XX. Kalibrace a testování spektrometrů

XX. 1 Kalibrace ICP-OES

XX. 1. 1 Úvod

Význačným rysem ICP-OES je lineární závislost intenzity emise na koncentraci analytu v rozsahu 4 až 6 řádů. Tato skutečnost vyplývá z fyzikálních vlastností a geometrie výboje ICP. V analytické praxi se obvykle nevyužívá celého lineární rozsahu v rámci jedné metodiky nebo jednoho souboru vzorků. Kalibrační křivky proto bývají omezeny na užší intervaly koncentrací. Využití celého lineárního dynamického rozsahu ICP-OES v rámci jedné kalibrace však nebrání jen praktické důvody jako vysoké riziko kontaminace vzorků s nízkými obsahy analytu v přítomnosti vzorků s vysokými obsahy při jejich přípravě a měření, nýbrž i omezení vyplývající z použití lineární regrese.

Pro použití lineárního regresního modelu založeného na proložení dat metodou nejmenších čtverců je třeba, aby byly splněny následující podmínky: *i)* regresní parametry mohou nabývat libovolných hodnot; *ii)* regresní model je lineární v parametrech; *iii)* matice nenáhodných (nastavovaných) hodnot nezávislých (vysvětlujících) proměnných neobsahuje 2 sloupcové kolineární vektory; *iv)* náhodné chyby mají nulovou střední hodnotu; *v)* **náhodné chyby mají konstantní** a konečný **rozptyl (homoskedasticita)**; *vi)* náhodné chyby jsou vzájemně nekorelované (*cov* = 0); *vii)* chyby mají normální rozdělení.

Obtíže při použití jediné kalibrační závoslosti pro víceřádový rozsah plynou ze skutečnosti, že z principu fungování ICP není splněna *homoskedasticita rozptylů* - bod *v)*. Je proto vhodné vymezit užší kalibrační rozsahy pro konkrétní typy vzorků a posoudit kvality navrženého regresního modelu *regresní diagnostikou*, která odhalí případnou: *i) heteroskedasticitu* (nekonstantnost rozptylu v kalibrovaném rozsahu); *ii)* autokorelaci (časové řady, vzájemná korelace chyb); *iii)* odchylky od *normálního rozdělení* chyb.

Podrobnosti o testování vhodnosti lineární regrese a regresní diagnostice jsou obecného charakteru a lze je nalézt v relevantní literatuře.Tato kapitola se věnuje vztahu kalibrace a charakteristických vlastností signálu v ICP-OES.

XX. 1. 2 Regresní modely pro kalibraci ICP-OES

Jednou z možností, jak kalibrovat víceřádový lineární rozsah ICP-OES, je použití *vážené lineární regrese*. Tento model zohledňuje heteroskedasticitu rozptylů pomocí vah

$$w_j = \frac{1}{\sigma_j^2} \tag{1}$$

kde σ_j je směrodatná odchylka na příslušné koncentrační úrovni *j*. Místo obvyklého těžiště regresní přímky získané obyčejnou lineární regresí, jehož souřadnice $\bar{x}$ a $\bar{y}$ jsou vypočteny jako průměrné hodnoty souřadnic experimentálních bodů, tak získáme těžiště o souřadnicích

$$\tilde{x} = \sum_j w_j x_j / \sum_j w_j \qquad \tilde{y} = \sum_j w_j y_j / \sum_j w_j \tag{2}$$

kde x_j a y_j jsou souřadnice jednotlivých experimentálních (kalibračních) bodů. Rovnice kalibrační přímky má potom tvar

$$\hat{y}_j = \tilde{y} + b\left(x_j - \tilde{x}\right) \tag{3}$$

kde *b* regresní parametr (směrnice) a $\hat{y}_j$ je regresní hodnota signálu pro koncentraci x_j.

Kalibrovaný rozsah lze také rozdělit na 2 oblasti, z nichž oblast nižších koncentrací je charakterizována konstantní směrodatnou odchylkou (SD), kdežto v oblasti vyšších koncentrací SD roste lineárně s koncentrací (signálem). Faktorem proporcionality je relativní směrodatná odchylka (RSD), která je v této oblasti prakticky konstaní. Mezi oběma oblastmi je plynulý přechod, nicméně toto rozdělení umožňuje aplikovat obyčejnou lineární regresi.

