

VI. Analytické vlastnosti ICP-OES

VI.1 Úvod

Technika ICP-OES 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-OES obvykle splňuje požadavky na přesnost a správnost měření. Stanovení těchto obsahů je tradiční doménou atomové absorpční spektrometrie s plamenovou (FAAS) i bezplamenovou technikou atomizace (AAS s elektrotermickou atomizací ETAAS, AAS s technikou sudených par CV-AAS, AAS s technikou generování těkavých hydridů HG-AAS) a v řadě aplikací také stále polem 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-OES naproti tomu klade menší nároky na ředění vzorku a současně umožňuje stanovovat obsah daného analytu v různých typech vzorků s použitím působnosti molekulové absorpční spektrofotometrie UV-Vis („spektrofotometrie“). Určitá spektrofotometrická metoda je obvykle vypracována pro konkrétní typ materiálu a 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 FAAS má ICP-OES výhodu v tom, že nevyžaduje přídavky uvolňovacích činidel, spektrochemických tlumičů a ochranných komplexotvorných činidel. ETAAS 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 emisní spektrometrii. S ICP-OES lze jako víceprvkovou metodu srovnávat rentgenovou fluorescenční spektrometrii XRF. Tato nevyžaduje rozpouštění

vzorku, i když příprava pevných vzorků k analýze XRF rovněž zahrnuje řadu operací a přísad látek. Analytické vlastnosti ICP-OES lze shrnout do těchto bodů:

- Stanovení 73 prvků včetně P, S, Cl, Br, I.
- Rychlé simultánní a flexibilní sekvenční stanovení.
- Vysoká selektivita při adekvátním rozlišení spektrometru.
- Nízké meze detekce (0.1-10 ng/ml).
- Lineární dynamický rozsah 5-6 řádů u spektrálních čar nezatížených samoabsorpcí.
- Minimální interference osnovy při analýze roztoků za optimalizovaných podmínek zdroje ICP i bez použití provnávacího prvku nebo přizpůsobené kalibrace „matrix-matched“ ($< \pm 10\%$ rel.).
- Přesnost měření (0.5 - 2 % RSD).
- Správnost měření ($\sim 1\%$ RSD).
- Možnost zavádění kapalných, plyných i pevných vzorků.
- Běžné průtoky vzorku (ml/min) i průtoky s použitím mikrozmlžovačů ($\mu\text{l}/\text{min}$) při zachování mezí detekce.
- Vysoká rychlost analýz u simultánních systémů ($10^2 - 10^3$ /hod).
- Automatizovaný provoz s použitím programovatelných podavačů vzorků.

VI.2 Optimalizace podmínek měření s ICP-OES

V současné době využívají dva směry měření záření vzhledem k výboji ICP:

- a) kolmo k ose výboje, neboli *side-on view*, v současné době označovaný jako *radiální*;
- b) podél osy výboje, neboli *end-on view*, označovaný jako *axiální*.

Na trhu existují přístroje, které umožňují buď radiální nebo axiální měření, případně spektrometry poskytující obě možnosti, tzn. *dual view*. Signál se měří při optimálních podmínkách zdroje ICP. Pracovní parametry zdroje ICP jsou: příkon do plazmatu P , průtok vnějšího plazmového plynu F_p , průtok středního plazmového plynu F_a , průtok nosného plynu F_c , rychlost čerpání (průtok) vzorku do zmlžovače a v případě radiálního měření výška pozorování h_p . Při axiálním pozorování je clonou vymezen průřez analytického kanálu. Optimální poloha se pak získá vystředěním polohy kanálu (plazmové hlavice) v souřadnicích xy vůči poloze clony. Přesnost měření je ovlivněna integrační dobou t_{int} . Parametry P a F ovlivňují emisi a její prostorové rozdělení v závislosti na energii ionizace E_{il} a excitace E_{exc} , resp. v případě iontových čar (II) na $E_{sum} = E_{il} + E_{exc}$. Pro nastavení analytických podmínek je

třeba rámcově znát závislosti axiálního rozdělení intenzity emise čáry a pozadí na uvedených parametrech. Podrobně jsou tyto závislosti popsány v publikaci **4. kurs ICP spektrometrie, Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, Brno, 2008, ISBN 80-903732-4-0.**

Cílem optimalizace parametrů ICP výboje je nalezení podmínek měření, kdy je dosaženo nejlepších hodnot poměru signál/pozadí (S/B) a nejvyššího poměru signál/šum (S/N), tj. nejnížší relativní standardní odchylky měření s_r , (RSD_B , RSD_S). Tato oblast je označována jako normální analytická zóna (NAZ). Blíže k indukční cívce, pod NAZ , se nachází počáteční zářivá zóna (IRZ), v níž jsou pozorovány výrazné nespektrální interference.

