

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH
ZEMĚDĚLSKÁ FAKULTA



Disertační práce

**Analytické možnosti stanovení stopových prvků
v povrchových vodách metodou ICP-MS**

Mgr. Vladislav Chrastný

2006

Školitel: doc. Ing. Martin Křížek, CSc.

Chtěl bych touto cestou poděkovat vedoucímu disertační práce **doc. Ing. Martinu Křížkovi, CSc.** Za pomoc a rady, které mi v průběhu doktorandského studia poskytoval. Rád bych dále poděkoval **Prof. Ing. Pavlu Kalačovi, CSc.** za neocenitelnou pomoc a cenné rady. Chtěl bych poděkovat celému kolektivu katedry chemie za vytvoření příjemné pracovní a přátelské atmosféry. Zvláštní dík patří i **RNDr. Michaelu Komárkovi** za pomoc při publikování výsledků této práce.

Tato práce byla uskutečněna za finanční pomoci nadace **Nadání Josefa, Marie a Zdeňky Hlávkových** a za podpory výzkumného záměru **Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR MSM 6007665806**.

Prohlašuji, že jsem uvedenou disertační práci vypracoval samostatně na základě vlastních zjištění a pomocí uvedené literatury.



V Českých Budějovicích dne 7. 3. 2006

Obsah

| | |
|---|-----------|
| OBSAH | 5 |
| SOUHRN | 7 |
| SUMMARY | 8 |
| 1. ÚVOD | 9 |
| 2. LITERÁRNÍ PŘEHLED | 10 |
| 2.1 Povrchové vody | 10 |
| 2.1.1 Úvod | 10 |
| 2.2.2 Obecné složení vod | 10 |
| 2.2.2.1 Rozdělení látek | 11 |
| 2.2.2.2 Koloidní látky ve vodách | 12 |
| 2.2.3 Formy výskytu látek ve vodách | 12 |
| 2.2.4 Adsorpce stopových prvků na povrchu pevných látek | 15 |
| 2.2.4.1 Povrchy pevných látek | 15 |
| 2.2.4.2 Adsorpce na hydratovaných oxidech a hlinitokřemičitanech | 15 |
| 2.2 Příprava vzorku pro stopovou analýzu | 17 |
| 2.2.1 Úvod | 17 |
| 2.2.2 Odběr a uložení vzorku | 17 |
| 2.2.2.1 Variabilita vzorkovaného materiálu | 17 |
| 2.2.2.2 Odběr vzorku, transport a uložení | 18 |
| 2.2.3 Kontaminace vzorku a ztráta analytu během analytického procesu | 19 |
| 2.2.3.1 Úvod | 19 |
| 2.2.3.2 Kontaminace vzorku | 20 |
| 2.2.3.3 Ztráta analytu | 23 |
| 2.3 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem | 25 |
| 2.3.1 Úvod | 25 |
| 2.3.2 Stavba a funkce jednotlivých částí kvadrupolového hmotnostního ICP-spektrometru | 25 |
| 2.3.2.1 Charakteristika plazmatu, generování plazmatu a operační podmínky | 25 |
| 2.3.2.2 ICP-MS rozhraní a extrakce iontů z plazmatu | 30 |
| 2.3.2.3 Iontová optika | 31 |
| 2.3.2.4 Kvadrupolový hmotnostní analyzátor | 32 |
| 2.3.2.5 Kolizní cela – stavba a základní charakteristiky funkce | 35 |
| 2.3.2.6 Detekce iontů | 36 |
| 2.3.3 Spektrální a nespektrální interference | 37 |
| 2.3.3.1 Úvod | 37 |
| 2.3.3.2 Nespektrální interference | 37 |
| 2.3.3.3 Spektrální interference | 42 |
| 3. CÍLE PRÁCE | 55 |
| 4. MATERIÁL A METODY | 56 |
| 4.1 Podmínky měření | 56 |
| 4.1.1 Použité chemikálie, pomůcky a přístroje | 56 |
| 4.1.2 Operační podmínky a ladění ICP-MS instrumentu | 57 |
| 4.2 Studium základních parametrů ICP-MS metody | 58 |
| 4.2.1 Opakovatelnost metody | 58 |
| 4.2.2 Korekce driftu analytického signálu | 58 |
| 4.2.3 Detekční limity metody | 59 |
| 4.3 Studium rušivých vlivů základních kationtů a aniontů | 60 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 4.3.1 | Rušivé vlivy základních kationtů | 60 |
| 4.3.2 | Rušivé vlivy základních aniontů | 60 |
| 4.4 | Metody potlačení polyatomických interferencí | 61 |
| 4.4.1 | Metoda studeného plazmatu | 61 |
| 4.4.2 | Metoda matematické korekce | 61 |
| 4.4.3 | Kolizně/reakční cela | 62 |
| 4.5 | Statistická vyhodnocení experimentů | 63 |
| 4.5.1 | Stabilita analytického signálu | 63 |
| 4.5.2 | Rušivé vlivy základních kationtů a aniontů | 64 |
| 5. | VÝSLEDKY A DISKUSE | 65 |
| 5.1 | Stabilita analytického signálu | 65 |
| 5.1.2 | Krátkodobá a dlouhodobá opakovatelnost | 65 |
| 5.1.3 | Korekce driftu analytického signálu | 66 |
| 5.2 | Vliv základních kationtů na stanovení mikroelementů v povrchových vodách | 73 |
| 5.2.1 | Studium vlivu vápníku | 73 |
| 5.2.2 | Studium vlivu hořčíku | 74 |
| 5.2.3 | Studium vlivu sodíku | 74 |
| 5.2.4 | Studium vlivu draslíku | 74 |
| 5.2.5 | Vyhodnocení rušivých vlivů hlavních kationtů | 75 |
| 5.3 | Vliv základních aniontů na stanovení mikroelementů v povrchových vodách | 77 |
| 5.3.1 | Studium vlivu chloridových aniontů | 77 |
| 5.3.2 | Studium vlivu dusičnanových aniontů | 77 |
| 5.3.3 | Studium vlivu síranových aniontů | 78 |
| 5.3.4 | Studium vlivu fosforečnanových, bromidových a fluoridových aniontů | 78 |
| 5.3.5 | Vyhodnocení | 78 |
| 5.4 | Možnosti potlačení polyatomických interferencí | 81 |
| 5.4.1 | Metoda studeného plazmatu | 81 |
| 5.4.2 | Metoda matematické korekce | 83 |
| 5.4.3 | Potlačení polyatomických interferencí pomocí kolizně/reakční cely | 84 |
| 5.4.3.1 | Stanovení železa v prostředí vápenatých iontů | 84 |
| 5.4.3.2 | Stanovení vanadu a arzenu v prostředí chloridových iontů | 86 |
| 6. | ZÁVĚRY | 94 |
| 7. | SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | 96 |
| 8. | PŘÍLOHY | 104 |

Souhrn

Cílem předkládané práce bylo prověření a eliminování rušivých vlivů základních kationtů a aniontů na stanovení mikroelementů v povrchových vodách. Eliminace nalezených polyatomických interferencí byly zaměřeny zejména na využití metody kolizně/reakční cely ve srovnání s metodou studeného plazmatu a matematických korekcí.

Při posouzení rušivých vlivů základních kationtů na stanovení mikroelementů v povrchových vodách byla nalezena statisticky významná závislost mezi zvolenou koncentrací Ca^{2+} iontů a stanovením Fe na $m/z = 56$, Ni na $m/z = 60$ a mezi zvolenou koncentrací K^+ a stanovením Mn na $m/z = 55$. Při vyhodnocení rušivých vlivů hlavních aniontů v povrchových vodách se ukázal statisticky významný vliv koncentrace Cl^- iontů na stanovení V na $m/z = 51$, Cr na $m/z = 52$ a As na $m/z = 75$.

Využití metody studeného plazmatu a matematických korekcí pro potlačení polyatomických interferencí je značně limitováno. Metodou studeného plazmatu lze účinně potlačit pouze polyatomické interferenty, které nejsou tvořeny snadno ionizovatelným prvkem. Matematickými korekcemi lze účinně eliminovat polyatomické interferenty pokud má interferující izotop přibližně stejnou abundanci jako izotop, pomocí kterého je signál interferentu vypočten. V provedených experimentech tuto podmínku splňovaly izotopy ^{37}Cl a ^{35}Cl , použité pro korekci $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^-$ při stanovení As na $m/z = 75$. V opačném případě, např. při stanovení Fe na $m/z = 56$ a korekci interference $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ pomocí izotopu ^{43}Ca dochází v oblasti nízkých koncentrací Ca^{2+} k falešné pozitivní chybě stanovení. Matematickými korekcemi se nepodařilo zcela eliminovat závislost stanovení As na koncentraci Cl^- , ale pouze potlačit ji na přijatelnou míru.

V technice kolizně/reakční cely existují dva přístupy lišící se charakterem mechanismu rozlišení analytu a interferentu. První způsob spočívá v diskriminaci kinetické energie iontů (KED) po mnohonásobných srážkách iontů s atomy nebo molekulami kolizně/reakčního plynu. Tímto mechanismem, s využitím směsi H_2/He jako kolizně/reakčního plynu, se podařilo účinně eliminovat interference na $m/z = 56$, 75 a 80. Potlačení interferujících Cl^- iontů při stanovení V na $m/z = 51$ nebylo účinné. Pokud je použit plyn s reaktivnější složkou, např. NH_3 , je klíčovým mechanismem potlačení interferentů specifické iontově-molekulové reakce. Snížením energie iontů vstupujících do kolizní cely pomocí kladného potenciálu napětí na hexapolu lze zvýšit reaktivnost uvnitř cely. Tento efekt vstupní kinetické energie iontů (IKEE) představuje druhý přístup rozlišení analytů a interferentů, na bázi iontově-molekulových reakcí. Ukázalo se, že pomocí popsánoého efektu za použití směsi NH_3/He lze efektivně eliminovat všechny zjištěné interferující vlivy hlavních kationtů a aniontů v povrchových vodách, ačkoli směs NH_3/He není pro použitý typ přístroje doporučována a optimalizace parametrů kolizně/reakční cely v tomto případě nebyla dosud publikována.

Summary

The aim of the presented work was to evaluate and eliminate the interfering effects of basic cations and anions on trace element analyses in surface waters. The elimination of found polyatomic interferences was based on the use of the collision/reaction cell method with the comparison of cold plasma and mathematic correction methods.

During the evaluation of basic cations interfering effects on trace element analyses, a statistically significant dependence between the selected Ca^{2+} concentration and the signal on the mass-to-charge ratios 56 and 60 during Fe and Ni analyses was observed. The same dependence was found for the selected K^+ concentration and the signal on the mass-to-charge ratio 55 during Mn determination.

During the evaluation of the main cations interfering effects in surface waters, a statistically significant effect of the Cl^- ions concentration was observed during V determination (mass-to-charge ratio 51), Cr determination (mass-to-charge ratio 52) and As determination (mass-to-charge ratio 75).

The use of the cold plasma method and/or mathematical corrections for suppressing polyatomic interferences is very limited: using cold plasma allows only suppressing polyatomic interferences that are not formed by an easily ionizable element; the use of mathematical corrections enables only eliminating polyatomic interferences when the interfering isotope has approximately the same abundance as the isotope used for interfering signal calculation.

In this experiment, this was achieved in the case of ^{37}Cl and ^{35}Cl isotopes used for the $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ correction during As determination on the mass-to-charge ratio 75. In another case, eg. during Fe determination on the mass-to-charge ratio 56 and the $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ correction using ^{43}Ca , a false analytical error occurs in the range of low Ca^{2+} concentrations. The use of mathematical corrections did not totally eliminate the dependence of As determination on the Cl^- concentration, but only suppressed it on an acceptable level.

The technique of the collision/reaction cell involves two different approaches of distinguishing the analyte and the interferent. The first approach is based on the kinetic energy discrimination of ions (KED) that takes place after multiple ion collisions with atoms and/or molecules of the collision/reaction gas. This mechanism, using the H_2/He mixture as the collision/reaction gas, successfully eliminated the interferences on mass-to-charge ratios 56, 75 and 80. The suppression of interfering Cl^- ions during V determination on the mass-to-charge ratio 51 was not effective. When a gas with a more reactive component is used (eg., NH_3), the key mechanism of interference suppressions are specific ion-molecule reactions. Lowering the energy of the ions entering the collision cell using positive hexapole bias potential can increase the reactivity inside the cell. This effect called Initial ion kinetic energy effect (IKEE) represents the second approach of distinguishing between the analytical and interference signal on the ion-molecule reactions basis. It was shown that using the described effect with NH_3/He as the collision/reaction gas mixture effectively eliminates all found interfering effects of the main cations and anions in surface waters, although the NH_3/He gas mixture is not recommended for this type of instrument and the optimization of the collision/reaction cell parameters has not been published yet.

1. Úvod

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem doznává od dob svého v přibližně 80. letech minulého století progresivního vývoje. Tato technika doznala od svých úplných počátků celou řadu změn, které postupně uvolňovaly bariéry bránící jejímu rozšíření napříč všemi obory, jež vyžadují přesné, precizní a rychlé multielementární stanovení. Unikátní spojení plazmového ionizátoru s hmotnostním detektorem potom znamená doslova skok v „evoluci“ plazmových spektrometrických metod. Výhodou takového spojení pak není jen dosažení nižších detekčních limitů, než je tomu u odpovídajících optických metod, ale toto unikátní spojení umožňuje též analýzu izotopovou. Technika stanovení izotopových poměrů umožňuje porovnávat stáří hornin, odhalovat podíl antropogenního znečištění atd.

ICP-MS technika ačkoli má řadu předností, může být její použití limitováno. Zejména jde o nespektrální a spektrální interference. Tato práce si klade za cíl poskytnout základní dostupné informace o možnostech použití ICP-MS v oblasti stanovení stopových prvků v povrchových vodách. Literární přehled je rozdělen na čtyři odlišné části, jde o definici a chemické složení povrchových vod. Samostatnou kapitolu tvoří příprava vzorků pro stopovou analýzu, neboť se ukazuje, že toto je klíčovým celého analytického procesu. Další část je věnována stavbě a funkci jednotlivých částí ICP-MS instrumentu a poslední část tvoří základní aspekty spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, zaměřeným zvláště na popis jmenovaných problémů interference. V experimentální části jsou studovány analytické možnosti techniky pro stanovení stopových prvků v povrchových vodách, zmapování základních problémů a návrhy na jejich řešení se zaměřením na využití moderních přístupů pomocí kolizně/reakční cely.

2. Literární přehled

2.1 Povrchové vody

2.1.1 Úvod

Vody lze rozlišovat podle původu, výskytu a použití. Podle výskytu lze rozlišit vody atmosférické, povrchové a podzemní. Povrchové vody jsou všechny vody vyskytující se na zemském povrchu. Dělí se na vody kontinentální a vodu mořskou. Kontinentální vody jsou jednak vody tekoucí (toky) a jednak vody stojaté (rybníky, jezera a nádrže). Vodní toky se dají dále rozlišit na toky vodárenské (zásobující vodárenské nádrže určené pro úpravu pitné vody) a ostatní toky (užitné). Brakická voda je potom voda, která vzniká smísením vody sladké a slané v ústí řek do moře.

2.2.2 Obecné složení vod

2.2.2.1 Rozdělení látek

Voda vyskytující se v přírodě obsahuje rozpuštěné plyny a rozpuštěné a nerozpuštěné anorganické a organické látky. Hlavní obohacení vody o tyto látky se děje stykem vody s půdou a horninami. Mimo toho patří k dalším významným zdrojům látek ve vodách činnost člověka. Antropogenními zdroji anorganických a organických látek ve vodách jsou průmyslové a splaškové vody odpadní vody a nečistoty z ovzduší. Z hlediska fyzikálního jsou látky rozpuštěné ve vodách rozděleny na iontově rozpuštěné (elektrolyty), neiontově rozpuštěné látky (neelektrolyty) a látky nerozpuštěné.

Mezi iontově rozpuštěné látky patří z kationtů zejména vápník, hořčík, sodík a draslík a z aniontů zejména hydrogenuhličitan, sírany, chloridy a dusičnany. Tyto látky tvoří tzv. základní kationty a anionty. Mezi látky neiontově rozpuštěné patří zejména sloučeniny křemíku a u minerálních vod sloučeniny boru. Z plynů je nejvýznamnější kyslík a oxid uhličitý. Další látky, které se v přírodních vodách hojně vyskytují, jsou amoniakální dusík, železo, mangan, hliník, měď, zinek, dusitany, fluoridy a sulfidická síra. Mimo ně jsou ve vodách přítomné látky ve stopových koncentracích, které se, až na výjimky, běžně nestanovují. Protože určitý prvek se může ve vodách vyskytovat současně iontově a neiontově rozpuštěný, jako kation i anion, je lépe používat dělení rozpuštěných prvků ve vodách na makrokomponenty a mikrokomponenty nebo hlavní, vedlejší a stopové součásti.

Hlavní součásti jsou zastoupeny v koncentracích $> 10 \text{ mg l}^{-1}$; vedlejší součásti v koncentracích $1 \text{ mg l}^{-1} - 10 \text{ mg l}^{-1}$ a stopové součásti v koncentracích $< 1 \text{ mg l}^{-1}$. Koncentrační hranice mezi makro- a mikrokomponentami je empirická a relativní a závisí na látkách, které jsou studovány. Rozlišování makro a mikrokoncentrací má praktický význam, protože roztoky látek ve stopových koncentracích mají některé zvláštnosti: (i) mikrokomponenty se významným způsobem sorbují na tuhých fázích jako sedimentech, kalcích, vysrážených hydratovaných oxidech železa a manganu, na hlinitokřemičitanech a dalších; (ii) při překročení hodnot podmíněného součinu rozpustnosti se nevyklučuje sraženina, ale tvoří se pouze koloidní disperze dané tuhé fáze; (iii) chemická a adsorpční rovnováha se u stopových prvků ustavuje velmi zvolna; (iv) stupeň disociace kyselin, zásad a komplexních látek se zředováním roztoku zvyšuje, což platí i pro hydrolyzu,

Tab. 2.1 Rozdělení přírodních a užitkových vod na základě celkové mineralizace (PITTER, 1999).

| Skupina | Σ_{ρ} [mg l ⁻¹] | Σ_c [mmol l ⁻¹] |
|---------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| Vody s velmi malou mineralizací | do 100 | do 2 |
| Vody s malou mineralizací | 100-200 | 2-4 |
| Vody se střední mineralizací | 200-500 | 4-10 |
| Vody se zvýšenou mineralizací | 500-1000 | 10-20 |
| Vody s velkou mineralizací | nad 1000 | nad 20 |

hodnota pH srážení hydratovaných oxidů se snižující se koncentrací kovů roste (PITTER, 1999).

Celková koncentrace látek ve vodě se určuje některými skupinovými stanoveními. Stanovuje se sušina veškerých látek, rozpuštěných a nerozpuštěných a její ztráta žiháním, ze které se u sedimentů, kalů a odpadních vod usuzuje na množství organické hmoty a ze zbytku po žihání na množství anorganické hmoty (BOYLE, 2003; SANTISTEBAN *ET AL.*, 2004). Veškeré látky ve vodách se stanovují odpařením vody na vodní lázni a vysušením odparku při 105 °C. Výsledná hmotnost odparku se vztahuje ke koncentraci netěkavých a nerozkládajících se rozpuštěných a nerozpuštěných látek za dané teploty (PITTER, 1999). Rozpuštěné látky (RL) jsou definované velikostí pórů použitého filtračního materiálu.

Na základě celkové mineralizace lze přírodní a užitkové vody rozdělit do několika skupin (Tab. 2.1). Jedním z kritérií pro klasifikaci chemického složení podzemních vod, včetně minerálních je celková mineralizace, nikoli experimentálně stanovené rozpuštěné látky. Rozpuštěné anorganické soli, RAS, se odhadují z tzv. zbytku po žihání odparku při teplotě 550 °C. Jde v podstatě o rozpuštěné látky žihané, čili RL 550. Teplota žihání je volena tak, aby došlo ke spálení organického uhlíku, ale aby změny v anorganickém složení látek byly co nejmenší (SANTISTEBAN *ET AL.*, 2004; BOYLE, 2003).

2.2.2.2 Koloidní látky ve vodách

Z fyzikálního hlediska jsou přírodní vody disperzní soustavy tvořené disperzním podílem a disperzním prostředím. Disperzní koloidy mají velikost částic od 5 nm do 500 nm. Soustavy s částicemi většími než 500 nm jsou hrubě disperzní a částice menší než 5 nm patří do analyticky disperzních soustav (pravé roztoky).

Koloidní disperze mají obecně velký měrný povrch. Jeho velikost se pohybuje v řádech desítek až stovek m² g⁻¹. Velký měrný povrch a elektrický náboj jsou důležité z hlediska adsorpčních vlastností a adsorpční kapacity. Koloidní disperze se mohou vytvářet i u prvků přítomných ve stopových koncentracích, např. u radionuklidů. Jde o tzv. stopové koloidy vznikající při koncentraci menší než desítky nebo jednotky nmol l⁻¹.

Z hlediska stopových prvků jsou koloidní disperze důležité zejména z důvodu značné sorpční výměnné kapacity. Tyto komponenty se mohou na tuhých fázích kumulovat a tím se jejich koncentrace v kapalně vodě značně snižuje. V takových případech analýza pouze kapalně fáze přírodních vod neodpovídá skutečnému znečištění daného prostředí (PITTER, 1999). Rovnováhou mezi frakcí rozpuštěných stopových prvků a frakcí vázanou na koloidní částice se detailně zabývali TOSIANI *ET AL.* (2004).

2.2.3 *Formy výskytu látek ve vodách*

Anorganické látky se vyskytují ve vodách v rozličných fyzikálních a chemických formách, které se liší svými vlastnostmi jako toxicitou, bioakumulačními a sorpčními vlastnostmi, rychlostí migrace a využitelností různými mikroorganismy. Základní analytické metody chemického rozboru stanovují celkové koncentrace dané složky, do které jsou zahrnuty všechny přítomné formy výskytu.

Výskytem chemických forem tzv. chemickou speciací v přírodních vodách se zabývalo mnoho autorů, kteří zkoumali faktory ovlivňující jejich distribuci a charakter (BYRNE *ET AL.*, 1988; MULLER, 1996; MILLERO A PIERROT, 1998; NOLTING, *ET AL.*, 1999; HUNTER A BOYD, 1999; HUNTER *ET AL.*, 1999; WANG *ET AL.*, 2001; BYRNE, 2002; CROOT, 2003; COBELO-GARCIA *ET AL.*, 2003; POWEL *ET AL.*, 2004; ELLWOOD, 2004; CALACE A PETRONIO, 2004).

Různé formy anorganických látek ve vodách a jejich distribuce jsou výsledkem protolytických, komplexotvorných, oxidačně-redukčních a polymeračních reakcí. Z anorganických aniontů komplexují poměrně snadno uhličitany, sírany a fluoridy, na rozdíl od dusičnanů, chloridů a dusitanů. Z organických ligandů se jedná především o látky huminového charakteru a aminokyseliny (PITTER, 1999). Distribuci forem jednotlivých složek lze vypočítat buď řešením chemických rovnováh na základě znalosti chemické termodynamiky (BYRNE, 2002; POWEL *ET AL.*, 2004), nebo na základě stanovení forem speciálními analytickými technikami. BYRNE (2002) popisuje hodnocení anorganických forem v mořské vodě v závislosti na hodnotách pH. Ukazuje se, že pH a teplota jsou důležitými faktory určujícími stabilitu chemických specií prvků. HUNTER *ET AL.* (1999) zkoumali změny chemických forem rozpuštěných stopových kovů v přírodních vodách v závislosti na pH prostředí. Zkoumané kovy podle analogických vlastností rozdělili do dvou skupin: (i) Cu, Zn a Co jsou kovy, u nichž dominuje bis-hydroxykomplex v oblasti vyšších hodnot pH a mohou být přítomné ve formě komplexů neobsahujících molekulu vody jako ligand, čili ve formě jednoduchých kationtů M^{2+} ; (ii) Pb, Ni, Cd – dominují karbonato-komplexy v oblasti vyšších hodnot pH a se zvyšujícím se pH klesá obsah jednoduchých kationtů M^{2+} . U Cu, Pb a Ni v oblasti pH běžném u povrchových vod se vyskytuje celá řada nestabilních anorganických komplexů, zatímco u Zn, Cd a Co se tyto nestabilní komplexy vyskytují pouze v oblasti vyšších hodnot pH. Přítomnost sulfato- a chlorokomplexů byla zjištěna pouze v nízkých oblastech pH a při relativně vysoké iontové síle roztoku. U uvedených prvků, Cu, Zn, Co, Pb, Ni a Cd uvádí PITTER (1999) tyto možné rozpustné formy výskytu, příslušné konstanty stability jsou uvedeny v **tabulce 2.2.** (HUNTER *ET AL.* 1999):

Měď – jednoduchý ion Cu^{2+} , hydroxokomplexy - $[CuOH]^+$, $[Cu(OH)_2(aq)]^0$, $[Cu(OH)_3]^-$, $[Cu(OH)_4]^{2-}$; karbonátokomplexy - $[CuCO_3(aq)]^0$, $[Cu(CO_3)_2]^{2-}$, $[CuCO_3(OH)_2]^{2-}$, $[CuCO_3(OH)]^-$, v některých případech se může vyskytovat i hydrogenuhličitanový komplex $[CuHCO_3]^+$, v hydrogenuhličitanových neznečištěných vodách může dominovat karbonátokomplex $[CuCO_3(aq)]^0$, trihydroxo- a tetrahydroxomednatany přicházejí v úvahu jen v silně alkalické oblasti (pH nad 10). Protože má měď ze všech kovů největší komplexační schopnost s ligandy obsahujícími dusík, mohou se vyskytovat ve vodách velmi stabilní amminokomplexy $[CuNH_3]^{2+}$ až $[Cu(NH_3)_5]^{2+}$. Rovněž kyanokomplexy jsou velmi stabilní a přicházejí by v úvahu zřejmě u odpadních vod z galvanizoven apod. Málo stabilní jsou chlorokomplexy $[CuCl]^+$, $[CuCl_2]^-$, nebo $[CuCl]^0$ a sulfatokomplex $[CuSO_4(aq)]^0$ (PITTER, 1999).

Zinek – z rozpuštěných forem přichází v úvahu jednoduchý ion Zn^{2+} , hydroxokomplexy $[Zn(OH)]^+$, $[Zn(OH)_2(aq)]^0$, $[Zn(OH)_3]^-$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Zn(CO_3)(aq)]^0$, $[Zn(CO_3)_2]^{2-}$, $[ZnHCO_3]^+$ a případně sulfatokomplex ve vodách s vyšším obsahem síranů

$[\text{ZnSO}_4]^0$. Zinek tvoří též kyanokomplexy v odpadních vodách z galvanizoven a komplexy s rozličnými organickými ligandy (PITTER, 1999).

Kobalt – má značné komplexační schopnosti, tvoří celou řadu různých hydroxokomplexů a karbonátokomplexů, ve vodách s vyšším obsahem síranů i sulfatokomplex. Vytváří také komplexy s huminovými kyselinami (PITTER, 1999).

Olovo – jednoduchý ion Pb^{2+} (v závislosti na pH a koncentraci veškerého oxidu uhličitého) v kyselé oblasti, nebo karbonátokomplex $[\text{PbCO}_3(\text{aq})]^0$ v neutrální a slabě alkalické oblasti. Čím je obsah veškerého oxidu uhličitého vyšší, tím se rozšiřuje oblast stability karbonátokomplexu. Při vyšších koncentracích chloridů mohou být přítomné chlorokomplexy $[\text{PbCl}]^+$ až $[\text{PbCl}_3]^-$, při vyšší koncentraci síranů i sulfatokomplexy (PITTER, 1999). V organicky znečištěných vodách přichází v úvahu tvorba organokomplexů, jak potvrzuje CALACE A PETRONIO (2004).

Nikl – kromě jednoduchého iontu Ni^{2+} jsou v přírodních vodách v alkalické oblasti přítomné hydroxokomplexy $[\text{NiOH}]^+$ až $[\text{Ni}(\text{OH})_4]^{2-}$, karbonátokomplex $[\text{NiCO}_3(\text{aq})]^0$ a sulfatokomplex $[\text{NiSO}_4(\text{aq})]^0$. U odpadních vod z galvanizoven by přicházely v úvahu i kyanokomplexy nebo amminokomplexy (PITTER, 1999).

Kadmium – chemicky je velmi podobné zinku a to se týká i geochemických pochodů ve vodách. Jak ukazuje studie ELLWOODA (2004), i ve vodách relativně čistých, jakými jsou subantarktické vody východního pobřeží Nového Zélandu, kadmium i zinek jsou vázány organickými ligandy do organokomplexů, které jsou převažující formou výskytu obou prvků. Zjištěné konstanty stability těchto komplexů ($\log K$) jsou v rozsahu 9,75 - 10,3 pro zinek a 9,82 - 10,9 pro kadmium. Podrobnější studium chemických forem dále ukázalo, že zinek je zcela rozpuštěn a není asociován s koloidní organickou hmotou. Naproti tomu, MULLER (1996) při zkoumání interakcí stopových kovů s rozpuštěnou, koloidní a partikulovanou organickou hmotou, ve vodách estuárů, připouští významné interakce kadmia s koloidní hmotou. U organických ligandů uvádí autor tři různé typy u organokomplexů mědi, dva různé typy ligandů a olova a pouze jediný u kadmia. Komplexace mědi a olova vykazovala značnou sezónní dynamiku. Koncentrace jednoduchých iontů Cu^{2+} a Pb^{2+} , se měnila s opačným charakterem; u mědi došlo ze zimy do léta k 20-ti násobnému poklesu a u olova k 10-ti násobnému vzrůstu, zatímco koncentrace kadmia se po celou dobu sledování neměnila. PITTER (1999) v přírodních vodách připouští tyto rozpustné formy kadmia, Cd^{2+} , hydroxokomplexy obdobné jako u zinku, rovněž stabilní v alkalické oblasti, karbonátokomplexy a sulfatokomplex $[\text{CdSO}_4(\text{aq})]^0$, ve vodě s vyšším obsahem chloridů a mořské vodě se mohou vyskytovat i chlorokomplexy, zejména $[\text{Cd}(\text{Cl})_2(\text{aq})]^0$. Ve vodách znečištěných organickou hmotou se mohou vytvářet komplexy s huminovými a fulvokyselinami, jejichž stabilitu v závislosti na hodnotách pH uvádějí WANG *ET AL.* (2001), LIU A GONZALES (1999), ASTER *ET AL.* (1996). LIU A GONZALES (1999) pozorovali adsorpci huminové kyseliny a kovů na montmorilonit v závislosti na hodnotách pH. Zjistili, že adsorpce huminových kyselin klesá se vzrůstajícím pH, ale mírný nárůst nastává v přítomnosti dvojmocných iontů kovů, i když množství adsorbovaných kovů na montmorilonit nekorelovalo s množstvím adsorbovaných huminových kyselin. Navíc se ukázalo, že množství adsorbovaných huminových kyselin neovlivnilo významně sorpční kapacitu montmorilonitu.

NOLTING *ET AL.* (1999) studovali poměr zinku a kadmia v terestrických a mořských ekosystémech, včetně vod estuárů. Zjistili, že tento poměr je menší u vod mořských, okolo 5-10, vysoký ve prospěch zinku u terestrických vod (okolo 600-900) a u vod estuárů leží mezi těmito krajními hodnotami. Tento jev vysvětlují tím, že zinek podléhá preferenčně biologické spotřebě, zatímco kadmium je značně komplexováno anorganickými ligandy, největší korelace byla zjištěna u dusičnanů. Naproti tomu celá řada autorů uvádí preferenční komplexaci kadmia a olova s organickými ligandy. Poznatky o povaze a

charakteru takových organických ligandů shrnují CALACE A PETRONIO (2004). COBELO-GARCIA ET AL. (2003) studovali chemickou speciaci rozpuštěného olova ve vodách řeky Pontevedra ve Španělsku. Výsledky studie dokazují afinitu olova k organické hmotě. Až 88-95 % veškerého rozpuštěného olova bylo přítomno v organokomplexech, sestávajících z ligandů dvojího typu, k čemuž dospěl i MULLER (1996). Koncentrace organických ligandů byla 7 nmol l^{-1} a $53,4 \text{ nmol l}^{-1}$. Koncentrace veškerého rozpuštěného olova byla $0,64 \text{ nmol l}^{-1}$. Podobné závěry učinil CROOT (2003), když studoval sezónní dynamiku rozpustných specií mědi ve vodách fjordu Gullmar ve Švédsku. Studovaná časová perioda začala v září 1996 a skončila v srpnu 1997. Období zimní stagnace bylo poměrně dlouhé a klidné a následovalo období jarní cirkulace v druhé půlce charakterizované prudkým nárůstem populace sinic, zvláště rodu *Synechococcus*. V tomto období došlo k prudkému poklesu koncentrace veškeré mědi a zároveň k nárůstu koncentrace organických látek, které byly posléze identifikovány v organicky vázaném komplexu mědi jako ligandy. Tyto ligandy ($\log K > 12,5$) měly prokazatelnou souvislost právě se sinicemi zmíněného rodu. Organicky vázaná měď z celkové rozpuštěné mědi tvořila 99,8 %. MULLER (1996) uvádí u vod estuárů organicky komplexovanou měď v rozsahu 30-70 % k celkové rozpuštěné mědi. Organicky vázanou měď identifikovali v říční vodě i BUYKX ET AL. (1999). Rovněž ELLWOOD (2004) zjistil, že významný podíl rozpuštěného zinku a kadmia je vázán do organických komplexů. Autoři vyslovují domněnku, že organicky vázaný zinek může být pro organismy biodostupný stejně jako anorganická forma. Biodostupnost a toxicitu prvků ovlivňuje celá řada dalších faktorů, významnou roli zřejmě sehrává právě organická hmota. Rozdíly existují i u organické hmoty, která je antropogenního původu, důležitá je i struktura organických ligandů a poměr ligand/kov v daném akvatickém prostředí (COBELO-GARCIA ET AL. 2003).

Tab. 2.2 Konstanty stability komplexních látek vybraných kovů (konstanty jsou uvedeny jako logaritmy) (HUNTER ET AL., 1999).

| Specie | Co | Ni | Cu | Zn | Cd | Pb |
|--|------|------|-------|------|------|-------|
| MOH ⁺ | 4,80 | 4,14 | 6,00 | 5,04 | 3,92 | 6,29 |
| M(OH) ₂ ⁰ | 9,70 | 9,00 | 14,3 | 11,1 | 7,65 | 10,9 |
| M(OH) ₃ ⁻ | 10,8 | 12,0 | 15,1 | 13,6 | 8,70 | 13,94 |
| M(OH) ₄ ²⁻ | - | - | 16,4 | 14,8 | 8,65 | 16,30 |
| MCl ⁺ | 0,50 | 0,40 | 0,43 | 0,43 | 1,98 | 1,60 |
| MCl ₂ ⁰ | - | 0,96 | 0,16 | 0,45 | 2,60 | 1,80 |
| MCl ₃ ⁻ | - | - | -2,29 | 0,50 | 2,40 | 1,70 |
| MCl ₄ ²⁻ | - | - | -4,59 | 0,20 | - | 1,38 |
| MSO ₄ ⁰ | 2,50 | 2,29 | 2,31 | 2,37 | 2,46 | 2,75 |
| M(SO ₄) ₂ ²⁻ | - | 1,02 | - | 3,28 | 3,50 | 3,47 |
| MCO ₃ ⁰ | 4,91 | 6,87 | 6,73 | 5,30 | 4,35 | 7,24 |
| M(CO ₃) ₂ ²⁻ | - | 10,1 | 9,83 | 9,63 | - | 10,6 |
| MHCO ₃ ⁺ | - | 2,14 | 2,67 | 2,07 | 2,07 | 2,87 |

2.2.4 Adsorpce stopových prvků na povrchu pevných látek

2.2.4.1 Povrchy pevných látek

Adsorpce a výměna iontů na povrchu pevných látek mohou být významné zejména pro (i) chemické složení přírodních vod; (ii) distribuci prvků mezi kapalnou a tuhou fází; (iii) kumulaci látek v živých organismech; (iv) agregaci a transport suspendovaných látek ve vodě (PITTER, 1999). Adsorpcemi stopových prvků na povrch pevných látek se zabývalo mnoho autorů. Významné jsou adsorpce na hydratované oxidy kovů, manganu (KANUNGO *ET AL.*, 2004; CHIU A HERING, 2000), hliníku (SAHA *ET AL.*, 2002) a železa (SUN A DONER, 1998; BENJAMIN A LECKIE, 1981) a hydratované křemičitany (BROWN A PARKS, 2001; ZHUANG A YU, 2002; MANNING A GOLDBERG, 1997) a na organickou hmotu (BROWN A PARKS, 2001).

2.2.4.2 Adsorpce na hydratovaných oxidech a hlinitokřemičitanech

Obecně je přijímáno, že stopové kovy mohou reagovat s jílovými minerály, s oxidy kovů a s organickou hmotou (BARROW, 1999). V krystalové mřížce hlinitokřemičitanů a hydratovaných oxidů jsou obsaženy koncové hydroxidové skupiny, které mohou být protonovány nebo deprotonovány v závislosti na hodnotách pH. Tím se vytváří povrchový náboj, jež je příčinou adsorpce.

KANUNGO *ET AL.* (2004) studovali sorpci Co, Ni, Cu a Zn na hydratované oxidy manganu při simulaci podmínek mořského akvatického prostředí. Sorpce těchto kovů vzrůstala s jejich koncentrací s maximem u niklu okolo $0,075 \text{ mmol l}^{-1}$. Byla také pozorována kompetitivní adsorpce u dvojic kovů Ni – Zn a Co – Cu. Sorpci arzenu a jeho forem na goethit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) sledovali SUN A DONER (1998). Autoři zjistili, že při nízkém pH je poměr pětimocné formy arzenu k trojmocné (As(V)/As(III)) vyšší v pevné fázi. Adsorbovaný arzen ve formě As(III) na goethit byl nestabilní a během dvaceti dnů trvání experimentu došlo k oxidaci téměř 20 % sorbovaného arzenu na formu As(V). CHIU A HERING (2000) sledovali chování arzenu v přírodních vodách. Ve své práci potvrdili, že As(III) je ve vodách pohyblivější než As(V). Oxidační činidla mohou reagovat s adsorbovaným arzenem silněji, než samotný kyslík. Oxidace arzenu As(III) na povrchu manganitu MnO(OH) může trvat řádově pouze hodiny. Podobně se choval arzen adsorbovaný na kaolinit a hydratované oxidy hliníku. Oxidace probíhala nejintenzivněji při pH okolo 9 (MANNING A GOLBERG, 1997).

Jílové minerály mají koloidní charakter. Nositelům výměnných vlastností těchto hlinitokřemičitanů jsou povrchové hydroxidové skupiny. V přírodních vodách s hodnotami pH obvykle v rozmezí 6 - 8 se jílové minerály chovají převážně jako měniče kationtů, protože náboj jejich povrchu je většinou záporný. Jílové minerály vyměňují např. ionty Ca^{2+} v roztoku za ionty Na^+ z krystalové mřížky. Tím lze vysvětlit, proč je u některých podzemních vod, které jsou ve styku s jíly, porušeno obvyklé kvantitativní zastoupení kationtů v pořadí Ca – Mg – Na za pořadí např. Na – Ca – Mg. Měrný povrch jílových minerálů se pohybuje obvykle v desítkách $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a sorpční kapacita obvykle v desetínách až jednotkách mmol H^+ na 1 g sorbentu (**Tab. 2.3**) (PITTER, 1999).

Tab. 2.3 Příklady měrných povrchů a sorpčních kapacit některých adsorbentů (PITTER, 1999).

| Adsorbent | Měrný povrch [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$] | Sorpční kapacita [mmol g^{-1}] |
|--------------------------------|---|---|
| Písek | jednotky | neuvedeno |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 70 – 100 | 0,2 |
| Huminové látky | 1000 | 1,7 – 5,9 |
| FeO(OH) | až 320 | neuvedeno |
| Fe(OH) ₃ amorfni | 200 – 300 | 0,1 – 0,25 |
| Kaolin | 10 – 50 | 0,03 – 0,15 |
| Mg(OH) ₂ amorfni | 100 – 200 | neuvedeno |
| Montmorillonit | 50 – 150 | 0,6 – 1,2 |
| SiO ₂ amorfni | 300 – 800 | 0,11 – 0,34 |
| Aktivní uhlí | 1000 - 2000 | neuvedeno |

Struktura jílových minerálů a jejich role při půdních reakcích je dostatečně objasněna v mnohých pracích (BARROW, 1999).

2.2 Příprava vzorku pro stopovou analýzu

2.2.1 Úvod

Moderní analytické metody umožňují stanovovat stále nižší koncentrace analytu i v případě, že jde o vzorek se složitým matričním obsahem. Základem správné analýzy je správný postup odběru vzorku, jeho uložení a zpracování tak, aby po danou dobu zůstala nezměněna chemická forma analytu. Důležitou vlastností odebraného vzorku je jeho reprezentativnost a integrita.

V analytickém procesu lze mnoho zdrojů chyb eliminovat pomocí metody slepých pokusů (blanků), standardních roztoků nebo referenčních vzorků. V případě chybně odebraného vzorku není možno zpětně vzniklé chyby eliminovat, proto je třeba na vlastní odběr zpracování vzorku klást důraz. Je prokázáno, že v oblasti stopové analýzy je větším zdrojem chyb právě odběr, zpracování a ukládání vzorků, než samotná analytická koncovka (SOBEK *ET AL.*, 2003; BATLEY, 1999).

2.2.2 Odběr a uložení vzorku

Odběr a uložení vzorku představuje významný článek v celém procesu analytického stanovení. Správný odběr zajišťuje reprezentativnost vzorku, správné uložení jeho stabilitu do doby stanovení analytu.

2.2.2.1 Variabilita vzorkovaného materiálu

Pokud se získá odhad celkové nejistoty analytického stanovení, často je nejistota zahrnující variabilitu vzorku větší než nejistota týkající se kroku analytického měření. Pro náhodné chyby platí, že celková směrodatná odchylka s_0 je vztahu ke směrodatné odchylce operace vzorkování s_a dle následujícího vzorce:

$$s_0^2 = s_a^2 + s_s^2 \quad [2.3]$$

kde s_s^2 představuje variabilitu všech analytických operací, vyjma vlastního vzorkování. Měření by mělo být navrženo tak, aby umožňovalo samostatně stanovit variabilitu týkající se vzorku a variabilitu týkající se vlastního analytického postupu. Variabilitu analytického postupu s_a^2 lze určit z analýzy referenčního materiálu nebo standardu. Variabilitu vzorku lze potom určit ze znalosti celkové variability s_0^2 odečtením variability analytického postupu. Alternativně lze určit stanovením sady opakování téhož vzorku, spolu se stanovením standardu nebo referenčního vzorku. Pokud je nejistota stanovení menší než jedna třetina nejistoty vzorku, jsou další pokusy redukovat tuto nejistotu zbytečné. Pokud je nejistota vzorku příliš velká, je použití přímé, jednodušší, rychlejší a levnější analytické techniky nasnadě (MESTER A STURGEON, 2003).

2.2.2.2 Odběr vzorku, transport a uložení

Po odběru nebo během transportu, uložení a zpracování vzorku se může objevit celá řada fyzikálních nebo chemických změn vedoucích ke kvantitativním i kvalitativním změnám ve složení analytu. Změny mohou mít charakter např. ztráty části analytu odpařením, chemickými reakcemi s ostatními částmi vzorku, reakcí vzorku s odběrovými pomůckami nebo odběrovými nádobkami. Další zdroje změn mohou souviset s reakcí vzorku se vzduchem, oxidem uhličitým, s vodou v atmosféře. Změny složení způsobené nevhodným uložení mohou souviset s mikrobiální činností, kde závisí i na volbě vhodné teploty během transportu a uložení. V těchto případech lze nežádoucím změnám předcházet ochranou vzorku konzervací pomocí nereaktivních činidel, snížením řádu

Tab. 2.4 Podmínky ukládání sedimentů a vod s ohledem na stanovovanou látku (MESTER A STURGEON, 2003).

| Analyt | Vzorek | Kontejner | Uchování | T _s ^a | Maximální čas skladování |
|------------------|----------------------------|--|-------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| <i>Sedimenty</i> | | | | | |
| Kovy | 100 g | Přečištěný polyethylenový | Chlazení – suchý led; mrazicí box | ≤ 4°C | Hg – 28 dnů; ostatní 6 měsíců |
| <i>Vody</i> | | | | | |
| Kovy | 500 – 2000 cm ³ | Kyselou loužený polyethylenový n. skleněný | pH < 2; HNO ₃ , chlazení | 2°C | Hg – 28 dnů; ostatní – 6 měsíců |
| Sulfidy | 250 cm ³ | | Octan zinečnatý, | 4°C | 7 dnů |
| Fluoridy | 100 cm ³ | Plastikové nádoby | pH > 9 (NaOH), chlazení | 4°C | 7 dnů |

^aTeplota skladování

rozkladných reakcí pomocí uložení vzorku při nižších teplotách, zajištěním vhodného redoxního prostředí, pH apod. Analyt lze v některých případech i převést do formy, která je za běžných podmínek stabilnější. Vzorek je třeba neprodyšně uzavřít, často též aplikovat biocidní látky, zabráňující rozkladu vzorku mikroby. Při všech těchto opatřeních je třeba se vyvarovat látek, které by mohly interferovat s použitou analytickou technikou, případně jinak nevhodně zasahovat do pomocných měření. Mnoho materiálů lze dlouhodobě skladovat při teplotě -196°C v kapalném dusíku. Tato metoda je ovšem nákladná a v některých případech nerealizovatelná. Pokud se jedná o vzorek, u kterého by procesy degradace mohly nastat ihned po odběru, je nutno k analýze přistoupit okamžitě (MESTER A STURGEON, 2003). Často uváděným příkladem je stanovení frakcionačních forem prvků v dnových sedimentech a půdách. Obvyklým postupem, kdy je vzorek vysušen, ať už na vzduchu nebo pomocí lyofilizace se získají prokazatelně odlišné výsledky od vzorku zanalyzovaného prakticky ihned po odběru, zvláště u frakce snadno mobilizovatelných prvků (ZHANG ET AL., 2001).

Tabulka 2.4 uvádí doporučené podmínky při ukládání vzorků sedimentů a vod pro vybrané analyty (MESTER A STURGEON, 2003). SEKALY ET AL. (1999) provedli rozsáhlou studii, ve které testovali stabilitu rozpuštěných kovů ve vzorcích životního prostředí jako povrchových vod, srážkových vod a sněhu. Z této studie vyplývá, že stabilita rozpuštěných kovů je závislá zejména na materiálu použitých vzorkovacích kontejnerů, pH odebraného

vzorku, na počáteční koncentraci analytu a také na matričním složení vzorku (salinita, obsah organických látek apod.). Jiní autoři se zmiňují i o dalších faktorech, na kterých závisí stabilita chemických forem stanovovaných prvků (ARIZA *ET AL.*, 2000; YU A YAN, 2003). Mimo již uvedené faktory patří i teplota, světlo a gama-zářením. SEKALY *ET AL.* (1999) testovali, za jakou dobu dojde ke ztrátě poloviny původního množství olova, mědi, kadmia a zinku vlivem jejich adsorpce na povrchu testovaných materiálů. U odebraných vzorků nebylo upravováno pH. U nízkotlakého polyethylenu (HDPE) byl poločas ztráty analytu nejkratší. Pro olovo byl zaznamenán poločas ztráty na 5 min., u mědi 15 min. a u kadmia 20 min. Za 2h došlo u polypropylenu (PP) ke ztrátě olova z 15 % vzhledem k původnímu obsahu, mědi z 25 % a kadmia z 20 %. Po celých 24h, po kterých byl tento experiment proveden se neprokázala ztráta žádného ze sledovaných kovů u kontejneru vyrobeného z Teflonu. Obsah zinku byl ve všech variantách experimentu konstantní. Závěrem lze konstatovat, že pro stopovou analýzu je nejvhodnějším materiálem pro uložení odebraného vzorku Teflon, mimo prokazatelně nejnižší úroveň sorpce analytu, také pro snadnost čištění (GASPARON, 1998).

Okyselení vzorků, obvykle na $\text{pH} < 2$, doporučené mnohými autory, (BENOLIEL, 1994; YU A YAN, 2003; GASPARON, 1998; HOLYNSKA, 1993) není vhodné, pokud je nutno vedle celkové koncentrace stanovit i chemické formy analytu (ARIZA, 2000; SEKALY *ET AL.*, 1999). Při změně pH vzorku může navíc dojít ke změně jeho integrity a k uvolnění prvků vázaných na složky matrice.

2.2.3 Kontaminace vzorku a ztráta analytu během analytického procesu

2.2.3.1 Úvod

Nejtěžším a nejnáročnějším problémem v oboru elementární stopové analýzy je pravděpodobně zajištění stability vzorku a s tím spojené ztráty analytu během odebírání, manipulace, úpravy a vlastní analýzy, spolu s možností kontaminace vzorku při těchto procesech (CAMPOS, 2002; MESTER A STURGEON, 2003). Problém kontaminace vzorku a ztráty analytu je diskutován mnohými autory (ALEXIO A NOBREGA, 2003; RIBERIO *ET AL.*, 2004; HOLYNSKA, 1993; RUBIO A URE, 1993; PEREZ *ET AL.*, 2004; ZHANG *ET AL.*, 2003).

Vliv kontaminace vzorku nebo ztráty analytu se na výsledku stanovení projeví zvláště v oblasti nízkých koncentrací, obvykle v řádech $\mu\text{g kg}^{-1}$ nebo ng kg^{-1} . Závisí také na chemické formě analytu. Kontaminace vzorku může nastat v případech, kdy stanovovaná látka je velmi rozšířená v prostředí, příkladem může být stanovení hliníku v krvi, krevní plazmě nebo tkáních. Ztráta stanovované látky může nastat v případech, kdy se tato látka vyskytuje v nestabilní nebo těkavé formě atd. (MESTER A STURGEON, 2003). Někdy lze zvýšené těkavosti určité chemické formy analytu s výhodou využít, např. v případě stanovení Se, Sb, Sn nebo As pomocí techniky AAS nebo ICP-OES. Arzen a selen jsou selektivními chemickými reakcemi převáděny na příslušné hydridy, které jsou ve zvýšené míře těkavé a ze vzorku je lze pomocí vhodného nosného plynu zavádět do příslušného ionizátoru přístroje (RIBERIO *ET AL.*, 2004). Odhalení systematických chyb bývá velmi těžké. Jedním z vodítek, která mohou na systematické chyby ukazovat jsou velké odchylky v hodnotách slepých pokusů způsobených právě kontaminacemi (MESTER A STURGEON, 2003).

2.2.3.2 Kontaminace vzorku

Zdroji možných kontaminací mohou být materiály, ze kterých je vyrobeno odběrové náčiní a odběrové nádoby, činidla užitá při přípravě vzorku a jeho analýze a laboratorní vzduch. Problému kontaminace vzorků povrchových vod ve všech krocích analytického procesu, od odběru a úprav až po uskladnění, spolu s postupem, eliminace se věnovalo mnoho autorů (NRIAGU *ET AL.*, 1993; CAMPOS, 2002; MESTER A STURGEON, 2003).