V oblasti konstantní RSD se uplatní obyčejná lineární regrese po logaritmické transformací dat (*lg x*; *lg y*). Uvedené oblasti lze normalizovat k hodnotě koncentrace ekvivalentní pozadí *BEC* pro daný prvek a tak rozdělení na 2 rozsahy zobecnit.

Oblast konstantní SD (SD čisté, „net line“ intenzity emise analytu, tedy emise po korekci pozadí) je charakteristická pro rozsah koncentrací od meze detekce po hodnotu *BEC*, tj. pro rozsah $10^{-2}\times BEC$ až $10^{0}\times BEC$, což představuje 2 až 2,5 řádu. Oblast konstantní RSD čisté („net line“) intenzity emise analytu představuje rozsah $10^{1}\times BEC$ až $10^{3}\times BEC$, tedy opět 2 až 2,5 řádu. Uvedené možnosti lze kombinovat do čtyř případů:

1. lineární regrese v lineárních souřadnicích v rozsahu 4 řádů, tedy pro obě odlišné oblasti současně;
2. lineární regrese po logaritmické transformaci dat v souřadnicích (*lg x*; *lg y*) v rozsahu 4 řádů;
3. lineární regrese pro 2 spodní řády;
4. lineární regrese (*lg x*; *lg y*) pro 2 horní řády.

Ze srovnání experimentálních a regresních hodnot jednotlivých kalibračních bodů pro uvedené 4 modely vyplývá, že:

1. vzhledem k převažujícímu vlivu čtverců odchylek signálů odpovídajících vysokým koncentracím nastává při minimalizaci obyčejnou (neváženou) lineární regresí ke zkreslení v oblasti 2 nižších řádů, což se projeví proložením regresní přímky mimo oblast bodů odpovídajících nízkým koncentracím a drastickými odchylkami regresních hodnot od správných koncentrací;
2. jediná lineární regrese v souřadnicích (*lg x*; *lg y*) aplikovaná současně na obě oblasti má za následek mírné zkreslení v celém rozsahu 4 řádů;
3. regresní hodnoty koncentrací v oblasti 2 nižších řádů jsou při použití lineární regrese zúžené na tuto oblast ve velmi dobré shodě s výchozími koncentracemi;
4. po logaritmické transformaci souřadnic bodů ležících v oblasti 2 vyšších řádů poskytuje regrese zúžená na tuto oblast velmi dobrou shodu regresních a zadaných hodnot koncentrací.

Z uvedených výsledků vyplývá, že nejvhodnějším řešením je rozdělení koncentračního intervalu přesahujícího 2 až 2,5 řádu na dvě samostatné oblasti s odlišným vyhodnocením.

V ICP-OES jsou pozorovány v případě některých prvků (například Ca, Mg) a jejich čar (rezonančních) při vysokých koncentracích nelineární průběhy závislostí signálu na koncentraci (samoabsorpce). Pro případ, že kalibrační, resp. analytická funkce má nelineární průběh, bývají vyhodnocovací programy vybaveny algoritmy, které vycházejí buď z aproximace křivky polygonem nebo spojitou funkcí. Jako příklady lze uvést tyto funkce:

1. polynom druhého stupně $y = A_0 + A_1 x + A_2 x^2$ (4)
2. bikvadratický polynom $y = A_0 + A_1 x^n + A_2 x^{2n}$ (5)
3. logaritmicko-exponenciální funkce $\lg y = A_0 + A_1\left[\dfrac{1}{1+\exp\left[-\left(\lg x - A_2\right)/B\right]}\right]$ (6)

Počet a rozmístění kalibračních bodů jsou dány obecnými pravidly statistiky a závisejí na požadavcích na přesnost měření. Na rozdíl od kalibrace, kterou provádíme s plným počtem kalibračních bodů (5-6) z důvodu určení regresních parametrů, jeich intervalů spolehlivosti a pásu spolehlivosti, k rekalibraci postačují jeden až dva rekalibrační body (vysoká koncentrace – „high point“, nízká koncentrace – „„ případně jako spodní bod slouží nulový roztok). Na základě měření jednoho z rekalibračních bodů případně obou se nastavuje aktuální hodnota směrnice (rotace kalibrační přímky kolem spodního bodu), úseku (paralelní posun kalibrační přímky) nebo obou parametrů kalibrační přímky (rotace i posun na základě měření obou bodů).

