

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Využití ICP-MS ve spojení s ETV v analýze vzorků životního prostředí

Ing. Jan Patočka

Disertační práce

2019

University of Pardubice

Faculty of Chemical Technology

The use of ICP-MS in the connection to ETV for analysis of environmental  
samples

Ing. Jan Patočka

Thesis

2019

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne

Ing. Jan Patočka

## **Poděkování**

Na tomto místě bych rád poděkoval doc. Ing. Anně Krejčové, Ph.D. za odborné vedení, pomoc, ochotu a cenné rady při vypracování této práce, ale i během celého doktorského studia. Mé poděkování náleží také doc. Ing. Tomáši Černohorskému, CSc. za cenné nápady a rady, které přispěly k dosažení výsledků prezentovaných v této práci. Dále bych rád poděkoval všem kolegům z Ústavu environmentálního a chemického inženýrství, se kterými jsem během svého studia spolupracoval.

Rád bych zde poděkoval rodině za neustálou podporu ve studiu a poskytované zázemí. Děkuji také svému bratrově Petrovi za pomoc s jazykovou korekturou této práce.

## **Anotace**

První kapitola disertační práce je věnována literární rešerši zaměřené na elektrotermické vypařování ve spojení s hmotnostní spektrometrií s ionizací v indukčně vázaném plazmatu (ETV-ICP-MS). Diskutovány jsou instrumentace, optimalizace pracovních podmínek, výhody a nevýhody této techniky a případové studie z literatury. Je zpracován přehled konkurenčních technik zavádění vzorku pro ICP-MS.

Předložená disertační práce se ve své praktické části zabývá validací a testováním techniky ETV-ICP-MS. Tato technika je využita pro analýzu reálných vzorů životního prostředí a vzorků certifikovaných referenčních materiálů. Analytický výkon metody ETV-ICP-MS v analýze kapalných a suspenzních vzorků je porovnán s výkonem klasické ICP-MS roztokové analýzy s využitím zmlžovače a mlžné komory jako systému pro zavádění vzorku a s výkonem atomové absorpční spektrometrie s vysokým rozlišením, kontinuálním zdrojem záření a atomizací v grafitové kyvetě, umožňující dávkování pevných vzorků (SS-HR-CS-GFAAS). Následující část je věnována studii účinnosti transportu analytu v ETV-ICP-MS, s čímž souvisí použití chemických modifikátorů. Výstupem této studie je návrh a validace modifikátoru účinnosti transportu analytu pro ETV-ICP-MS založeném na uhlíkových mikročásticích, které slouží jako fyzické nosiče analytu. Na závěr je uživatelsky zhodnocena instrumentace elektrotermické vypařování ve spojení s hmotnostní spektrometrií s ionizací v indukčně vázaném plazmatu a průletovým analyzátozem s ortogonální akcelerací iontů (ETV-ICP-o-TOF-MS) od firmy GBC. Jednotka ETV GF 5000 byla zapůjčena na naše pracoviště za účelem jejího testování ve spojení s hmotnostním spektrometrem GBC Optimass 9500.

## **Klíčová slova**

ETV-ICP-MS, analýza suspenzí, roztoková analýza, thallium, certifikované referenční materiály, účinnost transportu analytu, mikročástice uhlíku, chemické modifikátory

## **Title**

The use of ICP-MS in the connection to ETV for analysis of environmental samples

## **Annotation**

The first chapter of this dissertation is devoted to the literature research focused on the inductively coupled plasma mass spectrometry connected to electrothermal vaporization (ETV-ICP-MS). An overview of available ETV-ICP-MS instrumentation is given. The optimization of the ETV-ICP-MS working conditions and suitable calibration strategies are discussed along with advantages and disadvantages of this technique. Recently published works regarding ETV-ICP-MS are mentioned. An overview of competing sample introduction techniques is given.

In its practical part, the presented dissertation deals with the validation and testing of ETV-ICP-MS. This technique is used to analyse real environmental samples and samples of certified reference materials. The analytical performance of the ETV-ICP-MS method in the analysis of solutions and slurries is compared to the performance of the conventional ICP-MS method for solution analysis using a nebulizer and a spray chamber as the sample introduction system and to the performance of the solid sampling high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry (SS-HR-CS-GFAAS). The following part is devoted to the study of the analyte transport efficiency in ETV-ICP-MS, which is related to the use of chemical modifiers. The outcome of this study is the proposal and validation of the new analyte transport efficiency modifier for ETV-ICP-MS based on carbon microparticles acting as analyte carriers. The last part is devoted to the user evaluation of the inductively coupled plasma orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometry connected to the electrothermal vaporization (ETV-ICP-o-TOF-MS) instrumentation from the GBC Company. The ETV unit GF 5000 was borrowed to our workplace for testing purposes in the connection to the GBC Optimass 9500 mass spectrometer.

## **Keywords**

ETV-ICP-MS, Slurry analysis, Solution analysis, Thallium, Certified reference materials, Analyte transport efficiency, Carbon microparticles, Chemical modifiers

# Obsah

0	Úvod.....	13
1	Cíle disertační práce.....	14
2	Teoretická část.....	15
2.1	ICP-MS.....	15
2.1.1	Ionizační zdroj.....	15
2.1.2	Hmotnostní analyzátory.....	17
2.1.3	Detektory pro ICP-MS.....	23
2.2	Systémy dávkování malých vzorků konkurující ETV.....	24
2.2.1	Pneumatické zmlžování malých vzorků.....	24
2.2.1.1	Kontinuální systémy zavádění kapalných vzorků do ICP-MS.....	25
2.2.1.2	Diskrétní systémy zavádění kapalných vzorků do ICP-MS.....	29
2.2.2	Laserová ablace ve spojení s ICP-MS.....	29
2.3	Elektrotermické vypařování.....	31
2.3.1	ETV instrumentace a realizace spojení s ICP-MS.....	31
2.3.1.1	Elektrotermické odpařovače.....	31
2.3.1.2	Autosamplery a dávkování vzorku.....	32
2.3.1.3	Transportní trubice.....	32
2.3.2	Optimalizace pracovních podmínek ETV-ICP-MS.....	34
2.3.2.1	Teplotní program ETV.....	34
2.3.2.2	Odlišná funkce chemických modifikátorů v ETV-ICP-MS a ETA-AAS.....	35
2.3.3	Účinnost transportu analytu do ICP-MS a její význam.....	36
2.3.3.1	Hodnocení transportní účinnosti.....	38
2.3.4	Kalibrační postupy pro kvantitativní analýzu ETV-ICP-MS.....	38
2.3.5	Využitelnost ETV-ICP-MS.....	40
2.3.5.1	Analýza kapalných vzorků se složitou maticí.....	40