A. Kontaminace vzorku z použitých materiálů při procesu odběru a zpracování

Kontaminace z použitých materiálů odběrových náčiní nebo vzorkovnic může nastat v důsledku vyluhování z povrchů těchto materiálů nebo desorpce z nečistot zachycených na površích. Křemenné sklo, zvláště umělý křemen je vhodný materiál vysoké čistoty vhodný pro použití v oblasti stopové analýzy. Hlavní výhody plynou z nízkých rizik kontaminace, malou možností adsorpce látek na povrchu, velkou odolností vůči teplotě (až 1200°C) a vysokou rezistencí vůči anorganickým kyselinám, vyjma kyseliny fluorovodíkové a koncentrované kyseliny fosforečné. V mnoha metodách mikrovlnných rozkladů se využívá nádobek z křemenného skla. S výhodou lze použít také polytetrafluorethylen (PTFE -Teflon) a kopolymer tetrafluorethylenu s perfluoralkylvinyletherem (PFA - Teflon a TFM - Hostafon). Jejich nepolární povrch minimalizuje adsorpce polárních látek a iontů. Maximální teplota při které lze tyto materiály použít bývá kolem 250 °C. Výhodou použití těchto materiálů je jejich rezistence vůči téměř všem kyselinám, i vůči kyselině fluorovodíkové. PTFE materiál není nejvhodnější oproti dvěma předchozím. Jeho struktura je pórovitá v důsledku procesu sintrování při výrobě. TFM je chemicky modifikovaný PTFE a nemá porézní strukturu. Polyethylen (PE) a polypropylen (PP) jsou materiály, ze kterých se vyrábí kontejnery k uskladnění vzorků, kelímky a láhve. Výhodou je jejich nízká cena. Jedním z významných zdrojů kontaminací jsou nečistoty na povrchu nádobek, které jsou ve styku se vzorkem.

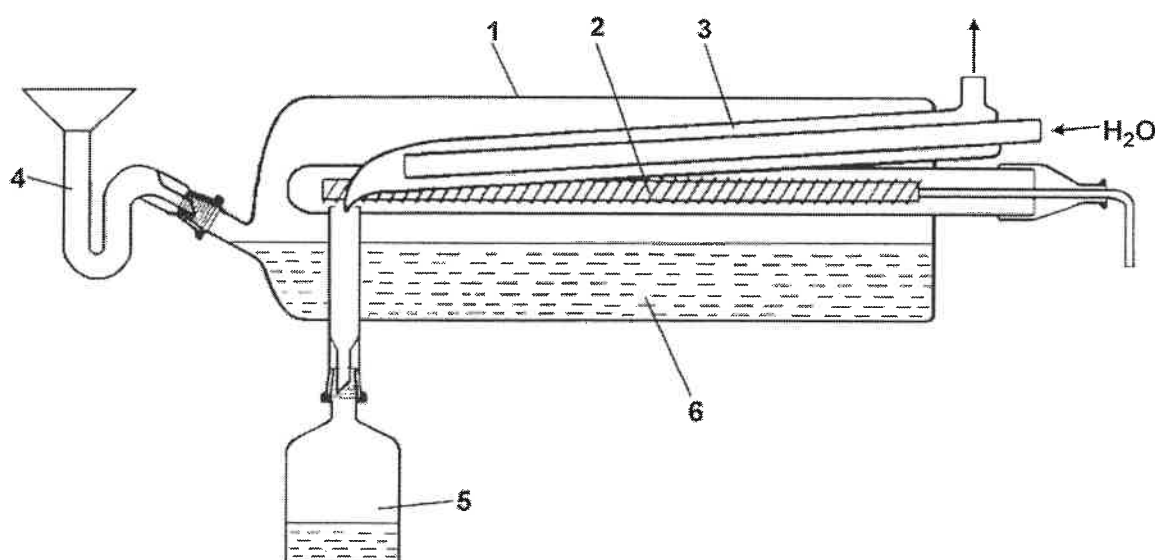
Nejúčinnější čištění křemenného skla, borosilikátového skla a teflonu je metodou kyselého odparu. Čištění nádobek je uskutečněno pomocí horkých výparů kyselin, nejčastěji kyseliny dusičné (MESTER A STURGEON, 2003).

Tab. 2.5 Hodnoty zbytkových koncentrací vybraných kovů v vodě a kyselinách příslušného stupně čistoty [podle MESTERA A STURGEONA (2003)].

| | | | Koncentrace prvku [$\mu\text{g l}^{-1}$] | | | | | | |
|------------------|-----|---------------|--|------|------|--------|--------|-------|-------|
| | | | Cd | Cu | Fe | Al | Pb | Mg | Zn |
| H ₂ O | | Podvar. dest. | 0,01 | 0,04 | 0,32 | <0,05 | 0,02 | <0,02 | <0,04 |
| HCl | 10M | Podvar. dest. | 0,01 | 0,07 | 0,6 | 0,07 | <0,05 | 0,2 | 0,2 |
| HCl | 10M | Suprapure | 0,03 | 0,2 | 11 | 0,8 | 0,13 | 0,5 | 0,3 |
| HCl | 12M | p.a. | 0,1 | 1,0 | 100 | 10 | 0,5 | 14 | 8,0 |
| HNO ₃ | 15M | Podvar. dest. | 0,001 | 0,25 | 0,2 | <0,002 | <0,002 | 0,15 | 0,04 |
| HNO ₃ | 15M | Suprapure | 0,06 | 3,0 | 14 | 0,7 | 0,7 | 1,5 | 5,0 |
| HNO ₃ | 15M | p.a. | 0,1 | 2,0 | 25 | 0,5 | 0,5 | 22 | 3,0 |
| HF | 54% | Podvar. dest. | 0,01 | 0,5 | 1,2 | 0,5 | 0,5 | 1,5 | 1,0 |
| HF | 40% | Suprapure | 0,01 | 0,1 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 2,0 | 1,3 |
| HF | 54% | p.a. | 0,06 | 2,0 | 100 | 4,0 | 4,0 | 3,0 | 5,0 |

B. Kontaminace z použitých reagensů

Významným zdrojem kontaminací vzorků mohou být použítá chemická činidla. Dle skupenství reagensů lze konstatovat, že plyny se čistí dobře, ale neexistuje mnoho metod, které plynná činidla využívají. Pevné látky naproti tomu lze čistit jen velmi obtížně. Velkým problémem potom bývá kontaminace slepých vzorků. Kapalné reagensy jsou nejdůležitější pro stopovou analýzu a nejvyššího stupně čistoty je možno dosáhnout pomocí podvarové destilace. Schéma je na **obr. 2.1**. Touto metodou mohou být čištěny chemikálie: H_2O , HCl , HNO_3 , HF , H_2SO_4 , NH_4OH a organická rozpouštědla jako alkoholy, chloroform, ketony atd. V **tabulce 2.5** jsou uvedeny zbytkové nečistoty v produktech podvarové destilace. Další informace o možnostech čištění chemikálií nižšího stupně čistoty a deionizované vody v souvislosti s eliminací případné kontaminace vzorků jsou uvedeny CAMPOSEM *ET AL.* (2002).



Obr. 2.1 Schéma podvarové destilační aparatury. 1: destilační komora, 2: topné těleso, 3: chladič, 4: plnicí uzávěr, 5: zásobník destilátu, 6: destilovaná látka (MESTER A STURGEON, 2003).

C. Kontaminace vzorku v průběhu odběru

Zdroji kontaminací mohou být všechna náčiní a nádoby, které jsou při odběru použity a přicházejí do styku se vzorkem. Plastické kontejnery mohou obsahovat větší množství tzv. plastifikátorů, které se mohou podílet na kontaminaci vzorků, zvláště jsou-li vzorky konzervovány oxyselením. Typickým příkladem je Cd nebo Zn (GASPARON, 1998). Každý materiál užitý při vzorkování by měl být kontrolován zvláště je-li vystaven podmínkám nižšího pH. Také látky, které jsou často přidávány jako např. stabilizátory, antikoagulanty a konzervační látky bývají mnohdy příčinou kontaminací, neboť se přidávají často ve velkých množstvích (MESTER A STURGEON, 2003).

AHLERS *ET AL.* (1990) studovali dlouhodobě kontaminační artefakty při odběru povrchové a mořské vody. Zjistili, že nejvíce náchylné na kontaminace jsou zvláště prvky jako Zn, Cd, Hg a Pb. Ačkoli používali při odběru náčiní a techniky minimalizující

možnosti kontaminace, přesto u těchto prvků došlo prokazatelně ke zkontaminování vzorku v řádu jednotek $\mu\text{g l}^{-1}$, i při velmi pečlivém dodržení všech obecně doporučených zásad. Autoři na závěr konstatují, že spolehlivost měření stopových prvků v povrchových vodách je patrně značně závislá na prostorových a časových trendech faktorů jako obsahu hlavních iontů, alkality a vodivosti.

D. Kontaminace vzorku během skladování

Analyty v kapalných vzorcích jako vodě jsou v dynamické rovnováze v okamžiku odběru. Během uskladnění probíhá celá řada fyzikálních, chemických a mikrobiálních procesů, které vedou k významným změnám ve složení vzorku.

Co se týká prvků, změny jsou spojeny s adsorpcí/desorpcí na stěnách nádobek, chemickými interakcemi s materiálem nádobek, analyt může být vysrážen nebo odtékán. Kyselé výluhy povrchů vzorkovnic jsou obtížně reprodukovatelné, a proto je nelze zahrnout do slepých pokusů. Synthetické polymery lze obecně doporučit pro nízká rizika adsorpce/desorpce analytu na jejich površích.

K preventivním opatřením proti ztrátám analytu během periody uložení vzorků patří výběr vhodných podmínek, na prvním místě teploty. Nezřídka jsou vzorky ukládány při velmi nízkých teplotách až -190°C . Ke ztrátám těkavých látek dochází v největší míře právě volbou nevhodné teploty skladování. Mezi těkavé prvky patří zejména Hg, As, Se a Sb. Ke zvýšenému těkání některých sloučenin těchto prvků dochází už při laboratorní teplotě nebo při teplotě mírně zvýšené (MESTER A STURGEON, 2003). Například Hg může snadno odtékat již během několika hodin z kyselých roztoků, navíc při použití plastických kontejnerů dochází u k penetraci Hg v povrchových částech. Organické polymery jako polyethylen nebo polypropylen se vůbec nedoporučují k ukládání vzorků určených ke stanovení Hg. Naproti tomu, mezi relativně odolné prvky vůči skladovacím podmínkám patří Fe, Al a Mn. Při experimentu prováděném PEREZEM *ET AL.* (2004) stačilo půdní vzorky uložit při teplotě okolo čtyřech stupňů v chladničce a za 15 dnů od odběru byly obsahy jednotlivých chemických forem uvedených prvků zcela identické jako bezprostředně po odběru u čerstvého vzorku.

Podmínky skladování jsou do značné míry závislé na typu vzorku a na stanovované látce, ačkoli několik obecných zásad je aplikovatelných pro velkou část vzorků v oblasti stopové analýzy. Často je ovšem třeba u vzorku stanovit celou řadu různých prvků, které vyžadují specifické podmínky ukládání, jak to dokazují MCCLESKEY *ET AL.* (2004) na příkladu vzorků vod. Při analýze chemických forem trojmocného a pětímocného arzenu je známou degradační reakcí oxidace arzenu As(III) na As(V) při současné fotoredukci iontů Fe(III) na Fe(II). Podobně reagují i ionty manganu. V tomto případě, protože redukce je katalyzována světelným zářením, je nutné vzorky uchovávat ve tmě, i když ani to není limitujícím faktorem. Zároveň je třeba zakonzervovat vzorky přidávkem látek zabraňujícím oxidaci a srážení jako HCl, H_2SO_4 a EDTA. Další příklad specifických podmínek při ukládání vzorků popisují FATEMIAN *ET AL.* (1999). Ve vzorcích pitné vody byla analyzována rtuť pomocí techniky ICP-MS (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem). Ztrátám analytu bylo zabráněno přidávkem chloridu zlatitého ke vzorku.

Podrobnější informace o ukládání vzorků životního prostředí a o faktorech, které ovlivňují jejich stabilitu během skladování, uvádějí SLIWKA-KASZYNSKA *ET AL.* (2003), ARIZA *ET AL.* (2000).

E. Kontaminace vzorku během ředění, rozpouštění a rozkladu

Ředění je proces nezbytný pro přímé stanovení analytu ve vodných roztocích vzorků. Vysoce viskózní roztok s vysokým obsahem solí představuje problém pro analytické přístroje používající zmlžovače k zavádění vzorků (AAS, ICP-MS a další). Často dochází k ucpávání přírodních hadiček nebo samotného zmlžovače, vysoká salinita vzorku způsobuje vznik nejrůznějších usazenin, někdy může dojít i k závažné poruše či ke zničení přístroje (MESTER A STURGEON, 2003).

Vyluhování a rozklad vzorku opět představují možnost kontaminace či ztráty analytu a další zdroj možných systematických chyb. Techniky rozkladu vzorku na suché cestě založené na tavně vzorku s příslušnými činidly nejsou až na výjimky pro účely stopové analýzy vhodné.

Zajímavý přístup k rozkladu organické hmoty ve vzorcích z životního prostředí uvádějí GOLIMOWSKI A GOLIMOWSKA (1996) a JIANN A PRESLEY (2002). Organická hmota při elementární analýze ve stopové oblasti může činit potíže. Autoři popisují jednoduchý postup, kdy je pomocí UV záření docíleno destrukce organické hmoty fotooxidačními reakcemi.

Důležitým krokem z hlediska možné kontaminace vzorku je filtrace. Filtrace je velmi častým krokem následujícím po rozkladu vzorků, kdy bývá nutné oddělit ty frakce, které nebylo možno, nebo v souvislosti s konkrétním postupem nebylo účelné rozložit. BENOIT *ET AL.* (1997), na základě experimentu se vzorky povrchových vod, uvádějí řadu prvků, které jsou náchylné ke kontaminaci v průběhu filtrace. Jsou to zejména Zn, Cr, Ni, Cd, Cu, Pb.

2.2.3.3 Ztráta analytu

Ztráty analytu mohou být způsobeny jeho zvýšenou těkavostí, chemickými reakcemi s ostatními složkami vzorku nebo činidly, chemickými reakcemi s materiálem odběrového náčiní a se stěnou vzorkovacích kontejnerů, případně adsorpcí na jejich stěny. Zabránit vytěkání lze provedením příslušné operace v uzavřeném systému. Pokud není možno uchovávat vzorek v uzavřeném systému, lze těkání částečně eliminovat snížením skladovací teploty, zmrazením nebo vysušením za sníženého tlaku. Reakcím s povrchem vzorkovacího náčiní nebo vzorkovnic lze zabránit jednak vhodným výběrem materiálu s ohledem na stanovovanou látku a dále též snížením teploty, při které je daná operace prováděna.

Po určitý čas lze udržet pomocí dynamické rovnováhy danou látku na určité koncentraci. To je důležité pro přípravu kalibračních roztoků. Je třeba znát dobu, po kterou jsou připravené roztoky ještě použitelné, což lze snadno určit opakovanými měřeními. Čím je koncentrace analytu nižší, tím je tato doba použitelnosti kratší SEKALY *ET AL.* (1999). Je také vhodné používat při přípravě kalibračních roztoků, pro zvláště nízké koncentrace, stále stejných nádobek. Problém ztráty stanovované látky a možné kontaminace vzorku během předúprav řeší ve své práci HOLYNSKA (1993). V této práci jsou porovnávány vzorky půd, geologické i biologické vzorky. Výtěžnost jednotlivých kroků analytického procesu je třeba testovat pomocí vhodných referenčních materiálů. Pro konkrétní případ je třeba navrhnout specifické postupy zabraňující ztrátě analytu během skladování a manipulaci se vzorkem, jak uvádějí GALLAGHER *ET AL.* (2004) na příkladu stanovení forem As(III) a As(V). Autoři studovali vliv různých faktorů, jako provzdušnění, teploty, obsahu železa na změnu ve složení chemických forem As při různých postupech předúpravy vzorku, který byl následně skladován po dobu 75 dnů. Ukázalo se, že největší

vliv na změnu obsahu jednotlivých forem měla do značné míry teplota. U vzorků uložených po dobu skladování při teplotě $< 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a zakonzervovaných v kyselém prostředí (kyselina octová) a stabilizovaných pomocí chelatačního činidla (EDTA) nedošlo k významným změnám, zatímco u kontrolní série, skladované při laboratorní teplotě, byly změny značné. Jiný příklad opatření proti ztrátám analytu lze uvést při analýze rtuti pomocí techniky ICP-MS (ALLIBONE *ET AL.*, 1999). Přídavek rozpustné formy zlata zabraňuje tvorbou amalgámu s Hg jejímú odtěkání. Zlato je ovšem nutno přidat i ke všem měřeným standardům a proplachovým roztokům, neboť Hg by mohla vykazovat silné tzv. paměťové efekty.

2.3 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

2.3.1 Úvod

Spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP) je uprostřed čtvrtého desetiletí své existence. Za tuto dobu doznala mnoha změn a stala se nejrozšířenější plazmovou technikou pro prvkovou analýzu. Zdroj ICP je využíván jako (i) excitační prostředí pro atomovou emisní spektrometrii – ICP-AES; (ii) atomizační prostředí pro atomovou fluorescenční spektrometrii – ICP-AFS; (iii) ionizační prostředí pro hmotnostní spektrometrii – ICP-MS (KANICKÝ, 1997). ICP argonové plazma je elektrický výboj, který se blíží ideálnímu spektrochemickému zdroji. V plazmatu probíhají děje v následujícím pořadí: vaporizace-atomizace-excitace-ionizace (MONTASER, 1998). Plazma jako spektrochemický zdroj ve spojení s příslušnou koncovkou daného detektoru poskytuje unikátní řešení analytického instrumentu s význačnými vlastnostmi (KANICKÝ, 1997), zejména jde o použitelnost pro 68 prvků periodické soustavy, možnost multielementárního simultánního a sekvenčního stanovení (u ICP-MS jde o kvazisimultánní stanovení dané velmi krátkým trváním jednotlivých sekvencí), vysokou selektivitu, velmi dobré meze detekce pro většinu prvků, lineární rozsah kalibrací, minimální nespektrální interference, možnost analýz pevných, kapalných i plyných vzorků, možnost analýz minimálních nutných množství vzorku, přijatelnou přesnost (1-3 %) a správnost, rychlost analýzy a její automatizovatelnost. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, je v současné době převažující z výše jmenovaných plazmových technik (KANICKÝ, 1997).

2.3.2 Stavba a funkce jednotlivých částí kvadrupolového hmotnostního ICP-spektrometru

Kvadrupolový hmotnostní spektrometr může být podle stavby a funkce jednotlivých částí rozdělen do čtyř oblastí: (i) oblast zavádění vzorku, skládající se z podavače vzorků, peristaltické pumpy, zmlžovače a plazmové hlavice, (ii) oblast optimalizace, rozhraní analyzátoru tvořené dvěma kužely, iontovou optikou a zařízením pro oddělení fotonů od proudu iontů, (iii) oblast filtrace tvořenou hmotnostním filtrem (kvarupol), (iv) oblast detekce (MONTASER, 1998).

2.3.2.1 Charakteristika plazmatu, generování plazmatu a operační podmínky

K pochopení mechanismu generování plazmatu a jeho fyzikálně-chemických charakteristik je nezbytné znát funkci základních prvků systému ICP. Mezi ně patří oscilátor, zesilovač, generátor a plazmová hlavice. Definic plazmatu je mnoho, nejčastěji se uvádí (KANICKÝ, 1997), že plazma je ionizovaný, makroskopicky neutrální plyn, v němž volné elektrony a ionty vykazují kolektivní chování. Za kolektivní chování se přitom považují ty pohyby, které závisejí nejen na lokálních podmínkách, ale i na stavu plazmatu ve vzdálenějších oblastech. Plazmové zdroje buzení pro spektrální analýzu lze

rozdělit na stejnosměrné (ss) a vysokofrekvenční (vf). Stejnosměrně buzená plazmata se v praxi používají omezeně. Vysokofrekvenční plazmata se podle délky vlny, nebo podle frekvence budícího zdroje rozdělují na radiofrekvenční (rf) a mikrovlnná (mw). Mikrovlnná plazmata mají výhodu v malé spotřebě energie a pracovního plynu, avšak bývají zatížena častými nespektrálními interferencemi. Podle charakteru vazby plazmatu s budícím zdrojem je lze rozdělit na indukčně vázaná – MIP (Microwave Induced Plasma) a kapacitně vázaná – CMD (Capacitively Coupled Microwave Plasma). Buzení bývá v rozsahu frekvencí 300-2450 MHz (KANICKÝ, 1997). V oboru frekvencí 4-100 MHz se generují prakticky nejrozšířenější vysokofrekvenční plazmata, která jsou výhradně indukčně vázaná. Budícím zdrojem je oscilátor spojený se zesilovačem, s celkovým výkonem 1-10 kW. Na rozdíl od ostatních typů je toto plazma zatíženo minimálními nespektrálními interferencemi a vykazuje robustní podmínky vůči různému složení a skupenství vzorků (KANICKÝ, 1997). Plazma vzniká v proudu nosného plynu, nejčastěji argonu. Použití helia jako nosného plynu je zatím stále v oblasti intenzivního výzkumu (KANICKÝ, 1997) stejně jako nejrůznější kombinace, nejčastěji argonu s dusíkem (Tab. 2.6).

Základními charakteristikami plazmatu jsou teplota plynu (T_g), elektronová teplota (T_e) a elektronová hustota (n_e). Ve srovnání s klasickým plamenovým zdrojem např. v atomové absorpční nebo emisní spektrofotometrii dosahuje teplota plynu v argonovém plazmatu 4500-8000 K, elektronová teplota se nachází v rozsahu 8000-10 000 K. Při takových podmínkách, s relativně delším časem zdržení vzorku v plazmatu, dochází ke kompletní vaporizaci a atomizaci aerosolu vzorku, takže dochází k redukci možných fyzikálních a chemických interferencí. Elektronová hustota plazmatu je zhruba o tři řády vyšší, než je tomu u plamene, kde je dosažená hustota okolo $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Relativně vysoká elektronová hustota zajišťuje vysoce robustní podmínky i vůči interferencím na bázi ionizace (MONTASER, 1998).

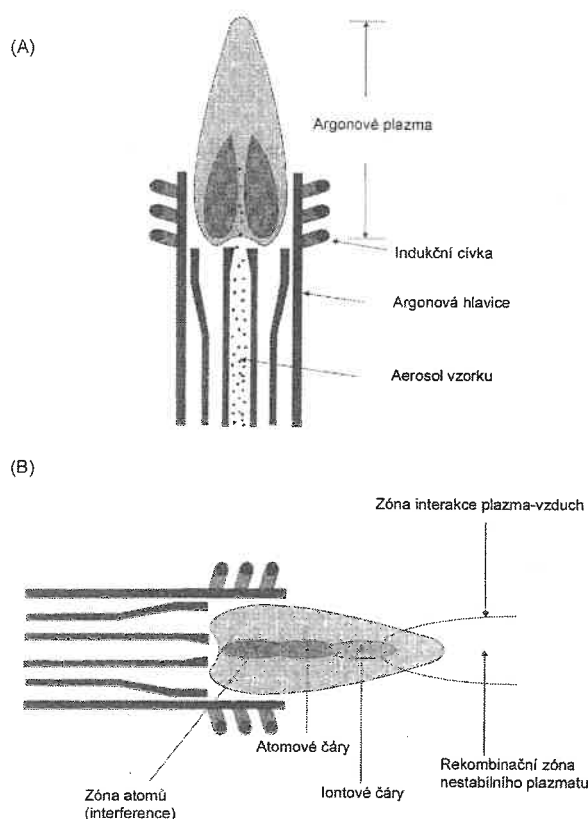
Tab. 2.6 Označení jednotlivých proudů plynů Ar/Ar a Ar/N₂ ICP-spektrometrii (KANICKÝ, 1992).

| Prostor | mezi plazmovou a prostřední trubicí | | mezi prostřední trubicí a injektorem | | Injektor |
|-------------------|--|-----------------------|---|-------------------|---------------|
| Výboj | Ar/AR | Ar/N ₂ | Ar/Ar | Ar/N ₂ | Ar |
| Pracovní plyn | Ar | N ₂ | Ar | Ar | Ar |
| Označení plynu | Vnější plazmový | Chladicí | Střední plazmový | Plazmový | Nosný |
| Funkce plynu | Vytváří výboj | Odvod přebytku en. | Stabilizuje výboj | Vytváří výboj | Vnos aerosolu |

Průtok nosného plynu (argonu), dosahuje hodnot v rozmezí 8-20 l min⁻¹. Nosný plyn proudí systémem třech koncentrických trubic z křemenného skla, označovaných jako plazmová hlavice. Nejběžnější systémy mají vnější průměr hlavice 18 mm. Konec hlavice je zasunut do indukční cívky, nazývané také jako vazební cívka, tvořené několika závitů měděné trubičky. Indukční cívka je napojena na generátor vysokofrekvenčních kmitů. Ten dodává nepřetržitě energii, nutnou k dosažení excitace a následné ionizace atomů nosného plynu (MONTASER, 1998).

A. Generování ICP plazmatu

Na rozdíl od plamene, kde je kinetická energie částic, potřebná pro srážkové procesy (disociace, atomizace, excitace) získávána uvolňováním spalného tepla paliva, je třeba pro udržení plazmového výboje dodávat energii volným elektronům z vnějšího zdroje. ICP



Obr. 2.2 Schéma plazmové hlavice (A), charakteristika jednotlivých zón v indukčně vázaném plazmatu (B) (MONTASER, 1998).

prostřednictvím třetí, střední koncentrické trubice plazmové hlavice (**Obr. 2.2**), zavádět aerosol vzorku. Plazma, charakteristické modrobílým zbarvením, sestává z čárového spektra argonu překrytého spojitým spektrem rekombinace ion-elektron (MONTASER, 1998).

B. Generátory

Vysokofrekvenční generátory v ICP spektrometrii se skládají ze třech částí, je to zdroj stejnosměrného napětí, vysokofrekvenční oscilátor se zesilovačem a indukční cívka pro generování plazmatu. Zesilovače použité v konstrukci generátorů se dělí do několika základních typů. Dle příslušné třídy se dělí na zesilovače jakostní třídy A, B, C, D, E, F, G, H a S, podle úrovně signálu na zesilovače malých signálů a výkonové zesilovače. Účinnost zesilovačů je dalším kritériem použití. Z důležitých parametrů zesilovačů jde především o stabilitu, úroveň šumu, úroveň a účinnost zesílení. Tyto druhy zesilovačů se používají v kombinacích a tvoří jednotlivé stupně. Více informací o konstrukcích zesilovačů použitých v generátorech hmotnostních spektrometrů uvádí MONTASER (1998).

Oscilátor je zařízení, které pomocí zpětné vazby a zesílení stabilně produkuje kmity určité frekvence (MONTASER, 1998). Oscilátory se dělí do dvou skupin podle stabilizace kmity na oscilátory řízené krystalem a volně kmitající. Oscilátor krystalem řízený má pevně laděnou frekvenci, danou parametry piezoelektrického krystalu. Oscilátor volně kmitající nemá fixní frekvenci kmitání. Při zavedení vzorku do plazmatu se mění impedance primárního vinutí indukční cívky, tím se změní rezonance oscilátoru. Volně kmitající oscilátor přizpůsobí rezonanční frekvenci odporu zátěže, je stabilizován výkonově. Znamená to, že při změně zátěže (při změně charakteru vzorku jako koncentrace, obsah kyselin, organická rozpouštědla atd.) a tím dochází k nepatrné změně frekvence oscilátoru, jeho výkon se ale nemění. Důležitým zařízením oscilátorů s fixní frekvencí je vazebná jednotka (Impedance matching network). Impedance plynu v okamžiku zážehu je velmi rozdílná od impedance, kdy je zformován plazmový výboj. Pro maximální účinnost přenosu energie je nezbytné, aby impedance zátěže byla shodná s výstupní impedancí zesilovače. Pro tyto účely se generátor doplňuje právě vazebnou jednotkou, která přizpůsobuje vstupní impedanci zesilovače. Vazebná jednotka je klíčový modul oscilátorů s fixní frekvencí a je důvodem, proč v těchto zařízeních nelze používat jiné než argonové plazma. Vazebná jednotka pracuje jen v omezeném rozsahu hodnot charakteristických pro argon. Impedance plazmatu v okamžiku zažehnutí je blízká otevřenému obvodu a v průběhu několika sekund prudce klesá (MONTASER, 1998). Pracovní frekvenční pásmo takového oscilátoru lze sice rozšířit, ale za cenu ztráty jeho účinnosti. V praxi se tedy oscilátor přeladuje pro dané podmínky. Generátor měří odražený výkon (rozdíl mezi výstupním a plazmatem absorbovaným výkonem) a pomocí servomechanismů automaticky doladuje frekvenci oscilátoru změnou kapacity v rezonančním obvodu tak, aby se přizpůsobila impedanci plazmatu. Dochází k minimalizaci odraženého výkonu, čímž je dosaženo maximální účinnosti přenosu energie generátoru. V současné době je přednost dávana volně kmitajícím oscilátorům (KANICKÝ, 1997).

Frekvence ICP generátoru do značné míry určuje vlastnosti výboje, teplotu, poměry signálu k pozadí (detekční limity) a spektrální, nespektrální interference. Nejčastější frekvence jsou 27,12; 40,68; 50 a 64 MHz (MONTASER, 1998). Všeobecně lze konstatovat, vyšší frekvence zlepšuje uvedené podmínky.

C. Frekvence generátoru

Vlivu frekvence elektromagnetického pole vkládaného do plazmatu se věnuje mnoho autorů od dob prvních komerčně dostupných instrumentů až po současnost. Tito autoři prokázali, že budicí frekvence generátoru má zásadní vliv na některé analytické charakteristiky. (CAPELLE *ET AL.*, 1982; WEBB A DENTON, 1986; BOUMANS A VRAKING, 1987; MICHAUD-POUSSEL A MERMET, 1987; HUANG *ET AL.*, 1997). VELA *ET AL.* (1993) a STEWART A HORLICK (1996) ukazují, že při vyšší frekvenci generátoru dochází ke zlepšení detekčních limitů, zatímco intenzita signálu pozadí, elektronová hustota a teplota klesá s rostoucí frekvencí. HUANG *ET AL.* (1997) tyto předpoklady potvrzují, a navíc uvádějí, že kinetická teplota plynu, elektronová hustota a elektronová teplota závisejí značně na lokalizaci v plazmatu. Projev efektu frekvence je maximální v oblasti středového kanálu. Na povrchu plazmatu a v periferních partiích dochází dokonce k opačnému vlivu frekvence. Při vyšší frekvencích dochází ke zlepšení faktoru kvality Q (rovnice 2.4), při vyšší frekvenci dochází ke zvýšení reaktance cívky X (rovnice 2.5), to má za následek snížení disipace energie cívkou, takže celkově účinnost přenosu energie generátoru do plazmatu je lepší. Naproti tomu se zvýšenou frekvencí generátoru klesá účinnost stínění

elektromagnetického pole pomocí clony a proto se může více projevit vliv sekundárního výboje.

D. Indukční cívky

Cívka do značné míry určuje tvar plazmatu. Pokud je cívka delší, je delší i plazma a totéž platí pro průměr cívky, za předpokladu, že je k dispozici dostatek energie generátoru. Účinnost indukční vazby je závislá na poměru průměrů plazmové hlavice a cívky. Pokud jsou tyto průměry od sebe dosti vzdálené, je účinnost nízká (BARNES A YANG, 1990). U cívky s více než jedním závitem by se jednotlivé závity neměly dotýkat, ale měly by ležet vzájemně co nejbližší, neboť tak dochází k zisku magnetického pole s největší intenzitou. Vinutí cívky je vyhotoveno nejčastěji z měděné trubičky, kterou prochází chladící medium zabraňující nadměrnému ohřevu. Cívky bývají chlazeny vodou nebo chladícím plynem, často argonem. Plazmový, pracovní plyn se před jeho zaústěním do plazmové hlavice nechá procházet závity cívky. Relativně vysoký průtok pracovního plynu cívku dobře chladí. Kvůli vyšší odolnosti jsou cívky v některých konstrukcích ještě na povrchu pozlaceny. Vysokofrekvenční proud prochází vodičem pouze v povrchové části (cca 10 μm při frekvenci 40,68 MHz). Problémem bývá vrstva oxidů mědi, která se chová jako polovodič a vůči vysokofrekvenčnímu proudu je izolátorem. U cívek se proto určuje faktor kvality Q , vyjádřený jako poměr reaktance X k rezistanci R [2.4].

$$Q = \frac{|X|}{R} \quad [2.4]$$

Reaktanci lze potom vyjádřit jako:

$$|X| = 2\pi fL \quad [2.5]$$

kde L je indukance cívky. Problém rezistance měděné cívky se řeší též pomocí přeplátování povrchu cívky dobře vodivým materiálem, např. zlatem. Cívky současných přístrojů jsou tvořeny třemi až čtyřmi závity měděné trubičky potažené velmi tenkou vrstvou zlata (MONTASER, 1998).

E. Plazmové hlavice

Základní typ plazmové hlavice je popsán v kapitole o stavbě a funkci ICP-hmotnostního spektrometru. S rozvojem instrumentace se objevují různé inovace klasické plazmové hlavice (PRAPHAIRAKSIT, ET AL., 2000). Plazmové hlavice jsou kompaktní, kdy všechny tři trubice tvoří jeden celek, nebo jsou rozebíratelné. Tyto hlavice mají už několik výhod. Předně lze trubice měnit jednotlivě při jejich případném poškození nebo lze zaměnit klasický injektor za korundový při nutnosti nasávat vzorky obsahující kyselinu fluorovodíkovou, která sklo leptá (KANICKÝ, 1997).

Běžný průtok vnějšího plynu u argonového plazmatu činí 12-14 l min⁻¹ (MONTASER, 1998). Argon je do trubic přiváděn obvykle tangenciálně. Speciální plazmové hlavice, u nichž je cílem snížit průtok argonu a tím i provozní náklady, mohou v důsledku odlišné konstrukce používat průtoky poloviční a nižší (PRAPHAIRAKSIT, ET AL., 2000). Modifikace hlavic spočívá jednak ve zmenšení jejich průměru. Klasické hlavice mívají

průměr vnější trubice okolo 18 mm, minihlavice 9-13 mm. S takovou konfigurací je potom průtok argonu hlavicí okolo 8-12 l min⁻¹ pro 13 mm průměr a 7-8 l min⁻¹ u 9 mm průměru. Spolu se snížením průměru hlavice se snižuje i příkon do plazmatu z obvyklých 1,0-1,3 kW na 0,5-1,0 kW. Tyto klasické hlavice, i minihlavice se užívají ke chlazení trubice proudem argonu. To je limitujícím faktorem pro snižování průtoku. Jiný způsob modifikace hlavic spočívá ve snižování šířky anulární štěrbině až na 1 mm, což vede ke snížení průtoku na cca 6 l min⁻¹ při příkonu do plazmatu 0,5 kW, což ovšem klade velké nároky na symetrii hlavice (KANICKÝ, 1997). Další způsob, jak snížit spotřebu argonu modifikací plazmové hlavice, je zavedení vnějšího chlazení, které je realizováno jinak. V praxi se užívá chlazení vnějšího, přídavného pláště hlavice vodou, nebo vzduchem. Chlazení vodou výrazně snižuje spotřebu argonu až na 0,9 l min⁻¹ při příkonu 0,7 kW. Chlazení vnějšího pláště vzduchem popisují PRAPHAIRAKSIT *ET AL.* (2000). Standardní hlavice obsahuje plášť z křemenného skla, který je při vhodném průměru nasazen na konec vnější trubice. Tangenciálně je na konci ležícím směrem dovnitř hlavice vyhotoven přívod a na konci opačném, směřujícím vně, jsou vyvrtány do čtverce čtyři otvory, kudy chladicí plyn uniká mezi závitů indukční cívky. Plášť je chlazen vzduchem, který je dodáván z běžného systému rozvodu tlakového vzduchu v laboratoři. Průtok vzduchu je extrémní, dosahuje hodnot 70 l min⁻¹. Při takové konfiguraci lze dosáhnout průtoku argonu hlavicí okolo 6 l min⁻¹ při 0,85 kW příkonu do plazmatu. Analytické charakteristiky této modifikované konstrukce jsou zcela běžné jako u konvenčního přístroje.

2.3.2.2 ICP-MS rozhraní a extrakce iontů z plazmatu

Pro extrakci iontů z plazmatu se užívá dvoustupňový systém kuželů (kónů), prostor mezi nimi je evakuován nejčastěji rotační vývěvou. Plazma se dotýká vnějšího kužele, na kterém jsou periferní části plazmatu odvedeny mimo osu kužele, takže se obnažuje střední analytický kanál obsahující ionty analytu. Kužele jsou vyráběny z kovu s dobrou tepelnou vodivostí jako Al, Cu, Ni nebo Pt a dosedají na nosič chlazený vodou. Tyto kužele jsou z důvodu nutnosti čištění odjímatelné. Niklové kužele mají poměrně dlouhou dobu životnosti a jsou i cenově přijatelné (BENDL, 1997). První kužel (sampler) je užíván ke vzorkování plazmatu za atmosférického tlaku. Extrahovaný paprsek iontů vykazuje nárazovou strukturu, uvnitř které je zóna, jež obsahuje elektrony a ionty transportované iontovou optikou k hmotnostnímu analyzátoru. Podrobněji tyto jevy popisují NIU A HOUK (1996). Hmotnostní analyzátor vyžaduje vysoké vakuum (obvykle 1 10⁻⁶ Pa), ačkoli ionty v plazmatu jsou produkovány za normálního tlaku. Pomocí dvoustupňových kuželů je vyřešen problém propojení systému produkujících ionty a systému analyzátoru, které pracují za velmi odlišných tlaků. Rozhraní hmotnostního analyzátoru představuje přechodnou oblast mezi plazmatem a analyzátozem. Oblast mezi kuželi je evakuována nejčastěji rotační pumpou. Vnější kužel obsahuje otvor, obvykle o průměru 1 mm, výsledný tlak mezi kóny je v řádu stovek Pa. Kritické požadavky na ICP-MS rozhraní shrnuje MONTASER (1998):

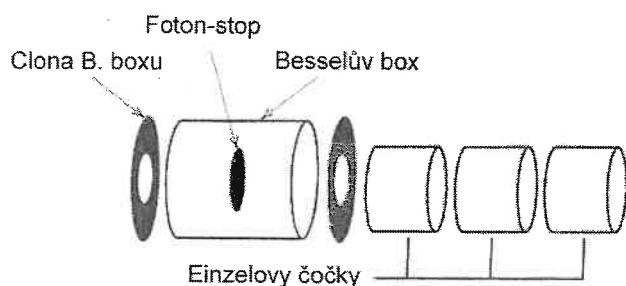
- tlak v rozhraní musí být adekvátně nízký tak, aby byly minimalizovány případně chemické reakce v této oblasti (expanzí iontů do vakua klesá jejich teplota, dochází k účinnému „zmrazování“ iontů),
- otvor vnějšího kužele musí být dostatečně velký, aby byl maximalizován analytický signál a minimalizováno brždění paprsku iontů, což vyžaduje použití pumpy o příslušném výkonu s ohledem na tyto skutečnosti,

- tok plynů kuželi nesmí převýšit celkový tok plynů plazmovou hlavicí, cílem je transportovat ionty vznikající v plazmatu bez periferních částí obsahujících fragmenty původu plazmového okolí,
- za vnějším kuželem se tvoří koncentrická nárazová vlna, tato struktura obklopuje tzv. zónou ticha, kdy rychlost iontů místně přesahuje rychlost zvuku v důsledku jejich expanze do vakua. Po zhruba 10 mm se tvoří zóna Machovy diskontinuity, za níž rychlost iontů poklesá na podzvukovou. Před touto zónou je ve vzdálenosti 6-7 mm umístěn druhý kužel, který zabraňuje reakci iontů se zbytky okolního plynu za Machovou diskontinuitou. Velikost otvoru vnitřního kužele musí odpovídat zmíněným požadavkům, okraj otvoru musí být ostrý (cca 5 μm), aby nedocházelo k tvorbě nárazových vln (BENDL, 1997).

Za vnitřním kuželem následuje další oblast vakua, které je mnohem nižší než přechodná oblast mezi kuželi. Střední volná dráha atomů a iontů je tak mnohem vyšší než rozměry systému. Aby se soustředilo maximum iontů do paprsku a oddělily se z paprsku fotony, následují v dráze iontů elektrostatické čočky, vytvářející iontovou optiku. Prostor mezi před čočkami je ohraničen uzavíratelnou záklopkou, aby mohly být kužele vyjímány bez nutnosti přerušit vakuum zbývajících částí čoček, analyzátoru a detektoru (MONTASER, 1998).

2.3.2.3 Iontová optika

Ionty pronikající rozhraním analyzátoru mají rychlost okolo $2,5 \cdot 10^5 \text{ cm s}^{-1}$ a výslednou kinetickou energii od 0,5 do 10 eV pro hmotnosti 6- 240 amu. V plazmatu dochází vlivem větší pohyblivosti elektronů k jejich migraci do povrchových vrstev. Tenká povrchová vrstva plazmatu obsahující elektrony je na vnějším kuželu oddělena, takže plazma pak vykazuje vůči zemi kladný potenciál. Jeho velikost je důležitým parametrem závislým na teplotě, elektronové hustotě a typu použitého plynu. Tento potenciál narůstá také vazbou radiofrekvenčního pole cívky do plazmatu prostřednictvím kapacitance mezi cívkou a plazmatem. U starších modelů spektrometrů byl potenciál plazmatu v rozsahu 5-



Obr. 2.3 Schématické znázornění iontové optiky skládající se z Einzelových čoček, Besselova boxu a zařízení odklánějící tok fotonů od paprsku iontů (MONTASER, 1998).

20 V, u novějších přístrojů s elektronicky balancovanou cívkou pouze od 0,2 do 2,0 V (MONTASER, 1998). Úkolem iontové optiky a hmotnostního analyzátoru je převést ionty s relativně velkým rozptylem hmotností a energií do analytického signálu, který je zaznamenán a vyhodnocen. V současných přístrojích se užívá systému cylindrických elektrostatických čoček k fokusaci a vedení proudu iontů k hmotnostnímu analyzátoru. Z paprsku iontů musí být vyčleněny fotony, které by způsobovaly zvýšený šum detektoru. V ose iontů je umístěn kovový disk, který se nazývá foton-stop. Iontová optika vychyluje ionty tak, aby „obtékaly“ kovovou překážku foton-stopu a následně byly pomocí dalších čoček souose zaostřeny.

U jiných přístrojů leží osa analyzátoru mimo osu vstupu iontů do iontové optiky (uspořádání off-axis), často v pravém úhlu, takže fotony a jiné neutrální částice jsou od dráhy iontů odkloněny. Tato opatření výrazně snižují signál pozadí přístroje (MONTASER, 1998). Iontová optika se skládá u novějších přístrojů ze sedmi čoček, jejichž polaritu a potenciál lze nastavit dle konkrétní analýzy s ohledem na hmotnost stanovovaných prvků. V oblasti iontové optiky dochází k projevům efektu prostorového náboje, projevujícího se defokusací paprsku iontů v důsledku přítomných těžších doprovodných prvků. Schématicky je iontová optika znázorněna na **obrázku 2.3**.

2.3.2.4 Kvadrupolový hmotnostní analyzátor

Kvadrupolový hmotnostní analyzátor byl navržen už v roce 1955 Paulem a Raetherem (MONTASER, 1998). Současný kvadrupolový hmotnostní analyzátor je řízen radiofrekvenčním polem (rf) a patří k nejrozšířenějšímu typu analyzátoru zejména pro jeho nízké pořizovací náklady. Má ovšem také mnoho nevýhod mezi které patří: malá rozlišovací schopnost, řádově 0,5 amu; snadná rozkolísanost pracovních charakteristik; nevýrazná odezva ve formě hůře identifikovatelných piků a poměrně vysoký signál pozadí.

A. Stavba a funkce kvadrupolového hmotnostního analyzátoru

Obecný náčrt stavby kvadrupolu je uveden na **obr. 2.4**. Kvadrupolový hmotnostní analyzátor je tvořen čtyřmi tyčemi uspořádanými ve vrcholech čtverce. Oblast hmotnostního analyzátoru je evakuována turbomolekulární vývěvou nebo olejovou difúzní vývěvou, takže dosažené vakuum je řádově 10^{-6} Pa. V ideálním provedení mají tyče kvadrupolu hyperbolický profil. V praxi jde ovšem o elektrody tvořené tyčemi s kruhovým průřezem a vloženou interelektrodou k aproximaci hyperbolického elektrického pole. Potenciál elektrického pole kvadrupolu lze popsat rovnicí (MONTASER, 1998):

$$V = \frac{V_0}{r_0^2} (x^2 - y^2) \quad [2.6]$$

kde profily V_0 je napětí, vložené na tyče a parametr r_0 je polovina vzdálenosti tyčí od sebe; x, y, z jsou pravouhlé souřadnice.

Složky elektrického pole E pro jednotlivé souřadnice x, y, z jsou dány rovnicemi:

$$E_x = -\frac{dV}{dx} = -\frac{2V_0 x}{r_0^2} \quad [2.7]$$

$$E_y = -\frac{dV}{dy} = -\frac{2V_0 y}{r_0^2} \quad [2.8]$$

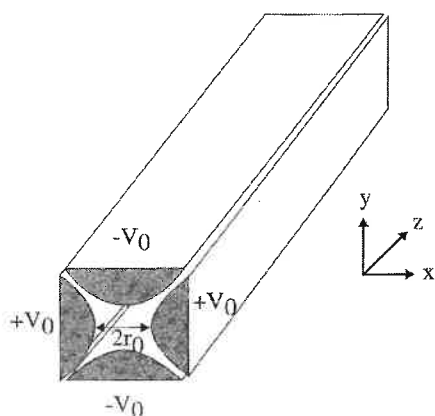
$$E_z = -\frac{dV}{dz} = 0 \quad [2.9]$$

V případě, že elektrické pole je statické, rovnice definující pohyb částice ve směru os x a y je:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\left(\frac{2V_0x}{r_0^2}\right)\left(\frac{e}{m}\right) \quad [2.10]$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} = -\left(\frac{2V_0y}{r_0^2}\right)\left(\frac{e}{m}\right) \quad [2.11]$$

kde e a m je náboj a hmotnost iontu. Řešením rovnice [2.10] se získá sinusová oscilace



Obr. 2.4 Kvadrupolový hmotnostní analyzátor s ideálními hyperbolickými tyčemi; na tyče je aplikováno radiofrekvenční pole (RF) i stejnosměrné elektrické pole (DC). Nejlepších výsledků je dosaženo, pokud jsou obě napětí RF a DC konstantní (MONTASER, 1998).

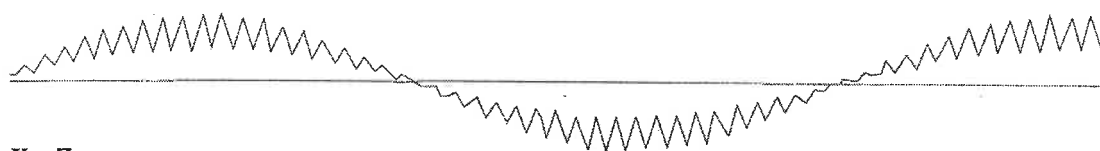
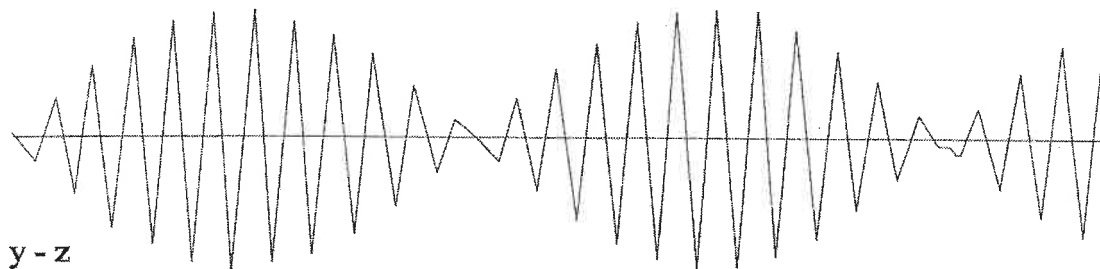
frekvencí dojde k zachycení určitého iontu kvadrupolem ve stabilní dráze. Takže kvadrupol řízený radiofrekvenčním polem funguje jako pásmová hmotnostní propust. Pro plnou hmotnostní filtraci je nezbytné na páry tyčí aplikovat stejnosměrné napětí U .

$$V = \frac{V_0}{r_0^2}(x^2 - y^2)\cos(\omega t) \quad [2.12]$$

$$V = \frac{(x^2 - y^2)[V_0 \cos(\omega t) + U]}{r_0^2} \quad [2.13]$$

Pokud jsou ionty dostatečně těžké, aby mohly být zachyceny RF polem mezi tyčemi kvadrupolu, stejnosměrné napětí způsobí jejich defokusaci v rovině y - z . Těžší ionty jsou méně ovlivněny rf-polem než lehčí. Takže ionty jsou defokusovány a eliminovány podobně, jako u statického pole kvadrupolu. Velikost napětí V_0 se vztahuje k spodnímu limitu hmotnosti iontu, který prochází kvadrupolem, zatímco potenciál U se vztahuje k horní hranici. Pomocí vhodně nastavených parametrů V_0 , U a ω je možné docílit průchodu jen velmi úzké části hmotnostního spektra, takže vzniká funkční laditelná pásmová propust. Poměr U/V_0 je kritický poměr určující šířku tohoto pásma. Absolutní

v rovině x - z , zatímco řešením rovnice [2.11] je exponenciální nárůst v trajektorii ve směru y - z (**Obr. 2.5**). Pokud tato pole zůstávají statická, všechny ionty, procházející kvadrupolem budou ve směru y - z vychýleny z osy kvadrupolu a eliminovány. Pokud ale potenciál není v čase konstantní, ale mění se v souladu s rovnicí [2.12], potom je účinek elektrického pole na ionty procházející kvadrupolem střídavě konvergentní a divergentní v rovině x - z a y - z (**Obr. 2.5**). Za předpokladu, že frekvence ω je dostatečně vysoká, budou ionty odchýlené od osy kvadrupolu vráceny zpět dříve, než by je divergentní účinek pole odklonil zcela. Důležitý je také fakt, že laterální akcelerace je nepřímo úměrná hmotnosti iontu, lehčí iont vykazují větší amplitudu než těžší. V souladu s hmotností a



Obr. 2.5 Simulovaná trajektorie iontu o hmotnosti 59 procházejícího kvadrupolovým hmotnostním analyzátořem v y - z a x - z zobrazení (MONTASER, 1998).

hodnota V_0 určuje pozici propusti v hmotnostním spektru (MONTASER, 1998).

