

1

2



Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Metodika

### Následující body (komplexní řešení):

1. příprava analytického vzorku (vzorkování)
2. rozklad vzorku a převedení do roztoku
3. výběr analytických linií
4. volba a optimalizace základních parametrů analytického programu
5. ověření možných interferencí (matrice vzorku)
6. příprava kalibračních roztoků
7. kalibrace spektrometru
8. statistické parametry metody
9. ověření spolehlivosti (pravdivost a preciznost) metody pomocí CRM
10. vlastní analýza

3



Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Vliv rozkladných činidel

- **Negativní vlivy vyšších koncentrací složek rozkladného činidla na následné ICP-OES stanovení:**
  - Minerální kyselina: vyšší obsah mění viskozitu a hustotu roztoku (kyselina sírová, fosforečná), ovlivňuje účinnost zmlžovacího systému a transportu roztoku vzorku do plazmatu, vede ke snížení intenzit, současně působí i změny poměrů v plazmatu, může se projevit i omezená rozpustnost některých solí.
  - Kyselina sírová: interference emisními liniemi S (180,676, 181, 978 a 182,568 nm).
  - Kyselina fosforečná: emisní linie P (např. 177,440, 178,229, 213,618 nm)
  - Soli alkalických kovů: zvýšené pozadí - intenzivní emise, rozptýlené záření, změny v ionizačních účincích emisní linie Na (588,995 a 589,592 nm), maximální koncentrace solí pro koncentrický zmlžovač 1-2%, zhasínání plazmatu.
  - Amonné soli: intenzivní absorpce v.f. energie - zhasínání plazmatu, molekulové emisní pásy N-H.
  - Boritanová tavidla: obsah solí, emisní linie B (182,529, 182,583, 208,893, 208,959, 249,678 a 249,773 nm)
  - Organické sloučeniny: viskozita a hustota roztoku - vliv na zmlžování, zvýšené pozadí - emisní molekulové pásy nedokonale atomizovaných sloučenin. Intenzivní pohlcování vysokofrekvenční energie - zhasínání plazmatu.
  - Ideální je vodný roztok vzorku s nízkým obsahem kyseliny dusičné.

4



Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Výběr analytické linie a parametrů

- volba emisní linie (to je vlnové délky, při které budeme měřit záření emitované sledovaným analytem zavedeným do plazmového výboje):
  - první volba se provádí na základě známých emisních čar jednotlivých prvků, které jsou buď v bance dat softwaru OES přístroje, nebo v atlasu emisních linií ICP a pod.
  - volí se nejcitlivější čára (nejintenzivnější), kterou máme zabudovanu v optickém programu spektrometru, nebo ji můžeme nastavit na monochromátoru.
  - výběr se řídí možnými interferencemi (spektrálními překryvy) ať už čarami Ar (plazmový plyn) nebo čarami matrice vzorku, či použitými činidly při přípravě vzorku.
  - často z těchto důvodů musíme zvolit méně výhodnou emisní čáru (menší citlivost, horší poměr signálu k pozadí) a dokonce někdy jsme nuceni upravit postup přípravy vzorku (volba jiného činidla, zařazení operace pro oddělení matrice a pod.).
- nalezení místa pro odečtení intenzity pozadí (měření off-peak),
- určení korekčních faktorů pro korekce spektrálních interferencí, pokud jsou přítomny - předpokládá to znalost prvku, který interferenci způsobuje a měření jeho aktuální koncentrace na jiné emisní linii.

5



Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Vlastní analýza

- Teprve nyní je možné použít novou metodu pro vlastní analýzu vzorku. V zásadě je nutno po zapnutí přístroj nechat dostatečně dlouhou dobu (obvykle stačí 30 min po zapálení plazmového výboje, u novějších přístrojů méně) pro stabilizaci všech parametrů.
- Teprve potom se provede volba analytického programu a provede se kalibrace metody. Je-li platná kalibrace provedena, přístroj se rekalibruje na dva body křivky (spodní - 2násobek LOD, a horní - maximální koncentrace kalibrační křivky), pak se měří slepé pokusy a následně jednotlivé vzorky.
- Rekalibrace se opakuje po cca 30 minutách, nebo není-li změřená koncentrace kontrolního vzorku v povolených tolerancích. Při každé rekalibraci je nutno kontrolovat, zda se rekalibrační koeficienty nezměnily mimo povolené meze, jinak je nutno opakovat rekalibraci, kontrolovat stav přístroje, eventuálně provést nové seřízení, vyčistění a novou kalibraci.

