{ion}$, tj. intenzita iontových čar je vyšší než odpovídá rovnováze a T_{exc} roste se zvyšující se hodnotou energie horní hladiny spektrálního přechodu, tj. populace vyšších energetických hladin jsou četnější než odpovídá Boltzmannovu zákonu [104]. Na základě těchto a dalších zjištění byly navrženy excitační mechanismy, v nichž se uplatňují částice e^- , Ar^+ , Ar^* , Ar^0 , Ar_2^+ , Ar_2^* . Praktický význam mají reakce částic e^- , Ar^+ , Ar^* [77, 78].

6.1 Reakce elektronů

6.1.1 Reakce s částicemi Ar plazmatu

Elektrony mají význam především pro vytváření plazmatu. Jsou urychlovány *vf* polem a ionizují atomy *Ar*. Elektrony musí mít kinetickou energii rovnou minimálně ionizační energii *Ar* (15,8 eV). Změna rychlosti elektronů v elektrickém poli iontů Ar^+ je spojena s nekvantovaným energetickým přechodem, který je označován jako přechod volně-volný (*free-free*) a projevuje se emisí při vlnových délkách nad 500 nm. Další reakcí je zářivá rekombinace, což je přechod elektronu z nekvantovaného stavu na některou energetickou hladinu (přechod volně-vázaný, *free-bound*) při němž se uvolňuje spojitě rekombinační záření



Maximální intenzita *Ar* kontinua je při 450 nm. Excitované atomy argonu podléhají zářivé deexcitaci

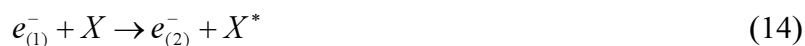


kde ν_{cont} a ν_{line} jsou frekvence spojitého záření a čárové emise a dolní indexy (2), (1) různé excitované stavy, případně základní stav (0). Intenzivní atomové čáry argonu se nacházejí v

oblasti vlnových délek 400 až 450 nm, ve vzdálené UV oblasti ~ 100 nm se nacházejí další rezonanční čáry argonu [77, 78, 83].

6.1.2 Reakce elektronů s atomy a ionty vzorku

Existuje celá řada ionizačních a excitačních reakcí, např.:



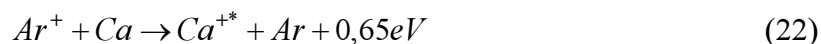
kde dolní indexy v závorkách u symbolu elektronu rozlišují elektrony s různou energií. Rovnice (14) a (16-18) popisují srážkové excitace elektronem, rovnice (15) srážkovou ionizaci elektronem, rovnice (19) pak zářivou rekombinaci a rovnice (20) rekombinační excitační reakci trojnou srážkou. V reakcích (14–20) se uplatňují elektrony s kinetickou energií nižší než 30 eV. Nad tuto hodnotu klesá pro uvedené reakce účinný srážkový průřez [77, 78, 81, 83].

6.2 Reakce iontů argonu

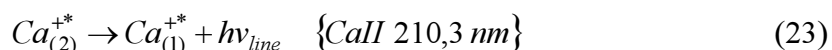
Základní stav iontu Ar^+ má energii 15,76 eV nad základním stavem neutrálního atomu Ar při celkovém kvantovém čísle $J = 3/2$ a 15,94 eV při $J = 1/2$. Základní reakcí je přenos náboje (charge transfer), který je příčinou vzniku excitovaných iontů analytu



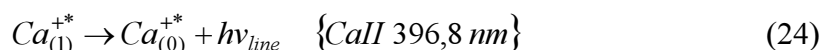
Tato reakce probíhá účinně v případě, že $\Delta E < 2 eV$, a proto se uplatňuje u těch čar, jejichž součet ionizační energie atomu a excitační energie spektrálního přechodu $E_{sum} = E_i + E_{exc}$ je větší nebo roven 14 eV a menší než cca 16 eV [103, 105]. Na nižší energetické hladiny přechází ion analytu postupnou zářivou deexcitací těchto stavů. Jako příklad lze uvést excitaci čáry Ca II 396,8 nm, u níž je součet $E_i + E_{exc} = 9,2 eV$. Přenosem náboje se excituje hladina Ca^{+*} s energií $E_i + E_{exc} = 15,1 eV$



a zářivou deexcitací tohoto stavu (Ca II 210,3 nm) se dosáhne horní hladiny spektrálního přechodu Ca II 396,8 nm ($E_i + E_{exc} = 9,2 \text{ eV}$). Pak následuje emise Ca II 396,8 nm:



$$E_{21} = E_2 - E_1 = 15,1 - 9,2 = 5,9 \text{ eV}$$



$$E_{10} = E_1 - E_0 = 9,2 - 6,1 = 3,1 \text{ eV}$$

Reakce přenosu náboje je jednou z příčin, že poměr koncentrací částic $n(X^+)/n(Ar^+)$ je vyšší než odpovídá rovnovážným podmínkám a proto také poměry intenzit iontových a atomových čar téhož prvku jsou vyšší než odpovídá *pLTE* [77, 106, 107].

6.3 Reakce excitovaných atomů Ar^*

V analytickém kanálu, a to především v analytické zóně, je pozorována *supratermická koncentrace* excitovaných atomů Ar^* . Příčinou tohoto nadbytku je pravděpodobně absorpce záření rezonančních čar argonu (106,7 a 104,8 nm) emitovaných především z indukční oblasti, atomy argonu v analytickém kanálu [97-100]. Excitované atomy argonu zvyšují prostřednictvím reakce



koncentraci elektronů nad rovnovážnou hodnotu vyplývající z ionizace atomů argonu v základním stavu [99]. Zářivou deexcitací Ar^* v oblasti spektra 390-470 nm vznikají metastabilní energetické stavy Ar^m , které nemohou podle výběrového pravidla (změna kvantového čísla J) deexcitovat optickým přechodem.



Metastabilní atomy Ar^m jsou přítomny v koncentracích 10^{18} m^{-3} , což je o 3 řády méně než bylo zjištěno pro elektrony a ionty Ar^+ [108-110]. Koncentrace Ar^m je v *NAZ* vyšší než odpovídá termodynamické rovnováze [57, 105]. Příčinou je jednak supratermická koncentrace Ar^* , která se uplatňuje v reakci (26), jednak pravděpodobně difuze Ar^m z indukční oblasti do kanálu [57]. Ar^m předávají srážkami druhého řádu (srážkami prvního řádu se přenáší kinetická energie translačního pohybu) svou energii atomům analytu. Tato reakce se nazývá *Penningova* a probíhá jako ionizačně-excitační nebo ionizační.





Energie metastabilních hladin Ar mají hodnoty 11,55 eV a 11,72 eV, a proto postačují k ionizaci atomů s $E_i < 11,55$ eV nebo $E_i < 11,72$ eV. Vzniklé ionty X^+ jsou potom excitovány obvykle srážkami s elektrony [112]. Metastabilními atomy argonu mohou být excitovány iontové stavy také přímo, pokud je $E_i + E_{exc} < 11,55$ (11,72 eV). Penningova reakce patří k často uváděným excitačním mechanismům [111, 112].

Uvedené excitační a ionizační mechanismy se uplatňují různou měrou v různých oblastech ICP výboje. Nejdůležitější oblasti pro analytická měření je (normální) analytická zóna *NAZ*. Analytická zóna je oblastí maximální intenzity emise iontových analytických čar a zóna počáteční radiace je oblastí významných nespektrálních interferencí, které se mohou uplatnit při neoptimálních podmínkách měření. Z výše uvedených ionizačních a excitačních reakcí se v *NAZ* významně uplatňuje pět mechanismů.

Jedenkrát nabité ionty se v *NAZ* excitují:

- i) přenosem náboje a zářivou deexcitací na nižší hladiny (reakce 21 až 24), [106, 107]
- ii) Penningovou reakcí v kombinaci se srážkovou excitací elektrony (reakce 27, 28, 16), [108-112, 116]
- iii) srážkovou ionizací a excitací elektrony (reakce 14-20), [102, 113, 114, 116].

Atomy se v *NAZ* excitují:

- iv) zářivou rekombinací (reakce 19), [102, 112, 116]
- v) trojnou srážkou (reakce 20) [102, 112, 116].

V počáteční zářivé zóně *IRZ* se excitují *především atomy s nízkými a středními prvními ionizačními energiemi*. Odpovídající atomové čáry zde vykazují maximální intenzitu emise. Stupeň ionizace v *IRZ* s rostoucí výškou nad cívkou roste a proto intenzita emise těchto atomových čar klesá. Při excitaci atomových čar se uplatňují mechanismy iv) a v). V *IRZ* je nižší stupeň ionizace než v *NAZ*, a proto je zde iontová emise nižší a je dána mechanismy i) a iii) [56, 57, 92, 100].

Některé *atomové čáry s vysokými excitačními energiemi* (P I 253,6 nm, S I 469,4 nm, C I 247,9 nm, H β 486,1 nm a některé čáry Ar) jsou emitovány z *indukční oblasti v blízkosti cívky*. Excitované stavy vznikají srážkami s elektrony o energii 5 až 10 eV [102]. Z uvedeného přehledu je zřejmé, že v ICP není žádný z uvažovaných mechanismů převažující. Z analytického hlediska jsou však podstatné ty mechanismy, které se týkají analytických čar. Podle E_{sum} lze rozdělit analytické čáry do tří skupin.

První skupina ($E_{sum} = 0-16$ eV) obsahuje všechny významné atomové čáry a dále iontové čáry (II), jejichž součet $E_i + E_{exc} < 16$ eV. Ionty se excitují přenosem náboje (14 eV $< E_{sum} < 16$ eV) spojeným s generováním nižších excitovaných stavů zářivou deexcitací ($E_{sum} < 14$ eV) nebo Penningovou reakcí ($E_{sum} < 11,5$ resp. $11,7$ eV) spojenou v některých případech s excitací elektrony. Atomy se excitují převážně přes základní stavy iontů rekombinačními reakcemi. Druhá skupina ($E_{sum} = 16-30$ eV) zahrnuje iontové čáry jedenkrát nebo dvakrát nabitých iontů. Tyto ionty se budí srážkami s elektrony o $E_{kin} > 16$ eV, odpovídající čáry jsou však málo citlivé, a proto nemají pro analýzu význam. Při vysokých koncentracích prvků jsou však tyto čáry příčinou četných spektrálních interferencí. Jako příklad lze uvést spektra prvků vzácných zemin. Ve třetí skupině ($E_{sum} > 30$ eV) čáry nebyly pozorovány. [77]

Toto schematické rozdělení umožňuje vysvětlit spektra různých skupin prvků. Alkalické kovy jsou snadno ionizovatelné, avšak energie excitujících částic není dostačující pro excitaci jejich iontů, a proto lze pro analýzu využívat pouze čáry atomové. Vzhledem k vysokému stupni ionizace jsou však meze detekce alkalických kovů horší než v plameni. Iontové stavy vyzařující čáry např. B II a As II jsou excitovány při $E > 16$ eV, a proto jsou tyto čáry pozorovány jen při vysokých koncentracích. Také iontové čáry (II) C, Br, Cl, N a O leží v oblasti nad 16 eV. Nejcitlivější atomové čáry těchto prvků mají vysoké excitační energie a leží ve vakuové oblasti UV (< 175 nm). Častější jsou případy, kdy se v ICP excitují atomy a jedenkrát nabití ionty v oblasti pod 16 eV. Odpovídající atomové i iontové čáry jsou velmi citlivé, přičemž lepší meze detekce poskytují většinou čáry iontové. Iontové čáry prvků vzácných zemin poskytují meze detekce o 3 řády nižší než čáry atomové.

7 Prostorové rozdělení intenzity emise ve výboji ICP

Energie [J] vyzářená excitovanými atomy nebo ionty při přechodu z horní hladiny spektrálního přechodu p na dolní hladinu q za jednotku času [s], z jednotkového objemu [m^3] a do jednotkového prostorového úhlu [sr] se nazývá *emisivita* a je vyjádřena vztahem

$$J_{pq} = \frac{h\nu_{pq}}{4\pi} A_{pq} n_{pq} = \frac{hc}{4\pi\lambda_{pq}} A_{pq} n_{pq} \quad (29)$$

kde ν_{pq} , λ_{pq} jsou frekvence, resp. vlnová délka záření, 4π je plný prostorový úhel, A_{pq} je *Einsteinův koeficient spontánní emise (přechodová pravděpodobnost spontánní emise $p \rightarrow q$)*, tj. počet přechodů za jednotku času (v jednotkách s^{-1}), a n_p je koncentrace atomů nebo iontů na hladině p , [m^{-3}], [82-85]. Z hlediska popisu prostorového rozdělení intenzity

emise ve výboji pak *emisivita* odpovídá tzv. *radiálnímu rozdělení intenzity emise* (rozdělení emisivity), viz dále [83].

Energie vyzařená za jednotku času do jednotkového prostorového úhlu vrstvou plazmatu tloušťky d je pak rovna

$$I_{pq} = J_{pq}d \quad [W sr^{-1} m^{-2}] \quad (30)$$

Z rozměru dále vyplývá, že se jedná o výkon vyzařený do jednotkového prostorového úhlu jednotkovou plochou povrchu plazmatu, tedy o *intenzitu vyzařování* (obr. 6). Tato veličina je pak ve vztahu k *laterálnímu* a *axiálnímu rozdělení intenzity emise*. Tato rozdělení budou dále definována a používána pro popis chování čar a pozadí ve výboji [82-85] (obr. 7).

Výkon vyzařený určitým povrchem plazmatu měříme v čase (integrace) a jako *intenzitu signálu* pak označujeme odpovídající elektrickou veličinu (fotoelektrický proud, napětí, elektrický náboj).

Výboj ICP je prostorově nehomogenní útvar, tj. koncentrace částic v daném energetickém stavu je v různých místech výboje různá. Toto prostorové rozdělení vychází z prostorového rozdělení hustoty energie a ze zavádění vzorku do výboje. Frekvence oscilátoru ovlivňuje rozdělení i hodnoty koncentrace elektronů a excitační teploty [89, 95]. Intenzita emise pro daný ICP generátor závisí na geometrii plazmové hlavice, příkonu do plazmatu, průtocích plynů a jejich chemickém složení, množství a složení vzorku transportovaného do výboje a na ionizačních a excitačních energiích částic a přechodů. Měřený analytický signál závisí na pozorované oblasti výboje. V zásadě jsou možné dva směry pozorování vzhledem k rotační ose symetrie ICP:

- a) kolmo k ose výboje, neboli *side-on view*,
- b) podél osy výboje, neboli *end-on view*.

Měření *a)* se provádí v určité výšce nad indukční cívkou (obr. 5, 7). Tato *výška pozorování*, h_p , je jedním s optimalizačních parametrů. V poslední době se ujalo pro uspořádání *ad a)* komerční označení „*radial torch*“.

Laterální rozdělení intenzity emise je rozdělení emise napříč výbojem ve směru přímky kolmé na optickou osu a současně kolmé na rotační osu symetrie. Každý bod tohoto *laterálního rozdělení emise* představuje integrovanou *emisivitu* přes *hloubku výboje* (rozměr výboje podél optické osy), viz obr. 6, 7.

Radiální rozdělení intenzity emise je závislost *emisivity* podél přímky protínající osu symetrie a ležící v rovině kolmé na osu symetrie, obr. 6. Rozměry pozorovaného laterálního

úseku výboje jsou závislé na způsobu zobrazení ICP do spektrálního přístroje, tj. na použité osvětlovací soustavě. Je žádoucí, aby do spektrometru vstupovalo záření především z kanálu výboje, kdežto záření z indukční oblasti tvořené prakticky pouze emisí pozadí (rekombinační kontinuum Ar, molekulová emise složek atmosféry z periferie výboje) by mělo být eliminováno. Na způsobu zobrazení ICP do spektrometru tedy závisí poměry signálu k pozadí (S/B).

Soubor laterálních intenzit pro různé výšky pozorování nad indukční cívkou vytváří axiální rozdělení intenzity emise, viz obr. 6, 7. Výška pozorování je obvykle definována jako vzdálenost středu pozorované oblasti výboje od horního okraje indukční cívky. Změnou výšky pozorování lze měřit emisi z IRZ, NAZ i z chvostu výboje, identifikovat tak tyto zóny při určitém nastavení příkonu a průtoků plynů a zajistit optimální podmínky měření analytického signálu. Výrobci spektrometrů dodávají aplikační programy s knihovnamí obsahujícími optimální (tzv. standardní) podmínky a optimalizační programy, které na základě specifikování analytické úlohy tyto účelové optimální podmínky určí.

Počátkem devadesátých let se objevily na trhu komerční přístroje několika firem, využívající pozorování *ad b*), tj. při ztotožnění optické osy s rotační osou symetrie výboje. Toto uspořádání, označované komerčně jako „*axial torch*“, umožňuje eliminaci příspěvku záření pozadí z indukční oblasti odcloněním plazmového prstence (obr. 8). Odcloněním záření z rozhraní indukční oblasti a analytického kanálu se minimalizují také nespektrální interference vyvolané přítomností nadbytku solí alkalických kovů a případně některých dalších hlavních složek osnovy vzorku. Tyto interference, spočívající ve zvýšení intenzity čáry analytu za přítomnosti interferentu, existují především v oblasti IRZ, která při měření *ad a*) není z principu snímána, na rozdíl od měření *ad b*). O nespektrálních interferencích je podrobně pojednáno v kapitole 8. Vzhledem k několikanásobně větší hloubce zdroje ve srovnání s pozorováním kolmo k ose výboje poskytuje „*axial torch*“ vyšší hodnoty poměrů S/B a lepší meze detekce.

Při měření signálu kolmo k ose výboje bereme v úvahu existenci 4 oblastí kanálu, viz obr. 7 a kap. 5.

V *předehřivací zóně PHZ* dochází k desolvataci aerosolu, vypařování pevných částic a atomizaci většiny molekul a radikálů. V *počáteční zářivé zóně IRZ* a v *analytické zóně NAZ* probíhá ionizace a excitace atomů a iontů. V každé z obou naposledy jmenovaných oblastí převažují jiné excitační mechanismy, viz kap. 5.7.6, což vede k odlišným spektrálním přechodům. Obě oblasti se proto také odlišují v původu a velikosti *nespektrálních interferencí*.

Znalost axiálního rozdělení intenzity atomových a iontových čar, molekulových pásů a spojitého rekombinačního záření je proto podstatná pro nalezení optimálních podmínek měření.

Axiální rozdělení intenzity čáry má maximum, jehož poloha nad cívkou je při daném prostorovém rozdělení koncentrace elektronů, atomů Ar^* , Ar^m a iontů Ar^+ určována ionizačními energiemi částice E_i a E_{i+1} a excitační energií spektrálního přechodu E_{exc} . E_i je 1. ionizační energie, která omezuje intenzitu atomové čáry při vzrůstu teploty nad určitou hodnotu-tzv. *normovou teplotu* [78, 82, 83], a současně v součtu $E_i + E_{exc}$ udává nárok iontové čáry (II) na celkovou energii E_{sum} potřebnou k její excitaci. E_{i+1} je 2. ionizační energie, která omezuje intenzitu emise iontové čáry (II) jedenkrát nabitého iontu. U stabilních sloučenin, například monoxidů prvků vzácných zemin, rozhoduje i disociační energie molekuly [79]. Po dosazení Boltzmannova vztahu (31)

$$n_{ap} = n_a \left(\frac{g_p^a}{Z_a} \right) \exp \left(- \frac{E_p^a}{kT} \right) \quad (31)$$

kde n_{ap} je koncentrace atomů na excitované hladině p , n_a je celková koncentrace atomů, g_p^a je statistická váha stavu p , E_p^a je excitační energie uvažovaná od základního stavu atomu $E = 0$ a Z_a je partiční funkce atomů

$$Z_a = \sum_{j=1}^k g_j^a \exp \left(- \frac{E_j^a}{kT} \right) \quad (32)$$

neboli součet po $j = 1 \dots k$ stavech (symboly mají analogický význam jako ve vztahu (31), do výrazu pro *intenzitu emise (intenzitu vyzařování)* (30), dostáváme pro *intenzitu atomové spektrální čáry*

$$I_{pq} = \left(\frac{hc}{4\pi\lambda_{pq}} \right) A_{pq} n_a \left(\frac{g_p^a}{Z_a} \right) \exp \left(- \frac{E_p^a}{kT} \right) \quad (33)$$

kde n_a je celková koncentrace neutrálních atomů. Tato je ovlivněna ionizační rovnováhou, která je popsána Sahovou rovnicí (8). S použitím vztahu pro *stupeň ionizace*

$$\alpha = \frac{n_i}{n_a + n_i} \quad (34)$$

lze psát výraz pro intenzitu atomové čáry takto

$$I_{pq} = \left(\frac{hc}{4\pi\lambda_{pq}} \right) A_{pq} n_0 (1 - \alpha) \left(\frac{g_p^a}{Z_a} \right) \exp \left(- \frac{E_p^a}{kT} \right) \quad (35)$$

kde $n_0 = n_a + n_i$ je celková koncentrace částic (atomů a iontů) daného prvku. Podle vztahu

$$(35) \text{ tedy roste intenzita atomové čáry s teplotou v exponenciálním členu } \exp\left(\frac{-E_p^a}{kT}\right),$$

současně však klesá koncentrace atomů, neboť s teplotou roste stupeň ionizace. Závislost $I_{pq} = f(T)$ prochází pro danou čáru maximem při její *normové teplotě*.

Pro intenzitu *iontové čáry (II)* byla experimentálně ověřena platnost vztahu

$$I_{pq} = K \left(\frac{g_p^i A_{pq} n_i}{\lambda_{pq} Z_i} \right) \exp\left(-\frac{E_i + E_{exc}}{kT}\right) \quad (36)$$

kde K je konstanta, E_i je ionizační energie, E_{exc} je excitační energie horní hladiny přechodu měřená od základního stavu iontu $E = 0 \text{ eV}$, ostatní symboly s indexy i mají obdobný význam jako v případě atomové čáry [77].

Nejvýznamnější složkou pozadí argonového ICP je *spojité rekombinační záření argonu*. Intenzita rekombinačního kontinua je úměrná součinu koncentrací elektronů a iontů Ar^+ , nezávisí na frekvenci tohoto záření pro frekvence nižší než je určitá limitní hodnota ν_L

$$I_{\nu < \nu_L} = K \frac{n_e n_i}{\sqrt{kT_e}} \quad (37)$$

a exponenciálně klesá pro frekvence vyšší směrem ke kratším vlnovým délkám

$$I_{\nu > \nu_L} = K \frac{n_e n_i}{\sqrt{kT_e}} \exp\left(\frac{h(\nu_L - \nu)}{kT_e}\right) \quad (38)$$

Protože koncentraci n_i iontů Ar^+ lze ztotožnit prakticky s koncentrací elektronů n_e , je intenzita rekombinačního kontinua Ar úměrná druhé mocnině koncentrace elektronů.

Optimální výška pozorování h_p závisí především na příkonu do plazmatu P a průtoku nosného plynu F_c . Optimalizačním kritériem je obvykle poměr signálu S čáry (při jednotkové koncentraci analytu) k pozadí B , tedy S/B , nebo jeho převrácená hodnota *koncentrace ekvivalentní pozadí (Background Equivalent Concentration -BEC)*, viz obr. 9.

$$BEC = \frac{1}{(S/B)} = \frac{I_B}{(I_L / c_A)} \quad (39)$$

kde I_B je intenzita emise pozadí, I_L je intenzita emise čáry a c_A je koncentrace analytu, při níž je intenzita I_L naměřena [133]. Toto kritérium má význam především pro stanovení nízkých koncentrací, neboť mez detekce c_L definovaná jako koncentrace odpovídající trojnásobku standardní odchylky pozadí je vyjádřena pomocí *BEC* vztahem

$$c_L = 3RSD_B \times BEC \quad (40)$$

kde RSD_B je relativní směrodatná odchylka pozadí ve formě zlomku [133]. Nejnižší meze detekce je tedy dosaženo při maximálním poměru S/B , resp. při minimální hodnotě BEC . Pro požadovanou vysokou přesnost a opakovatelnost měření signálu při stanovení koncentrací hlavních složek je vhodnější optimalizovat podmínky měření s ohledem na dosažení maximální hodnoty poměru signálu čáry k jeho šumu, S/N . Při pracovních podmínkách ICP zdroje pro maximální hodnoty poměru S/B jsou také pozorovány pouze malé nespektrální interference osnova; změny signálu analytu vlivem osnova bývají menší než 10 %. Maximálního poměru S/B se dosahuje při měření v analytické zóně [47, 50, 57, 79, 115-119].