2.3.5.2	Analýza pevných a suspenzních vzorků.....	41
2.3.5.3	Speciační analýza s využitím ETV-ICP-MS .....	42
2.3.5.4	Eliminace spektrálních interferencí s využitím ETV .....	43
2.3.5.5	Detekce transientních signálů z ETV .....	45
2.3.5.6	Potenciál ETV pro měření izotopických poměrů .....	46
2.3.6	Případové studie použití ETV-ICP-MS .....	47
3	Praktická část .....	51
3.1	Použité laboratorní vybavení.....	51
3.1.1	Chemikálie .....	51
3.1.2	Přístrojová a laboratorní technika .....	51
3.1.2.1	ICP-o-TOF-MS GBC Optimass 9500 .....	52
3.1.2.2	Jednotka ETV GF 5000 .....	53
3.1.2.3	Atomový absorpční spektrometr o vysokém rozlišení s kontinuálním zdrojem záření a atomizací v grafitové kyvetě ContrAA 700 .....	53
4	Plnění cílů disertační práce .....	54
4.1	Dílčí cíl 1: Porovnání analytického výkonu ETV-ICP-MS s vybranými spektrálními technikami v analýze thallia .....	54
4.1.1	Experimentální část.....	56
4.1.1.1	Příprava standardních roztoků a chemických činidel.....	56
4.1.1.2	Optimalizace pracovních podmínek .....	57
4.1.1.3	Příprava vzorků .....	58
4.1.2	Výsledky a diskuze .....	60
4.1.2.1	Náročnost přípravy vzorku .....	60
4.1.2.2	Náročnost optimalizace metod .....	63
4.1.2.3	Validace a kontrola kvality porovnávaných metod .....	68
4.1.2.4	Analytický výkon metod a reálné obsahy Tl v životním prostředí .....	70
4.1.2.5	Technika ETV-ICP-MS z pohledu rutinní analýzy .....	72
4.1.3	Hodnocení cíle 1 .....	73



4.2	Dílčí cíl 2: Účinnost transportu analytu v ETV-ICP-MS.....	75
4.2.1	Experimentální část.....	76
4.2.1.1	Chemikálie a příprava vzorků .....	76
4.2.1.2	Optimalizace pracovních podmínek .....	77
4.2.2	Výsledky a diskuze .....	78
4.2.2.1	Optimalizace množství modifikátoru CA pro analýzu Au .....	79
4.2.2.2	Uhlíkové mikročástice jako náhrada CA modifikátoru.....	80
4.2.2.3	Charakterizace uhlíkových mikročástic v procesu elektrotermického vypařování .....	81
4.2.2.4	Optimalizace pracovních podmínek ETV-ICP-MS.....	82
4.2.2.5	Validace metod .....	84
4.2.2.6	Vliv použití CMs na stabilitu signálu v ICP-o-TOF-MS .....	86
4.2.3	Hodnocení cíle 2 .....	86
4.3	Uživatelské zkušenosti s ETV-ICP-o-TOF-MS od firmy GBC.....	88
4.3.1	Funkčnost obslužného softwaru.....	89
4.3.2	Konstrukce jednotky ETV .....	90
4.3.3	Hodnocení cíle 3 .....	94
5	Závěr .....	95
5.1	Přínos autora práce k výsledkům publikovaných v odborné literatuře .....	97
6	Použitá literatura .....	98
7	Přílohy.....	112
7.1	Přehled publikační činnosti .....	112
7.1.1	Patočka, J.; Bendakovská, L.; Krejčová, A.; Černožský, T.; Resano, M.; Bělina, P., Thallium in spruce needles: a comparison of the analytical capabilities of spectrochemical methods. <i>Analytical Methods</i> 2017, 9 (4), 705-715.....	112
7.1.2	Patočka, J.; Krejčová, A.; Stojarová, K.; Hrdá, K.; Pouzar, M., The ICP-OES method for determination of zinc in <i>Enchytraeus crypticus</i> and agarose gel from ecotoxicological tests. <i>Chemical Papers</i> 2019, 73 (1), 159-164. ....	123

7.1.3	Patočka, J.; Černohorský, T.; Krejčová, A.; Slang, S., Carbon microparticles as a physical carrier for ETV-ICP-MS. <i>Talanta</i> 2019, 204, 555-560. <a href="https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.06.045">https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.06.045</a> .....	129
7.2	Přehled příspěvků na konferencích .....	136
7.2.1	Přednášky .....	136
7.2.2	Postery .....	136
7.3	Vykonané odborné zkoušky .....	137
7.4	Zahraniční stáž .....	137
7.5	Absolvované odborné kurzy .....	137

## Seznam zkratek a značek

APDC	Pyrrolidindithiokarbamát amonný
AuNPs	Nanočástice zlata
CA	Kyselina citrónová
CE	Kapilární elektroforéza
CMs	Mikročástice uhlíku
DIN	Přímozaváděcí zmlžovač
DIHEN	Přímozaváděcí vysokoúčinný zmlžovač
DRC	Dynamická reakčně/kolizní cela
EM	Elektronový násobič
ETA-AAS	Atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací
ETV	Elektrotermické vypařování
ETV-ICP-MS	Elektrotermické vypařování ve spojení s hmotnostní spektrometrií s ionizací v indukčně vázaném plazmatu
FT-ICR	Iontová cyklotronová rezonance s Fourierovou transformací
FIA	Průtoková injekční analýza
HESIS	Vysokoúčinný systém dávkování vzorku
HLPC	Vysokoúčinná kapalinová chromatografie
ICP	Indukčně vázané plazma
ICP- aa-TOF-MS	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a průletovým analyzátozem s akcelerací iontů v ose iontového paprsku
ICP-MS	Hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu

ICP-MC-MS	Hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu s analyzátozem využívající sektorové pole a s multikolektorovým detekčním systémem
ICP-MH-MS	Hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu s analyzátozem využívající sektorové pole v uspořádání Mattauch-Herzog
ICP-OES	Optická emisní spektrometrie s buzením v indukčně vázaném plazmatu
ICP-o-TOF-MS	Hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu a průletovým analyzátozem s ortogonální akcelerací iontů
ICP-Q-MS	Hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu a kvadrupólovým analyzátozem
ICP-SF-MS	Hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu s analyzátozem využívající sektorové pole
INAA	Instrumentální neutronová aktivační analýza
IT	Iontová past
LB-DIHEN	Přímozaváděcí vysokoúčinný zmlžovač s širší kapilárou
LA	Laserová ablace
LA-ICP-MS	Hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu ve spojení s laserovou ablací
MCP	Elektronový násobič
MMSN	Multi-mikrosprejový zmlžovač
Orbitrap	Elektrostatická orbitální past
PEEK	Polyetereterketon
PTFE	Polytetrafluoretylen
RF generátor	Generátor vysokofrekvenčního proudu

RSD	Relativní směrodatná odchylka
SIS-ETV-ICP-MS	Analýza suspenzí pomocí elektrotermického vypařování ve spojení s hmotnostní spektrometrií s ionizací v indukčně vázaném plazmatu
SS-HR-CS-GF-AAS	Atomová absorpční spektrometrie s vysokým rozlišením, kontinuálním zdrojem záření a atomizací v grafitové kyvetě, umožňující dávkování pevných vzorků
SN-vzorek	Vzorek smrkového jehličí
TEx	Cela k rozšíření transientních signálů pro ETV-ICP-MS
USS-ETV-ICP-MS	Elektrotermické vypařování ve spojení s hmotnostní spektrometrií s ionizací v indukčně vázaném plazmatu s ultrazvukovým mícháním suspenzí