XX. 2 Testování spektrometrů

XX.2.1 Úvod

Analytická metoda je charakterizována obecně několika *analytickými vlastnostmi*, které určují spolehlivost výsledků. Tyto vlastnosti jsou:

- opakovatelnost,
- reprodukovatelnost,
- správnost (pravdivost),
- stabilita,
- interference osnovy vzorku („matrix efekty“)
- selektivita signálu (míra příspěvků nedokonale rozlišených signálů pocházejících od složek vzorku k signálu sledovaného analytu)
- meze detekce.

Uvedené vlastnosti charakterizují i metody vyvinuté pro ICP-OES/MS. Uživatel ICP spektrometru proto plánuje systematické aktivity (testy), které zajišťují splnění požadavků na analytickou výkonnost (analytical performance) dané metody. K tomuto účelu slouží standardní operační postupy. Při této pravidelné a dlouhodobé kontrole je třeba, aby uživatel při nastavení spektrometru nejen dosáhl očekávaných hodnot uvedených vlastností, ale aby tyto hodnoty dlouhodobě udržoval na dohodnuté úrovni. Z tohoto požadavku vyplývá nutnost vedení záznamů o provedených testech.

XX.2.2 Kritické procesy v optickém emisním spektrometru s ICP zdrojem

Přístroj pro ICP-OES lze rozdělit z hlediska příspěvků ke kvalitě *analytických vlastností* na čtyři komponenty, v nichž se uskutečňují jednotlivé *kritické procesy*:

1. Část zahrnující generátor s plazmovým výbojem. Tato komponenta je zodpovědná za kritický proces *přenos energie.*
2. Část obsahující systém generování aerosolu a jeho transportní trasu do plazmatu. Tato komponenta je zodpovědná za kritický proces *zavádění vzorku.*
3. Část mezi zdrojem ICP a vstupní štěrbinou spektrometru. Tato komponenta určuje kritický proces *přenos záření*.
4. Část mezi vstupní štěrbinou spektrometru a detektorem. Tato komponenta určuje kritický proces *izolace a detekce signálu*.

Vztah mezi analytickými vlastnostmi a kritickými procesy je zřejmý z Tabulky 1.

Tabulka 1. Vztah mezi analytickými vlastnostmi a kritickými procesy

Analytické vlastnosti	**Kritické procesy**			
	Přenos energie	Zavádění vzorku	Přenos záření	Izolace signálu
Opakovatelnost	★	★		
Reprodukovatelnost	★	★	★	★
Správnost	★	★		
Stabilita	★	★	★	
Matrix efekt	★	★		
Selektivita				★
Meze detekce	★	★	★	★

XX.2.3 Specifikace experimentu pro testování ICP-OES

Pro testování správné funkce jednotlivých komponent spektrometru na základě sledování analytických vlastností je třeba vytvořit vhodnou diagnostiku. Měření a sběr dat se uskutečňují standardním programovým vybavením spektrometru. V takovém případě lze uložit výsledky experimentů jako analytickou metodu. Experimenty jsou časově nenáročné a naměřené hodnoty se zpracují do podoby těchto poměrů:

- poměr intenzit emise čar,
- poměr intenzit emise pozadí,
- poměr signálu k pozadí (SBR),
- relativní standardní odchylka (RSD.

Na základě poměrů lze opakované diagnostické testy porovnávat. Z praktických důvodů se provádí diagnostika s jediným roztokem obsahujícím pokud možno omezený počet testovacích prvků. V Tabulce 2 jsou uvedeny obecně testovací parametry pro diagnostiku jednotlivých kritických procesů.

Tabulka 2. Kritické procesy ICP-OES a údaje k testování jejich stavu

Kritický proces	**Testovací parametry**
Přenos energie	Poměr emise iontové a atomové čáry
Přenost záření	Poměr pozadí ve viditelné a UV oblasti spektra
Zavádění vzorku	SBR a RSD vhodných čar
Izolace signálu	Položířka čáry = šířka v polovině výšky při λ_{max} (FWHM)
ICP spektrometr jako celek	Meze detekce (LOD) testovacích prvků

XX.2.4 Výběr testovacích prvků a spektrálních čar

Výběr prvků a spektrálních čar pro diagnostiku je proveden tak, aby bylo možno měřit emisi atomových i iontových čar s minimálním počtem prvků a současně pokrýt velký rozsah celkové energie potřebné pro excitaci $E_{sum} = E_{ion} + E_{exc}$. Spektrální čáry by měly pokrývat UV i Vis oblast spektra a a jejich položířky by měly dostatečně malé k posouzení rozlišení v UV i Vis oblasti spektra. Tyto požadavky splňuje výběr prvků a jejich spektrálních čar uvedený v Tabulce 3.