B. Důležité charakteristiky kvadrupolového hmotnostního analyzátořu

Mezi důležité charakteristiky z hlediska funkce kvadrupolového hmotnostního analyzátořu patří rozlišovací schopnost, citlivost, disipace energie a skenovací rychlost (MONTASER, 1998). Rozlišení analyzátořu může být vyjádřeno z hlediska signálu dvou sousedních píků. Na **obr. 2.6** je idealizovaný příklad dvou sousedních píků, jež jsou produkovány signály stejné intenzity a v určitém místě se překřývají. Výška nejzazšího bodu překryvu je označena jako h_{val} . Dva píky jsou rozlišeny tehdy, pokud platí, že $h_{val} < 0,1 h$, kde h je celková výška píků. Rozlišovací schopnost analyzátořu R lze vyjádřit jako:

$$R = \frac{m}{\delta_m} \quad [2.14]$$

kde m je průměrná hmotnost iontu představovaného píkem, δ_m je vzdálenost vrcholů dvou píků. Pro některé techniky může být rozlišení definováno i pro případ že $h_{val} = 0,5h$. Takový případ je typický pro TOF-ICP-MS. Pokud je uváděna rozlišovací schopnost analyzátořu, měla by zároveň být uvedena definice rozlišení. Kvadrupolový analyzátoř pracuje téměř výhradně v režimu, kdy $\delta_m = 1$, což je přijatelné pro atomová spektra. K rozlišení atomových a molekulových iontů, které mají stejnou nominální hmotnost je zapotřebí pracovat s rozlišením 3000 – 10 000, což daleko převyšuje možnosti kvadrupolového analyzátořu. Proto je kvadrupolový analyzátoř citlivý na přítomnost spektrálních interferencí. Jeho výhodou je, jak již bylo řečeno, cena. Snahou mnoha let bádání v oblasti kvadrupolových ICP-hmotnostních spektrometřů bylo najít způsob

eliminace spektrálních interferencí. Do značné míry bylo řešení nalezeno v podobě kolizně-reakční cely (MONTASER, 1998).

2.3.2.5 Kolizní cely – stavba a základní charakteristiky funkce

Úvod

Pro řešení spektrálních interferenčních překryvů byl zaveden koncept termalizace iontů pomocí kolizní cely. Počáteční experimenty popisující řešení polyatomických interferencí v Ar-ICP-MS byly popsány DOUGLASEM (1989). V tomto experimentu bylo testováno uspořádání třech kvadrupolů pro kolizní disociaci polytomických iontů. Uspořádání třech kvadrupolů neumožňovalo dobré rozlišení interferentu a jeho eliminaci kolizní disociací proti ztrátám analytu daným jeho rozptylem. ROWAN A HOUK (1989) navrhli těsně uzavřenou celu s kvadrupolem řízeným radiofrekvenčním polem. Kolizním plynem v dvoukvadrupolovém uspořádání byl xenon a methan. V hmotnostní spektrometrii organických látek se používá kolizní cely s rf-kvadrupolem pro kolizní fokusaci v tandemovém MS/MS systému už mnoho let (MONTASER, 1998). Pokud se použije v kolizní cele plyn o hmotnosti nižší než je hmotnost stanovované látky, potom dochází ke ztrátě kinetické energie iontů migrujících směrem k podélné ose.

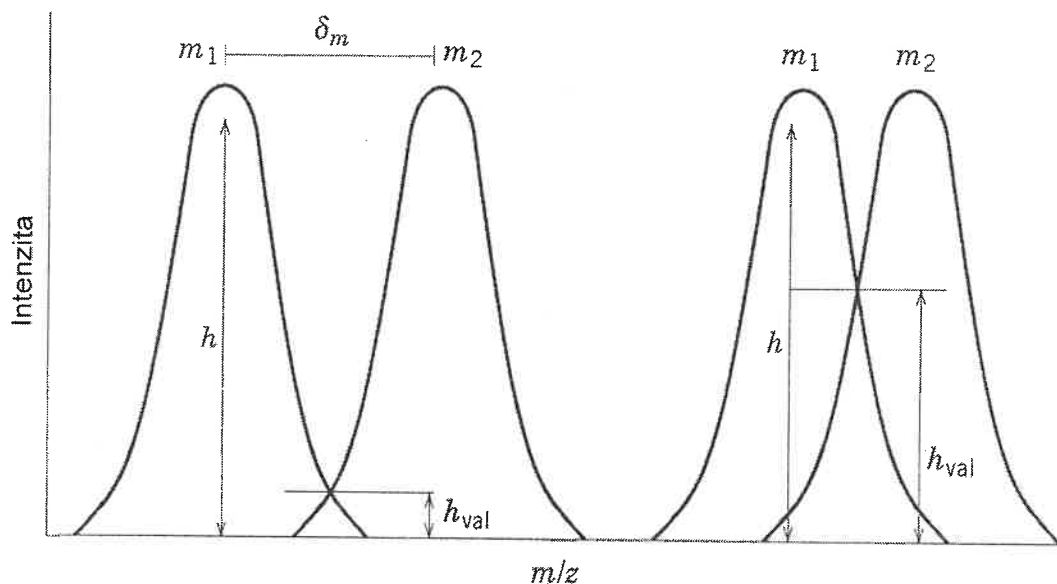
Pokud je hmotnost atomů nebo molekul kolizního plynu větší než hmotnost stanovované látky, pak dochází k rozptylu iontů mimo podélnou osu kolizní cely. Polyatomické ionty generované argonovým plazmatem vykazují v kolizní cele větší afinitu k rozptylu než ke kolizním disociacím, proto kolizní disociace není nejlepším přístupem k řešení polyatomických interferencí (YAMADA *ET AL.*, 2002). Na počátku 90. let bylo zjištěno, že lze využít s výhodou možnosti kolizní fokusace spolu s distribucí kinetické energie (DOUGLAS A FRENCH, 1992). V současnosti je využíváno hexapólové kolizní cely k termalizaci polyatomických iontů (TANNER *ET AL.*, 2002). Kolizní cely je umístěna mezi vnitřním kuželem a kvadrupolem. Hexapol kolizní cely se nachází v uzavřeném prostoru spojeném s ostatními částmi přístroje pomocí vstupního a výstupního otvoru. Spektrometr může pracovat jak v módu s kolizní celou, kdy je do jejího prostoru cely zaváděn kolizní plyn. V módu bez kolizní cely je tento prostor evakuován. Charakteristiky iontového paprsku vycházejícího z cely jsou závislé na složení a tlaku kolizního plynu (MONTASER, 1998):

- (i) energetický rozptyl iontů se snižuje účinkem helia, argonu nebo dusíku zaváděného do kolizní cely, z původních 20-30 V až na 1 V;
- (ii) pokud je do kolizní cely zaváděn určitý podíl vodíku nebo vodní páry, dochází k téměř úplné termalizaci argonových iontů, takže se zlepšuje stanovení Ca, K, Cr, Fe, As, Se – $^{40}\text{Ar}^+$ (Ca, K), $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ (Cr), $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ (Fe), $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ (As), $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ (Se) (YAMADA *ET AL.*, 2002);
- (iii) citlivost je vysoká i pro prvky s vyšší ionizační energií jako As a Se, ovšem v kolizní cele vzniká celá řada sekundárních produktů jako oxidy, klastrové ionty apod.;
- (iv) pro snadno ionizovatelné prvky (Pb, In, Sr) je dosažený detekční limit nižší než 1 ng l^{-1} , pro Fe, Ca, K, Cr, Se, As je dosažený detekční limit přibližně o řád vyšší.

2.3.2.6 Detekce iontů

Ionty opouštějící analyzátor jsou směřovány k detektoru. Detektory užívané v hmotnostní spektrometrii jsou principiálně elektronové násobiče, obsahující dynodu, tedy elektrodu, na kterou je vloženo vysoké napětí. Kanálový elektronový násobič je trubice tvaru rohu, jehož povrch je pokrytý vrstvou polovodiče. Pokud ion dopadne na povrch detektoru, dojde k vyražení primárního elektronu, jehož pohyb je následně akcelerován ve směru dovnitř pomocí sacího napětí na dynodě. Při jeho pohybu dochází k dalším srážkám se stěnou detektoru a tím vyražení dalších, sekundárních elektronů, které jsou rovněž akcelerovány. Tím vzniká řetězový efekt. Konec trubice je opatřen kolektorem, sběrnou elektrodou, která je napojena na předzesilovač. Intenzita signálu je potom přímo úměrná množství iontů, dopadlých na detektor. Násobící faktor detektoru bývá obvykle řádu 10^8 (MONTASER, 1998).

Detektor je charakteristický tzv. mrtvým časem. V okamžiku, kdy je zaznamenáván dopad jednoho iontu, nelze zaznamenat puls bezprostředně dopadajícího dalšího iontu. Existuje určitý minimální čas, po který není detektor schopen "čtení". Signál je třeba korigovat s ohledem na mrtvý čas detektoru τ (MONTASER, 1998)



Obr. 2.6 Rozlišení dvou sousedních piků odpovídajících dvěma signálům stejné intenzity (MONASER, 1998).

2.3.3 Spektrální a nespektrální interference

2.3.3.1 Úvod

Hlavními nevýhodami ICP-MS instrumentální techniky jsou interference. Tyto lze souhrnně rozdělit do dvou skupin podle charakteru, na interference spektrální a nespektrální. Jejich řešení se ukazuje jako klíčový problém této techniky, jak dokazuje i obrovský počet odkazů na literaturu v databázi vědeckých publikací Web of Science, za posledních deset let jde o více než 900 odkazů na články, zabývající se touto problematikou. Není v možnostech této práce zmapovat veškeré dostupné údaje, důraz je proto kladen na interference vyskytující se zejména v oblasti analýzy vzorků životního prostředí. Zvýšená pozornost je zde věnována hlavně polyatomickým interferencím a moderním přístupům k jejich eliminaci.

2.3.3.2 Nespektrální interference

A. Základní charakteristiky

Za nespektrální interference se považují zejména jevy spojené s transportem vzorku do plazmatu, které jsou obdobné jako u ostatních technik, využívajících stejný nebo podobný systém zavádění vzorků (peristaltické čerpadlo, zmlžovač aerosolu). Přítomnost 0,5 % rozpuštěných látek a vyšší obsah kyselin ve vzorku snižuje účinnost zmlžování oproti například standardním roztokům s nízkým obsahem rozpuštěných látek a obsahem kyselin do maximálně 2 % (v/v). Specifickým typem nespektrálních interferencí jsou jevy spojené s tzv. efektem prostorového náboje, kdy ion z analyzovaného vzorku, převyší kapacitu iontové optiky při zaostřování paprsku. Tento jev může nastat při zvýšeném obsahu doprovodných prvků (alkalické kovy a kovy alkalických zemin) ve vzorku a následně způsobuje lepší přenos těžších iontů systémem. Obecně lze eliminovat nespektrální interference pomocí metody vnitřní standardizace (MONTASER, 1998). Tato metoda využívá některého z prvků, který se ve vzorku nevyskytuje ve významnější koncentraci a jehož první ionizační energie je blízká ionizační energii stanovované látky. Vnitřní standard je přidán ke vzorku ve známé koncentraci a spolu s analytem je zaznamenán jeho signál. Pokud v průběhu analýzy dochází ke změně signálu vnitřního standardu, je analytický signál úměrně této změně korigován pro všechny stanovované látky. Při multielementární analýze se doporučuje použití více prvků interního standardu (MONTASER, 1998). Pokud je například stanovován izotop mědi, $^{65}\text{Cu}^+$, zinku, $^{66}\text{Zn}^+$, kadmia, $^{111}\text{Cd}^+$ a olova, $^{208}\text{Pb}^+$ pak, v ideálním případě, by interní standardy měly být tři: jeden pro nižší m/z , $^{59}\text{Co}^+$, druhý pro střední efektivní hmotnost, $^{115}\text{In}^+$ a třetí pro oblast těžších izotopů, $^{205}\text{Tl}^+$. Volba konkrétních vnitřních standardů se děje s ohledem na složení vzorku. S jejich používáním úzce souvisí i dlouhodobá stabilita analytického signálu. U dostatečně dlouhé analýzy se projevuje určitý časový drift signálu. Pokud je použito více vnitřních standardů, rovnoměrně pokrývajících celé hmotnostní spektrum, jsou měnící se podmínky v plazmatu a další nespektrální interference potlačeny na přijatelné minimum. Uvádí se příklad, kdy je analyzováno celkem 50 vzorků, obsahujících standardní roztok o koncentraci 100 ng ml^{-1} stanovované látky (multiprvkový standard). V průběhu celé analýzy mohou stanovené koncentrace kolísat v rozsahu od 70 ng ml^{-1} do 130 ng ml^{-1} , pokud není použito metody vnitřní standardizace. V opačném případě, při vhodné

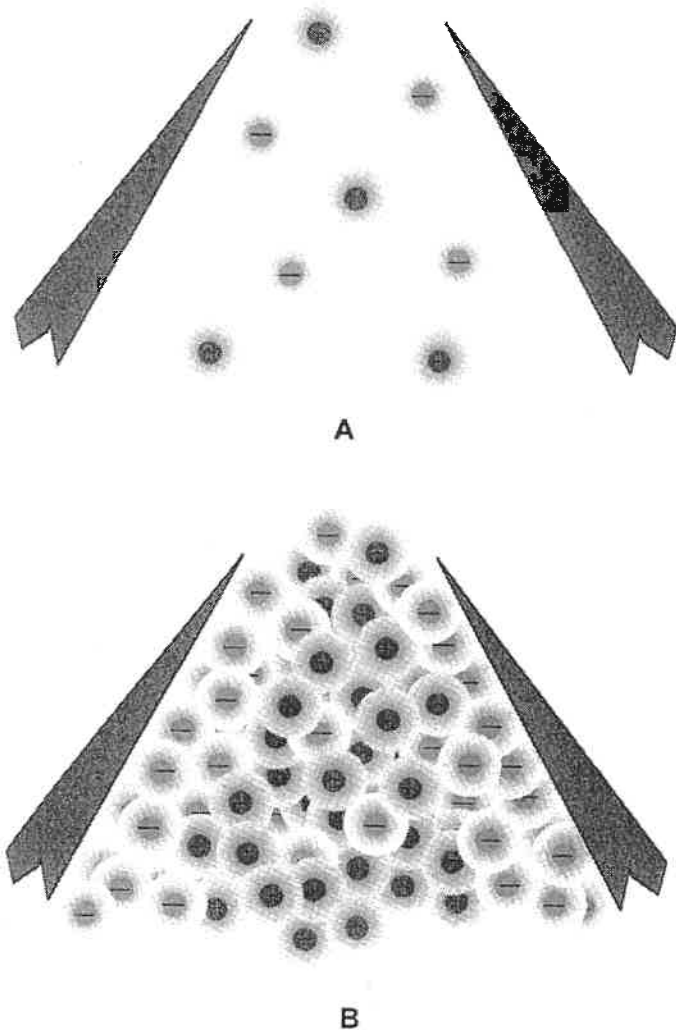
zvoleném víceprvkovém vnitřním standardu, je odchylka dosažená při celodenním měření pouze do 10 % v kladném i záporném smyslu.

B. Efekt prostorového náboje

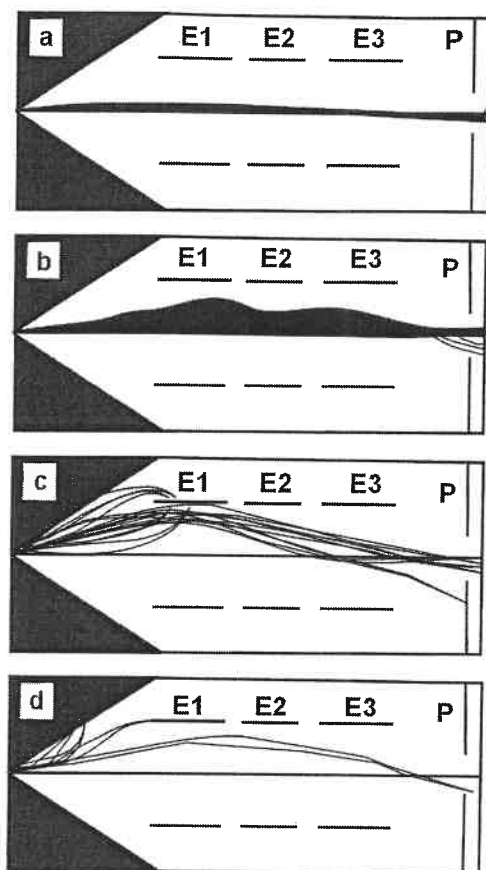
Efekt prostorového náboje a z něj vyplývající matriční efekt doprovodných prvků patří mezi významné zdroje nespektrálních interferencí. O tomto efektu se zmiňuje mnoho autorů (OLIVARES A HOUK, 1986; GREGOIRE, 1987; KIM *ET AL.*, 1990; NIU A HOUK, 1996). TANNER (1992) tento problém studoval v teoretické rovině, z výpočtů trajektorií iontů pohybujících se systémem iontové optiky. Velmi podrobně tuto problematiku studovali FRASER A BEAUCHEMIN (2000). Ve své práci popisují vliv matričních prvků s podobnou ionizační energií, ale různou hmotností (Na, K, Cs, Cl a I). Stanovovány byly prvky: Al, V, Cr, Mn, Ni, Co, Zn, As, Mo, Sb, La, Ce. Ukázalo se, že přítomnost matričních prvků vede k potlačení signálů analytů. Potlačení analytického signálu bylo závislé nejen na hmotnosti matričních prvků, ale také na hmotnosti analytu. Čím těžší matriční prvek a lehčí analyt,

tím byl zaznamenán větší efekt potlačení signálu. Bylo potvrzeno, že tento efekt je ovlivněn také stářím vzorkovacího rozhraní přístroje, kuželů.

Extrakce iontů z plazmatu a jejich přenos uvnitř spektrometru je velmi rychlý proces. Expanze plynu do vakua způsobuje „zchlazení“ iontů, pocházejících z plazmatu, ihned za vnějším kuzelem. Přenos iontů pomocí iontové optiky se děje s konstantní účinností, takže získané hmotnostní spektrum odráží distribuci iontů v plazmatu. Výsledný signál iontů je přímo závislý na koncentraci daného analytu vstupujícího do plazmatu. Proces separace nábojů a fokusace iontů je komplikován poměrně silným iontovým tokem z plazmatu. Ačkoli je plazma velmi slabým ionizátorem, pouze cca 0,1 % tvoří ionizovanou frakci, je tok iontů do spektrometru velký. Předpokládá se, že elektrický tok z plazmatu vnějším kónem představuje zhruba 1500 μA (GILSON *ET AL.*, 1988). Plazma si udržuje poměrně robustní neutrální charakter náboje. Ionty, elektrony a neutrální částice se chovají v podstatě jako neutrální plyn. V iontovém paprsku způsobují elektrostatické efekty a difúze



Obr. 2.7 Separace nabitých částic v paprsku při dostatečné iontové hustotě (B); (A) ideální případ nízké iontové hustoty (MONTASER, 1998).



Obr. 2.8 Vypočtené trajektorie iontu $^{24}\text{Mg}^+$ jako funkce iontového proudu. Ionty pronikají vnitřním kuželem přes cylindrické čočky E_1 , E_2 , E_3 až ke cloně P. Aplikovaný elektrostatický potenciál na čočkách je $E_1 = E_2 = -12\text{V}$; $E_3 = -130\text{V}$. Jednotlivé varianty a-d se liší iontovým proudem, a) bez prostorového náboje; b) $0,75 \mu\text{A}$; c) $1,75 \mu\text{A}$; d) $5,0 \mu\text{A}$ [podle TANNERA (1992)].

lehčích a těžších prvků (těžší ionty vykazují při alikvotním množství vyšší signál); (ii) nelinearitu závislosti kinetické energie na hmotnosti iontů (markantnější rozdíl vykazují lehčí ionty); (iii) chyby při stanovení izotopových poměrů; (iv) potlačení analytického signálu vlivem přítomnosti doprovodných prvků ve vzorku (významně potlačují signál těžší prvky) (MONTASER, 1998). Efekt prostorového náboje se může projevit ve třech funkčních oblastech ICP-MS instrumentu, ve vztahu k charakteristikám toku iontového paprsku v příslušné části. Jde o oblast mezi vnějším kuželem a vnitřním (sběrným) kuželem (a), mezi vnitřním kuželem a iontovou optikou (b) a uvnitř iontové optiky (c). Někteří autoři předpokládají (NIU A HOUK, 1994; LAM A HORLICK, 1990 b), že tento efekt je v oblasti mezi kuželi (b) zanedbatelný. Naproti tomu, TANNER *ET AL.* (1994 a, b) uvádějí, že efekt prostorového náboje je v uvedené oblasti převažující. Oblast mezi kuželi (b) je napojena na vývěvu a evakuována. Tlak směrem od kuželů k iontové optice prudce klesá, iontová optika je umístěna v oblasti druhého stupně evakuace ICP-MS systému. Teplota elektronů zůstává zřejmě vysoká, vzhledem k jejich nízké hmotnosti jsou elektrony

nabítených částic separaci kationtů a elektronů. Následně v paprsku iontů převládají pozitivně nabitě částice. U dostatečně intenzivního iontového paprsku, jakým je vyextrahovaný paprsek z plazmatu, dochází k vytvoření radiálního elektrického pole disbalancí nabitých částic; elektrony jsou pohyblivější, dochází k jejich difúzi ke stěnám kuželu, kde se vytváří formace „obalu“ (MONTASER, 1998; PRAPHAIRAKSIT A HOUK, 2000c) (**Obr. 2.7**).

Paprsek iontů je tedy kvazi-neutrální. Uvnitř jsou kladně nabitě částice vzájemně se odpuzující. Paprsek iontů se následně radiálně defokusuje. Defokusace iontů je závislá na jejich kinetické energii. Platí, že čím těžší ion je, tím větší kinetickou energii má a tím méně se bude defokusovat a naopak. Výsledkem defokusace je pokles účinnosti transportu iontů systémem a tím snížení citlivosti příslušného iontu. V důsledku popsanych dějů klesá citlivost zejména u lehkých iontů (PRAPHAIRAKSIT A HOUK, 2000c). Nerovnováha uvnitř iontového paprsku, závislejší na gradientu elektrostatického pole, je obecně funkcí axiální vzdálenosti iontových čoček a nazývá se prostorový náboj. U argonového plazmatu je prostorový náboj převážně určen kladně nabitými ionty Ar^+ . Stopové koncentrace analytu významně nemění pole prostorového náboje. Pokud vzorek zaváděný do plazmatu obsahuje mimo jiné větší množství těžšího prvku, dojde ke vzniku nerovnováhy v paprsku iontů a to vlivem preferenčního zvýšení účinnosti přenosu těžšího iontu projevující se zvýšením prostorového náboje. Toto zvýšení má pak za následek snížení účinnosti přenosu lehčích prvků a dochází k typickému „rozostření“ paprsku (**Obr. 2.8**) Efekt prostorového náboje potom způsobuje: (i) rozdíl v citlivosti

pohyblivější než kladně nabitě ionty. Difúze elektronů je následována difúzí kladných iontů, což vede k defokusaci. Kladné ionty se opožďují v toku paprsku za elektrony a jsou nejvíce přítomné na ose paprsku. Tyto aspekty vedou k ustavení prostorového náboje. V této oblasti, vlivem aplikace elektrostatického pole, jehož funkce spočívá ve „vytažení“ kladných iontů z prostoru mezi kuželi (extrakční čočka), se očekává projev efektu prostorového náboje. Ionty, které procházejí systémem kuželů, vykazují určitou měřitelnou hodnotu elektrického proudu. Například (GILSON *ET AL.*, 1988), pokud je do plazmatu zaváděna destilovaná voda, pohybuje se tato hodnota okolo 6 μA , u zaváděného 0,04 mol. l^{-1} roztoku U (v rozpustné formě) to je už 20 μA . Těžší ionty se přenášejí z oblasti kuželů do iontové optiky s téměř 100 % účinností, zatímco lehké ionty pouze 1 % účinností. Maximální iontový proud (I_{max}), limitovaný efektem prostorového náboje, který lze fokusovat ve válci o průměru D a délky L se vypočítá jako:

$$I_{\text{max}} = 0,9(m/z)^{-0,5} V^{1,5} \left(\frac{D}{L}\right)^2 \quad [2.15]$$

kde m/z je poměr hmotnosti iontu ku jeho náboji, V je kinetická energie v eV (LI *ET AL.*, 1995). Z rovnice [2.15] je patrná závislost hmotnosti a kinetické energie iontů na I_{max} . U většiny ICP-MS instrumentů je počáteční kinetická energie iontů lineární funkcí jejich hmotnosti. Iontová optika extrahuje kladně nabitě ionty z oblasti mezi kuželi pomocí elektrostatického pole, které urychluje ionty tak, že jejich kinetická energie je téměř nezávislá na hmotnosti. V tomto případě je I_{max} nepřímo úměrný druhé mocnině hmotnosti iontu. Pokud ionty nejsou urychlovány, je I_{max} přímo úměrný hmotnosti iontů. Z toho vyplývá, že aplikace elektrostatického pole s urychlováním iontů by mělo přinést vyšší, prostorovým efektem limitovanou účinnost přenosu iontů a tím redukcí matričního efektu těžších doprovodných prvků. Aplikací elektrostatického pole dochází avšak ke zvýšení nábojové separace v paprsku iontů, která vede ke zvýšení toku pozitivně nabitých částic. Pozitivně nabitě částice potom prochází oblastí zvýšené intenzity pole prostorového náboje, zatímco kinetické energie iontů jsou relativně nízké. Tím je účinnost potlačení efektu prostorového náboje snížena (MONTASER, 1998).

V oblasti iontové optiky (c) se efekt prostorového náboje projevuje silnou defukosací iontového paprsku už při relativně nízkém iontovém proudu, často jde řádově o několik desetin až jednotek μA . Pokud se v paprsku iontu neustaví prostorový náboj, nedochází k jeho defokusaci a paprsek je tenký viz **obr. 2.8**. Radiální elektrické pole Einzelových čoček (cylindrické čočky) roste se vzdáleností od osy čoček; ve vzdálenosti 1 mm je jeho hodnota okolo 3 V cm^{-1} . Vypočítané radiální elektrické pole paprsku iontů s prostorovým nábojem a iontovým proudem 1 μA je 22 V cm^{-1} . Elektrické pole paprsku s prostorovým nábojem přesycuje elektrické pole čoček a paprsek iontů se rozostřuje. K fokusaci paprsku vykazujícího iontový proud okolo zmíněných 1.5 mA (GILSON *ET AL.*, 1988) je zapotřebí radiální pole čoček o velikosti 10^4V cm^{-1} . Účinnost přenosu iontu lze vyjádřit jako funkci hmotnosti iontu a iontového proudu. A tato účinnost klesá s rostoucím iontovým proudem a s klesající hmotností iontu. Tyto závěry vysvětlují větší citlivost relativně těžších prvků a zároveň potlačení signálu prvků lehčích pro Ar-ICP-MS (MONTASER, 1998).

C. Možnosti potlačení efektu prostorového náboje

Effektu prostorového náboje a jeho potlačením se zabývalo mnoho autorů jejichž práce se liší v navrhovaném postupu jeho eliminace (MCLAREN *ET AL.*, 1989;

VANDECASTEELE *ET AL.*, 1988; LAM A HORLICK, 1990 a, b; CRAIG A BEAUCHEMIN, 1992; EVANS A CARUSO, 1992; XIAO A BEAUCHEMIN, 1994; GRAIN *ET AL.*, 1998; MERMET, 1998; MONTASER, 1998; PRAPHAIRAKSIT A HOUK, 2000 a, b, c; XIAO A BEAUCHEMIN, 2001).

V prvotních pracích byl tento problém řešen technikou vnitřní standardizace. VANDECASTEELE *ET AL.* (1988) poukazují na nutnost užití vnitřního standardu v souvislosti s potlačením vlivu matričních efektů. V modelovém experimentu byly stanovovány izotopy ^9Be , ^{27}Al , ^{64}Zn , ^{85}Rb , ^{115}In a ^{208}Pb v roztocích chloridu sodného, chloridu cesného a amonného se vzrůstající koncentrací. Experiment ukázal, že použití In jako vnitřního standardu významně potlačuje matriční efekty. Z testovaných matričních prvků byl prostorový efekt způsobovaný cesiem potlačen nejméně, zatímco v případě chloridu amonného došlo k nejučinnějšímu potlačení. K podobným závěrům došli později i další autoři (FRASER A BEAUCHEMIN, 2000; GRAIN *ET AL.*, 1998). Příčinu tohoto jevu podrobně vysvětluje MONTASER (1998).

Zajímavý přístup popisují McLAREN *ET AL.* (1989), kteří v technice vnitřní standardizace použili jako vnitřního standardu molekulový ion $^{40}\text{Ar}_2^+$, představující pozadí argonového plazmatu. Autoři uvádějí, že tento ion dobře kopíruje měnící se podmínky v plazmatu právě v souvislosti s přítomností doprovodných prvků. Takto stanovovali celou řadu stopových prvků ve výluhu mořského dnového sedimentu a úspěšně potlačili matriční efekty doprovodných prvků.

EVANS A CARUSO (1992) dokazují, že velký vliv na potlačení nespektrálních interferencí spojených s projevem efektu prostorového náboje má optimální ladění iontové optiky a velikost otvoru vnitřního kužele. Otvor vnitřního kužele, který se běžně užívá, má průměr menší než 1 mm, obvykle mezi 0,4 – 0,7 mm. U kuželů s menším otvorem je analytický signál více potlačen a navíc se zvyšuje poměr dvojmocných kationtů k jednomocným. S větším otvorem se potlačení analytického signálu snižuje, což bylo prokázáno v experimentu v přítomnosti U jako matričního prvku.

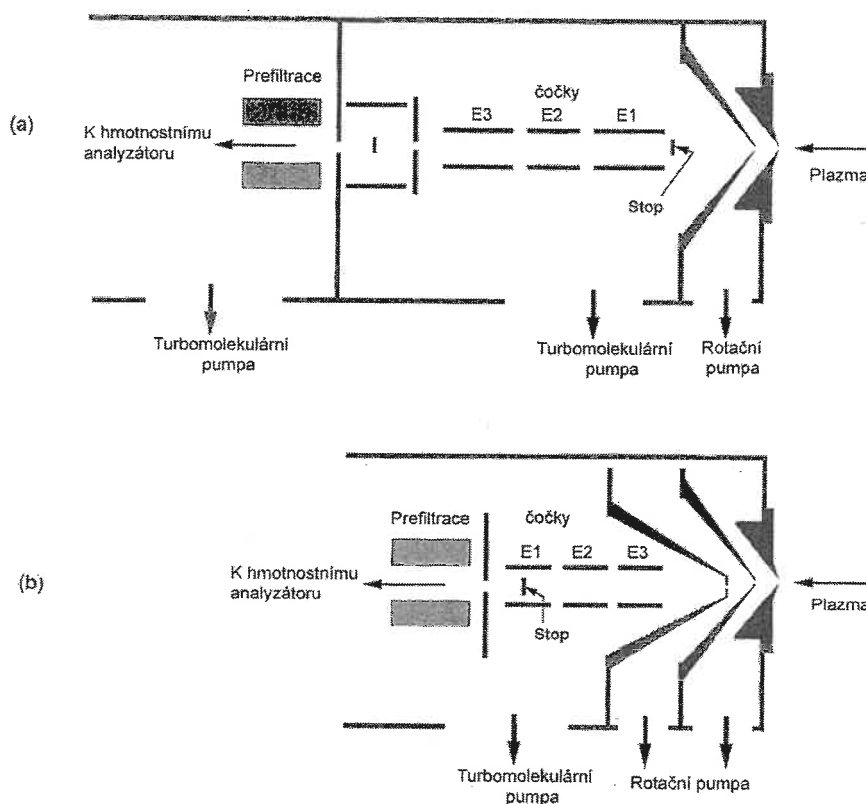
Jiné závěry v podobně uspořádaném experimentu učinili později GRAIN *ET AL.* (1998). Z matričních prvků testovali vliv Na, K, U na stanovení Y, Co a As. V přítomnosti těchto prvků byl analytický signál potlačen. Pokud ale byl otvor vnitřního kuželu relativně velký, pak docházelo k účinnějšímu potlačení signálu prvků s větší ionizační energií, tedy As, menší potlačení bylo zaznamenáno u prvků s nižší ionizační energií. V tomto případě se ale příspěvek efektu jednotlivých matričních prvků přes jejich rozdílné hmotnosti nelišil, navzdory údajům popisovaným jinými autory (NIU A HOUK, 1996). Pokud ale byl otvor vnitřního kužele relativně malý, nelišilo se pozorování se závěry učiněnými v předešlých pracích (EVANS A CARUSO, 1992).

Jiní autoři (LAM A HORLICK, 1990 a, b; CRAIG A BEAUCHEMIN, 1992; XIAO A BEAUCHEMIN, 1994) řešili tento problém zaváděním definovaného podílu dusíku do plazmatu. Obvykle jde o 2-10 % podíl. Tímto způsobem dochází k redukci nejen efektu prostorového náboje a s tím spojené hmotnostní diskriminaci, ale také k potlačení některých spektrálních interferencí, zejména argonových (LAM A HORLICK, 1990 a). Další práce se zaměřují na optimalizaci procesu zavádění vzorku do plazmatu (MERMET, 1998).

Největší vliv z hlediska potlačení matričního efektu doprovodných prvků má oblast zmlžování vzorku. Zajímavý postup řešení nespektrálních interferencí ukazují PRAPHAIRAKSIT A HOUK (2000 a, b, c). Prostorový náboj je kompenzován elektrony pocházejícími ze žhaveného wolframového vlákna umístěného před extrakční čočkou. Tok elektronů byl zde řízen pomocí elektrického proudu. Tímto způsobem bylo dosaženo mnohonásobného zlepšení účinnosti přenosu zvláště lehčích prvků a s tím souvisejícího zlepšení hmotnostní diskriminace. MONTASER (1998) uvádí ještě další způsob spočívající v přidání třetího kuželu za stávající dva (**Obr. 2.9**). Tento kužel je tvaru komolého jehlanu s otvorem mírně vychýleným od osy iontového paprsku. Letící paprsek vytvoří při nárazu

strukturu, která je charakteristická poměrně velkým tepelným zabarvením (okolo 5000K). V této struktuře mají ionty poměrně uniformní kinetické energie a redukuje se tím iontový proud. To přispívá k redukcí prostorového náboje.

Tyto uvedené možnosti potlačení efektu prostorového náboje se vztahují ke kvadrupólovému analyzátoru ICP-MS spektrometru. NIU A HOUK (1996) popisují nespektrální interference v jiných systémech analyzátoru a ve spektrometrii s užitím heliového plazmatu.



Obr. 2.9 Schéma klasického provedení dvojštěrbínového vstupního systému (a) a upraveného tříštěrbínového systému ICP-MS spektrometru (b) [podle MONTASERA (1998), upraveno].

2.3.3.3 Spektrální interference

Spektrální interference se dělí na polyatomické a izobarické. Polyatomické interference vznikají spojením dvou a více atomů, příslušné reakce se mohou uskutečnit přímo v plazmatu, ale i mimo něj (v prostoru mezi kuželi nebo v prostoru iontové optiky). Izobarické interference nastávají pokud dva nebo více iontů mají stejnou efektivní hmotnost. Například izotop kadmia, $^{113}\text{Cd}^+$, se izobaricky překrývá s izotopem india, $^{113}\text{In}^+$. Eliminovat tento jev je možné správným výběrem izotopů v daném případě. U většiny prvků existují izotopy, které se vzájemně nepřekrývají. Výběr vhodných izotopů je také otázkou jejich výskytu, čili abundance. Izotopy s vyšší abudancí poskytují vyšší analytický signál, jsou citlivější. Protože hmotnostní filtr funguje na principu výběru frakce o efektivní hmotnosti, což je hmotnost iontu ku jeho nábojovému číslu (m/z), mohou nastat i případy, kdy interferují dvojmocné ionty. Limitujícím faktorem je zde ovšem hodnota

druhé ionizační energie (I_2), která bývá pro většinu prvků vysoká. Jako příklad lze uvést Ba, jehož $I_2 = 15,76$ eV. Celkový efekt spočívá v tom, že signál odpovídající iontu $^{138}\text{Ba}^+$ klesá, zatímco signál odpovídající dvojmocnému iontu $^{138}\text{Ba}^{2+}$ (ekvivalentu $^{69}\text{Ga}^+$) roste. Ionizace do druhého stupně neprobíhá konstantně u všech vzorků a kalibračních standardů a proto je stanovení Ba a Ga při uplatnění toho efektu obtížné. Zabránit ionizaci do druhého stupně lze správně nastavenými parametry přístroje, zejména správně zvoleným příkonem do plazmatu a dále optimálně nastavenými parametry iontové optiky, což je nutné kontrolovat prakticky před každým měřením (MONTASER, 1998). S možností ionizace prvků do druhého stupně úzce souvisí další typ interference, který je zařazen mezi izobarické právě pro příčinu vzniku. Jedná se o tvorbu oxidů příslušných kovů. Tento typ interference je problematický zvláště u geologických vzorků, při stanovení platinových kovů.

Polyatomy mohou vznikat v plazmatu nebo i v kolizní cele spojením dvou a více atomů, přičemž efektivní hmotnost je shodná s hmotností analytu v rámci dané rozlišovací

Tab. 2.7 Příklady polyatomických interferencí a nutné rozlišení k jejich separaci (FELDMANN *ET AL.*, 1989; DU A HOUK, 2000)

| Izotop | Interferující ion | Nutná rozlišovací schopnost |
|-------------------|---|-----------------------------|
| ^{39}K | $^{23}\text{Na}^{16}\text{O}^+$ | 1860 |
| | $^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$ | 5690 |
| ^{40}Ca | $^{40}\text{Ar}^+$ | 71700 |
| ^{41}K | $^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$ | 4890 |
| ^{44}Ca | $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ | 970 |
| | $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$ | 1280 |
| | $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ | 2690 |
| ^{52}Cr | $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ | 2370 |
| | $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ | 2380 |
| ^{56}Fe | $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ | 2500 |
| ^{75}As | $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ | 7770 |
| ^{80}Se | $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ | 9690 |
| ^{106}Pd | $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$ | 27000 |
| ^{156}Gd | $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$ | 7200 |

schopnosti analyzátoru. Argonové interference, jako např. dimer argonu - $^{80}\text{Ar}_2^+$, s efektivní hmotností $m/z = 80$, se vyskytují nejčastěji. Tento polyatomický ion je problémem při stanovení izotopu selenu, $^{80}\text{Se}^+$. Jinou argonovou interferencí je $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, interferující na $m/z = 75$, což je právě monoizotop arzenu, $^{75}\text{As}^+$. Další častou polyatomickou interferencí je $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ na stejném jako izotop železa $^{56}\text{Fe}^+$, $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}^+$ u mědi $^{63}\text{Cu}^+$, nebo častým problémem bývá vyšší obsah síry ve vzorku při stanovení zinku na izotopu $^{64}\text{Zn}^+$, kvůli existující silné interferenci $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$. V **tabulce 2.7** jsou uvedeny nejběžnější polyatomické interference s nutnou rozlišovací schopností (FELDMANN *ET AL.*, 1989; DU A HOUK, 2000). Rozlišovací schopnosti 71700 a 27000 již nad rámec možností moderních hmotnostních spektrometrů s vysokým rozlišením (high-resolution ICP-MS) (MONTASER, 1998).

A. Využití kolizní cely k eliminaci polyatomických interferencí

Existuje několik způsobů jak potlačit polyatomické interference. Nejjednodušším je výběr vhodného izotopu, který není interferenčně zatížen. Což nelze u prvků vyskytujících se ve formě monoizotopů nebo tam, kde je daný izotop výhodný svojí abundancí, resp. ostatní jsou pro výběr nevhodné. V některých případech je možné analyt a interferent vhodnými způsoby odseparovat. Například při stanovení izotopu železa $^{56}\text{Fe}^+$ je problémem interferující polyatomický oxidový ion $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$. Jeden z možných postupů eliminace interferujícího vápníku je separace železa pomocí selektivního činidla, v tomto případě DESFERALU B (desferrioxamin) naneseného na koloncu napojené on-line na systém zavádění vzorku ICP-spektrometru (SEGURA ET AL., 2003). Další alternativní způsob řešení některých polyatomických interferencí spočívá v zavádění dusíku, obvykle několik objemových procent, do zmlžovače spolu s argonem. Takto lze dle práce BARANOVA ET AL. (1995) eliminovat polyatom $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, ačkoli mechanismus působení není uspokojivě vysvětlen.

V následující části je popsána funkce kolizní cely z hlediska eliminace polyatomických interferencí. Eliminace polyatomických interferencí je klíčovou, i když ne jedinou funkcí kolizní cely. Jak bude uvedeno dále, mechanismem srážkové fokusace může kolizní cely ovlivnit výrazně vlastnosti i těch iontů, které nejsou interferovány. Popis problematiky funkce kolizní cely je natolik složitá, že vyžaduje nejprve definovat základní procesy, které mohou v kolizní cele probíhat. Tyto procesy se liší podstatou svého působení, jde o působení fyzikální – kolize (kolizí indukované disociace) a chemické – iontově-molekulové reakce. Nezbytná je i definice podmínek, za kterých se tyto procesy odehrávají.

B. Kolizní procesy

Jako kolizní procesy jsou v užším pojetí všechny interakce iontů s molekulami (TANNER ET AL., 2002). V širším pojetí lze za kolizní procesy označit i přenos energie a kolizní fragmentaci (BANDURA ET AL., 2001).

a) Přenos energie

V případě elastické nereaktivní srážky iontu o hmotnosti m_1 a kinetické energii E_1 s částicí pufrálního plynu o hmotnosti m_2 a kinetické energii $E_2 = 0$ bude výsledná energie iontu E_1' dána vztahem (TANNER ET AL., 2002):

$$E_1' = E_1 \left[\frac{m_1^2 + m_2^2}{(m_1 + m_2)^2} \right] \quad [2.16]$$

Pokud $m_2 \rightarrow 0$ pak se $E_1 \rightarrow E_1'$ a nedojde k žádnému přenosu energie, reaktivní částice má po srážce téměř stejnou energii jako před srážkou. Pokud ale platí, že $m_1 = m_2$, pak oba partneři po srážce budou mít stejnou energii, neboli ion ztratí polovinu své původní energie. Výsledkem mnohočetných kolizí iontů s pufrálním plynem v kolizní cele je pokles jejich axiální kinetické energie. Čím je hmotnost částice plynu větší, tím větší pokles axiální kinetické energie po srážce bude daný ion vykazovat. Pokud ztratí ion veškerou axiální kinetickou energii, bude se pohybovat pouze tepelným pohybem. Počet

uskutečněných kolizí je limitován počáteční kinetickou energií iontů vstupujících do kolizní cely. Čím větší bude vstupní kinetická energie iontu, tím méně kolizí se uskuteční a tím menší pokles energie bude ion po překonání kolizní cely vykazovat (BANDURA *ET AL.*, 2001). Počáteční kinetická energie iontů vstupujících do kolizní cely je důležitým faktorem určujícím reaktivnost kolizní cely (DEXTER *ET AL.*, 2002).

b) Srážková fokusace

Srážková fokusace je jev, při kterém ionty analytů procházející kolizní celou v důsledku mnohačetných srážek s pufracním plynem ztrácejí axiální kinetickou energii a dochází k poklesu distribuce jejich energie. Paprsek iontů vykazuje vyšší homogenitu v rozptylu energií, ionty jsou srážkami „zaostřeny“. Ionty, které procházejí kolizní celou vykazují lepší účinnost přenosu, nižší kinetickou energii a tím se zvyšuje účinnost funkce hmotnostního analyzátoru i u těch iontů, které nejsou interferovány (MASON *ET AL.*, 1999). Termalizace iontů je předpokladem pro zvýšení účinnosti reakce iontů s reakčním plynem.

Kinetická energie iontů významně ovlivňuje kinetiku dané reakce (HATTENDORF A GÜNTHER, 2000; BOULYGA *ET AL.*, 2001). Je vhodné provozovat kolizní celu za podmínek blízkých tepelné rovnováze, tedy ionty kolizně ochladit na teplotu plynu v reakční cele a pomocí podmínek v kolizní cele (radiofrekvenční pole, tlak kolizního plynu) regulovat dodávanou energii reakcím. Radiofrekvenční pole může dodat energii i těm reakcím, které nejsou termodynamicky dovolené, ovšem často za vzniku sekundárních interferentů v kolizní cele (BARANOV A TANNER, 1999).

Příspěvek radiofrekvenčního pole roste s amplitudou vlny a klesá s klesající frekvencí vlnění a počtem kolizí za jeden cyklus. V souvislosti s charakterem radiofrekvenčního pole se rozlišuje dynamická reakční cely od kolizně/reakční cely. Na rozdíl od ní, pro kterou platí výše uvedené charakteristiky, je dynamická reakční cely vybavena multipólem, který pracuje v součinnosti s analyzátorovým kvadrupólem, amplituda rf-pole je poměrně nízká a konstantní. U této cely lze dynamicky měnit podmínky tak, že pomocí stejnosměrného napětí vložené na tyče multipólu se vytváří hmotová propust, jejíž šířku je možno nastavovat. Při vhodně nastavené šířce propusti pak prochází rozhraním reakční cely jen stabilní ionty, tj. hlavně ionty analytu a nikoli interferentu, vznikajícího v cele. Navíc v mnohých případech lze nastavit šířku hmotové propusti tak, že stabilními ionty jsou ionty analytu a možné prekurzory polyatomických interferentů lze pomocí propusti eliminovat.

V příkladu stanovení Fe na $m/z = 56$ lze s výhodou nastavit propust v rozsahu m/z od 47-110. Argonový ion $^{40}\text{Ar}^+$ je mimo oblast stability propusti a je eliminován, takže následně nemůže vznikat polyatom $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, který by interferoval na $m/z = 56$ (TANNER *ET AL.*, 2002).

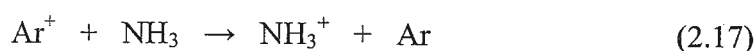
c) Kolizní fragmentace

V případě neelastické srážky iontu s pufracním plynem dochází k přenosu části energie do vnitřních stupňů volnosti, které v případě polyatomického iontu mohou zahrnovat rotační a vibrační módy. Následně se nashromážděná energie může uvolnit a může dojít k rozštěpení chemické vazby v polyatomickém iontu. Tento jev se nazývá kolizně indukovaná fragmentace. Je známo (TANNER *ET AL.*, 2002), že k fragmentaci může dojít i účinkem jediné kolize, při užití pufracního plynu o vyšší hmotnosti. Například, kolizní fragmentace polyatomického iontu $^{80}\text{Ar}_2^+$ za užití Ar jako kolizního plynu je možná

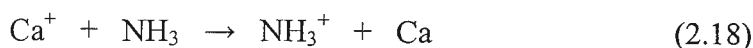
v určité míře už při první kolizi, zpravidla k ní dochází však až při druhé kolizi. U He nebo H₂, v důsledku jejich nízké hmotnosti by v případě maximální účinnosti srážky došlo k fragmentaci dimeru argonu při minimálně čtyřech srážkách u helia a více než čtyřech u vodíku. Kolizní fragmentace není tedy hlavním mechanismem eliminace polyatomických interferencí, navíc zvyšování tlaku kolizního plynu by vedlo ke ztrátě analytu rozptylem (ROWAN A HOUK, 1989). Kolizní fragmentaci lze omezeně aplikovat u těch interferentů, které jsou vázány poměrně slabými vazbami. Jde o již zmíněný dimer argonu, ⁸⁰Ar₂⁺, s disociační energií 1,25 eV. U interferentů typu MO⁺ nelze očekávat účinnou kolizní disociaci, disociační energie takové vazby je mnohem vyšší (MACHÁT, 2001). Další možností eliminace spektrálních interferencí pomocí kolizní cely je využití rozlišení interferentů a analytů na bázi iontově-molekulových reakcí.

d) Iontově-molekulové reakce

Termín kolizní a kolizně/reakční cely v současné době označuje stejné zařízení, rozdíl spočívá v tom, zda je upřednostňován mechanismus potlačení spektrálních interferencí kolizní fragmentací s využitím moderních přístupů jako je diskriminace kinetické energie iontů a efektu počáteční kinetické energie iontů nebo zda hlavním mechanismem jsou právě efektivní iontově-molekulární reakce. S tím souvisí i použití kolizního nebo kolizně/reakčního plynu. Kolizním plynem je neutrální plyn jako He, Ar, Xe apod., zatímco kolizně/reakčním plynem jsou směsi neutrálního plynu, nejčastěji He s reaktivním plynem jako H₂, NH₃ a dalšími (TANER *ET AL.*, 2002; FELDMANN *ET AL.*, 1999; BANDURA *ET AL.*, 2000). Iontově-molekulových reakcí lze k potlačení polyatomických interferencí využít dvojím způsobem, jednak jde o odstranění nebo potlačení interferentu o shodném poměru *m/z* jako u analytu nebo druhým a méně častým způsobem se využívá převedení iontu analytu na ion s rozdílným *m/z*, který není již interferován (MACHÁT, 2001). Tak např. ⁵⁶Fe⁺, které interferováno polyatomickým iontem ⁴⁰Ar¹⁶O⁺, může být detekováno při *m/z* = 72, pokud je vhodnou reakcí, v tomto případě oxidací pomocí N₂O, převedeno na polyatomický ion ⁵⁶Fe¹⁶O⁺. Interferující izobarický překryv iontu ⁷²Ge⁺ je eliminován rovněž oxidací na GeO⁺. Teoretická východiska takového postupu podrobněji uvádějí BANDURA *ET AL.* (2001). Ionty interagují s dipólovým momentem polárních molekul či mohou indukovat dipól u nepolárních molekul. Ion-dipólové interakce jsou účinné na velké meziatomové vzdálenosti, takže četnost srážek je velká. Uvolněná energie je dostatečně silná k tomu, aby byly překonány aktivační energie exotermických reakcí, které probíhají zpravidla rychle. Protože aktivační energie představuje poměrně malou bariéru, je limitem probíhajících reakcí jejich tepelné zabarvení, tj. rozdíl ionizačních potenciálů produktů a reaktantů. Jako příklad lze uvést reakci, při které dochází k přenosu náboje:

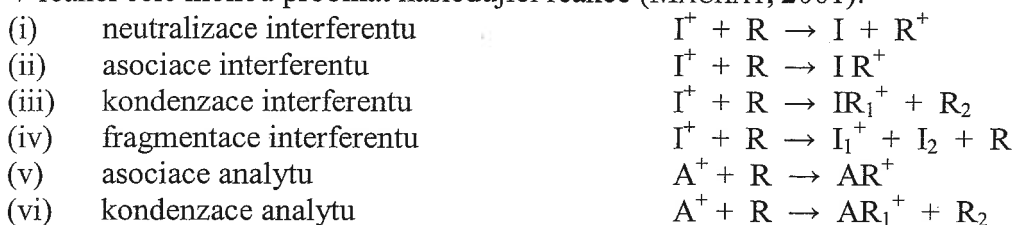


Rychlostní konstanta této reakce je $1,7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Ionizační potenciál amoniaku je 10,2 eV oproti ionizačnímu potenciálu argonu 15,8 eV, reakce je tedy exotermická a proběhne. Naproti tomu, přenos náboje iontu vápníku Ca⁺ není pozorován, protože vápník má ionizační potenciál pouze 6,1 eV. Rychlostní konstanta takové reakce je menší než $1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Několikanásobný rozdíl v rychlostních konstantách dovoluje potlačení signálu iontu argonu Ar⁺ na pozadí Ca⁺ až o devět řádů.