Axiální a radiální rozdělení intenzity emise čar a pozadí při obvyklém průtoku $F_c \sim 1 \pm 0,1$ l/min a obvyklém příkonu $P \sim 1-1,3$ kW pro analýzu vodných roztoků je popsáno v následujících podkapitolách *VI.2.1 a VI.2.2.*

VI.2.1 Axiální rozdělení intenzity emise čar a pozadí

Při radiálním pozorování výboje jsou z celého analytického kanálu nejdůležitější 2 oblasti, totiž NAZ a IRZ . Analytická měření se provádějí v NAZ , avšak nesprávným nastavením podmínek měření může nastat situace, kdy se měření provádí částečně v IRZ . Chování spektrálních čar v této zóně je zmíněno proto, aby bylo zřejmé, jaké problémy mohou vzniknout při neoptimálních podmínkách.

- **V NAZ převažuje excitace atomů s vysokými hodnotami prvních ionizačních energií E_{i1} a excitace iontů.** 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 E_{sum} spektrálního přechodu, ani na E_{i1} atomů nebo E_{i2} jedenkrát nabitých iontů. Při optimálních podmínkách zpravidla nepřesahuje rozdíl vzdáleností těchto maxim od cívky hodnotu 4 mm. Optimální h_p obvykle odpovídá poloze maxim axiálního rozdělení intenzity iontových čar (**obr. 1a**). Intenzita takových čar je výrazně závislá na F_c a P a jejich chování neodpovídá koncepci *normových teplot* (*normová teplota* viz kap. II.5). V závislosti na instrumentaci je střed NAZ obvykle lokalizován mezi $h_p = 12$ až 18 mm. Některé atomové čáry prvků s vysokými hodnotami E_{exc} (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 (**obr. 1a**) a h_p maxim axiálních rozdělení jejich intenzit závisí na E_{exc} a je *nepřímo úměrná normové teplotě*, neboť teplota v indukční oblasti roste směrem k cívce.

- **V IRZ převažuje excitace atomů s nízkými a středními hodnotami E_{i1} .** Zde leží 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 a h_p těchto maxim jsou úměrné *normovým teplotám*. Emise těchto čar se mění s F_c a P jen málo. Příkladem je Ba I 553,548 nm (Obr. 1a). IRZ je nevhodná pro analýzu z důvodu nízkých hodnot S/B iontových čar a v případě všech čar kvůli nespektrálním interferencím. Na druhé straně emise atomových čar prvků s nízkými a středními E_{il} a jejich S/B jsou v NAZ pro analýzu dostatečné.

- V IRZ i NAZ klesá axiální rozdělení intenzity emise rekombinačního kontinua Ar s rostoucí h_p (Obr. 2a). Díky tomu S/B všech čar s rostoucí h_p roste, dosahuje maxima při vyšší h_p než emise čáry a po dosažení maxima klesá pozvolněji (Obr. 3a). Naproti tomu *molekulová emise* má průběh opačný, jak je zřejmé ze srovnání trendu pozadí v maximu pásu NH 336 nm a pozadí při vzdálenějších vlnových délkách, kde převládá spojitě záření argonu (Obr. 2b). Tuto skutečnost je třeba mít na paměti při měření pozadí v okolí čáry za účelem korekce pozadí.

Je zřejmé, že při radiálním (laterálním) měření hraje výška pozorování při níž je snímán signál z NAZ významnou roli.

VI.2.2 Radiální rozdělení intenzity emise čar a pozadí

Radiální rozdělení intenzity emise (emisivity) atomových i iontových čar vykazuje jeden ze dvou průběhů:

- ✓ jediné maximum ve středu kanálu,
- ✓ prstencovité maximum na rozhraní indukční oblasti a analytického kanálu.