V *NAZ* převažuje excitace iontů a atomů s vysokými hodnotami prvních ionizačních energií. Polohy maxim axiálních rozdělení intenzity emise odpovídajících atomových čar (např. Cd I 228,802 nm, Zn I 213,856 nm) a iontových čar (např. Ba II 455,403 nm, Mn II 294,920 nm, Zn II 206,200 nm) nad indukční cívkou příliš nezávisí na celkové excitační energii spektrálního přechodu, ani na ionizační energii atomů a jedenkrát nabitých iontů. Při optimalizovaných pracovních podmínkách zdroje ICP nepřesahuje rozdíl vzdáleností těchto maxim od cívky zpravidla hodnotu 4 mm. Optimální výška pozorování obvykle odpovídá poloze maxim axiálního rozdělení intenzity iontových čar (obr. 10). Intenzita takových čar je výrazně závislá na F_c a P a jejich chování neodpovídá koncepci normových teplot [94, 119, 120]. V závislosti na použité instrumentaci je *NAZ* obvykle lokalizována mezi 12 až 18 mm nad indukční cívkou v Ar plazmatu.

Některé atomové čáry prvků s vysokými excitačními energiemi (P I 253,6 nm, S I 469,4 nm, C I 247,9 nm, H_β 486,1 nm a některé čáry Ar) se excitují v indukční oblasti v blízkosti cívky a výška pozorování maxim axiálních rozdělení jejich intenzit je nepřímo úměrná normové teplotě, neboť teplota v indukční oblasti roste směrem k cívce [86]. Axiální rozdělení některých čar této skupiny jsou na (obr. 10).

V *IRZ* převažuje excitace atomů s nízkými a středními hodnotami ionizační energie [86]. Maxima axiálních rozdělení intenzity odpovídajících atomových čar (např. Ca I 422,673 nm, Cu I 324,754 nm, Ni I 341,476 nm, Ba I 553,548 nm a Pb I 283,306 nm) leží v *IRZ* a výšky pozorování těchto maxim jsou úměrné normovým teplotám těchto čar [56, 79, 86, 94, 116, 120]. Jako příklad je uvedeno axiální rozdělení Ba I 553,548 nm na (obr. 10). Intenzita takových čar je málo závislá na F_c a P . V *IRZ* jsou pozorovány nízké hodnoty poměrů S/B analyticky využívaných iontových čar a značné nespektrální interference, a proto tato oblast kanálu není vhodná pro analytická měření. Intenzita atomových čar prvků s nízkými a středními

prvními ionizačními energiemi je přitom v *NAZ* dostatečně vysoká, aby ji bylo možno analyticky využívat, a jejich poměr *S/B* je zde vyšší než v *IRZ*.

Axiální rozdělení intenzity rekombinačního kontinua Ar monotónně klesá s rostoucí výškou pozorování.

U *radiálního rozdělení intenzity emise (emisivity) atomových i iontových čar* se objevuje buď maximum ve středu kanálu nebo prstencovité maximum na rozhraní *plazmového annulu* (prstence) a analytického kanálu. V průmětu (osovém řezu) tedy dostáváme buď jedno nebo dvě maxima, viz (obr. 11), [101, 110, 121-125]. Je zřejmé že tvar radiálního rozdělení závisí na výšce pozorování, a podobně jako v případě axiálního rozdělení, i na příkonu, průtocích plynů (především F_c) a na excitačních a ionizačních energiích a na mechanismech excitace. Radiální rozdělení intenzity *atomových čar s nízkými a středními prvními ionizačními energiemi* (např. Ba II 553,6 nm, Ca I 422,7 nm) má maximum v ose kanálu s výjimkou oblasti *IRZ*, kde jsou 2 maxima po stranách kanálu, (obr. 11) [89, 112, 116]. Některé *atomové čáry prvků s vysokými excitačními energiemi* (P I 253,6 nm, S I 469,4 nm, C I 247,9 nm, H β 486,1 nm a např. Ar I 415,9 nm) se excitují v *indukční oblasti v blízkosti cívky* a řezy radiálním rozdělením při malých výškách pozorování vykazují 2 maxima, (obr. 11), [86, 116, 119]. Radiální rozdělení intenzity emise *iontových čar* jsou podobná radiálním rozdělením intenzity emise atomových čar s nízkými a středními prvními ionizačními energiemi, avšak maximum v *NAZ* je širší a dvojité maximum v *IRZ* je podstatně méně intenzivní, (obr. 11).

Radiální rozdělení intenzity rekombinačního kontinua Ar má naopak v ose kanálu minimum (je chladnější) a prstencovité maximum obklopující kanál.

Rozdíly v prostorovém rozdělení intenzity různých spektrálních čar a jejich odlišnosti v chování při změně pracovních podmínek zdroje ICP vedly k jejich klasifikaci do dvou skupin. Ve starší literatuře je možné nalézt rozdělení na "hard lines" a "soft lines" [56]. Jako "soft lines" se označují atomové čáry prvků s nízkými a středními prvními ionizačními energiemi, jako "hard lines" atomové čáry prvků s vysokými prvními ionizačními energiemi a převážná většina iontových čar. Přejít mezi oběma skupinami tvoří iontové čáry s nízkými a středními druhými ionizačními energiemi, např. Ba II 455.403 nm a La II 408.672 nm [79]. Změny emise lze popsat následujícími trendy, přičemž mezi čarami *soft* a *hard* je plynulý přechod.

- a) Intenzita čar typu *soft*:
 - i) v optimální h_p při konstantním F_c s rostoucím P se nemění nebo klesá
 - ii) při konstantním P při optimální h_p s rostoucím F_c roste.
- b) Intenzita čar typu *hard*:

- i) v optimální h_p při konstantním F_c s rostoucím P vzrůstá tím výrazněji, čím je vyšší E_{sum} pro iontové čáry a ionizační energie E_{i+1} pro ionizaci iontu X^+ do vyššího stupně X^{2+} a čím vyšší je E_{exc} pro atomové čáry a E_i pro ionizaci do prvního stupně X^+ .
- ii) při konstantním P při optimální h_p se u závislosti na F_c objevuje maximum, které se s rostoucí *normovou teplotou* (tj. s přibývajícím charakterem *hard*) posouvá k nižším F_c .

Příkon do plazmatu a průtok nosného plynu ovlivňují prostorové rozdělení intenzity prostřednictvím teplotních a tokových polí. S rostoucím průtokem nosného plynu se zvyšuje koncentrace analytu v kanálu a proto intenzita čar roste. Nad určitou hodnotu F_c však převládne ochlazování kanálu a intenzita čar klesá. Sledujeme-li intenzitu čar v závislosti na F_c a P podél celého axiálního rozdělení, pozorujeme změny ve velikosti a poloze maxim axiálních rozdělení intenzit:

- a) s rostoucím F_c se maximum posouvá k větším h_p . Tento posun závisí na lineární rychlosti transportu vzorku analytickým kanálem, na době potřebné k odpaření a atomizaci a na excitačních a ionizačních energiích [89, 126]
- b) s rostoucím P se maxima
 - i) atomových čar posouvají k menším výškám pozorování,
 - ii) iontových čar příliš neposouvají a rozšiřují se k menším i větším h_p [127, 128].

Podrobné studie axiálních rozdělení intenzit čar jsou uvedeny v literatuře [94, 101, 102, 110, 116, 128, 127, 129]. Na obr. 12 je znázorněn posun axiálního rozdělení intenzity emise iontové čáry Y II 371.030 nm ($E_{sum} = 10.01$ eV) v závislosti na F_c v rozsahu 0.8-1.7 l.min⁻¹ Ar. Je zřejmé, že se maximum s rostoucím F_c posouvá k větším hodnotám h_p [130, 131]. *NAZ* je oblastí maximální emise iontových čar, neboť ze všech zón analytického kanálu je zde nejvyšší teplota. V soulase s touto skutečností je zde také pozorována minimální emise molekul, jak je zřejmé z obr. 13. Minimum intenzity emise molekulového pásu YO 597,2 nm se s rostoucím F_c posouvá k větším hodnotám h_p stejně jako maximum rozdělení emise Y II 371,030 nm, [130-132].

S rostoucí výškou pozorování a s rostoucím F_c klesá intenzita rekombinačního kontinua argonu v důsledku poklesu kinetické teploty a koncentrace elektronů. Na obr. 14 je uvedeno axiální rozdělení intenzity pozadí čáry Y II 371,030 nm, které je tvořeno pouze tímto spojitým zářením. Jestliže však k pozadí přispívá i molekulová emise, je při vyšších hodnotách F_c a ve větší výšce h_p pozorován vzrůst pozadí, jak je tomu například u pozadí čar Gd II

335,862 nm a Gd II 336,223 nm, které jsou ovlivněna emisí pásu NH 336,0 nm. Spektrum v okolí tohoto pásu je znázorněno pro několik hodnot h_p na obr. 15. Ze spektra je zřejmé, že zatímco při vlnových délkách vzdálených od hlavy pásu převládá trend charakteristický pro spojitě rekombinační kontinuum Ar, v opačném případě intenzita pozadí s rostoucí h_p vzrůstá, což je nejvýraznější v maximu pásu. Takovou skutečnost je třeba mít na paměti při měření pozadí v okolí čáry za účelem korekce pozadí [130-132].

Také průtoky vnějšího plazmového plynu F_p a středního plazmového plynu F_a ovlivňují axiální rozdělení intenzity čar a pozadí. Volba průtoku F_p je vázána na příkon a provádí se s ohledem na dosažení stabilního výboje. Střední plazmový plyn se částečně mísí s nosným plynem a proto závisí intenzita emise čar, především typu *hard*, na jeho průtoku. Intenzita emise rekombinačního kontinua Ar s rostoucím F_a klesá. Změny intenzity jsou však menší než v případě změn vyvolaných F_c [130-132].

Z uvedených trendů intenzit čar a pozadí v závislosti na podmínkách zdroje ICP vyplývají i průběhy axiálních rozdělení hodnot poměrů S/B , případně průběhy jejich reciprokových hodnot BEC . Průběhy poměrů S/B lze zobecnit pro případy, kdy se uplatňuje jako pozadí jen spojitě rekombinační záření argonu takto [78, 79, 130-133]:

- a) Poměr S/B čar typu *soft* s rostoucí h_p vzrůstá podél celého analytického kanálu při daném P a F_c .
- b) Poměr S/B čar typu *hard* s rostoucí h_p prochází maximem v analytické zóně při daném P a F_c . Toto maximum je při optimálních hodnotách P a F_c vhodné pro analytická měření.
- c) Poměr S/B se s rostoucí hodnotou P obvykle snižuje.

Průtok nosného plynu, příkon do plazmatu a výška pozorování jsou označovány za hlavní faktory ovlivňující intenzitu čar a pozadí. U některých systémů je přidáván k nosnému plynem v trase mezi mlžnou komorou a injektorem „přídavný plyn“ (fr. *gaz de gainage*) neboli také „stínící plyn“ (angl. *sheath gas*). Tento tangenciálně zaváděný proud Ar obklopuje proud nosného plynu a minimalizuje tak usazování aerosolu v injektoru (paměťový efekt), současně však ovlivňuje podmínky v analytickém kanálu [77, 78, 133].

Menším vlivem se uplatňují průtoky vnějšího a prostředního plazmového plynu. K těmto dvěma vedlejším faktorům se řadí také rychlost transportu roztoku do pneumatického zmlžovače pumpou. Zvyšováním průtoku roztoku nad hodnotu tzv. volného odběru určenou sacím efektem zmlžovače (týká se především koncentrického zmlžovače Meinhardova typu) se

mírně snižuje intenzita signálu a vzrůstá šum. Omezením průtoku roztoku pod hodnotu volného odběru lze dosáhnout zvýšení intenzity a zlepšení poměru S/N [77, 78, 133].

Optimalizace podmínek (h_p, F_c, F_a, F_p, P) relaxační metodou (změna jednoho parametru při zachování konstantních hodnot ostatních) za účelem dosažení maximální hodnoty S/B (minimální hodnoty BEC) nebo maximální hodnoty intenzity emise čáry I_L je poměrně pracná a nezajišťuje spolehlivé nalezení optima. Efektivní je Nelder-Meadova varianta metody simplexu, která využívá změny tvaru a velikosti simplexu v závislosti na strmosti růstu účelové funkce [87].

Při optimalizaci podmínek měření pro stanovení středních a vyšších obsahů složek, u nichž je kladen důraz na přesnost a správnost stanovení, jsou účelovými funkcemi poměr S/N_S signálu S k šumu signálu N_S , velikost signálu S (citlivost), a velikost nespektrálních (multiplikativních) interferencí osnovy (viz kap. 8).

Při optimalizaci podmínek měření pro stanovení nízkých a stopových obsahů je účelovou funkcí poměr signálu k pozadí S/B , jehož souvislost s mezí detekce vyplývá ze vztahů 39 a 40. Z uvedených vztahů je také zřejmé, že další účelovou funkcí je relativní standardní odchylka intenzity pozadí, RSD_B , nebo její převrácená hodnota, t.j. poměr B/N_B pozadí B k jeho šumu N_B .

Vzhledem k rozdílnému průběhu závislostí intenzity čáry a intenzity pozadí na pracovních parametrech ICP (především na P , F_c a h_p) lze očekávat, že při dosažení maximálního poměru S/B je velikost signálu S (čisté intenzity I_L) zpravidla mimo své maximum a tedy měření není robustní. V takovém případě je třeba rozhodnout, zda není výhodnější snížit riziko driftu signálu za cenu poněkud horší meze detekce. Při optimalizaci pro víceprvkovou analýzu se obvykle klade důraz na klíčový prvek a volí se kompromisní podmínky (jednotná výška pozorování, průtok nosného plynu a příkon do plazmatu). Je-li například stanovována skupina tzv. toxických kovů, pak se optimalizují podmínky pro dosažení nejnižší meze detekce olova, neboť ta při přímé analýze s ICP-AES obtížně splňuje normativní požadavky [78]. Objektivní přístup k optimalizaci pro víceprvkovou analýzu představuje použití kombinované účelové funkce tvořené váženým průměrem účelových funkcí jednotlivých prvků. Statistické váhy jednotlivých prvků odrážejí jejich relativní důležitost a dále rozdíl mezi skutečnými a požadovanými parametry stanovení.

Řada přístrojů je vybavena optimalizačními programy nebo nabídkou standardních podmínek pro určité typy analýz (vodné roztoky, organická rozpouštědla). Protože výška pozorování h_p měřená od indukční cívky je údaj charakteristický jen pro konkrétní přístroj (a to

navíc jen s konkrétní plazmovou hlavici), byl zaveden tzv. *vnitřní vztahový bod* (*Internal Reference Point*). Tento bod obvykle udává rozhraní mezi *IRZ* a *NAZ*. Pro jeho vizuální indikaci bylo využíváno intenzivní červené emise molekul YO nebo emise čar Na [117] a v případě organických rozpouštědel zelených Swanových pásů (C_2) v *IRZ* [87]. Měřením se tento bod určuje jako průsečík axiálních rozdělení intenzity atomové a iontové čáry. Optimální výška pozorování je pak udávána 5 mm nad tímto vztahovým bodem. Pro diagnostiku ICP se používá poměr intenzit čar Mg II 280.270 nm a Mg I 285.213 nm.

8 Nespektrální interference

Přes veškeré pozitivní vlastnosti, kterými se budící zdroj ICP odlišuje od řady dalších, v něm existují *nespektrální interference* (interference osnovy vzorku) [54, 55, 57, 87, 96, 115, 134-136]. Nespektrální interference se často vyjadřuje jako poměr

$$X = \frac{I_L^M}{I_L} \quad (41)$$

kde I_L je čistá, tj. na pozadí korigovaná intenzita čáry analytu naměřená s čistým roztokem a I_L^M je čistá intenzita naměřená za přítomnosti interferentu o určité koncentraci. Běžné je také vyjádření rozdílu (zvýšení, snížení) v %:

$$X = \left(\frac{I_L^M}{I_L} - 1 \right) \times 100 \quad (42)$$

Nespektrální interference jsou *multiplikativní*. Při konstantní koncentraci interferentu X zpravidla *nezávisí* na koncentraci analytu a vyjadřuje tak poměr směrnic kalibračních závislostí analytu v čistém roztoku a za přítomnosti interferentu. Při konstantní koncentraci analytu však X zpravidla *závisí* na koncentraci interferentu. Tyto interference ovlivňuje řada parametrů ICP:

- konstrukce a frekvence oscilátoru,
- konfigurace plazmové hlavice,
- složení a průtoky plynů,
- příkon do plazmatu,
- zobrazení výboje a výška pozorování.

Při optimálních podmínkách (*NAZ*) nejsou pozorovány *vypařovací interference* známé z plamenové fotometrie, například depresivní vliv fosforu nebo hliníku při stanovení vápníku [117]. Z hlediska trasy zavádění vzorku do výboje lze pozorované nespektrální interference rozdělit na:

- a) interference transportní,

b) interference v plazmatu.

Vliv těchto interferencí na správnost výsledků lze eliminovat přibližným modelováním kalibračních roztoků a použitím *porovnávacího prvku* („vnitřního standardu“). K nejčastěji uváděným a nejvíce studovaným interferentům patří *snadno ionizovatelné prvky* (Easily Ionizable Elements EIE) [86, 89, 94, 116, 117, 119, 126, 131, 137] a *minerální kyseliny* [62, 127, 131, 138-154]. Byl studován také vliv *ostatních kationtů* a *aniontů*. Je zde zřejmá souvislost s rozklady vzorků tavením nebo působením kyselin.

8.1 Interference snadno ionizovatelných prvků

Matriční interference alkalických kovů jsou často studovány pro objasnění excitačních mechanismů [86, 89, 94, 116, 117, 119, 126, 137]. Rušivý vliv těchto prvků je výsledkem několika procesů, jejichž míra uplatnění se liší v různých oblastech analytického kanálu. Doposud bylo zjištěno, že *EIE* se projevují:

- a) v *IRZ* hlavně *interferencemi ionizačního a excitačního typu*
- b) v *NAZ* především nespecifickými *fyzikálními interferencemi při zmlžování a transportu aerosolu*, které jsou důsledkem změn fyzikálních vlastností roztoku v přítomnosti vysoké koncentrace soli alkalického kovu.

Geometrie plazmové hlavice, frekvence a typ oscilátoru určují, do jaké míry je *zóna předávání energie*, tj. *indukční oblast*, ovlivněna vzorkem. Indukované vířivé proudy jsou v důsledku *skin-efektu* soustředěny v povrchové vrstvě výboje, který si lze představit jako válcový vodič o poloměru R . Pokles proudové hustoty j [$A\ cm^{-2}$] směrem k ose výboje je popsán Besselovými funkcemi a lze jej zjednodušeně vyjádřit exponenciálním vztahem

$$j(r) = j_0 \exp\left(-\frac{R-r}{\delta}\right) \quad (43)$$

kde j_0 je proudová hustota při povrchu pláště válcového vodiče (tj. ve vzdálenosti R od osy válce), r je kolmá vzdálenost daného bodu od této osy a δ je *skinová hloubka*, což je vzdálenost od povrchu výboje směrem k jeho ose, při níž proudová hustota poklesne na hodnotu rovnou $1/e$ násobku proudové hustoty na povrchu výboje. Ze vztahu (43) lze odvodit, že skinovou vrstvou δ teče 63,21 % z celkového proudu plazmatem, vrstvou plazmatu o tloušťce 2δ teče pak 86,5 % z celkového proudu. S použitím vztahu (43) lze vypočítat, že výkon (úměrný $j^2(r)$) připadající na jednotku délky válcového vodiče a soustředěný ve skinové vrstvě δ je roven 86,5 % celkového výkonu přes celý průřez vodiče. Ve vrstvě plazmatu tloušťky 2δ je pak soustředěno 98 % celkového výkonu. Průměr plazmové hlavice je proto odvozen od minimálního průměru ICP výboje, který je roven 4 až 4,5 násobku skinové

hloubky δ , aby nebyla ovlivněna zóna předávání energie vzorkem [47, 155, 156]. Skinová hloubka je vyjádřena vztahem

$$\delta = \frac{0,503}{\sqrt{\mu\sigma_{el}f}} \quad (44)$$

kde μ je permeabilita prostředí, σ_{el} je měrná vodivost a f frekvence elektromagnetického pole (Hz). Měrná vodivost plazmatu je vyjádřena vztahem

$$\sigma_{el} = \frac{n_e e^2}{m_e f_c} \quad (45)$$

kde n_e je koncentrace elektronů, e je náboj elektronu, m_e je hmotnost elektronu a f_c je frekvence srážek mezi ionty a elektrony [157]. Tato srážková frekvence je dále přímo úměrná náboji iontů a koncentraci elektronů a nepřímo úměrná $T_e^{3/2}$, kde T_e je teplota elektronů. Skinová hloubka klesá v rozsahu frekvencí ICP generátoru 7 až 100 MHz ze 4 mm na 1 mm [47, 60, 155-158]. Pro nejpoužívanější oblast frekvencí 27 až 50 MHz se pohybuje skinová hloubka v rozsahu 4,3 až 1,6 mm [133]. Plazmové hlavice standardních rozměrů mají vnitřní průměr vnější plazmové trubice 18 mm, průměr plazmatu cca 16 mm a průměr centrálního kanálu se vzorkem 3 až 4 mm při průměru ústí injektoru 2 mm [159]. Vzorek transportovaný do plazmatu v hloubce 2δ od povrchu může ovlivnit přenos energie od 2 do 13 %, jak vyplývá z výše uvedených teoretických výpočtů.

Zavedením vysokých koncentrací (10^4 mg l^{-1}) *EIE* do centrálního kanálu se změní impedance výboje, a tedy i příkon absorbovaný v plazmatu a hustota energie. Tato změna ovlivní excitační mechanismy a v důsledku toho i prostorové rozdělení intenzity emise ve výboji. Protože hloubka skin-efektu klesá s rostoucí frekvencí generátoru, jsou u ICP výbojů s vyšší frekvencí pozorovány menší nespektrální interference. Podobně jako v případě intenzity emise, také u nespektrální interference X je uváděno její axiální a laterální rozdělení.

8.1.1 Axiální rozdělení nespektrálních interferencí *EIE*

Nespektrální interference vyvolané nadbytkem solí *EIE* se projevují:

- a) v počáteční zářivé zóně *IRZ* zvýšením ($X > 1$) intenzity emise atomových i iontových čar. Toto zvýšení závisí na příkonu, průtoku nosného plynu a výšce pozorování [78, 117, 131 -133]:
 - i) X roste se zvyšováním F_c při dané hodnotě h_p a konstantním příkonu P ,
 - ii) X klesá se zvyšováním P při dané hodnotě F_c a konstantní hodnotě h_p ,
 - iii) X klesá s rostoucí h_p při daném F_c a konstantním příkonu P ;

- b) v analytické zóně *NAZ* mírným snížením ($X < 1$) intenzity emise iontových čar a mírným zvýšením nebo snížením (cca. $\pm 5\%$ rel.) intenzity emise atomových čar.

Interference v *NAZ* jsou jen málo závislé na F_c , h_p a P .

Interference jsou tedy nejvýraznější při velkém průtoku F_c v malé výšce nad cívkou h_p . Se zvyšováním F_c se oblast zvýšení, tj. *IRZ* ($X > 1$) posouvá k větším výškám pozorování h_p . Zatímco v *IRZ* je zvýšení i několikanásobné ($X = 1-10$ i více), v *NAZ* je pozorován pokles u iontových čar při optimálních podmínkách na $X = 0,95$, extrémně $X = 0,75-0,80$ (při koncentracích solí *EIE* cca 50 mg ml^{-1} a větších).