## 0 Úvod

Kombinace detekční schopnosti hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu (ICP-MS) s elektrotermickým vypařováním (ETV) jakožto systémem pro zavádění vzorku umožňuje analýzu komplikovaných vzorků v kapalné, suspenzní i pevné formě. K samotné analýze postačuje velmi malé množství vzorku (typicky 5 – 40  $\mu$ l). Spojením těchto dvou technik dochází také k dalšímu zlepšení již tak velmi nízkých detekčních limitů ICP-MS, a to díky vyšší účinnosti transportu analytu do plazmatu, kterou poskytuje ETV oproti klasickému systému zavádění vzorku využívající spojení zmlžovače a mlžné komory. Spojení ETV s ICP-MS bylo poprvé publikováno C. J. Parkem v roce 1987<sup>1</sup> jako reakce na problémy spojené s vysokým spektrálním pozadím způsobeným vysokým obsahem vody pronikajícím do plazmatu s využitím tehdy dostupných systémů zavádění vzorku. Konstrukce jednotky ETV nejčastěji vychází z uspořádání elektrotermického atomizátoru, pracujícího na principu odporově vyhřívané grafitové kyvety, které se využívá ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií (ETA-AAS). Elektrotermický odpařovač může mít dále podobu elektrotermicky vyhřívané tyčinky, kelímku, vlákna a lodičky. Obtíže spojené s realizací spojení ETV-ICP-MS spolu s náročnou optimalizací pracovních podmínek neumožnily ETV stát se rutinním systémem pro zavádění vzorku do ICP-MS. Potenciál ETV pro redukci polyatomických interferencí v ICP-MS se rovněž nenaplnil díky příchodu hmotnostních spektrometrů využívajících sektorového analyzátoru, který poskytuje vysoké rozlišení dostatečné k eliminaci většiny spektrálních interferencí, a také díky nástupu kvadrupólových hmotnostních spektrometrů vybavených kolizně reakční celou. Dále se také objevily nové účinnější zmlžovače, které zároveň umožnily práci s menším množstvím vzorku. Bylo tak možné použít diskrétní systémy dávkování malých vzorků jako je průtoková injekční analýza (FIA). I dávkování suspenzních vzorků je rovněž možné vyřešit alternativním způsobem s využitím zmlžovačů Babingtonova a Burgenerova typu, kdy je zmlžovač pro dávkování suspenzí připojen přímo k plazmovému hořáku<sup>2</sup>. ETV-ICP-MS tak zůstalo z pohledu běžné analýzy upozaděno, ale stále má své místo v analýze komplikovaných vzorků<sup>3,4</sup>. Vzhledem k tomu, že ETV-ICP-MS nepatří mezi rutinní analytické techniky, je jeho komerční dostupnost značně omezená a většinou se tedy jedná o „po domácku“ vytvořená spojení jednotky ETV s ICP-MS od různých výrobců. V současné době nabízí komerčně jednotku ETV ve spojení s ICP-o-TOF-MS firma GBC z Austrálie a dále společnosti Perkin Elmer (HGA 610 MS) a Spectral Systems (ETV 4000C)<sup>3,5</sup>.

# 1 Cíle disertační práce

Cílem předložené disertační práce je hodnocení analytických možností spojení technik ETV a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a ortogonálním průletovým analyzátozem (ICP-o-TOF-MS) při analýze vzorků životního prostředí. Účelem literární části práce je zpracovat rešerši týkající se problematiky techniky ETV-ICP-MS a jejích aplikací. Praktická část je rozdělena na tři dílčí cíle.

**1. Cíl:** Porovnat analytické vlastnosti ETV-ICP-MS v analýze suspenzních a kapalných vzorků mezi sebou a i s konkurenčními technikami, jako jsou ICP-MS s klasickým systémem dávkování vzorku pomocí zmlžovače ve spojení s mlžnou komorou a atomová absorpční spektrometrie s vysokým rozlišením, kontinuálním zdrojem záření a atomizací v grafitové kyvetě, umožňující dávkování pevných vzorků (SS-HR-CS-GF-AAS). Do porovnání zahrnout nároky jednotlivých metod na přípravu vzorku k analýze a také celkovou časovou náročnost analytického procesu od původního vzorku až po jeho úspěšnou analýzu. Pro tuto část studie navrhnout vhodný analyt a vhodný typ vzorku, který umožní provést toto porovnání.

**2. Cíl:** Uplatnit zkušenosti získané při plnění cíle 1 a studovat možnosti modifikace podmínek transportu analytu do plazmatu s cílem zvýšení účinnosti transportu. Zaměřit se na využití látek (např. kyseliny citrónové), které *in situ* generují uhlíkové částice. Navrhnout vhodný modifikátor zlepšující podmínky pro transport analytu do ICP-MS. Navrhnout vhodné analyty, které lze pro naplnění tohoto cíle využít.

**3. Cíl:** Kriticky zhodnotit instrumentální spojení ETV-ICP-o-TOF-MS od firmy GBC z Austrálie na základě uživatelského pozorování během plnění cílů 1 a 2. Diskutovat technické a softwarové nedostatky.

## 2 Teoretická část

### 2.1 ICP-MS

Houk a kolegové poprvé představili techniku ICP-MS v roce 1980<sup>6</sup>. Tato metoda zažila od té doby velký rozmach a dnes patří spolu s optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) ke standardnímu vybavení laboratoří zabývajících se prvkovou analýzou. Obvykle používaný systém zavádění vzorku pro ICP-MS je nasávání kapalného vzorku pomocí peristaltické pumpy do zmlžovače, kde vzniká aerosol, který prochází mlžnou komorou dále do ICP. V plazmatu dochází k odpaření rozpouštědla, atomizaci vzorku a ionizaci atomů. Vzniklé ionty jsou dále vedeny do hmotnostního spektrometru, který na rozdíl od ICP (atmosférický tlak 760 torr) pracuje za hlubokého vakua ( $10^{-5} - 10^{-6}$  torr). Toto rozhraní je tvořené nejčastěji dvěma kónusy. Hnací silou je zde tlakový gradient. Ionty jsou tak fokusovány do iontového paprsku, který je dále ještě zaostřen pomocí fokusačních elektrod. Fokusovaný paprsek iontů je dále veden do hmotnostního analyzátoru, který dělí jednotlivé ionty dle poměru jejich hmotnosti a náboje ( $m/z$ ). Nejpoužívanějším typem analyzátoru je analyzátor kvadrupólový, který je tvořen čtyřmi kovovými tyčemi. Na jeden pár protilehlých tyčí je aplikováno kladné stejnosměrné napětí a na druhý pár záporné napětí. Na všechny tyče je zároveň aplikované vysokofrekvenční střídavé napětí. Určitá kombinace stejnosměrného a vysokofrekvenčního střídavého napětí umožňuje průchod skrz kvadrupólový analyzátor pouze pro ionty o určité hodnotě  $m/z$ . Kvadrupólový analyzátor tak funguje jako hmotnostní filtr, kde postupnou změnou kombinace stejnosměrného a vysokofrekvenčního střídavého napětí lze proskenovat celé hmotnostní spektrum. K detekci iontů, které projdou kvadrupólovým analyzátozem, slouží iontový násobič<sup>7,8</sup>.