Koncentrace Mg a Ba na úrovni 1 mg l^{-1} je z hlediska citlivosti čar dostačující, v případě Zn je optimální koncentrace přibližně 10 mg l^{-1}. Roztok je stabilizován kyselinou dusičnou.

Tabulka 3 Vybrané spektrální čáry pro monitorování změn v komponentách ICP-OES

Spektrální čára (nm)	**E_{exc} (eV)**	**E_{ion} (eV)**	**E_{sum} (eV)**	**FVHM (pm)**
Ar I 404	14,69			
Ba II 455	2,72	5,21	7,93	3,6
Ba II 233	6,01	5,21	11,22	1,5
Mg I 285	4,35			
Mg II 280	4,42	7,65	12,07	
Zn II 206	6,01	9,39	15,40	

Čára argonu má vysokou excitační energii a reaguje na přenos energie do plazmatu i na zatížení analytického kanálu vzorkem, neboť je emitována z kanálu ICP i z indukční oblasti. V diagnostice může být použita, avšak stejnou úlohu plní poměr čar Mg II/Mg I (viz dále). Vybrané čáry Ba se nacházejí v UV a Vis části spektra a umožňují proto monitorovat změny v kvalitě přenosu záření v obou spektrálních oblastech. Tyto čáry jsou současně dostatečně

úzké pro posouzení rozlišení spektrometru v UV/Vis. Čára Ba II 455 nm navíc představuje iontovou čáru s nejnižší celkovou energií excitace. Opačný extrém z hlediska energetických nároků na buzení přechodu představuje čára Zn II 206 s nejvyšší celkovou energií excitace ze všech používaných prominentních analytických spektrálních čar v ICP. Čára Mg I 285 nm je vhodná pro posouzení účinnosti zmlžování. Ze všech čar uvedených v Tabulce 3 má nejnižší nároky na excitaci. Změny přenosu energie do plazmatu mají tedy minimální vliv na velikost signálu. Variabilita intenzity emise této čáry proto vypovídá pouze o změně množství analytu a tedy aerosolu vneseného do plazmatu. Pro dlouhodobé sledování trendu a porovnání stavu slouží poměr signálu k pozadí (SBR), neboť normalizace emise čáry k emisi pozadí kompenzuje změny propustnosti optického systému.

Významnou úlohu má v diagnostice ICP poměr spektrálních čar hořčíku (Mg II/Mg I). O jeho významu a použití pojednává následující kapitola.

XX.2.5 Použití poměru intenzit spektrálních čar Mg II/Mg I pro testování v ICP-OES

Poměr intenzit emise iontové a atomové čáry vybraného prvku byl využíván již v minulosti pro studium odchylek od lokální termodynamické rovnováhy (LTE) v ICP. Z celé řady prvků se pro tento účel nejlépe osvědčil právě hořčík s využitím atomové čáry Mg I 285 nm a iontové čáry Mg II 280 nm, poněvadž:

i) Vlnové délky obou čar jsou velmi blízké a tudíž lze při použití skenujícího monochromátoru využít skutečnosti, že spektrální citlivost fotonásobiče je prakticky stejná pro obě čáry. Uvedená skutečnost zjednodušuje formulaci kritéria pro poměr intenzit obou čar. (V případě plošného polovodičového detektoru nebo polychromátoru s fotonásobiči je třeba zohlednit rozdílnou charakteristiku detektorů pomocí koeficientu poměru citlivostí).

ii) Intenzita emise obou čar je blízká, následkem čehož je poměr intenzit obou čar vyjádřen malým číslem (větším než jedna).

iii) V případě obou čar jsou známy hodnoty pravděpodobností spektrálních přechodů s přijatelnou správností pro výpočet teoretických absolutních hodnot poměrů intenzit.

Poměr Mg II/Mg I byl úspěšně využíván při studiu vlivů různých parametrů ICP na LTE, jako jsou frekvence oscilátoru, doba pobytu vzorku v plazmatu, rychlost transportu aerosolu, průtok nosného plynu, typ konstrukce plazmové hlavice či použité zmlžovače. Poměr čar Mg II/Mg I se uplatnil také při studiu nespektrálních interferencí či zavádění organických rozpouštědel.