Z praktického hlediska jsou důležité interference v *NAZ*, neboť ovlivňují správnost měření:

- Pokles* intenzity ($X = \text{cca } 0.95 \text{ až } 0.80$) iontových čar a případné mírné zvýšení intenzity atomových čar jsou prakticky nezávislé na excitačních energiích čar a ionizačních energiích atomů analytů [130, 131, 162].
- Při stejných molárních koncentracích interferentů Li, Na, K, Rb, Cs, roste jejich vliv (*deprese*) s klesající ionizační energií interferentu, rozdíly jsou však menší než v *IRZ* [130, 131, 162].
- Výsledný efekt současného působení několika interferentů je menší než součet efektů jednotlivých interferentů. Odchylka od aditivity nespektrálních interferencí je nejvýraznější pro 2 interferenty, další současně přítomné interferenty už k odchylce od aditivity významně nepřispívají [162].
- Velikost interference v *NAZ* je úměrná druhé odmocnině z molární koncentrace interferentu [162].

Příklad axiálního rozdělení nespektrální interference X při několika hodnotách F_c je uveden na obr. 16 pro čáru Nd II 430.358 nm v přítomnosti 0,1 M roztoku NaNO_3 [130, 131]. Je zřejmé, že při analyticky využívaných průtocích F_c ($0,8-1,1 \text{ l min}^{-1}$) jsou interference minimální. V uvedeném příkladu byly použity záměrně i podstatně vyšší hodnoty F_c (až $1,8 \text{ l min}^{-1}$), aby byly zřejmé trendy popsané v předchozím textu.

Závislosti velikosti nespektrální interference X na koncentraci interferentu NaNO_3 pro optimalizovaný průtok $F_c = 1,06 \text{ l min}^{-1}$ a různé výšky pozorování ukazují na rozdíly mezi velikostí interferencí v *IRZ* a *NAZ* (obr. 17) [130, 131].

Pro výklad interferencí *EIE* bylo navrženo několik mechanismů [90, 96, 97, 100, 101, 163, 164]. Ovlivnění ionizačních rovnováh známé z plamenové a obloukové emisní spektroskopie předpokládá významné zvýšení koncentrace elektronů z ionizace *EIE* [119]. Při zmlžování roztoku 10 g.l^{-1} alkalického kovu se koncentrace elektronů v kanálu může zvýšit až

o $4 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ [57], což je hodnota srovnatelná s koncentrací elektronů pocházejících z ionizace argonu, tj. $4 \times 10^{20} - 4 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ [101]. Vliv *EIE* je však pozorován i při koncentracích *EIE* řádově nižších a dokonce současně při řádově nižších odběrech roztoku vzorku ($0.1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) [126]. Na základě posunu ionizačních rovnováh také nelze vysvětlit současné zvýšení intenzity atomové i iontové (II) čáry téhož prvku v *IRZ*. Předpokládají se zde spíše *excitační interference a ovlivnění ambipolární a laterální difúze*:

- a) *Zvýšení srážkové excitace* [89, 119, 137, 165]: Zvýšení koncentrace elektronů se projeví vzrůstem koncentrace excitovaných iontů analytu X^{+*} , které vznikají srážkami e^- s ionty X^+ v základním stavu, viz reakce (16). Z nich pak vznikají excitované atomy X^* přenosem náboje,



zářivou rekombinací (19), nebo *trojnou srážkou* (20), aniž se ovlivní koncentrace neutrálních atomů v základním stavu. Tento mechanismus může vést k současnému zvýšení intenzity atomových i iontových čar a je přijatelný, uvážíme-li, že koncentrace elektronů v *IRZ* je nižší než $1 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$.

- b) *Ovlivnění ambipolární difúze* [81, 166, 119]: Ambipolární difúze páru ion analytu-elektron k rozhraní kanálu a indukční oblasti vzrůstá v přítomnosti *EIE*, protože se zvyšuje koncentrace elektronů. Tato skutečnost se projeví zvýšením emise iontových čar na rozhraní kanálu a indukční oblasti, neboli zvýšením obou maxim radiálního rozdělení intenzity emise iontových čar.
- c) *Ovlivnění laterální difúze*. Nadbytkem soli v roztoku se prodlužuje doba potřebná k odpaření suchého aerosolu, což se projeví snížením intenzity čáry ve středu kanálu a jejím zvýšením na rozhraní kanálu a indukční oblasti [116].

Pro výklad interferencí *EIE* bylo uvažováno také ovlivnění tzv. *iontové redistribuce aerosolu* (*Aerosol Ionic Redistribution- AIR*). *AIR* spočívá v obohacení částic aerosolu ionty některých prvků ve srovnání s původním složením roztoku přiváděného do zmlžovače [153, 167-172]. Předpokládá se, že toto obohacení je způsobeno adsorpčními procesy v povrchové vrstvě zmlžovaného roztoku, která se přednostně podílí na tvorbě malých částic aerosolu (cca 1 μm). Adsorpce je závislá na velikosti, hmotnosti a náboji iontů a na složení roztoku. Složení částic aerosolu je závislé na jejich velikosti. Současně však rozdělení velikostí částic aerosolu závisí také na obsahu solí v roztoku. Toto vysvětlení však není zcela uspokojivé, protože zvýšení intenzity čar analytů je pozorováno i při odděleném zmlžování roztoku interferentem a roztoku analytu dvěma zmlžovači [54, 173]. Nad interferencemi *AIR* převládají další vlivy,

neboť jak již bylo řečeno, zvýšení intenzity čar je pozorováno zejména v *IRZ*, kdežto v *NAZ* u většiny čar převládá deprese.

8.1.2 Radiální a laterální rozdělení nespektrálních interferencí *EIE*

Nespektrální interference mají výrazné radiální rozdělení. Intenzita atomových i iontových čar se v *IRZ* zvyšuje za přítomnosti *EIE* na rozhraní analytického kanálu a plazmového prstence, kdežto ve středu kanálu klesá [119, 126, 127]. Výsledkem změny radiálního rozdělení intenzity je změna laterálního rozdělení, které je snímáno při měření kolmo k ose výboje (side-on, lateral view). Velikost intenzity v jejím laterálním profilu se v *IRZ* za přítomnosti *EIE* zvyšuje v celé šířce kanálu, přičemž uprostřed je minimum. Laterální rozdělení interferencí *EIE* za optimálních podmínek, tedy v *NAZ*, je znázorněno na obr. 18 [130, 131, 159].

Výsledky experimentů některých autorů ukazují na souvislost mezi existencí lokální termodynamické rovnováhy a nespektrálními interferencemi v ICP. Bylo zjištěno, že blíží-li se poměr naměřených intenzit čar Mg II 280,270 nm / Mg I 285,213 nm hodnotám mezi 10-13 vypočteným na základě předpokladu *LTE*, jsou pozorovány v ICP minimální interference snadno ionizovatelných prvků. Tohoto poměru je obecně dosahováno při nižších průtocích nosného plynu, větších průměrech injektoru a vyšších příkonech do plazmatu, tedy při účinném přenosu energie na vzorek [174]. Jelikož doba potřebná k atomizaci vzorku je řádově srovnatelná s dobou pobytu vzorku v plazmatu (několik ms), předpokládá se, že uvedené parametry ovlivňují především účinnost atomizace. Proto se doporučují průtoky nosného plynu $0.6 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ a nižší, průměr injektoru větší než 2 mm a příkon vyšší než 1.4 kW. Při jiných než takto definovaných podmínkách lze zlepšit účinnost atomizace přidávkem molekulárních plynů, například vodíku [175].

8.2 Vliv kyselin

Vliv kyselin se projevuje převážně snížením signálu atomových i iontových čar, což bývá připisováno těmto příčinám:

1. změně rychlosti odběru vzorku při změně viskozity [62, 138, 141, 143, 145, 148],
2. změně účinnosti zmlžovače [142] a rozdělení velikostí částic aerosolu vlivem změn povrchového napětí a viskozity [144],
3. změně účinnosti transportu aerosolu vyvolané pravděpodobně změnami v rozdělení velikostí částic aerosolu [148],
4. změně atomizačních a excitačních podmínek v ICP [139, 150, 151].

Snížení intenzity z důvodu vyšší viskozity se projevuje především při zmlžování H_2SO_4 [62, 138, 143] a H_3PO_4 [62, 141, 143, 145, 148], a to i při použití peristaltické pumpy, která zajišťuje konstantní rychlost přívodu vzorku do zmlžovače [139, 145]. Je známo, že viskozita a povrchové napětí roztoku ovlivňují *rozdělení velikostí částic primárního aerosolu*, tj. aerosolu vystupujícího ze zmlžovače. Snížení signálu analytu v přítomnosti HCl , HNO_3 nebo HClO_4 však nelze takto beze zbytku vysvětlit, neboť změna viskozity a povrchového napětí roztoků s koncentrací těchto kyselin je velmi malá. Proto se předpokládá také ovlivnění *účinnosti transportu aerosolu*. Snížení signálu může být vysvětleno:

- a) změnami množství aerosolu vneseného do plazmatu
- b) poklesem koncentrace analytu ve frakci aerosolu, která vstupuje do plazmatu.

Rozdělení velikostí částic aerosolu je modifikováno v průběhu jeho transportu přítomností kyselin a změnami jejich koncentrace. V důsledku toho se mění i *množství aerosolu vneseného do plazmatu*. Význam tohoto vlivu však závisí na koncentračním rozsahu, neboť například v oblasti nízkých koncentrací HCl (<1 % v/v) v rozdělení velikostí částic aerosolu pro destilovanou vodu, 0,001 % HCl a 1 % HCl nebyl zjištěn významný rozdíl [154]. Dále se ukazuje se, že koncentrace analytu v částicích *terciárního aerosolu*, tj. aerosolu vstupujícího do ICP, je odlišná od jeho koncentrace v původním roztoku a lze tedy předpokládat *iontovou redistribuci aerosolu* [153, 154]. Při sledování závislosti koncentrace HCl v aerosolu na koncentraci zmlžované kyseliny bylo zjištěno, že při koncentracích nižších než 0,001 % (v/v) HCl je složení aerosolu i zmlžovaného roztoku totožné, kdežto při koncentracích v rozsahu 0,001-1 % (v/v) je koncentrace kyseliny v aerosolu až o 50% nižší [154]. Při koncentracích vyšších než 1% (v/v) je koncentrace HCl v terciárním aerosolu úměrná koncentraci kyseliny ve zmlžovaném roztoku [177].

Zatímco v případě HCl byla pozorována deprese analytického signálu, kyselina chloristá v koncentračním rozsahu 10^{-4} až 10^{-2} % (v/v) úměrně zvyšuje intenzitu čar, a to až o 15% při zachování podmínek ionizace a excitace (monitorován konstantní poměr MgII/MgI). V závislosti na koncentraci kyseliny se tedy zřejmě uplatňují dva různé procesy. Tomu odpovídají i odlišné závislosti koncentrace kyseliny v aerosolu na koncentraci kyseliny v původním roztoku. Z uvedených skutečností vyplývá, že při analýze reálných vzorků je nutné věnovat pozornost i oblasti nízkých koncentrací kyselin a rozhodně je třeba se vyhnout přidávání „několika kapek kyseliny“ k neokyselenému analyzovanému roztoku [154, 177]. Efekty tvorby a transportu aerosolu jsou závislé na použitém zmlžovači, zmlžovací komoře a na průtoku nosného plynu. Jejich výběru je proto třeba rovněž věnovat pozornost [138, 176].

Kyseliny však mohou ovlivnit také *podmínky ionizace a excitace* a jejich vliv je závislý i na typu a frekvenci použitého ICP generátoru [176]. V případě *iontových čar* byla pozorována závislost mezi velikostí poklesu intenzity a součtem ionizační a excitační energie [150, 152, 176, 177]. V případě *atomových čar* však závislost poklesu signálu na excitační energii nebyla prokázána [176]. Velikost nespektrální interference X závisí na výšce pozorování a průtoku nosného plynu.

Závislosti poměru X na koncentraci HCl jsou pro čáru Nd II 430,358 nm znázorněny na obr. 19. Eliminaci vlivu kyselin lze provést čtyřmi způsoby a jejich kombinováním:

- a) Dodržováním stejné koncentrace kyselin v kalibračních i analyzovaných vzorcích.
- b) Použitím porovnávacího prvku. Tento musí být vybrán tak, aby korigoval právě vliv kyselin [138, 140, 143].
- c) Korekci s použitím vodíkové čáry H_{β} 486,133 nm [146].
- d) Optimalizací pracovních podmínek zdroje ICP (příkonu, průtoku plynů, výšky pozorování) s cílem dosažení minimálního efektu kyselin [147].

Ukazuje se, že signál analytu je ovlivňován i vysokou koncentrací různých aniontů, přidávaných v podobě solí [178]. Při neoptimalizovaných podmínkách ICP se uplatňují jako interferenty i jiné kationty než ionty alkalických kovů.

Nespektrální interference v ICP lze obecně minimalizovat vhodnou přípravou analyzovaných vzorků a optimalizací podmínek měření s využitím některého s výše uvedených kritérií (S/B , $MgII/MgI$). Částečné eliminace systematických chyb lze dosáhnout vhodnou volbou kalibračních roztoků a použitím metody porovnávacího prvku.

9 Zavádění vzorků do plazmatu

Vývoj zařízení pro zavádění vzorku do ICP je považován po desetiletí za jedno z nejdůležitějších témat. Doposud platí, že vnášení vzorku do výboje je „Achillova pata“ atomové spektroskopie [187]. Tato kapitola je věnována zavádění kapalných a pevných vzorků do ICP. Nejčastější technice zavádění plyných vzorků – technice generování těkavých hydridů – je věnována kapitola v části pojednávající o atomové absorpční spektrometrii, a proto o ní na tomto místě nebude pojednáno.

9.1 Přehled možností zavádění vzorků do ICP

S výjimkou těkavých hydridů a některých dalších těkavých sloučenin je vzorek do ICP výboje transportován v podobě vlhkého či suchého aerosolu. K získání spolehlivých analytických výsledků je třeba, aby technika generování aerosolu vykazovala tyto vlastnosti:

- i)* nezávislost účinnosti generování aerosolu na vlastnostech vzorku,
- ii)* stejné chemické složení aerosolu a vzorku,
- iii)* dominantní podíl malých částic aerosolu ($< 1 \mu\text{m}$),
- iv)* stabilitu generování a transportu aerosolu do výboje,
- v)* dobrou účinnost transportu aerosolu,
- vi)* minimální interference osnova vzorku.

V následujícím přehledu je uvedena klasifikace zařízení pro zavádění kapalných, pevných a plynných vzorků do výboje. V závorkách je uveden termín v anglickém jazyce a autoři první konstrukce uvedeného typu zařízení pro ICP spektrometrii .

A) Vnášení kapalných vzorků do ICP

1. Zmlžování roztoků

a) Pneumatické zmlžovače – zmlžování závislé na průtoku nosného plynu (Pro plamenovou spektrometrii zkonstruoval první zmlžovač tohoto typu Gouy v roce 1879)

i) Kapilární zmlžovače - se sacím účinkem / bez sacího účinku:

- koncentrický zmlžovač (Concentric nebulizer) se sacím účinkem (Meinhard 1977),
- pravoúhlý zmlžovač (Cross-flow nebulizer) s/bez sacího účinku (Kniseley 1974).

ii) Zmlžovače na Babingtonově principu - bez sacího účinku (Babington 1973):

- žlábkový (Vee-groove nebulizer; Wolcott a Sobel 1978),
- síťkový (Grid nebulizer; Hildebrand),
- fritový (Fritted disc nebulizer; Apel a Bieniewski 1977).

b) Zmlžování nezávislé na průtoku nosného plynu:

- vysokotlaká tryska (Jet-impact nebulizer, Doherty a Hieftje 1984),
- hydraulický vysokotlaký zmlžovač (Hydraulic high-pressure nebulizer; Berndt a Schaldach, 1989, Knauer),
- tepelný zmlžovač - termosprej (Koropchak 1988),
- ultrazvukový zmlžovač (Ultrasonic nebulizer; Dunken a Pforr 1963).

2. Elektrotermické vypařování

a) Kovové vaporizátory:

- odporově vyhřívané tantalové vlákno (Tantalum filament vaporizer; Nixon, Fassel a Kniseley 1974),

- wolframová páska – jako katoda mikro-oblouku (Tungsten loop – cathode of microarc; Keilson, Deutsch a Hieftje 1983).

b) Grafitové vaporizátory:

- grafitová tyčka (Graphite rod; Gunn, Millar a Kirkbright 1978),
- grafitový kelímek (Graphite cup; Ng a Caruso 1982),
- grafitová trubice (Graphite furnace; Aziz, Broekaert a Leis 1982).

3. Přímé vsouvání vzorku do ICP spojené s indukčním nebo kontaktním ohřevem (Direct sample insertion device):

- grafitová elektroda (graphite electrode; Salin a Horlick 1979),
- grafitový kelímek (graphite crucible; Sommer a Ohls 1980).

B) Vnášení pevných vzorků do ICP

1. Práškové vzorky:

- zmlžování suspenzí (nebulization of slurries; Mohamed, Brown a Fry 1981),
- fluidní lože (Fluidized bed; Nimalasiri, de Silva a Guevermont 1986),
- elektrotermické vypařování (jako v případě roztoků),
- přímé vsouvání vzorku do ICP (Direct sample insertion device, jako v případě roztoků)
- laserová ablace (laser ablation; Abercrombie, Silvester a Stoute 1977).

2. Kompaktní vzorky:

- eroze/abraze (ablace) elektrickým obloukem (Dahlquist 1975),
- eroze/abraze (ablace) elektrickou jiskrou (Electric spark erosion/ablation; Human, Oakes, Scott a West 1976),
- laserová ablace.

C) Vnášení plynných vzorků do ICP:

- generování těkavých hydridů (Generation of volatile hydrides: As, Sb, Bi, Se, Te, Ge, Sn; Thompson, Pahlavanpour, Walton a Kirkbright 1978)
- generování dalších těkavých sloučenin (např. β -diketonátů Co, Cr, Fe, Mn, Zn; Black a Browner 1981; dále dithiokarbamatů, fluoroacetonátů),
- organické a organokovové sloučeniny po separaci plynovou chromatografií s ICP-AES detekcí (Cl, Br, I, B, C, S, P, O a N; Windsor a Bonner Denton 1979),
- zavádění vzduchu místo nosného plynu za účelem monitorování jeho čistoty v technologických procesech (Trassy).

9.2 Analýza roztoků

Od zavedení ICP do atomové spektrometrie se stala analýza roztoků převažující aplikací. Nejčastěji je roztok zaváděn do výboje v podobě aerosolu generovaného zmlžovačem umístěným v mlžné komoře. Vlhký aerosol generovaný různými typy zmlžovačů (úhlový zmlžovač [188], koncentrický zmlžovač [189], zmlžovače Babingtonova typu [190-193]) je vnášen do ICP výboje proudem nosného argonu. Podrobný přehled věnovaný pneumatickým zmlžovačům a mlžným komorám lze nalézt v práci [194]. Kromě těchto „tradičních“ zařízení byly zkonstruovány zmlžovače s vysokou účinností generování aerosolu, jako jsou: ultrazvukový zmlžovač USN [195], hydraulický vysokotlaký zmlžovač HHPN [196], termosprej [197, 198], vysokoučinný zmlžovač s přímým vstříkáváním do plazmatu (direct injection high efficiency nebulizer) - DIHEN [199], a dále různé typy zmlžovačů mikrokoncentrických (MCN) pro zmlžování mikrolitrových objemů ($\mu\text{l}/\text{min}$) [200]. Naposledy jmenované zmlžovače se využívají při spojení kapalinové chromatografie, případně kapilární elektroforézy s ICP-MS pro účely prvkové speciace [201]. Vývoj zmlžovačů a mlžných komor je zaměřen na zvyšování účinnosti, snižování spotřeby vzorku a zmenšování nespektrálních interferencí. Zmlžovací systémy jsou charakterizovány rozdělením velikosti částic a modifikací aerosolu v průběhu jeho transportu do ICP. Průběžně se objevují snahy o rozlišení nespektrálních interferencí spojených s generováním a transportem aerosolu od nespektrálních interferencí v plazmatu a pokusy o matematické modelování odpovídajících procesů [202]. Srovnání několika typů mlžných komor a vysokoučinných zmlžovačů bylo publikováno v pracích [203-205].

Další techniky zavádění vzorku do ICP se objevují v 70. a 80. letech. Pro analýzu mikrolitrových objemů bylo zkonstruováno zařízení pro elektrotermické vypařování (ETV) do ICP-AES [206-208]. V téže době bylo využito generování těkavých sloučenin z roztoku vzorku pro oddělení vybraných prvků od osnovy a jejich zkoncentrování [209-211]. Přehled vývoje a současného stavu technik zavádění vzorku do ICP je zachycen v pracích [202, 212-215].

9.3 Přímá analýza pevných vzorků ICP spektrometrií

Ačkoli je většina analyzovaných materiálů k dispozici v pevném stavu, pro analýzu ICP spektrometrií jsou vzorky téměř výhradně převáděny do roztoku. Přímá analýza pevných vzorků má řadu výhod. Ty spočívají ve zkrácení doby analýzy, eliminaci agresivních chemikálií a minimalizaci nebezpečných odpadů. Dále se snižuje zředění vzorku a zmenšuje se riziko

kontaminace a ztrát těkavých prvků. Úplný rozklad některých resistantních „high-tech“ materiálů je velmi obtížný. Značné rozšíření ICP spektrometrie v analytické praxi a robustnost ICP výboje z hlediska zavádění vzorku vytvářejí vhodné podmínky pro uplatnění přímé analýzy pevných vzorků pomocí ICP. Eliminace rozpouštění vzorku má pro ICP spektrometrii některé příznivé důsledky. Je známo, že přítomnost tavidel a kyselin v roztocích je příčinou nespektrálních interferencí v procesu zmlžování a transportu aerosolu i při následném vypařování, atomizaci, excitaci a ionizaci v ICP. V případě extrakčního zkoncentrování analytů vyžaduje zavádění organických rozpouštědel odlišné pracovní podmínky zdroje ICP [202, 216]. Přítomnost některých kyselin je příčinou vážných spektrálních polyatomických interferencí v ICP-MS [214]. Tyto nedostatky odstraňuje zavádění aerosolu generovaného přímo z pevných vzorků. Potřeba překonat problémy související s rozkladem pevných látek byla řešena již v samých počátcích ICP spektrometrie kombinací výboje ICP s různými zařízeními pro vnášení pevných vzorků.

Zmlžování suspenzí do ICP (slurry sampling) je zkoumáno od roku 1981 [217, 218]. Od té doby se objevila řada publikací zabývajících se základním výzkumem i aplikacemi, zejména pak v analýze geologických materiálů [219-221]. Tato technika však vykazuje významné nespektrální interference vzhledem k rozdělení velikosti částic a fázovému složení materiálu. Technika dávkování suspenzí do elektrotermického vaporizátoru ve spojení s ICP-MS byla použita na analýzu vysoce čistých resistantních keramických prášků a kovů [222-229]. O technice dávkování / zmlžování suspenzí pojednávají přehledové referáty [212, 213]. Elektrotermické vypařování z grafitového vaporizátoru se používá převážně ve spojení s ICP-MS, méně s ICP-AES [230, 231].

Vypařování práškových vzorků z grafitového kelímku vsouvaného axiálně do ICP výboje (Direct Sample Direct Insertion Device - DSID, nebo Sample Elevator Technique - SET) bylo použito poprvé již před více než 20 lety [232-234] a zkoušeno většinou pro analýzu geologických materiálů [235, 236]. Variantou DSID je rheniový kelímek nebo rheniové vlákno navinuté do tvaru cívky. Tato technika, označovaná jako „in-torch vaporisation“ (ITV) slouží k odpařování mikrovzorků ve formě suspenzí, roztoků nebo pevných látek [237-242]. Přehled zařízení typu DSID ve spojení s ICP-AES a souvisejících aplikací podává referát [243].

Elektricky vodivé materiály nabízejí možnost generování aerosolu elektrickým výbojem, nejčastěji jiskrovým. Tento způsob se označuje jako „electric spark erosion/ablation“ [244-249], případně „electric arc erosion“ [250, 251]. Jiskrovým výbojem lze generovat aerosol i z nevodivých práškových materiálů, lisovaných s kovovým práškem [252].