ICP-MS nabízí téměř kompletní prvkovou i izotopovou analýzu pro většinu vzorků v širokém rozsahu koncentrací. Ačkoliv se ICP-MS stala velmi výkonnou analytickou technikou, je zde i několik omezení. Mezi tato omezení patří hlavně izobarické a polyatomické interference a vliv matrice vzorku.

#### 2.1.1 Ionizační zdroj

Argonové indukčně vázané plazma (ICP) je jako ionizační zdroj v atomové spektroskopii používáno od roku 1961, kdy bylo poprvé sestrojeno Reedem. ICP je tvořeno v plazmovém hořáku z křemenného skla, který se skládá ze tří do sebe vnořených trubic.



Vnější trubicí proudí chladicí plyn, jehož průtok se pohybuje typicky v rozmezí 12 – 20 L min<sup>-1</sup> a je nastavován v závislosti na příkonu do plazmatu. Prostřední trubicí je veden pomocný plyn, jehož průtok je typicky v rozmezí 0,5 až 1 L min<sup>-1</sup>. Průtok tohoto plynu má vliv na polohu a délku plazmatu v ose plazmového hořáku. Skrze vnitřní injektorovou trubicí je veden nosný plyn, který vede aerosol vzorku do plazmatu. Jeho typický průtok se pohybuje okolo 1 L min<sup>-1</sup>. Průtok nosného plynu má spolu s příkonem do plazmatu vliv na jeho teplotu v centrálním kanálu. Plazmový hořák je umístěn do indukční cívky, na kterou je vloženo vysokofrekvenční napětí, které vzniká v generátoru vysokofrekvenčního proudu (RF generátor). Dvě nejpoužívanější frekvence vysokofrekvenčního proudu jsou 27 a 40 MHz. Zážeh ICP je proveden pomocí volných elektronů, které vznikají elektrickým výbojem z externího zdroje, kterým je Teslův induktor. Vzniklé volné elektrony jsou urychleny v RF poli a ionizují další atomy argonu. Ke vzniku volných elektronů dochází až do ustanovení rovnováhy mezi elektrony, ionty a volnými atomy. Z pohledu teplotního rozložení není ICP homogenní, ale je rozděleno do zón o různé teplotě a hustotě elektronů. Nejteplejší oblast plazmatu je prstencovitá zóna uvnitř indukční cívky s maximem teploty okolo centrálního kanálu. Mezi nejvýznamnější charakteristiky ICP jakožto ionizačního zdroje pro elementární a izotopickou analýzu patří: (i) vysoká teplota plynu (4500 – 8000 K) a elektronů (8000 – 10000 K), (ii) vysoká hustota elektronů (1 až 3 \* 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>), (iii) dlouhá doba setrvání aerosolu vzorku v plazmatu (2 až 3 ms), (iv) vypaření, atomizace a ionizace atomů analytu probíhá v téměř chemicky inertním prostředí a (v) molekulové spíše jsou přítomny pouze v malém množství<sup>9-12</sup>.

ICP je považován za velmi robustní ionizační zdroj z pohledu ovlivnění účinnosti ionizace atomů analytu přítomnými matričními prvky s nízkou ionizační energií. V případě ICP-MS se jako ukazatel robustnosti ICP používá poměr intenzity signálu pro daný prvek s intenzitou signálu jeho oxidického iontu. Cílem optimalizace ICP je vždy minimalizace vzniku oxidických iontů. V případě suchého aerosolu vzorku, pocházejícího například z laserové ablace, je vhodné kritérium robustnosti plazmatu poměr intenzity signálu <sup>238</sup>U a <sup>232</sup>Th, což vypovídá o účinnosti ionizace matrice vzorku<sup>9-12</sup>.

Alternativní ionizační zdroj s podobnými vlastnostmi jako ICP, který může být použit pro hmotnostní spektrometrii, je dusíkové mikrovlnně indukované plazma (MIP). Příkon do tohoto plazmatu se pohybuje v rozmezí 0,5 – 1,5 kW. MIP má prstencovitý tvar a je srovnatelné s ICP, co se teploty a hustoty elektronů týče. Výhodou MIP je absence interferujícího iontu <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup> a jeho polyatomických specií, což umožňuje analýzu K, Ca, Cr a Fe

s využitím jejich nejcitlivějších izotopů. Avšak pro prvky s vysokým ionizačním potenciálem jako As a Se poskytuje MIP-MS výrazně horší detekční limity<sup>9</sup>.

### 2.1.2 Hmotnostní analyzátory

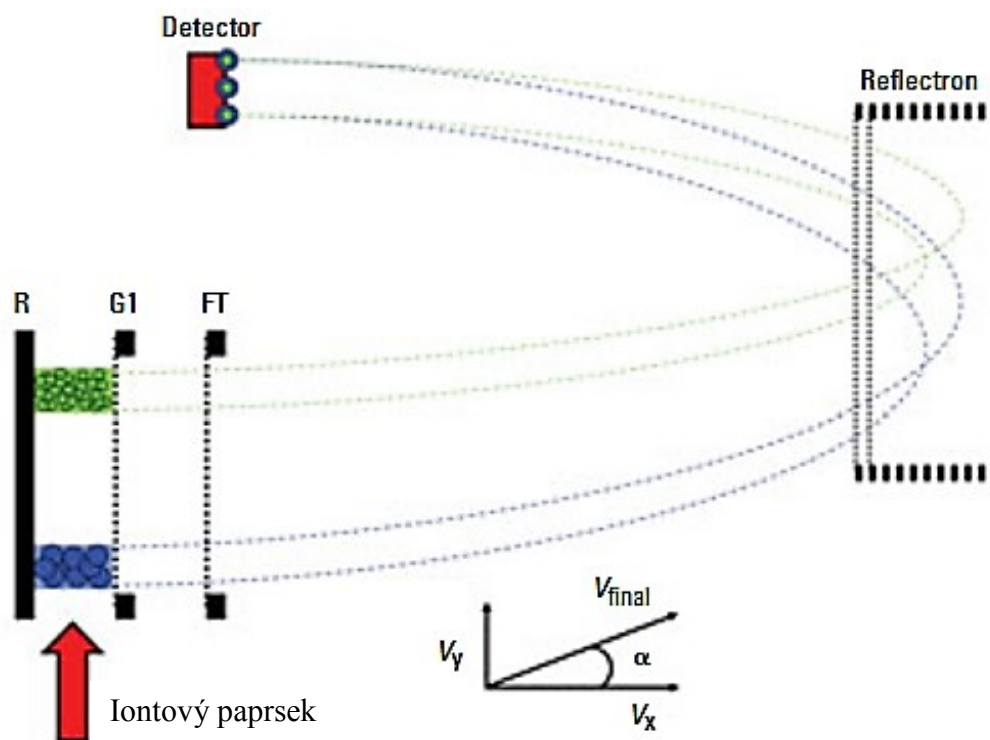
Princip nejrozšířenější ICP-MS využívající kvadrupólový analyzátor (ICP-Q-MS) byl popsán v předchozí kapitole. Fakt, že tento analyzátor umožňuje monitorovat pouze určitou hodnotu  $m/z$  v určitém čase, vede k nutnosti kompromisu mezi počtem měřených izotopů v určitém čase a citlivostí analýzy nebo relativní směrodatnou odchylkou (RSD) získaných výsledků. Toto omezení se projevuje hlavně v případě, kdy je potřeba zpracovávat přechodné signály, které mohou být generovány například laserovou ablací (LA) a ETV. Sekvenční povaha kvadrupólového analyzátoru také snižuje účinnost kalibrační strategie založené na použití porovnávacího izotopu z důvodu časové prodlevy mezi registrací signálu pro analyt a interní standard. Nedochozí tak ke stejně účinné eliminaci vlivu fluktuace signálu, jako když jsou signály analytu a interního standardu měřeny simultánně. Kvadrupólové spektrometry obvykle pracují s rozlišením v řádu jednotek a desetin  $m/z$ , což vede například k problémům při analýze  $^{75}\text{As}$ , kde interferuje  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ , a  $^{56}\text{Fe}$ , kde je problém s  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ . Ying a Douglas<sup>13</sup> demonstrovali využití druhého regionu stability kvadrupólového analyzátoru, čímž bylo dosaženo rozlišení 9000 na  $m/z$  56, což umožnilo analýzu nejcitlivějšího izotopu železa. Vysoké rozlišení však mohlo být dosaženo pouze v omezeném rozsahu spektra. Další nevýhodou byly interferující ionty pocházející z dalších regionů stability<sup>7,8</sup>.