Reakce iontů interferentů a analytů s pracovními reakčními plyny jsou termodynamicky (reakční entalpie) a kineticky kontrolované (rychlostní konstanta). Termodynamické vlastnosti iontově-molekulových reakcí jsou známy anebo lze je spočítat na základě slučovací tepel reaktantů a produktů (MACHÁT, 2001). Za určitých okolností mohou probíhat i endotermní reakce, pokud je iontům udělena dostatečná kinetická energie prostřednictvím jejich urychlení extrakcí z plazmatu nebo potenciálem radifrekvenčního pole indukční cívky (MONTASER, 1998).

V reakci cele mohou probíhat následující reakce (MACHÁT, 2001):



(I – interferent; R – reaktivní komponenta; A – analyt; R₁, R₂ – fragmenty)

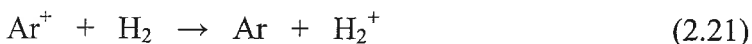
Konkrétní reakce uvádějí TANNER *ET AL.* (2002), při kterých k přenosu náboje, protonu a vodíku. K přenosu protonu dochází například takto:



přenos vodíku popisuje tato rovnice:

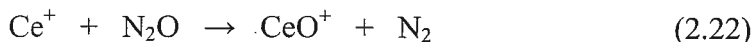


k přenosu náboje dochází podle FELDMANNA *ET AL.* (1999) takto:



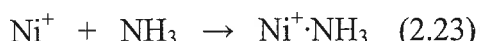
Rychlostní konstanty uvedených procesů v plynné fázi jsou řádově $10^{-9} \cdot \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$, takže oproti reakcím vodíku s ionty analytu jsou poměrně velké. Tyto procesy vykazují značnou selektivitu a mohou dobře sloužit při chemickém rozlišení iontů analytů a interferentů (MACHÁT, 2001).

Konkrétní příklad kondenzace uvádí TANNER *ET AL.* (2002) jako reakci:



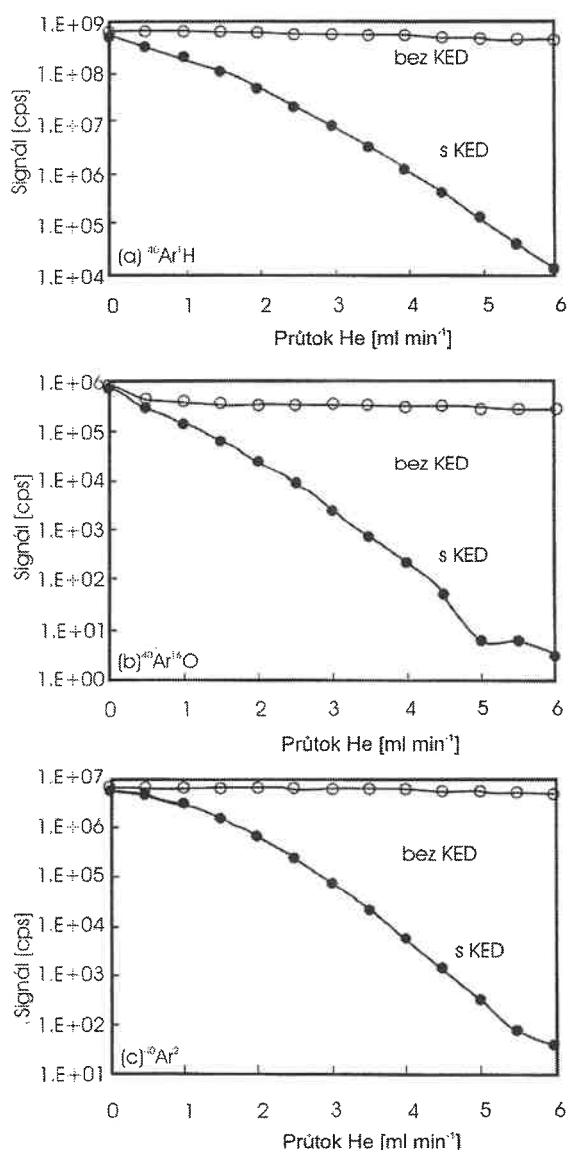
Takovéto oxidační reakce jsou selektivní a závisí na termodynamické stabilitě vznikajících oxidů a residuálních neutrálních částic. Oxid dusný je často používán jako oxidační činidlo, protože jeho redukcí vzniká molekulární dusík jako velmi stabilní produkt. Obdobně může být využíván oxid uhličitý. Oxid uhelnatý je rovněž termodynamicky stabilní látka v příslušné reakci. Dalším významným typem reakcí v kolizní cele jsou klastrové reakce. Jsou to reakce mezi donorem elektronů a iontem. Jde o typ interakce

ligand-ion, uvedené v obecném schématu v bodě (v). Častým ligandem bývá amoniak, např.:



V tomto případě jde o negativní jev, který snižuje analytický signál Ni a stejně tak dalších analytů (BARANOV, *ET AL.*, 1995). K podobným reakcím dochází i u molekul vody, fungujících jako ligand. Voda rovněž způsobuje oxidaci, přenos atomu vodíku a protonu.

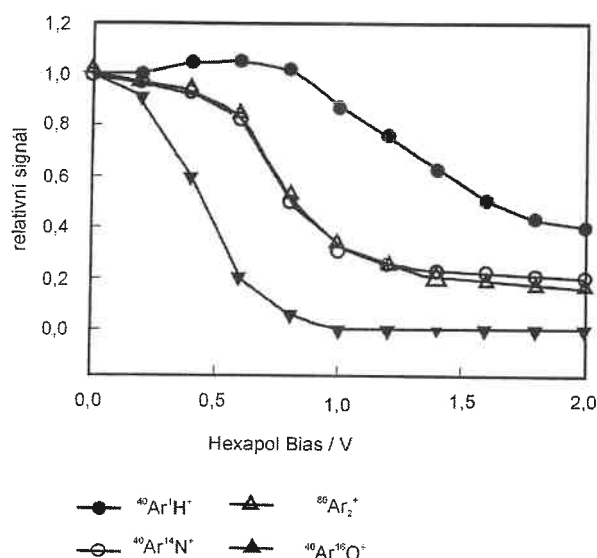
C. Diskriminace kinetické energie iontů a efekt počáteční kinetické energie iontů



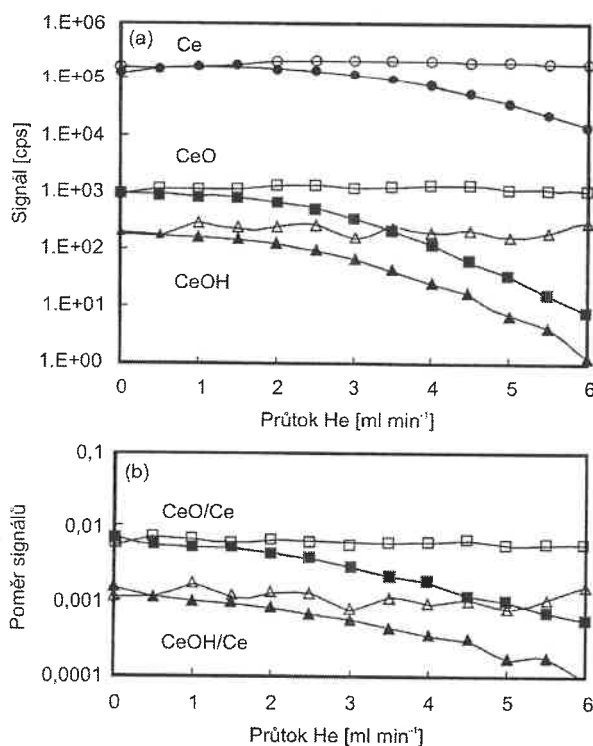
Graf 2.10 Závislost intenzity signálu argonových polyatomických iontů na průtoku kolizního plynu bez a s KED (YAMADA *ET AL.*, 2002).

Problematikou optimalizace podmínek kolizní cely s využitím rozlišení iontů analytů a interferentů prostřednictvím jejich rozdílné kinetické energie vyvolané rozdílnou afinitou ke srážkám s molekulami a atomy kolizního plynu se zabývalo mnoho autorů (TANNER *ET AL.*, 2000; TANNER A BARANOV, 1999; DOUGLAS, 1998; BARANOV A TANNER, 1999; TANNER *ET AL.*, 2002; BANDURA *ET AL.*, 2001; FELDMANN *ET AL.*, 1999; DEXTER *ET AL.*, 2002). Jedním z těch kdo popisují efekt diskriminace kinetické energie iontů (KED) jsou ROWAN A HOUK (1989). Ionty procházející kolizní celou tlakovanou molekulami nebo atomy pufracího plynu v důsledku mnohačetných srážek ztrácejí svoji axiální kinetickou energii (rovnice 2.23). Je mnohokrát dokázáno (YAMADA *ET AL.*, 2002), že objemnější ionty polyatomů podléhají většímu počtu srážek (Graf 2.10., 2.11, 2.12., 2.13), než méně objemné ionty monoatomů. Polyatomické ionty interferentů mají tedy nižší axiální kinetickou energii, než monoatomy analytů, pokud prošly kolizní celou. Axiální kinetická energie iontů není přesně známá, ale lze ji určit z tzv. stop-křivek (TANNER *ET AL.*, 2002).

Kolizní cely jsou vybaveny multipoly, které pracují součinně s multipolem analyzátoru a na jejich tyče je možné vložit stejnosměrné napětí (V_H – napětí na hexapolu kolizní cely a V_Q – napětí na kvadrupolu analyzátoru). Pokud je na multipol kolizní cely vloženo napětí nižší než, je na analyzátoru (nejčastěji kvadrupolu), vzniká pro kladně nabitě ionty potenciálová bariéra (Graf 2.11). Podle výšky této bariéry (v moderních přístrojích lze nastavovat



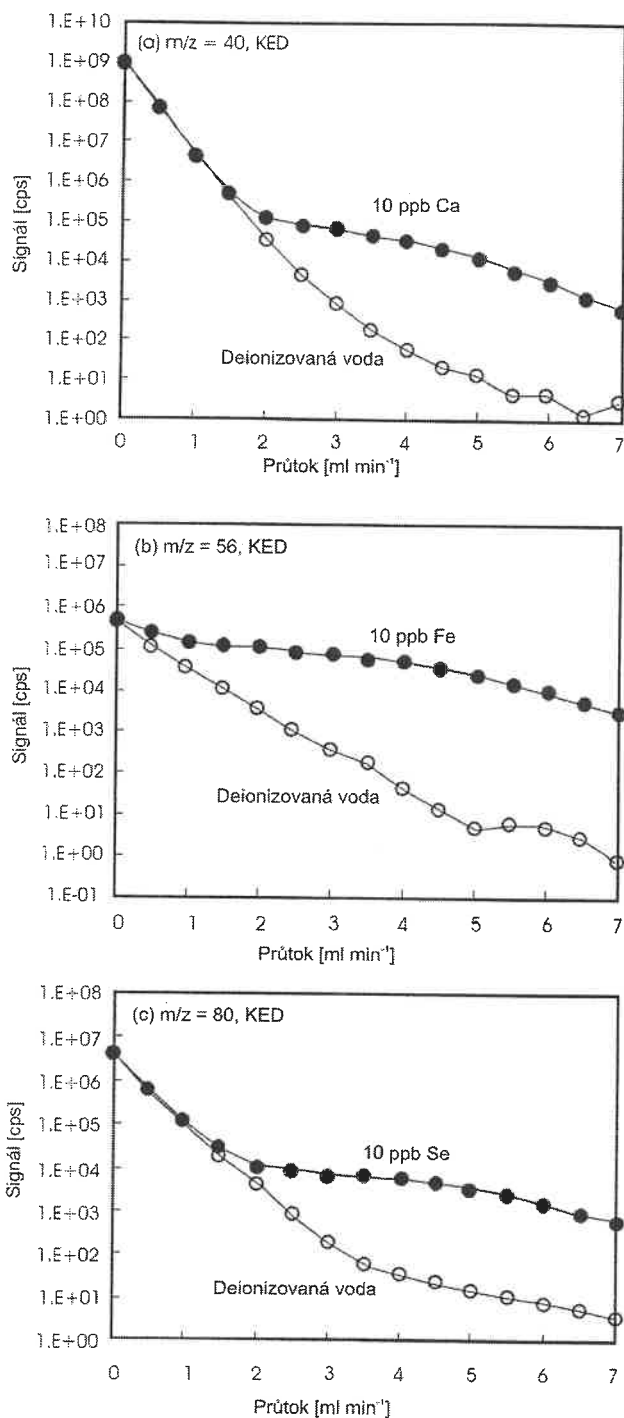
Graf 2.11 Závislost intenzity signálu polyatomických interferentů ArX^+ ($X = \text{H}, \text{N}, \text{O}, \text{Ar}$) na nastavení potenciálu hexapólu - V_H ; relativní signál je vztažen k $V_H = 0\text{V}$. [podle BOULYGA *ET AL.* (2001), upraveno].



Graf 2.12 Závislost intenzity signálu monoatomických a polyatomických iontů na průtoku kolizního plynu bez KED (nešrafované značky) a s KED (šrafované značky) (DU A HOUK, 2000).

automaticky) lze účinně eliminovat ionty o nízké axiální kinetické energii, což jsou buď polyatomy, jež svou axiální kinetickou energii ztratily, nebo to mohou být ionty vzniklé druhotně v cele. Axiální kinetická energie iontů vzniklých v kolizní cele je relativně nízká, neboť tyto ionty nebyly urychleny extrakcí z plazmatu a následnou expanzí do vakua (TANNER *ET AL.*, 2002; YAMADA *ET AL.*, 2002). DU A HOUK (2000) ukázali, že hodnota V_H je kritická pro tvorbu iontů (MO^+) v kolizní cele. Z provedeného experimentu vyplynulo, že poměr iontů M^+/MO^+ prvků vzácných zemin je závislý na nastavení V_H . Potlačení tvorby oxidů v tomto případě dosahovalo jednoho řádu, pokud bylo napětí na hexapólu kolizní cely sníženo z původních 10V na -6 V, zatímco V_Q (napětí na kvadrupolu) zůstalo konstantní (Graf 2.14). Autoři zjistili, že významné potlačení tvorby oxidů se děje v intervalu napětí $+4\text{ V} > V_H > +1\text{ V}$. Tento jev je právě připisován diskriminaci kinetické energie. Pokud tedy V_H je s ohledem na V_Q pozitivní, neexistuje potenciálová bariéra mezi kvadrupolem a hexapolem. Pokud se V_H snižuje, $V_Q - V_H$ se blíží nule, přičemž hodnota tohoto rozdílu rovna nule představuje zlomový bod, tak dochází k diskriminaci kinetické energie projevující se potlačením signálu pozadí proti jen mírnému potlačení analytického signálu.

YAMADA *ET AL.* (2002) studovali vliv zbytkových nečistot (vodní páry) v kolizně/reakčním plynu na tvorbu interferentů v kolizní cele. Na základě této studie se jim podařilo popsat mechanismus působení diskriminace kinetické energie v závislosti na velikosti průtoku kolizního plynu. Pro studium kinetických energií iontů byl zkonstruován graf závislosti signálu studovaných iontů na změně napětí vkládaného na kvadrupól při konstantním napětí multipolu a daném průtoku kolizního plynu (stop-křivky). Z konstrukce těchto křivek lze určit kinetické energie iontů. Například napětí na multipólu kolizní cely je nastaveno na -15 V, napětí na kvadrupólu



Graf 2.13 Závislost intenzity analytického signálu ve standardním roztoku (plné značky) a signálu interference v deionizované vodě (nešrafované značky) YAMADA ET AL. (2002).

v plazmatu a nikoli v kolizní cele, nelze popsáný jev připsat KED, ale IKEE. DEXTER ET AL. (2002) předpokládají, že argonové plazma vykazuje rovněž elektrický potenciál, V_P , a rozdílem mezi hodnotou V_H a V_P mohou být ovlivněny procesy v kolizní cele. Uvažovanými indikátory jsou polyatomické interference $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ a $^{80}\text{Ar}_2^+$ a poměr iontů $^{21}(\text{H}_3\text{O})^+ / ^{36}\text{Ar}^+$ jak doporučují INGLE ET AL. (2001). DEXTER ET AL. (2002) pozorovali,

se plynule zvyšuje, pak poklesne-li signál daného iontu o řád, při napětí kvadrupólu 2,5 V, oproti původní hodnotě, znamená to, že ion, který vstupuje do kolizní cely má hodnotu kinetické energie 17,5 eV. V případě, že průtok kolizního plynu není nulový, ale dosahuje 3,5 ml, pokles intenzity studovaného iontu nastane už při napětí kvadrupólu okolo -13,0 V, což je o 15,5 V méně než v případě, že kolizní cely není tlakována. Tento rozdíl odpovídá ztrátě kinetické energie iontů, ke které dochází vlivem mnohonásobných kolizí (viz **Graf 2.14**). Autoři rovněž ukazují, že pokles intenzity polyatomických iontů je větší, než iontů monoatomických, takže lze pomocí KDE rozlišit ionty analytů a interferentů (viz **Graf 2.13**), kdy polyatomické ionty jsou energiemi blízké termálním podmínkám, zatímco monoatomické ionty vykazují energie řádu jednotek eV. Polyatomické interferenty, které vznikají v kolizní cele v důsledku existence stopových nečistot v kolizním plynu jako vody, například klastrové ionty, mají nízkou kinetickou energii.

Roli efektu počáteční kinetické energie iontů (IKEE) popisují jako první DEXTER ET AL. (2002). BOULYGA ET AL. (2001) studovali efekt diskriminace kinetické energie v modelovém pokusu se směsí He/H_2 a H_2 jako kolizně/reakčního plynu. Ve svém experimentu zjistili, že nastavení V_H do kladných hodnot, okolo +1,6 V snižuje signál pozadí odpovídající argonovým polyatomickým interferencím (viz **Graf 2.11**). Ovšem pouze mírně snižuje signál iontů analytů jako Fe^+ a Se^+ . Tímto opatřením se zlepšují detekční limity iontů $^{56}\text{Fe}^+$ a $^{80}\text{Se}^+$. Pokud jsou argonové polyatomické interference tvořeny

že pomocí IKEE lze kontrolovat vstupní energie iontů a tím i reaktivitu v kolizní cele. Pokud rozdíl $V_H - V_P$ roste, podporují se exotermické reakce v kolizní cele na úkor endotermických. Většina důležitých exotermických reakcí v kolizní cele vede k odstranění argonových iontů, takže při zvyšování hodnoty V_H na úkor V_P dochází k vzrůstu signálu $m/z = 21$ a poklesu signálu $m/z = 36$, čili intenzita argonových iontů klesá za současné tvorby různých oxidů a klastrových iontů, jejichž indikátorem je právě polyatomický ion $^{21}(\text{H}_3\text{O})^+$ (INGLE *ET AL.*, 2001). Při vhodně zvolených podmínkách je maximální účinnost eliminace argonových iontů shodná s maximální účinností přenosu iontů analytů systémem. Změna reaktivity v kolizní cele na jednu stranu znamená, že argonové ionty, které by mohly interferovat za tvorby nejrůznějších polyatomických struktur zanikají, ale z **tabulky 2.9** je patrné, že takto vzniká celá řada dalších polyatomických interferentů sekundárními reakcemi v kolizní cele. Tyto ionty mají ovšem nízké axiální kinetické energie a mohou být tak snadno „rozlišeny“ pomocí KED implementované na stávající IKEE viz graf 2.13. Pro řešení konkrétního analytického problému, při realizaci eliminace polyatomických interferencí pomocí kolizně/reakční cely, je nutné vždy najít správnou polohu dvou protichůdných tendencí, optimální odstranění interferentů na straně jedné a vznik nových na straně druhé (DEXTER *ET AL.*, 2002).

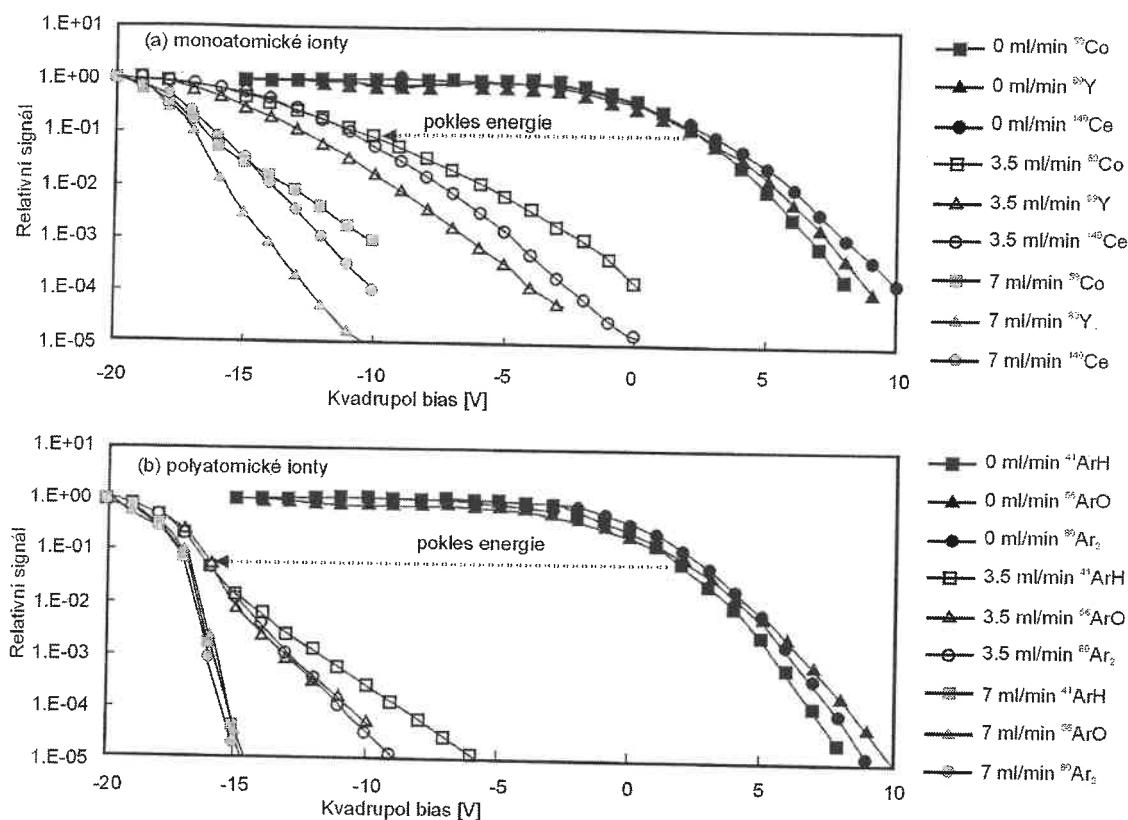
D. Možnosti využití kolizně/reakční cely v konkrétních aplikacích

Tato část navazuje na teoretická východiska v předcházejících kapitolách a uvádí možnosti konkrétního využití kolizní cely při řešení spektrálních interferencí v oblastech analýzy stopových koncentrací u vzorků z životního prostředí, geologických vzorků a biologických vzorků.

Vysoká hodnota ionizačního potenciálu Ar dovoluje reagovat snadno s celou řadou neutrálních plynů tak, že dochází k přenosu náboje, např. NH_3 reaguje s iontem Ar^+ za vzniku NH_4^+ iontů. Tento mechanismus představuje alternativu k podmínkám tzv. studeného plazmatu (TANNER, 1995; SAKATA A KAWABATA, 1994).

Metoda studeného plazmatu je účinná jen tehdy, pokud se jedná o relativně čistý vzorek neobsahující doprovodné prvky, v opačném případě dochází k mnoha interferencím. Klasickým příkladem je stanovení železa ve vzorku obsahujícím vyšší koncentrace Ca^{2+} iontů (TANNER, 1995). Kolizní celu je možno využít i v případě složitých matričních obsahů doprovodných prvků. FELDMANN *ET AL.* (1999) dosáhli při analýze Fe a Ni s využitím kolizně/reakční cely detekčních limitů okolo 10 ng l^{-1} , což plně postačuje pro využití metody pro analýzy vzorků v oblasti výroby polovodičů. BOULYGA A BECKER (2001) pomocí diskriminace kinetické energie iontů a vodíku jako kolizně/reakčního plynu dosáhli potlačení argonových interferencí Ar^+ , ArO^+ , Ar_2^+ až o pět řádů oproti monoatomickým iontům příslušných analytů. TANNER *ET AL.* (2000) prokázali, že interferující ionty argonu a polyatomy na bázi argonových iontů lze eliminovat, pokud je využito amoniaku jako reakčního plynu, až o osm řádů oproti původní intenzitě signálu. Prvky jako Ca, K a Fe je možné potom stanovovat s detekčním limitem menším než 1 ng l^{-1} . Jiné práce se věnují konverzím, tedy reakcím, kdy je ion analytu záměrně pomocí iontově-molekulové reakce převeden na formu, která již není interferována. Takový postup vyžaduje příslušné podmínky v kolizní cele, kinetické energie musí být blízké termálnímu a nutné je použití příslušného reakčního plynu.

BANDURA *ET AL.* (2001) studovali oxidační reakce pomocí O_2 jako reakčního plynu při stanovení As jako AsO^+ ($m/z = 91$) a využití CH_4 , při konverzi As^+ na AsCH_2^+ , který lze stanovit na $m/z = 89$. Časté je také stanovení As jako AsNH_2^+ . Tyto údaje korespondují s výsledky publikovanými dalšími autory (BOLLINGER A SCHLEISMAN, 1999). Tito autoři



Graf 2.14 Distribuce kinetické energie monoatomických a polyatomických iontů v závislosti na změně napětí na kvadrupolu (YAMADA *ET AL.* 2002).

ve své práci dosáhli velmi nízkých detekčních limitů, pro 41 prvků stanovených v ultračisté vodě, v kyselině dusičné a chlorovodíkové.

VOLLKOPF *ET AL.* (1999) dosáhli při stanovení izotopu ⁵⁶Fe v 31 % peroxidu vodíku v koncentračním rozsahu do 10 ng l⁻¹ výtěžnosti ±25 %. Precisní analýzy bylo užito ke kontrole nečistot v produktech při výrobě polovodičových prvků.

a) Vzorky z životního prostředí

Vzorky z životního prostředí jsou charakteristické vyšším obsahem solí a proto vyžadují použití odolnějšího zařízení vůči korozi v systému zavádění vzorku. Zvláště citlivé jsou na korozivní procesy kužele a iontová optika. Vysoký obsah alkalických kovů vede k projevům efektu prostorového náboje. Významné jsou tzv. paměťové efekty. Kolizní cela představuje prostředí, které může být snadno kontaminované ionty z plazmatu. Tyto ionty se na povrchu mohou neutralizovat a v souvislosti s nedokonalým odpařením vzorkem může následně docházet k rozprášení nánosu a zpětné ionizaci atomů v kolizní cele a může tak docházet k vytvoření povrchového náboje na zařízení iontové optiky, zejména na tyčích kvadrupólu. Vyšší obsahy alkalických kovů, hlavně Na, mohou velmi ochotně reagovat s argonovými ionty a vytvářet polyatomické interferenty (např. ⁴⁰Ar²³Na⁺ interferuje na $m/z = 63$, při stanovení mědi jako ⁶³Cu⁺). Většina takových struktur má ovšem relativně vysoké hodnoty elektronové afinity a lze je snadno chemicky rozlišit, analogicky jako ArO⁺ nebo ArH⁺. Jak se ukazují (LEONHARD *ET AL.*, 2002), kolizně/reakční cela řeší stávající interference i u vzorků s komplikovaným složením

matričních prvků jako např. u mořské vody. Autoři porovnávali účinnost kolizně/reakční cely při stanovení problematických izotopů jako ^{75}As , ^{80}Se , ^{56}Fe (s interferujícími polyatomy $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$; $^{80}\text{Ar}_2^+$; $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$) a dalších prvků při různých podmínkách režimu kolizní cely, s použitím He jako kolizního plynu a H_2 jako reakčního plynu. Z výsledků se ukázalo, že tyto argonové interference je možno úspěšně potlačit už při kolizích s heliem, lepší účinnosti bylo dosaženo při použití směsi He / H_2 jako kolizně/reakčního plynu. Detekční limit se zlepšil zhruba o dva řády i pro další prvky, které nebyly v analyzovaných vzorcích interferovány (Co, Cu a Cr). BANDURA *ET AL.* (2001) studovali možnosti stanovení Fe ($m/z = 56$) v prostředí obsahujícím vyšší koncentrace Ca^{2+} (interferujícím polyatomem byl oxidový kation $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$). Molekulový ion CaO^+ je termodynamicky značně stabilní. Jedna z možných cest eliminace spočívá v oxidaci iontu Fe^+ na $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$ a jeho stanovení na $m/z = 72$, zatímco oxidace polyatomického iontu CaO^+ je velmi pomalá a proto je tato molekula velmi rezistentní vůči reaktivním plynům. Jiný příklad uvádějí TANNER *ET AL.* (2002), kdy je využito naopak oxidace interferentu za účelem převedení na strukturu i jiném m/z . Při stanovení Cd na $m/z = 111$ je interferujícím polyatomickým oxidovým iontem $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$. Afinita Cd ke kyslíku není přesně známa, ale obecně jeho oxidace probíhá endotermicky, zatímco oxidace Mo^+ na MoO^+ je exotermická. Další oxidace MoO^+ na MoO_2^+ je možná, při zachování určitých podmínek, jako dostatečného tlaku O_2 v kolizní cele. Takto lze interferent téměř kvantitativně eliminovat.

b) Geologické vzorky

Monoatomické ionty prvků vzácných zemin mají poměrně vysokou afinitu ke kyslíkovému atomu (TANNER *ET AL.*, 2002). Vzniklé oxidové polyatomy představují problém při analýze geologických vzorků. HATTENDORF A GÜNTER (2000) doporučují použití amoniaku jako reakčního plynu při řešení interferencí oxidů prvků vzácných zemin, ačkoli je možné také analyzovat tyto prvky jako produkty příslušných oxidací na daných poměrech m/z . V pozdější práci GÜNTERA A HATTENDORFA (2001) je studován vliv těžšího kolizního plynu, Ne a Xe. Srážkami s těžšími atomy dochází k termalizaci iontů analytů, které snáze reagují následně se složkou reaktivního plynu, kterým byl v experimentu H_2 . Oproti He, jako koliznímu plynu, je potlačení argonových iontů s těžším kolizním plynem o tři řády lepší. Aplikace kolizně/reakční cely dokonce zlepšuje podmínky stanovení prvků, které jsou izobaricky interferovány jinými analyty např. Rh a Pt.

Pro některé geologické aplikace je důležité stanovení izotopických poměrů prvků. FELDMANN *ET AL.* (1999) uvádí stanovení izotopů olova pomocí kolizně/reakční cely. Dosažená přesnost je menší než 0,1 %. BOULYGA A BECKER (2001) prezentují výsledky stanovení izotopových poměrů Ca, Fe a Se za užití kolizně/reakční cely se směsí He / H_2 jako kolizně/reakčního plynu. BANDURA *ET AL.* (2000) prezentují podobné výsledky za použití směsi He / NH_3 . Při určitém poměru těchto plynů působí He na srážkovou fokusaci iontů v paprsku a vodík je reaktivní složkou eliminující argonové ionty a pomocí napětí na hexapolu kolizní cely je vytvořena vhodná diskriminace polyatomických iontů s nižší kinetickou energií.

d) Biologické vzorky

V biologických vzorcích se často vyskytují prvky vázané ve složitých strukturách, jež jsou odpovědné za jejich biologickou funkci. V nich se častěji určují chemické formy prvků, tzv. specie. ICP-MS technika poskytuje analytickou koncovku pro elementární

stanovení jednotlivých specií. Organické formy se stanovují například pomocí separačních technik, kdy ICP-MS napojeno buď on-line nebo off-line. Co se týká vlastního stanovení prvků, biologické vzorky představují velmi složité matrice s vysokým obsahem doprovodných prvků ve formě kationtů (alkalické kovy) i aniontů (zejména chloridové a síranové anionty). Použití kolizně/reakční cely při analýze biologických vzorků uvádějí SLOTH A LARSEN (2000). Pomocí methanu jako reakčního plynu úspěšně eliminovali interferující ionty dimeru argonu při stanovení chemických forem Se. Jiní autoři (MARCHANTE-GAYON *ET AL.*, 2000) testovali použití různých druhů zmlžovačů při stanovení chemických forem selenu a dosažené výsledky přehledně publikují pro celou řadu různých typů biologických vzorků. WIND *ET AL.* (2001 a) stanovovali v biologických vzorcích izotop fosforu ^{31}P . Interferenty $^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$ a $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ s úspěchem eliminovali pomocí kolizně/reakční cely se směsí He / H₂ jako kolizně/reakčního plynu. WIND *ET AL.* (2001 b) využívali metodu kolizně/reakční cely ke stanovení poměrů P / S v biologických vzorcích za účelem studia fosforylace některých proteinů obsahujících aminokyseliny jako cystein a methionin. BANDURA *ET AL.* (2002) při stanovení poměrů S / P jako reakčního plynu použili O₂, neboť v cele dochází k účinné oxidaci S a P. Oxidované produkty jsou následně mnohem méně interferovány.

3. Cíle práce

Ze zpracovaného literárního přehledu vyplynuly tyto cíle disertační práce:

1. ověřit základní parametry přístroje, jako stabilitu analytického signálu a detekční limity s ohledem na analýzu vzorků povrchových vod,
2. prověřit rušivý vliv základních kationtů a aniontů na stanovení vybraných stopových prvků v povrchových vodách,
3. na základě znalosti rušivých vlivů hlavních kationtů a aniontů navrhnout způsob jejich řešení s důrazem na využití kolizně/reakční cely, spolu s moderními přístupy diskriminace kinetické energie iontů nebo efektu počáteční kinetické energie iontů. Z údajů v literatuře se ukázalo, že v tomto typu přístroje nebyla dosud použita směs NH_3 / He jako kolizně/reakční plyn, ačkoli v přístrojích vybavených dynamickou kolizně/reakční celou je běžně využíván. Jedním z cílů této práce bylo, pokusit se nakonfigurovat operační podmínky pro použití tohoto plynu, a porovnat účinnost eliminace polyatomických interferencí s doporučenou směsí H_2 / He.

Práce řeší problematiku eliminace polyatomických interferencí s ohledem na složení povrchových vod. Úspěšné řešení stanovených cílů rozšíří analytické možnosti stanovení stopových prvků nejen v povrchových vodách, ale ve všech vzorcích s obdobným složením interferující matrice. Přístup k řešení interferencí pomocí kolizně/reakční cely je považován za zásadní a optimalizace operačních podmínek s využitím směsi NH_3 / He v tomto typu přístroje dosud nebyla publikována.

4. Materiál a metody

4.1 Podmínky měření

4.1.1 Použité chemikálie, pomůcky a přístroje

V uvedených experimentech byly použity následující chemikálie:

- deionizovaná voda (Milli-Q-Plus, Millipore, Molsheim, Francie)
- kalibrační multiprvkový ICP-standard (Merck VI, Merck IV, CertiPUR, Darmstadt, SRN)
- kalibrační jednoprvkové ICP-standardy As, Se, V, Fe, Ni, Cr, Ca, Na, K, Mg (CertiPUR, Darmstadt, SRN)
- koncentrovaná kyselina chlorovodíková čistoty ultrapure (Merck, Darmstadt, SRN)
- koncentrovaná kyselina dusičná čistoty ultrapure (Merck, Darmstadt, SRN)
- vodné kalibrační roztoky: ASTASOL[®] - Cl⁻ (chloridy); SO₄²⁻ (sírany), NO₃⁻ (dusičnany), PO₄³⁻ (fosforečnany), F⁻ (fluoridy), Br⁻ (bromidy) (Český metrologický institut, ANALYTIKA[®], spol. s r. o., Praha)
- standardní referenční vzorek NIST 1640 (Trace Elements in Natural Water, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA)
- okružní referenční vzorek ASLAB OR-CH-3/01 (Pitná a povrchová voda, Výzkumný ústav vodohospodářský T.G. Masaryka, Praha)
- standardní referenční vzorek SDWA 09-05 (AccuTrace[™] Reference Standard, Primary & Secondary Metals, Safe Drinking Water Act, AccuStandard, Inc., New Haven, USA)
- multiprvkový standardní roztok ICP-MS-200.8-IS-1 (Sc, Y, In, Tb, Bi) (AccuTrace[™] Reference Standard, AccuStandard, Inc., New Haven, USA)
- plyny: směs 7% vodíku v heliu; 1% amoniaku v heliu; helium – vše v čistotě 99,999% (Linde Gas a.s., Praha)

Analytická koncovka popisovaných experimentů byla provedena pomocí ICP-MS instrumentu s kolizně/reakční celou, PQExCell[®] (Thermo Electron Corp., Winsford, UK).

Tab. 4.1 Obsah stopových prvků v standardních referenčních materiálech použitých v experimentech

| analyt | Be | B | Al | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| ASLAB 3/01 ^a | 0,29 | | 160 | 51,0 | 19,1 | 191 | 191 | 25,5 | 63,8 |
| NIST 1640 ^a | 34,9 | 301 | 52,0 | 13,0 | 38,6 | 122 | 34,3 | 20,3 | 27,4 |
| SDWA 09-05 ^b | 10,0 | | 10,0 | | 10,0 | 10 | 99,0 | 10,0 | 10,0 |
| analyt | Cu | Zn | As | Se | Mo | Ag | Cd | Ba | Pb |
| ASLAB 3/01 ^a | 19,1 | 291 | 31,9 | 9,57 | | | 3,19 | 160 | 35,1 |
| NIST 1640 ^a | 85,2 | 53,2 | 26,7 | 22,0 | 46,8 | 7,62 | 22,8 | 148 | 27,9 |
| SDWA 09-05 ^b | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | | | 10,0 | 10,0 | 10,0 |

^aobsah v $\mu\text{g l}^{-1}$; ^bobsah v mg l^{-1}

4.1.2 Operační podmínky a ladění ICP-MS instrumentu

Nastavení nejdůležitějších parametrů a operační podmínky ICP-MS instrumentu v jednotlivých modech (standardní, studené plazma a kolizně/reakční cela) jsou uvedeny v **tabulce 4.2**.

Po každém opětovném spuštění přístroje byla po dobu cca 20 min do plazmatu zaváděna demineralizovaná voda okyselená 2 % kyselinou dusičnou, aby byl systém zavádění vzorků dostatečně zbaven možných nečistot pocházejících z předchozích měření. Po této době byl přístroj laděn nastavováním jednotlivých parametrů jako iontové optiky, optimalizací průtoků plynů (budící, chladící a nosný) a polohy plazmové hlavičky vůči přístrojovému rozhraní tak, aby byla získána minimální citlivost 300 keps na $10 \mu\text{g l}^{-1}$ In ($m/z = 115$) a současně stabilita tohoto signálu byla menší než 2 %.

Při ladění kolizně/reakční cely bylo nutné prodloužit dobu ustavování rovnováhy přístroje na cca 40 min, protože v tomto případě se používá kolizně/reakční plyn a je nezbytné dostatečně vedení plynu propláchnout od možných nečistot, např. vzduchu, který může proniknout nedokonalým těsněním do systému a následně výrazně snižovat citlivost analytického signálu. Důležitým parametrem určujícím účinnost potlačení polyatomických interferencí pomocí kolizně/reakční cely je hexapol a kvadrupol bias. Hodnotu kvadrupol biasu lze měnit přímo v software přístroje. Změna voltáže hexapol biasu není u tohoto přístroje umožněna. Proto bylo nutno v elektronické části přístroje připojit k příslušnému obvodu, řídicímu napětí na tyčích hexapolu, kapesní voltmetr sloužící k zobrazení vloženého napětí, a pomocí odporového trimru řídicí jednotky měnit napětí manuálně.

Při využití techniky studeného plazmatu se nutně do přístroje zavádí roztok obsahující Co^{2+} ($m/z = 59$) a změnou parametrů přístroje se dosáhne maximálního stabilního signálu a zároveň největšího potlačení signálu na $m/z = 56$, který přísluší polyatomickému interferentu $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$.

Tab. 4.2 Operační podmínky ICP-MS instrumentu

| | Standardní mod | Studené plazma | Kolizní cela |
|---|----------------|----------------|---------------|
| Extrakční čočka (V) | -730 | -300 | -640 |
| Deflektor D1(V) | -37,0 | -31,0 | -34.3 |
| Fokus (V) | 16,8 | -9,0 | 7,0 |
| Budící plyn (l min^{-1}) | 0,60 | 0,4 | 0,5 |
| Nosný plyn (l min^{-1}) | 0,88 | 0,82 | 0,82 |
| Kolizně/reakční plyn (ml min^{-1}) | 0,0 | 0,0 | od 0,0 do 10 |
| Příkon (W) | 1350 | 630 | 1215 |
| Hexapol bias (V) | -5,0 | -5,0 | od -10 do +10 |
| Kvadrupol bias (V) | 0,0 | -6,0 | od -25 do +10 |
| Počet bodů na píku | 3 | 3 | 3 |
| Doba zdržení na píku (ms) | 10 | 10 | 10 |

U všech experimentů, vyjma těch, které se zabývají testováním účinností vybraných vnitřních standardů, byla stabilita analytického signálu korigována metodou vnitřní standardizace za použití multiprvkového standardního roztoku ICP-MS-200.8-IS-1 obsahujícího Sc, Y, In, Tb v 2% HNO₃ (v/v). Tento roztok byl naředěn pomocí Mili-Q deionizované vody na celkovou koncentraci 20 µg l⁻¹ pro každý z uvedených prvků.

4.2 Studium základních parametrů ICP-MS metody

Mezi základní parametry analytické metody patří přesnost a dosažený detekční limit. Přesnost metody má několik složek – opakovatelnost a reprodukovatelnost. Opakovatelnost se stanovuje v rámci jedné laboratoře na jednom přístroji jako směrodatná odchylka opakovaných měření (dle ČSN ISO 5725 z deseti opakovaných měření) provedených jedním analytikem v krátkém časovém úseku, obvykle definovaném jednou kalibrační přístroje.

4.2.1 Opakovatelnost metody

Přesnost stanovení stopových prvků pomocí ICP-MS byla stanovena analýzou deseti opakovaných měření referenčních vzorků jak doporučují SUCHÁNEK *ET AL.* (1999). Do měřené série vzorků byly zařazeny referenční vzorky NIST 1640, SDWA 09-05 a okružní referenční vzorek ASLAB OR-CH-3/01. Pro posouzení dlouhodobé opakovatelnosti metody byla sestavená sekvence měřených vzorků analyzována v delší časové periodě několika týdnů desetkrát vždy stejným způsobem (ladění, kalibrace).

Pro každý analyzovaný vzorek v deseti opakováních byl stanoven aritmetický průměr a směrodatná odchylka. Směrodatné odchylky nevykazují normální distribuci, proto byly před statistickým vyhodnocením angulárně transformovány (**rovnice 4.6**). Z deseti opakovaných analýz sestavené sekvence vzorků byly vypočteny průměrné hodnoty a výběrové směrodatné odchylky charakterizující variabilitu mezi jednotlivými opakováními měřeními v delší časové periodě. Výběrové směrodatné odchylky byly také angulárně transformovány. Pomocí párového t-testu byla porovnávána variabilita uvnitř deseti opakování téhož vzorku (opakovatelnost dle ČSN ISO 5725) s variabilitou mezi deseti opakováními analýzami téže sekvence vzorků („dlouhodobá“ opakovatelnost).

4.2.2 Korekce driftu analytického signálu

Korekce driftu analytického signálu se provádí metodou vnitřní standardizace. Software přístroje, PlasmaLab verze 1.06.003 (Thermo Electron Corp.) umožňuje automaticky korigovat analytický signál stanovovaných prvků za předpokladu, že všechny vzorky měřené sekvence obsahují stejný definovaný přídavek známého prvku vnitřního standardu. U prvního vzorku v měřené sekvenci se stanoví úroveň signálu prvku vnitřního standardu. Analytický signál stanovovaných prvků je u následujících vzorků násoben výtěžností vnitřního standardu aktuálně analyzovaného vzorku proti prvnímu vzorku měřené sekvence.

K testování vlivu složení použitého vnitřního standardu na korekci analytického signálu byl použit multiprvkový standardní roztok ICP-MS-200.8-IS-1 Sc, Y, In, Tb okyselený kyselinou dusičnou na 2% (v/v). Tento roztok byl naředěn pomocí Mili-Q deionizované vody na celkovou koncentraci 20 µg l⁻¹ pro jednotlivé prvky.

Průběžně, v měřené sekvenci 30 rutinně analyzovaných vzorků povrchových vod, bylo zařazeno opakovaně deset měření vzorků standardního referenčního materiálu NIST 1640 a okružního referenčního vzorku ASLAB OR-CH-3/01. Analýzou těchto vzorků bylo testováno kolísání analytického signálu stanovených prvků a pomocí metody vnitřní standardizace byl drift signálu korigován v šesti variantách téhož experimentu, lišících se použitím konkrétního prvku jako vnitřního standardu. V jednotlivých variantách byly jako vnitřní standardy použity Sc, Y, In a Tb samostatně, v další variantě byly použity tyto prvky současně a v kontrolní variantě nebyl drift analytického signálu korigován vůbec. Získaná data byla statisticky vyhodnocena na základě vypočtených relativních směrodatných odchylek od průměrů z deseti opakovaných analýz referenčních vzorků. Předpokládá se, že mezi deseti opakovanými stanoveními téhož analytu je rozptýl výsledků závislý na účinnosti korekce analytického signálu.

4.2.3 Detekční limity metody

Mez detekce daného analytického postupu je dána nejmenším množstvím analytu ve vzorku, které může být detekováno, ale které nemusí být stanovitelné jako exaktní hodnota. Mez detekce je nejnižší výsledek měření pro daný analytický postup a analyt či složku, jež může být na dané hladině významnosti přijat za odlišný od hodnoty získané stejným analytickým postupem při použití materiálu, který daný analyt či složku neobsahuje (BAREK *ET AL.*, 2001).

V reálných podmínkách vlivem působení vnějších vlivů (pozadí laboratoře, nejrůznější rušivé vlivy jako elektromagnetické interference atd.) jsou většinou reálně dosažené detekční limity vyšší než hodnoty udávané výrobcem. U ICP-MS techniky umožňující kvazisekvenční multielementární stanovení jsou dosažené detekční limity závislé také na tom, za jakých podmínek je analytický signál optimalizován. Při multielementárním stanovení je obvykle signál laděn na prvek vnitřního standardu, nejčastěji In a dosažené detekční limity ostatních prvků jsou potom kompromisní pro daný případ, jak uvádějí BOULYGA *ET AL.* (2001).

Způsob výpočtu detekčních limitů se v literatuře neuvádí jednotně (BOULYGA *ET AL.*, 2001; DEXTER *ET AL.*, 2002). Dle IUPAC je detekční limit uváděn jako přibližně trojnásobek směrodatné odchylky SD z deseti opakování slepého pokusu (**rovnice 4.1**).

$$L_D = 3,29 \times SD_{bl} \quad [4.1]$$

Detekční limit v uvedených experimentech byl vypočten podle definiční **rovnice [4.1]** a detekční limity se vztahují k optimalizovanému signálu na $m/z = 115$ (In^+), takže představují kompromisní řešení při multielementárním stanovení v rutinních analýzách.

4.3 Studium rušivých vlivů základních kationtů a aniontů

4.3.1 Rušivé vlivy základních kationtů

Mezi základní kationty v povrchových vodách se řadí Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ (PITTER, 1999). Pro posouzení vlivu základních kationtů byly připraveny modelové roztoky obsahující koncentrační gradient hlavních kationtů, zvolený s ohledem na publikované průměrné koncentrace těchto kationtů v povrchových vodách (PITTER, 1999).

Při přípravě modelových roztoků byl použit srovnávací standard SDWA 09-05, jehož složení je uvedeno v **tabulce 4.1**. Z tohoto standardu byl po desetinásobném ředění připraven zásobní roztok. Ze zásobního roztoku byl převeden definovaný objem standardu do sady odměrných baněk tak, aby celková koncentrace stopových prvků (vyjma As, Sb a Fe viz **tabulka 3.1**) byla $10 \mu\text{g l}^{-1}$. Ke každému vzorku byl přidán stejný definovaný podíl V, B, Mo a Ag z jednoprvkového standardu (CertiPUR, Merck, Darmstadt). Do čtyř sad odměrných baněk byl pipetován alikvotní objem standardů Ca, Mg, Na a K (CertiPUR, Merck, Darmstadt, Německo) tak, aby každá sada odpovídala koncentračnímu gradientu jednotlivých kationtů (**Tab. 4.3**).

Tab. 3.3 Zvolený koncentrační rozsah hlavních kationtů a aniontů v modelových vzorcích

| kation | zvolený koncentrační rozsah / mg l^{-1} | | | | | | |
|--------------------|--|-----|------|------|------|-----|-----|
| Ca^{2+} | 0,0 | 0,1 | 0,5 | 1,0 | 10 | 50 | 100 |
| Mg^{2+} | 0,0 | 0,1 | 0,5 | 1,0 | 10 | 50 | x |
| Na^+ | 0,0 | 0,1 | 0,5 | 1,0 | 10 | 50 | 100 |
| K^+ | 0,0 | 0,1 | 0,5 | 1,0 | 10 | 50 | x |
| Cl^- (1) | 0,0 | 1,0 | 10 | 50 | 100 | 250 | x |
| Cl^- (2) | 250 | 500 | 1000 | 2000 | 4000 | x | x |
| NO_3^- | 0,0 | 10 | 50 | 100 | 150 | 200 | x |
| SO_4^{2-} | 0,0 | 10 | 50 | 100 | 250 | x | x |
| PO_4^{3-} | 0,0 | 10 | 50 | 100 | 250 | x | x |
| F^- | 0,0 | 10 | 50 | 100 | 500 | x | x |
| Br^- | 0,0 | 1 | 10 | 50 | 100 | x | x |

Připravené modelové roztoky byly analyzovány pomocí ICP-MS v normálním modu přístroje za operačních podmínek uvedených v **tabulce 4.2**. Získaná data byla statisticky vyhodnocena metodou lineární regrese (závislost mezi konstantním obsahem stopových prvků a nastaveným koncentračním gradientem Ca, Mg, Na a K).

4.3.2 Rušivé vlivy základních aniontů

Jako základní anionty v povrchových jsou uváděny (PITTER, 1999): chloridy (Cl^-), sírany (SO_4^{2-}), dusičnany (NO_3^-), a hydrogenuhličitaný (HCO_3^-). V povrchových vodách

mohou být přítomny dále fosforečnany (PO_4^{3-}) a ve splaškových a odpadních vodách se mohou vyskytovat fluoridy (F^-) a bromidy (Br^-).