Od roku 1960, kdy byl zkonstruován první laser [253], byly v oboru analytické spektroskopie činěny pokusy generovat laserovým paprskem aerosol (páry) z pevných vzorků. Tato technika vzorkování byla nazvána ablací. V terminologii používané v souvislosti s laserem znamená ablace povrchovou destrukci materiálu, která zahrnuje tavení, vypařování, sublimaci, erozi, explozi, vymršťování makroskopických částic, částicových shluků, fragmentů molekul, atomů, iontů a emise elektronů. Tyto procesy závisejí na vlnové délce laserového záření, plošné hustotě zářivého výkonu v místě interakce paprsku se vzorkem, a dále na vlastnostech vzorku. Systémy generování aerosolu z pevných materiálů laserovou ablací umožňují získání prostorově rozlišených informací o prvkovém složení daného vzorku. Kromě toho umožňují analýzy i velmi malých vzorků, často nepřístupných běžnými analytickými technikami. V současné době existuje několik komerčních systémů LA, avšak vzhledem k doposud ne zcela prozkoumaným procesům interakce laserového paprsku s ozařovaným materiálem existují určitá omezení, která se projevují především ve formě různých interferencí osnovy vzorku a fluktuací tvorby aerosolu. Spojení LA s ICP-AES bylo poprvé realizováno v roce 1978 [254, 255], o 7 roků později byla laserová ablace kombinována s ICP-MS [256]. Obě techniky plazmové spektrometrie prokázaly vhodné vlastnosti pro stanovení hlavních a vedlejších složek i stopových prvků v pevných materiálech při minimální úpravě vzorků k analýze. LA-ICP-AES je vhodná pro analýzu průměrného složení větších vzorků (bulk analysis), zatímco LA-ICP-MS se uplatňuje zejména při lokální analýze a mikroanalýze s využitím velmi malého množství vzorku odpařeného jednotlivými laserovými impulsy.

9.4 Zmlžování roztoků a transport aerosolu

Účelem zmlžovacího zařízení je vytvořit z analyzovaného roztoku s maximální účinností aerosol, který je tvořen maximálním podílem částic menších než 1 μm . Generování a transport aerosolu do výboje lze rozdělit na tři fáze, při nichž se mění střední velikost částic v důsledku následujících procesů [169].

- Primární proces: generování polydispersního aerosolu ve zmlžovači, při němž se uplatňuje kinetická energie proudícího plynu nebo vibrující destičky. Výsledkem je primární distribuce velikostí částic aerosolu.
- Sekundární procesy: modifikování aerosolu ztrátami nárazem a zmenšování částic tříštěním na pevné překážce (impaktoru) umístěné v mlžné komoře. Výsledkem je sekundární distribuce aerosolu.

- Terciární procesy: další modifikování aerosolu v transportní trase odpařováním rozpouštědla, gravitačním usazováním, ztrátami nárazem na stěny mlžné komory, odstředivými ztrátami a ztrátami v turbulentním toku. Výsledná distribuce aerosolu se označuje jako terciární.

9.4.1 Primární generace aerosolu

Nejpoužívanější prostředky ke generování aerosolu z roztoků jsou pneumatické zmlžovače se zmlžováním závislým na průtoku nosného plynu. Aerosol vzniká účinkem plynu proudícího malým otvorem na kapalinu přiváděnou před tuto trysku. Rychlost proudění plynu je přibližně o 3 řády vyšší než rychlost přívodu kapaliny. Desintegrace proudu kapaliny za tvorby malých částic probíhá ve třech formách v závislosti na rychlosti proudění plynu vzhledem k proudění kapaliny. Při rychlostech do 5 m/s vznikají kapky, při rychlostech do 50 m/s vznikají strunovité útvary a při vyšších rychlostech ploché a kapsovitě útvary (kapalinový film). U pneumatických zmlžovačů pro ICP je pozorován posledně jmenovaný mechanismus, tj. desintegrace kapalinového filmu. Nejběžnější zmlžovače jsou kapilární, vhodné pro zmlžování roztoků bez mechanických nečistot a s nižším obsahem solí.

První zmlžovač s koncentrickým uspořádáním kapilár zkonstruoval pro spektrochemickou analýzu již Gouy [257] v roce 1879, koncentrický zmlžovač podle Meinharda z roku 1977 (obr. 20) je mu podobný [189]. Tento zmlžovač, označovaný zkratkou CGN (Concentric Glass Nebulizer) má roztokovou kapiláru o vnitřním průměru 200 až 300 μm a šířku mezikruží v ústí přívodu plynu obvykle 10 až 35 μm . Je vyráběn v několika variantách. Nejběžnější je určena pro analýzu málo koncentrovaných roztoků, jiná pro roztoky s vyšším obsahem solí a další pro zmlžování organických rozpouštědel. Účinnost zmlžovače je nejvýše 5%, maximální přípustný obsah solí je 20 až 40 g/l. Ústí zmlžovače je náchylné k ucpání krystalizujícími solemi. Příčinou je pravděpodobně vznik přesyceného roztoku v ústí zmlžovače při poklesu okolní teploty následkem expanze argonu vytékajícího z trysky. Doporučuje se proto nosný argon před přivedením do zmlžovače zvlhčovat.

Přestože koncentrický zmlžovač vykazuje sací (Venturiho) efekt, dává se přednost čerpání roztoku do zmlžovače peristaltickou pumpou. Odběr roztoku volným sáním závisí totiž na tlaku nosného plynu, viskozitě a hustotě roztoku a výšce hladiny v zásobníku. Sací účinek koncentrického zmlžovače je popsán Hagen-Poiseuillovým zákonem

$$Q_L = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8 \eta L} \quad (47)$$

kde Q_L je odběr kapaliny volným sáním (objemový průtok), r je poloměr kapiláry, ΔP je tlakový spád na přívodní kapiláře zmlžovače, η je viskozita roztoku a L je délka kapiláry.

Distribuce velikostí částic aerosolu je charakterizována středním Sauterovým průměrem částic, d_0 (μm), což je průměr částic pro něž platí, že poměr jejich objemu k povrchu je roven poměru objemu k povrchu veškerého aerosolu. Závislost Sauterova průměru na podmínkách zmlžování koncentrickým zmlžovačem je popsána semiempirickou rovnicí odvozenou autory S. Nukiyamou a Z. Tanasawou [258].

$$d_0 = \frac{585}{\Delta v (\sigma / \rho)^{1/2}} + 597 \left[\frac{\eta}{(\sigma \rho)^{0.5}} \right]^{0.45} \left(\frac{1000 Q_L}{Q_G} \right)^{3/2} \quad (48)$$

kde Δv (m s^{-1}) je rozdíl lineárních rychlostí proudu kapaliny a plynu, σ (N m^{-1}) je povrchové napětí kapaliny, ρ (g cm^{-3}) je hustota kapaliny, η (N s m^{-1}) je dynamická viskozita, Q_L a Q_G ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) jsou průtoky kapaliny a plynu. Vztah (48) byl odvozen pro kapaliny s hustotou 0,8 až 1,2 g cm^{-3} , s povrchovým napětím 3×10^{-6} až $7,3 \times 10^{-6}$ N m^{-1} , dynamickou viskozitou 0,1 až 3,0 N s m^{-1} , a pro podzvukovou rychlost proudění plynu. Jak je ze vztahu (48) zřejmé, vliv viskozity se však přesto při zmlžování uplatňuje, neboť prostřednictvím druhého členu rovnice (48) ovlivňuje Sauterův průměr d_0 .

Pravoúhlé zmlžovače (obr. 21) jsou méně náchylné k zarůstání krystalizujícími solemi než koncentrické [188], neboť vzájemnou polohu a tvar ústí kapilár lze snadněji optimalizovat. Kapiláry fixované v teflonovém bloku jsou obvykle z inertních materiálů (platina, safir), což umožňuje ve spojení s teflonovou mlžnou komorou analýzu roztoků obsahujících kyselinu fluorovodíkovou. Pravoúhlé zmlžovače mohou ale také nemusí vykazovat Venturiho efekt.

Nedostatky kapilárních zmlžovačů, zejména jejich náchylnost k zablokování plynové trysky, se podařilo odstranit konstrukcí pneumatických zmlžovačů pracujících na principu Babingtonova zmlžovače [190]. Aerosol zde vzniká narušováním kapalinového filmu stékajícího po kulovém povrchu [191] nebo žlábkem tvaru písmene V (obr. 22) [192, 193] Roztoková kapilára o průměru 1 mm umožňuje zmlžování koncentrovaných roztoků (100 g/l) i suspenzí. Plynová kapilára o průměru 100-200 μm je při zmlžování trvale smáčena roztokem a není proto náchylná ke krystalizaci solí a následnému zarůstání.

Originální využití principu Babingtonova zmlžovače představuje síťkový zmlžovač Hildebrandův [259] (obr. 23), u něhož je roztok přiváděn na platinovou síťku s rozměrem ok 100x100 μm . Stékající kapalinový film je tříštěn proudem plynu vytékajícího z trysky o průměru 170 μm . Vzniklý aerosol je vzápětí zjemňován další Pt síťkou. Vzdálenost síťky a trysky lze nastavovat a tím určovat aktuální lineární rychlost a průřez expandujícího proudu

plynu v místě interakce a měnit vlastnosti zmlžovače s ohledem na vlastnosti zmlžovaného roztoku.

U fritového zmlžovače [260] je kapalina přiváděna širokou kapilárou na povrch frity s průměrem kapilár 4-8 μm . Zmlžováním roztoku při rychlosti přívodu 10-100 $\mu\text{l min}^{-1}$ lze dosáhnout účinnosti zmlžení 60-90 %. Nevýhodou fritového zmlžovače je jeho velká paměť a tedy nutnost promývat jej mezi jednotlivými vzorky.

Na principu Babingtonova zamlžovače je založen i Burgenerův zmlžovač [261] s téměř paralelním vedením pracovního plynu a roztoku k ústí. Tento PTFE zmlžovač má vyšší účinnost a lepší stabilitu než některé komerční varianty Babingtonova zmlžovače.

Generování aerosolu pneumatickými zmlžovači je závislé na rychlosti proudění a tedy i objemovém průtoku pracovního plynu, který plní současně funkci plynu nosného. Tato závislost představuje omezení při optimalizaci pracovních podmínek ICP zdroje, a proto byly hledány způsoby, které by umožnily generovat aerosol nezávisle na průtoku nosného plynu.

Jedním z řešení je vysokotlaká tryska (jet impact) [196]. Aerosol se tvoří z roztoku vytékajícího vysokou rychlostí z kapiláry do volného prostoru mlžné komory nebo proti nárazové kuličce díky setrvačným účinkům, jež jsou větší než povrchové síly v kapalině. Zmlžovač vyžaduje přívod roztoku vysokotlakou pumpou (HPLC) pod tlakem 10-40 MPa do kapiláry o průměru 10-30 μm .

Tepelný zmlžovač – termosprej [197, 198], využívá k vytváření aerosolu nárazového ohřevu roztoku nad bod varu v nerezové nebo křemenné kapiláře. Při expanzi jeho přehřátých par v kapiláře vnitřního průřezu 150 μm s výtokovým ústím o průměru 25-150 μm vzniká aerosol s účinností až 60%. Roztok je transportován do kapiláry pístovým čerpadlem (HPLC) a vznikající aerosol prochází vyhřívanou desolvatační částí, aby se minimalizoval přísun rozpouštědla do ICP.

Generování aerosolu pomocí ultrazvuku bylo poprvé popsáno v roce 1927 [262]. Ultrazvukový zmlžovač byl použit pro zmlžování roztoků do mikrovlnného plazmového výboje ve spojení s emisní spektrometrií již začátkem 2. poloviny 20. století [263] a v samotných počátcích ICP spektrometrie [6, 8]. Roztok je čerpán peristaltickou pumpou na transduktor tvořený piezoelektrickým krystalem, který je buzen oscilátorem v rozsahu frekvencí 200 kHz – 10 MHz, nejčastěji 1,345 MHz, obr. 24. Podélná stojatá vlna se šíří kolmo k rozhraní kapalina-plyn a tlakové pulsy vyvolávají tříštění kapalinového filmu na jemné částice aerosolu. Vlnová délka λ povrchové vlny je dána vztahem

$$\lambda = \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (49)$$

kde σ je povrchové napětí, ρ je hustota roztoku a f je frekvence ultrazvuku. Střední průměr částic aerosolu pak závisí na vlnové délce povrchové vlny podle vzorce

$$D = 0,34\lambda \quad (50)$$

Podle způsobu přenosu ultrazvukových kmitů na roztok se rozlišují dva typy zmlžovačů. V prvním případě je transduktor oddělen od agresivního roztoku vzorku kapalinovou lázní [264]. Transduktor je opatřen konkávní čočkou, která zaostřuje ultrazvukové vlny přes oddělovací vrstvu kapaliny na povrch roztoku vzorku, který je umístěn v nádobce s pružným dnem (mylarová fólie) ponořené do lázně. Ultrazvukové kmity bývají přenášeny také vlnovodem. Jiná konstrukce zmlžovače používá přívod roztoku na transduktor chráněný proti korozi křemennou destičkou [155].

Ultrazvukový zmlžovač produkuje aerosol s malou střední hodnotou průměru částic (1-5 μm) a s úzkou distribuční křivkou velikostí. Přiváděný nosný plyn neovlivňuje sice tvorbu aerosolu, avšak řídí rychlost jeho transportu do ICP. Vzhledem k vysoké účinnosti generování byly pozorovány v případě některých prvků až 10 \times vyšší hodnoty S/B ve srovnání s konvenčním pneumatickým zmlžováním, avšak zlepšení mezi detekce závisí také na šumu systému a nedosahuje v některých případech této hodnoty. Vysoká účinnost tvorby aerosolu způsobuje nadměrnou zátěž výboje rozpouštědlem, projevující se zhasínáním výboje nebo zhoršenými excitačními vlastnostmi. Komerční zmlžovače jsou proto vybaveny desolvatační jednotkou, v níž je aerosol nejdříve vysušen v odporově nebo mikrovlnně vyhřívané trase a posléze jsou páry rozpouštědla odstraněny z transportní trasy kondenzací ve vodním chladiči nebo v potrubí chlazeném Peltierovými články.

Ultrazvukové zmlžovače jsou dodávány většinou výrobci ICP instrumentace. V kombinaci s axiálním pozorováním ICP výboje umožňují v některých případech dosáhnout mezi detekce srovnatelných s ICP-MS. Optimální je použití pro roztoky s nízkým obsahem solí, zejména vzorky povrchových vod nebo mineralizátů některých biologických materiálů, ale i například skel [265]. Vyšší obsahy solí se mohou projevit zvýšenými nespektrálními interferencemi osnovy, paměťovým efektem, případně sníženou stabilitou.

9.4.2 Sekundární modifikace aerosolu

Sekundární modifikace aerosolu spočívá v interakci primárního aerosolu s překážkou umístěnou v blízkosti ústí zmlžovače, obvykle ve vzdálenosti do 1 mm, kde se ještě neuplatňuje expanze nosného plynu s následným vytvořením turbulentního pole. V této oblasti je příčná

složka rychlosti proudění zanedbatelná vůči axiální složce a prakticky všechny částice aerosolu se nacházejí v balistické fázi pohybu. Částice interagují se stagnujícím tokem plynu a viskózní vrstvou rozhraní na povrchu přepážky. Schopnost částice sledovat proud nosného plynu je určena Stokesovým číslem [169]

$$S_{ik} = \frac{\rho_a K_{sa} d_a^2 v}{9 \mu w} \quad (51)$$

kde ρ_a je specifická hmotnost aerosolu a d_a je průměr částice aerosolu, K_{sa} je smykový korekční faktor (pro částice $> 1 \mu\text{m}$ je $K_{sa} \approx 1$), w je průměr obtékané překážky (koule) nebo šířka trubice, kterou částice prochází (síťka Hildebrandova zmlžovače), v je rychlost částice a μ je absolutní viskozita plynu. Výpočtem podle vztahu (51) lze ukázat, že částice s $d_a \leq 1 \mu\text{m}$ budou překážku obtékat, částice s $d_a > 10 \mu\text{m}$ budou na překážce zachyceny a částice v intervalu $1 \mu\text{m} < d_a \leq 10 \mu\text{m}$ mohou být na nárazovém tělísku buď roztrženy nebo mohou překážku obtéci. Pro mezní průměr částic schopných obtékat kulovou plochu byl navržen empirický vztah

$$d_c = \frac{1,5 \mu w}{\rho_a v} \quad (52)$$

který poskytuje odhad v dobré shodě s experimentálně zjištěnou hodnotou $d_c = 2,6 \mu\text{m}$ pro pravoúhlý zmlžovač s kulovým impaktorem ($w = 2 \text{ mm}$). Mezní průměr je definován pro 50%-ní ztrátu aerosolu.

5.7.9.4.3 Terciární modifikace aerosolu

K terciární modifikaci aerosolu dochází v mlžné komoře a navazující transportní trase (potrubí).

a) Odpařování rozpouštědla je základní proces terciární modifikace aerosolu. Ovlivňuje účinnost a rychlost transportu analytu i rozpouštědla do plazmatu. Odpařování kapek aerosolu se řídí rychlostní rovnicí

$$d_t = \sqrt[3]{(d_0^3 - Et)} \quad (53)$$

kde d_t je průměr kapky v čase t uplynulším od počátku odpařování, d_0 je průměr kapky na počátku a E je rychlostní konstanta zvaná odpařovací faktor. Tento faktor závisí na tenzi nasycených par p_s rozpouštědla molekulové hmotnosti M o povrchovém napětí σ , specifické hmotnosti ρ_a a s difúzním koeficientem par D_v podle vztahu

$$E = \frac{48 D_v \sigma p_s M^2}{(\rho_a R T)^2} \quad (54)$$

kde R je univerzální plynová konstanta a T je absolutní teplota.

b) Gravitační ztráty se uvažují zejména v horizontálních částech vedení aerosolu a mají význam při generování aerosolu laserovou nebo jiskrovou ablací. Ustálená rychlost klesání v_s částice o průměru d_a a specifické hmotnosti ρ_a v laminárním toku plynu absolutní viskozity μ dle Stokesova zákona je popsána vztahem

$$v_s = \frac{d_a^2 \rho_a g}{18\mu} \quad (55)$$

kde g je tíhové zrychlení. Mezní průměr částic d_c , které budou z 50-ti % v trubici zachyceny, je roven

$$d_c = 3 \sqrt{\frac{\mu w}{\rho_a g t}} \quad (56)$$

kde symboly mají výše uvedený význam. Mezní průměr vypočtený pro Scottovu mlžnou komoru (obr. 25) při zmlžování roztoků je roven 35 μm , z čehož při experimentálně zjištěné hodnotě $d_c = 2,5 \mu\text{m}$ vyplývá, že gravitační ztráty hrají okrajovou úlohu.

c) Ztráty nárazem byly již zmíněny v souvislosti se sekundární modifikací aerosolu na impaktorech a jako terciární proces se odehrávají na zakončení mlžné komory. Výpočet, při němž se předpokládá laminární proudění plynu, poskytuje hodnotu mezního průměru 35 μm stejně jako v případě gravitačních ztrát. Volně expandující tryska však dává vzniknout turbulentnímu proudění a zjednodušený laminární model je vzdálen realitě.

d) Odstředivé ztráty se uplatňují ve větší míře u mlžných komor cyklonového typu a mezní průměr je dán vztahem

$$d_c = \sqrt{\frac{9\mu w_i}{2\pi n v_i (\rho_a - \rho_g)}} \quad (57)$$

kde w_i je průměr vstupu proudu nosného plynu, v_i je vstupní lineární rychlost toku plynu a ρ_g je specifická hmotnost plynu.

e) Ztráty v turbulentním toku se uplatňují většinou jako dominantní mechanismus u válcových a kónických mlžných komor ve spojení s pneumatickými zmlžovači, které vytvářejí postupně se rozvíjející turbulentní tokové pole. Na základě zjednodušujících úvah lze vyjádřit podíl P_a částic průměru d_a prostupujících turbulentním polem jehož stupeň turbulence je charakterizován faktorem k vztahem

$$P_a = \exp\left(-\frac{k d_a^4 L}{Q_g}\right) \quad (58)$$

kde L je délka trubice a Q_g je objemový průtok plynu.

Z uvedených vztahů i prostého názoru je zřejmé, že v případě dominantního významu turbulentních ztrát bude prostup aerosolu systémem růst s průtokem nosného plynu podobně jako u gravitačních ztrát, na rozdíl od ztrát nárazem a ztrát odstředivými silami, kdy s průtokem ztráty vzrůstají a transportovány jsou jen jemnější částice.

Na základě uvedených mechanismů modifikace aerosolu je patrné, že existují optimální kombinace zmlžovačů a mlžných komor, při nichž je dosaženo nejvhodnějšího rozdělení velikostí částic při zachování dostatečné účinnosti transportu aerosolu do výboje.

10 Izolace a detekce záření

10.1 Spektrální přístroj a jeho součásti

Základy optiky a podrobné informace o konstrukci spektrálních přístrojů lze nalézt například v monografii [266]. Přehled optických parametrů soudobých spektrometrů a jejich komponent je uveden publikací [267]. V této kapitole budou shrnuty vztahy a údaje užitečné pro praxi.

Spektrometr slouží k separaci záření podle vlnových délek a k měření emise spektrálních čar. Jako disperzní členy se používají mřížky na odraz. V současné době jsou komerčně vyráběny 3 typy spektrometrů: *i)* spektrometry s rovinnou mřížkou montáže Czerny-Turner nebo řidčeji Ebert-Fastie; *ii)* spektrometry s konkávní mřížkou, nejčastěji montáže Paschen-Runge; *iii)* spektrometry s mřížkou typu echelle a děličem spektrálních řádů (hranol). Spektrometr s rovinnou mřížkou tvoří tyto součásti:

- a) osvětlovací soustava,
- b) vstupní (primární) štěrbina,
- c) zrcadlový objektiv kolimátoru
- d) rovinná mřížka, (u spektrometru s konkávní mřížkou místo rovinné zastává mřížka současně funkci kolimátorového a kamerového zrcadla),
- e) zrcadlový objektiv kamery,
- f) výstupní štěrbina,
- g) detektor.

Osvětlovací soustava je tvořena čočkami a slouží k osvětlení vstupní štěrby žádanou součástí zdroje a k maximálnímu využití světelnosti spektrometru.

Mřížku si lze představit jako soubor štěrbin, na nichž dochází při dopadu monochromatického záření ke vzniku difrakčního obrazu. Tyto štěrby jsou reprezentovány u mřížek na odraz vrypy. Při dopadu monochromatického záření na mřížku pod úhlem α se zesiluje interferencí záření odražené pod takovým úhlem β , kdy je dráhový rozdíl paprsků odražených ze sousedních vrypů roven celistvému násobku vlnové délky. Nahradíme-li

vzdálenost vrypů d (mřížková konstanta) hustotou vrypů n [mm^{-1}], má tzv. Braggova podmínka tvar

$$\sin \alpha \pm \sin \beta = k \cdot n \cdot \lambda \quad (59)$$

kde λ je vlnová délka a k je řád spektra. Znaménko „plus“ se týká úhlů α, β na téže straně normály mřížky, znaménko „minus“ pak úhlů po obou stranách normály (obr.26).

Základní charakteristikou mřížky je její rozlišení (angl. resolution), což je vzdálenost $\Delta\lambda_0$ (nm) dvou čar ve spektru, které považujeme podle zvoleného kritéria za rozlišené. Podle tzv. Rayleighova kritéria lze považovat dvě čáry o stejné intenzitě (výšce) za rozlišené, když hlavní maximum jedné čáry leží při vlnové délce 1. difrakčního minima druhé čáry (obr.27). Mezi oběma maximy čar je zářez, jehož hloubka činí 19% z výšky čáry v maximu. Kromě rozlišení se u mřížky udává charakteristika zvaná teoretická rozlišovací schopnost R (angl. theoretical resolution power). Ta je definována jako poměr vlnové délky λ ku rozlišení při této vlnové délce $\Delta\lambda_0$ a lze odvodit, že závisí na celkovém počtu vrypů dle vztahu

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda_0} = k \cdot n \cdot W = k \cdot N \quad (60)$$

kde W je šířka mřížky a N je celkový počet vrypů. Výraz „vryp“ pochází historicky z původního způsobu výroby mřížek rytím. V současné době se mřížky zhotovují převážně interferometricky laserovým paprskem a termín „vryp“ (angl. groove) je nahrazován termínem „čára“ (line).