Problémy spojené s izobarickými a polyatomickými interferencemi lze také řešit použitím spektrometrů využívajících hmotnostních analyzátorů poskytujících vysoké rozlišení. Takovým analyzátozem může být analyzátor sektorový s dvojitou fokusací iontů, který se skládá z elektromagnetické a elektrostatické části (ICP-SF-MS). Při práci s tímto spektrometrem je možné měnit pracovní podmínky ve prospěch rozlišení, anebo citlivosti. V případě práce v módu vysokého rozlišení může toto rozlišení nabývat hodnot 10000 a více, což zaručuje eliminaci většiny spektrálních interferencí. ICP-SF-MS lze rozdělit do dvou základních uspořádání, která se používají pro běžnou prvkovou analýzu. V uspořádání Mattauch-Herzog (ICP-MH-MS) je elektrostatický sektor předřazen před magnetický sektor. Iontový svazek je v elektrostatickém sektoru ohýbán jedním směrem a v magnetickém sektoru směrem opačným. Tento typ sektorového analyzátoru je v kombinaci s plošnými analyzátory vhodný pro simultánní multiprvkovou analýzu a tedy i k registraci přechodných signálů.

Spektrometry s uspořádáním sektorů dle Nier-Johnsona se vyznačují tím, že mají magnetický sektor předřazený elektrostatickému sektoru. Iontový paprsek je při průchodu jednotlivými sektory ohýbán vždy ve stejném směru. Toto uspořádání nejčastěji využívají skenovací a multikolektorové spektrometry. Skenovací ICP-SF-MS využívá proměnlivé magnetické a elektrostatické pole k postupnému zaměření iontů o různé  $m/z$  na jednonábový detektor. Ve srovnání rychlosti skenu celého hmotnostního spektra však tento spektrometr zaostává za kvadrupólovými systémy, a to z důvodu pomalé změny magnetického pole v magnetickém sektoru. Tento fakt však neplatí v případě úzkého rozsahu  $m/z$ , kde není potřeba měnit magnetické pole, protože k fokusaci iontů na detektor postačují pouze změny nastavení elektrostatického pole. Lze tak například provést analýzu prvků vzácných zemin od  $^{139}\text{La}$  po  $^{175}\text{Lu}$  za 4 ms<sup>7,9</sup>. Multikolektorový sektorový spektrometr (ICP-MC-MS) využívá současně několik detektorů, jimiž jsou v tomto případě Faradayovy cely a iontové čítače, což umožňuje velmi přesné měření izotopických poměrů<sup>9,14</sup>.

Dalším významným typem hmotnostního analyzátoru je analyzátor doby letu (TOF). Jak už název napovídá, ionty o různé  $m/z$  jsou od sebe odděleny na základě doby jejich letu průletovým analyzátozem. ICP-TOF-MS spektrometry pracují v režimu kvazisisimultánního měření celého hmotnostního spektra v krátkých časových intervalech. V ICP-TOF-MS spektrometru je iontový paprsek dělen na jednotlivé pakety, které jsou urychleny do průletového analyzátoru. Nejvýhodnější uspořádání TOF spektrometru je takové, kde dochází k ortogonální akceleraci paketu iontů z iontového paprsku do průletového analyzátoru. V tomto případě hovoříme o ICP-o-TOF-MS, jehož schéma je znázorněno na obrázku 1<sup>7,8</sup>.

Separace iontů o různé  $m/z$  je zde založena na vztahu kinetické energie, hmotnosti a rychlosti iontů, tedy  $E_k = \frac{1}{2} mv^2$ . V ICP-o-TOF-MS prochází iontový paprsek extrakční zónou, ze které jsou pakety iontů extrahovány pomocí napěťového pulzu z ortogonálního akcelérátoru do urychlovací zóny, kde ionty získávají konečnou kinetickou energii před vstupem do TOF analyzátoru. V průletovém analyzátozem se ionty s nižší  $m/z$  při stejné kinetické energii pohybují rychleji než ionty s vyšší  $m/z$  a dopadají tak na detektor dříve. Detektor umístěný na konci průletové zóny identifikuje ionty dané  $m/z$  podle času jejich přiletu. Hmotnostní rozlišení, které TOF analyzátozem poskytuje, je tak přímo závislé na délce časového intervalu, za který ionty o stejné  $m/z$  dopadnou na detektor, a tedy na šířce paketu iontů o dané  $m/z$  v ose kolmé k rovině detektoru. Šířka daného paketu iontů odráží počáteční prostorovou a energetickou distribuci iontů v extrakční zóně. Vliv prostorové šířky extrahovaného iontového paketu na rozlišení je minimalizován pomocí strategií prostorové