6



Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Aplikace ICP-OES

- **Analýza vod: povrchové, technologické, odpadní**
  - Je typickou oblastí využití metody pro analýzy kapalných vzorků. Dostatečná citlivost a linearita umožňují provádět analýzy základních i stopových prvků přímo, nebo jen s nepatrnou úpravou vzorků (filtrace, stabilizace přidavkem kyseliny) před vlastní analýzou. Komplikace mohou nastávat při vysokém obsahu rozpuštěných látek (mořská voda, solanka), nebo v důsledku interferencí matričních prvků (vápník) při stanovení stopových prvků.
- **Geologie: horniny, rudy, zemina, vody**
  - Při analýze geologických vzorků i přes složitou přípravu vzorků (tavení, nebo použití HF) je metoda ICP-OES s výhodou využívána například pro možnost stanovení jednotlivých kovů vzácných zemin (KVZ) a prvků jako Zr, W, Ti, Nb a dalších. Komplikace může způsobit používání kyseliny fluorovodíkové, je nutné použít speciální korozivzdorné zmlžovače a plazmové hlavice), nebo vysoký obsah solí po rozkladu tavením (nutnost většího ředění).

7



Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Aplikace ICP-OES

- **Metalurgie: železo, ocel, kovy, slitiny, strusky, rudy, žáruvzdorný materiál**
  - I když v metalurgii se uplatňují především simultánní optické emisní spektrometry s jiskrovým buzením hlavně pro možnost rychlého a přímého stanovení pevných vzorků, je oprávněné i použití ICP spektrometrů, i když je nutné poměrně zdoluhavé – příprava vzorků. Pro provozní kontrolu je tato metoda málo vhodná, ale pro přesné rozhodčí analýzy, pro fázovou analýzu (bilance hliníku, analýzy oxidických vměstků a karbidů po jejich izolaci a jiné) je metoda ICP-OES výhodná pro svou přesnost a dostatečnou citlivost. Dobře se dá použít pro analýzy strusek, prachových úletů, feroslitin a jiných materiálů v metalurgii.
- **Průmysl: stavební materiály, sklo, chemikálie, potraviny, oleje (tribotechnika)**
  - V oblasti analýzy průmyslových vzorků se dají vyjmenovat téměř všechna průmyslová odvětví (stavební hmoty, sklářství, potraviny, elektrotechnika, textilní, chemický, strojírenský průmysl atd.), ve kterých se metoda ICP-OES uplatňuje jak při kontrole surovin, meziproductů, tak i při analýze finálních výrobků, odpadů i průmyslových emisí.

8



Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Aplikace ICP-OES

### – Ekologie: kapalné a pevné odpady, průsaková voda, výluhy pevné i plynné emise, vzorky rostlinného i živočišného původu

- analýza odpadních vod a kalů, zachycených prachových emisí i absorbovaných aerosolů, analýzu kontaminovaných vod, potravin, rostlinných a živočišných tkání a dalších vzorků. Další oblast využití je v odpadovém hospodářství pro analýzu vodných výluhů při stanovení třídy vyluhovatelnosti podle vyhlášky MZP č. 338/1997 kdy většina prvků se dá s dostatečnou citlivostí stanovit i v podlimitních koncentracích přímo, další prvky As, Sb, Pb, Sn a Hg v případě nízkých koncentrací pomocí generace těkavých hydridů, nebo kovových par (Hg) ve spojení s ICP-OES spektrometrem.

### – Zemědělství: hnojiva, zemina, voda, vzorky tkání, krmiva

- Analýza závlahových vod, kompostu, umělých hnojiv, půdy, krmiv, vzorků živočišných tkání, částí rostlin - to jsou jen ty nejčastější případy analýz v tomto oboru. Problematika cizorodých látek v potravních řetězcích, možné dopady zemědělské činnosti na ekologii, kvalita potravin a další problémy by se daly jmenovat.