Ze vztahu (60) je zřejmé, že teoretická rozlišovací schopnost mřížky je pro danou mřížku a daný řád spektra konstantou. Mřížka s vysokou teoretickou rozlišovací schopností R má tedy nízké rozlišení $\Delta\lambda_0$. Například při šířce mřížky 140 mm a počtu vrypů 2400 mm^{-1} je teoretická rozlišovací schopnost 672000, což odpovídá při 230 nm ve 2. řádu rozlišení 0,3 pm.

Spektra různých řádů se překrývají. Nejedná-li se o mřížky typu echelle, energie (intenzita) s rostoucím řádem spektra klesá a prakticky se využívá zpravidla nejvýše 3.-4. řádu. Z Braggovy podmínky (59) vyplývá, že pod úhlem β bude odražen například paprsek s $\lambda=600$ nm v prvním řádu spektra ($k=1$) a současně $\lambda=300$ nm ve druhém řádu spektra ($k=2$), $\lambda=200$ nm ve 3. řádu atd. Měříme-li v určitém řádu v dané spektrální oblasti, kde se současně promítá spektrum nižšího případně vyššího řádu, vzniká nebezpečí spektrálních interferencí. Případné rušení spektrem 1. řádu v odpovídající oblasti spektra 2. řádu, v níž měříme analytické čáry (a naopak), se odstraňuje vhodným filtrem, který absorbuje v příslušné dlouhovlnné (krátkovlnné) oblasti. Při měření v UV oblasti ve vyšších řádech lze eliminovat viditelné záření z nižších řádů použitím fotonásobiče citlivého jen na UV záření (tzv. solar blind). energii difraktovaného

záření lze soustředit do určité oblasti spektra s použitím mřížek s vrypy skloněnými pod určitým úhlem θ , obr. 28. Dopadá-li na mřížku záření v tzv. Littrowově konfiguraci, $\alpha = \beta = \theta$, je maximální účinnost odrazu záření při odleskové vlnové délce λ_B , θ je odpovídající odleskový úhel.

$$\sin \alpha + \sin \beta = k \cdot n \cdot \lambda_B \cdot 10^{-6} \quad (61)$$

$$2 \sin \theta = k \cdot n \cdot \lambda_B \cdot 10^{-6} \quad (62)$$

kde n je v mm^{-1} , λ_B je v nm. Podle vztahu (62) má mřížka se 2400 čarami /mm a odleskovým úhlem $27,5^\circ$ maximální zisk energie při $\lambda_B = 385$ nm v 1. řádu spektra, resp. při $\lambda_B = 192$ nm ve 2. řádu.

Mezní vlnová délka, při které ještě dochází k difrakci je určena počtem čar na mm a odpovídá maximální hodnotě úhlů dopadu a difrakce 90° , potom $\sin \alpha = \sin \beta = 1$:

$$1 + 1 = \sin \alpha + \sin \beta = k \cdot n \cdot \lambda_{\max} \cdot 10^{-6} \quad (63)$$

$$\lambda_{\max} = 10^6 \frac{2}{k \cdot n} \quad (64)$$

S mřížkou 2400 mm^{-1} lze dosáhnout teoreticky spektrálního rozsahu do 830 nm, s mřížkou 3600 mm^{-1} 550 nm, s mřížkou 2400 mm^{-1} ve 2. řádu nebo s mřížkou 4800 mm^{-1} v 1. řádu 415 nm a s mřížkou 3600 mm^{-1} ve 2. řádu 275 nm. Ve skutečnosti je úhel dopadu vždy menší než 90° a maximální dosažitelná vlnová délka je kratší než teoretická hodnota.

Mřížka je dále charakterizována úhlovou disperzí $d\beta/d\lambda$, což je úhel mezi dvěma paprsky, jejichž vlnová délka se liší o jeden nanometr. Úhlová disperze je vyjádřena v jednotkách [rad/nm].

$$\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{k \cdot n \cdot 10^{-6}}{\cos \beta} \quad (65)$$

Lineární disperze $dx/d\lambda$ je délka spektra v ohniskové rovině připadající na jednotku vlnové délky a je vyjádřena v [mm/nm]. Častěji se používá reciproké lineární disperze $d\lambda/dx$ v [nm/mm]

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{10^6 \cos \beta}{k \cdot n \cdot f} = \frac{\lambda \cdot \cos \beta}{(\sin \alpha + \sin \beta) \cdot f} \quad (66)$$

kde f je ohnisková délka kamery spektrometru a β je difrakční úhel. Nejlepší, tedy nejnižší reciproké lineární disperze je dosaženo pro velké úhly α , β a velkou ohniskovou vzdálenost kamerového objektivu. Pro výpočet reciproké lineární disperze monochromátoru s rovinnou mřížkou vyjádříme nejdříve úhel β . Platí, že rozdíl $\alpha - \beta = 2i$ je konstantní (obr. 29), pak

$$\beta = \arcsin\left(\frac{k \cdot n \cdot \lambda}{2 \cos i}\right) \pm i \quad (67)$$

kde i je úhel sevřený spojnicí středu zrcadla se štěrbinou a spojnicí středu zrcadla se středem mřížky. Znaménko je (+) pokud je mřížka orientována směrem ke vstupní štěrbině (což je případ na obr. 29), znaménko (-) platí, je-li mřížka otočena k výstupní štěrbině. Jako příklad lze uvést, jak se mění reciproká lineární disperze v závislosti na vlnové délce při použití monochromátoru Czerny-Turner s ohniskovou vzdáleností 1 m, mřížkou 3600 mm^{-1} v 1. řádu spektra: od 170 nm do 300 nm klesá z 0,253 na 0,215 nm/mm, při 400 nm je 0,168 nm/mm a při 500 nm 0,090 nm/mm. Srovnáme-li používané moderní monochromátory, pak při použití mřížek 1800 mm^{-1} až 4200 mm^{-1} , ohniskových vzdálenostech 0,4 až 1 m a měření v 1. nebo 2. řádu spektra se pohybuje reciproká lineární disperze při vlnové délce 230 nm od 0,1 do 0,7 nm/mm. Vlnová délka 230 nm bývá uváděna jako referenční.

U spektrometru s konkávní mřížkou a montáží Paschen-Runge (obr. 30) je úhel dopadu α konstantní a difrakční úhel β lze tedy snadno vypočítat z Braggovy podmínky. Reciproká lineární disperze při 230 nm v 1. řádu spektra je u těchto spektrometrů obvykle v rozsahu 0,4 – 0,9 nm/mm v závislosti na n a f . Mřížka je nepohyblivá.

Mřížka echelle (obr 31) se vyznačuje malou hustotou vrypů, obvykle $79 - 316 \text{ mm}^{-1}$. Vrypy mají schodovitý tvar, přičemž kratší plocha vrypu svírá s rovinou mřížky úhel θ . Obě plochy vrypu jsou na sebe kolmé. Poměr délky t a výšky s vrypu je obvykle roven dvěma, takže pro úhel θ vyplývá

$$\tan \theta = \frac{t}{s} = 2 \Rightarrow \theta = 63^{\circ}26' \quad (68)$$

Echelle mřížka je používána v Littrowově konfiguraci. Záření dopadá kolmo na kratší plochu vrypu pod úhlem $\alpha = \theta$ vzhledem k normále mřížky a odleskový úhel $\beta = \theta$. V malém rozsahu difrakčních úhlů blízkých úhlu odleskovému se překrývá větší počet řádů spektra. Výhodou echelle mřížky je skutečnost, že odleskový efekt se uplatňuje i ve vysokých řádech spektra (20. – 170. řád), kde je možno dosáhnout vysoké rozlišovací schopnosti. Braggova podmínka má pro mřížku echelle tvar

$$k \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \beta = 2t \quad (69)$$

odtud úhlová disperze je rovna

$$\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{2 \tan \beta}{\lambda} \quad (70)$$

a s rostoucí vlnovou délkou klesá. Reciproká lineární disperze

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{\lambda}{2f \cdot \tan \beta} \quad (71)$$

se s rostoucí vlnovou délkou zvětšuje (tedy zhoršuje) - na rozdíl od monochromátoru s rovinnou mřížkou. Teoretická rozlišovací schopnost echelle spektrometru s rostoucí vlnovou délkou klesá, jak vyplývá ze vztahu získaného dosazením za $k \cdot n$ z Braggovy podmínky do vztahu pro teoretickou rozlišovací schopnost s využitím konkrétní hodnoty difrakčního (odleskového) úhlu

$$R = \frac{W(\sin \alpha + \sin \beta)}{\lambda} = \frac{2 \sin \beta \cdot W}{\lambda} = \frac{2 \sin(63^\circ 26')}{\lambda} = \frac{1.79W}{\lambda} \quad (72)$$

a rozlišení $\Delta\lambda_0$ se zvyšuje s druhou mocninou vlnové délky

$$\Delta\lambda_0 = \frac{\lambda^2}{1,79W} \quad (73)$$

Typická hodnota teoretické rozlišovací schopnosti echelle mřížky je blízká 500 000. Mřížka echelle vyžaduje separaci překrývajících se spektrálních řádů. Ze tří existujících možností se v současné době nejčastěji uplatňuje tzv. zkřížená optika (obr 32). Difraktované záření vystupující z echelle mřížky je podrobena disperzi hranolem ve směru kolmém na disperzi mřížky. V takto získaném dvourozměrném spektru nalezneme v jednom rozměru jediný řád spektra s určitým volným spektrálním rozsahem (pouze několik nanometrů), ve směru na něj kolmém pak jednotlivé spektrální řády. U soudobých spektrometrů převažuje varianta s pevnou mřížkou a hranolem. U sekvenčních přístrojů se pohybuje výstupní štěrbina pomocí počítačem řízeného XY-souřadnicového translátoru a snímá postupně analytické čáry v různých řádech. U simultánních přístrojů je 2D-spektrum zobrazeno na plošný detektor.

Doposud bylo uvažováno pouze teoretické rozlišení mřížky bez ohledu na další části spektrometru. Nízké teoretické rozlišení (vysoká teoretická rozlišovací schopnost) v současnosti používaných mřížek však není rozhodující, protože praktické rozlišení spektrometru je limitováno jeho konstrukcí a vadami optických členů. Tzv. instrumentální šířku spektrální čáry λ_{INS} lze vyjádřit jako součet 3 příspěvků

$$\Delta\lambda_{INS} = \left[(\Delta\lambda_0)^2 + (\Delta\lambda_{SBW})^2 + (\Delta\lambda_{AB})^2 \right]^{0,5} \quad (74)$$

kde $\Delta\lambda_0$ je teoretické rozlišení mřížky, $\Delta\lambda_{SBW}$ je šířka propouštěného spektrálního pásma a $\Delta\lambda_{AB}$ je příspěvek optických aberací (vad) při použití kulových zrcadel.

Šířka propouštěného spektrálního intervalu (pásma), (angl. spectral bandwidth) $\Delta\lambda_{SBW}$, je dána součinem šířky štěrbiny a reciproké lineární disperze $d\lambda/dx$. Šířky vstupní a výstupní štěrbiny nebývají stejné a v případě některých spektrometrů jsou nastavitelné. Kromě toho i

v případě, že obě štěrbiný jsou nastaveny na stejnou šířku, nejsou stejné jejich obrazy. Pro výpočet propouštěného spektrálního pásma $\Delta\lambda_{SBW}$

$$\Delta\lambda_{SBW} = s_{res} \cdot \frac{d\lambda}{dx} \quad (75)$$

je proto rozhodující výsledná šířka štěrbiný s_{res} , která představuje větší z obou hodnot

$$s_{res} = \max[s_{en}; s_{ex}] \quad (76)$$

kde s_{en} je šířka vstupní štěrbiný a s_{ex} je šířka výstupní štěrbiný. Šířka obrazu vstupní štěrbiný na štěrbině výstupní je dána součinem skutečné šířky vstupní štěrbiný a faktoru zvětšení G , kde

$$G = \cos\alpha / \cos\beta \quad (77)$$

Je-li mřížka natočena směrem ke vstupní štěrbině, je $\beta > \alpha$ a $G > 1$. Jsou-li obě štěrbiný stejně široké, pak obraz vstupní štěrbiný bude širší a výsledná šířka štěrbiný s_{res} bude záviset na šířce vstupní štěrbiný. Je-li naopak mřížka obrácena k výstupní štěrbině, pak $\beta < \alpha$, $G < 1$ a vstupní štěrbiný se zobrazuje se zmenšením. Jsou-li přitom obě štěrbiný stejně široké, bude výsledná štěrbiný dána štěrbinou výstupní.

Teoretické rozlišení mřížky ve srovnání s propouštěným spektrálním intervalem obvykle představuje významně nižší hodnotu a při výpočtu instrumentální šířky čáry se prakticky neuplatní. Jako příklad lze uvést rovinnou mřížku 2400 mm^{-1} o šířce 140 mm, která ve druhém řádu poskytuje při vlnové délce 230 nm teoretické rozlišení $\Delta\lambda_0 = 0,3 \text{ pm}$. Při použití této mřížky v monochromátoru s ohniskovou vzdáleností 1 m, je hodnota reciproké lineární disperze při 230 nm rovna 0,157 nm/mm a při šířce výstupní štěrbiný 0,015 mm poskytne monochromátor šířku propouštěného spektrálního pásma $\Delta\lambda_{SBW} = 2,355 \text{ pm}$. Instrumentální šířka čáry λ_{INS} vypočtená jako odmocnina ze součtu čtverců teoretického rozlišení a propouštěného spektrálního pásma je potom 2,374 pm, což je nevýznamný rozdíl proti $\Delta\lambda_{SBW}$. Obvyklé šířky $\Delta\lambda_{SBW}$ jsou spíše větší, typicky 5-10 pm.

Významný příspěvek k instrumentální šířce čáry představují optické vady (aberrace), které jsou způsobeny použitím kulových zrcadel místo parabolických (z ekonomických důvodů). Kulová vada konkávního zrcadla neboli sférická aberrace způsobuje, že svazek paprsků rovnoběžných s optickou osou zrcadla se po odrazu neprotíná v jednom bodě, ale na tzv. kaustické ploše. Při zobrazení bodu vzdáleného od optické osy vzniká složitý obrazec v prostoru – tato vada se nazývá koma a projevuje se asymetrickým profilem čáry. Astigmatismus vzniká při šikmém dopadu paprsků na duté zrcadlo, kdy se odražené paprsky protínají ve dvou úsečkách na sebe kolmých, zvaných fokály, které leží ve dvou rovinách.

Zklenutí obrazu (soudkovité, polštářovité) vzniká tehdy, jsou-li vnější části předmětu zvětšeny více nebo méně než části vnitřní. Uvedenou vadu eliminuje použití eliptických a toroidních zrcadel.

U rovinných mřížek je velikost optických vad závislá na šířce průmětu mřížky do zrcadla $L = W \cdot \cos\beta$ a na úhlu $\delta = i/2$. Kulová vada, koma, astigmatismus a zklenutí jsou úměrné L^3 , $L^2\delta$, $L\delta^2$ a δ^3 v uvedeném pořadí. Velké šířky mřížek proto mají za následek zobrazení bodu jako neostré plochy, která se nachází před ohniskovou rovinou zrcadla. Minimální průměr této plochy vyvolané kulovou vadou je roven

$$d_{\min} = \frac{L^3}{128f^2} \quad (78)$$

Velikost této plochy roste rychle s šířkou mřížky; při $L = 60$ mm a ohniskové vzdálenosti 1000 mm je d_{\min} pouze 1,7 μm , s šířkou 140 mm je však d_{\min} již 21,4 μm . Vynásobením d_{\min} reciprokovou lineární disperzí dostáváme $\Delta\lambda_{AB}$. V případě 140-mm mřížky s 2400 vrypy/mm a reciprokovou lineární disperzí 0,157 nm/mm ve 2. řádu spektra dostáváme $\Delta\lambda_{AB} = 3,30$ pm, což představuje významně více než $\Delta\lambda_{SBW} = 2,36$ pm. Výsledná instrumentální šířka λ_{INS} je 5,6 pm. Z tohoto hlediska se jeví teoretické rozlišení 0,3 pm jako zbytečně nízké a je naopak vhodnější použít mřížku menší šířky za účelem zmenšení aberací. Jako kompromisní hodnota vychází šířka 90 mm.

Výsledný profil spektrální čáry je kombinací několika příspěvků. Tyto příspěvky mají svůj původ ve fyzikální podstatě spektrálního přechodu, v procesech v plazmatu, které tento přechod ovlivňují, a dále ve vlastnostech spektrálního přístroje. Profil čáry je popsán funkcí (Gaussův, Lorentzův, Voightův profil) a šířkou čáry v polovině její výšky (FWHM = full width at half maximum). Podle uvedených příspěvků rozeznáváme fyzikální šířku čáry $\Delta\lambda_{PHYS}$ a instrumentální šířku čáry $\Delta\lambda_{INS}$. Výsledná, tzv. experimentální šířka čáry $\Delta\lambda_{EXP}$ je rovna

$$\Delta\lambda_{EXP} = \left[(\Delta\lambda_{PHYS})^2 + (\Delta\lambda_{INS})^2 \right]^{0,5} \quad (79)$$

Fyzikální šířka čáry $\Delta\lambda_{PHYS}$ je tvořena příspěvkem přirozené šířky čáry $\Delta\lambda_N$ a jejím rozšířením $\Delta\lambda_B$ (line broadening), které je důsledkem procesů probíhajících v plazmatu.

$$\Delta\lambda_{PHYS} = \left[(\Delta\lambda_N)^2 + (\Delta\lambda_B)^2 \right]^{0,5} \quad (79a)$$

Přirozená šířka čáry je dána Heisenbergovým principem neurčitosti

$$\Delta E \Delta t \approx h / 2\pi \quad (79b)$$

kde ΔE je energie termu, Δt je střední doba života excitovaného stavu, h Planckova konstanta.

Odtud plyne, že

$$\Delta E = h\Delta\nu = \frac{h}{2\pi\Delta t} \quad (79c)$$

Při dobách života τ_m a τ_n na energetických hladinách E_m a E_n zářivého přechodu $E_m \rightarrow E_n$ je neurčitost, tedy šířka frekvenčního pásma rovna

$$\Delta\nu_N = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_m} + \frac{1}{\tau_n} \right) \quad (79d)$$

Pro jednoduchost vyjádření budeme uvažovat dolní hladinu přechodu E_n jako základní; potom $\tau_n \rightarrow \infty$ a spektrální šířka přechodu, tzv. přirozená šířka čáry, vyjádřená jako interval vlnové délky, je rovna

$$\Delta\lambda_N = \frac{A}{2\pi c} \lambda^2 \quad (79e)$$

kde $A=1/\tau_m$ je Einsteinův koeficient pravděpodobnosti spontánního přechodu. Hodnota průměrné doby života excitovaného stavu bývá $\approx 10^{-8}$ s a z ní vyplývající přirozená šířka čáry $\Delta\lambda_N$ řádu 10^{-5} nm je vzhledem k ostatním příspěvkům zanedbatelná.

Hlavními příčinami rozšíření čar jsou Dopplerův jev a srážkové (tlakové) rozšíření. Dopplerův jev je dán pohybem emitujících částic. Je známo, že pohybuje-li se zářič vůči detektoru rychlostí v , bude vyzařovaná spektrální čára posunuta vzhledem k maximu λ_{max} odpovídajícímu spektrálnímu přechodu o rozdíl $\delta\lambda_D$

$$\delta\lambda_D = \frac{v}{c} \lambda_{max} \quad (79f)$$

kde c je rychlost světla. Ve zdroji, který je v termodynamické rovnováze, se uplatňuje Maxwelllovo rozdělení rychlostí s nejpravděpodobnější rychlostí u

$$u = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (79g)$$

kde R je univerzální plynová konstanta, T je teplota (K) a M je relativní atomová hmotnost. Použijeme-li vztahy (79 f, g) pro výpočet závislosti emise na vlnové délce, dostaneme

$$I_{\lambda} = I_{\lambda_{\max}} \exp \left[-\frac{mc^2}{kT} \left(1 - \frac{\lambda_{\max}}{\lambda} \right)^2 \right] \quad (79h)$$

kde I_{λ} je intenzita při vlnové délce λ , $I_{\lambda_{\max}}$ je intenzita v maximu, m je hmotnost emitující částice, k je Boltzmannova konstanta a c rychlost světla. Definujeme-li Dopplerovu šířku čáry $\Delta\lambda_D$ jako vzdálenost dvou vlnových délek, pro něž funkce vyjádřená rovnicí (79h) nabývá hodnot $I_{\lambda} = 0,5 I_{\lambda_{\max}}$, pak

$$\Delta\lambda_D = \frac{\lambda}{c} \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 7,25 \times 10^{-7} \lambda \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (79i)$$

Profil spektrální čáry rozšířené Dopplerovým efektem má s použitím vztahů (79h, i) tvar

$$I_D(\lambda) = I_{\max} \exp \left[-2\sqrt{\ln 2} \left(\frac{\lambda_{\max} - \lambda}{\Delta\lambda_D} \right)^2 \right] \quad (79j)$$

a je tedy popsán Gaussovou funkcí.

Dopplerovo rozšíření je nejmenší pro těžké částice emitující v UV oblasti spektra. Jako příklad lze uvést čáry Au II 200.08 nm, Cd I 228.80 nm a Ba II 233.53 nm, jejichž fyzikální šířky vypočítané z Dopplerova rozšíření jsou v ICP 0,8 pm, 1,2 pm a 1.2 pm v uvedeném pořadí. U lehkých částic je dopplerovská šířka podstatně větší, např. Be II 313.11 nm má šířku 5.9 pm. Lze obecně konstatovat, že Dopplerovo rozšíření v se v ICP pohybuje od 0,8 do 6 pm.

Ze srážkových rozšíření se uplatňuje zejména van der Waalovo v důsledku srážek atomů a iontů analytu s neutrálními atomy argonu. Ve srovnání s fyzikálními šířkami pro Dopplerovo rozšíření jsou celkové fyzikální šířky vypočtené z příspěvků Dopplerova a van der Waalova rozšíření jen nevýznamně větší, jak vyplývá z následujících hodnot pro Au II 200.08 nm (0,9 pm), Cd I 228.80 nm (1,5 pm) a Ba II 233.53 nm (1,5 pm), a tedy hlavním příspěvkem k fyzikální šířce čáry v ICP je Dopplerovo rozšíření.

10.2 Typy spektrometrů a jejich vlastnosti

Izolace selektivního analytického signálu z bohatého čárového spektra emitovaného v ICP vyžaduje použití spektrálního přístroje s vysokou rozlišovací schopností. S klesající šířkou propouštěného spektrálního intervalu klesá počet a velikost spektrálních interferencí na analytických čarách a současně se zvyšuje poměr signálu k pozadí. Komerčně dostupné spektrometry je možno rozdělit na sekvenční a simultánní.

Sekvenční přístroje jsou monochromátory umožňující postupné nastavení zvolených vlnových délek spektrálních čar a vlnových délek pro měření a korekci pozadí. Nejčastěji se používá optická montáž Czerny-Turner (obr. 29). Záření z budicího zdroje zobrazeného na vstupní štěrbinu umístěnou v ohnisku dutého kolimátorového zrcadla dopadá po odrazu jako rovnoběžný svazek paprsků na rovinnou difrakční mřížku, na níž dochází k jeho spektrální disperzi. Z mřížky vystupují monochromatické svazky paprsků pod odpovídajícími difrakčními úhly. Duté zrcadlo kamery fokusuje monochromatické svazky a ze spektra zobrazeného do roviny výstupní štěrbinu je na detektor propouštěno záření v úzkém spektrálním intervalu, tj. „monochromatické“ záření. Vlnová délka záření dopadajícího na detektor se mění natočením mřížky. Skenující monochromátor umožňuje: *a)* záznam spektra v širokém rozsahu vlnových délek s krokem o velikosti několika pikometrů (pm); *b)* měření v maximu spektrální čáry (on-peak) na něž se přímo (bez skenování) nastaví po vyhledání referenční čáry, s následným měřením pozadí v blízkosti čáry za účelem korekce pozadí; *c)* sekvenční proměření profilu čáry s krokem např. 1 pm s proložením experimentálních bodů Gaussovou křivkou a vypočtením velikosti maxima a s následným měřením pozadí. Kalibrace vlnových délek se provádí zabudovanou rtuťovou výbojkou nebo měřením čáry prvku trvale přítomného, např. uhlíku (CO₂).