Rušivé vlivy aniontů při stanovení stopových prvků pomocí ICP-MS byly vyhodnocovány na základě analýz modelových vzorků. Složení vzorků bylo obdobné jako u kationtů, k roztoku standardního referenčního materiálu SDWA 09-05 o celkové koncentraci stopových prvků $10 \mu\text{g l}^{-1}$ (s přidavkem V, B, Mo a Ag o stejné celkové koncentraci) bylo přidáno definované množství vodného kalibračního roztoku ASTASOL, obsahující příslušný anion v rozpustné formě. Bylo vytvořeno šest sad modelových vzorků, ve kterých byly jednotlivé anionty obsaženy v koncentracích udaných v **tabulce 4.3**. Získaná data byla statisticky vyhodnocena. Metodou lineární regrese byla zjišťována závislost mezi definovanou koncentrací aniontů (vysvětlující proměnná) a obsahem stopových prvků v roztocích (vysvětlovaná proměnná).

Při analýzách vzorků, ve kterých byl testován gradient dusičnanů, nebyly vzorky okyseleny kyselinou dusičnou. Bezprostředně po přípravě vzorků byla provedena analýza a na konci měřené sekvence byla analýzou kontrolního kalibračního standardu o stejné koncentraci stopových prvků ověřena jejich stabilita. Vodný roztok dusičnanového a síranového aniontu obsahuje kation amonný. Vliv amonného kationtu na výsledky analýz byl vyloučen na základě křížového ověření analýzou vzorků obsahujících jeden a oba standardní roztoky najednou v nejvyšších zvolených koncentracích.

4.4 Metody potlačení polyatomických interferencí

4.4.1 Metoda studeného plazmatu

Metoda potlačení polyatomických interferencí pomocí studeného plazmatu se doporučuje zejména u interferentů ve formě oxidů (MONTASER, 1998). Jak vyplývá i z popsaného principu ladění, snížení příkonu do plazmatu snižuje celkovou elektronovou teplotu a tím se snižuje i ionizace do druhého stupně, vedoucí v některých případech k tvorbě oxidů. Nejvýznamnějším interferentem je argonoxidový ion, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, silně interferující na $m/z = 56$, kde se v rámci nízké rozlišovací schopnosti kvadrupólového hmotnostního filtru překrývá s izotopem železa ^{56}Fe .

Metoda studeného plazmatu byla vyzkoušena na příkladu stanovení železa ve vzorcích obsahujících koncentrační gradient Ca^{2+} . Jeden z izotopů Ca s atomovým číslem 40 poskytuje oxidový anion, který rovněž interferuje při stanovení železa. Operační podmínky měření se studeným plazmatem jsou uvedeny v **tabulce 4.2**. Postup ladění studeného plazmatu je popsán v kapitole 4.1.2.

4.4.2 Metoda matematické korekce

Potlačit polyatomické interference na základě matematické korekce lze v případě, že se jeden z prvků tvořících interferent vyskytuje alespoň ve dvou izotopech o známé abundanci. Celková odezva na daném m/z se skládá ze signálu analytu a signálu interferentu. Signál interferentu lze od celkového signálu odečíst, pokud se stanoví úroveň signálu obou polyatomů, obsahujících oba možné izotopy téhož prvku, z nichž interferuje na daném poměru m/z pouze jeden z nich. Signál druhého je vynásoben podílem abundancí obou izotopů tohoto prvku, čímž je získán „čistý“ signál interferujícího polyatomu.

V tomto experimentu byla metoda matematické korekce testována při stanovení arsenu ve vzorcích obsahujících chloridové anionty. Arzen se vyskytuje jako monoizotop na $m/z = 75$, kde v případě přítomnosti Cl^- iontů interferuje polyatom $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$. Od celkového signálu analytu a interferentu na $m/z = 75$ je možné odečíst signál interferentu, protože argonchloridový ion se vyskytuje zároveň na m/z jako $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$. Výskyt argonchloridového polyatomu na $m/z = 77$ je dán poměrem abundancí izotopů chloru $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ (MESTEK, 1998). Tento poměr je možné určit buď na základě tabelovaných hodnot abundancí, nebo jej lze stanovit experimentálně tak, že se do plazmatu zavádí vzorek obsahující chloridové anionty a měří se oba signály na $m/z = 75$ a 77 . Korekční rovnice [4.2] byla zadána v experimentech přímo do software přístroje a korekce byla provedena automaticky:

$$^{75}\text{As} = ^{75}\text{M} + (-3.127) \times ^{77}(\text{ArCl}^+) \quad [4.2]$$

kde ^{75}M je celkový signál na $m/z = 75$. Protože na $m/z = 77$ se vyskytuje izotop selenu ^{77}Se , bylo nutné korigovat signál polyatomu $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ pomocí izotopu selenu ^{82}Se dle rovnice [4.3]:

$$^{77}\text{ArCl} = ^{77}\text{M} + (-0,8260) \times ^{82}\text{Se} \quad [4.3]$$

kde ^{77}M je celkový signál na $m/z = 77$. Na stejném $m/z = 82$ se vyskytuje izotop kryptonu, takže bylo nutné ještě korigovat selen pomocí izotopu kryptonu ^{83}Kr dle rovnice [4.4]:

$$^{82}\text{Se} = ^{82}\text{M} + (-1,001) \times ^{83}\text{Kr} \quad [4.4]$$

kde ^{82}M je celkový signál na $m/z = 82$.

Při stanovení Fe na $m/z = 56$ je možným rušivým prvkem vznik polyatomického interferentu $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$. Matematická korekce je založena na odečtení signálu interferentu pomocí izotopu ^{43}Ca . Příslušná rovnice má tvar (SPENCE, 2003):

$$^{56}\text{Fe} = ^{56}\text{M} - (0,15) \times ^{43}\text{Ca} \quad [4.5]$$

kde ^{56}M je celkový signál na $m/z = 56$ (součet analytického signálu a signálu interferentu).

4.4.3 Kolizně/reakční cela

PQExCell je vybaven hexapolovou kolizně/reakční celou. V rešeršní části je detailně popsána její stavba a funkce. Kolizně/reakční cela je reaktor, ve kterém probíhají kolizně indukované disociace (na fyzikálním principu) nebo speciální iontově-molekulové reakce (na chemickém principu) vedoucí k potlačení polyatomických interferencí. Podle charakteru kolizně/reakčního plynu nebo podle operačních podmínek reaktoru lze v kolizně/reakční cele ovlivnit rovnováhu mezi fyzikálními a chemickými ději, které probíhají současně.

V experimentech testujících možnosti potlačení interferentů pomocí kolizně/reakční cely byl použit jako kolizně reakční plyn 7% směs H_2 v He a 1% směs NH_3 v He. Nastavené operační podmínky kolizně/reakční cely jsou uvedeny v tabulce 4.2. Důležitým faktorem ovlivňujícím reaktivnost kolizně/reakční cely je napětí na hexapolu. V experimentech testujících účinnost vybraných plynů je zároveň hledáno optimální nastavení napětí na

kvadrupolu a hexapolu. Optimalizace nastavení kvadrupolu a hexapolu biasu je graficky znázorněna pomocí tzv. stop-křivek. V tomto případě je napětí na hexapolu nastaveno fixně na určitou zvolenou hodnotu a kolizně/reakční cela je evakuována. Signál studovaného analytu nebo interferentu je zaznamenáván při současném vzrůstu napětí na kvadrupolu, které je měněno po definovaných krocích. Průběh měřeného signálu v závislosti na kvadrupol biasu je vyneseno do grafu. Na základě toho grafu je možno určit axiální kinetickou energii daného iontu. Pokud např. úroveň signálu sledovaného iontu klesla o jeden řád se současným vzrůstem napětí na kvadrupolu z -15,0 V na +2,5 V, znamená to, že tento ion má axiální kinetickou energii 17,5 eV.

Při hledání optimálních podmínek kolizně/reakční cely pro stanovení V a As v chloridové matici byl pro vybrané hodnoty napětí na hexapolu (-10.0 V, -5.0 V, 0.0 V, +5.0 V, +10.0 V) zaznamenáván analytický signál na m/z 51, 56, 75, a 80 (roztok $100 \mu\text{g l}^{-1}$ V, Fe, As a Se) v závislosti na změně napětí na kvadrupolu, V_Q v rozsahu od -15 V do +10 V. Stejným způsobem bylo postupováno pro simulaci interference na m/z 51 a 75 pomocí roztoku 0,5M HCl. Signál argonových interferencí na m/z 56 a 80 (polyatomické ionty $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ a $^{80}\text{Ar}_2^+$) byl systematicky odečítán při daném V_Q , aby byl získán „čistý“ analytický signál. Průtok kolizně/reakčního plynu při těchto experimentech byl zvolen napevno na 2.8 ml min^{-1} . Získaná data byla vynesena do grafu jako stop-křivky pro obě testované směsi plynů. Optimální operační podmínky byly nalezeny jako kompromis maxima analytického signálu a minima signálu interference. U obou testovaných směsí plynů byly nalezeny rozdílné optimální podmínky nastavení V_H a V_Q . Pro tyto podmínky byla stejným způsobem testována úroveň analytického signálu a signálu interference v závislosti na změně průtoku kolizního plynu. Získaná data byla vynesena do grafu. Ověření nalezených optimálních podmínek bylo provedeno pomocí připraveného standardního referenčního materiálu NIST 1640 (obsah viz **tabulka 4.1**), ke kterému byla přidána HCl (koncentrační gradient viz **tabulka 4.3**) k simulaci chloridové matrice. Výsledky byly vyhodnoceny pro oba kolizní plyny při nalezených optimálních podmínkách V_H a V_Q a průtocích kolizně/reakčního plynu.

4.5 Statistická vyhodnocení experimentů

Výpočet kalibrační závislosti a korekce analytického signálu na aktuálně stanovenou výtěžnost prvku vnitřního standardu byla ve všech případech prováděna automaticky po zadání v software přístroje PlasmaLab, verze 1.06.003 (Thermo Electron Corp.). Statistická vyhodnocení experimentů byla provedena pomocí programu Statistika verze 5.5 (StatSoft, Inc., 1999). U všech použitých testů byla zvolena 5 % hladina významnosti.

4.5.1 Stabilita analytického signálu

Stabilita analytického signálu na základě relativních směrodatných odchylek získaných z deseti opakovaných stanovení téhož vzorku byla porovnána pomocí párového t-testu s dlouhodobou stabilitou analytického signálu, vyjádřenou výběrovou relativní směrodatnou odchylkou z deseti průměrů charakterizujících deset opakovaných měření téže sekvence vzorků nezávisle, tj. po opětovném spuštění přístroje, za stejných podmínek (ladění a kalibrace). Relativní směrodatné odchylky nevykazují tzv. normální distribuci, proto bylo nutné před statistickým vyhodnocením provést jejich angulární transformaci podle **rovnice [4.6]**, kde p je relativní směrodatná odchylka po angulární transformaci.

$$p = \sqrt{\arcsin(RSD)} \quad [4.6]$$

Účinnost korekce driftu analytického signálu byla posuzována na základě deseti opakovaných analýz referenčních vzorků v průběhu měřené sekvence rutinně analyzovaných vzorků. Předpokládá se, že mezi deseti opakovanými stanoveními téhož analytu bude rozptyl výsledků závislý na účinnosti korekce analytického signálu. V analýze rozptylu byly porovnávány soubory relativních směrodatných odchylek, angulárně transformovaných, z deseti opakovaných stanovení téhož analytu v jednotlivých testovaných variantách použitého vnitřního standardu proti variantě bez korekce driftu. Pro mnohonásobná porovnávání byl vybrán Duncanův test.

Správnost výsledků metody, tedy shodnost s certifikovanou hodnotou, byla zjišťována na základě výpočtu Z-skore (JORHEM *ET AL.*, 2001) podle vzorce [4.7]

$$Z - score = \frac{(\bar{X}_{found} - \bar{X}_{certified})}{(SD / \sqrt{n})} \quad [4.7]$$

kde SD , směrodatná odchylka, pokud není pro daný referenční materiál známá, se vypočítá z Horwitzovy rovnice [4.8], výpočet z Horwitzovy rovnice představuje nejprísnější kritérium (JORHEM *ET AL.*, 2001).

$$SD = \frac{\bar{X}_{certified}}{100} \times 2^{1-0,5 \log(X_{certified} \times f)} \quad [4.8]$$

kde f je faktor příslušného podílu (např. ppb = 10^{-9}).

Pokud je hodnota Z-skore $< \begin{vmatrix} 2 \\ 2 \end{vmatrix}$ je výsledek analýzy akceptovatelný. Pokud je hodnota Z-skore v intervalu $\begin{vmatrix} 2 \\ 2 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 3 \\ 3 \end{vmatrix}$ jde o varovnou mez nad kterou již výsledek analýzy není akceptovatelný (JORHEM *ET AL.*, 2001).

4.5.2 Rušivé vlivy základních kationtů a aniontů

V experimentech testujících rušivé vlivy základních kationtů a aniontů byla statisticky vyhodnocována závislost mezi stanoveným obsahem mikroelementů v modelových vzorcích (závislá proměnná) a standardního přídávku definované rozpustné formy daného kationtu nebo aniontu (nezávislá proměnná) metodou lineární regrese. V některých případech bylo nutné data na ose x a y linearizovat. Linearizace byla provedena pomocí dekadického logaritmu závislé i nezávislé proměnné (log-log transformace), jak je doporučeno HENDLEM (2006).

5. Výsledky a diskuse

5.1 Stabilita analytického signálu

5.1.2 Krátkodobá a dlouhodobá opakovatelnost

Opakovatelnost metody, definovaná směrodatnou odchylkou z deseti opakovaných analýz v krátkém čase, v rámci jedné kalibrace přístroje, byla testována analýzou sekvence vzorků sestávající z deseti opakování referenčních vzorků NIST 1640, SDWA 09-05 a ASLAB OR-CH-3/01. Sestavená sekvence vzorků byla stejným způsobem (ladění, kalibrace) desetkrát opakovaně analyzována v delší časové periodě a z jednotlivých průměrů, prezentujících deset opakování v rámci jedné kalibrace, byly vypočteny průměrné hodnoty a výběrové směrodatné odchylky představující „dlouhodobou“ opakovatelnost. Směrodatné odchylky z deseti opakování a výběrové směrodatné odchylky z deseti opakovaných analýz téže sekvence byly po angulární transformaci porovnány t-testem.

V **tabulce 5.1** jsou uvedeny směrodatné odchylky pro analýzy 1-10, z nichž každá je vypočtena z deseti opakování, bezprostředně po sobě následujících. Testované vzorky SDWA, ASLAB a NIST se liší v dosažené opakovatelnosti jak absolutně, tak i z hlediska vzájemných trendů. Největší rozdíly jsou zaznamenány u vzorku SDWA, kde například u Mn je dosažená opakovatelnost v 1. měření $0,50 \mu\text{g l}^{-1}$, zatímco v 10. měření je rovna $21,2 \mu\text{g l}^{-1}$. Velké rozdíly jsou patrné také u Ni, Zn a As (nejnižší opakovatelnost $1,03 \mu\text{g l}^{-1}$; nejvyšší $101 \mu\text{g l}^{-1}$). U vzorků ASLAB a NIST takový trend není pozorován (**Tab. 5.1**), což bylo prokázáno pomocí Spearmanovy korelace. Bylo zjištěno, že u Ni, Zn a As opakovatelnost vzorků SDWA, ASLAB a NIST spolu nekoreluje (s pravděpodobností $p > 0,86$) a je proto možné vyloučit systematický trend v opakovatelnosti u těchto prvků. Protože v deseti opakovaných analýzách bylo použito stejných vzorků a parametry metody byly rovněž stejné, je možné variabilitu získaných dat připsat vlivu vnějších podmínek vnášených operátorem. Zejména se jedná o ladění přístroje, které významně ovlivňuje stabilitu analytického signálu.

Výsledky deseti opakovaných analýz standardních referenčních materiálů NIST, SDWA a okružního referenčního vzorku ASLAB jsou uvedeny v **tabulce 5.2** jako průměrné, maximální a minimální hodnoty pro každou stanovovanou látku, výběrové směrodatné odchylky pro deset opakovaných měření („dlouhodobá“ opakovatelnost), certifikované hodnoty a dosažené Z-skore výsledků analýz. U vzorku SDWA jsou z hlediska vypočtených hodnot Z-skore mimo akceptovatelnou oblast prvky: Al (Z-skore = 3,8; výtěžnost = 127%) a As (Z-skore = 4,4 a výtěžnost = 122%). Relativně těžší prvky, jako např. Ba, Cd, Pb atd. poskytují stabilnější signál, což se projevuje na nižších dosažených výsledcích dlouhodobé stability u testovaných vzorků (**Tab. 4.2**). U vzorku ASLAB je Al také mimo akceptovatelnou oblast (Z-skore = -7,9; výtěžnost = 25%). Neakceptovatelného výsledku bylo dosaženo u V (Z-skore = 3,5; výtěžnost = 141%). Kritická mez Z-skore byla překročena u Cr a Mn (Z-skore 2,6 a -3,6). U vzorku NIST 1640 byly získány neakceptovatelné výsledky u Li (Z-skore = 2,9; výtěžnost 132%), Be (Z-skore = 3,4; výtěžnost 140%), V (Z-skore = 3,3; výtěžnost 146%) a u Co (Z-skore = 3,0; výtěžnost 139%).

V **tabulce 5.2** jsou uvedeny dosažené průměrné detekční limity pro jednotlivé prvky. Z deseti získaných hodnot detekčních limitů byl vypočten aritmetický průměr. Nejvyšších detekčních limitů bylo dosaženo u Al a Mn ($2,18$ a $1,61 \mu\text{g l}^{-1}$), nejnižších bylo dosaženo u relativně těžších prvků, jako Ba, Tl, Cd, Pb atd. Relativně lehčí prvky, Al, V,

Cr, se pomocí ICP-MS techniky stanovují obtížněji vzhledem k horším fyzikálním vlastnostem a možnému vlivu efektu prostorového náboje (MONTASER, 1998). Obecně lze konstatovat, že lepší dlouhodobé opakovatelnosti bylo u všech vzorků dosaženo u relativně těžších prvků.

Vypočtené hodnoty krátkodobé opakovatelnosti, vyjádřené směrodatnou odchylkou z deseti opakovaných stanovení, byly přepočteny na relativní směrodatné odchylky a následně angulárně transformovány, stejně jako výběrové směrodatné odchylky průměrů z deseti opakovaných měření týchž sekvencí vzorků v delší časové periodě. Pomocí t-testu byly statisticky vyhodnoceny jednotlivé soubory charakterizující krátkodobou opakovatelnost proti souboru charakterizujícímu dlouhodobou opakovatelnost. Schéma t-testu bylo voleno párové, kdy jednotlivé páry představují danou stanovovanou látku. Z výsledků statistické analýzy se ukázalo, že krátkodobá opakovatelnost metody byla v devíti z deseti případů významně nižší, než opakovatelnost vypočtená prostřednictvím výběrových směrodatných odchylek dlouhodobých průměrů (hodnota testového kritéria t byla v rozsahu $-2,45 < t < -9,95$ a dosažená hladina významnosti byla ve všech testech $p < 0,038$). V jediném z deseti testovaných případů nebylo možné na 5 % hladině významnosti vyloučit shodnost mezi oběma testovanými soubory (hodnota testového kritéria byla $t = -0,88$; dosažená hladina významnosti $p > 0,40$). Pokud se nejedná o chybu 2. druhu, může takový výsledek ukazovat na významný vliv nastavení operačních podmínek přístroje na přesnost testované metody. V metodické části bylo uvedeno, že přístroj byl před každým měřením optimalizován z hlediska velikosti a stability analytického signálu na $m/z = 115$ (In), které zároveň slouží jako prvek vnitřní standardizace. Použití vnitřní standardizace pro korekci driftu analytického signálu je řešení kompromisní. Pokud se využívá multiprvkový vnitřní standard, jsou jednotlivé signály analytů extrapolovány. Při projevu efektu prostorového náboje je stejným způsobem potlačován signál nejen stanovované látky, ale také daného prvku vnitřního standardu, což se projeví na falešné korekci u ostatních stanovovaných látek, které jsou vlivem extrapolace ovlivněny stejnou měrou. Správné ladění iontové optiky spolu s optimálním ředěním vzorků jsou potom důležité faktory, kterými lze předcházet projevu efektu prostorového náboje. Je proto nutné věnovat ladění přístroje přiměřenou pozornost, neboť se ukazuje, že může významně ovlivnit krátkodobou i dlouhodobou opakovatelnost metody.

5.1.3 *Korekce driftu analytického signálu*

Indukčně vázané plazma představuje poměrně stabilní elektrochemický zdroj iontů pro hmotnostní spektrometrii. Kvantitativní analýza je založena na poměrném principu. Signál neznámého vzorku je srovnán se signálem referenčního vzorku na základě kalibrační závislosti. Je proto nutné, aby byl analytický signál v průběhu celé analýzy dostatečně stabilní. V rešeršní části práce jsou popsány vlastnosti indukčně vázaného plazmatu a různé faktory, které mohou jeho stabilitu ovlivnit. Významnými faktory jsou zejména složení vzorků, neboť obsah solí ve vzorku mění impedanci plazmatu. Automatická jednotka přizpůsobuje vlastnosti laděného obvodu aktuální impedanci tak, aby neklesal výkon plazmatu, nicméně dochází k určitým výkyvům daným zpožděním zpětnovazebního okruhu. Dalším zdrojem kolísání analytického signálu je zanášení systému kuželů na rozhraní plazma-analyzátor. V důsledku zavádění zasolenějších vzorků dochází v průběhu analýzy k zanášení vstupní štěrby kuželů, takže intenzita signálu v čase mírně klesá. Kolísání analytického signálu lze korigovat technikou vnitřního standardu.

Tab. 5.1 Opakovatelnost ($\mu\text{g l}^{-1}$) stanovená jako směrodatná odchylka z deseti bezprostředně opakovaných analýz referenčního vzorku pro každé z deseti měření.

| | Li | ⁹ Be | ²⁷ Al | ⁵¹ V | ⁵² Cr | ⁵⁵ Mn | ⁵⁹ Co | ⁶⁰ Ni | ⁶⁵ Cu | ⁶⁶ Zn | ⁷⁵ As | ⁸² Se | Cd | ¹³⁷ Ba | ²⁰⁵ Tl | ²⁰⁸ Pb |
|-------------------|------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------|-------------------|-------------------|-------------------|
| SDWA 09-05 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1. | 0,01 | 0,70 | 0,73 | 0,00 | 0,64 | 0,50 | 0,01 | 0,18 | 0,41 | 1,92 | 1,03 | 0,41 | 0,45 | 0,47 | 0,33 | 0,48 |
| 2. | 0,00 | 0,52 | 0,84 | 0,01 | 0,11 | 0,39 | 0,01 | 0,73 | 0,80 | 1,21 | 16,3 | 1,56 | 0,77 | 0,33 | 0,91 | 0,44 |
| 3. | 0,01 | 1,25 | 1,14 | 0,00 | 0,98 | 0,79 | 0,02 | 0,96 | 0,87 | 0,13 | 10,2 | 2,83 | 1,26 | 1,13 | 0,60 | 0,93 |
| 4. | 0,02 | 4,99 | 6,36 | 0,01 | 4,37 | 6,39 | 0,01 | 4,58 | 4,76 | 4,64 | 68,6 | 1,71 | 3,98 | 4,29 | 3,16 | 4,10 |
| 5. | 0,01 | 0,98 | 0,82 | 0,01 | 1,42 | 1,48 | 0,01 | 0,79 | 0,75 | 0,85 | 7,55 | 1,10 | 0,32 | 1,24 | 0,80 | 0,70 |
| 6. | 0,01 | 1,14 | 1,58 | 0,01 | 0,96 | 1,02 | 0,01 | 0,67 | 0,81 | 0,22 | 37,3 | 1,59 | 0,52 | 0,40 | 0,50 | 0,28 |
| 7. | 0,01 | 2,58 | 0,50 | 0,01 | 0,84 | 1,76 | 0,00 | 1,03 | 1,05 | 0,93 | 5,04 | 1,11 | 0,25 | 0,34 | 0,69 | 0,97 |
| 8. | 0,00 | 1,79 | 2,44 | 0,01 | 7,05 | 8,52 | 0,01 | 2,02 | 1,51 | 0,61 | 22,9 | 1,62 | 1,10 | 1,23 | 8,89 | 1,46 |
| 9. | 0,01 | 0,78 | 0,67 | 0,03 | 0,99 | 2,99 | 0,01 | 0,77 | 0,78 | 1,74 | 22,0 | 0,55 | 0,49 | 1,49 | 0,80 | 0,61 |
| 10. | 0,02 | 7,66 | 23,6 | 0,01 | 16,2 | 21,2 | 0,01 | 19,9 | 0,91 | 39,5 | 101 | 11,0 | 19,3 | 1,39 | 13,1 | 18,3 |
| ASLAB 3-01 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1. | 0,03 | 0,00 | 0,54 | 0,14 | 0,06 | 0,49 | 0,08 | 0,25 | 0,10 | 1,97 | 0,08 | 0,17 | 0,01 | 0,22 | 0,00 | 0,06 |
| 2. | 0,03 | 0,01 | 0,05 | 0,14 | 0,02 | 0,35 | 0,02 | 0,16 | 0,11 | 0,58 | 0,11 | 0,29 | 0,01 | 0,14 | 0,00 | 0,05 |
| 3. | 0,07 | 0,01 | 0,39 | 0,02 | 0,07 | 0,28 | 0,02 | 0,04 | 0,10 | 0,39 | 0,20 | 0,14 | 0,01 | 0,02 | 0,00 | 0,04 |
| 4. | 0,02 | 0,01 | 0,14 | 0,13 | 0,06 | 0,54 | 0,05 | 0,32 | 0,10 | 0,29 | 0,18 | 0,07 | 0,02 | 0,16 | 0,00 | 0,08 |
| 5. | 0,06 | 0,01 | 0,03 | 0,02 | 0,08 | 0,15 | 0,05 | 0,33 | 0,09 | 0,58 | 0,10 | 0,06 | 0,02 | 0,31 | 0,00 | 0,02 |
| 6. | 0,05 | 0,01 | 0,10 | 0,03 | 0,02 | 0,26 | 0,04 | 0,40 | 0,06 | 0,30 | 0,12 | 0,23 | 0,01 | 0,05 | 0,00 | 0,06 |
| 7. | 0,06 | 0,02 | 0,57 | 0,04 | 0,06 | 0,54 | 0,05 | 0,13 | 0,20 | 0,30 | 0,09 | 0,25 | 0,04 | 0,35 | 0,01 | 0,04 |
| 8. | 0,05 | 0,01 | 0,23 | 0,12 | 0,06 | 0,65 | 0,09 | 0,14 | 0,09 | 0,29 | 0,07 | 0,39 | 0,03 | 0,09 | 0,00 | 0,06 |
| 9. | 0,13 | 0,00 | 0,65 | 0,05 | 0,05 | 0,14 | 0,09 | 0,19 | 0,14 | 0,41 | 0,27 | 0,38 | 0,03 | 0,40 | 0,00 | 0,09 |
| 10. | 0,22 | 0,00 | 1,41 | 0,31 | 0,39 | 0,94 | 0,11 | 0,96 | 0,04 | 6,62 | 0,27 | 0,20 | 0,03 | 0,18 | 0,00 | 0,21 |
| NIST 1640 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1. | 0,09 | 0,05 | 0,15 | 0,02 | 0,05 | 0,09 | 0,02 | 0,20 | 0,08 | 0,28 | 0,14 | 0,23 | 0,04 | 0,21 | 0,00 | 0,05 |
| 2. | 0,06 | 0,05 | 0,08 | 0,05 | 0,06 | 0,12 | 0,03 | 0,07 | 0,26 | 0,15 | 0,03 | 0,14 | 0,02 | 0,05 | 0,00 | 0,05 |
| 3. | 0,23 | 0,18 | 0,23 | 0,05 | 0,19 | 0,27 | 0,01 | 0,04 | 0,05 | 0,19 | 0,20 | 0,45 | 0,05 | 0,10 | 0,00 | 0,06 |
| 4. | 0,16 | 0,07 | 0,51 | 0,03 | 0,08 | 0,17 | 0,05 | 0,17 | 0,13 | 0,09 | 0,07 | 0,30 | 0,05 | 0,22 | 0,00 | 0,04 |
| 5. | 0,28 | 0,21 | 0,74 | 0,07 | 0,12 | 0,21 | 0,03 | 0,06 | 0,27 | 0,05 | 0,13 | 0,41 | 0,09 | 0,12 | 0,00 | 0,01 |
| 6. | 0,23 | 0,05 | 0,50 | 0,03 | 0,06 | 0,25 | 0,02 | 0,20 | 0,11 | 0,18 | 0,23 | 0,28 | 0,10 | 0,37 | 0,00 | 0,04 |
| 7. | 0,44 | 0,30 | 2,36 | 0,04 | 0,06 | 0,41 | 0,09 | 0,19 | 0,14 | 0,12 | 0,18 | 0,46 | 0,12 | 0,42 | 0,00 | 0,10 |
| 8. | 0,09 | 0,10 | 1,06 | 0,01 | 0,04 | 0,25 | 0,02 | 0,17 | 0,22 | 0,13 | 0,05 | 0,09 | 0,06 | 0,31 | 0,00 | 0,00 |
| 9. | 0,39 | 0,24 | 0,70 | 0,05 | 0,15 | 0,57 | 0,04 | 0,21 | 0,38 | 0,35 | 0,05 | 0,11 | 0,12 | 0,33 | 0,00 | 0,16 |
| 10. | 0,41 | 0,33 | 2,95 | 0,03 | 0,59 | 0,46 | 0,08 | 0,27 | 0,34 | 0,88 | 0,06 | 0,35 | 0,19 | 0,29 | 0,00 | 0,20 |

Tab. 5.2 Výsledky analýz standardních referenčních vzorků SDWA 09-05, ASLAB OR-CH-3/01 a NIST 1640 v experimentu testujícím opakovatelnost metody.

| SDWA | ⁷ Li | ⁹ Be | ²⁷ Al | ⁵¹ V | ⁵² Cr | ⁵⁵ Mn | ⁵⁹ Co | ⁶⁰ Ni | ⁶⁵ Cu | ⁶⁶ Zn | ⁷⁵ As | ⁸² Se | ¹¹¹ Cd | ¹³⁷ Ba | ²⁰⁵ Tl | ²⁰⁸ Pb |
|-------------------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Nalezeno ^a | NA | 113 | 127 | NA | 91,1 | 117 | NA | 89,3 | 98,1 | 115 | 1236 | 98,2 | 94,4 | 101 | 104 | 104 |
| Certifikováno | NA | 100 | 100 | NA | 100 | 100 | NA | 100 | 100 | 100 | 1010 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| % výtěžnosti | NA | 113 | 127 | NA | 91 | 117 | NA | 89 | 98 | 115 | 122 | 98 | 94 | 101 | 104 | 104 |
| Z-skore | NA | 1,8 | 3,8 | NA | -1,2 | 2,4 | NA | -1,5 | -0,3 | 2,0 | 4,4 | -0,2 | -0,8 | 0,1 | 0,6 | 0,5 |
| Maximum | NA | 122 | 151 | NA | 95,68 | 123 | NA | 92,4 | 100 | 161 | 1824 | 102 | 97,7 | 103 | 107 | 108 |
| Minimum | NA | 102 | 109 | NA | 84,67 | 112 | NA | 83,5 | 94 | 104 | 914 | 93,8 | 90,9 | 98,7 | 99,9 | 99,0 |
| Směrodatná odchylka | NA | 7,56 | 12,5 | NA | 3,72 | 4,01 | NA | 2,83 | 1,95 | 18,92 | 358 | 2,93 | 1,94 | 1,61 | 2,94 | 2,92 |
| Relativní směr. odch. | NA | 6,71 | 9,84 | NA | 4,08 | 3,43 | NA | 3,17 | 1,98 | 16,51 | 29,00 | 2,99 | 2,05 | 1,61 | 2,82 | 2,81 |
| ASLAB OR-CH-3/01 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Nalezeno ^a | NA | NA | 4,08 | 7,17 | 2,55 | 12,9 | 3,56 | 7,56 | NA | 35,17 | 3,48 | 0,98 | 0,31 | 17,16 | NA | 3,63 |
| Certifikováno | NA | NA | 16,0 | 5,10 | 1,90 | 19,1 | 2,55 | 6,38 | NA | 29,1 | 3,19 | 0,96 | 0,32 | 16,0 | NA | 3,51 |
| % výtěžnosti | NA | NA | 25 | 141 | 134 | 67 | 139 | 119 | NA | 121 | 109 | 102 | 96 | 107 | NA | 103 |
| Z-skore | NA | NA | -7,9 | 3,5 | 2,6 | -3,6 | 2,6 | 1,7 | NA | 2,4 | 0,8 | 0,1 | -0,2 | 0,8 | NA | 0,3 |
| Maximum | NA | NA | 5,61 | 7,40 | 2,82 | 14,5 | 3,92 | 8,16 | NA | 39,2 | 3,8 | 1,15 | 0,32 | 17,9 | NA | 3,72 |
| Minimum | NA | NA | 2,51 | 6,88 | 2,30 | 11,7 | 3,24 | 7,26 | NA | 33,6 | 2,6 | 0,81 | 0,28 | 16,2 | NA | 3,56 |
| Směrodatná odchylka | NA | NA | 0,92 | 0,20 | 0,15 | 1,03 | 0,20 | 0,28 | NA | 1,91 | 0,38 | 0,12 | 0,01 | 0,45 | NA | 0,05 |
| Relativní směr. odch. | NA | NA | 22,4 | 2,78 | 5,98 | 8,00 | 5,74 | 3,76 | NA | 5,43 | 10,81 | 11,87 | 4,29 | 2,65 | NA | 1,43 |
| NIST 1640 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Nalezeno ^a | 6,71 | 4,89 | NA | 1,89 | 4,71 | NA | 2,82 | 2,65 | 7,31 | 4,85 | 3,02 | 2,05 | 2,30 | 16,73 | NA | 2,81 |
| Certifikováno | 5,07 | 3,49 | NA | 1,30 | 3,86 | NA | 2,03 | 2,74 | 8,52 | 5,32 | 2,67 | 2,20 | 2,27 | 14,8 | NA | 2,79 |
| % výtěžnosti | 132 | 140 | NA | 146 | 122 | NA | 139 | 97 | 86 | 91 | 113 | 93 | 101 | 113 | NA | 101 |
| Z-skore | 2,9 | 3,4 | NA | 3,3 | 1,9 | NA | 3,0 | -0,3 | -1,4 | -0,8 | 1,1 | -0,5 | 0,1 | 1,4 | NA | 0,1 |
| Maximum | 7,26 | 5,22 | NA | 2,12 | 5,26 | NA | 3,10 | 3,01 | 7,97 | 5,90 | 3,21 | 2,54 | 2,40 | 18,4 | NA | 3,05 |
| Minimum | 6,17 | 4,55 | NA | 1,64 | 4,03 | NA | 2,70 | 2,21 | 6,9 | 3,61 | 2,88 | 1,70 | 2,06 | 14,8 | NA | 2,29 |
| Směrodatná odchylka | 0,43 | 0,22 | NA | 0,17 | 0,41 | NA | 0,15 | 0,27 | 0,35 | 0,68 | 0,10 | 0,27 | 0,11 | 1,25 | NA | 0,22 |
| Relativní směr. odch. | 6,37 | 4,55 | NA | 8,79 | 8,79 | NA | 5,42 | 10,14 | 4,85 | 14,04 | 3,46 | 12,93 | 4,75 | 7,48 | NA | 7,88 |
| Nalezeno ^a | 0,06 | 0,04 | 2,18 | 0,02 | 0,15 | 1,61 | 0,02 | 0,61 | 0,43 | 0,88 | 0,29 | 0,85 | 0,02 | 0,01 | 0,17 | 0,04 |

^a aritmetický průměr (n = 10) / $\mu\text{g l}^{-1}$; ^b LOD – průměrný detekční limit / $\mu\text{g l}^{-1}$; NA - neanalyzováno

V následujícím experimentu byla testována účinnost vybraných prvků vnitřního standardu a porovnána s variantou bez korekce. Účinnost korekce byla posouzena analýzou referenčních vzorků, které byly zařazovány průběžně v deseti opakováních do sekvence třiceti rutinně analyzovaných vzorků povrchových vod. Vyhodnocením relativních směrodatných odchylek z deseti opakování každého referenčního vzorku bylo usuzováno na míru účinnosti použitého vnitřního standardu pro korekci analytického signálu. Hodnoty relativních směrodatných odchylek byly angulárně transformovány a jednotlivé soubory pro dané varianty použitého interního standardu byly testovány analýzou rozptylu s mnohonásobným porovnáním pomocí Duncanova testu na 5 % hladině významnosti (Tab. 5.3). Z tabulky 5.3 pro vzorek NIST je na základě homogenních skupin v Duncanově testu mnohonásobných porovnání možno na 5% hladině významnosti konstatovat, že nejnižší variability uvnitř testovaného souboru opakovaných měření bylo dosaženo, pokud jako interního standardu bylo užito Tb (průměrná variabilita po angulární transformaci dosahuje hodnoty 0,236). Při použití pouze Sc nebo Y a kombinace všech testovaných prvků Sc, Y, In, Tb nelze konstatovat na uvedené hladině významnosti rozdíl. Při použití In a Y je mezi testovanými

Tab. 5.3. Analýza vzorku NIST 1640 a ASLAB OR-CH-3/01; homogenní skupiny v Duncanově testu na 5% hladině významnosti pro testované varianty použitého vnitřního standardu.

| Testovaná varianta | Průměrná variabilita* | |
|----------------------|-----------------------|--------------------|
| | SRM NIST 1640 | ASLAB OR-CH-3/01 |
| Tb | 0,236 ^a | 0,232 ^a |
| Sc | 0,285 ^b | 0,266 ^a |
| Sc, Y, In, Tb | 0,297 ^b | 0,344 ^b |
| Y | 0,323 ^{bc} | 0,367 ^b |
| In | 0,345 ^{cd} | 0,384 ^b |
| bez IS | 0,372 ^d | 0,407 ^b |

*průměrná relativní směrodatná odchylka po angulární transformaci (n = 10; df = 78)

hodnotami průměrné variability 0,323 a 0,345 statisticky nevýznamný rozdíl, stejně jako mezi použitím In a mezi variantou bez interního standardu.

Tabulka 5.3 ukazuje výsledky Duncanova testu pro okružní referenční vzorek ASLAB OR-CH-3/01. Nejnižší průměrné variability bylo dosaženo ve variantě použití všech prvků Sc, Y, In, Tb současně. Tato varianta nebyla na 5% hladině významnosti odlišná od varianty použití Sc jako interního standardu. Statisticky neprůkazného rozdílu bylo nalezeno při porovnávání variant použití Y, In a Tb jednotlivě a varianty bez korekce metodou interní standardizace. Testované referenční vzorky se liší složením matrice. SRM NIST 1640 je vzorek přírodní vody, zatímco okružní referenční vzorek ASLAB je modelový vzorek destilované vody s přídavkem jednotlivých certifikovaných složek. Porovnáním statistické analýzy obou testovaných vzorků se jako kompromisní varianta použitého interního standardu jeví kombinace všech prvků Sc, Y, In a Tb současně. U obou vzorků je prokázán statisticky nevýznamný rozdíl mezi In, Y a variantou, kdy nebyl analytický signál korigován pomocí metody vnitřní standardizace.

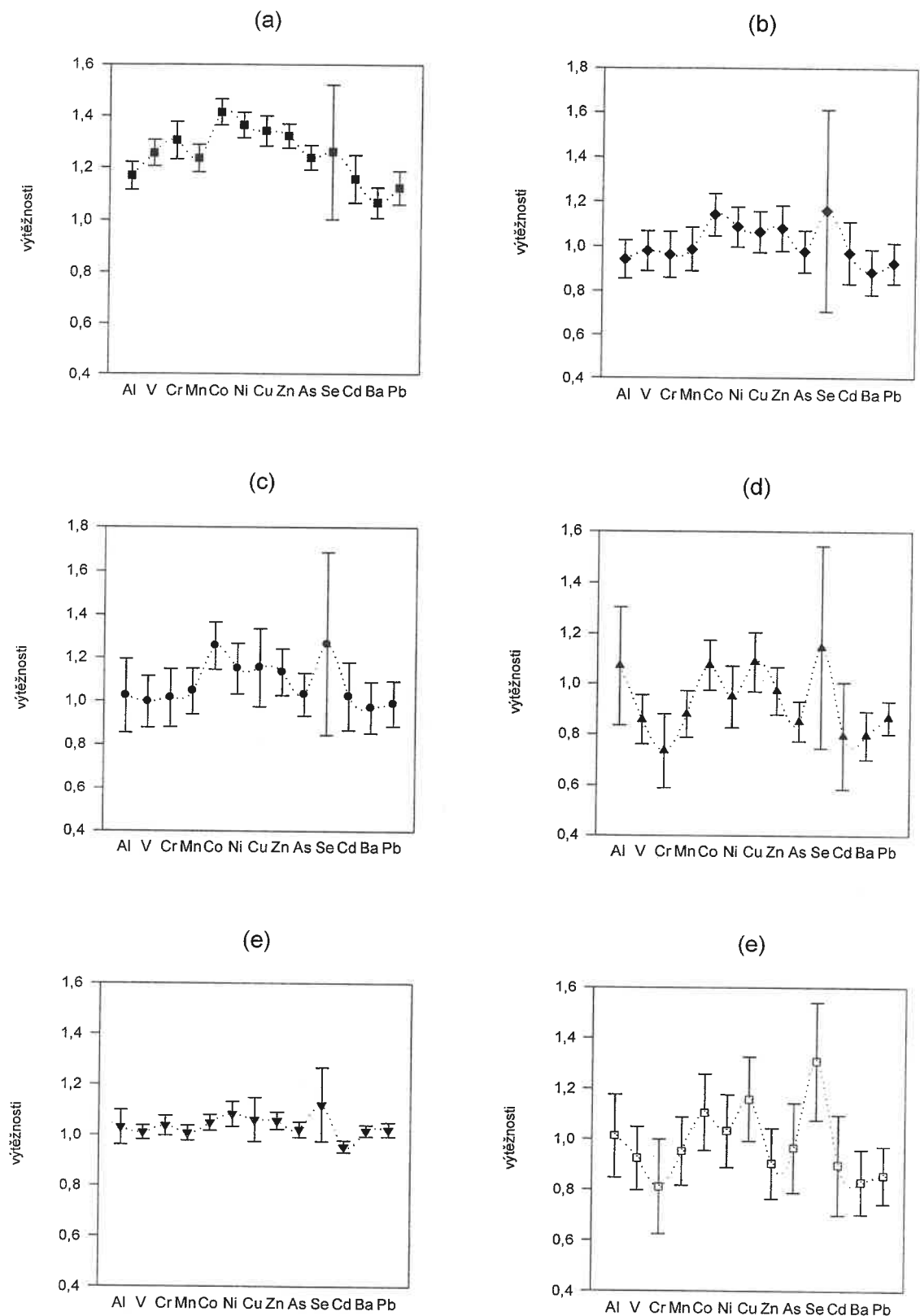
Z uvedených výsledků vyplývá jednak, že technika vnitřní standardizace významně ovlivňuje celkovou variabilitu analytického signálu testovaných prvků a že

záleží na volbě konkrétního vnitřního standardu, přičemž jako nevyhovující se ukazuje být varianta použití samotného Y nebo In.

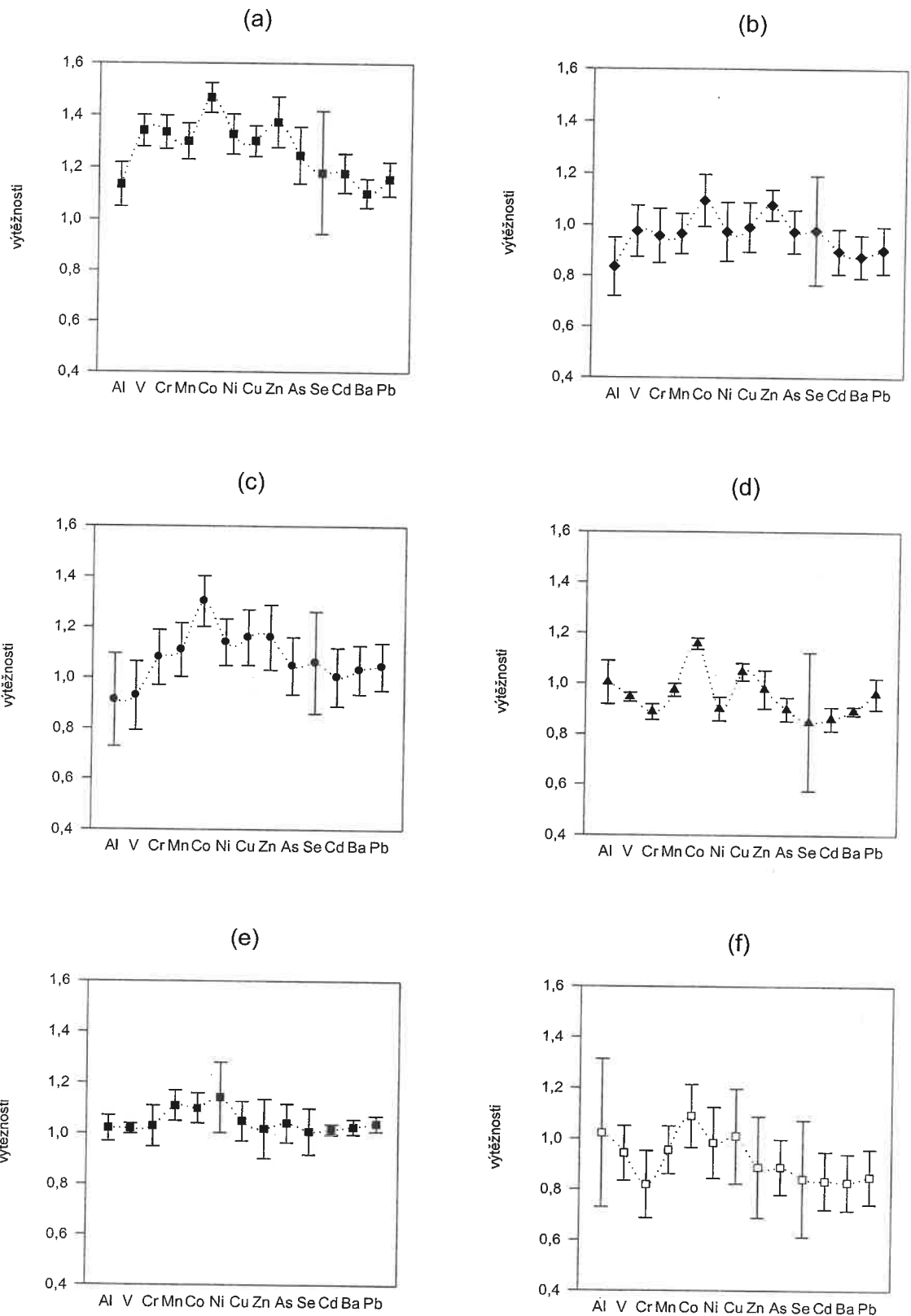
Na **grafech 5.1 a 5.2** jsou znázorněny výtěžnosti vypočtené z certifikovaných hodnot jednotlivých stanovovaných látek ve vzorcích NIST 1640 a ASLAB OR-CH-3/01. Každý dílčí **graf a, b, c, d, e, f** odpovídá jednotlivým testovaným variantám použitého vnitřního standardu: (a) – Sc, (b) – Y, (c) – In, (d) – Tb, (e) – Sc, Y, In, Tb, (f) – bez vnitřního standardu – f). Při analýze vzorku ASLAB, je z hlediska správnosti analýzy nejvhodnější použití všech prvků vnitřního standardu současně (**Graf 4.1 e**). U variant použití jednotlivých prvků zvláště jsou největší odchylky od certifikovaných hodnot patrné u Sc (**Graf 5.1 a**) a Tb (**Graf 5.1 d**). Při použití Sc bylo sice dosaženo nejnižšího rozptylu mezi deseti opakovanými stanoveními v průběhu měřené sekvence vzorků, ale jak je ilustrováno (**Graf 5.1 a**), z hlediska správnosti analýzy není použití samotného Sc vhodné.

U vzorku NIST 1640 (**Graf 5.2**), je opět z hlediska správnosti analýz nejvhodnější varianta použití multiprvkového vnitřního standardu. Analýzou rozptylu bylo zjištěno, že nejnižší variability uvnitř testovaného souboru deseti opakovaných měření bylo dosaženo při použití Tb jako vnitřního standardu, ale z hlediska správnosti se ukazuje (**Graf 5.2 d**), že u varianty multiprvkového vnitřního standardu byly dosaženy menší odchylky od certifikovaných hodnot. Při použití Sc jako vnitřního standardu byl zaznamenán stejný trend výrazného nadhodnocování u prvků se střední relativní atomovou hmotností jako u vzorku ASLAB. U obou vzorků ve všech variantách je patrná vyšší variabilita při stanovení Se. Horší opakovatelnost stanovení Se může být způsobena vynuceným kompromisním řešením výběru izotopu. V modu bez kolizní cely je možné vybrat pouze izotop ^{82}Se , protože vhodnější ^{80}Se silně interferuje s molekulovým iontem $^{80}(\text{Ar}_2)^+$. Izotopy s atomovým číslem 82 a 80 se liší výskytem, tzv. abundancí. Zatímco izotop ^{80}Se má abundanci 49,7 % izotop ^{82}Se se vyskytuje přirozeně v 9,20 %. Selen je možno stanovit pomocí izotopu s vyšší abundancí pouze za použití kolizně/reakční cely, kdy je interferující argonový ion dostatečně eliminován. Nižší citlivost izotopu ^{82}Se poskytuje horší detekční limit a horší opakovatelnost.

Z uvedených experimentů vyplývá, že při stanovení stopových prvků pomocí ICP-MS je nezbytné korigovat analytický signál technikou vnitřní standardizace. Jako nejúčinnější se ukazuje být použití multiprvkového vnitřního standardu vhodného složení voleného s ohledem na analyzovaný vzorek.



Graf 5.1 Výtěžnost analýzy okružního referenčního vzorku ASLAB O-RCH-3/01 pro jednotlivé varianty použitého vnitřního standardu: (a) – Sc; (b) – Y; (c) – In; (d) – Tb; (e) – Sc, Y, In, Tb; (f) – bez vnitřního standardu; každý bod představuje průměrnou výtěžnost \pm RSD ($n = 10$).



Graf 5.2 Výtěžnost analýzy standardního referenčního vzorku NIST 1640 pro jednotlivé varianty použitého vnitřního standardu: (a) – Sc; (b) – Y; (c) – In; (d) – Tb; (e) – Sc, Y, In, Tb; (f) – bez vnitřního standardu; každý bod představuje průměrnou výtěžnost \pm RSD ($n = 10$).