Jelikož lze pomocí poměru Mg II/Mg I zjistit, zda je v ICP ustavena lokální termodynamická rovnováha (LTE), je možno jej také použít jako optimalizační kritérium při nastavování pracovních podmínek ICP a kontrolovat jejich stabilitu. Za podmínek LTE probíhají atomizační, excitační a ionizační procesy v ICP s maximální účinností. Takové podmínky se označují z analytického hlediska jako robustní („robust conditions“). Použití poměru Mg II/Mg I bylo proto rozšířeno z oblasti studia procesů v plazmatu do aplikační, metodické oblasti ICP spektrometrie. Absolutní hodnota poměru intenzit Mg II/Mg I může být také použita pro srovnání různých ICP-OES systémů a jejich pracovních podmínek.

Dlouhodobým používáním poměru Mg II/Mg I při radiálním měření v ICP bylo prokázáno, že může sloužit jako jednoduchý a účinný způsob kontroly podmínek v plazmatu. Významnou vlastností kritéria Mg II/Mg I je skutečnost, že může lokalizovat původ matričních interferencí, tj. určit, zda jejich příčinou je změna podmínek plazmatu nebo změna tvorby, transportu a filtrace aerosolu. Identifikace příčiny interferencí vyplývá z Tabulky 4. Jestliže se záměnou čistého roztoku obsahujícího pouze analyt za roztok s obsahem analytu i matrice nezmění poměr Mg II/Mg I ani signál analytu, pak jsou podmínky v ICP robustní a není ovlivněna ani tvorba a transport aerosolu. Jestliže se změní pouze signál analytu, pak jsou sice podmínky v ICP robustní, ale do plazmatu přichází aerosol, jehož množství,

rozdělení velikostí částic a obsah analytu v částicích různé velikosti jsou odlišné od aerosolu generovaného z roztoku bez matrice. Prakticky to znamená, že robustní podmínky v ICP sice nepotlačily matrix efekt, ale jeho původ není v plazmatu. Nejméně příznivý je stav, při němž nastává změna poměru i signálu analytu. Nelze rozhodnout, zda je hlavní příčinou matrix efektu plazma nebo zmlžování aerosolu, poněvadž obě komponenty se na efektu podílejí.

Tabulka 4 Souvislost změn poměru Mg II/Mg I a signálu analytu se změnou koncentrace matrice vzorku.

Mg II/Mg I	**Signál analytu**	**Plazma**	**Mlžná komora**
žádná změna	žádná změna	robustní	bez vlivu
žádná změna	změna	robustní	vliv
změna	změna	nerobustní	?

Teoretický výpočet poměru intenzit Mg II 280 nm / Mg I 285 nm vychází z kombinace Sahovy a Boltzmannovy rovnice a byl v literatuře mnohokrát popsán.

$$\frac{I_i}{I_a} = \left(\frac{4{,}83\times10^{21}}{n_e}\right)\left(\frac{g_i \cdot A_i \cdot \lambda_a}{g_a \cdot A_a \cdot \lambda_i}\right) T_e^{3/2} \times \exp\left(\frac{-E_{ion}}{k \cdot T_e}\right) \exp\left[\frac{-\left(E_{exc,i}-E_{exc,a}\right)}{k \cdot T_{exc}}\right] \qquad (7)$$

kde E_{exc} je excitační energie, E_i je ionizační energie, T_{exc} je excitační teplota, T_e je ionizační teplota, g_a a g_i jsou statistické váhy daného stavu (excitovaného stavu atomu, iontu), A_a a A_i jsou přechodové pravděpodobnosti emise excitovaného atomu a excitovaného iontu, λ_a a λ_i jsou vlnové délky emise atomové a iontové čáry. Za předpokladu LTE platí, že $T_{exc} = T_e = T$. S použitím hodnot součinů $g_a \cdot A_a$ a $g_i \cdot A_i$ z tabulek, tj. $5{,}32\times10^8$ s^{-1} pro Mg II 280,270 nm a $14{,}85\times10^8$ s^{-1} pro Mg I 285,213 nm se získá vztah mezi teplotou T, elektronovou hustotou n_e a poměrem intenzit I_i/I_a, viz Tabulka 5. Elektronová hustota se vypočte ze Sahovy rovnice pro danou teplotu pro argon.

Tabulka 5 Teploty T (K), elektronové hustoty n_e (m^{-3}) a poměry intenzit Mg II 280,2720 nm / Mg I 285,213 nm vypočtené za předpokladu *LTE*.