Sekvenční spektrometry umožňují flexibilní volbu spektrálních čar, mají obvykle vysokou rozlišovací schopnost a menší pořizovací náklady ve srovnání se simultánními spektrometry. Jejich společným nedostatkem je však relativně dlouhá doba trvání víceprvkové analýzy (několik minut/vzorek) a v důsledku toho vyšší spotřeba argonu. Použití porovnávacího prvku sice umožňuje kompenzaci nespektrálních interferencí, nikoli však zlepšení přesnosti měření, což vyžaduje simultánní měření signálů analytů a porovnávacího prvku. Uvedený nedostatek je řešen u komerčních přístrojů například dvěma monochromátory v jednom spektrometru. Sekvenční spektrometry jsou vhodné pro výzkumné účely a dále pro laboratoře zabývající se analýzou širokého sortimentu vzorků co se týče osnovy i škály analytů. Jejich vysoká rozlišovací schopnost je bezkonkurenční výhodou pro analýzu vzorků s

obsahem prvků vzácných zemin, wolframu a dalších prvků emitujících bohatá spektra potenciálně rušící většinu citlivých analytických čar ostatních prvků.

Simultánní spektrometry umožňují současné měření více spektrálních čar. Podle optické montáže lze rozdělit v současné době používané přístroje na polychromátory s konkávní difrakční mřížkou a na spektrometry s mřížkou echelle. Společným rysem obou typů spektrometrů je skutečnost, že se mřížka nepohybuje. Ostatní optické montáže se používají méně často.

Dutá mřížka plní současně funkci monochromátoru a zrcadel kolimátoru i kamery. Místo tří odrazných ploch potřebných při použití monochromátoru s rovinnou mřížkou, na kterých dochází kromě difrakce a odrazu také k nežádoucímu rozptylu záření zhoršujícím poměry S/B, se v tomto typu spektrometru uplatňuje jen jedna plocha. Umístíme-li vstupní štěrbinu na obvodu tzv. Rowlandovy kružnice, jejíž průměr je roven poloměru křivosti duté mřížky nacházející se rovněž na obvodu této kružnice, spektrum se bude vytvářet rovněž na obvodu Rowlandovy kružnice. Ze všech optických uspořádání spektrometrů s dutou mřížkou se v současné době používá téměř bezvýhradně montáž podle Paschena a Rungeho s pevnou polohou vstupní štěrbinu, mřížky a sady výstupních štěrbin umístěných v místech difrakce sledovaných vlnových délek spektrálních čar. Optické schéma je na obr. 30. Za každou výstupní štěrbinou je umístěn fotonásobič. V tomto uspořádání bývá polychromátor osazen 30 až 70 kanály. Nevýhodou je nemožnost měřit spektrum současně při vlnové délce v blízkosti každé z osazených analytických čar za účelem korekce pozadí, což je dáno zejména omezenými prostorovými možnostmi vzhledem k rozměrům fotonásobičů. Tento problém se řeší umístěním planparalelní křemenné refrakční destičky za vstupní štěrbinu. Natáčením této destičky okolo osy rovnoběžné se štěrbinou se spektrální čáry posouvají podél Rowlandovy kružnice mimo výstupní štěrbinu, čímž je možno skenovat spektrum v jejich okolí. Podobného efektu je možno dosáhnout také posunem vstupní štěrbinu podél Rowlandovy kružnice. Společným nedostatkem obou přístupů je sekvenční měření čar a pozadí, což prodlužuje analýzu a snižuje korelaci nezbytnou pro účinnou korekci pozadí. Pozice pro měření pozadí kromě toho nelze optimalizovat pro jednotlivé analytické čáry. Značného zlepšení bylo dosaženo využitím světlovodů, které umožňují lepší prostorové využití blízko sebe umístěných štěrbin, případně použití dvou polychromátorů, z nichž jeden je určen pro měření spektrálních čar a druhý pro simultánní měření na optimalizovaných vlnových délkách pro korekci pozadí.

Významným přínosem pro spektrometry s montáží Paschen-Runge je náhrada fotonásobičů řadovými multikanálovými detektory na principu nábojově vázaných obvodů

(Charge Coupled Devices, CCD), které nepotřebují ke své činnosti vakuum a vysoké napětí [267-270]. Představují složité integrované struktury tvořené fotocitlivými prvky (fotodiodami), obvody pro zpracování signálu a pomocnými obvody (Obr. 33). Záření dopadající na fotodiodu generuje páry elektron-díra v polovodičovém substrátu. Každá z integrovaných fotodiod s rozměry obvykle 0,01 x 2 mm generuje při osvětlení fotoproud úměrný ozáření, který se integruje v kapacitách spojených s diodami, fungujících jako analogové paměti. Náboje akumulované v kapacitách u příslušných diod se postupně čtecími obvody převádějí na vstup zesilovače. Na výstupu operačního zesilovače vznikají napěťové impulsy, odpovídající velikosti nábojů akumulovaných u jednotlivých diod. Celý cyklus je řízen hodinovými obvody a opakuje se 20x až 100 000x za sekundu. Integrační dobou (1-50 ms) je možné přizpůsobit velikost akumulovaného náboje v potenciálové jámě a tím i intenzitě záření dopadajícího na detektor. Chlazením detektoru až na -80°C (v současné době realizovaným převážně pomocí Peltierových článků) se významně snižuje proud za temna, což umožňuje zvýšení dynamického rozsahu měření. Fotodiodové řadové detektory tvořené vždy několika tisíci fotodiod jsou uspořádány po obvodu Rowlandovy kružnice a nahrazují současně výstupní štěrby i fotonásobiče. Částečné pokrytí obvodu Rowlandovy kružnice několika CCD detektory umožňuje současně měřit řádově vyšší počet spektrálních čar a příslušných pozic pozadí, než je tomu v případě použití fotonásobičů. Při šířce diody 12,5 až 25 μm je přitom dosaženo srovnatelného spektrálního rozlišení. Fotodioda představuje obrazový element (pixel) a působí jako výstupní štěrbina. Na rozdíl od skenujícího monochromátoru, kdy každý krok při pořizování profilu čáry přináší v důsledku překrývání obrazu štěrby jen částečně novou informaci (např. 20%), obsahuje každý pixel samostatnou, novou spektrální informaci.

Polovodičových detektorů na bázi Charge Transfer Devices (CTD), jejichž variantou je i detektor CCD, využívají zejména simultánní spektrometry s difrakční mřížkou typu echelle (obr. 32). Tato mřížka o malé hustotě čar, relativně velké šířce a s odleskovým úhlem soustřeďujícím energii difraktovaného záření například do 30. až 130. řádu spektra poskytuje v kombinaci s děličem spektrálních řádů v uspořádání tzv. zkřížené disperze dvourozměrné spektrum, které je tvarově i velikostí kompatibilní s dvourozměrným (plošným) multikanálovým polovodičovým detektorem typu CCD velikosti například 13x19 mm. Spektrální interval 160 až 800 nm je rozdělen po úsecích do vysokých řádů spektra, například do 30. až 130. řádu. Tyto řády jsou uspořádány kolmo k disperzi podle vlnových délek. Jako dělič řádů se používá hranol nebo speciální mřížka.

Detektor nemusí být kompletně pokryt fotosensitivními prvky, protože významné analytické spektrální čáry nepokrývají rovnoměrně celý spektrální rozsah 160-800 nm. Nejvýznamnější spektrální čáry se nacházejí v oblasti pod 400 nm. Ve viditelné oblasti mohou být významné jen určité úseky (prvky vzácných zemin, Ca, Sr, Ba, Al, Na, K). Této skutečnosti mohou být CCD detektory přizpůsobeny. Příkladem je tzv. Segmented-array Charge-coupled-device Detector (SCD), který se skládá z 224 vhodně rozmístěných CCD segmentů obsahujících 6400 fotodiod. Segmenty pokrývají přibližně 6% ze spektrálního rozsahu 160-800 nm a jsou potenciálně osvětleny asi pěti tisíci spektrálních čar. Jeden segment se skládá ze 20 až 80 fotodiod (pixelů) a pokrývá spektrální rozsah 0,1 až 0,4 nm. Pro každý ze 72 prvků stanovovaných s ICP-AES tak poskytují segmenty 3-4 nejcitlivější „přednastavené“ analytické čáry, což však nevylučuje měření i dalších čar. Některé detektory jsou naopak záměrně konstruovány tak, aby spektrum pokryly úplně. Příkladem je plošný detektor plně pokrytý fotosensitivními prvky v počtu násobků 10^6 , který ve výše uvedené spektrální oblasti registruje přibližně 9×10^4 spektrálních čar.

Echelle spektrometry s plošnými polovodičovými detektory a Paschen-Runge spektrometr s řadovými detektory jsou velmi efektivní analytické přístroje. Kombinují flexibilitu monochromátoru s rychlostí měření polychromátoru. Počtem měřených čar a simultánním měřením píku i pozadí předčí polychromátory osazené fotonásobiči. Rozlišení echelle spektrometrů v oblasti vlnových délek do cca 250 nm je srovnatelné s rozlišením kvalitních monochromátorů. Nevýhodou je naproti tomu nízká rozlišovací schopnost v dlouhovlnné oblasti spektra (alkálie), která však postihuje pouze velmi omezený počet analytických čar. Paschen-Runge spektrometr s CCD detekcí se vyznačuje středním rozlišením, konstantním v celém rozsahu spektra, avšak umožňuje prakticky spojitý záznam spektra v jediném řádu. Simultánní spektrometry s polovodičovými detektory jsou optimální pro měření časově závislých signálů při spojení s chromatografickými technikami, laserové nebo jiskrové ablaci a dalších příbuzných technikách.

Významné rozšíření analytických možností ICP-AES představuje využití vakuové UV oblasti spektra (VUV). Měření v oblasti vlnových délek kratších než 190 nm lze provádět s vakuovými spektrometry nebo spektrometry proplachovanými dusíkem či argonem. Dolní hranice spektrálního rozsahu 160 nm umožňuje měření citlivých spektrálních čar síry, fosforu, jodu, bromu, olova, hliníku a některých dalších prvků. Nižší pozadí a méně spektrálních interferencí ve srovnání s analytickými čarami v oblasti nad 190 nm činí tyto čáry atraktivními z hlediska mezí detekce a selektivity (Al, P, Pb). Pro stanovení bromu, jodu a síry jsou

spektrální čáry ve VUV oblasti jediným řešením, neboť citlivost analytických čar ve viditelné (síra) a blízké infračervené (Br, I) oblasti je analyticky nevyužitelná. Měření emise při vlnových délkách pod 160 nm vyžaduje náhradu křemenných optických členů materiálem propustným v této oblasti spektra (MgF_2). V této oblasti spektra je však prakticky zajímavá pouze citlivá spektrální čára chlóru.

11 Analýza kapalných vzorků technikou ICP-AES

Technika ICP-AES je založena na měření emise excitovaných atomů a iontů. V prvním přiblížení lze říci, že signál analytu z ICP nezávisí na jeho speciaci v roztoku vzorku. U většiny analytů lze dále nalézt společné optimální/kompromisní podmínky zdroje ICP pro víceprvkovou analýzu. Tím se metodologie analýzy s ICP-AES podstatně liší od chemických metod, u nichž je většinou třeba pro každý analyt nastavovat specifické podmínky (pH, iontovou sílu, přidávat maskovací činidla) a používat selektivní, případně specifická činidla (molekulová absorpční spektrofotometrie). Tato skutečnost však neznamená, že uvedené metody jsou zcela nahrazeny ICP emisní spektrometrií. Při stanovení hlavních složek se uplatňují významně titrační a gravimetrické metody, neboť poskytují v této koncentrační oblasti výsledky s přesností a správností jen obtížně dosažitelnou při použití ICP-AES. Spektrofotometrie je levnější než ICP-AES a může sloužit jako nezávislá srovnávací metoda pro stanovení zejména doprovodných složek a stopových obsahů.

Při stanovení minoritních a stopových obsahů ICP-AES obvykle splňuje požadavky na přesnost a správnost měření. Stanovení těchto obsahů je tradiční doménou molekulové absorpční spektrofotometrie (spektrofotometrie) a atomové absorpční spektrometrie. Určitá spektrofotometrická metoda je obvykle vypracována pro konkrétní typ materiálu a specializovaný předpis pro rozklad vzorku známého typu a pro přípravu roztoku k analýze zajišťuje, aby obsah analytu ležel uvnitř poměrně úzkého kalibrovaného rozsahu. Široký lineární koncentrační rozsah ICP-AES naproti tomu klade menší nároky na ředění vzorku a současně umožňuje stanovovat obsah daného analytu v různých typech vzorků s použitím jediné analytické čáry a většinou i stejné metodiky. Při vyšších nárocích na přesnost a správnost měření je však třeba volit vhodný počet bodů na kalibrační přímce a jejich rozložení. Ve srovnání s plamenovou AAS má ICP-AES výhodu v tom, že nevyžaduje přídavky uvolňovacích činidel, spektrochemických tlumičů a ochranných komplexotvorných činidel. Atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací umožňuje stanovení stopových koncentrací o jeden až dva řády nižších než ICP-AES. V případě ICP-AES jsou však na druhé straně podstatně častěji pozorovány spektrální interference než v AAS nebo plamenové AES.

Se spektrometrií ICP lze jako víceprvkovou metodu srovnávat rentgenovou fluorescenční spektrometrií XRF. Tato nevyžaduje rozpouštění vzorku, i když příprava pevných vzorků k analýze XRF rovněž zahrnuje řadu operací a přidavků látek. Následující úvahy jsou věnovány problematice spojené s velikostí obsahu stanovované složky.

11.1 Přesnost a správnost stanovení hlavních, vedlejších, doprovodných a stopových složek vzorku

Stanovení hlavních složek klade extrémní nároky na kompenzaci matričních interferencí (nespektrálních interferencí osnovy vzorku), instrumentálního driftu i šumu s velkým podílem vyšších frekvencí [272]. Podmínky měření s ICP-AES jsou nastaveny tak, aby bylo dosaženo maximální citlivosti (směrnice kalibrační přímky), maximálního poměru signálu k šumu a minimálního matričního efektu (minimální deprese signálu v přítomnosti matričního prvku ve srovnání s čistým roztokem bez matrice). Z instrumentálních parametrů zdroje ICP se nejvíce uplatňuje výška pozorování, průtok nosného plynu a příkon do plazmatu. Pro stabilitu signálu je zásadní, aby jeho změna způsobená odchylkou od nastavení těchto parametrů byla minimální. Obvykle největší měrou se z komponent ICP zdroje uplatňuje zmlžovač a mlžná komora. U vlastního spektrometru je rozhodující reprodukovatelnost nastavení vlnových délek v případě monochromátoru a tepelně-mechanická stabilita polychromátoru. Stanovení hlavních složek vyžaduje kontrolu optimálního nastavení spektrometru pomocí diagnostiky s měřením čar Zn, Mg, Ba a Ar [273-275], kalibrování roztoky s přizpůsobenou osnovou, použití porovnávacího prvku a kontrolu pomocí známého vzorku. Při stanovení vysokého obsahu v materiálu, který obsahuje jen jednu hlavní komponentu (například SiO₂ ve sklářském písku), je třeba vypočítat také horní mez stanovitelnosti a obsah vyšší než je tato hodnota určovat odečtením součtu obsahů minoritních složek od 100%. Při kontrole výsledků kompletní analýzy, kdy se stanoví všechny hlavní, vedlejší a doprovodné složky, se obvykle sečtou všechny výsledky a jejich součet se porovná s teoretickou hodnotou 100%. Jsou-li známy rozptyly pro jednotlivá stanovení, pak je celkový rozptyl součtu všech výsledků vypočítán jako součet rozptylů jednotlivých výsledků a rozdíl součtu výsledků od 100% lze brát jako statisticky významný na dané hladině pravděpodobnosti $P = 0,997$ jen tehdy, leží-li vně intervalu,

$$100 - \frac{3\sigma_c}{\sqrt{n_A}} \leq \sum_{j=1}^m x_j \leq 100 + \frac{3\sigma_c}{\sqrt{n_A}} \quad (80)$$

kde σ_c je standardní odchylka součtu výsledků $\sum_{j=1}^m x_j$.

Dopočítávání výsledků kompletní analýzy do známé sumy (například 100%) používané například v silikátové analýze rentgenfluorescenční spektrometrií nelze v ICP-AES obecně doporučit bez předchozího experimentálního sledování trendů všech analytických signálů v čase, tj. v případě driftu. V závislosti na spektrochemických vlastnostech analytů mohou být tyto trendy u různých analytických čar protichůdné a „korekce na sumu“ způsobuje závažné systematické chyby.

Přesnost stanovení obsahů doprovodných a stopových složek je závislá zejména na velikosti těchto obsahů (koncentrací) vzhledem k mezím detekce příslušných prvků. Hodnota meze detekce je přímo úměrná koncentraci ekvivalentní pozadí (tj. nepřímo úměrná poměru signálu k pozadí) a vzrůstá s rostoucí standardní odchylkou pozadí. Méně se uplatňuje změna směrnice kalibrační přímky v důsledku matriční interference (obvykle je v rozmezí $\pm 5\%$ RSD) nebo driftu přístroje. Použití porovnávacího prvku přináší proto jen nevýznamná zlepšení. Maximálního poměru signálu k pozadí se obvykle (zejména v případě iontových čar) dosahuje ve stejné výšce pozorování a při stejném průtoku nosného plynu jako v případě minimálních matričních interferencí. Směrodatnou odchylku pozadí (stejně jako směrodatnou odchylku signálu analytu) lze snížit prodloužením doby měření signálu. Doba měření signálu, označovaná u přístrojů s detekcí záření fotonásobiči jako integrační čas a u spektrometrů s detektory CCD jako vzorkovací čas (sampling time), se obvykle pohybuje od jednotek sekund až do cca 30 s. Relativní standardní odchylka pozadí i signálu analytu je obvykle nepřímo úměrná integrační době nebo její druhé odmocnině. Hodnoty RSD $< 1\%$ se dosahuje při měřicích časech delších než 3 až 5 s. Přesnost a správnost měření je však výrazně ovlivněna zejména spektrálním pozadím a jeho korekcí, a dále přítomností spektrálních interferencí a jejich korigováním. Nekorigovaný, případně chybně korigovaný signál analytu je zatížen systematickou chybou. Korigovaný signál je naopak zatížen náhodnou chybou, která je dána kumulací náhodných odchylek při matematických operacích s korekčním algoritmem. Výsledná chyba vypočítaná podle Gaussova zákona o skládání chyb může být v některých případech tak velká, že korigovaný signál (čistá intenzita čáry analytu) je statisticky nevýznamně odlišný od nuly, i když svou velikostí dostatečně převyšuje signál odpovídající tzv. instrumentální mezi detekce. Instrumentální mez detekce je vyjádřena jako trojnásobek standardní odchylky pozadí při zmlžování destilované vody a představuje ideální minimum, jehož nelze za podmínek rutinní analýzy reálných vzorků dosáhnout. Není vzácností, že reálné meze detekce jsou o jeden až

dva řády vyšší než tyto instrumentální meze detekce. Důležitější než mez detekce je však mez kvantifikace (také mez stanovitelnosti), definovaná jako koncentrace, která je stanovena s relativní směrodatnou odchylkou 10 % (případně 5 %). Stejně jako mez detekce i mez kvantifikace je odlišná pro čisté roztoky a reálné vzorky. Aktuální hodnota meze detekce, resp. meze stanovitelnosti, se obvykle mění v čase a pohybuje v určitém intervalu hodnot. Nelze proto spoléhat na hodnotu vypočítanou z jedné série měření a je naopak třeba provádět kontrolu před zahájením analýz. Mez detekce je dále závislá na hodnotě slepého pokusu.

Stanovení obsahu vedlejších složek ICP-AES je méně kritické než stanovení hlavních složek nebo stopových obsahů. Koncentrace vedlejších složek představují hodnoty přibližně 3 až 4 řády nad mezemi detekce a proto vliv pozadí a jeho korekce je málo významný. Povolené tolerance (např. u některých silikátových surovin) jsou v dané koncentrační oblasti příznivější ve vztahu k dosažitelné přesnosti analytického signálu. Kompenzace matričních interferencí, krátkodobých fluktuací i driftu pomocí porovnávacího prvku má větší význam než při stanovení doprovodných nebo stopových složek. Nadbytek hlavní složky (hlavních složek) je nižší než vůči doprovodným a stopovým složkám, a proto i příspěvky případných spektrálních interferencí způsobených hlavními složkami jsou menší a nejistota plynoucí z provedení matematické korekce nepřispívá příliš významně k celkové nejistotě výsledku.

11.2 Použití porovnávacího prvku

Použití porovnávacího prvku („vnitřního standardu“) má ve spektroskopii tradici od poloviny 20. let 20. století. V roztokové analýze s ICP-AES se od porovnávacího prvku očekává: *i)* zlepšení přesnosti měření, tj. kompenzace šumu vyšších frekvencí; *ii)* zlepšení správnosti měření kompenzací driftu (nízkofrekvenčního šumu); *iii)* zlepšení správnosti měření kompenzací nespektrálních vlivů osnova. Pro správnou funkci porovnávacího prvku musí být současně splněny 4 podmínky [276-278]: *1)* signály analytu a porovnávacího prvku musí korelovat v závislosti na malé změně pracovních podmínek ICP zdroje (simulace driftu); přičemž korelační koeficient musí být blízký jedničce; *2)* poměr relativních směrodatných odchylek $b = \sigma_{P,r} / \sigma_{A,r}$ signálů I_P a I_A porovnávacího prvku a analytu musí být blízký jedničce; *3)* pokud není hodnota pozadí zanedbatelná vzhledem k signálům I_P a I_A , je nutno provést před výpočtem poměru I_A/I_P korekci pozadí; *4)* šum detekčního systému musí být zanedbatelný vůči šumu zdroje ICP. Zlepšení R_P dosažené použitím porovnávacího prvku je definováno vztahem

$$R_P = \frac{\sigma_{A,r}}{\sigma_{(A/P),r}} \quad (81)$$

kde $\sigma_{A,r}$ a $\sigma_{(A/P),r}$ jsou relativní směrodatná odchylka signálu analytu I_A a relativní směrodatná odchylka podílu $I_{(A/P)} = I_A/I_P$. Je-li splněna podmínka 1) a současně $b \neq 1$, lze vypočítat R_P podle vztahu

$$R_P = \left| \frac{b}{b-1} \right| \quad (82)$$

Pro platnost podmínky 2) a $r < 1$ je zlepšení přesnosti dáno vztahem

$$R_P = \frac{1}{\sqrt{2(1-r)}} \quad (83)$$

Porovnávací prvek musí splňovat následující podmínky: a) přirozený obsah porovnávacího prvku ve vzorcích musí být nižší než jeho mez detekce metody ICP-AES; b) preparát porovnávacího prvku musí být dostatečně čistý, aby jeho přídavek nezvyšoval slepý pokus pro analyty; c) spektrum porovnávacího prvku nesmí obsahovat příliš mnoho spektrálních čar, aby nedocházelo ke spektrálnímu rušení čar analytů; d) porovnávací čára prvku musí být přiměřeně citlivá, aby koncentrace vnitřního standardu mohla být co nejnižší; e) porovnávací prvek musí být v roztoku stálý, tj. nesmí třeškat, tvořit nerozpustné hydrolytické produkty nebo tvořit sraženiny s ionty analytů či se složkami osnovy vzorku.

V normální analytické zóně ICP převažují zejména prvkově nespecifické nespektrální interference (snížení signálu), obvykle interference zmlžování. V takovém případě jediný porovnávací prvek kompenzuje depresi signálů všech analytů. Složitější je otázka driftu parametrů ICP, zejména průtoku nosného plynu a příkonu do plazmatu, protože signály analytů reagují na tyto změny různě podle ionizačních a excitačních energií. Důsledkem je pak často protichůdný trend; intenzita některých čar s časem roste, jiných klesá. Diagnostiku driftu lze provádět měřením čar vybraných prvků (Ba II 455,4 nm, Zn II 206,2 nm, Ar I 404,4 nm, Mg I 285,2 nm, Mg II 280,2 nm) [274]. Teoretickým, avšak nikoli příliš praktickým řešením je použití několika vhodných porovnávacích prvků [279-281]. Pro rutinní analýzy se nejčastěji jako porovnávací prvek používá skandium nebo yttrium a referenční čára je iontová (II). Porovnávací prvek lze dávkovat buď při přípravě roztoků před doplněním odměrné baňky nebo dodatečně s využitím funkce podavače vzorků.