V osovém řezu tedy dostáváme buď jedno nebo dvě maxima (obr. 1b). Je zřejmé že tvar radiálního rozdělení závisí na h_p , a podobně jako v případě axiálního rozdělení, i na P a F , zejména na F_c a dále na E_{exc} a E_i a na mechanismech excitace. Jak již bylo řečeno, zde uvedená radiální rozdělení odpovídají obvyklému průtoku $F_c \sim 1 \pm 0,1$ l/min a obvyklému příkonu $P \sim 1-1,3$ kW pro analýzu vodných roztoků.

- Radiální rozdělení intenzity emise atomových čar s nízkými a středními hodnotami E_{il} (např. Ba I 553,6 nm, Ca I 422,7 nm) mají jediné maximum v ose kanálu s výjimkou oblasti IRZ ($h_p \leq 10$ mm), kde jsou 2 maxima na rozhraní kanál – indukční oblast, (obr. 1b).

- Radiální rozdělení intenzity emise atomových čar s vysokými hodnotami E_{exc} některých prvků (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) mají 2 maxima při $h_p = 4$ až 10 mm, která jsou širší než v případě atomových čar s nízkými a středními hodnotami E_{il} . Jejich emise v NAZ je velmi nízká (obr. 1b). Je tomu

tak proto, že se uvedené přechody excitují *indukční oblasti v blízkosti cívk* ($h_p \leq 10$ mm), tedy, měřeno v radiálním směru, dále od analytického kanálu.

- **Radiální rozdělení intenzity emise iontových čar** jsou podobná radiálním rozdělením intenzity emise *atomových čar s nízkými a středními* E_{i1} , avšak maximum v *NAZ* je širší a dvojité maximum v *IRZ* je podstatně méně intenzivní, (obr. 1b).

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

Při měření v axiálním uspořádání je tedy zásadní správné vystředění osy výboje (analytického kanálu) vůči optické ose a odclonění záření pozadí z indukční oblasti.

VI.2.3 Závislosti emise čar a pozadí na pracovních parametrech zdroje ICP

Rozdíly v prostorovém rozdělení intenzity emise různých spektrálních čar a jejich odlišnosti v chování při změně pracovních podmínek zdroje ICP vedly k jejich klasifikaci do dvou skupin. V literatuře 80. let bylo zavedeno rozdělení na „hard lines“ a „soft lines“.

- **Soft lines** jsou *atomové čáry prvků s nízkými a středními* E_{i1} .
- **Hard lines** jsou:
 - ✓ *atomové čáry prvků s vysokými* E_{i1}
 - ✓ *iontové čáry* - převážná většina.
- **Přechod mezi soft lines a hard lines** tvoří *iontové čáry s nízkými a středními* E_{i2} , např. Ba II 455.403 nm a La II 408.672 nm; tyto prvky se ionizují v ICP do 2. stupně na X^{2+} .

Změny emise lze popsat následujícími trendy, přičemž mezi čarami *soft* a *hard* je plynulý přechod.

a) Intenzita emise čar typu *soft*:

- i) při h_p odpovídající *NAZ* a při konstantním F_c se s rostoucím P nemění nebo klesá, což je v prvním případě způsobeno tím, že zvýšení populace excitovaného stavu je právě kompenzováno úbytkem neutrálních atomů v důsledku zvýšení stupně ionizace, ve druhém případě pak převažujícím vlivem ionizace a tedy úbytkem neutrálních atomů emitujících *soft* čáru,
- ii) při h_p odpovídající *NAZ* a při konstantním P s rostoucím F_c roste, což je způsobeno zvýšením počtu excitovaných atomů prošlých pozorovanou oblastí za jednotku času, aniž by se významně uplatnilo zvýšené ochlazování kanálu.

b) Intenzita emise čar typu *hard*:

- i) při h_p odpovídající NAZ a při konstantním F_c s rostoucím P vzrůstá a to tím výrazněji,
 - ✓ čím vyšší je E_{sum} iontových čar X^+ a současně čím vyšší je ionizační energie E_{i2} pro ionizaci iontu X^+ do druhého stupně X^{2+} ,
 - ✓ čím vyšší je E_{exc} atomových čar a E_{i1} pro ionizaci do prvního stupně X^+ .
- ii) při h_p odpovídající NAZ a při konstantním 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 .