**Obrázek 1: Zjednodušený diagram ICP-o-TOF-MS <sup>15</sup>**

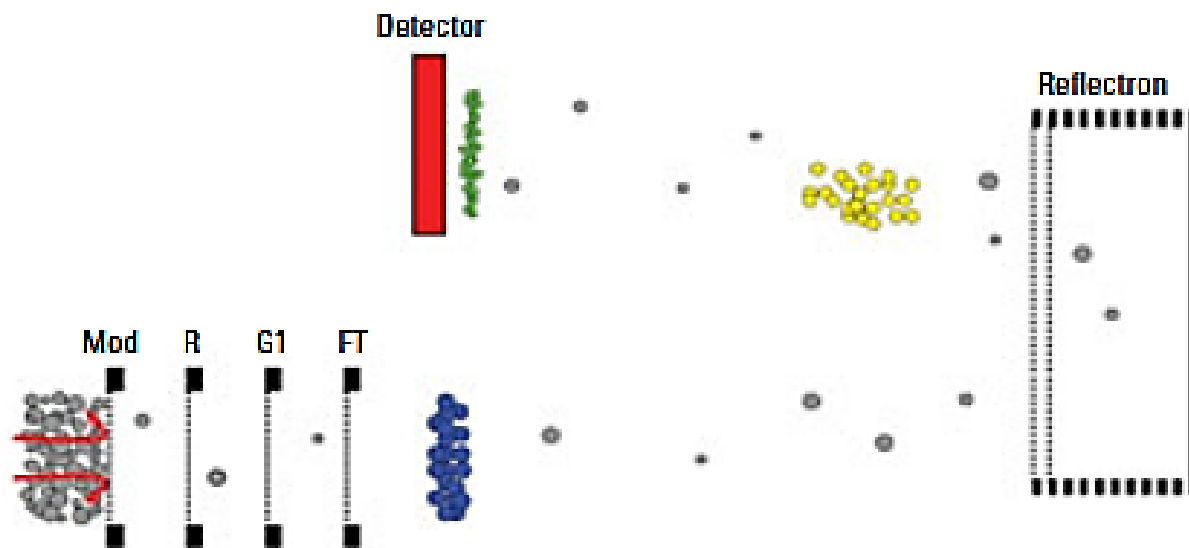
Zelená a modrá oblast extrakčního regionu označuje místo, ze kterého jsou vzorkovány ionty o dané hodnotě  $m/z$ .  $V_y$  je složka původní rychlosti iontů,  $V_x$  složka rychlosti získaná při extrakci,  $V_{final}$  konečná rychlost iontů po extrakci,  $\alpha$  je úhel, který svírá vektor finální rychlosti iontů s osou TOF analyzátoru. R je ortogonální akcelerátor. G1 je extrakční mřížka. FT značí vstup do průletové zóny analyzátoru. Mezi R a G1 se nachází extrakční oblast. Mezi G1 a FT je akcelerační oblast.

fokusace, kde je počáteční prostorová distribuce iontů redukována. Ionty, které jsou během extrakce blíže ortogonálnímu akcelerátoru, získávají větší energii než ionty, které jsou dále. Po určité době letu v rámci dané  $m/z$  ionty o větší kinetické energii, které byly zároveň v době ortogonální akcelerace lehce pozadu, doženou v prostoru ionty, které při akceleraci získaly menší energii, ale byly napřed. Dochází tak k prostorovému zaostření iontů o stejné  $m/z$ . Místo v prostoru analyzátoru, kde toto zaostření iontů probíhá, je nezávislé na jejich  $m/z$ , a je tudíž vhodné k eliminaci nežádoucích iontů pomocí napěťového pulzu. Zařízení, které slouží k eliminaci nechtěných iontů, se nazývá „smartgate“ či „blanker“. Eliminace iontů  $Ar^+$  a dalších makro prvků pocházejících z matrice vzorku je nutná z důvodu rizika poškození detektoru. Vliv rozdílné kinetické energie iontů stejné  $m/z$  je dále kompenzován pomocí

reflektronu, který funguje jako iontové zrcadlo. Toto zařízení odráží ionty pomocí elektrostatického pole, přičemž zároveň dochází k vyrovnání rozdílů kinetické energie iontů o stejné  $m/z$ . K tomu dochází, protože ionty o vyšší kinetické energii pronikají hlouběji do elektrostatického pole reflektoru, což prodlužuje dráhu jejich letu oproti iontům o shodné  $m/z$  o nižší kinetické energii. Reflektoru tak napomáhá k prostorovému zaostření iontů před dopadem na detektor. Rozlišení je díky reflektoru vylepšeno i tím, že prodlužuje dráhu letu iontů v TOF analyzátoru. Ortogonální design TOF spektrometru je spojen s několika omezeními, které vycházejí z jeho podstaty. Po ortogonální akceleraci do průletového analyzátoru je výsledná trajektorie iontů vektorovým součtem jejich původní rychlosti získané v iontovém paprsku a rychlosti získané ortogonální akcelerací. Extrahované pakety iontů se tak v průletovém analyzátoru pohybují po zakřivené trajektorii  $\alpha$  ve vztahu k jeho ose. Tato trajektorie může být spočítána jako  $\tan \alpha = (E_y * E_x^{-1})^{1/2}$ , kde  $E_y$  je počáteční energie iontů v primárním iontovém svazku a  $E_x$  je energie, která jim je udělena ortogonální akcelerací. Z této rovnice vyplývá, že populace iontů o stejné energii se bude v analyzátoru pohybovat po stejné trajektorii. Avšak v případě, kdy je  $E_y$  funkcí  $m/z$ , bude i úhel  $\alpha$  závislý na  $m/z$ , což má za následek posun místa dopadu iontů na detektor v závislosti na  $m/z$ . Vzorkování iontů z ICP, které pracuje za atmosférického tlaku, do vakuové části spektrometru vede k tomu, že všechny ionty mají stejnou rychlost. V průletovém analyzátoru je však trajektorie iontů závislá na jejich  $m/z$ , což vede k tomu, že odezva signálu spektrometru je rovněž závislá na  $m/z$  iontů a je nutné použít detektor s velkým aktivním povrchem. Tento problém je možné korigovat pomocí řídicích elektrod, které kompenzují rozdíly v  $E_y$ , ovšem za cenu snížení rozlišení. Další možností korekce je vzorkování iontů o různé  $E_y$  z různého místa extrakční zóny v ose  $y$ , což vede k jejich dopadu na konkrétní místo detektoru. Ionty o nižší energii (menší  $m/z$ ) musí být ortogonálně urychleny z místa extrakční zóny blíže detektoru v ose  $y$  a pro ionty o vyšší energii to platí naopak. Aby byl tento korekční postup možný, je nutné, aby extrakční zóna byla mnohem širší než aktivní plocha detektoru<sup>15</sup>.

Další možné uspořádání ICP-TOF-MS je takové, že k akceleraci iontů do analyzátoru dochází souběžně ve směru primárního iontového svazku. V tomto případě jde o ICP- aa-TOF-MS, jehož schéma je uvedeno na obrázku 2. Při tomto uspořádání je příspěvek původní kinetické energie iontů primárního svazku zanedbatelný ve srovnání s energií, kterou ionty získávají při akceleraci do průletového analyzátoru. Ionty všech  $m/z$  se pohybují v prostoru analyzátoru v podstatě po identické dráze a dopadají na mnohem menší plochu detektoru než v případě o-TOF. Na druhou stranu je v případě aa-TOF nutné provádět modulaci iontového

paprsku před extrakcí iontů do analyzátoru. Modulace, díky které se z původního iontového paprsku tvoří pakety iontů, se provádí pomocí iontové brány, která je předřazena akceleratoru. V případě aa-TOF je opět žádoucí použití reflektoru ke korekci rozdílné kinetické energie iontů o stejné  $m/z$ , než dopadnou na detektor.



**Obrázek 2: Zjednodušený diagram ICP-aa-TOF-MS<sup>15</sup>**

Mod je iontová brána zajišťující modulaci iontového paprsku, R ortogonální akcelerator, G1 extrakční mřížka, FT značí vstup do průletové zóny analyzátoru.