11.3 Analytické spektrální čáry, korekce spektrálních interferencí a pozadí

Výběr analytických čar pro stanovení v konkrétní osnově vzorku se provádí i) s ohledem na obsah stanovované složky; ii) s uvážením možných spektrálních interferencí.

Při použití spektrometrů s axiálním pozorováním výboje je pravděpodobné, že při stanovení hlavních složek (jako například Si, Al, Ca, Mg, Na v silikátových materiálech) K na citlivých čarách dojde k saturaci detektorů záření. Čáry některých prvků (Mg, Ca) kromě toho vykazují samoabsorpci a kalibrační závislosti pak zakřivení. Kromě použití méně citlivých čar je řešením měření signálů hlavních složek při radiálním (laterálním) pozorování výboje a měřením signálů stopových obsahů při axiálním pozorování, což umožňují spektrometry označované jako „dual view“.

Spektrální interference lze klasifikovat takto: *i)* přímá koincidence spektrálních čar nerozlišitelná ve spektrálním přístroji; *ii)* překryv čar závislý na propouštěném spektrálním intervalu spektrometru; *iii)* překryv křídlem rozšířené čáry; *iv)* interference vyvolaná strukturním pozadím; *v)* rozptýlené záření. Většina prvků má alespoň jednu citlivou analytickou čáru, která není v daném typu vzorku spektrálně rušena.

Nejvýznamnějšími interferenty při analýze geologických surovin jsou pravděpodobně vápník a hořčík. Při analýze se může na zvýšení pozadí významně podílet rozptýlené záření intenzivních čar právě těchto prvků. Příčinu rozptýleného záření lze odstranit pásmovým interferenčním filtrem; například BRF Ca 395 (tzv. band-rejection filter) nepropouští do spektrometru záření nejintenzivnějších čar vápníku Ca II 393.366 nm a Ca II 396.847 nm. Vápník a hořčík vykazují i významná rekombinační kontinua, která mohou značně zhoršit meze detekce. Spojité rekombinační záření vápníku je pozorováno při vlnových délkách okolo 202 nm a dále nad 302 nm. Rekombinační kontinuum hořčíku zaujímá spektrální oblasti pod 162 nm, pod 255 nm a dále v intervalu 257-274 nm. Také hliník vykazuje rekombinační kontinuum kolem 210 nm [282].

Korekce spektrální interference je obvykle kombinací korekce pozadí a korekce překryvu čarou. Při korekci pomocí korekčních faktorů se od nekorigované koncentrace j -tého analytu c_{xj} vypočtené z kalibrační přímky odečítá zdánlivá koncentrace analytu vyjádřená jako součin korekčního faktoru a_{ij} a koncentrace c_i i -tého rušícího prvku, stanovené na jeho analytické čáře. Pro n interferentů se vypočte korigovaná koncentrace j -tého analytu c_j podle vztahu

$$c_j = c_{xj} - \sum_{i=1}^n c_i a_{ij} \quad (84)$$

Korekční faktor je zdánlivá koncentrace analytu vyvolaná spektrálním rušením za přítomnosti jednotkové koncentrace interferentu. Korekční faktor je tedy poměr citlivostí analytické a rušící čáry při vlnové délce maxima analytické čáry. Tato korekce vychází z předpokladu

lineární závislosti signálu na koncentraci analytu i rušících složek. Při víceprvkovém vzájemném ovlivnění se sestaví soustava rovnic (84) pro $j = 1$ až n -tý analyt, která se po úpravě řeší např. Gauss-Jordanovou eliminační metodou [283]. Bylo navrženo také měření intenzity na odvráceném křídle profilu rušící čáry symetricky vzhledem k poloze rušené čáry. Naměřená intenzita pozadí je pak rovna intenzitě pozadí při vlnové délce maxima analytické čáry [284]. Další postupy pro korekci interferencí jsou založeny na dekonvoluci spekter [285], Kalmanově filtraci [286] a multikomponentním přístupem.

Při korekci pozadí se volí jeden korekční bod v blízkosti čáry v případě, že pozadí nezávisí na vlnové délce, 2 korekční body po obou stranách spektrální čáry v případě, že pozadí lineárně roste nebo klesá s vlnovou délkou. Roste-li pozadí nelineárně monotónně (vliv křídla intenzivní čáry), lze průběh pozadí při vlnové délce maxima rušené čáry vypočítat. V případě strukturního pozadí je jeho průběh obvykle složitý a při jednoduché jednobodové nebo dvoubodové korekci pozadí dochází k překompenzování nebo nedokompenzování pozadí. Systematický rozdíl pak odpovídá absolutnímu úseku na kalibrační přímce.

Spektra spojitě registrovaná v okolí analytické čáry mohou být počítačově dále zpracovávána. Derivační spektrometrie odhaluje přítomnost spektrálních interferencí, které nemusí být v nederivovaném spektru dobře patrné. Integrovaním plochy profilu spektrální čáry a porovnáním růstu tohoto integrálu v závislosti na koncentraci analytu s růstem intenzity v maximu čáry lze odhalit samoabsorpci. Odečítání spekter je výhodné při analýze vysoce čistých látek. Spektrální čáry hlavních složek se anulují a objeví se pouze čáry nečistot.

Vybrané prominentní analytické čáry některých prvků jsou uvedeny v Tabulce 3.

Tabulka 3 Vybrané prominentní analytické čáry některých prvků c_L – mez detekce

Prvek	s. čára (nm)	c_L (mg/l)	Prvek	s. čára (nm)	c_L (mg/l)	Prvek	s. čára (nm)	c_L (mg/l)
Si	I 251,611	0,012	Zn	I 213,856	0,0018	Mn	II 257,610	0,0014
Si	I 212,412	0,016	Zn	II 202,548	0,0040	Mn	II 259,373	0,0016
Si	I 288,158	0,027	Zn	II 206,200	0,0059	Mn	II 260,569	0,0021
B	I 249,773	0,0048	Cd	II 214,438	0,0025	Co	II 238,892	0,0060
B	I 249,678	0,0057	Cd	I 228,802	0,0027	Co	II 228,616	0,0070
B	I 208,959	0,010	Cd	II 226,502	0,0034	Co	II 237,862	0,0097
P	I 213,618	0,076	Al	I 309,271	0,023	Ni	II 221,647	0,010
P	I 214,914	0,076	Al	I 396,152	0,028	Ni	II 231,604	0,015
P	I 253,565	0,272	Al	I 308,215	0,045	Ni	II 216,556	0,017
Na	I 588,995	0,029	Ti	II 334,941	0,0038	Cu	I 324,754	0,0054
Na	I 589,592	0,069	Ti	II 336,121	0,0053	Cu	II 224,700	0,0077
Na	I 330,237	1,875	Ti	II 337,280	0,0067	Cu	I 327,396	0,0097

K	I	766,491	0,20	Zr	II	343,823	0,0071	Au	I	242,795	0,017
K	I	404,721	42	Zr	II	339,198	0,0077	Au	I	267,595	0,031
K	I	404,414		Zr	II	349,621	0,010	Au	I	197,819	0,038
Li	I	670,784	0,003	Fe	II	238,204	0,0046	Pt	II	214,423	0,030
Li	I	610,362	0,033	Fe	II	239,562	0,0051	Pt	II	203,646	0,055
Li	I	460,286	0,857	Fe	II	259,940	0,0062	Pt	I	265,945	0,081
Mg	II	279,553	0,00015	Cr	II	205,552	0,0061	Ce	II	413,765	0,048
Mg	II	280,270	0,00030	Cr	II	206,149	0,0071	Ce	II	413,380	0,050
Mg	II	285,213	0,0016	Cr	II	267,716	0,0071	Ce	II	418,660	0,052
Ca	II	393,366	0,00019	Pb	II	220,353	0,042	Pr	II	390,844	0,047
Ca	II	396,847	0,00050	Pb	I	216,999	0,090	Pr	II	414,311	0,037
Ca	II	317,933	0,010	Pb	I	283,306	0,142	Pr	II	417,939	0,041
Ca	I	422,673	0,010	Sn	II	189,989	0,025	Nd	II	401,225	0,050
Sr	II	407,771	0,00042	Mo	II	202,030	0,0079	Nd	II	430,358	0,075
Sr	II	421,552	0,00077	Mo	II	203,844	0,012	Nd	II	406,109	0,096
Sr	II	216,596	0,0083	Mo	II	204,598	0,012	Er	II	337,271	0,010
Ba	II	455,403	0,0013	V	II	309,311	0,0050	Er	II	349,910	0,017
Ba	II	493,409	0,0023	V	II	292,402	0,0075	Er	II	323,058	0,018
Ba	II	233,527	0,0040	V	II	290,882	0,0088				

11.4 Postup při vývoji metodiky a závěr pro správnou laboratorní praxi

Při vývoji metodiky stanovení je vhodné postupovat podle určitého schématu. Postup optimalizace měření s ICP může být zachycen v následujících bodech:

1. Na základě známého složení typu vzorku se zvolí vhodné spektrální čáry. Kritériem jsou požadované meze detekce, citlivost čar a případné spektrální interference.
2. Ověří se linearita kalibrace k vyloučení případné samoabsorpce.
3. Pro očekávané koncentrace a koncentrační poměry jednotlivých složek se měřením jednoprvkových roztoků interferentů ověří předpokládané spektrální interference a zvolí se body pro korekci pozadí.
4. Optimalizují se parametry ICP: příkon do plazmatu, průtok nosného plynu, rychlost čerpání roztoku do zmlžovače v případě radiálního ICP výška pozorování, v případě axiálního ICP centrování kanálu vůči optické ose. Optimalizace se provede s čistými roztoky s cílem dosáhnout obvykle maximálního poměru signál/pozadí a minimálního poměru signál/šum. Čistým roztokem se rozumí roztok obsahující analyt v prostředí pouze zředěné kyseliny (k zabránění hydrolyze) a odpovídající slepý roztok. Měření se

provádí s vypnutou korekcí pozadí, aby se neztratily informace o změnách pozadí, měřeného on-peak při zmlžování slepého roztoku.

5. Za optimalizovaných podmínek se ověří vliv kyselin a tavidel používaných k rozkladu vzorku na směrnice kalibračních závislostí. Změří se velikost nespektrální interference osnovy (obvykle deprese signálu ve srovnání s čistými roztoky) a závislost této nespektrální interference na koncentraci tavidel a kyselin v přiměřeném rozmezí. Ověří se linearita kalibračních závislostí pro požadovaný koncentrační rozsah. Vyhodnotí se kompenzace efektu osnovy porovnávacími prvky. Vyvodí se závěry pro přípravu kalibračních roztoků z hlediska obsahu tavidel a kyselin, zejména rozmezí obsahů těchto reagentů, při nichž není pozorována změna analytických signálů.
6. Jestliže byly zjištěny podle bodu 2 spektrální interference, které nelze korigovat měřením a odečtem pozadí, změní se hodnoty korekčních faktorů v přítomnosti tavidel a kyselin používaných k rozkladu. Korekční faktory takto zjištěné mají obvykle mírně odlišné hodnoty ve srovnání s hodnotami naměřenými s čistými roztoky. Určí se meze detekce v přítomnosti osnovy.
7. Řízenou změnou parametrů ICP v definovaném malém rozmezí (průtoky, příkon, výška pozorování) se změní trendy signálů jednotlivých analytů v úplné osnově (včetně tavidla a kyselin) a zjistí se, zda jsou tyto trendy kompenzovány porovnávacími prvky. Tyto trendy lze pak předpokládat v případě driftu přístroje.
8. Vyhodnotí se kompenzace skutečného driftu porovnávacím prvkem v průběhu měření modelového nebo vybraného sériového vzorku v delším časovém úseku. Zvolí se optimální porovnávací prvek. Odhadne se nutný časový interval mezi provedením kalibrací (rekalibrací).
9. Zjistí se opakovatelnost měření a shodnost s certifikovanými hodnotami referenčních materiálů případně modelových vzorků, pokud nejsou referenční materiály k dispozici.

Přiměřenou pozornost je třeba věnovat přípravě roztoků pro optimalizaci i kalibračních roztoků a modelových vzorků. Je prokázáno, že nezanedbatelná část problémů měření s ICP je způsobena právě hrubými chybami v této pracovní fázi. Při přípravě multielementárních pracovních roztoků z několika zásobních roztoků mohou proběhnout nežádoucí chemické reakce mezi ionty a ovlivnit tak správnost složení pracovních roztoků. Příkladem může být přidavek zásobního roztoku prvku (Ti, Nb, Ta) obsahujícího malé množství kyseliny fluorovodíkové do skleněné odměrné baňky. Zásobní roztoky obsahující analyty ve formě síranů nejsou vhodné pro přípravu některých multielementárních roztoků.

Při měření je třeba brát v úvahu paměťové efekty. Sérii měřených roztoků je vhodné uspořádat tak, aby byly nejdříve zmlžovány roztoky obsahující stopové koncentrace daného prvku a posléze roztoky obsahující daný prvek jako hlavní složku. Tímto opatřením se podstatně zkrátí čas potřebný pro vypláchnutí hadiček, zmlžovače, mlžné komory, a transportní trasy do ICP.

Závěrem lze konstatovat, že pro zavedení správné laboratorní praxe s ICP-AES je třeba spojit informace chemické a informace fyzikální. Spolehlivých analytických výsledků lze dosáhnout jen se znalostí problematiky reakcí iontů v roztocích a principů činnosti jednotlivých částí ICP analyzátoru.

12 Literatura

- [1] Eliezer Y., Eliezer S.: *The Fourth State of Matter - An Introduction to the Physics of Plasma*. Adam Hilger, Bristol 1989
- [2] Babat G. I.: *J. Instr. Electr. Eng. (London)* **94**, 27 (1947)
- [3] Margoshes M., Scribner B. F.: *Spectrochim. Acta* **15**, 138 (1959)
- [4] Koroljev V. V., Vajnštajn E. E.: *J. Anal. Chem. USSR* **14**, 731 (1959)
- [5] Reed T. B.: *J. Appl. Phys.* **32**, 821 (1961)
- [6] Wendt R. H., Fassel V. A.: *Anal. Chem.* **37**, 920 (1965)
- [7] Greenfield S., Jones I. L., Berry C. T.: *Analyst* **89**, 713 (1964)
- [8] Dunken H., Pforr G.: *Z. Phys. Chem.* **230**, 48 (1965)
- [9] Bordonalli C., Biancifiori M. A.: *Metallurgia Italiana* **8**, 631 (1967)
- [10] Mermet J. M., Robin J.: *Proc. 14th Coll. Spectrosc. Intern.*, Debrecen 1967, vol. **2**, 715, Hilger, London (1968)
- [11] Kleinmann I., Svoboda V.: *Anal. Chem.* **41**, 1029 (1969)
- [12] Kleinmann I., Čajko J.: *Spectrochim. Acta* **25 B**, 657 (1970)
- [13] Kleinmann I., Polej B.: *Chem. listy* **65**, 1 (1971)
- [14] Houk R. S., Fassel V. A., Flesh G. D., Svec H. J., Gray A. L., Taylor C. E.: *Anal. Chem.* **52**, 2283 (1980)
- [15] Nixon D. E., Fassel V. A., Kniseley R. N.: *Anal. Chem.* **46**, 210 (1974)
- [16] Dahlquist R. L.: *US Patent*, 3 832 600, Aug. 27, 1974
- [17] Dahlquist R. L.: *ICP Inf. Newslett.* **1**, 15 (1975)
- [18] Gunn A. M., Millard D. L., Kirkbright G. F.: *Analyst* **103**, 1066 (1978)
- [19] Aziz A., Broekaert J. A. C., Leis F.: *Spectrochim. Acta* **37B**, 369 (1982)
- [20] Human H. G. C., Scott R. H., Oakes A. R., West C. D.: *Analyst* **101**, 265 (1976)
- [21] Scott R. H.: *Spectrochim. Acta* **33B**, 123 (1978)
- [22] Aziz A., Broekaert J. A. C., Leis F., Laqua K.: *Spectrochim. Acta* **39B**, 1091 (1984)
- [23] Ohls K., Sommer D.: *Fresenius Z. Anal. Chem.* **296**, 241 (1979)
- [24] Abercrombie F. N., Silvester M. D., Stoute G. S.: *ICP Inf. Newslett.* **2**, 309 (1977)
- [25] Thompson M., Goulter J. E., Sieper F.: *Analyst* **106**, 32 (1981)
- [26] Carr J. W., Horlick G.: *Spectrochim. Acta* **37B**, 1 (1982)
- [27] Salin E.D., Horlick G.: *Anal. Chem.* **51**, 2284 (1979)
- [28] Sommer D., Ohls K.: *Fresenius Z. Anal. Chem.* **304**, 97 (1980)
- [29] Kirkbright G. F., Walton S. J.: *Analyst* **107**, 276 (1982)
- [30] Lerner C.: *Int. Winter Conf. Developments in Atomic Plasma Spectrochemical Analysis*, San Chuan, Puerto Rico, 7.-11.1., 1980, Abstr. 69.
- [31] Fuller C. W., Hutton R. C., Preston B.: *Analyst* **106**, 1266 (1981)

- [32] Wolcott J. F., Sobel C. B.: Appl. Spectrosc. **32B**, 591 (1978)
- [33] Broekaert J. A. C., Leis F.: Fresenius Z. Anal. Chem. **300**, 22 (1982)
- [34] Sommer D., Ohls K., Koch A.: Fresenius Z. Anal. Chem. **306**, 372 (1981)
- [35] Pickford C. J.: Analyst **106**, 464 (1981)
- [36] Fassel V.A., in: Inductively Coupled Plasma Analytical Atomic Spectrometry, ed.: Montaser A., Golightly D. W.: VCH Publishers, New York 1992
- [37] Chen F. F.: Úvod do fyziky plazmatu, Academia, Praha 1984
- [38] Decker R. J.: Spectrochim. Acta **35B**, 19 (1980)
- [39] Meyer G. A.: Winter Conf. on Plasma Spectrochemistry 2.- 8.1.1986, Kailua - Kona, Hawaii
- [40] Bollo - Kamara A., Coddig E. G.: Spectrochim. Acta **36B**, 973 (1981)
- [41] Moisan M., Leprince P., Beaudry C., Bloyet E.: U.S. Patent 4 049 940 (1977)
- [42] Hubert J., Moisan M., Richard A.: Spectrochim. Acta **33**, 1 (1979)
- [43] Abdallah M. H., Coulombe S., Mermet J.-M., Hubert J.: Spectrochim. Acta **37B**, 583 (1982)
- [44] Feuerbacher H.: ICP Inf. Newsl. **6**, 571 (1981)
- [45] Dahmen J.: ICP Inf. Newsl. **6**, 576 (1981)
- [46] Otruba V., Sommer L.: *Emisní spektrometrie se zvýšeným rozlišením ve vysokoteplotních plamenech*, in: Sommer a kol.: *Optická emisní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu a vysokoteplotních plamenech*, Pokroky chemie **24**, Academia, Praha, 1992
- [47] Scott R. H., Fassel V. A., Kniseley R. N., Nixon D. E.: Anal. Chem. **46**, 75 (1974)
- [48] Buttler C. C., Kniseley R. N., Fassel V. A.: Anal. Chem. **47**, 825 (1975)
- [49] Fassel V. A., Peterson C. A., Abercrombie F. N., Kniseley R. N.: Anal. Chem. **48**, 516 (1976)
- [50] Olson K. W., Haas W. J. Jr., Fassel V. A.: Anal. Chem. **49**, 632 (1977)
- [51] Winge R. K., Fassel V. A., Kniseley R. N., de Kalb E., Haas W. J. Jr.: Spectrochim. Acta **32B**, 327 (1977)
- [52] Abdallah M. H., Diemiaszonek R., Jarosz J., Mermet J.-M., Robin J., Trassy C.: Anal. Chim. Acta **84**, 271 (1976)
- [53] Abdallah M. H., Mermet J.-M., Trassy C.: Anal. Chim. Acta **87**, 329 (1976)
- [54] Boumans P. W. J. M., de Boer F. J., Dahmen J. F., Hoelzel H., Meier A.: Spectrochim. Acta **30B**, 449 (1975)
- [55] Boumans P. W. J. M., de Boer F. J.: Spectrochim. Acta **31B**, 355 (1976)
- [56] Boumans P. W. J. M., de Boer F. J.: ICP Inf. Newsl. **3**, 228 (1977)
- [57] Boumans P. W. J. M., de Boer F. J.: Spectrochim. Acta **32B**, 365 (1977)
- [58] Boumans P. W. J. M.: Fresenius' Z. Anal. Chem. **229**, 337 (1979)
- [59] Dagnall R. M., Smith D. J., West T. S., Greenfield S.: Anal. Chim. Acta **54**, 397 (1971)
- [60] Greenfield S., Jones I. L., Mc Geachin M. McD., Smith P. B.: Anal. Chim. Acta **74**, 225 (1975)
- [61] Greenfield S.: ICP Inf. Newsl. **2**, 167 (1976)
- [62] Greenfield S., Mc Geachin M. McD., Smith P. B.: Anal. Chim. Acta **84**, 67 (1976)
- [63] Greenfield S.: Anal. Chim. Acta **100**, 101 (1978)
- [64] Greenfield S., Burns D. T.: Anal. Chim. Acta **113**, 205 (1980)
- [65] Broekaert J. A. C.: Spectrochim. Acta **36B**, 563 (1981)
- [66] Broekaert J. A. C., Leis F., Laqua K.: Talanta **28**, 745 (1981)
- [67] Broekaert J. A. C.: Spectrochim. Acta **37B**, 69, 359, 727 (1982)
- [68] Brenner I. B., Watson A. E., Steel T. W., Jones E. A., Gonvalves M.: Spectrochim. Acta **36B**, 785 (1981)
- [69] Ohls K.: ICP Inf. Newsl. **4**, 532 (1979)
- [70] Chan S. K., Montaser A.: Spectrochim. Acta **40B**, 1467 (1985)