5.2 Vliv základních kationtů na stanovení mikroelementů v povrchových vodách

Vliv základních kationtů Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ byl posuzován na základě analýzy modelových vzorků obsahujících stopové prvky a jednotlivé kationty ve zvoleném koncentračním gradientu (Tab. 4.3).

5.2.1 Studium vlivu vápníku

Výsledky analýzy stopových prvků v modelových vzorcích, obsahujících koncentrační gradient Ca^{2+} , jsou uvedeny v příloze (Tab. 8.1). Zobrazené výsledky představují průměrné koncentrace a směrodatné odchylky pro deset opakování. Regresní analýzou bylo prokázáno (Tab. 5.4), že koncentrace všech uvedených prvků, vyjma Fe stanovovaného na $m/z = 56$ a Ni na $m/z = 60$, jsou nezávislé na koncentraci Ca^{2+} iontů. Regresní analýzou byla prokázána významná závislost mezi stanovovaným Fe a koncentrací Ca^{2+} iontů (koeficient determinace 0,92 a dosažená hladina významnosti $p < 0,0005$) a Ni a koncentrací Ca^{2+} iontů (koeficient determinace 0,76 a dosažená hladina významnosti $p = 0,01$; Tab. 5.4).

Tab. 5.4 Koeficient determinace (R^2) a hladina významnosti (p) dosažená v regresní analýze při testování rušivých vlivů hlavních kationtů na stanovení jednotlivých stopových prvků v modelových vzorcích.

| Analyt | Koncentrační gradient | | | | | | | |
|-------------------|-----------------------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
| | Ca | | Mg | | Na | | K | |
| | R^2 | p | R^2 | p | R^2 | p | R^2 | p |
| ^9Be | 0,03 | 0,70 | 0,31 | 0,24 | 0,08 | 0,54 | 0,06 | 0,59 |
| ^{27}Al | 0,07 | 0,57 | 0,01 | 0,81 | 0,12 | 0,44 | 0,12 | 0,46 |
| ^{51}V | 0,02 | 0,69 | 0,04 | 0,62 | 0,10 | 0,48 | 0,03 | 0,72 |
| ^{52}Cr | 0,41 | 0,11 | 0,03 | 0,72 | 0,18 | 0,33 | 0,14 | 0,39 |
| ^{55}Mn | 0,66 | 0,02 | 0,08 | 0,59 | 0,02 | 0,76 | 0,98* | 0,00 |
| ^{56}Fe | 0,92* | 0,00 | 0,08 | 0,56 | 0,00 | 0,89 | 0,22 | 0,35 |
| ^{60}Ni | 0,76* | 0,01 | 0,00 | 0,99 | 0,08 | 0,52 | 0,09 | 0,51 |
| ^{65}Cu | 0,02 | 0,74 | 0,00 | 0,96 | 0,10 | 0,47 | 0,18 | 0,35 |
| ^{66}Zn | 0,02 | 0,75 | 0,00 | 0,99 | 0,16 | 0,37 | 0,00 | 0,94 |
| ^{75}As | 0,00 | 0,94 | 0,20 | 0,36 | 0,24 | 0,25 | 0,50 | 0,07 |
| ^{82}Se | 0,22 | 0,27 | 0,46 | 0,13 | 0,46 | 0,09 | 0,00 | 0,89 |
| ^{107}Ag | 0,06 | 0,58 | 0,53 | 0,09 | 0,04 | 0,69 | 0,00 | 0,97 |
| ^{111}Cd | 0,13 | 0,42 | 0,50 | 0,11 | 0,52 | 0,06 | 0,18 | 0,33 |
| ^{137}Ba | 0,13 | 0,43 | 0,08 | 0,58 | 0,02 | 0,77 | 0,00 | 0,93 |
| ^{205}Tl | 0,00 | 0,92 | 0,22 | 0,34 | 0,49 | 0,08 | 0,03 | 0,71 |
| ^{208}Pb | 0,05 | 0,62 | 0,18 | 0,40 | 0,06 | 0,60 | 0,32 | 0,18 |

* statisticky významná závislost na 1 % hladině významnosti

Falešně pozitivní signál na m/z 56 při analýze železa ve vzorku obsahujícím vápník je způsoben interferujícím polyatomickým iontem $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$. Toto nadhodnocování je při analýze povrchových vod nezanedbatelné. Dochází k němu už při koncentraci 10 mg l^{-1} , kdy čistý signál interferentu dosahuje hodnoty okolo $25 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$, při nejvyšší zvolené koncentraci Ca^{2+} iontů je to signál odpovídající zhruba $70 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ ^{56}Fe . U Ni stanoveném na $m/z = 60$ je možným interferentem rovněž polyatomický oxidový ion $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$. Úroveň signálu tohoto iontu je mnohem nižší u polyatomu na $m/z = 56$, protože abundance izotopu vápníku ^{40}Ca je 96,9 %, zatímco izotopu ^{44}Ca pouze 2,09 %.

5.2.2 Studium vlivu hořčíku

Uspořádání pokusu je popsáno v kapitole 4.3.1, nastavený koncentrační gradient Mg^{2+} je uveden v **tabulce 4.3**. Modelové vzorky byly analyzovány v normálním modu (**Tab. 4.2**). Z výsledků regresní analýzy (**Tab. 5.4**) se ukazuje, že ve zvoleném koncentračním rozsahu hořečnatých kationtů nedochází k rušivým vlivům při stanovení stopových prvků uvedených v **tabulce 8.2** v příloze.

5.2.3 Studium vlivu sodíku

Pro studium vlivu sodíku byly připraveny modelové vzorky (kapitola 4.3.1) s přidavkem standardu Na^+ tak, aby byl vytvořen koncentrační gradient dle **tabulky 4.3**. Tyto vzorky byly měřeny v normálním modu přístroje za stejných podmínek jako v předcházejícím experimentu (**Tab. 4.2**). Výsledky analýzy jsou shrnuty v **tabulce 8.3**. Z výsledků provedené regresní analýzy (**Tab. 5.4**) se ukazuje, že na 5 % hladině významnosti lze vyloučit rušivý vliv Na^+ kationtů ve zvoleném koncentračním gradientu na stanovení stopových prvků (**Tab. 8.3**). U Cd a Tl byla neprůkaznost jen velmi těsná (dosažená hladina významnosti u kadmia byla $p = 0,06$; u Tl $p = 0,08$). Vzhledem k nízké relativní atomové hmotnosti Na, pokud se nejedná o chybu druhého druhu, je možné přisuzovat tento vliv spíše k nespektrálním interferencím, neboť případný možný polyatomický interferent by byl mimořádně strukturně složitý a tudíž termodynamicky velmi nestabilní. Jak je ovšem patrné z **tabulky 8.3**, vliv Na stanovení Cd a Tl je velmi nepatrný a z hlediska analýzy povrchových vod nevýznamný. Vliv nespektrálních interferencí dokazují i vyšší směrodatné odchylky výsledků analýzy stopových prvků při nejvyšší koncentraci Na^+ iontů (**Tab. 8.3**).

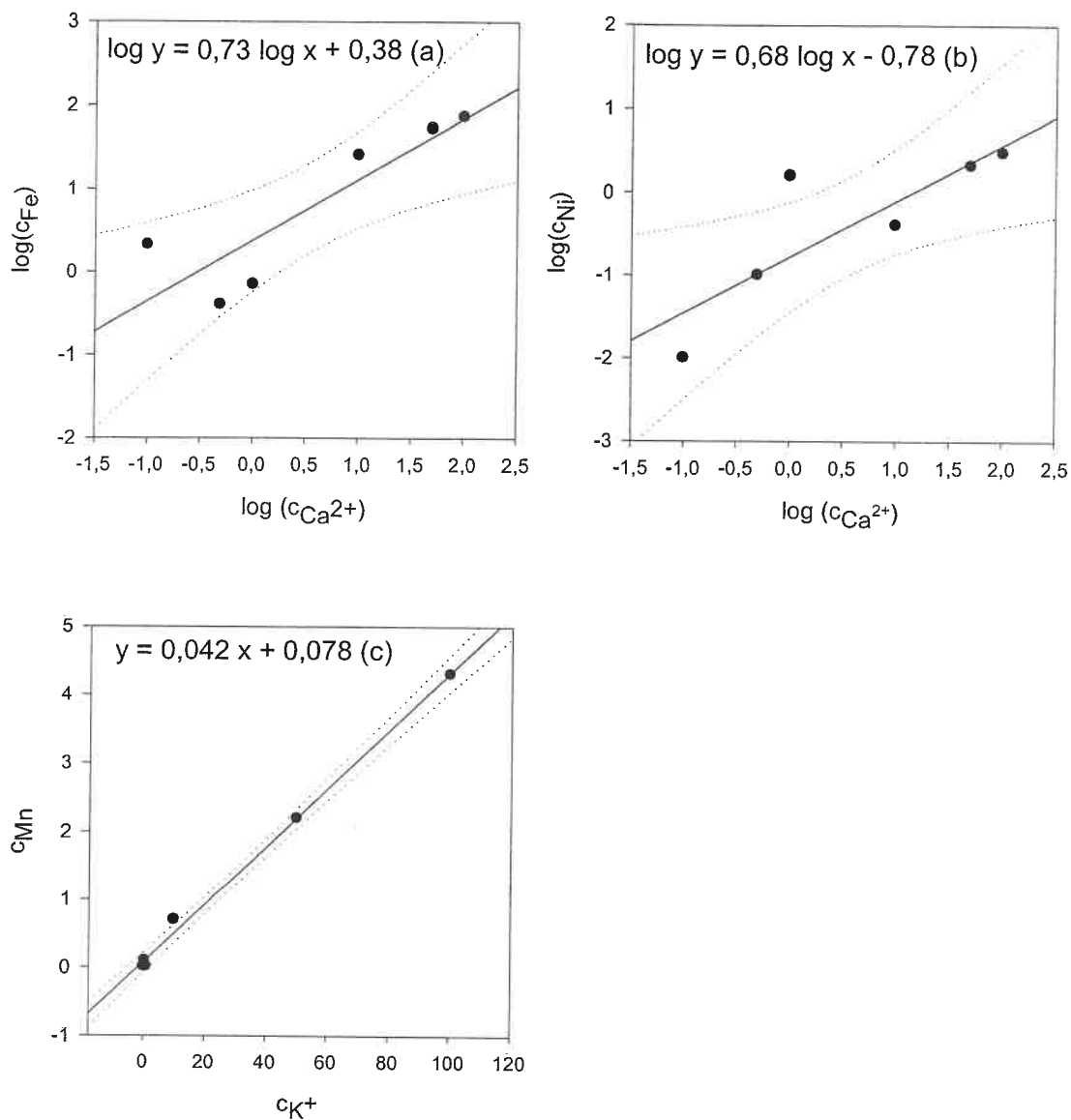
5.2.4 Studium vlivu draslíku

Modelové vzorky jejichž příprava je popsána v kapitole 4.3.1 obsahovaly přidavek standardního roztoku K^+ o celkové koncentraci udané v **tabulce 4.3**. Vzorky byly změřeny za standardních operačních podmínek (**Tab. 4.2**). Výsledky regresní analýzy shrnuté v **tabulce 5.4** ukazují, že existuje významná závislost mezi koncentrací K^+ iontů a stanovenou koncentrací Mn ($R^2 = 0,98$; $0,042$ $p = 0,00$). V ostatních případech (**Tab. 5.4 a 8.4**) nebyla významná závislost prokázána. Rušivý vliv K^+ při stanovení Mn lze vysvětlit interferencí polyatomického iontu $^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+$ (abundance izotopu ^{39}K dosahuje 93,3 %). Při detailním prověření popisované interference byla koncentrace K^+ iontů zvýšena až na 100 mg l^{-1} , v tomto případě došlo k 50 % nárůstu

signálu $m/z = 55$ (**Graf 5.3 c**), takže v roztoku obsahujícím $10,0 \mu\text{g l}^{-1}$ Mn bylo nalezeno $15,2 \mu\text{g l}^{-1}$. Tato interference je tedy významná pouze u vysokých koncentrací K^+ , které se v běžných typech povrchových vod nevyskytují. V úvahu by přicházely pouze vody odpadní z průmyslu, nebo městské splaškové vody zvláště v období solení pozemních komunikací.

5.2.5 Vyhodnocení rušivých vlivů hlavních kationtů

Na základě výsledků regresní analýzy (**Tab. 5.4**), z hlediska rušivých vlivů hlavních kationtů, bylo zjištěno, že není dostatek důkazů pro vyvrácení nulové hypotézy neexistence závislosti mezi koncentrací Ca^{2+} iontů a stanoveným Fe a Ni a mezi koncentrací K^+ iontů a Mn. Nalezené vztahy jsou popsány v **grafu 5.3**. Průběh závislosti stanovení Fe a Ni na koncentraci Ca^{2+} je ve zvoleném rozsahu hodnot logaritmický, pro linearizaci dat byla zvolena log-log transformace. V **grafu 5.3** jsou uvedeny rovnice popisující vztah koncentrací hlavních kationtů a stanovovaných kovů. Rovnice v **grafech 5.3 a, b** jsou výsledkem úprav regresních rovnic dosazením příslušných logaritmů proměnných x a y a jejich zjednodušením. Ve zvoleném rozsahu K^+ je rušivý vliv stanovení Mn lineární (**Graf 5.3 c**). Závěrem lze shrnout, že rušivý vliv hlavních kationtů má v určitém rozsahu logaritmický průběh, porovnáním rovnic v **grafech 5.3 a, b, c** se ukazuje, že největší rušivý příspěvek je u Ca^{2+} iontů při stanovení Fe. Rušivý vliv Ca^{2+} iontů na stanovení Ni a K^+ iontů na stanovení Mn je u běžných povrchových vod zanedbatelný (**Graf 5.3 b, c**).



Graf 5.3 Rušivé vlivy Ca^{2+} a K^+ iontů na stanovení Fe (a), Ni (b) a Mn (c). Proměnná x v rovnicích je vyjádřena jako $mg\ l^{-1}$ (Ca^{2+} resp. K^+), proměnná y je množství příslušného kovu (Fe, Ni nebo Mn) v $\mu g\ l^{-1}$ (čárkovaně jsou vyznačeny meze 95 % pásu spolehlivosti).

5.3 Vliv základních aniontů na stanovení mikroelementů v povrchových vodách

Rušivý vliv základních aniontů v povrchových vodách byl posouzen analýzou modelových vzorků připravených obdobným způsobem jako u studia vlivu základních kationtů, jak je popsáno v kapitole 4.3.2. Modelové vzorky byly analyzovány v normálním modu přístroje bez možnosti potlačení případných interferencí. Získaná data byla podrobena regresní analýze s vyhodnocením parametrů lineárního modelu.

5.3.1 Studium vlivu chloridových aniontů

Koncentrace Cl^- iontů v modelových roztocích jsou uvedeny v **tabulce 4.3**. Pro důkladnější posouzení rušivých vlivů byly Cl^- anionty aplikovány ve dvou rozsazích ($0 - 250 \text{ mg l}^{-1}$ a $250 - 4000 \text{ mg l}^{-1}$). V **tabulce 8.5 a** jsou uvedeny výsledky analýzy modelových roztoků v prvním koncentračním rozsahu ($0,0 - 250 \text{ mg l}^{-1}$), v **tabulce 8.5 b** jsou uvedeny výsledky analýzy modelových vzorků s obsahem Cl^- od 250 do 4000 mg l^{-1} . Rušivý vliv Cl^- je patrný u V stanoveného na $m/z = 51$ a u As stanoveného na $m/z = 75$ (**Tab. 5.5**). Při vyšších koncentracích Cl^- iontů dochází k projevům rušivých vlivů i u Cr stanoveného na $m/z = 52$ (**Tab. 8.5 a, b; Tab. 5.5**). V rozsahu koncentrací Cl^- od 10 do 250 mg l^{-1} dochází ke zvýšení koncentrace Fe stanoveného na $m/z = 56$ (**Tab. 8.5 a**). V případě V je důvodem nadhodnocování výsledků tvorba polyatomického iontu $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ (NIXON ET AL. (2002)). U As je interferujícím polyatomickým iontem na $m/z = 75$ $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ (NIEMELÄ ET AL., 2003). Vliv Cl^- iontů na stanovení Cr na $m/z = 52$ je možno vysvětlit interferencí polyatomu $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^+$, míra tohoto vlivu je menší než u V, což dokazují abundance izotopů ^{16}O (99,8 %) a ^{17}O (0,04 %). V případě vlivu Cl^- aniontů na stanovení Fe na $m/z = 56$ by teoretickým interferujícím polyatomem, z čistě matematického hlediska, mohl být ion $^{21}\text{Ne}^{35}\text{Cl}^+$ nebo $^{19}\text{F}^{37}\text{Cl}^+$. Izotop ^{21}Ne se přirozeně vykytuje pouze v 0,27 %, čistota použitého argonu je navíc vysoká, takže je málo pravděpodobné, že by příčinou nadhodnocení výsledků byl tento polyatomický ion. V druhém uvedeném případě je nepravděpodobné, že ve vzorcích byl přítomen F^- a je předpokladem, že by takový ion nebyl termodynamicky stabilní. Z těchto důvodů možnou příčinou rušivých vlivů Cl^- je nespektrální interference, která může vést ke změnám podmínek v plazmatu projevujícím se zvýšenou tvorbou prokázaného interferentu na $m/z = 56$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$.

5.3.2 Studium vlivu dusičnanových aniontů

Koncentrace NO_3^- aniontů byly v modelových vzorcích voleny tak (**Tab. 4.3**), že nejvyšší zvolená koncentrace mnohokrát překračuje průměrně udávanou hodnotu v povrchových vodách (PITTER, 1999). Příprava modelových vzorků při studiu rušivých vlivů NO_3^- je uvedena v kapitole 4.3.2. Modelové vzorky byly analyzovány v normálním modu přístroje bez eliminace rušivých vlivů polyatomických interferencí. Výsledky analýzy (**Tab. 8.6**, přílohy) ukazují, že ve zvoleném koncentračním rozsahu nedochází k projevům rušivých vlivů při stanovení vybraných stopových prvků. Regresní analýza neposkytuje dostatek důkazů pro vyvrácení tohoto závěru (**Tab. 5.5**).

5.3.3 Studium vlivu síranových aniontů

Rušivý vliv SO_4^{2-} aniontů byl prověřován stejným způsobem jako u NO_3^- a Cl^- aniontů a rozsah koncentračního gradientu v modelových vzorcích je udán v **tabulce 4.3**. Modelové vzorky byly analyzovány v normálním modu přístroje a výsledky analýzy jsou shrnuty v **tabulce 8.7**, v přílohách. Získané výsledky neposkytly dostatek důkazů, v lineárně regresním modelu, pro zamítnutí nulové hypotézy neexistence závislosti mezi koncentrací SO_4^{2-} a stanovením stopových prvků v modelových roztocích (**Tab. 5.5**). V testovaném rozsahu nepředstavují SO_4^{2-} anionty rušivý faktor při stanovení vybraných stopových prvků v povrchových vodách.

5.3.4 Studium vlivu fosforečnanových, bromidových a fluoridových aniontů

Mimo vlivu základních aniontů (Cl^- , NO_3^- a SO_4^{2-}) byl studován i rušivý vliv PO_4^{3-} , Br^- a F^- aniontů na stanovení stopových prvků v povrchových vodách. Za tímto účelem byly připraveny modelové vzorky obsahující jednotlivé anionty v příslušném koncentračním gradientu (**Tab. 4.3**). Modelové vzorky byly měřeny v základním modu přístroje bez potlačení polyatomických interferencí. Metodou lineární regrese byla hledána závislost mezi zvolenou koncentrací jednotlivých aniontů a stanovenou koncentrací stopových prvků. Výsledky regresní analýzy jsou shrnuty v **tabulce 5.6**. Na základě regresní analýzy není možné na 5 % hladině významnosti zamítnout nulovou hypotézu neexistence závislosti mezi stanovenými koncentracemi stopových prvků a zadaným koncentračním rozsahem jednotlivých aniontů.

5.3.5 Vyhodnocení

Analýzou modelových vzorků obsahujících Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Br^- a F^- v příslušných koncentračních gradientech (**Tab. 4.3**) bylo zjištěno, že rušivý vliv způsobují Cl^- při stanovení V na $m/z = 51$, Cr na $m/z = 52$ a As na $m/z = 75$. V ostatních případech, po provedení regresní analýzy, nebyl nalezen dostatek důkazů pro zamítnutí nulové hypotézy neexistence závislosti mezi zvoleným koncentračním rozsahem a stanovením stopových prvků (**Tab. 5.5 a 5.6**).

Závislost mezi obsahem Cl^- iontů a stanovením V, Cr a As je znázorněna na **grafu 5.4**. Data na osách x a y (koncentrace Cl^- a stanovení příslušného kovu) byla linearizována pomocí log-log transformace. Rovnice v **grafech 5.4 a, b, c** byly získány dosazením zlogaritmovaných veličin do rovnic regresních přímek a jejich zjednodušením. Porovnáním jednotlivých **grafů 5.4 a, b, c** z hlediska směrnice regresní přímky a z hodnot regresních parametrů je možné konstatovat, že interferenční vliv Cl^- iontů se projevuje nejsilněji u V, méně u As a nejslaběji u Cr. Zejména u V a As představuje tento jev problém při analýzách vzorků, nejčastěji odpadních vod, kde je nutné užít při přípravě metodu mineralizace pomocí směsi kyselin dusičné a chlorovodíkové. U ostatních testovaných aniontů nebyl rušivý vliv zaznamenán. U SO_4^{2-} by bylo možné očekávat rušivý vliv při stanovení Zn na $m/z = 64$ vlivem interference polyatomického iontu $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$. V celém experimentu byl Zn stanovován na $m/z = 66$, kde stanovení tohoto izotopu není rušeno. Oba izotopy ^{64}Zn a ^{66}Zn se z hlediska citlivosti stanovení příliš neliší, proto byla dána přednost izotopu, u kterého je menší riziko interference.

Tab. 5.5 Koeficient determinace (R^2) a hladina významnosti (p) dosažená v regresní analýze při testování rušivých vlivů hlavních aniontů na stanovení jednotlivých stopových prvků v modelových vzorcích.

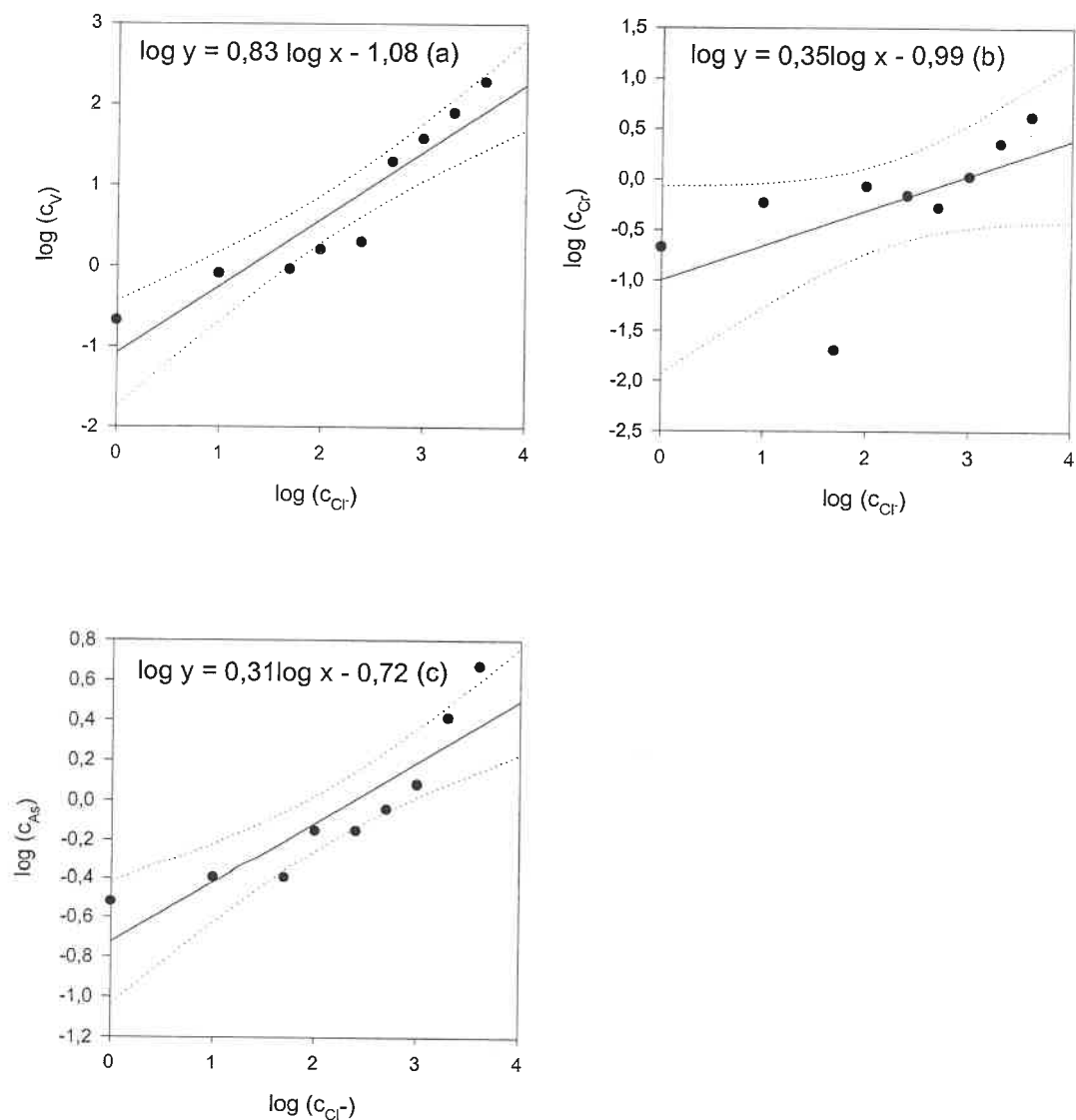
| Analyt | Koncentrační gradient | | | | | |
|-------------------|-----------------------|------|-----------------|------|--------------------|------|
| | Cl^- | | NO_3^- | | SO_4^{2-} | |
| | R^2 | p | R^2 | p | R^2 | p |
| ^9Be | 0,41 | 0,04 | 0,42 | 0,16 | 0,62 | 0,06 |
| ^{27}Al | 0,09 | 0,39 | 0,02 | 0,81 | 0,45 | 0,14 |
| ^{51}V | 0,99* | 0,00 | 0,38 | 0,19 | 0,07 | 0,67 |
| ^{52}Cr | 0,98* | 0,00 | 0,03 | 0,74 | 0,51 | 0,17 |
| ^{55}Mn | 0,05 | 0,52 | 0,04 | 0,69 | 0,06 | 0,70 |
| ^{56}Fe | 0,15 | 0,26 | 0,09 | 0,56 | 0,02 | 0,80 |
| ^{60}Ni | 0,57 | 0,07 | 0,22 | 0,34 | 0,22 | 0,43 |
| ^{65}Cu | 0,23 | 0,16 | 0,00 | 0,98 | 0,28 | 0,35 |
| ^{66}Zn | 0,17 | 0,23 | 0,27 | 0,29 | 0,28 | 0,35 |
| ^{75}As | 0,99* | 0,00 | 0,14 | 0,47 | 0,00 | 0,99 |
| ^{82}Se | 0,32 | 0,09 | 0,00 | 0,99 | 0,73 | 0,06 |
| ^{107}Ag | 0,27 | 0,13 | 0,00 | 0,95 | 0,11 | 0,57 |
| ^{111}Cd | 0,02 | 0,67 | 0,05 | 0,66 | 0,16 | 0,50 |
| ^{137}Ba | 0,37 | 0,06 | 0,32 | 0,24 | 0,20 | 0,45 |
| ^{205}Tl | 0,48 | 0,26 | 0,59 | 0,07 | 0,21 | 0,43 |
| ^{208}Pb | 0,11 | 0,35 | 0,26 | 0,30 | 0,72 | 0,06 |

* statisticky významná závislost na 5 % hladině významnosti

Tab. 5.6 Koeficient determinace (R^2) a hladina významnosti (p) dosažená v regresní analýze při testování rušivých vlivů hlavních aniontů na stanovení jednotlivých stopových prvků v modelových vzorcích.

| Analyt | Koncentrační gradient | | | | | |
|-------------------|-----------------------|------|---------------|------|--------------|------|
| | PO_4^{3-} | | Br^- | | F^- | |
| | R^2 | p | R^2 | p | R^2 | p |
| ^9Be | 0,54 | 0,16 | 0,00 | 0,94 | 0,60 | 0,13 |
| ^{27}Al | 0,46 | 0,24 | 0,22 | 0,43 | 0,00 | 0,88 |
| ^{51}V | 0,56 | 0,14 | 0,02 | 0,82 | 0,48 | 0,19 |
| ^{52}Cr | 0,39 | 0,26 | 0,18 | 0,48 | 0,62 | 0,11 |
| ^{55}Mn | 0,00 | 0,95 | 0,01 | 0,87 | 0,33 | 0,31 |
| ^{56}Fe | 0,76 | 0,06 | 0,18 | 0,47 | 0,71 | 0,07 |
| ^{60}Ni | 0,73 | 0,07 | 0,06 | 0,68 | 0,01 | 0,85 |
| ^{65}Cu | 0,29 | 0,35 | 0,00 | 0,97 | 0,00 | 0,90 |
| ^{66}Zn | 0,08 | 0,65 | 0,00 | 0,93 | 0,49 | 0,19 |
| ^{75}As | 0,31 | 0,33 | 0,11 | 0,59 | 0,26 | 0,37 |
| ^{82}Se | 0,63 | 0,11 | 0,02 | 0,84 | 0,64 | 0,10 |
| ^{107}Ag | 0,34 | 0,31 | 0,33 | 0,31 | 0,41 | 0,24 |
| ^{111}Cd | 0,53 | 0,16 | 0,61 | 0,12 | 0,34 | 0,30 |
| ^{137}Ba | 0,01 | 0,85 | 0,17 | 0,49 | 0,67 | 0,09 |
| ^{205}Tl | 0,30 | 0,34 | 0,09 | 0,63 | 0,12 | 0,56 |
| ^{208}Pb | 0,00 | 0,97 | 0,01 | 0,98 | 0,11 | 0,58 |

* statisticky významná závislost na 5 % hladině významnosti



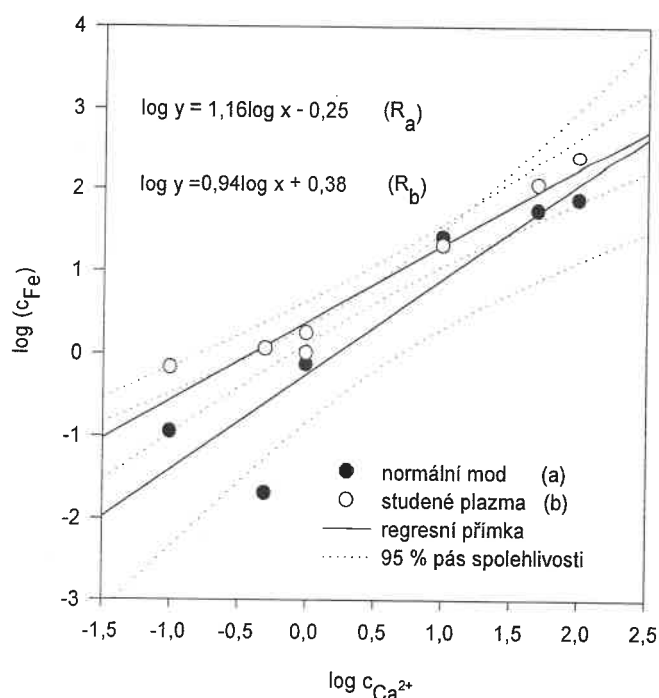
Graf 5.4 Rušivé vlivy Cl^- iontů při stanovení V (a), Cr (b) a As (c). Proměnná x v rovnicích popisujících jednotlivé vztahy je vyjádřena jako $\text{mg l}^{-1} \text{Cl}^-$, proměnná y je množství příslušného kovu (V, Cr a As) v $\mu\text{g l}^{-1}$ (čárkovaně jsou vyznačeny meze 95 % pásu spolehlivosti).

5.4 Možnosti potlačení polyatomických interferencí

V této části jsou popsány experimenty, ve kterých byly testovány tři způsoby potlačení polyatomických interferencí, zjištěných při posuzování vlivu základních kationů a anionů na stanovení stopových prvků v povrchových vodách. Jedná se o potlačení interferencí metodou studeného plazmatu, metodou matematické korekce a pomocí kolizně/reakční cely. Cílem provedených experimentů bylo porovnat jednotlivé postupy eliminace interferencí a nalézt takové podmínky, za kterých budou potlačeny polyatomické interference pomocí kolizně/reakční cely s výsledkem stejným nebo lepším, než v případě studeného plazmatu a matematických korekcí.

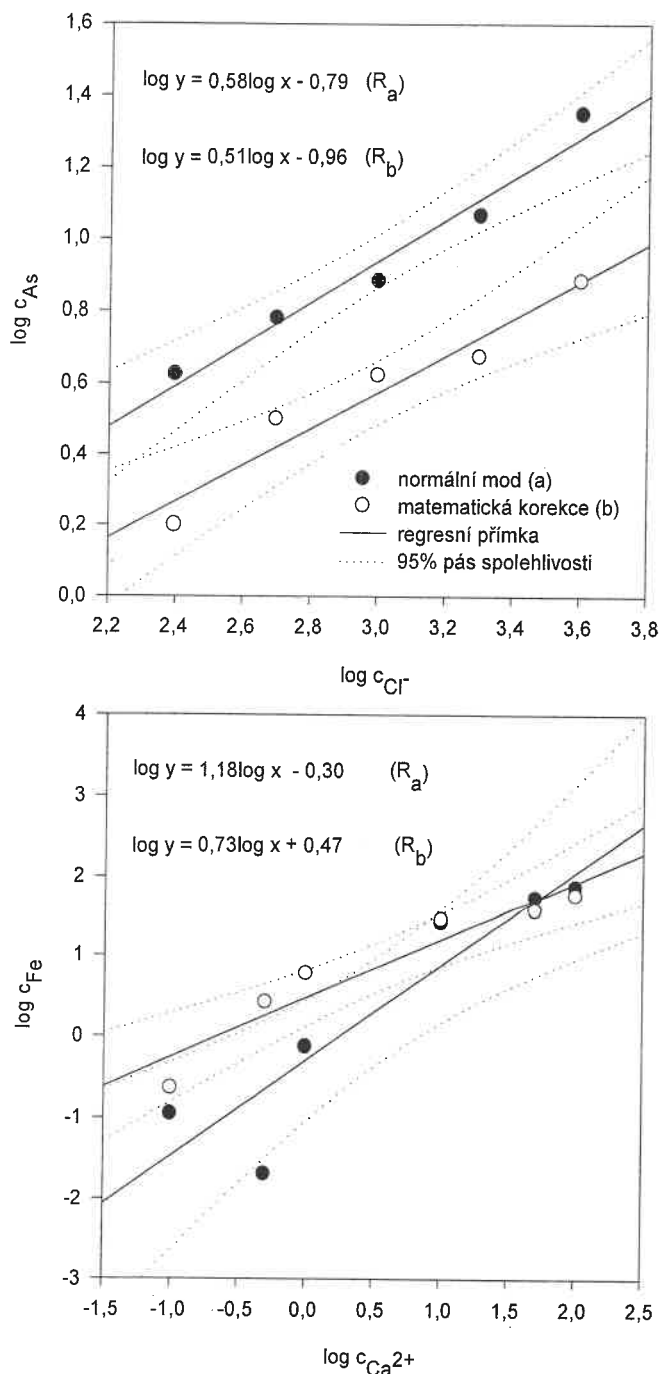
5.4.1 Metoda studeného plazmatu

Metoda studeného plazmatu, tedy metoda, kdy je snížen příkon do plazmatu na zhruba polovinu původní hodnoty (operační podmínky viz **Tab. 4.2**) se používá zejména v případě interferujícího oxidového polyatomického iontu. Tato metoda byla testována v experimentu potlačení argonového polyatomu $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ a potlačení rušivého vlivu Ca^{2+} (polyatom $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$) při stanovení Fe na $m/z = 56$.



Graf 5.5 Eliminace $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ metodou studeného plazmatu (b) a bez eliminace (a); rovnice příslušných regresních přímek (R_a, R_b).

V následujících experimentech byla sestavena sekvence vzorků obsahující Ca^{2+} v rozsahu koncentrací dle **tabulky 4.3**. Vzorky obsahovaly standardní referenční vzorek SDWA 09-05, jehož složení je uvedeno v **tabulce 4.1**. Sestavená sekvence vzorků byla měřena v normálním modu (kontrola) a v modu studeného plazmatu (**Tab. 4.2**). Výsledky analýzy byly zpracovány graficky (**Graf 5.5**). Získanými body byla proložena přímka a její parametry byly testovány proti nulové hypotéze neexistence závislosti mezi koncentrací Ca^{2+} a stanovením Fe na $m/z = 56$. Data na ose x a y byla linearizována pomocí log-log transformace.



Graf 5.6 Stanovení As v prostředí Cl^- a Fe v prostředí Ca^{2+} iontů; (a) – v normálním modu, (b) – eliminace polyatomických interferencí pomocí matematické korekce.

metodou úspěšně eliminován, jak dokazuje tento experiment (**Graf 5.5**). Metoda studeného plazmatu se tak stává jen omezeně použitelnou. Přicházejí tak v úvahu pouze případy, kdy analyzovaný vzorek neobsahuje ve své matici snadno ionizovatelné prvky, zejména kationty alkalických kovů (TANNER, 1995). Takové vzorky se nabízí v oblasti průmyslu polovodičů. V případě stanovení Fe lze tento postup například uplatnit v polovodičovém průmyslu, kde se monokrystaly polovodičů oplachují demineralizovanou vodou, ve které se zpětně stanovuje celkový podíl nečistot (SEGURA ET AL.,

Z **grafu 5.5**, porovnáním obou rovnic regresních přímek, se ukazuje, že při stanovení Fe na $m/z = 56$ při eliminaci interferencí metodou studeného plazmatu byla úroveň signálu dokonce vyšší, než v případě stanovení stejných modelových vzorků, obsahujících Ca^{2+} ionty, bez eliminace polyatomických interferencí, s příkonem do plazmatu 1350W (**Tab. 4.2**). Zvýšení úrovně interferentu $^{40}Ca^{16}O^+$ při snižování příkonu do plazmatu pozorovali i jiní autoři (SEGURA ET AL., 2003). Analytický signál se v technice studeného plazmatu optimalizuje při zavádění roztoku obsahujícího izotop Co v rozpustné formě.

Přístroj je laděn tak, aby bylo dosaženo nejvyššího stabilního signálu na $m/z = 59$ (^{59}Co) a zároveň nejnižšího signálu na $m/z = 56$, který v případě že není zaváděn roztok Fe představuje, pouze signál interferentu $^{40}Ar^{16}O^+$. Obecně lze konstatovat (MONTASER, 1998), že úroveň signálu argonových interferencí je vysoká a je příčinou obtížného stanovení např. izotopů Fe na $m/z = 56$ ($^{40}Ar^{16}O^+$) a $m/z = 54$ ($^{40}Ar^{14}N^+$). Eliminovat tyto argonové interferenty lze velmi dobře tak, že se sníží příkon do plazmatu, čím dojde ke snížení podílu iontů ku atomům v argonovém plazmatu. Pokud je ale interferent tvořen některým ze snadno ionizovatelných prvků, mezi které patří zejména alkalické kovy, nemusí být touto

2003). V ostatních případech, jak uvádějí SEGURA ET AL. (2003) je možné kombinovat techniku studeného plazmatu se separací analytu na kolonkách. U Fe lze s výhodou využít desferrioxamin (DESFERAL), což je chelatační činidlo k němuž má Fe velkou afinitu. Analyt je zachycen v gelu obsahujícím toto činidlo a následně je po promytí vzorku uvolněn a stanoven v roztoku za podmínek studeného plazmatu (SEGURA ET AL., 2003).

5.4.2 Metoda matematické korekce

Princip eliminace interferentů pomocí matematických korekcí a popis experimentu je uveden v kapitole 4.4.2. Nastavené operační podmínky jsou shodné s těmi, které byly použity v základním modu přístroje (Tab. 4.2). Metoda matematické korekce byla testována při stanovení Fe na $m/z = 56$ v prostředí Ca^{2+} iontů a As na $m/z = 75$ v prostředí Cl^- iontů. Výsledky analýzy modelových vzorků, o shodném složení jako v předchozích experimentech (Tab. 4.3), jsou uvedeny v grafu 5.6 (data na ose x a y jsou linearizována log-log transformací).

Při eliminaci polyatomické interference Ca^{2+} na stanovení Fe pomocí matematické korekce dochází ke snížení úrovně signálu interferentu až při relativně vysokých koncentracích Ca^{2+} iontů (Graf 5.6). V případě nízkých koncentrací Ca^{2+} dochází naopak ke zvýšení signálu na $m/z = 56$ v porovnání s variantou bez použití matematické korekce (Graf 5.6). Pozorované nadhodnocení stanovení Fe v oblasti nízkých koncentrací interferujících iontů je dán chybou, kterou do výsledků zanášejí vlastní korekční rovnice. Od celkového signálu na $m/z = 56$ (součet signálu analytu+interferentu) je odečítána úroveň signálu interferentu, stanovená pomocí izotopu ^{43}Ca , po vynásobení příslušných koeficientem, daným poměrem abundancí obou izotopů Ca, je signál interferentu $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ přepočten na signál $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$. Izotop ^{43}Ca má relativní abundanci 0,14 %. Protože má tento izotop relativně nízkou citlivost, může nastat situace, kdy signál ve slepém kalibračním pokusu dosáhne vyšší hodnoty, než je na tomtéž analytu ve vzorcích. Korekcí vzorku na slepý pokus (je prováděna automaticky) dojde k odečtení vyššího signálu ve slepém pokusu od nižšího ve vzorku a záporná hodnota rozdílu je potom naopak v korekční rovnici [4.5] přičtena k celkovému signálu na $m/z = 56$. Pokud je koncentrace Ca^{2+} iontů vyšší, je signál na izotopu ^{43}Ca kladný a signál interferentu je potom správně odečítán, jak ukazuje průběh stanovení Fe v závislosti na koncentraci Ca^{2+} (Graf 5.6). Při stanovení As v prostředí chloridů byl použita metoda matematické korekce interferujícího polyatomu $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ na principu rovnic [4.2], [4.3] a [4.4]. Podobný jev jako u stanovení Fe v nízkých koncentracích Cl^- aniontů nebyl pozorován (Graf 5.6). Izotop ^{37}Cl má vyšší relativní abundanci, okolo 24 %. U izotopu s vyšší citlivostí nedochází k překorigování signálu do záporných hodnot. Z grafu 5.6 lze porovnat průběh závislosti stanovení As na koncentraci Cl^- s matematickou korekcí a bez korekce. Obě regresní přímky jsou vůči sobě posunuté (parametr a u přímky charakterizující závislost s korekcí je menší), přičemž směrnice přímky charakterizující závislost stanovení s korekcí je menší, než v případě stanovení bez korekce.

Z obou popsáných experimentů, které se vzájemně liší v citlivosti použitého izotopu sloužícího ke korekci interferentu lze shrnout, že matematické korekce neeliminují rušivé vlivy interferentů zcela, pouze tuto závislost snižují, což je demonstrováno v sestavených grafech jako snížení směrnice přímky charakterizující tuto závislost. Pokud je ke korekci použito izotopu s nižší citlivostí, v případě nízkého

obsahu interferujícího iontu dochází k překorigování signálu interferentu, což vede k falešně pozitivní odezvě signálu stanovované látky.

5.4.3 **Potlačení polyatomických interferencí pomocí kolizně/reakční cely**

Kolizně/reakční cely představuje moderní přístup k potlačení polyatomických interferencí v ICP hmotnostní spektrometrii. Cílem popsáných experimentů bylo najít optimální operační podmínky, za kterých lze úspěšně potlačit polyatomické interference s účinností stejnou či lepší, než pomocí studeného plazmatu nebo matematických korekcí. V rešeršní části se ukázalo, že optimálními podmínkami jsou druh kolizně/reakčního plynu a jeho průtok a nastavení napětí na hexapolu a kvadrupolu. Hledání optimálních operačních podmínek se provádí simulací signálu interferentu (roztok interferujícího prvku) a analytického signálu (roztok stanovované látky) a jejich vynesení proti změně sledovaného parametru (napětí na hexapolu a kvadrupolu), čili konstrukcí tzv. stop-křivek.

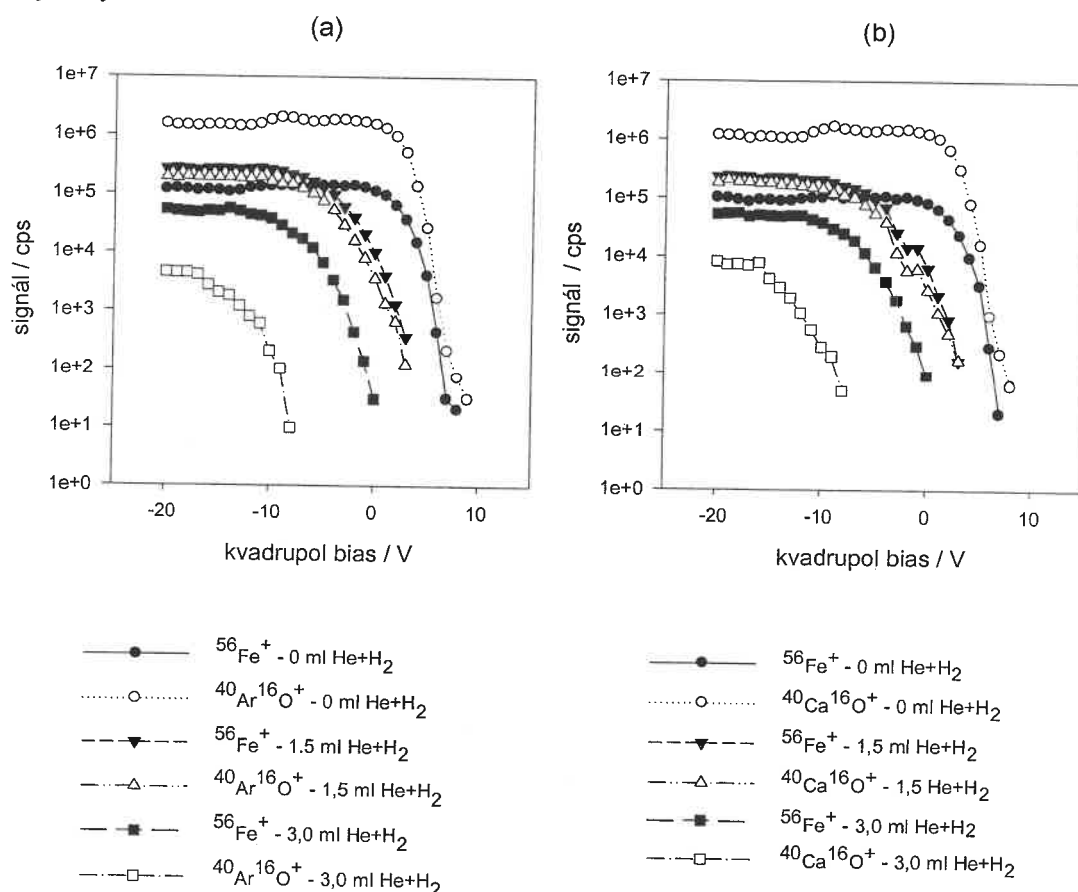
V následujících experimentech byly studovány optimální podmínky při použití kolizně/reakční cely pro potlačení interferencí na $m/z = 51$ (V), 56 (Fe), 75 (As) a 80 (Se). Kolizně/reakční plyn, doporučovaný pro PQ ExCell, použitý v tomto experimentu, je směs 7 % směs H_2 v He (TANNER *ET AL.*, 2002). Směs 1 % NH_3 v He je typickým kolizně/reakčním plynem spektrometrů vybavených dynamickou kolizně/reakční celou (DRC) (TANNER *ET AL.*, 2002) a pro typ spektrometru použitého v této práci se nedoporučuje vzhledem k potížím, jež mohou způsobit sekundární interferenty vzniklé reakcí NH_3 s ionty vstupujícími do kolizně/reakční cely, protože tento spektrometr nedisponuje možností eliminovat sekundární interferenty pomocí dynamické pásmové propusti. Cílem provedeného experimentu bylo porovnat účinnost obou typů kolizně/reakčních plynů a pokusit se nalézt optimální podmínky, za kterých by bylo možno použít plyn, obsahující NH_3 .

5.4.3.1 **Stanovení železa v prostředí vápenatých iontů**

A. Optimalizace parametrů kolizně/reakční cely

Operační podmínky kolizně/reakční cely byly optimalizovány na základě porovnání signálu analytu a interferentu v závislosti na změně napětí kvadrupolu (V_Q). V experimentu byla použita směs H_2/He , signál analytu byl simulován zaváděním roztoku obsahujícího $10 \mu g l^{-1}$ Fe, signál interferentu zaváděním roztoku Ca^{2+} o koncentraci $10 mg l^{-1}$. Napětí na hexapolu (V_H) bylo nastaveno v průběhu celého pokusu na $-10,0 V$, voltáž kvadrupolu byla zvyšována po $1 V$ od $-20 V$ do $+10 V$. Experiment byl proveden stejným způsobem ve třech variantách průtoku kolizně/reakčního plynu. Průběh analytického signálu a signálu interferentu je znázorněn graficky jako tzv. stop-křivky (**Graf 5.7**). Na **grafu 5.7 a**, popisujícího distribuci axiální kinetické energie $^{40}Ar^{16}O^+$, je patrné, že zvýšení průtoku kolizně/reakčního plynu vede ke snížení úrovně axiální kinetické energie polyatomu, ale i monoatomu analytu (^{56}Fe). Pokud není do cely zaváděn kolizně/reakční plyn, signál interferentu převyšuje signál analytu (**Graf 5.7 a, b**). Zvyšování napětí na kvadrupolu vede k poklesu obou sledovaných signálů. Výrazného poklesu je dosaženo až při určité

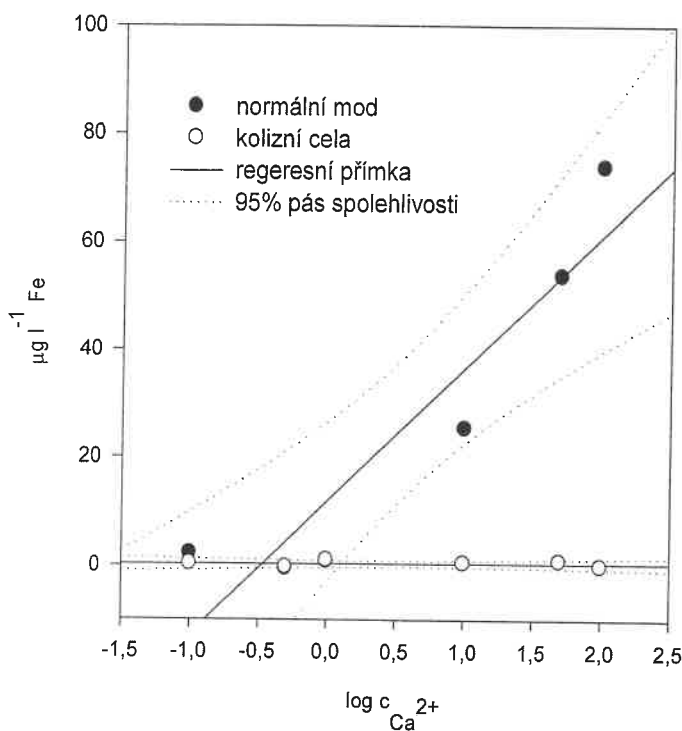
hodnotě V_Q , takže na průběhu obou signálů je zřetelná fáze konstantního signálu, *plato*. Tato fáze se výrazně zkracuje, pokud je cela tlakována kolizně/reakčním plynem (**Graf 5.7 a, b**). Zkracování fáze *plato* analytického signálu a signálu interferentu se ovšem neděje stejnoměrně, signál interferentu při průtoku kolizně/reakčního plynu okolo 3 ml min^{-1} nevykazuje téměř vůbec fázi konstantního signálu, ale se zvyšováním V_Q prudce klesá. Tento jev souvisí s faktem, že v cele dochází vlivem srážek iontů s kolizně/reakčním plynem k poklesu jejich axiální kinetické energie. Pokles energie monoatomů analytů je nižší než polyatomů interferentů, což potvrzují ve své práci YAMADA *ET AL.* (2002). Při $V_Q = -9,0 \text{ V}$ je signál interferentu potlačen o dva řády, zatímco signál analytu je téměř konstantní (**Graf 5.7 a, b**). Jak je vidět na **grafu 5.7**, pro oba typy interferentu ($^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ a $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$) platí stejné optimální podmínky, $V_H = -10 \text{ V}$; $V_Q = -9,0 \text{ V}$; průtok $\text{H}_2 / \text{He} = 3 \text{ ml min}^{-1}$. Tato konfigurace plně koresponduje se závěry učiněnými DEXTEREM *ET AL.* (2002) a v této konfiguraci jsou ionty o nižší axiální kinetické energii (polyatomické interferenty) diskriminovány vytvořením potenciálové bariéry o výšce 1 V.