T (K)	**n_e (m^{-3})**	**I_i/I_a**
6500	$1{,}01\times10^{20}$	10,8
7000	$2{,}83\times10^{20}$	11,4
7500	$6{,}90\times10^{20}$	12,1
8000	$1{,}51\times10^{21}$	12,7
8500	$3{,}01\times10^{21}$	13,4
9000	$5{,}57\times10^{21}$	14,1
9500	$9{,}70\times10^{21}$	14,8
10000	$1{,}60\times10^{22}$	15,4

Z Tabulky 5 je zřejmé, že teoretický poměr intenzit emise Mg II/Mg I za LTE by měl být roven alespoň hodnotě 10 pro radiální měření v ICP. O axiálním ICP bude pojednáno samostatně.

Poměr čar Mg II/Mg I v případě monochromátoru je přímo roven teoretickému poměru vypočtenému podle vztahu (7). Při malém rozdílu vlnových délek (5 nm) se nemění transmitance pomocné optiky, reflexivita zrcadel či mřížky ani *spektrální charakteristika* běžného fotonásobiče. Podmínkou je ovšem stejné zesílení na fotonásobiči při měření obou zmíněných čar. Přesto je však třeba pro zachování teoretického poměru uplatnit v některých případech přepočet pomocí korekčního faktoru. Tato situace nastává v například v případě, kdy při použití mřížky s hustotou čar (vrypů) 2400 mm^{-1} se měří ve spektrální oblasti nad 300 nm v 1. řádu spektra a pod 300 nm ve 2. řádu spektra s použitím fotonásobiče typu „solar

blind“, jehož spektrální charakteristika vykazuje v blízkosti 300 nm hranu. Dalším případem je dispersní systém založený na použití mřížky typu echelle. Čáry Mg se mohou nacházet v různých řádech spektra. Účinnost difrakce je v různých řádech odlišná a mění se i v rámci jednoho řádu. Tehdy se použije korekční faktor vypočítaný jako poměr pozadí Bkgd 285/Bkgd 280, neboť pozadí se v tomto malém rozsahu vlnových délek prakticky nemění a poměr naměřených intenzit zachovává poměr difrakčních účinností. Bylo například zjištěno, že Bkgd 285/Bkgd 280 je roven 1,85 v případě spektrometru Perkin-Elmer Optima 3000 a 1,80 pro ICP Varian Vista.

XX.2.6 Testování

Měřené hodnoty potřebné pro provedení testu uvádí Tabulka 6. Měření nevyžaduje mimořádný postup, poněvadž se jedná o intenzitu emise čáry, intenzitu emise pozadí a relativní standardní odchylku intenzity emise čáry a pozadí a dále položířku čáry (FWHM).

Tabulka 6 Experimentální hodnoty pro testování

Spektrální čára (nm)	**FWHM**	**Emise čáry**	**Emise pozadí**	**RSD_L (čáry)**	**RSD_B (pozadí)**
Ar I 404		★			
Ba II 455	★	★	★	★	★
Ba II 233	★	★	★	★	★
Mg I 285		★	★	★	
Mg II 280		★		★	
Zn II 206		★	★	★	★

Naměřené hodnoty se zpracují podle Tabulky 7, v níž je uveden také vztah takto získaných parametrů k testovaným vlastnostem (kritickým procesům) a komponentám spektromeru.

Tabulka 7 Testovací parametry, vlastnosti spektrometru a jeho komponenty (Bkgd = pozadí)

Testovací parametr	**Vlastnost (kritický proces)**	**Komponenta**
Ba II 233 nm – profil čáry	Rozlišení UV	Dispersní systém
Ba II 455 nm – profil čáry	Rozlišení Vis	Dispersní systém
Mg II 280 nm/Mg I 285 nm	Atomizace/ionizace	Generátor ICP
Bkgd 455 nm/bkgd 233 nm	Čočky/zrcadla - absorpce	Kolimátor
SBR Mg I 285 nm	Účinnost zmlžování	Zmlžování
RSD_L všech čar (krátodobě)	Opakovatelnost	Celý systém ICP-OES
RSD_L Mg I 285 nm (dlouhodobě)	Reprodukovatelnost	Celý systém ICP
Ba II 233 nm, $3c \times RSD_B/SBR$ *	Mez detekce	Celý systém ICP
Zn II 206 nm, $3c \times RSD_B/SBR$ *	Mez detekce	Celý systém ICP

* c = koncentrace prvku, při níž je naměřen signál S

Pro testování polychromátoru s detekčním systémem tvořeným fotonásobiči se použijí osazené spektrální čáry, které mají podobné energie přechodů jako čáry používané u sekvenčních systémů. Polychromátor s fotonásobiči obvykle není osazen atomovou čarou hořčíku a nemusí být vybaven kanály pro Zn II 206 nm a Ba II 455 nm. Příklady alternativních testovacích čar uvádí Tabulka 8.