Experimentální výkon obou uspořádání ICP-TOF-MS je srovnatelný s ostatními typy hmotnostních spektrometrů. Detekční limity se pohybují řádově v desítkách až desetinách  $\text{ng L}^{-1}$ . Lineární dynamický koncentrační rozsah přesahuje 7 řádů a typické rozlišení spočítané jako poměr výšky píku k jeho šířce v polovině výšky je 1500 až 2300. Přesnost měření izotopických poměrů se pohybuje v rozmezí 0,006 – 0,2 % RSD<sup>15</sup>.

Komerčně dostupný ICP-o-TOF-MS Optimass 9500 a 9600 od firmy GBC pracují s rychlostí akvizice 30000 plných spekter za sekundu. Z důvodu extrakce iontů celého  $m/z$  spektra ve stejný okamžik přináší ICP-TOF-MS několik výhod ve srovnání se sekvenčními spektrometry. Z každého paketu iontů je získáno celé hmotnostní spektrum a díky tomu je multielementální a multiizotopická analýza provedena vždy za stejného rozlišení, citlivosti a opakovatelnosti bez ohledu na počet sledovaných izotopů. Populace iontů v extrakční zóně je reprezentativním vzorkem iontů vznikajících v ICP v daném okamžiku. Simultánní extrakce iontů tak úspěšně kompenzuje nestabilitu podmínek v ICP a zvyšuje tak účinnost kalibrační

strategie využívající korekci signálu pomocí porovnávacího prvku a také metody izotopového zředování<sup>7-9</sup>.

Výše uvedené typy hmotnostních analyzátorů použité ve spojení s ICP jsou komerčně dostupné pro prvkovou analýzu. S ICP jsou spojeny i analyzátory využívané v organické hmotnostní spektrometrii spřažené s měkkými ionizačními technikami. Jedná se o iontovou cyklotronovou rezonanci s Fourierovou transformací (FT-ICR), elektrostatickou orbitální past (Orbitrap) a iontovou past (IT)<sup>7,8</sup>.

FT-ICR analyzátor je tvořen celou o poloměru 1 až 3 cm, která je umístěna do velmi silného magnetického pole (nejčastěji 7 Tesla), kde se začnou ionty pohybovat po cykloidní dráze s cyklotronovou frekvencí  $\omega_c = qB * m^{-1}$ . Poloměry počátečních cykloidních drah iontů jsou však pro účely jejich detekce příliš malé (0,01 - 0,1 mm), a proto je na ně aplikováno vysokofrekvenční napětí, což má za následek přechod iontů na vyšší hladinu (poloměr dráhy cca 1 cm). Po vypnutí vysokofrekvenčního napětí ionty setrvávají na vyšších hladinách, přičemž si zachovávají původní frekvenci. Ionty o dané hodnotě  $m/z$  mají charakteristickou cyklotronovou frekvenci. Kvantitativní informace se získává na základě proudu, který ionty svým pohybem indukují na detekčních deskách. Výstupní signál, který má podobu závislosti intenzity na čase, se pak přepočítává Fourierovou transformací do stupnice  $m/z$ , čímž se získá kompletní hmotnostní spektrum. Tento analyzátor poskytuje nejlepší dostupné rozlišení (až jednotky milionů), ale za cenu vysokých pořizovacích nákladů a požadavků na vakuum<sup>16</sup>.

Analyzátor orbitrap se skládá z vnější a středové elektrody, kolem které se ionty pohybují. Ionty vstupují do analyzátoru ve formě úzkého svazku, následně se zvýší napětí na elektrodách, což vede ke stabilizaci drah iontů. Frekvence pohybu iontů je nepřímo úměrná druhé odmocnině  $z m/z$ . Intenzita se podobně jako v případě FT-ICR rovná ionty indukovanému proudu na vnější elektrodě. Hmotnostní spektrum se získává Fourierovou transformací. Tento typ analyzátoru poskytuje rozlišení ve stovkách tisíc<sup>17</sup>.

Hmotnostní analyzátor iontová past je konstruován ve dvou uspořádáních. 3D iontová past je tvořena prstencovou elektrodou a dvěma koncovými elektrodami. Ionty jsou do prostoru pasti přivedeny pomocí napěťových pulzů dávkovacím otvorem v koncové elektrodě. Kombinací vloženého vysokofrekvenčního střídavého napětí na prstencovou elektrodu a stejnosměrného napětí na koncové elektrody je dosaženo podmínek, kdy ionty setrvávají uvnitř pasti. Postupnou změnou vložených napětí jsou ionty dle jejich  $m/z$  uvolněny z pasti na detektor skrze otvor ve výstupní koncové elektrodě. Tento hmotnostní analyzátor je vhodný

k eliminaci polyatomických interferencí pomocí kolizních reakcí přímo v prostoru analyzátoru. Nevýhodou analyzátoru je malý dynamický rozsah, který je daný prostorovým nábojem uvnitř iontové pasti. Tento problém je v případě využití tohoto analyzátoru pro prvkovou hmotnostní spektrometrii, kde se pracuje s omezeným hmotnostním rozsahem, řešitelný pomocí zvětšení rozměrů iontové pasti<sup>17</sup>.

Lineární (2D) iontová past má podobu kvadrupólového analyzátoru, kde jsou navíc koncové elektrody, které zadržují ionty uvnitř. Iontová past v tomto uspořádání má vyšší kapacitu pro ionty, což vede k redukci prostorového náboje, a tím ke zvýšení dynamického rozsahu. Stejně jako v případě 3D pasti i zde je na koncové elektrody vloženo stejnosměrné napětí a na tyče kvadrupólu je vloženo střídavé vysokofrekvenční napětí. 2D iontová past navíc umožňuje práci jak v režimu pasti, tak i v režimu běžného kvadrupólového analyzátoru<sup>18</sup>.

### 2.1.3 Detektory pro ICP-MS

Ve spojení s ICP-MS se používají tři základní typy detektorů: elektronový násobič (EM), mikrokanálový plošný detektor (MCP) a Faradayova cela. V praxi nejrozšířenějším je EM, který využívá buď kontinuální, nebo diskrétní dynodu. EM detektor pracuje ve dvou módech. V módu čítání pulzů, který se používá při iontovém toku do  $10^6$  iontů za sekundu, je signál registrován v jednotlivých countech. V analogovém módu, který se používá v rozsahu od  $10^4$  do  $10^9$  countů za sekundu, je signál přímo registrován jako elektrický proud. V případě provedení kalibrace přes celý dynamický rozsah hmotnostního spektrometru, kdy je nutné použít oba módy detektoru, je analogový signál převeden na county za sekundu (cps)<sup>9,19</sup>.

V případě multikanálového plošného detektoru si lze každý kanál představit jako jednotlivý EM. Tento detektor nabízí velký aktivní povrch k detekci iontů, což klade ve srovnání s EM detektorem menší nároky na fokusaci iontů spektrometrem před dopadem na detektor. Tato skutečnost předurčuje MCP ke spojení s ICP-TOF-MS. Dynamický rozsah tohoto detektoru závisí na celkovém počtu kanálů a na uniformitě distribuce dopadajícího iontového svazku na aktivní plochu detektoru<sup>20</sup>.