Parametry P a F_c ovlivňují prostorové rozdělení intenzity prostřednictvím teplotních a tokových polí. Roli průtoku nosného plynu lze závěrem shrnout do úvahy o kokurenci procesů transportu analytu a energie v analytickém kanálu. S rostoucím F_c se zvyšuje koncentrace analytu v kanálu a proto intenzita emise čar roste. Nad určitou hodnotu F_c však převládne ochlazování kanálu a intenzita emise čar klesá. Sledujeme-li intenzitu emise čar v závislosti na F_c a P podél celého axiálního rozdělení, pozorujeme změny ve velikosti a poloze maxim axiálních rozdělení intenzit emise.

- a) S rostoucím F_c se maxima posouvají k větším h_p . Tento posun závisí na:
 - i) lineární rychlosti transportu vzorku analytickým kanálem,
 - ii) době potřebné k odpaření a atomizaci
 - iii) excitačních a ionizačních energiích,
- b) S rostoucím P se maxima
 - i) atomových čar posouvají k menším h_p ,
 - ii) iontových čar příliš neposouvají a rozšiřují se k menším i větším h_p .

Vliv F_c v NAZ na průběh emise čáry, rekombinačního pozadí Ar a výsledného poměru S/B je zřejmý z **Obr. 3b**. Rozdílný vliv příkonu na axiální rozdělení intenzity emise atomové (soft) a iontová (hard) čáry vápníku (Ca I 422,7 nm a Ca II 393,4 nm) je znázorněn na **obr. 4**.

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 .

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 (Background Equivalent Concentration). Jak již bylo nekolikrát

konstatováno, *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. 5**.

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

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. 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

$$c_L = 3RSD_B \times BEC \quad (2)$$

kde RSD_B je relativní směrodatná odchylka pozadí ve formě zlomku. 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 osnovy; změny signálu analytu vlivem osnovy bývají menší než 10 %. Maximálního poměru S/B se dosahuje při měření v analytické zóně.

Průběhy poměrů S/B lze zobecnit pro případy, kdy se uplatňuje jako pozadí jen spojitě rekombinační záření argonu takto:

- 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 plynu 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.

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 (tzv. *starving nebulizer*) lze dosáhnout zvýšení intenzity a zlepšení poměru S/N .

VI.2.4 Postup optimalizace a používané metody

Optimalizační kritéria a odvození veličiny BEC jsou uvedeny na **Obr. 6**. 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.

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 osnova.

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 1 a 2. 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 h_p , F_c a P). 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.

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 hlavicí), byl zaveden tzv. *vnitřní vztahný 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 a v případě organických rozpouštědel zelených Swanových pásů (C_2) v *IRZ*. Měřením se tento bod určuje jako průsečík axiálních rozdělení intenzity atomové a iontové čáry. Optimální výška pozorování je pak udávána 5 mm nad tímto vztahným bodem. Pro diagnostiku ICP se používá poměr intenzit čar Mg II 280.270 nm a Mg I 285.213 nm.

VI.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, například v silikátových surovinách (Si, Al, Ca, Mg, Na, 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.

Interference typu *i)* až *iii)* lze eliminovat volbou alternativních čar analytů, které danými typy interferencí nejsou ovlivněny. Tuto možnost plně poskytují simultánní spektrometry typu echelle se zkříženou optikou a plošnými polovodičovými detektory. Většina prvků má alespoň jednu citlivou analytickou čáru, která není spektrálně rušena. Teprve v případech, kdy tato možnost selhává, lze provést matematické korekce spektrálních interferencí. Tato varianta však v sobě skrývá riziko výrazného zvýšení nejistoty měření v důsledku platnosti Gaussova zákona o hromadění chyb. Ukázka překryvu čáry Cd I 228,802 nm, čarou As I 228,812 nm při různých koncentračních poměrech je uvedena na **Obr. 7**.

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

$$c_j = c_{xj} - \sum_{i=1}^n c_i a_{ij} \quad (3)$$

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 (3) pro $j = 1$ až n -tý analyt, která se po úpravě řeší např. Gauss-Jordanovou eliminační metodou. 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. Další postupy pro korekci interferencí jsou založeny na dekonvoluci spekter, Kalmanově filtraci a multikomponentním přístupem.