Graf 5.7 Signál analytu (^{56}Fe) a interferentu (a – $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$; b – $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$) v závislosti na změně napětí kvadrupolu; napětí na hexapolu je nastaveno fixně na -10 V .

B. Ověření optimalizovaných parametrů kolizně/reakční cely

Optimalizované podmínky kolizně/reakční cely byly ověřeny analýzou experimentu skládajícího se z modelových vzorků shodného složení jako v experimentu popsáném v kapitole 4.2.1. Modelové vzorky obsahovaly Ca^{2+} ionty v rozsahu koncentrací dle



Graf 5.8 Ověření účinnosti kolizně/reakční cely v potlačení polyatomické interference $^{40}Ca^{16}O^+$; plnými body je vyznačena varianta bez použití kolizně/reakční cely.

nastavení V_H , V_Q a průtoku kolizně/reakčního plynu před-stavuje dostatečně účinný nástroj potlačení polyatomických interferencí při stanovení Fe v prostředí obsahujícím Ca^{2+} .

5.4.3.2 Stanovení vanadu a arzenu v prostředí chloridových iontů

V tomto experimentu byly hledány optimální podmínky kolizně/reakční cely při potlačení polyatomických interferencí na $m/z = 51$ (V) a 75 (As) v roztocích obsahujících Cl^- ionty. V první části bylo pomocí stop-křivek hledáno správné nastavení V_Q a V_H , následně byl hledán optimální průtok kolizně/reakčního plynu a v závěru byly nalezené podmínky ověřeny analýzou modelových vzorků obsahujících standardní referenční materiál NIST s přidavkem HCl v koncentračním gradientu v rozsahu uvedeném v **tabulce 4.3**. Tímto postupem byly testovány dva kolizně/reakční plyny, H_2/He a NH_3/He , a jejich účinnost byla porovnána. Mimo zmíněného V a As byly sledovány další prvky interferované na základě argonových polyatomických iontů, jde o ^{56}Fe a ^{80}Se ($^{80}Ar_2^+$). Schéma experimentu je popsáno v kapitole 4.4.3.

A. Optimalizace parametrů kolizně/reakční cely

Optimální nastavení V_Q a V_H bylo nalezeno pomocí stop křivek. Konstruované stop křivky (**Grafy 5.9 a 5.10**) se vztahují k daným modelovým roztokům, takže nelze porovnávat signály analytu a interferentu z hlediska absolutních hodnot, ale pouze z

tabulky 4.3. Závislost stanovení Fe na koncentraci Ca^{2+} je znázorněna v **grafu 5.8** spolu s variantou analyzovaných vzorků bez použití techniky kolizně/reakční cely. Na **grafu 5.8** je dostatečně demonstrováno, že nalezené operační podmínky kolizně/reakční cely jsou z hlediska potlačení sledovaných interferujících polyatomických iontů optimální v celém stanoveném rozsahu Ca^{2+} . Získaná data byla podrobena regresní analýze a na 5 % hladině významnosti nebyl nalezen dostatek důkazů pro zamítnutí nulové hypotézy neexistence závislosti mezi stanovením Fe a rušivým vlivem Ca^{2+} iontů ($R^2 = 0,013$; $p > 0,99$).

Kolizně/reakční cely provozovaná za optimálního

hlediska trendů jejich průběhu. Ve druhé části experimentu bylo cílem najít pro modelové vzorky optimální průtoky kolizně/reakčních plynů (**Graf 5.11**).

a) Směs H₂ / He jako kolizně/reakční plyn

Na **grafu 5.9** je znázorněn průběh analytického signálu (roztok 100 μg l⁻¹ V) a signálu interferentu (³⁵Cl¹⁶O⁺ prostřednictvím roztoku 0.5 M HCl) v závislosti na nastavení V_H (varianty a, b, c, d, e pro +10,0 V; +5,0 V; 0,0 V; -5,0V; -10,0V) a V_Q (v rozsahu -15,0 V až +9,0 V pro každou variantu a, b, c, d, e) při použití směsi H₂ / He jako kolizně/reakčního plynu.

Obecně lze konstatovat, že u všech testovaných variant dochází k poklesu analytického signálu a signálu interferentu při zvýšení napětí na kvadrupolu. Na **grafu 5.9 a, b, c, d, e** je rovněž patrné, že k výraznému poklesu signálů analytu a interferentu dochází až od určité hodnoty V_Q, takže v určitém intervalu hodnot V_Q je signál konstantní (fáze *plato* na grafu). S poklesem hodnoty V_H dochází ke zkracování fáze *plato*, takže k výraznému poklesu analytického signálu a signálu interference pro V_H = +10,0 V dochází při V_Q > +4,0 V. V intervalu hodnot V_Q -15,0 až +4,0 V je analytický signál téměř konstantní (**Graf 5.9 a**). U Varianty pro V_H = +5,0 V je zlomový bod potenciálu kvadrupolu už při 0,0 V (**Graf 5.9 b**) a při V_H = 0,0 V dochází k výraznému poklesu signálů už při V > -3,0 V (**Graf 5.9 c**). Průběh analytického signálu a signálu interference je identický u variant kdy V_H = +10,0 a +5,0 V. Fáze *plato* se u signálu interference zkracuje v závislosti na snižování V_H. Při nastavení V_H = 0,0 V dochází k rozlišení průběhu signálu analytu a interferentu při V_Q > -3,0 V. Strmost poklesu signálu interferentu je nad tuto hodnotu větší, než u analytu. Při nastavení záporného V_H (**Graf 5.9 d, e**) roste strmost průběhu signálu interferentu oproti analytu. Při nastavení V_H na -10,0 V, je oblast konstantního signálu interferentu v závislosti na V_Q minimální (od -15,0 V do -12,0 V). Nad hodnotu V_Q = -12,0 V klesá signál interferentu velmi prudce, zatímco signál analytu je konstantní v rozsahu hodnot napětí na kvadrupolu od -15,0 V do -8,0 V. Při V_Q -5,0 V dochází k velmi mírnému poklesu analytického signálu, zatímco signál interferentu klesl o více než jeden řád (**Graf 5.9 e**). Na tomto posledním grafu je nejlépe demonstrována možnost rozlišení signálu analytu a interferentu. Při využití směsi helia a vodíku jako kolizně/reakčního plynu je optimální řešení nastavení hexapolu a kvadrupolu v souladu s tím, co pozorovali jiní autoři (YAMADA ET AL., 2002) a souvisí s efektem diskriminace kinetické energie iontů. Naopak, zvýšení reaktivnosti cely v důsledku snížení počáteční kinetické energie iontů prostřednictvím pozitivního napětí na hexapolu (BOULYGA ET AL., 2001) zde zřejmě není hlavním mechanismem potlačení polyatomické interference ³⁵Cl¹⁶O⁺.

b) Směs NH₃ / He jako kolizně/reakční plyn

Průběh signálu analytu na *m/z* 51 (100ppb V) a interferentu (0.5M HCl) v závislosti na nastavení V_H (+10,0 V až -10,0 V) a V_Q (rozsahu od -15,0 V do +9,0 V) při použití směsi He/NH₃ jako kolizně/reakčního plynu je uveden v **grafu 5.10 a-e**. Patrný rozdíl při použití NH₃ jako reaktivního plynu (**Graf 5.10**) oproti vodíku (**Graf 5.9**) je ve větším potlačení signálu interferentu. Stejně jako u vodíku má na průběh obou sledovaných signálů v závislosti na nastavení V_Q vliv V_H. Snižování napětí na hexapolu (V_H) vede ke zkracování fáze *plato* na průběhu obou signálů (**Graf 5.10a – e**). Trendy poklesu signálů analytu a interferentu jsou u daných hodnot V_H stejné u H₂ i NH₃, ale

z hlediska absolutních hodnot signálů dochází k většímu potlačení interferentu u NH_3 . Největšího rozdílu mezi analytickým signálem a interferencí bylo dosaženo při $V_H = +10.0 \text{ V}$ a $V_Q = -10.0 \text{ V}$ (**Graf 5.10 a, e**). Při $V_H = +10,0 \text{ V}$ (**Graf 5.10 a**) je analytický signál konstantní v rozsahu hodnot V_Q od $-15,0 \text{ V}$ do $0,0 \text{ V}$, stejně jako signál interference, který je přibližně o dva řády nižší. Při $V_Q > 0$ dochází k prudkému poklesu obou sledovaných signálů. U varianty $V_H = -10,0 \text{ V}$ (**Graf 5.10 e**) je analytický signál konstantní v rozsahu hodnot V_Q od $-15,0 \text{ V}$ do $-5,0 \text{ V}$; signál interference má v celém rozsahu hodnot V_Q klesající průběh. Při $V_Q > -5,0 \text{ V}$ dochází k prudkému poklesu analytického signálu.

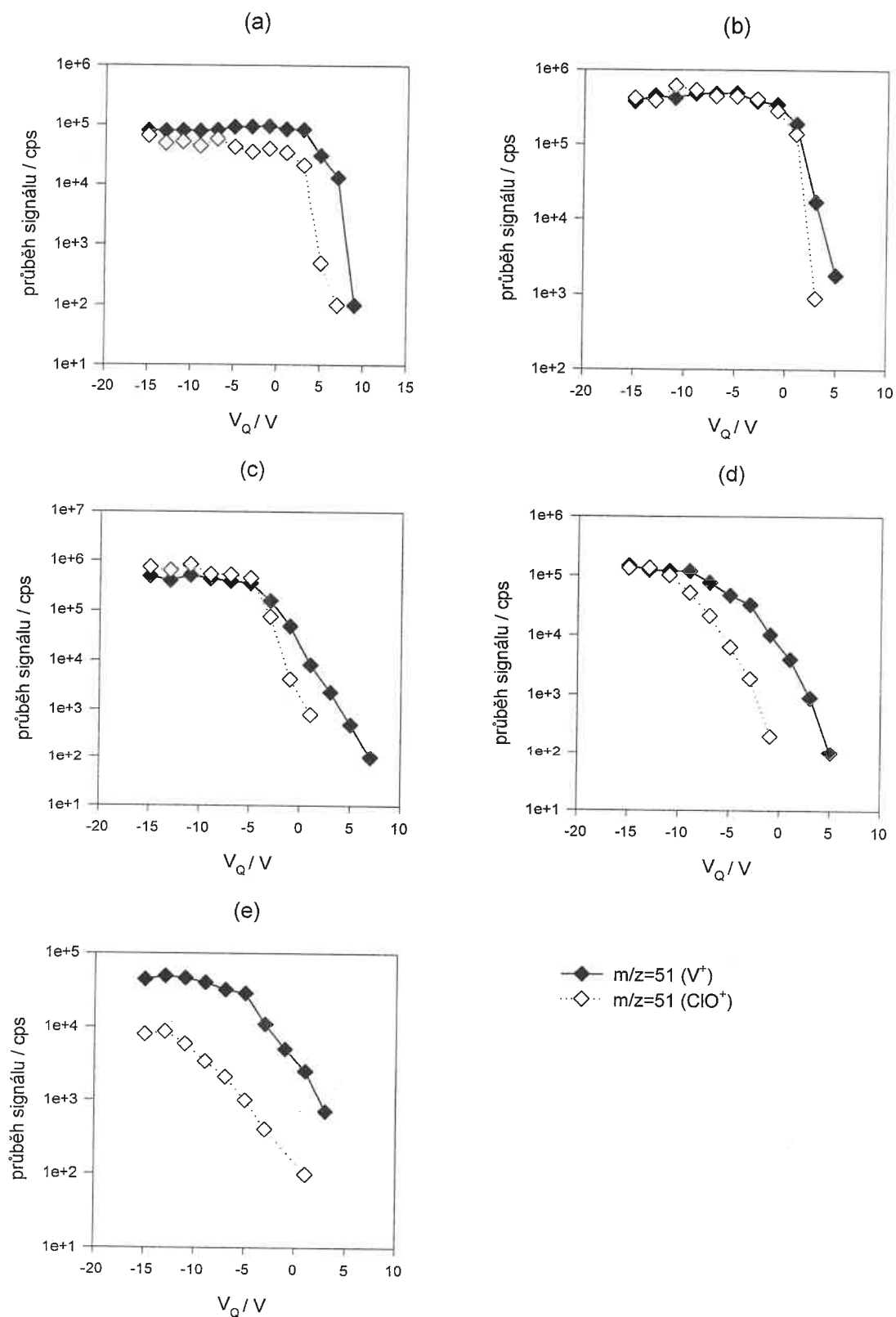
Jak už bylo řečeno, největší rozdíl mezi analytickým signálem a signálem interference byl nalezen při $V_H = +10,0 \text{ V}$ (**Graf 5.10 a**). Toto nastavení bylo přijato jako optimální a V_Q byl nastaven na $-7,0 \text{ V}$ (střed *plato* fáze).

c) Optimalizace průtoků kolizně/reakčních plynů

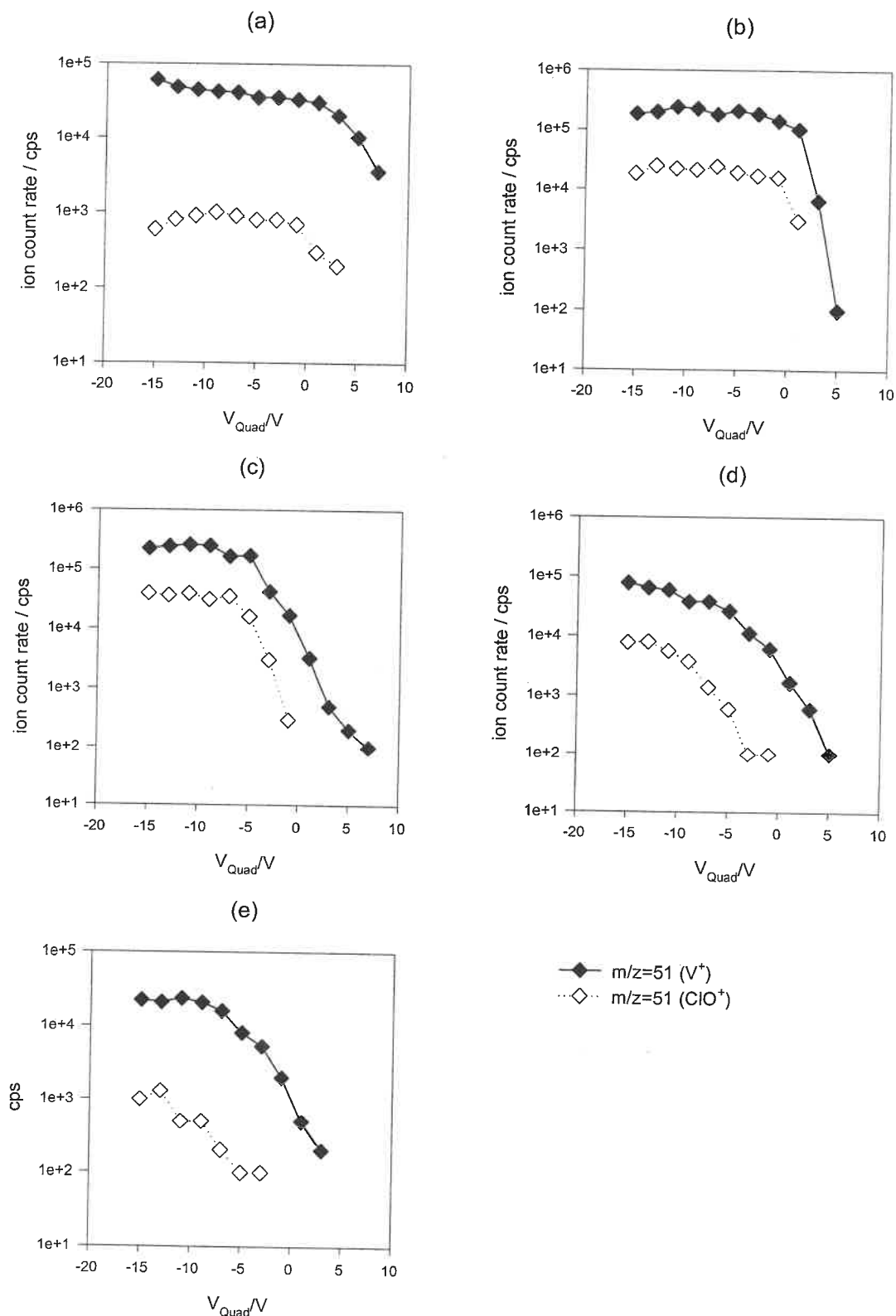
Pro oba testované kolizně/reakční plyny byly nastaveny optimální podmínky V_H a V_Q (**Grafy 5.9 a 5.10**). Při těchto podmínkách byl optimalizován průtok kolizního plynu (H_2 / He a NH_3 / He , **Graf 5.11 a, b, c, d**). Zvyšováním průtoků H_2 / He dochází u V k poklesu analytického signálu a signálu interferentu (**Graf 5.11 a**). Při průtoku okolo $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ je dokonce signál interferentu vyšší, než signál analytu. Strmost poklesu signálu interferentu je vyšší, než u analytu v rozsahu průtoků $1,5 \text{ ml min}^{-1}$ – $2,5 \text{ ml min}^{-1}$. Další zvyšování průtoku se projevuje výrazným poklesem analytického signálu (**Graf 5.11 a**).

Při použití amoniaku jako kolizně/reakčního plynu (**Graf 5.11 c**) je úroveň signálu interferentu vyšší než u analytu v bodě $0,5 \text{ ml min}^{-1}$. Další zvyšování průtoku vede k rovnoměrnému poklesu signálu interference, zatímco analytický signál mírně roste. Při průtoku okolo $1,8 \text{ ml min}^{-1}$ dochází ke zlomovému bodu na křivce signálu interferentu (**Graf 5.11 c**). Nad $1,8 \text{ ml min}^{-1}$ klesá signál interferentu velmi prudce. Analytický signál dále roste až k maximu odpovídajícímu průtoku $2,5 \text{ ml min}^{-1}$, nad tuto hodnotu jen velmi mírně klesá; v bodě $3,5 \text{ ml min}^{-1}$ dosahuje zpět počáteční úrovně, zatímco signál interferentu je zhruba o tři řády nižší (**Graf 5.11 c**).

Porovnáním obou kolizně/reakčních plynů (**Graf 5.11**) i pro ostatní sledované analyty lze dospět k závěru, že při použití směsi NH_3 / He za nalezených optimálních podmínek V_H a V_Q je dosaženo lepšího potlačení interferujících polyatomických iontů, na příkladu V jde až o několikanásobné zlepšení. U směsi H_2 / He byl optimální průtok nalezen okolo $2,5 \text{ ml min}^{-1}$, kdy dochází k potlačení signálu interference na hmotě 51 o cca jeden řád. U směsi He / NH_3 byl optimální průtok nalezen okolo $3,5 \text{ ml min}^{-1}$, kdy na příkladu V (**Graf 5.11 c**) byl interferent potlačen až o tři řády, zatímco analytický signál zůstal na počáteční úrovni.



Graf 5.9 Distribuce analytického signálu V^+ (plné značky) a signálu interferentu $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ (nešrafované značky) v závislosti na napětí na kvadrupolu při použití H_2/He jako kolizně/reakčního plynu; grafy a-e korespondují s napětím V_H +10,0 V, +5,0 V, 0,0 V, -5,0 V, -10,0 V, v tomto pořadí.



Graf 5.10 Distribuce analytického signálu V^+ (plné značky) a signálu interferentu $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ (nešrafované značky) v závislosti na napětí na kvadrupolu při použití NH_3 / He jako kolizně/reakčního plynu; grafy a-e korespondují s napětím V_{H} +10,0 V, +5,0 V, 0,0 V, -5,0 V, -10,0 V, v tomto pořadí.

B. Stanovení V, Fe, As a Se za optimálních podmínek

Při nalezených optimálních podmínkách (V_Q , V_H a průtok kolizně/reakčního plynu) pro směs H_2 / He a NH_3 / He byly stanoveny V, Fe, As, Se ($m/z = 51, 56, 75$ a 80 , v tomto pořadí) ve standardním referenčním materiálu NIST 1640 s přídatkem HCl (koncentrační gradient od $0,0 \text{ mg l}^{-1}$ do 4000 mg l^{-1} , **Tab. 4.3**). Výsledky stanovení V a As v závislosti na obsahu chloridů jsou uvedeny v **tabulce 5.7**. Správnost analýzy byla ověřena pomocí výpočtu Z-skore (**rovnice 4.7**)

Tabulka 5.8 udává dosažené detekční limity pro obě použité směsi kolizně/reakčního plynu. Porovnávat detekční limity s těmi, které jsou uváděny v literatuře může být obtížné z několika důvodů. Způsob jejich výpočtu buď není zcela jasný (BOULYGA *ET AL.*, 2001) nebo je odlišný od běžně užívaného trojnásobku směrodatné odchylky z deseti opakování instrumentálního blanku (NIEMELÄ *ET AL.*, 2003). Obecně, lepšího limitu detekce lze dosáhnout u daného prvku optimalizací experimentálních podmínek pro tento daný prvek (BOULYGA *ET AL.*, 2001). Publikované detekční limity mohou představovat nejnižší dosažitelné hodnoty pro jednotlivé analyty, nebo průměrné limity pro uváděnou metodu při multielementárním stanovení, což je důležité rozlišovat. V této práci jsou uváděné detekční limity V, Fe, As a Se vypočteny jako trojnásobek směrodatné odchylky z deseti opakování instrumentálního blanku a jsou získány na základě optimalizace parametrů kolizně/reakční cely při stanovení V v chloridové matrici. Dosažené detekční limity V pro obě studované směsi kolizně/reakčního plynu jsou dobře srovnatelné s publikovanými výsledky. U instrumentu s DRC uvádějí NIXON *ET AL.* (2002) u V 28 ng l^{-1} (ve srovnání s dosaženým 36 ng l^{-1} pro H_2 / He a 12 ng l^{-1} pro NH_3 / He , **Tab. 5.8**). Lepších detekčních limitů bylo dosaženo za použití směsi NH_3 / He u Fe a Se (**Tab. 5.8**). Při stanovení As byly detekční limity u obou směsí stejné (27 ng l^{-1}). Jiní autoři (BOULYGA *ET AL.*, 2001) uvádějí nižší limity detekce na Fe, As a Se, ale není zcela jasný postup jejich výpočtu.

Při porovnání Z-skore dosažených výsledků analýzy SRM NIST 1640 s přídatkem HCl (**Tab. 5.7**) je patrný rozdíl v účinnosti potlačení polyatomické interference na $m/z = 51$ ($^{35}Cl^{16}O^+$) obou testovaných směsí kolizně/reakčního plynu. Při použití směsi H_2 / He dochází na $m/z = 51$ se vzrůstající koncentrací Cl^- k nadhodnocování. Při koncentraci Cl^- 250 mg l^{-1} je Z-skore (V) = 2,7 (**Tab. 5.7**), což znamená problematický výsledek (JORHEM *ET AL.*, 2001). Při dvojnásobné koncentraci Cl^- je Z-skore (V) = 5,7, což je mimo akceptovatelnou mez. Další zvyšování koncentrace Cl^- vede k dalšímu nadhodnocování, takže při $c(Cl^-) = 400 \text{ mg l}^{-1}$ je Z-skore (V) = 40 (**Tab. 5.7**). Použití směsi NH_3 / He pro potlačení chloridové interference na $m/z = 51$ je účinnější oproti směsi H_2 / He . Vypočtené hodnoty Z-skore jsou pro všechny zvolené koncentrace Cl^- aniontů v akceptovatelné oblasti (**Tab. 5.7**) a získaná data jsou vysoce konzistentní. Směrodatné odchylky vypočtené z pěti opakování měření jsou nízké a minimálně odlišné, což ukazuje na velmi stabilní signál i při vysokých hodnotách koncentrace Cl^- aniontů. Potlačení chloridové interference na $m/z = 75$ ($^{40}Ar^{35}Cl^+$) je u obou studovaných směsí plynů dostatečné a všechny hodnoty Z-skore leží v akceptovatelné oblasti (**Tab. 5.7**).

Mimo V a As bylo stanovováno i Fe a Se na $m/z = 56$ a 80 . Při použití směsi H_2 / He byla nalezená hodnota obsahu Fe $32,8 \pm 1,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ a při použití směsi NH_3 / He $33,1 \pm 0,8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ($n = 6$) (certifikováno – $34,4 \pm 1,6$). Odpovídající hodnoty Z-skore jsou $-0,4$ pro H_2 / He a $-0,3$ pro NH_3 / He . Výsledky stanovení Se jsou u obou studovaných směsí plynů akceptovatelné ($21,0 \pm 0,49$, Z-skore = $-0,4$ a $21,5 \pm 0,52$, Z-skore = $-0,2$ u H_2 / He a NH_3 / He , v tomto pořadí).

Při řešení polyatomických interferencí Cl^- je na základě výsledků analýz referenčního materiálu NIST možno shrnout, že při optimálním nastavení V_Q a V_H a optimálním průtoku kolizně/reakčního plynu lze úspěšně potlačit interference na $m/z = 56, 75, 80$ při použití 7 % směsi H_2 / He jako kolizně/reakčního plynu a interference na $m/z = 51, 56, 75, 80$ při použití 1 % směsi NH_3 / He . Nastavení V_Q a V_H v prvním případě odpovídá diskriminaci kinetické energie iontů (YAMADA *ET AL.*, 2002), která je hlavním mechanismem rozlišení analytů a interferentů, ve druhém případě je klíčovým efektem snížení axiální kinetické energie iontů vstupujících do kolizní cely aplikací „retardačního“ potenciálu (DEXTER *ET AL.*, 2002), čím dochází ke zvýšení reaktivnosti kolizně/reakční cely. Rozlišení analytů a interferentů se potom děje reakcí s amoniakem obsaženým v kolizně/reakčním plynu.

Tab. 5.7 Stanovení V a As ve vzorku NIST 1640 s přidavkem Cl^- ; Z-skore bylo vypočteno pro certifikované hodnoty V a As (13.01 ± 0.37 a $26.71 \pm 0.41 \mu\text{g L}^{-1}$, v tomto pořadí).

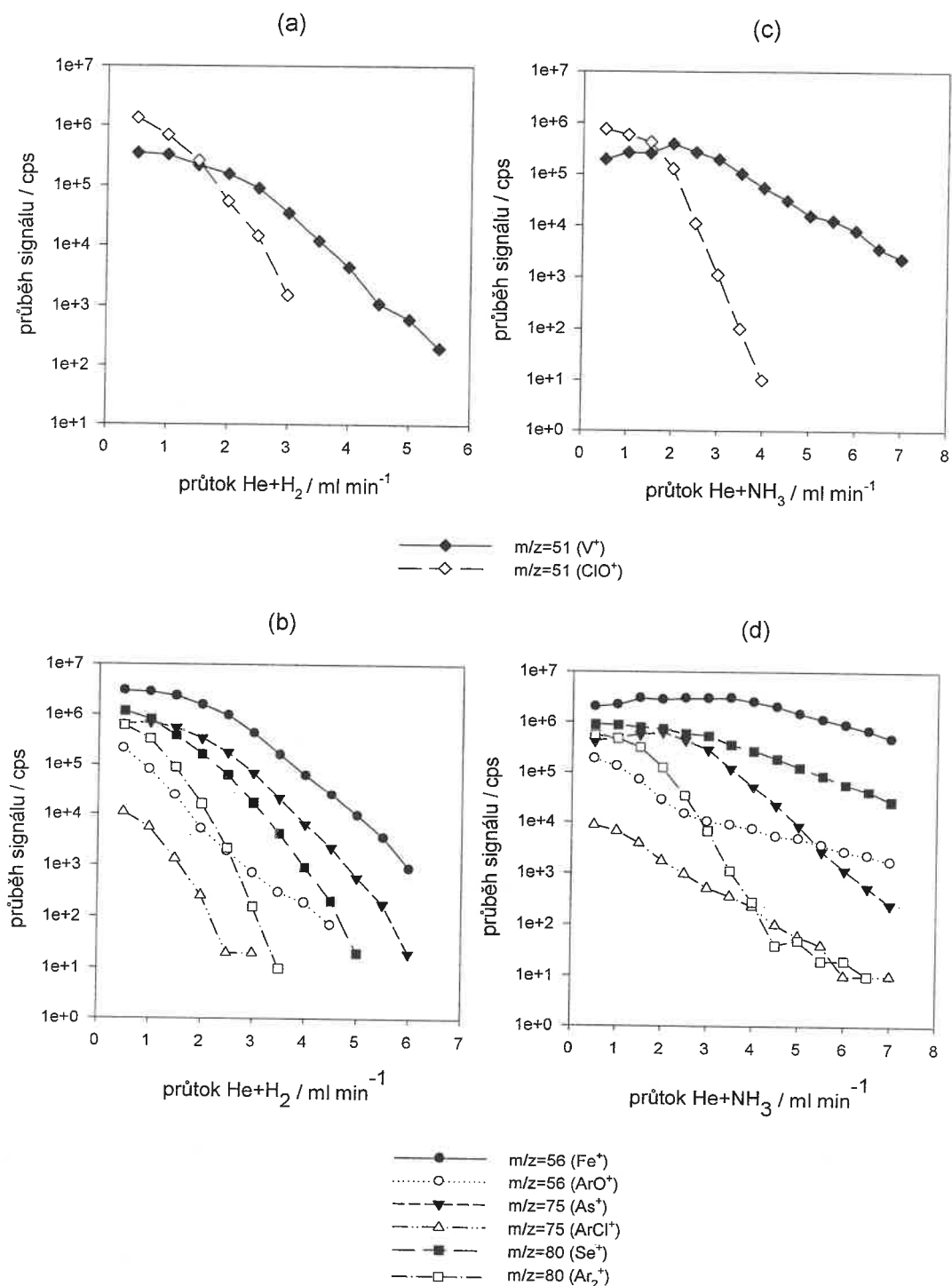
| H_2 / He jako kolizně/reakční plyn | | | | |
|---|----------------------------|---------|------------------------------------|---------|
| $\text{Cl}^- (\text{mg l}^{-1})$ | $V (\mu\text{g l}^{-1})^a$ | Z-skore | $\text{As} (\mu\text{g l}^{-1})^a$ | Z-skore |
| 0,00 | $13,1 \pm 0,27$ | 0.1 | $24,4 \pm 0,57$ | -0,7 |
| 0,25 | $17,9 \pm 0,81$ | 2.7 | $25,6 \pm 0,23$ | -0,3 |
| 0,50 | $23,2 \pm 0,49$ | 5.7 | $26,8 \pm 0,42$ | 0,0 |
| 1,00 | $32,3 \pm 1,51$ | 11 | $27,1 \pm 0,61$ | 0,1 |
| 2,00 | $49,3 \pm 1,45$ | 20 | $26,8 \pm 0,32$ | 0,0 |
| 4,00 | $85,4 \pm 1,82$ | 40 | $27,2 \pm 0,38$ | 0,1 |
| NH_3 / He jako kolizně/reakční plyn | | | | |
| $\text{Cl}^- (\text{mol l}^{-1})$ | $V (\mu\text{g l}^{-1})^a$ | Z-skore | $\text{As} (\mu\text{g l}^{-1})^a$ | Z-skore |
| 0,00 | $13,7 \pm 0,38$ | 0.4 | $25,5 \pm 0,34$ | -0,4 |
| 0,25 | $13,4 \pm 0,38$ | 0.2 | $26,1 \pm 0,31$ | -0,2 |
| 0,50 | $13,4 \pm 0,26$ | 0.2 | $26,7 \pm 0,29$ | 0,0 |
| 1,00 | $13,5 \pm 0,30$ | 0.3 | $26,9 \pm 0,44$ | -0,1 |
| 2,00 | $13,5 \pm 0,42$ | 0.3 | $25,9 \pm 0,52$ | -0,2 |
| 4,00 | $13,5 \pm 0,33$ | 0.3 | $26,7 \pm 0,58$ | 0,0 |

^aprůměr \pm SD (n=5)

Tab. 5.8 Dosažené detekční limity (ng l^{-1}) stanovení V, Fe, As a Se pomocí kolizně/reakční cely za nalezených optimálních podmínek.

| Analyt | Detekční limit (ng l^{-1}) ^a | |
|------------------|--|-------------------|
| | He/ H_2 | He/ NH_3 |
| ^{51}V | 36 | 24 |
| ^{56}Fe | 40 | 30 |
| ^{75}As | 27 | 27 |
| ^{80}Se | 30 | 11 |

^aLOD = $3\rho_{\text{blanku}}$



Graf 5.11 Analytický signál (plné značky) a signál interference (nešrafované značky) jako funkce průtoku kolizně/reakčního plynu za nalezených optimálních hodnot V_Q a V_H (H_2 / He : $V_Q = -8,0 \text{ V}$; $V_H = -10,0 \text{ V}$; NH_3 / He : $V_Q = -7,0 \text{ V}$; $V_H = +10,0 \text{ V}$).

6. Závěry

Výsledky disertační práce lze shrnout do několika závěrů:

1. vysokofrekvenčním polem buzené plazma představuje účinný elektrochemický zdroj iontů pro hmotnostní spektrometrii. Ačkoli jde o zdroj relativně stabilní, vlivem působení matrice vzorku může docházet ke kolísání analytického signálu vlivem nespektrálních interferencí. K výkyvům analytického signálu v čase dochází také v důsledku usazování solí ve šterbině přístrojového rozhraní. Stabilita analytického signálu má přímý vliv na opakovatelnost metody. Předcházet nespektrálním interferencím lze dostatečným ředěním a správnou optimalizací parametrů iontové optiky. Výkyvy analytického signálu je nutné korigovat metodou vnitřní standardizace. Volba daného prvku vnitřního standardu se provádí s ohledem na složení analyzovaného vzorku. V technice vnitřní standardizace je nutné použít multiprvkové schéma tak, aby prvky vnitřního standardu byly rovnoměrně rozloženy v stanovovaném hmotnostním spektru analytů. Technika vnitřní standardizace dovoluje identifikovat charakter chyb vnášených do analytického procesu maticí vzorku,

2. při posouzení rušivých vlivů základních kationtů na stanovení mikroelementů v povrchových vodách byla nalezena statisticky významná závislost mezi zvolenou koncentrací Ca^{2+} iontů a stanovením Fe na $m/z = 56$, Ni na $m/z = 60$ a mezi zvolenou koncentrací K^+ a stanovením Mn na $m/z = 55$. U povrchových vod, vzhledem k udávaným průměrným koncentracím hlavních kationtů a stopových součástí, nelze zanedbat rušivý vliv Ca^{2+} při stanovení Fe, které je dále limitováno interferencí Ar^+ iontů. Projev této interference je také ovlivněn nespektrálními vlivy matričních prvků v analyzovaném vzorku. Obtížně se stanovuje Se na $m/z = 82$ vlivem nízké citlivosti tohoto izotopu. Izotop ^{80}Se nelze v základním modu přístroje pro stanovení použít, protože je silně interferován iontem $^{80}\text{Ar}_2^+$. Míra této interference je rovněž závislá na vlivu matričního složení ve stanovovaném vzorku,

3. při vyhodnocení rušivých vlivů hlavních aniontů v povrchových vodách se ukázal statisticky významný vliv koncentrace Cl^- iontů na stanovení V na $m/z = 51$, Cr na $m/z = 52$ a As na $m/z = 75$. Rušivý vliv Cl^- na $m/z = 51$ a 75 nelze s hlediska složení povrchových vod zanedbat,

4. přístup k řešení rušivých vlivů hlavních kationtů a aniontů při stanovení stopových prvků metodou ICP-MS byl rozdělen do třech okruhů: eliminace interferencí metodou studeného plazmatu (i), metodou matematických korekcí (ii) a pomocí kolizně/reakční cely (iii).

Ad (i) metodou studeného plazmatu lze řešit pouze oxidové polyatomické interference (např. $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$), pokud jejich prekurzorem není některý snadno ionizovatelný prvek. V případě interference Ca^{2+} při stanovení Fe na $m/z = 56$ nelze metodou studeného plazmatu eliminovat rušivý vliv polyatomického iontu $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, protože i při snížení příkonu do plazmatu je míra ionizace Ca vysoká,

Ad (ii) metoda eliminace polyatomických interferencí pomocí matematických korekcí je limitována použitím izotopu, který slouží k přepočtu signálu interferentu. Izotop tvořící interferent a izotop, který slouží pro výpočet úrovně jeho signálu musí splňovat podmínku stejné nebo podobné abundance. V provedených experimentech tuto podmínku splňovaly izotopy ^{37}Cl a ^{35}Cl , použité pro korekci $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ při stanovení As na $m/z = 75$.

V opačném případě, např. při stanovení Fe na $m/z = 56$ a korekci interference $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ pomocí izotopu ^{43}Ca dochází v oblasti nízkých koncentrací Ca^{2+} k falešně pozitivní chybě stanovení. Matematickými korekcemi se nepodařilo zcela eliminovat závislost stanovení As na koncentraci Cl^- , ale pouze ji potlačit na přijatelnou míru.

Ad (iii) v technice kolizně/reakční cely existují dva přístupy lišící se charakterem mechanismu rozlišení analytu a interferentu. První způsob spočívá v uplatnění srážek interferentu s atomy nebo molekulami kolizního plynu, které samy o sobě k eliminaci nestačí, ale dochází při nich ke snížení axiální kinetické energie iontů. U polyatomů interferentů dochází k větším ztrátám kinetické energie, než u monoatomů analytů. Pokud je ustavena vhodná potenciálová bariéra mezi hexapolem kolizní cely a kvadrupolem analyzátoru, proniknou jí jen ionty o relativně vyšší axiální kinetické energii, v ideálním případě pouze ionty analytů. Tímto mechanismem, nazývajícím se diskriminace kinetické energie iontů (KED), se podařilo účinně eliminovat interference na $m/z = 56, 75$ a 80 . Potlačení interferujících Cl^- iontů při stanovení V na $m/z = 51$ nebylo účinné. Kolizně/reakční plyn, doporučený pro tento typ přístroje je směs H_2 / He . Pokud je použit plyn s reaktivnější složkou, např. NH_3 , jsou klíčovým mechanismem potlačení interferentů specifické iontově-molekulové reakce. Při použití reaktivnějšího plynu je možné aplikací retardačního potenciálu na vstupu kolizní cely snížit počáteční kinetickou energii iontů a tím výrazně zvýšit reaktivnost cely. Jedná se o efekt počáteční kinetické energie iontů (IKEE), který představuje druhý přístup rozlišení analytů a interferentů, na bázi iontově-molekulových reakcí. Ukázalo se, že pomocí popsaného efektu za použití směsi NH_3 / He efektivně eliminovat všechny zjištěné interferující vlivy hlavních kationtů a aniontů v povrchových vodách, ačkoli směs NH_3 / He není pro použitý typ přístroje doporučována a optimalizace parametrů kolizně/reakční cely v tomto případě nebyla dosud publikována.

7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- Ahlers, W. W. – Reid, M. R. – Kim, J. P. – Hunter, K. A.: Contamination-free sample collection and handling protocols for trace-elements in natural fresh waters. *Australian Journal of Marine and Freshwater Research*, 41, 1990, 713-720.
- Alexio, P. C. – Nobrega, J. A. : Direct determination of iron and selenium in bovine milk by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, 83, 2003, 457-462.
- Allibone, J. – Fatemian, E. – Walker, P. J.: Determination of mercury in potable water by ICP-MS using gold as a stabilising agent. *Journal of Analytical Atomic Spectroscopy*, 14, 1999, 235-239.
- Ariza, J. L. G. – Morales, E. – Sanches-Rodas, D. – Giraldez, I.: Stability of chemical species in environmental matrices. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 19, 2000, 200-209.
- Aster, B. – Burba, P. – Broekaert, J. A. C.: Analytical fractionation of aquatic humic substances and their metal species by means of multistage ultrafiltration. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 354, 1996, 722-728.
- Bandura, D. R. – Baranov, V. I. – Tanner, S. D.: Detection of ultra-trace phosphorous and sulfur by quadrupole ICP-MS with dynamic reaction cell. *Analytical Chemistry*, 74, 2002, 1497-1502.
- Bandura, D. R. – Baranov, V. I. – Tanner, S. D.: Effect of collisional damping and reaction in a dynamic reaction cell on the precision of isotope ratio measurements. *Fresenius' Journal of Analytical chemistry*, 15, 2000, 921-928.
- Bandura, D. R. – Baranov, V. I. – Tanner, S. D.: Reaction chemistry and collisional processes in multipole devices for resolving isobaric interferences in ICP-MS. *Fresenius' Journal of Analytical chemistry*, 370, 2001, 454-470.
- Baranov, V. – Javahery, G. – Hopkinson, A. C. – Bohme, D. K.: Intrinsic coordination properties of iron in FeO^+ : kinetics at 294 ± 3 K for gas-phase reactions of the ground states of Fe^+ and FeO^+ with inorganic ligands containing hydrogen, nitrogen, and oxygen. *Journal of American Society*, 117, 1995, 12801-12809.
- Baranov, V. I. – Tanner, S. D.: A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-DRC-MS) Part I. The rf-field energy contribution in thermodynamics of ion-molecule reactions. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, 1999, 1133-1142.
- Barek, J. – Fogg, A. G. – Muck, A. – Zima, J.: Polarography and voltametry at mercury electrodes. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 31, 2001, 291-309.
- Barnes, R. M. – Yang, P. Y.: Effect of coil configuration on simulation of an inductively coupled plasma discharge. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 45, 1990, 951-953.
- Barrow, N. J.: The four laws of soil chemistry: the Leeper lecture 1998. *Australian Journal of Soil Research*, 37, 1999, 787 – 829.
- Batley, G. E.: Quality assurance in environmental monitoring. *Marine Pollution Bulletin*, 39, 1999, 23-31.
- Bendl, J.: Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem ICP-MS. In: *Otruba, V. (ed.): Spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Masarykova univerzita v Brně*, 2001, 148-158.
- Benjamin, M. M. – Leckie, J. O.: Competitive adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 83, 1981, 410-419.

- Benoit, G. – Hunter, K. S. – Rozan, T. F.: Sources of trace metal contamination artifacts during collection, handling, and analysis of freshwaters. *Analytical Chemistry*, 69, 1997, 1006-1011.
- Benoliel, M. J.: Sample storage for inorganic-compounds in surface-water – A review. *International Journal of Environmental Chemistry*, 57, 1994, 197-206.
- Bollinger, D. S. – Schleisman, A. J.: Analysis of high purity acids using a dynamic reaction cell ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 20, 1999, 46-62.
- Boulyga, S. F. – Becker, J. S.: ICP-MS with hexapole collision cell for isotope ratio measurements of Ca, Fe and Se. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 370, 2001, 618-623.
- Boulyga, S. F. – Dietze, H-J. – Becker, J. S.: Performance of ICP-MS with hexapole collision cell and application for determination of trace elements in bio-assays. *Microchimica Acta*, 137, 2001, 93-103.
- Boumans, P. W. J. M. – Vrakking, J. J. A. M.: Detection limits of about 350 prominent lines of 65 elements observed in 50 and 27 MHz inductively coupled plasmas (ICP): Effects of source characteristic, noise and spectral bandwidth „standard“ values for the 50 MHz ICP. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 42, 1987, 553-579.
- Boyle, J.: A comparison of two methods for estimating the organic matter content of sediments. *Journal of Paleolimnology*, 00, 2003, 1-3.
- Brown, G. E. – Parks, G. A.: Sorption of trace elements on mineral surfaces: Modern perspectives from spectroscopic studies, and comments on sorption in the marine environment. *International Geology Review*, 43, 2001, 96-1073.
- Buykx, S. E. J. – Cleven, R. F. M. J. – Hoegee-Wehmann, A. A. – van den Hoop, M. A. G. T.: Trace metal speciation in European River waters. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 363, 1999, 599-602.
- Byrne, H. R. – Kump, L. R. – Cantrell, K. J.: The influence of temperature and pH on trace metal speciation in seawater. *Marine Chemistry*, 25, 1988, 163-181.
- Byrne, R. H.: Inorganic speciation of dissolved elements in seawater: the influence of pH on concentration ratios. *Geochemical Transactions*, 3, 2002, 11-16.
- Calace, N. – Petronio, B. M.: The role of organic matter on metal toxicity and bio-availability. *Annali di Chimica*, 94, 2004, 487-493.
- Campos, M. L. A. M. – Bendo, A. – Viel, F. C.: Low cost methods to purify low grade reagents and to control contamination for trace metal determination in natural waters. *Quimica Nova*, 25, 2002, 808-813.
- Capelle, B. – Mermet, J. M. – Robin, J. P.: Influence of generator frequency on spectral characteristic of inductively coupled plasma. *Applied Spectroscopy*, 36, 1982, 102-106.
- Cobelo-Garcia, A. – Prego, R. – Nieto, O.: Chemical speciation of dissolved lead polluted environments. A case of study: the Pontevedra Ria (NW Spain). *Ciencias Marinas*, 29, 2003, 377-388.
- Craig, J. M. – Beauchemin, D.: Reduction of the effects of concomitant elements in inductively coupled plasma mass-spectrometry by adding nitrogen to the plasma gas. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 7, 1992, 937-942.
- Croot, P. L.: Seasonal cycle of copper speciation in Gullmar Fjord, Sweden. *Limnology and Oceanography*, 48, 2003, 764-776.
- Dexter, M. A. – Reid, H. J. – Sharp, B. L.: The effect of ion energy on reactivity and species selectivity in hexapole collision/reaction cell ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17, 2002, 676-681.
- Douglas, D. J. – French, J. B.: Collisional focusing effect in radio frequency quadrupoles. *Journal of The American Society For Mass Spectrometry*, 3, 1992, 398-407.