- [71] Meyer G. A., Thompson M. D.: *Spectrochim. Acta* **40B**, 195 (1985)
- [72] Meyer G. A., Barnes R. M.: *Spectrochim. Acta* **40B**, 893 (1985)
- [73] Kovačič N., Meyer G. A., Liu-Ke Ling, Barnes R. M.: *Spectrochim. Acta* **40B**, 943 (1985)
- [74] Montaser A., Fassel V. A.: *Appl. Spectrosc.* **36**, 613 (1978)
- [75] Montaser A., Montazavi J.: *Anal. Chem.* **52**, 255 (1980)
- [76] Montaser A., Fassel V. A., Zalewski J.: *Appl. Spectrosc.* **35**, 292 (1981)
- [77] Mermet J. M., Poussel E.: *Stage GAMS, Spectrométrie d'émission plasma*, Université Claude Bernard, Lyon, 11-14 Mai 1993
- [78] Montaser A., Golightly D. W.: *Inductively Coupled Plasma Analytical Atomic Spectrometry*, VCH Publishers, New York 1985
- [79] Boumans P. W. J. M., Lux-Steiner M. Ch.: *Spectrochim. Acta* **37B**, 97 (1982)
- [80] Ripson P. A. M., de Galan L.: *Spectrochim. Acta* **38B**, 707 (1983)
- [81] Gross B., Gryc B.: *Technika plazmatu*, SNTL, Praha 1976
- [82] Lochte-Holtgreven V.: *Metody issledovanija plazmy* (ruský překlad), Mir, Moskva 1971
- [83] Boumans P. W. J. M.: *Theory of Spectrochemical Excitation*, Wiley, New York 1968
- [84] *Bull. Českoslov. Spektroskop. Společnosti* **13** (1973)
- [85] *Bull. Českoslov. Spektroskop. Společnosti* **35** (1981)
- [86] Furuta N., Horlick G.: *Spectrochim. Acta* **37B**, 53 (1982)
- [87] Matooka J. M., Mosier E. L., Sutley S. J., Viets J. B.: *Appl. Spectrosc.* **33**, 456 (1979)
- [88] Raaijmakers I. J. M. M., Boumans P. W. J. M., van der Sijde B., Schramm D. C.: *Spectrochim. Acta* **38B**, 697 (1983)
- [89] Gunter W. H., Visser K., Zeeman P. B.: *Spectrochim. Acta* **40B**, 617 (1985)
- [90] Alder J. F., Bombelka R., Kirkbright G. F.: *Spectrochim. Acta* **35B**, 163 (1980)
- [91] Gunter W. H., Visser K., Zeeman P. B.: *Spectrochim. Acta* **38B**, 15 (1983)
- [92] Faires L. M., Palmer B. A., Engelman R., Niemczyk T.: *Spectrochim. Acta* **39B**, 819 (1984)
- [93] Blades M. W., Caughlin B. L.: *Spectrochim. Acta* **40B**, 579 (1985)
- [94] Kawaguchi H., Ito T., Mizuike A.: *Spectrochim. Acta* **36B**, 615 (1981)
- [95] Capelle B., Mermet J. M., Robin J.P.: *Appl. Spectrosc.* **36**, 102 (1982)
- [96] Kornblum G. R., de Galan L.: *Spectrochim. Acta* **32B**, 455 (1977)
- [97] Webb B. D., Denton M. B.: *Spectrochim. Acta* **41B**, 361 (1986)
- [98] Mills J. W., Hieftje G.: *Spectrochim. Acta* **39B**, 859 (1984)
- [99] Blades M. W., Hieftje G.: *Spectrochim. Acta* **37B**, 191 (1982)
- [100] Blades M. W.: *Spectrochim. Acta* **37B**, 869 (1982)
- [101] Furuta N., Nojiri Y., Fuwa K.: *Spectrochim. Acta* **40B**, 423 (1985)
- [102] Furuta N.: *Spectrochim. Acta* **41B**, 115 (1986)
- [103] de Galan L.: *Spectrochim. Acta* **39B**, 537 (1984)
- [104] Schramm D. C., Raaijmakers I. J. M. M., van der Sijde B., Schenklaars H. J. W., Boumans P. W. J. M.: *Spectrochim. Acta* **38B**, 1549 (1983)
- [105] Houk R. S., Svec H. J., Fassel V. A.: *Appl. Spectrosc.* **35**, 380 (1981)
- [106] Green J. M., Webb C. E.: *J Phys. B*, **7**, 1698 (1974)
- [107] Polak L. S., Slovetskii D. I.: *Opt. Spectrosc.* **36**, 618 (1974)
- [108] Mermet J. M., Trassy C.: *Rev. Phys. Appliqué* **12**, 1219 (1977)
- [109] Uchida H., Tanabe K., Nojiri Y., Haraguchi N., Fuwa K.: *Spectrochim. Acta* **35B**, 881 (1980)
- [110] Nojiri Y., Tanabe K., Uchida H., Haraguchi N., Fuwa K., Winefordner J. D.: *Spectrochim. Acta* **38B**, 61 (1983)
- [111] Mermet J. M.: *C. R. Acad. Sci. Paris*, **281 B**, 273 (1975)
- [112] Boumans P. W. J. M.: *Spectrochim. Acta* **37B**, 75 (1982)

- [113] Lovett J. R.: *Spectrochim. Acta* **37B**, 969 (1982)
- [114] Hieftje G. M., Rayson G. D., Olesik J. V.: *Spectrochim. Acta* **40B**, 167 (1985)
- [115] Boumans P. W. J. M., de Boer F. J.: *Spectrochim. Acta* **30B**, 309 (1975)
- [116] Blades M. W., Horlick G.: *Spectrochim. Acta* **36B**, 861 (1981)
- [117] Koirtiyohann S. R., Jones J. S., Jester P. C., Yates D. A.: *Spectrochim. Acta* **36B**, 49 (1981)
- [118] Edmonds T., Horlick G.: *Appl. Spectrosc.* **22**, 68 (1977)
- [119] Blades M. W., Horlick G.: *Spectrochim. Acta* **36B**, 881 (1981)
- [120] Alkemade C. Ph.: *Spectrochim. Acta* **38B**, 1395 (1983)
- [121] Kornblum G. R., de Galan L.: *Spectrochim. Acta* **29B**, 249 (1974)
- [122] Danielsson A.: *ICP Inf. Newslett.* **4**, (1978)
- [123] Danielsson A., Lindblom P.: *Appl. Spectrosc.* **30**, 151 (1976)
- [124] Eckert U. H., Danielsson A.: *Spectrochim. Acta* **38B**, 15 (1983)
- [125] Walters P. E., Long G. L., Winefordner J. W.: *Spectrochim. Acta* **39B**, 69 (1984)
- [126] Gunter W. H., Visser K., Zeeman P. B.: *Spectrochim. Acta* **37B**, 571 (1982)
- [127] Kawaguchi H., Ito T., Ota K., Mizuike A.: *Spectrochim. Acta* **35B**, 199 (1980)
- [128] Horlick G., Blades M. W.: *Appl. Spectrosc.* **34**, 2 (1980)
- [129] Dubé G., Boulos M. J.: *Can. J. Spectrosc.* **22**, 68 (1977)
- [130] Kanický V.: *Kandidátská disertace*, Masarykova universita, Brno, 1990
- [131] Kanický V., Toman J., Otruba V., Sommer L.: *Coll. Czech. Chem. Commun.* **58**, 1013 (1993)
- [132] Kanický V., Toman J., Maleček M.: 7. československá spektroskopická konference a VIII. CANAS, České Budějovice 1984, Abstract of Papers, Poster 49.
- [133] Boumans P. W. J. M.: *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Part I*, John Wiley & Sons, New York 1985
- [134] Anderson T. A., Burns D. W., Parsons M. L.: *Spectrochim. Acta* **39B**, 559 (1984)
- [135] Larson G. F., Fassel V. A., Scott R. H., Kniseley R. N.: *Anal. Chem.* **47**, 238 (1975)
- [136] van der Plas P. S. S., de Galan L.: *Spectrochim. Acta* **39B**, 1169 (1984)
- [137] Veillon C., Margoshes M.: *Spectrochim. Acta* **23B**, 503 (1968)
- [138] Dahlquist R. L., Knoll J. W.: *Appl. Spectrosc.* **32**, 1 (1978)
- [139] Maessen F. J. M. J., Balke J., de Boer J. L. M.: *Spectrochim. Acta* **38B**, 115 (1983)
- [140] Myers S. A., Tracy D. H.: *Spectrochim. Acta* **38B**, 1227 (1983)
- [141] Shen Xi-en, Chen Qi-lang: *Spectrochim. Acta* **38B**, 115 (1983)
- [142] Ishii H., Satoh K.: *Talanta* **30**, 111 (1983)
- [143] Zadgorska Z., Nickel H., Mazurkiewicz M., Wolff G.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **314**, 356 (1983)
- [144] Wandt M. A. E., Pougnet M. A. B., Rodgers A. L.: *Analyst* **109**, 1071 (1984)
- [145] Imbert J. L., Mermet J.-M.: *Analisis* **12**, 209 (1984)
- [146] Botto R. I.: *Spectrochim. Acta* **40B**, 397 (198)
- [147] Belchamber R. M., Betteridge D., Wade A. P., Cruickshank A. J., Davison P.: *Spectrochim. Acta* **41B**, 503 (1986)
- [148] Farino J., Miller J. R., Smith D. D., Browner R.F.: *Anal. Chem.* **59**, 2303 (1987)
- [149] Longerich H. P.: *J. Anal. Atom. Spectrom.* **4**, 665 (1989)
- [150] Yoshimura E., Suzuki H., Yamazaki S., Toda S.: *Analyst* **115**, 167 (1990)
- [151] Goldwasser A., Mermet J. M.: *Spectrochim. Acta* **41B**, 725 (1986)
- [152] Marichy M., Mermet M., Murillo M., Poussel E., Mermet J. M.: *J. Anal. Atom. Spectrom.* **4**, 209 (1989)
- [153] Borowiec J. A., Boorn A. W., Dillard J. H., Cresser M. S., Browner R. F., Matheson M. J.: *Anal. Chem.* **52**, 1054 (1980)
- [154] Marichy M., Mermet M., Mermet J. M.: *Spectrochim. Acta* **45B**, 1195 (1990)

- [155] Boumans P. W. J. M., de Boer F. J.: *Spectrochim. Acta* **27B**, 391 (1972)
- [156] Weiss A. D., Savage R. N., Hieftje G. M.: *Anal. Chim. Acta* **124**, 245 (1981)
- [157] Heald M. A., Wharton J. B.: *Plasma Diagnostics with Microwaves*, Wiley, New York (1965)
- [158] Drešvin S.V.: *Physics and Technology of Low Temperature Plasmas*, Atomizdat Moskva (1972)
- [159] Kanický V., Otruba V.: *Scripta Fac. Sci. Nat. Univ. Masaryk. Brun.* **24**, (Chemistry), 19 (1994)
- [160] Rybarczyk J. P., Jester C. P., Yates D. A., Koirtzmann S. R.: *Anal. Chem.* **54**, 2162 (1982)
- [161] Faires L. M., Apel C. T., Niemczyk T. M.: *Appl. Spectrosc.* **37**, 558 (1983)
- [162] Maessen F. J. M. J., Balke J., de Boer J. L. M.: *Spectrochim. Acta* **37B**, 517 (1982)
- [163] Houk R. S., Olivarez J. A.: *Spectrochim. Acta* **39B**, 575 (1984)
- [164] Caughlin B. L., Blades M. W.: *Spectrochim. Acta* **40B**, 1539 (1985)
- [165] Prell L. J., Monnig C., Harris R. E., Koirtzmann S. R.: *Spectrochim. Acta* **40B**, 1401 (1985)
- [166] Aeschbach F.: *Spectrochim. Acta* **37B**, 987 (1982)
- [167] Browner R. F., Black M. S., Boorn A. W.: *ICP Inf. Newslett.* **6**, 365(1980)
- [168] Kornahrens H., Cook K. D., Armstrong D. W.: *Anal. Chem.* **54**, 1325 (1982)
- [169] Browner R. F., Boorn A. W., Smith D. D.: *Anal. Chem.* **54**, 1411 (1982)
- [170] Cresser M. S., Browner R. F.: *Spectrochim. Acta* **39B**, 85 (1984)
- [171] Gustavsson A.: *Spectrochim. Acta* **39B**, 743 (1984).
- [172] Gustavsson A.: *Anal. Chem.* **55**, 94 (1983)
- [173] Horlick G., Blades M. W.: *Appl. Spectrosc.* **34**, 229 (1980)
- [174] Mermet J. M.: *Spectrochim. Acta* **44B**, 1109 (1989)
- [175] Mermet J. M.: *Anal. Chim. Acta* **250**, 85 (1991)
- [176] Chudinov E. G., Ostrouchova I. I., Varvarina G.: *Fresenius J. Anal. Chem.* **335**, 25 (1989)
- [177] Fernandez A., Murillo M., Carion N., Mermet J. M.: *J. Anal. Atom. Spectrom.*
- [178] Novotný I., Farinas J. C., Wan J. L., Poussel E., Mermet J. M.: *Spectrochim. Acta*, Part B, **51**, 1517 (1996).
- [183] Rezaaiyan R., Hieftje G. M., Anderson K., Kaiser H., Meddings B.: *Appl. Spectrosc.* **36**, 627 (1982)
- [184] Rezaaiyan R., Olesik J. W., Hieftje G. M. : *Spectrochim. Acta* **40B**, 73 (1985)
- [185] Ng R. C., Kaiser H., Meddings B.: *Spectrochim. Acta* **40B**, 1457 (1985)
- [186] Angleys G., Mermet J. M.: *Appl. Spectrosc.* **38B**, 647 (1984)
- [187] Browner R., Boorn A.: *Anal. Chem.* **56**, 786A-798A (1984).
- [188] Kniseley R. N., Amenson H., Butler C. C., Fassel V. A.: *Appl. Spectrosc.* **28**, 285–286 (1974).
- [189] Meinhard J. E.: *ICP Inf. Newsl.* **2**, 163–165 (1976).
- [190] Babington R. S.: *U.S. Patents*: 3,421,692; 3,421,699; 3,425,058; 3,425,059; 3,504,859 (1969).
- [191] Garbarino J. R., Taylor H. E.: *Appl. Spectrosc.* **34**, 584-590 (1980).
- [192] Wolcott J. F., Sobel C.: *Appl. Spectrosc.* **32**, 591-593 (1978).
- [193] Suddendorf R. F., Boyer K. W.: *U.S. Patent* 4,206,160 (1980).
- [194] Sharp B. L.: *J. Anal. At. Spectrom.* **3**, 613-652; 939-963 (1988).
- [195] Dunken H., Pforr G.: *Z. Phys. Chem.* **230**, 48 (1965).
- [196] Berndt H., Schaldach B.: *Fresenius Z. Anal. Chem.* **335**, 367-369 (1989).
- [197] Koropchak J. A., Aryamanya-Mugisha H., Winn D. H.: *J. Anal. At. Spectrom.* **3**, 799-802 (1988).

- [198] Convers T. S., Yang J. F., Koropchak J. A.: *Spectrochim. Acta, Part B*, **52**, 8, 1087-1104 (1997).
- [199] Wiederin D. R., Smith F. G., Houk R. S.: *Anal. Chem.* **63**, 219-225 (1991).
- [200] Debrah E., Beres S. A., Gluodenis T. J., Thomas R. J., Denoyer E. R.: *At. Spectrosc.* **16**, 5, 197-202 (1995).
- [201] Vanhaecke F., Van Holderbeke M., Moens L., Dams R.: *J. Anal. At. Spectrom.* **11**, 8, 543-548 (1996).
- [202] Gustavsson A. G. T.: in Montaser A., Golightly D. W. (Eds.): *Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*, 2nd ed. WCH Publishers, New York, Weinheim, Cambridge, 1992, s. 679-720.
- [203] Maestre S., Mora J., Todoli J. L., Canals A.: *J. Anal. At. Spectrom.* **14**, 1, 61-67 (1999).
- [204] Todoli J. L., Maestre S., Mora J., Canals A., Hernandis V.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* **368**, 8, 773-779 (2000).
- [205] Todoli J. L., Mermet J. M.: *J. Anal. At. Spectrom.* **16**, 5, 514-520 (2001).
- [206] Nixon D. E., Fassel V. A., Kniseley R. N.: *Anal. Chem.* **46**, 210-213 (1974).
- [207] Gunn A. M., Millard D. L., Kirkbright G. F.: *Analyst* **103**, 1066-1073 (1978).
- [208] Aziz A., Broekaert J. A., C. Leis F.: *Spectrochim. Acta, Part B*, **37**, 369-379 (1982).
- [209] Thompson M., Pahlavanpour B., Walton S. J., Kirkbright G. F.: *Analyst* **103**, 568-579 (1978).
- [210] Pickford C. J.: *Analyst* **106**, 464-466 (1981).
- [211] Black M. S., Browner R. D.: *Anal. Chem.* **53**, 249-253 (1981).
- [212] Evans E. H., Chenery S., Fisher A., Marshall J., Sutton K.: **14**, 997-1004 (1999).
- [213] Hill S. J., Chenery S., Dawson J. B., Evans E. H., Fisher A., Price W. J., Smith C. M. M., Sutton K. L., Tyson J. F.: *J. Anal. At. Spectrom.* **15**, 763-805 (2000).
- [214] Montaser A., Minnich M. G., Liu H., Gustavsson A. G. T., Browner R. F.: in Montaser A. (Ed.): *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, Wiley-VCH, New York, USA, 1998, s. 335-420.
- [215] Greenfield S. Montaser A.: in Montaser A., Golightly D. W. (Eds.), *Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*, 2nd ed. WCH Publishers, New York, Weinheim, Cambridge, 1992, s. 220-247.
- [216] McLeod C. W., Routh M. W., Tikkanen M. W.: in Montaser A., Golightly D. W. (Eds.), *Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*, 2nd ed. WCH Publishers, New York, 1992, s. 721-780.
- [217] Lerner C.: *Abstract 69*, International Winter Conference "Developments in Atomic Plasma Spectrochemical Analysis". San Juan, Puerto Rico, 7.-11. 1. 1980.
- [218] Fuller C., W. Hutton R. C., Preston B.: *Analyst* **106**, 913-920 (1981).
- [219] Halicz L., Brenner I. B.: *Spectrochim. Acta, Part B*, **42**, 1-2, 219-225 (1987).
- [220] Long G. L., Brenner I. B.: *J. Anal. At. Spectrom.* **5**, 495 (1990).
- [221] Halicz L., Brenner I. B., Yoffe O.: *J. Anal. At. Spectrom.* **8**, 3, 475-480 (1993).
- [222] Barth P., Krivan V.: *J. Anal. At. Spectrom.* **9**, 7, 773-777 (1994).
- [223] Hauptkorn S., Krivan V., Gercken B., et al.: *J. Anal. At. Spectrom.* **12**, 4, 421-428 (1997).
- [224] Barth P., Hauptkorn S., Krivan V.: *J. Anal. At. Spectrom.* **12**, 12, 1351-1358 (1997).
- [225] Barth P., Hauptkorn S., Krivan V.: *J. Anal. At. Spectrom.* **12**, 12, 1359-1365 (1997).
- [226] Schaffer U., Krivan V.: *Anal. Chem.* **70**, 3, 482-490 (1998).
- [227] Lucic M., Krivan V.: *Fresenius J. Anal. Chem.* **363**, 1, 64-72 (1999).
- [228] Schaffer U., Krivan V.: *Anal. Chem.* **71**, 4, 849-854 (1999).
- [229] Friese K. C., Krivan V.: *Fresenius J. Anal. Chem.* **364**, 1-2, 72-78 (1999).
- [230] Kántor T., Gücer S.: *Spectrochim. Acta, Part B*, **54**, 763-772 (1999).
- [231] Kántor T.: *Spectrochim. Acta, Part B*, **55**, 431-448 (2000).

- [232] Salin E. D., Horlick G.: *Anal. Chem.* **51**, 2284-2286 (1979).
- [233] Sommer D., Ohls K.: *Fresenius Z. Anal. Chem.* **304**, 97-103 (1980).
- [234] Kirkbright G. F., Walton S. J.: *Analyst* **107**, 276-281 (1982).
- [235] Brenner I. B., Lorber A., Goldbart Z.: *Spectrochim. Acta, Part B*, **42**, 1-2, 207-217 (1987).
- [236] Plško E.: CANAS 93, Universität Leipzig, Proceedings (Ed. Dittrich K., Weltz B.), pp. 741-746 (1993).
- [237] Karanassios V., Wood T. J.: *Appl. Spectrosc.* **53**, 2, 197-204 (1999).
- [238] Badieli H. R., Karanassios V.: *J. Anal. At. Spectrom.* **14**, 4, 603-605 (1999).
- [239] Karanassios V., Grishko V., Reynolds G. G.: *J. Anal. At. Spectrom.* **14**, 4, 565-570 (2000).
- [240] Badieli H. R., Karanassios V.: **15**, 9, 1057-1062 (2000).
- [241] Wood T. J., Karanassios V.: *Can. J. Anal. Sci. Spect.* **45**, 2, 48-52 (2000).
- [242] Van der Wilp W., Karanassios V.: *Fresenius J. Anal. Chem.* **368**, 7, 734-736 (2000).
- [243] Sing R.: *Spectrochim. Acta, Part B*, **54**, 411-441 (1999).
- [244] Human H. G. C., Scott R. H., Oakes A. R., West C. D.: *Analyst* **101**, 265-271 (1976).
- [245] Scott R. H.: *Spectrochim. Acta, Part B*, **33**, 123-125 (1978).
- [246] Aziz A., Broekaret J. A., C. Laqua K., Leis F.: *Spectrochim. Acta, Part B*, **39**, 1091-1103 (1984).
- [247] Ohls K., Sommer D.: *Fresenius Z. Anal. Chem.* **296**, 241-246 (1979).
- [248] Slickers K.: *Automated atomic emission spectroscopy*, Brühlsche Universitätsdruckerei, s 124-127, Giessen, 1993.
- [249] Günther D., Jackson S. E., Longerich H. P.: *Spectrochim. Acta, Part B*, **54**, 381-409 (1999).
- [250] Jones L. J., Dahlquist R. L., Hoyt R. E.: *Appl. Spectrosc.* **25**, 628-631 (1971).
- [251] Dahlquist R. L., Knoll J. W., Hoyt, R. E.: *Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy*, paper reprint from Applied Research Laboratories (1975).
- [252] Brenner I. B., Zander A., Kim S., Holloway C.: *Spectrochim. Acta, Part B*, **50**, 565-582 (1995).
- [253] Maiman T. H.: *Nature*, **187**, 493 (1960).
- [254] Abercrombie F. N., Silvester M., D., Murray A. D., Barringer A. R.: in *Applications of ICP to emission spectrometry*, ed. Barnes R. M. Franklin Institute Press, Philadelphia, 1978, pp. 121-145.
- [255] Thompson M., Goulter J. E., Sieper F.: *Analyst* **106**, 32-39 (1981).
- [256] Gray A. L.: *Analyst* **110**, 551-556 (1985).
- [257] Gouy C. L.: *Ann. Chim. Phys.* **18**, 5-110 (1879).
- [258] Nukiyama S., Tanasawa R.: *Trans. Soc. Mech. Eng.* **4**, 86 (1938); *ibid* **5**, 63 (1939).
- [259] *Firemní literatura Pye-Unicam*, PU 7450, 1992
- [260] Apel C. T., Bieniewski T. M., Cox L. E., Steinhaus D. W.: *ICP Inf. Newslett.* **3**, 1 (1977).
- [261] Burgener Research, Inc., Mississauga, Ont., Kanada, firemní materiály.
- [262] Wood W. R., Loomis A. L.: *Phil. Mag. Ser. VII*, **4**, 417-436 (1927).
- [263] Dunken H., Pforr G., Mikkeleit W., Geller K.: *Spectrochim. Acta, Part B*, **20**, 1531 (1954).
- [264] Hoare H. C., Mostyn R. A.: *Anal. Chem.* **39**, 1153 (1967).
- [265] Catterick T., Hickmann D. A.: *Analyst* **104**, 516 (1979).
- [266] Havelka B., Kepřt E., Hansa M.: *Spektrální analýza 1*, Nakladatelství ČSAV, Praha 1957.
- [267] Mermet J. M.: *Spectrochim. Acta, Part B*, 1657-1672 (2001).

- [268] Sweedler J. V. Bilhorn R. B. Epperson P. M. Sims G. R. Denton M. B.: *Anal. Chem.* **60**, 4, 282A-291A, (1988).
- [269] Sweedler J. V. Bilhorn R. B. Epperson P. M. Sims G. R. Denton M. B.: *Anal. Chem.* **60**, 5, 327A-335A, (1988).
- [270] Barnard T. W, Crockett M. I. Ivaldi J. C. Lundberg P. I.: *Anal. Chem.* **65**, 1225-1230 (1993).
- [271] Barnard T. W, Crockett M. I. Ivaldi J. C. Lundberg P. I. Yates D. A. Levine P. A. Sauer D. J.: *Anal. Chem.* **65**, 1231-1239 (1993).
- [272] Doerffel K., Eckschlager K.: *Optimální postupy chemické analýzy*, SNTL Praha, 1985
- [273] Poussel M., Mermet J. M., Samuel O.: *Spectrochim. Acta, Part B*, **48**, 743 (1993)
- [274] Carré M., Poussel E., Mermet J.-M.: *J. Anal. Atom. Spectrom.* **7**, 791 (1992)
- [275] Mermet J. M.: *Anal. Chim. Acta* **250**, 85 (1991)
- [276] Belchamber R. M., Horlick G.: *Spectrochim. Acta, Part B*, **37**, 1037 (1982)
- [277] Myers S. A., Tracy D. H.: *Spectrochim. Acta, Part B*, **38**, 1227 (1983)
- [278] Belchamber R. M., Horlick G.: *Spectrochim. Acta, Part B*, **37**, 17 (1982)
- [279] Lorber A. Goldbart Z.: *Anal. Chem.* **56**, 37 (1984)
- [280] Lorber A., Goldbart Z.: Eldan M.: *Anal. Chem.* **56**, 43 (1984)
- [281] Ramsey M. H., Thompson M.: *Analyst* **109**, 1625 (1984)
- [282] G. F., Fassel V. A.: *Appl. Spectrosc.* **33**, 592 (1979).
- [283] Kalivas J. H., Kowalski R.: *Anal. Chem.* **53**, 2207 (1985)
- [284] Pliško E.: *Chemia Analytyczna*, **35**, 237 (1990)
- [285] van Veen E.: *Appl. Spectrosc.* **43**, 96 (1989).
- [286] van Veen E.: *Spectrochim. Acta, Part B*, **45**, 313 (1990).