9



Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Aplikace ICP-OES

### – Medicína: vzorky tkání, krve a tělních tekutin

- I v této poměrně atypické oblasti se metoda ICP-OES uplatňuje a v literatuře se objevují čím dál častěji práce o použití této metody pro analýzu tělních tekutin i vzorků tkání. Jedná se především o analýzu těžkých kovů a dalších kontaminantů jako důsledku vlivu znečištěného životního prostředí, ale i o stanovení stopových a biogenních prvků.

### – Důvody pro analýzu klinických vzorků:

- Zdravotní stav (Ca, Mg, Fe, Na, K, Li, ...)
- Epidemiologické studie
- Výzkum: souvislost s onemocněními (nádory, kloubní náhrady, ...)

– LITERATURA: Peřina L.: *Metodika a aplikace OES-ICP*. In: Helán V.: *Automatická spektrometrie*. 3. upravené a doplněné vydání. Ing. Václav Helán – 2Theta, Český Těšín 1998.

10

Univerzita Palackého  
v Olomouci

**Pár rad na řešení  
základních  
technických  
problémů**

- 1 Change the nebulizer type to improve tolerance to dissolved solids
 
- 2 Select a torch with a wider bore to reduce blockages (a vertical torch is also a better choice for high-matrix samples)
 
- 3 Use longer rinse times in your methods to reduce the carry over between samples
 

11

Univerzita Palackého  
v Olomouci

**Pár rad na řešení  
základních  
technických  
problémů**

- 4 Use a software function that automatically adjusts the rinse time according to the sample concentration, ensuring you rinse for the right amount of time to wash the sample out (and no more).
 
- 5 Add a switching valve to reduce the time the sample spends in the sample introduction system, making blockages less likely
 
- 6 Use an argon humidifier to keep tip of the nebulizer moist; solids won't be deposited on the end of the nebulizer, thereby reducing blockages
 

12



Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Pár rad na řešení základních technických problémů

To recalibrate, then run an IPC + blank and the last **10 samples will take around 27 minutes**. Let's say it takes 25 minutes.

**25 Minutes**

If you get **3 of these failures per day**, that's about 75 minutes of time wasted doing reanalysis per day.

**75 Minutes**

If we say that it takes 1.5 minutes to analyze a sample, that's 50 additional measurements you could have done in the same time. Based on the EPA 200.7 method, that's **40 extra samples you could have measured per day** (with the rest of the measurements being QC solutions—assuming no additional failures)

**40 Extra samples per day**

That's **10,000 samples per year\*** you could have run—all lost to the rework associated with QC failures.

**1 Year 10,000 Extra samples**

13

Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Chapter 7 Selected Applications of Inductively Coupled Plasma Technology

JOHN R. DEAN

### Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy


WILEY

**Learning Objectives**

- To appreciate the diversity of applications to which ICP technology can be applied.
- To consider the application of ICP–MS to document analysis.
- To appreciate the multi-element analysis capability of ICP–MS.
- To consider the application of ICP–AES and ICP–MS to coal analysis.
- To be able to compare the limits of detection of ICP–AES and ICP–MS with respect to coal analysis.
- To consider the application of ICP–MS in whole blood and urine analysis.
- To appreciate how the polyatomic interference on 75 amu between As and  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  and  $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$  can be corrected by the use of an empirical relationship when using an ICP with a quadrupole mass spectrometer.
- To appreciate how the polyatomic interference on 112 and 114 amu between Cd and Sn can be corrected by the use of an empirical relationship when using an ICP with a quadrupole mass spectrometer.
- To appreciate how the polyatomic interference on 75 amu can be eliminated by using a collision/reaction cell-ICP–MS system.
- To consider the application of ICP–MS in materials analysis.
- To appreciate the benefit of ICP–sector-field mass spectrometry (SFMS) in materials analysis.

<https://www.agilent.com/en/video/8900icpqqq-tech-vid>

14



Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Použitá literatura

1. Peřina L.: Metodika a aplikace OES-ICP. In: Helán V.: Automatická spektrometrie. 3. upravené a doplněné vydání. Ing. Václav Helán – 2Theta, Český Těšín 1998.
2. QC Failures. Agilent Technologies, 2017 (5991-8689EN).

15