- Douglas, D. J.: Applications of collision dynamics in quadrupole mass spectrometry. *Journal of The American Society For Mass Spectrometry*, 9, 1998, 101-113.
- Douglas, D. J.: Some current perspectives on ICP-MS. *Canadian Journal of Spectroscopy*, 34, 1989, 38-49.
- Du, Z.Y. – Houk, R. S.: Attenuation of metal oxide ions in inductively coupled plasma mass spectrometry with hydrogen in a hexapole collision cell. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15, 2000, 383-388.
- Ellwood, M. J.: Zinc and Cadmium speciation in subantarctic waters east of New Zealand. *Marine Chemistry*, 87, 2004, 37-58.
- Evans, E. H. – Caruso, J. A.: Optimization for the reduction of nonspectroscopic interferences in inductively coupled plasma mass-spectrometry. *Spectrochimica Acta part B-Atomic Spectroscopy*, 47, 1992, 1001-1012.
- Fatemian, E. – Allibone, J. – Walker, P. J.: Use of gold as a routine and long term preservative for mercury in potable water, as determined by ICP-MS. *Analyst*, 124, 1999, 1233-1236.
- Feldmann, I. – Jakubowski, C. T. – Steuwer, D.: Application of hexapole collision and reaction cell in ICP-MS part I: instrumental aspects and operational optimization. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 365, 1999, 415-421.
- Fraser, M. M. – Beauchemin, D.: Effect of concomitant elements on the distribution of ions in inductively coupled plasma-mass spectroscopy. Part 1. Elemental ions. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 55, 2000, 1705-1731.
- Gallagher, P. A. – Schwegel, C. A. – Parks, A. – Gamble, B. M. – Wymer, L. – Creed, J. T. : Preservation of As(III) and As(V) in drinking water supply samples from across the United States using EDTA and acetic acid as a means of minimizing iron-arsenic coprecipitation. *Environmental Science and Technology*, 38, 2004, 2919-2927.
- Gasparon, M.: Trace metals in water samples: minimising contamination during sampling and storage. *Environmental Geology*, 36, 1998, 207-214.
- Gilson, G. R. – Douglas, D. J. – Fulford, J. E. – Halligan, K. W. – Tanner, S. D.: Non-Spectroscopic interelement interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 60, 1988, 1472-1474.
- Golimowski, J. – Golimowska, K.: UV-photooxidation as pretreatment step in inorganic analysis of environmental samples. *Analytica Chimica Acta*, 325, 1996, 111-113.
- Grain, J. S. – Houk, R. S. – Smith, F. G.: Matrix interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry: some effects of skimmer orifice diameter and ion lens voltages. *Spectrochimica Acta part B-Atomic Spectroscopy*, 43, 1998, 1355-1364.
- Gregoire, D. C.: The effects of easily ionizable concomitant elements on non-spectroscopic interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 42, 1987, 895-907.
- Günther, D. – Hattendorf, B. – Audetat, A.: Multi-element analysis of melt and fluid inclusion with improved detection capabilities for Ca and Fe using laser ablation with dynamic reaction cell ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16, 2001, 1085-1090.
- Hattendorf, B. – Günther, D.: Characteristics and capabilities of an ICP-MS with dynamic reaction cell for dry aerosols and laser ablation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15, 2000, 1125-1131.
- Hendl, J.: Přehled statistických metod zpracování dat. Portál, Praha 2006, 583 s.
- Holynska, B.: Sampling and sample preparation in EDXRS. *X-Ray Spectrometry*, 22, 1993, 192-198.
- Huang, M. – Lehn, S. A. – Andrews, E. J. – Hieftje, G. M.: Comparison of electron concentration, electron temperatures, gas kinetic temperatures, and excitation

- temperatures in argon ICPs operated at 27 and 40 MHz. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 52, 1997, 1173-1193.
- Hunter, A. K. – Kim, P. J. – Reid, M. R.: Factors influencing the inorganic speciation of trace metal cations in fresh waters. *Marine Freshwater Research*, 50, 1999, 367-372.
- Hunter, K. A. – Boyd, P.: Biogeochemistry of trace metals in the ocean. *Marine and Freshwater Research*, 50, 1999, 739-753.
- Chiu, V. Q. – Hering, J. G.: Arsenic adsorption and oxidation at manganite surfaces. 1. method for simultaneous determination of adsorbed and dissolved arsenic species. *Environmental Science & Technology*, 34, 2000, 2029-2034.
- Ingle, C. P. – Appelblad, P. K. – Dexter, M. A. – Reid, E. J. – Sharp, B. J.: The use of background ions and a multivariate approach to characterise and optimise the dominant H₂-based chemistries in hexapole collision cell used in ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16, 2001, 1076-1084.
- Jiann, K. T. – Presley, B. J.: Preservation and determination of trace metal partitioning in river water by a two-column ion exchange method. *Analytical Chemistry*, 74, 2002, 4716-4724.
- Jorhem, L. – Engman, J. – Schröder, T.: Evaluation of results derived from the analysis of certified reference materials – a user friendly approach based on simplicity. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 370, 2001, 178-182.
- Kanický, V.: Fyzikální základy indukčně vázaného plazmatu. – In: Otruba, V. (ed.): *Spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Masarykova univerzita v Brně*, 2001, 5-40.
- Kanungo, S. B. – Tripathy, S. S. – Rajeev, I.: Adsorption of Co, Ni, Cu, and Zn on hydrous manganese dioxide from complex electrolyte solutions resembling sea water in major ion content. *Journal of Colloid and Interface Science*, 269, 2004, 1-10.
- Kim, Y. – Kawaguchi, H. – Tanaka, T. – Mizuike, A.: Non-spectroscopic matrix interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 45, 1990, 333-339.
- Lam, J. W. H. – Horlick, G.: A comparison of argon and mixed gas plasmas for inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 45, 1990a, 1313-1325.
- Lam, J. W. H. – Horlick, G.: Effects of sampler-skimmer separation in inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 45, 1990b, 1327-1338.
- Leonhard, P. – Pepelnik, R. – Prange, A. – Yamada, N. – Yamada, T.: Analysis of diluted seawater at the ng l⁻¹ level using an ICP-MS with an octapole reaction cell. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17, 2002, 189-196.
- Li, G. – Duan, Y. – Hieftje, G. M.: Space-charge effects and ion distribution in plasma source mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 30, 1995, 841-848.
- Liu, A. G. – Gonzales, R. D.: Adsorption/desorption in a system consisting of humic acid, heavy metals, and clay minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 218, 1999, 225-232.
- Machát, J.: Kolizní ceta v ICP-MS. – In: Otruba, V. (ed.): *Spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Masarykova univerzita v Brně*, 2001, 67-74.
- Manning, B. A. – Goldberg, S.: Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral-water interface. *Environmental Science & Technology*, 31, 1997, 2005-2011.
- Marchante-Gayon, J. M. – Thomas, C. – Feldmann, I. – Jakubowski, N.: Comparison of different nebulisers and chromatographic techniques for the speciation of selenium in nutritional commercial supplements by hexapole collision and reaction cell ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15, 2000, 1093-1102.

- Mason, P. R. D. – Kaspers, K. – van Bergen, M. J.: Determination of sulphur isotope ratio and concentrations in water samples using ICP-MS incorporating hexapole ion optics. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, 1999, 1067-1074.
- McCleskey, R. B. – Nordstrom, D. K. – Maest, A. S.: Preservation of water samples for arsenic (III/V) determinations: an evaluation of the literature and new analytical results. *Applied Geochemistry*, 19, 2004, 995-1009.
- McLaren, J. W. – Beauchemin, D. – Berman, S. S.: Analysis of the marine sediment reference material PACS-1 by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta part B-Atomic Spectroscopy*, 43, 1987, 413-420.
- McLaren, J. W. – Siu, K. W. M. – Berman, S. S.: Applications of ICP-MS in marine analytical chemistry. *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie*, 334, 1989, 611-611.
- Mermet, J. M.: Revisitation of the matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: the key role of the spray chamber-Invited lecture. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13, 1998, 419-422.
- Mestek, O.: Determination of arsenic in high-saline mineral waters by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 63, 1998, 347-355.
- Mester, Z. – Sturgeon, R. (eds.): *Sample Preparation for Trace Element Analysis*. Elsevier, Amsterdam 2003, 1286.
- Michaud-Poussel, E. – Mermet, J. M.: Study of low-power 100-MHz inductively coupled plasma with special reference to the role frequency. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 42, 1987, 1163-1168.
- Millero, F. J. – Pierrot, D.: A chemical equilibrium model for natural waters. *Aquatic Geochemistry*, 4, 1998, 153-199.
- Montaser, A (ed.): *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. New York, 1998, 964 p.
- Muller, F. L. L.: Interactions of copper, lead and cadmium with the dissolved, colloidal and particulate components of estuarine and coastal waters. *Marine Chemistry*, 52, 1996, 3-4.
- Niemelä, M. – Perämäki, P. – Kola, H. – Piispanen, J: Determination of arsenic, iron and selenium in moss samaples using hexapole collision cell, inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 493, 2003, 3-12.
- Niu, H. – Houk, R. S.: Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 51, 1996, 779-815.
- Niu, H. – Houk, R. S.: Langmuir probe measurement of the ion extraction process in inductively coupled plasma-mass spectrometry: I. Spatially-resolevd determination of electron density and electron temperature. *Spectrochimica Acta part B-Atomic Spectroscopy*, 49, 1994, 1283-1303.
- Nixon, D. E. – Neubauer, K. R. – Eckhald, S. J. – Butz J. A. – Burritt, M. F.: Evaluation of a tunable bandpass reaction cell for an inductively coupled plasma mass spectrometer for the determination of chromium and vanadium in serum and urine. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 57, 2002, 951-966.
- Nolting, R. F. – de Baar, H. J. W. – Timmermans, K. R. – Bakker, K.: Chemical fractionation of zinc versus cadmium among other metals nickel, copper and lead in the northern North Sea. *Marine Chemistry*, 67, 1999, 267-287.
- Nriagu, J. O. – Lawson, G. – Wong, H. K. T. – Azcue, J. M.: A protocol for minimizing contamination in the analysis of trace metals in Great-Lakes Water. *Journal of Great-Lakes Research*, 19, 1993, 175-182.

- Olivares, J. A. – Houk, R. S.: Suppression of analyte signal by various concomitant salt in inductively coupled plasma mass-spectrometry. *Analytical Chemistry*, 58, 1986, 20-25.
- Perez, D. V. – De Campos, R. C. – Meneguelli, N. A.: Effects of soil sample storage treatment on the composition and Fe, Al, and Mn speciation of soil solutions obtained by centrifugation. *Water Air and Soil Pollution*, 151, 2004, 195-214.
- Pitter, P.: *Hydrochemie*. SNTL, Praha 1999, 568.
- Powel, K. J. – Brown, P. L. – Byrne, R. H. – Gajda, T. – Hefter, G. – Sjöberg, S. – Wanner, H.: Chemical speciation of Hg(II) with environmental inorganic ligands. *Australian Journal of Chemistry*, 57, 2004, 993-1000.
- Praphairaksit, N. – Houk, R. S.: Reduction of mass bias and matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry with a supplemental electron source in a negative extraction lens. *Analytical Chemistry*, 72, 2000c, 4435-4440.
- Praphairaksit, N. – Houk, R. S.: Reduction of space charge effects in inductively coupled plasma mass spectrometry using a supplemental electron source inside the skimmer: Ion transmission and mass spectral characteristics. *Analytical Chemistry*, 72, 2000a, 2356-2361.
- Praphairaksit, N. – Houk, R. S.: Attenuation of matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry with a supplemental electron source inside the skimmer. *Analytical Chemistry*, 72, 2000b, 2351-2355.
- Praphairaksit, N. – Wiederin, D. R. – Houk, R. S.: An externally air-cooled low flow torch for inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 55, 2000, 1279-1293.
- Riberio, A. S. – Vieira, M. A. – Curtius, A. J.: Determination of hydride forming elements (As, Sb, Se, Sn) and Hg in environmental reference materials as acid slurries by on-line hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 59, 2004, 243-253.
- Rowan, J. T. – Houk, R. S.: Attenuation of polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry by gas-phase collision. *Applied Spectroscopy*, 43, 1989, 976-980.
- Rubio, R. – Ure, A. M.: Approaches to sampling and sample pretreatments for metal speciation in soils and sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51, 1993, 205-217.
- Saha, U. K. – Taniguchi, S. – Sakurai, K.: Simultaneous adsorption of calcium, zinc, and lead on hydroxyaluminium- and hydroxyaluminosilicate-montmorillonite complexes. *Soil Science of America Journal*, 66, 2002, 117-128.
- Sakata, K. – Kawabata, K.: Reduction of fundamental polyatomic ions in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B – Atomic Spectroscopy*, 49, 1994, 1027-1038.
- Santisteban, J. I. – Mediavilla, R. – López-Pamo, E. – Dabrio, J. – Zapata M. B. R. – García, M. J. G. – Castaño, S. – Martínez-Alfaro, P. E.: Loss on ignition: a qualitative or quantitative method for organic matter and carbonate mineral content in sediments?. *Journal of Paleolimnology*, 32, 2004, 287-299.
- Segura, M. – Madrid, Y. – Camara, C.: Elimination of calcium and argon interferences in iron determination by ICP-MS using desferrioxamine chelating agent immobilized in sol-gel and cold plasma conditions. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18, 2003, 1103-1108.
- Sekaly, A. L. R. – Chakrabarti, C. L. – Back, M. H. – Gregoire, D. C. – Lu, J. Y. – Schroeder, W. H.: Stability of dissolved metals in environmental aqueous samples. *Analytica Chimica Acta*, 402, 1999, 223-231.

- Sliwka-Kaszynska, M. – Kot-Wasik, A. – Namiesnik, J.: Preservation and storage of water samples. *Critical Review in Environmental Science and Technology*, 33, 2003, 31-44.
- Sloth, J. J. – Larsen, E. H.: The application of inductively coupled plasma dynamic reaction cell mass spectrometry for measurement of selenium isotopes, isotopes ratios and chromatographic detection of selenoamino acids. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15, 2000, 669-672.
- Sobek, A. – Gustafsson, O. – Axelman, J.: An evaluation of the importance of the sampling step to the total analytical variance – A four-system field-based sampling intercomparison study for hydrophobic organic contaminants in the surface waters of the open Baltic Sea. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 83, 2003, 177-187.
- Spence, B.: The Determination of Metals in Environmental Samples Using The X Series ICP-MS, Instructions for Operation Based on US EPA Methods CLP ILM05.2 and SW-846 6020/6020A. Thermo Electron Corporation, Winsford, 2003, 76.
- Stewart, I. I. – Horlick, G.: Fundamental investigations into the mechanism of droplet production at the Taylor cone. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 212, 1996, 114-118.
- Suchánek, M – Plzák, Z – Šubrt, P – Koruna, I: *Kvalimetrie, 7. Validace analytických metod*, Eurachem-ČR, Praha 1997, 140.
- Sun, X. H. – Doner, H. E.: Adsorption and oxidation of arsenite on goethite. *Soil Science*, 163, 1998, 278-287.
- Tanner, S. D. – Baranov, V. I. – Bandura, R.: Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 57, 2002, 1361-1452.
- Tanner, S. D. – Baranov, V. I. – Volkopf, U.: A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-DRC-MS)-Part III. Optimization and analytical performance. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15, 2000, 1261-1269.
- Tanner, S. D. – Cousins, L. M. – Douglas, D. J.: Reduction of space charge effects using a three-aperture gas dynamic vacuum interface for inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 48, 1994a, 1367-1372.
- Tanner, S. D. – Douglas, D. J. – French, J. B.: Gas load in dynamics of a 3-aperture vacuum interface for inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 48, 1994b, 1373-1378.
- Tanner, S. D.: Characterization of ionization and matrix suppression in inductively coupled 'cold' plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 10, 1995, 905-921.
- Tanner, S. D.: Space-charge in ICP-MS-Calculation and implications. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 47, 1992, 809-823.
- Tosiani, T. – Loubet, M. – Viers, J. Valladon, M. – Tapia, J. – Marrero, S. – Yanes, C. – Ramirez, A. – Dupre, B.: Major and trace elements in river-borne materials from the Cuyuni basin (southern Venezuela): evidence for organo-colloidal control on the dissolved load and element redistribution between the suspended and dissolved load. *Chemical Geology*, 211, 2004, 305-334.
- Vandecasteele, C. – Nagels, M. – Vanhoe, H. – Dams, R.: Suppression of analyte signal in inductively-coupled plasma/mass spectrometry and the use of internal standard. *Analytical Chimica Acta*, 211, 1988, 91-98.
- Vela, N. P. – Olson, L. K. – Caruso, J. A.: Elemental Speciation with plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 65, 1993, 585.
- Vollkopf, U. – Klemm, K. – Pfluger, M.: The analysis of high purity hydrogen peroxide by dynamic reaction cell ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 20, 1999, 53-59.

- Wang, X. K. – Dong, W. M. – Zhang, H. X. – Tao, Z. Y.: A multitracer study on the adsorption of 36 elements on a silica: Effects of pH and fulvic acid. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 250, 2001, 491-496.
- Webb, B. D. – Denton, M. B.: Comparison of a very high frequency 148-MHz inductively coupled plasma to a 27 MHz ICP. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 41, 1986, 361-376.
- Wind, M. – Edler, M. – Jakubowski, N. – Linsheid, M. – Wesch, H. – Lehmann, W. D.: Analysis of protein phosphorylation by capillary liquid chromatography coupled to element mass spectrometry with ^{31}P detection and to electrospray mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 73, 2001a, 29-35.
- Wind, M. – Wesch, H. – Lehmann, W. D.: Protein phosphorylation degree: determination by capillary liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 73, 2001b, 3006-3010.
- Xiao, G. – Beauchemin, D.: Mixed Ar-N-2 plasmas: Simple antidotes to matrix effects in ICP-MS. *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy*, 46, 2001, 28-37.
- Xiao, G. – Beauchemin, D.: Reduction of matrix effects and mass discrimination in inductively coupled plasma-mass spectrometry with optimized argon-nitrogen plasmas. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 9, 1994, 509-518.
- Yamada, N. – Takahashi, J. – Sakata, K.: The effects of cell-gas impurities and kinetic energy discrimination in an octopole collision cell ICP-MS under non-thermalized conditions. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17, 2002, 1213-1222.
- Yu, L-P – Yan, X-P: Factors affecting the stability of inorganic and methylmercury during sample storage. *Trends in Analytical Chemistry*, 22, 2003, 245-253.
- Zhang, S. Z. – Wang, S. X. – Shan, X. Q.: Effect of sample pretreatment upon the metal speciation in sediments by a sequential extraction procedure. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 13, 2001, 69-74.
- Zhuang, J. – Yu, G. R.: Effects of surfaces coating on electrochemical properties and contaminant sorption of clay minerals. *Chemosphere*, 49, 2002, 619-628.

8. Přílohy

8.1 Naměřené hodnoty

Tab. 8.1 Stanovení stopových prvků v gradientu Ca^{2+} iontů.

| analyt ^a | Koncentrační gradient Ca^{2+} / mg l^{-1} | | | | | | |
|---------------------|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | 0,0 | 0,1 | 0,5 | 1,0 | 10 | 50 | 100 |
| ⁹ Be | 11,1 ± 0,09 | 11,3 ± 0,15 | 11,3 ± 0,26 | 11,4 ± 0,35 | 11,2 ± 0,27 | 11,0 ± 0,35 | 11,3 ± 0,48 |
| ²⁷ Al | 12,5 ± 0,30 | 11,7 ± 0,15 | 12,1 ± 0,27 | 12,6 ± 0,60 | 13,4 ± 0,50 | 12,4 ± 0,36 | 12,6 ± 0,70 |
| ⁵¹ V | 11,1 ± 0,28 | 12,1 ± 0,24 | 12,3 ± 0,37 | 11,4 ± 0,44 | 10,1 ± 0,58 | 10,5 ± 0,33 | 11,1 ± 0,22 |
| ⁵² Cr | 12,3 ± 0,20 | 12,9 ± 0,14 | 12,4 ± 0,21 | 12,8 ± 0,39 | 12,7 ± 0,26 | 12,1 ± 0,20 | 12,1 ± 0,61 |
| ⁵⁵ Mn | 12,7 ± 0,08 | 12,6 ± 0,21 | 12,7 ± 0,21 | 12,8 ± 0,32 | 12,9 ± 0,31 | 13,3 ± 0,26 | 13,1 ± 0,53 |
| ⁵⁶ Fe | 10,1 ± 0,48 | 12,2 ± 0,72 | 10,5 ± 0,46 | 10,8 ± 1,01 | 35,4 ± 3,50 | 63,8 ± 4,20 | 84,0 ± 8,91 |
| ⁶⁰ Ni | 11,8 ± 0,13 | 11,7 ± 0,20 | 11,9 ± 0,20 | 13,4 ± 0,37 | 12,2 ± 0,32 | 13,9 ± 0,27 | 14,8 ± 0,66 |
| ⁶⁵ Cu | 11,9 ± 0,30 | 10,8 ± 0,14 | 11,2 ± 0,23 | 13,4 ± 0,45 | 11,0 ± 0,31 | 12,4 ± 0,13 | 11,0 ± 0,41 |
| ⁶⁶ Zn | 12,5 ± 0,27 | 10,2 ± 0,21 | 10,8 ± 0,28 | 14,5 ± 0,53 | 10,6 ± 0,27 | 12,2 ± 0,38 | 11,0 ± 0,63 |
| ⁷⁵ As | 10,7 ± 0,10 | 10,6 ± 0,40 | 10,8 ± 0,30 | 10,8 ± 0,30 | 11,0 ± 0,20 | 10,7 ± 0,30 | 11,1 ± 0,43 |
| ⁸² Se | 11,2 ± 0,24 | 11,2 ± 0,48 | 11,6 ± 0,48 | 11,0 ± 0,50 | 11,6 ± 0,37 | 10,2 ± 0,35 | 11,0 ± 0,69 |
| ¹⁰⁷ Ag | 10,5 ± 0,04 | 10,6 ± 0,08 | 10,7 ± 0,17 | 10,7 ± 0,23 | 10,8 ± 0,20 | 10,8 ± 0,20 | 10,5 ± 0,35 |
| ¹¹¹ Cd | 10,5 ± 0,17 | 10,7 ± 0,22 | 10,7 ± 0,22 | 10,8 ± 0,24 | 10,6 ± 0,16 | 10,3 ± 0,13 | 10,6 ± 0,41 |
| ¹³⁷ Ba | 11,0 ± 0,07 | 10,9 ± 0,17 | 11,0 ± 0,26 | 11,2 ± 0,27 | 11,0 ± 0,23 | 14,2 ± 0,21 | 11,2 ± 0,41 |
| ²⁰⁵ Tl | 11,0 ± 0,09 | 11,2 ± 0,11 | 11,3 ± 0,20 | 11,3 ± 0,20 | 11,2 ± 0,18 | 11,2 ± 0,17 | 11,2 ± 0,38 |
| ²⁰⁸ Pb | 10,6 ± 0,15 | 10,3 ± 0,17 | 10,7 ± 0,16 | 11,3 ± 0,30 | 10,3 ± 0,16 | 10,6 ± 0,19 | 10,5 ± 0,35 |

^a $\bar{x} \pm SD$ (n = 10) / $\mu\text{g l}^{-1}$

Tab. 8.2 Stanovení stopových prvků v gradientu Mg^{2+} iontů.

| analyt ^a | Koncentrační gradient Mg^{2+} / mg l^{-1} | | | | | |
|---------------------|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | 0,0 | 0,1 | 0,5 | 1,0 | 10 | 50 |
| ⁹ Be | 11,1 ± 0,15 | 11,6 ± 0,48 | 10,5 ± 0,38 | 10,7 ± 0,21 | 11,2 ± 0,37 | 10,3 ± 0,37 |
| ²⁷ Al | 13,7 ± 0,41 | 12,5 ± 0,68 | 11,0 ± 0,29 | 12,4 ± 0,23 | 11,8 ± 0,29 | 13,3 ± 0,49 |
| ⁵¹ V | 11,0 ± 0,47 | 10,6 ± 0,19 | 11,1 ± 0,27 | 11,4 ± 0,97 | 11,8 ± 0,31 | 11,2 ± 0,27 |
| ⁵² Cr | 11,9 ± 0,44 | 11,9 ± 0,58 | 10,8 ± 0,23 | 11,3 ± 0,10 | 11,8 ± 0,15 | 11,7 ± 0,35 |
| ⁵⁵ Mn | 11,2 ± 0,26 | 11,4 ± 0,51 | 10,4 ± 0,21 | 11,2 ± 0,13 | 11,3 ± 0,25 | 11,3 ± 0,29 |
| ⁵⁶ Fe | 10,5 ± 1,72 | 10,4 ± 1,24 | 12,5 ± 1,46 | 11,4 ± 1,07 | 10,4 ± 0,71 | 11,8 ± 1,02 |
| ⁶⁰ Ni | 12,3 ± 0,35 | 12,1 ± 0,57 | 11,0 ± 0,37 | 11,7 ± 0,18 | 11,9 ± 0,26 | 11,8 ± 0,31 |
| ⁶⁵ Cu | 11,1 ± 0,34 | 10,9 ± 0,42 | 10,0 ± 0,28 | 11,4 ± 0,19 | 10,7 ± 0,24 | 10,9 ± 0,27 |
| ⁶⁶ Zn | 11,5 ± 0,13 | 11,0 ± 0,57 | 9,62 ± 0,24 | 11,8 ± 0,12 | 10,7 ± 0,21 | 11,0 ± 0,24 |
| ⁷⁵ As | 9,85 ± 1,45 | 10,1 ± 2,88 | 9,41 ± 1,53 | 9,76 ± 0,76 | 10,0 ± 1,48 | 9,45 ± 0,86 |
| ⁸² Se | 10,9 ± 0,27 | 10,9 ± 0,50 | 10,3 ± 0,30 | 10,8 ± 0,22 | 11,0 ± 0,37 | 10,1 ± 0,41 |
| ¹⁰⁷ Ag | 11,1 ± 0,16 | 11,5 ± 0,38 | 10,6 ± 0,09 | 10,7 ± 0,14 | 10,7 ± 0,23 | 10,1 ± 0,22 |
| ¹¹¹ Cd | 11,0 ± 0,20 | 11,5 ± 0,43 | 10,4 ± 0,27 | 10,8 ± 0,13 | 10,6 ± 0,25 | 10,1 ± 0,25 |
| ¹³⁷ Ba | 11,3 ± 0,16 | 11,7 ± 0,46 | 10,7 ± 0,27 | 11,3 ± 0,10 | 11,1 ± 0,22 | 11,0 ± 0,22 |
| ²⁰⁵ Tl | 11,4 ± 0,17 | 12,0 ± 0,47 | 11,2 ± 0,29 | 11,6 ± 0,09 | 11,8 ± 0,16 | 11,2 ± 0,14 |
| ²⁰⁸ Pb | 10,6 ± 0,16 | 10,8 ± 0,49 | 10,1 ± 0,24 | 10,7 ± 0,09 | 10,8 ± 0,17 | 10,2 ± 0,16 |

^a $\bar{x} \pm SD$ (n = 10) / $\mu\text{g l}^{-1}$

Tab. 8.3 Stanovení stopových prvků v gradientu Na⁺ iontů.

| Koncentrační gradient Na ⁺ / mg l ⁻¹ | | | | | | | |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| analyt ^a | 0,0 | 0,1 | 0,5 | 1,0 | 10 | 50 | 100 |
| ⁹ Be | 8,24 ± 0,32 | 8,31 ± 0,35 | 8,24 ± 0,37 | 8,74 ± 0,87 | 8,81 ± 0,85 | 8,36 ± 0,51 | 8,25 ± 1,33 |
| ²⁷ Al | 9,81 ± 0,39 | 10,0 ± 0,47 | 10,2 ± 0,76 | 10,5 ± 0,91 | 10,5 ± 1,02 | 10,0 ± 0,80 | 10,0 ± 1,73 |
| ⁵¹ V | 10,9 ± 0,36 | 9,73 ± 0,58 | 9,88 ± 0,58 | 10,1 ± 0,51 | 10,0 ± 0,42 | 11,0 ± 0,88 | 9,29 ± 0,76 |
| ⁵² Cr | 9,51 ± 0,33 | 9,61 ± 0,26 | 9,60 ± 0,63 | 9,57 ± 0,81 | 9,67 ± 0,86 | 9,41 ± 0,65 | 9,81 ± 1,44 |
| ⁵⁵ Mn | 10,0 ± 0,33 | 9,75 ± 0,17 | 9,73 ± 0,58 | 9,70 ± 0,86 | 9,80 ± 0,88 | 10,0 ± 0,63 | 9,69 ± 1,47 |
| ⁵⁶ Fe | 10,3 ± 0,38 | 10,0 ± 0,38 | 10,0 ± 0,52 | 9,88 ± 0,58 | 10,0 ± 0,38 | 10,1 ± 0,65 | 10,0 ± 0,38 |
| ⁶⁰ Ni | 10,1 ± 0,45 | 9,89 ± 0,46 | 9,89 ± 0,62 | 9,83 ± 0,95 | 9,94 ± 1,03 | 10,1 ± 0,62 | 9,78 ± 1,70 |
| ⁶⁵ Cu | 10,8 ± 0,35 | 10,9 ± 0,38 | 11,0 ± 0,78 | 10,6 ± 0,89 | 10,8 ± 0,94 | 11,1 ± 0,69 | 10,5 ± 1,89 |
| ⁶⁶ Zn | 10,1 ± 0,40 | 10,3 ± 0,44 | 10,2 ± 0,59 | 10,1 ± 0,98 | 10,4 ± 1,02 | 10,1 ± 0,71 | 10,1 ± 1,63 |
| ⁷⁵ As | 10,1 ± 0,32 | 10,0 ± 0,24 | 10,1 ± 0,64 | 10,0 ± 0,90 | 10,1 ± 0,86 | 10,1 ± 0,52 | 10,1 ± 0,98 |
| ⁸² Se | 9,35 ± 0,32 | 9,31 ± 0,52 | 9,34 ± 0,49 | 9,29 ± 0,76 | 9,38 ± 0,76 | 9,55 ± 0,47 | 9,44 ± 1,22 |
| ¹⁰⁷ Ag | 9,30 ± 0,28 | 9,33 ± 0,27 | 9,30 ± 0,55 | 9,27 ± 0,80 | 9,31 ± 0,18 | 9,27 ± 0,29 | 9,30 ± 0,27 |
| ¹¹¹ Cd | 10,1 ± 0,25 | 10,1 ± 0,31 | 10,1 ± 0,74 | 10,1 ± 1,05 | 10,0 ± 0,85 | 10,1 ± 0,44 | 10,2 ± 2,38 |
| ¹³⁷ Ba | 10,3 ± 0,22 | 10,3 ± 0,37 | 10,3 ± 0,82 | 10,3 ± 0,87 | 10,4 ± 0,90 | 10,4 ± 0,60 | 10,3 ± 2,57 |
| ²⁰⁵ Tl | 10,5 ± 0,11 | 10,6 ± 0,41 | 10,8 ± 0,63 | 10,8 ± 1,00 | 10,4 ± 0,53 | 10,5 ± 0,45 | 10,6 ± 1,58 |
| ²⁰⁸ Pb | 10,5 ± 0,34 | 10,3 ± 0,51 | 10,0 ± 0,67 | 10,4 ± 1,01 | 10,3 ± 0,94 | 10,2 ± 0,65 | 10,2 ± 2,11 |

^a $\bar{x} \pm SD$ (n = 10) / $\mu\text{g l}^{-1}$

Tab. 8.4 Stanovení stopových prvků v gradientu K⁺ iontů.

| Koncentrační gradient K ⁺ / mg l ⁻¹ | | | | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| analyt ^a | 0,0 | 0,1 | 0,5 | 1,0 | 10 | 50 |
| ⁹ Be | 10,7 ± 0,38 | 10,8 ± 0,31 | 11,2 ± 0,32 | 11,3 ± 0,61 | 11,1 ± 0,28 | 10,8 ± 0,23 |
| ²⁷ Al | 10,6 ± 0,57 | 10,7 ± 0,37 | 10,2 ± 0,43 | 11,7 ± 0,48 | 11,5 ± 0,44 | 11,6 ± 0,40 |
| ⁵¹ V | 9,32 ± 0,15 | 9,97 ± 0,43 | 10,3 ± 0,22 | 10,7 ± 0,11 | 9,81 ± 0,14 | 10,3 ± 0,22 |
| ⁵² Cr | 11,4 ± 0,26 | 11,3 ± 0,23 | 11,6 ± 0,25 | 11,5 ± 0,44 | 11,6 ± 0,11 | 11,4 ± 0,13 |
| ⁵⁵ Mn | 10,9 ± 0,23 | 10,9 ± 0,13 | 11,0 ± 0,26 | 10,9 ± 0,35 | 11,6 ± 0,22 | 13,1 ± 0,18 |
| ⁵⁶ Fe | 9,91 ± 0,71 | 9,82 ± 0,56 | 10,1 ± 0,93 | 10,9 ± 1,05 | 9,14 ± 0,28 | 9,18 ± 0,87 |
| ⁶⁰ Ni | 10,5 ± 0,42 | 9,32 ± 0,15 | 9,57 ± 0,31 | 9,16 ± 0,42 | 10,6 ± 0,25 | 10,0 ± 0,38 |
| ⁶⁵ Cu | 10,9 ± 0,25 | 11,2 ± 0,21 | 10,5 ± 0,32 | 9,97 ± 0,43 | 10,9 ± 0,23 | 10,7 ± 0,11 |
| ⁶⁶ Zn | 12,9 ± 0,58 | 11,6 ± 0,31 | 8,93 ± 0,29 | 8,44 ± 0,44 | 10,6 ± 0,28 | 10,6 ± 0,22 |
| ⁷⁵ As | 10,2 ± 0,12 | 9,93 ± 0,83 | 10,1 ± 0,64 | 10,3 ± 0,46 | 10,1 ± 1,94 | 9,94 ± 1,07 |
| ⁸² Se | 9,92 ± 0,70 | 9,98 ± 0,28 | 9,96 ± 0,33 | 10,0 ± 0,75 | 9,71 ± 0,54 | 10,1 ± 0,20 |
| ¹⁰⁷ Ag | 9,84 ± 0,19 | 9,77 ± 0,20 | 9,81 ± 0,14 | 9,87 ± 0,29 | 9,86 ± 0,07 | 9,57 ± 0,15 |
| ¹¹¹ Cd | 10,5 ± 0,16 | 10,4 ± 0,24 | 10,6 ± 0,17 | 10,5 ± 0,41 | 10,6 ± 0,12 | 10,3 ± 0,22 |
| ¹³⁷ Ba | 10,3 ± 0,14 | 10,7 ± 0,17 | 10,4 ± 0,21 | 10,4 ± 0,42 | 10,5 ± 0,18 | 10,4 ± 0,09 |
| ²⁰⁵ Tl | 10,6 ± 0,20 | 10,6 ± 0,18 | 10,8 ± 0,21 | 10,8 ± 0,38 | 10,9 ± 0,12 | 10,9 ± 0,19 |
| ²⁰⁸ Pb | 9,91 ± 0,19 | 9,92 ± 0,16 | 10,2 ± 0,24 | 10,1 ± 0,28 | 10,3 ± 0,22 | 10,5 ± 0,19 |

^a $\bar{x} \pm SD$ (n = 10) / $\mu\text{g l}^{-1}$

Tab. 8.5 a Stanovení stopových prvků v gradientu Cl⁻ iontů.

| Koncentrační gradient Cl ⁻ / mg l ⁻¹ | | | | | | |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| analyt ^a | 0,0 | 1,0 | 10 | 50 | 100 | 250 |
| ⁹ Be | 10,4 ± 0,23 | 10,6 ± 0,29 | 10,5 ± 0,52 | 10,5 ± 0,56 | 10,8 ± 0,52 | 10,8 ± 0,23 |
| ²⁷ Al | 9,59 ± 0,31 | 10,2 ± 0,41 | 14,9 ± 0,78 | 13,1 ± 0,36 | 12,0 ± 0,43 | 10,1 ± 0,25 |
| ⁵¹ V | 10,2 ± 0,41 | 9,94 ± 0,51 | 10,7 ± 0,23 | 10,5 ± 0,25 | 10,6 ± 0,21 | 11,6 ± 0,48 |
| ⁵² Cr | 11,0 ± 0,57 | 11,2 ± 0,73 | 11,6 ± 0,30 | 11,0 ± 0,43 | 11,9 ± 0,29 | 11,7 ± 0,27 |
| ⁵⁵ Mn | 11,9 ± 0,33 | 11,8 ± 0,38 | 12,5 ± 0,19 | 11,9 ± 0,26 | 12,4 ± 0,71 | 12,3 ± 0,75 |
| ⁵⁶ Fe | 10,7 ± 0,84 | 10,8 ± 0,65 | 13,6 ± 0,23 | 12,5 ± 0,29 | 13,9 ± 0,56 | 15,4 ± 0,69 |
| ⁶⁰ Ni | 10,3 ± 0,74 | 9,77 ± 0,59 | 10,9 ± 0,40 | 9,50 ± 0,31 | 10,3 ± 0,61 | 9,91 ± 0,39 |
| ⁶⁵ Cu | 12,1 ± 0,36 | 12,5 ± 0,41 | 12,9 ± 0,51 | 12,1 ± 0,78 | 14,0 ± 0,72 | 12,3 ± 0,36 |
| ⁶⁶ Zn | 10,5 ± 0,45 | 10,8 ± 0,33 | 12,4 ± 0,33 | 10,9 ± 0,91 | 13,2 ± 0,59 | 15,0 ± 0,27 |
| ⁷⁵ As | 10,8 ± 0,31 | 11,1 ± 0,26 | 11,2 ± 0,34 | 11,2 ± 0,27 | 11,5 ± 0,24 | 11,5 ± 0,24 |
| ⁸² Se | 11,1 ± 0,24 | 11,0 ± 0,19 | 11,4 ± 0,52 | 10,5 ± 0,27 | 10,8 ± 0,26 | 10,4 ± 0,18 |
| ¹⁰⁷ Ag | 10,4 ± 0,39 | 10,1 ± 0,49 | 10,2 ± 0,29 | 9,89 ± 0,21 | 9,99 ± 0,32 | 9,82 ± 0,19 |
| ¹¹¹ Cd | 10,1 ± 0,46 | 10,4 ± 0,32 | 10,2 ± 0,35 | 9,99 ± 0,36 | 10,4 ± 0,44 | 9,92 ± 0,20 |
| ¹³⁷ Ba | 11,1 ± 0,27 | 11,4 ± 0,19 | 11,3 ± 0,24 | 10,9 ± 0,37 | 12,3 ± 0,20 | 11,5 ± 0,25 |
| ²⁰⁵ Tl | 10,7 ± 0,25 | 10,9 ± 0,32 | 10,9 ± 0,22 | 10,4 ± 0,42 | 10,7 ± 0,19 | 10,4 ± 0,23 |
| ²⁰⁸ Pb | 9,99 ± 0,23 | 10,2 ± 0,40 | 10,0 ± 0,32 | 9,95 ± 0,25 | 10,3 ± 0,31 | 10,2 ± 0,13 |

^a $\bar{x} \pm SD$ (n = 10) / $\mu\text{g l}^{-1}$

Tab. 8.5 b Stanovení stopových prvků v gradientu Cl⁻ iontů.

| Koncentrační gradient Mg ²⁺ / mg l ⁻¹ | | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|
| analyt ^a | 500 | 1000 | 2000 | 4000 |
| ⁹ Be | 9,68 ± 0,32 | 9,64 ± 0,26 | 9,85 ± 0,46 | 9,73 ± 0,23 |
| ²⁷ Al | 12,4 ± 0,25 | 12,8 ± 0,36 | 13,0 ± 0,51 | 13,1 ± 0,45 |
| ⁵¹ V | 29,2 ± 1,11 | 47,0 ± 2,21 | 87,4 ± 2,84 | 198 ± 5,61 |
| ⁵² Cr | 11,5 ± 0,58 | 12,1 ± 0,91 | 13,2 ± 0,85 | 15,1 ± 1,05 |
| ⁵⁵ Mn | 11,2 ± 0,36 | 11,2 ± 0,65 | 11,6 ± 0,79 | 11,9 ± 0,81 |
| ⁵⁶ Fe | 14,5 ± 0,68 | 14,7 ± 0,72 | 14,5 ± 0,56 | 14,3 ± 0,51 |
| ⁶⁰ Ni | 12,4 ± 0,42 | 12,7 ± 0,77 | 13,2 ± 0,48 | 13,7 ± 0,69 |
| ⁶⁵ Cu | 14,6 ± 0,61 | 11,5 ± 0,54 | 11,3 ± 0,36 | 11,6 ± 0,57 |
| ⁶⁶ Zn | 10,0 ± 0,38 | 9,88 ± 0,46 | 10,0 ± 0,54 | 9,90 ± 0,49 |
| ⁷⁵ As | 11,7 ± 0,33 | 12,0 ± 0,35 | 13,4 ± 0,25 | 15,5 ± 0,39 |
| ⁸² Se | 9,77 ± 0,24 | 9,63 ± 0,31 | 9,79 ± 0,32 | 9,78 ± 0,23 |
| ¹⁰⁷ Ag | 10,1 ± 0,33 | 9,97 ± 0,21 | 10,1 ± 0,41 | 10,1 ± 0,41 |
| ¹¹¹ Cd | 10,2 ± 0,27 | 10,1 ± 0,17 | 10,3 ± 0,45 | 10,2 ± 0,26 |
| ¹³⁷ Ba | 10,0 ± 0,31 | 9,88 ± 0,21 | 10,0 ± 0,27 | 9,89 ± 0,28 |
| ²⁰⁵ Tl | 9,65 ± 0,41 | 9,80 ± 0,20 | 10,0 ± 0,23 | 9,89 ± 0,19 |
| ²⁰⁸ Pb | 9,89 ± 0,15 | 9,86 ± 0,12 | 10,0 ± 0,19 | 10,1 ± 0,12 |

^a $\bar{x} \pm SD$ (n = 10) / $\mu\text{g l}^{-1}$

Tab. 8.6 Stanovení stopových prvků v gradientu NO₃⁻ iontů.

| analyt ^a | Koncentrační gradient NO ₃ ⁻ / mg l ⁻¹ | | | | | |
|---------------------|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | 0,0 | 10 | 50 | 100 | 150 | 200 |
| ⁹ Be | 10,2 ± 0,34 | 10,3 ± 0,42 | 9,90 ± 0,31 | 10,1 ± 0,25 | 10,1 ± 0,58 | 9,72 ± 0,32 |
| ²⁷ Al | 11,2 ± 0,36 | 9,57 ± 0,42 | 9,26 ± 0,31 | 10,0 ± 0,15 | 9,89 ± 0,47 | 10,2 ± 0,41 |
| ⁵¹ V | 10,6 ± 0,23 | 10,4 ± 0,23 | 10,2 ± 0,26 | 10,1 ± 0,18 | 10,4 ± 0,29 | 10,1 ± 0,27 |
| ⁵² Cr | 8,86 ± 0,24 | 8,84 ± 0,24 | 8,92 ± 0,23 | 8,88 ± 0,28 | 9,06 ± 0,32 | 8,81 ± 0,36 |
| ⁵⁵ Mn | 8,97 ± 0,21 | 9,06 ± 0,25 | 8,79 ± 0,18 | 9,07 ± 0,15 | 9,17 ± 0,40 | 8,94 ± 0,28 |
| ⁵⁶ Fe | 9,91 ± 0,91 | 10,1 ± 0,67 | 10,1 ± 0,64 | 10,2 ± 0,36 | 9,81 ± 0,98 | 10,0 ± 0,80 |
| ⁶⁰ Ni | 12,1 ± 0,28 | 12,4 ± 0,36 | 12,5 ± 0,47 | 13,4 ± 0,33 | 12,8 ± 0,44 | 12,6 ± 0,49 |
| ⁶⁵ Cu | 9,99 ± 0,14 | 10,2 ± 0,25 | 9,98 ± 0,22 | 10,7 ± 0,15 | 10,1 ± 0,33 | 9,99 ± 0,35 |
| ⁶⁶ Zn | 10,5 ± 0,20 | 11,4 ± 0,29 | 11,4 ± 0,53 | 12,3 ± 0,34 | 11,5 ± 0,29 | 11,6 ± 0,36 |
| ⁷⁵ As | 10,0 ± 0,18 | 10,2 ± 0,25 | 10,1 ± 0,20 | 10,2 ± 0,13 | 10,3 ± 0,34 | 10,1 ± 0,29 |
| ⁸² Se | 11,0 ± 0,42 | 10,7 ± 0,66 | 10,9 ± 0,28 | 11,0 ± 0,21 | 10,9 ± 0,58 | 10,6 ± 0,23 |
| ¹⁰⁷ Ag | 10,4 ± 0,20 | 10,5 ± 0,16 | 10,4 ± 0,23 | 10,5 ± 0,18 | 10,6 ± 0,13 | 10,3 ± 0,27 |
| ¹¹¹ Cd | 10,4 ± 0,11 | 10,5 ± 0,33 | 10,4 ± 0,18 | 10,5 ± 0,23 | 10,6 ± 0,30 | 10,3 ± 0,27 |
| ¹³⁷ Ba | 11,1 ± 0,12 | 11,2 ± 0,24 | 10,9 ± 0,30 | 11,3 ± 0,20 | 11,3 ± 0,31 | 10,8 ± 0,33 |
| ²⁰⁵ Tl | 11,8 ± 0,18 | 11,9 ± 0,16 | 11,9 ± 0,31 | 12,0 ± 0,18 | 12,3 ± 0,27 | 11,9 ± 0,27 |
| ²⁰⁸ Pb | 11,4 ± 0,19 | 11,7 ± 0,36 | 11,5 ± 0,20 | 11,9 ± 0,22 | 12,0 ± 0,42 | 11,8 ± 0,28 |

^a $\bar{x} \pm SD$ (n = 10) / $\mu\text{g l}^{-1}$

Tab. 8.7 Stanovení stopových prvků v gradientu SO₄²⁻ iontů.

| analyt ^a | Koncentrační gradient SO ₄ ²⁻ / mg l ⁻¹ | | | | |
|---------------------|--|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | 0,0 | 10 | 50 | 100 | 250 |
| ⁹ Be | 10,4 ± 0,32 | 10,5 ± 0,31 | 10,5 ± 0,10 | 10,5 ± 0,26 | 10,6 ± 0,16 |
| ²⁷ Al | 10,6 ± 0,32 | 10,9 ± 0,36 | 10,3 ± 0,32 | 10,2 ± 0,37 | 12,7 ± 0,38 |
| ⁵¹ V | 10,2 ± 0,21 | 10,4 ± 0,28 | 9,94 ± 0,33 | 10,1 ± 0,19 | 9,89 ± 0,36 |
| ⁵² Cr | 9,76 ± 0,43 | 10,3 ± 0,45 | 9,91 ± 0,22 | 10,0 ± 0,38 | 9,86 ± 0,49 |
| ⁵⁵ Mn | 8,91 ± 0,38 | 9,19 ± 0,37 | 8,94 ± 0,21 | 9,05 ± 0,33 | 9,31 ± 0,29 |
| ⁵⁶ Fe | 9,92 ± 0,64 | 9,39 ± 1,11 | 9,44 ± 1,39 | 9,65 ± 0,48 | 9,76 ± 0,44 |
| ⁶⁰ Ni | 11,5 ± 0,38 | 11,3 ± 0,47 | 11,3 ± 0,31 | 12,1 ± 0,47 | 11,4 ± 0,26 |
| ⁶⁵ Cu | 9,09 ± 0,41 | 9,36 ± 0,32 | 9,25 ± 0,17 | 10,3 ± 0,27 | 9,63 ± 0,26 |
| ⁶⁶ Zn | 11,5 ± 0,66 | 12,4 ± 1,42 | 11,6 ± 0,65 | 10,1 ± 0,42 | 13,8 ± 0,55 |
| ⁷⁵ As | 9,90 ± 0,33 | 9,38 ± 0,24 | 9,30 ± 0,34 | 9,68 ± 0,24 | 9,58 ± 0,33 |
| ⁸² Se | 9,49 ± 0,34 | 9,21 ± 0,46 | 9,57 ± 0,60 | 9,64 ± 0,35 | 9,85 ± 0,48 |
| ¹⁰⁷ Ag | 10,2 ± 0,31 | 10,3 ± 0,29 | 10,2 ± 0,17 | 10,1 ± 0,17 | 10,3 ± 0,17 |
| ¹¹¹ Cd | 9,85 ± 0,27 | 9,76 ± 0,39 | 9,79 ± 0,20 | 9,71 ± 0,24 | 9,76 ± 0,31 |
| ¹³⁷ Ba | 10,6 ± 0,32 | 10,5 ± 0,47 | 10,5 ± 0,15 | 10,9 ± 0,17 | 10,7 ± 0,27 |
| ²⁰⁵ Tl | 10,5 ± 0,22 | 10,6 ± 0,27 | 10,5 ± 0,14 | 10,6 ± 0,24 | 10,6 ± 0,14 |
| ²⁰⁸ Pb | 9,92 ± 0,31 | 10,0 ± 0,21 | 9,94 ± 0,18 | 10,0 ± 0,19 | 10,1 ± 0,19 |

^a $\bar{x} \pm SD$ (n = 10) / $\mu\text{g l}^{-1}$

8.2 Seznam publikovaných prací

A. Původní vědecké a odborné publikace

- Chrastný V., Komárek M., Tlustoš P., Švehla J.: Effects of flooding on lead and cadmium speciation in sediments from a drinking water reservoir. *Environmental Monitoring and Assessment* (2006) (v tisku).
- Elhottová, D. – Křišťůfek, V. – Tříška, J. – Chrastný, V. – Uhlířová, E. – Kalčík, J. – Pícek, T.: Immediate impact of the flood (Bohemia, august 2002) on selected soil characteristic. *Water, Air and Soil Pollution* (2006) (v tisku).
- Mihaljevič, M., Ettler, V., Šebek, O., Strnad, L., Chrastný, V.: Lead isotopic signatures of wine and vineyard soils - tracers of lead origin. *Journal of Geochemical Exploration*, 88, 2006, 130-133.
- Chrastný, V., Špička, J., Komárek, M., Švehla, J., 2004: Změny distribuce kadmia a olova v sedimentech vodárenské nádrže Římov v důsledku katastrofálních povodní na řece Malši v roce 2002. *Collection of Scientific Papers, Faculty of Agricultural in České Budějovice, Series for Crop Sciences*, 21., 2004, 275-279.
- Švehla, J., Klimeš, F., Hartvich, P., Chrastný, V., Bastl, J.: Studium interakcí chemických složek v povrchových vodách na příkladu rtuti ve vybraných vodárenských nádržích. *Collection of Scientific Papers, Faculty of Agricultural in České Budějovice, Series for Crop Sciences*, 21, 2004, 281-285.
- Švehla, J. – Chrastný, V.: Kvalita vody vodních toků a nádrží v Novohradských horách. In: *Krajina Novohradských hor-fyzicko-geografické složky krajiny.*, Kubeš J.(Ed.), Jihočeská univerzita v Č. Budějovicích, 2004, 104-108.
- Chrastný, V. – Švehla, J. – Batsl, J. – Mikuláš, R.: Využití hmotnostní spektrometrie ICP-MS při stanovení obsahu arzenu a dalších rizikových prvků v sedimentech vodních nádrží. *SOVAK*, 9, 2003, 15-17.

B. Příspěvky na konferencích

- Chrastný V., Komárek M., Tlustoš P., Švehla J.: Effects of flooding on lead and cadmium speciation in sediments from a drinking water reservoir, In: *The Sixth European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC6)*., Belgrade, Chemical Society 2005, 169 pp.
- Mihaljevič, M., Ettler, V., Šebek, O., Strnad, L., Chrastný, V.: Lead isotopic signatures of wine and vineyard soils - tracers of lead origin. In: *Seventh International Symposium on Geochemistry of the Earth's Surface (GES-7)*., Aix-en-Provence, France 2005, 163-167pp.
- Komárek, M., Chrastný, V.: Effect of different extraction techniques used for determination of isotopic composition of lead in soils and sediments. In: *International Conference on Inorganic Environmental Analysis*, Pardubice 2005, 34-36 pp.
- Chrastny, V., Komarek, M. (2005): Possibility of elimination of polyatomic interference in the determination of vanadium in the presence of chloride ions by inductively coupled plasma mass spectrometry. In: *International Conference on Inorganic Environmental Analysis*, Pardubice 2005, 98-100 pp.
- Vymazal, J., Kröpfelová, L., Švehla, J., Chrastný, V.: Removal of nutrients, heavy metals and risk elements in constructed wetlands via aboveground biomass harvesting. In:

- Alternatívne spôsoby čistenia odpadových vôd v malých obciach*, Slovenska poľnohospodarska univerzita v Nitre, 2005 104-109 pp.
- Vymazal J., Švehla J., Kröpfelová L., Chrastný V. : Compartmentalization of metals and other elements in vegetation growing in three constructed wetlands treating municipal sewage in the Czech Republic, *In: Proc. Internat. Symp. Wetland Pollutant Dynamics and Control*, University of Gent, Faculty of Bioscience Engineering, 2005, 202-203 pp.
- Chrastný, V. – Švehla, J.: Arsenic determination in aqua regia by the method of inductively coupled plasma mass spectrometry; possible elimination of spectral interference. *In: European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry.*, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Garmisch-Partenkirchen 2003, 176 pp.
- Chrastný, V. – Švehla, J. – Mikuláš, R. – Bastl, J.: Výskyt arzenu a dalších rizikových prvků v sedimentech vodárenské nádrže Římov před a po povodních 2002. *In: Biodiverzita a přírodní podmínky Novohradských hor II.*, Jihočeská univerzita a Entomologický ústav AV ČR, České Budějovice 2003, 67-69 s.
- Chrastný, V. – Švehla, J. – Mikuláš, R. – Bastl, J.: Obsah arzenu a dalších rizikových prvků v sedimentech vodárenské nádrže Římov. *In: Toxicita a biodegradabilita látek a odpadů významných ve vodním prostředí.*, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, 2003, 92-97 s.
- Švehla, J. – Chrastný, V. – Mikuláš, R. – Bastl, J.: Stanovení arzenu a některých dalších rizikových mikroelementů v sedimentech pomocí hmotnostní spektrometrie ICP-MS. *In: Mikroelementy'2003.*, Česká společnost chemická, VŠCHT Praha 2003, 163-169 s.