Při korekci pozadí se volí obvykle 2 korekční body nebo jeden korekční bod v blízkosti čáry v případě, že pozadí nezávisí na vlnové délce, **Obr.8**. Dva korekční body se volí po obou stranách spektrální čáry v případě, že pozadí lineárně roste nebo klesá s vlnovou délkou a hodnotu intenzity emise pozadí v maximu analytické čáry lze vypočítat lineární interpolací **Obr. 9**. Roste-li pozadí nelineárně monotónně (vliv křídla intenzivní

čáry), lze průběh pozadí při vlnové délce maxima rušené čáry vypočítat na základě aproximace například polynomem druhého stupně **Obr.10**. 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.

Vliv spektrálních čar hlavních složek vzorku lze demonstrovat například na geologických a příbuzných materiálech. Nejvýznamnějšími interferenty při analýze geologických materiálů, silikátových surovin, skel a keramických materiálů jsou vápník a hořčík.

Rozptýlené záření intenzivních čar těchto prvků se může významně podílet na zvýšení pozadí. Příčinu rozptýleného záření lze odstranit pásmovým interferenčním filtrem, například BRF Ca 395, který 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.

Složitě spektrum v přítomnosti koncentrovaného roztoku vápníku (6 %) ve srovnání s pozadím při zmlžování pouze kyseliny dusičné ukazuje **Obr. 11**, na němž je zřejmý zdvih pozadí a přítomnost velkého počtu čar vápníku.

Jako příklady tzv. prominentních analytických čar jsou uvedeny spektrální čáry prvků stanovovaných ve sklech a sklářských surovinách jsou uvedeny v Tabulce 1.

Tabulka 1 Prominentní analytické čáry některých prvků stanovovaných ve sklech a sklářských surovinách, 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				

VI.4 Nespektrální interference

Přes veškeré pozitivní vlastnosti, kterými se budící zdroj ICP odlišuje od řady dalších, v něm existují *nespektrální interference* (interference osnovy vzorku) Nespektrální interference se často vyjadřuje jako poměr

$$X = \frac{I_L^M}{I_L} \quad (4)$$

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 %:

$$X = \left(\frac{I_L^M}{I_L} - 1 \right) \times 100 \quad (5)$$

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. Podle místa vzniku lze pozorované nespektrální interference rozdělit na:

- a) interference transportní (zmlžovač, mlžná komora, trasa transportu aerosolu),
- b) interference v plazmatu.

Vliv těchto interferencí na správnost výsledků lze minimalizovat optimalizací podmínek měření s využitím vhodných kritérií (S/B , $MgII/MgI$) vhodnou přípravou analyzovaných vzorků, 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) a *minerální kyseliny*. Byl studován také vliv *ostatních kationtů* a *aniontů*. Je zde zřejmá souvislost s rozklady vzorků tavením nebo působením kyselin. Podrobně je o nespektrálních interferencích pojednáno ve sborníku **4. kurs ICP spektrometrie, Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, Brno, 2008, ISBN 80-903732-4-0.**

VI.5 Přesnost a správnost stanovení 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. 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, 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,

$$100 - \frac{3\sigma_c}{\sqrt{n_A}} \leq \sum_{j=1}^m x_j \leq 100 + \frac{3\sigma_c}{\sqrt{n_A}} \quad (6)$$

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 fotonásobičí 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 mez 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.

V.6 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 osnovy. Pro správnou funkci porovnávacího prvku musí být současně splněny 4 podmínky:

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

$$R_P = \frac{\sigma_{A,r}}{\sigma_{(A/P),r}} \quad (7)$$

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

$$R_P = \left| \frac{b}{b-1} \right| \quad (8)$$

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

$$R_P = \frac{1}{\sqrt{2(1-r)}} \quad (9)$$

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 tékat, tvořit nerozpustné hydrolytické produkty nebo tvořit sraženiny s ionty analytů či se složkami osnova vzorku.

V normální analytické zóně ICP převažují zejména prvkově nespecifické nespektrální interference (snížení signálu), obvykle interference zmlžování. V takovém případě jediný porovnávací prvek kompenzuje deprese 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). Teoretickým, avšak nikoli příliš praktickým řešením je použití několika vhodných porovnávacích prvků. 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.

VI.7 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-OES 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.