Tabulka 8 Alternativní čáry pro testování spektrometru ICP-OES

Původní test	**Alternativní čára**	
Sekvenční	**Polychromátor s**	**E_{sum} (eV)**

spektrometr	fotonásobiči	
Ba II 455	Sr II 404	8,72
Ba II 233	Ba II 233	11,22
Mg II 280	Mg II 279	12,06
Mg I 285	Cu I 324	3,82
Zn II 206	Cd II 226	14,45

Místo poměru Mg II 280/Mg I 285 se použije poměr Mg II 270/Cu I 324. Poněvadž pro tuto dvojici není odvozen teoretický (absolutní) poměr, je možno srovnávat pouze odchylky od poměru Mg II/Cu I zjištěného při optimálních podmínkách.

Odlišný optimální poměr MgII/Mg I je pozorován u *axiálního* ICP. Je to způsobeno skutečností, že při tomto uspořádání leží na optické ose kolimátoru všechny zóny analytického kanálu. Současně je tak měřena emise nejen oblasti, kde vykazují maximální intenzitu iontové čáry (NAZ), ale i z oblasti maximální emise čar atomových (IRZ). Jelikož při *radiálním* pozorování plazmatu je signál snímán pouze z NAZ, kde vykazují maximální emisi jen iontové čáry (kdežto atomové čáry zde mají menší citlivost), je poměr MgII /Mg I při *axiálním* pozorování menší. Bylo zjištěno, že při optimálním příkonu je v rozsahu optimálních průtoků nosného plynu poměr Mg II /Mg I **nižší o 4**, tedy optimální hodnotě poměru **10** (a vyšší) pro *radiální* ICP odpovídá optimální hodnota **6** (a vyšší) pro *axiální* ICP. Shodný rozdíl byl naměřen také pro optimální průtok nosného plynu v širokém rozsahu příkonů do plazmatu.

Pořadí testů má svou logickou posloupnost. Test zmlžování pomocí SBR Mg I následuje po testu poměru Mg II/MgI. Opakovatelnost se zjišťuje z 10 po sobě následujících měření, kdežto reprodukovatelnost se stanovuje z měření v různých dnech.

Testováním poměru Mg II/Mg I lze kromě vlivu matrice a vlivu neoptimálního nastavení příkonu, výšky pozorování a průtoku nosného plynu určit závažné poruchy generátoru ICP. K těm patří například deformace indukční cívky plazmové hlavice nebo kontaminace chladicí vody v uzavřeném cirkulačním okruhu. Přítomnost iontů (například mědi v důsledku koroze potrubí chladicího systému) zvyšuje vodivost chladicí vody, což ovlivňuje impedanci cívky ICP a přenos energie do plazmatu s následným drastickým poklesem poměru Mg II/Mg I.

Usazování nečistot na čočkách kolimátoru způsobuje snížení propustnosti pro záření z UV oblasti podstatně více než pro záření z Vis oblasti spektra. Indikátorem znečištění je pokles poměru Bkgd 233 / Bkgd 455.

Diagnostika ICP-OES při pravidelném opakování a vedení záznamů je vhodnou preventivní metodou. Současně umožňuje nalézt příčinu zhoršení kvality analytických výsledků.

Literatura

M. Meloun, J. Militký: Kompendium statistického zpracování dat, Academia, Praha, 2006.

K. Eckschlager, I. Horsák, Z. Kodejš: Vyhodnocování analytických výsledků a metod, SNTL, Praha, 1980.

V. Otruba a kol.: Kurs ICP spektrometrie, Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, Brno, 2008, ISBN 80-903732-4-0.

J. M. Mermet:Optimization in ICP-AES: criteria of optimization, operating parameters and diagnostics, přednáška, Masarykova univerzita, Brno 2000.

J. M.Mermet a kol.: soubor publikací, 1989 – 2008.