Faradayova cela je tvořena rezistorem nebo kapacitorem a jednoduchou dynodou, která může mít tvar číše pro omezení úniku elektronů. Ionty dopadem na dynodu indukují elektrický proud, který je následně zesílen a registrován. Měřitelné iontové toky jsou  $10^4$



iontů za sekundu a výše. Limitujícím faktorem zde může být šum rezistoru a pomalejší odezva, což omezuje rychlost skenování. Výhodou tohoto detektoru je velký lineární dynamický rozsah a hlavně nezávislost signálu na  $m/z$  dopadajících iontů, což ho předurčuje pro použití při měření přesných izotopických poměrů. Faradayovy cely se tedy používají v ICP-MCMS ještě v kombinaci s EM, které slouží k detekci nízkých signálů<sup>21</sup>.

Pro účely naplnění potenciálu ICP-MH-MS byl hledán plošný detektor, který by dokázal registrovat kompletní informaci z dopadajícího iontového svazku rozděleného dle  $m/z$  najednou. Prototyp plošného detektoru tvořeného mikrofaradayovými celami pro ICP-MH-MS popsali Knight a kolektiv<sup>22</sup>. První generace těchto detektorů měla dynamický rozsah přes sedm řádů. Dále byl pro tento účel vyvinut elektro-optický iontový detektor, který dává odezvu v podobě fotonů, které jsou následně detekovány CCD kamerou<sup>9,23</sup>.

## **2.2 Systémy dávkování malých vzorků konkurující ETV**

### **2.2.1 Pneumatické zmlžování malých vzorků**

Prvková analýza malých kapalných vzorků představuje náročný analytický úkol vyplývající z omezeného množství vzorku, který je k dispozici. V případě ICP-MS a optické emisní spektrometrie s buzením v indukčně vázaném plazmatu (ICP-OES) je potřeba nejdříve nadefinovat pojem „malý vzorek“. Při analýze pomocí těchto technik se spotřeba vzorku při použití zmlžovače o průtoku  $0,5 - 2 \text{ mL min}^{-1}$  jako systému pro zavádění vzorku do plazmatu pohybuje v rozmezí 1 – 10 mL. Pro analýzu vzorků o objemu menším než 1 mL je tedy nutné snížit spotřebu vzorku. Běžný postup vedoucí ke snížení spotřeby vzorku je snížení průtoku vzorku zmlžovačem, což vyžaduje použití nízkoprůtokových zmlžovačů pracujících s průtoky nižšími než 0,1 mL<sup>24</sup>.

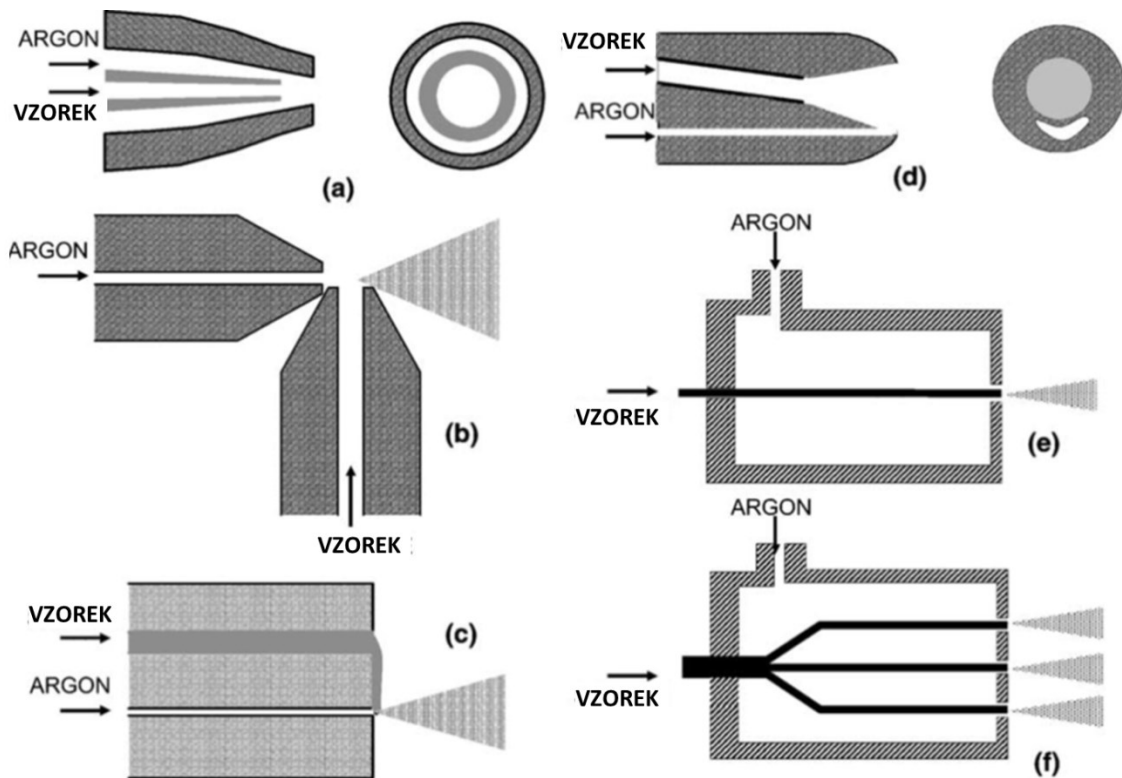
K vývoji nízkoprůtokových systémů zavádění vzorku pro ICP-MS a ICP-OES došlo na základě požadavků forenzní, biologické a klinické analýzy a různých separačních systémů produkujících malé objemy vzorku jako např. kapilární elektroforéza (CE). Systémy pracující s nízkým průtokem vzorku zároveň dosahují v porovnání s klasickým uspořádáním vyšší účinnosti transportu analytu do ICP. Nízký průtok vzorku může mít také příznivý vliv na potlačení nespektrálních interferencí pocházejících z přítomné matrice. V neposlední řadě lze techniky pracující s malým objemem vzorku považovat za šetrnější z pohledu ochrany životního prostředí díky menší produkci odpadů a spotřebě reagensů<sup>24</sup>.

Při analýze malých vzorků je ale rovněž potřeba zajistit vyhovující analytické charakteristiky a rychlost analýzy jako při analýze vzorků o větším objemu. K dosažení těchto požadavků bylo navrženo několik řešení jako například systém kontinuálního zavádění vzorku pracující s velmi malými objemy nebo systém dávkování diskretního objemu vzorku. V případě metod ICP-OES a ICP-MS je intenzita signálu přímo závislá na množství analytu vstupujícího do plazmatu za čas a jeho snížením dochází ke snížení citlivosti. Doba promývání mezi vzorky a čas potřebný ke stabilizaci signálu při analýze malých vzorků se naopak prodlužují, což má za následek snížení rychlosti analýzy. K nasávání vzorku lze použít klasickou peristaltickou pumpu s hadičkami o vnitřním průměru 0,25 mm nebo stříkačkovou pumpu, kde je ovšem nutné důkladné promytí rezervoáru mezi odlišnými vzorky. Pro nízké průtoky vzorku řádově v jednotkách  $\mu\text{L min}^{-1}$  lze použít speciální pumpy určené pro vysokoúčinnou kapalinovou chromatografii (HLPC)<sup>24</sup>.

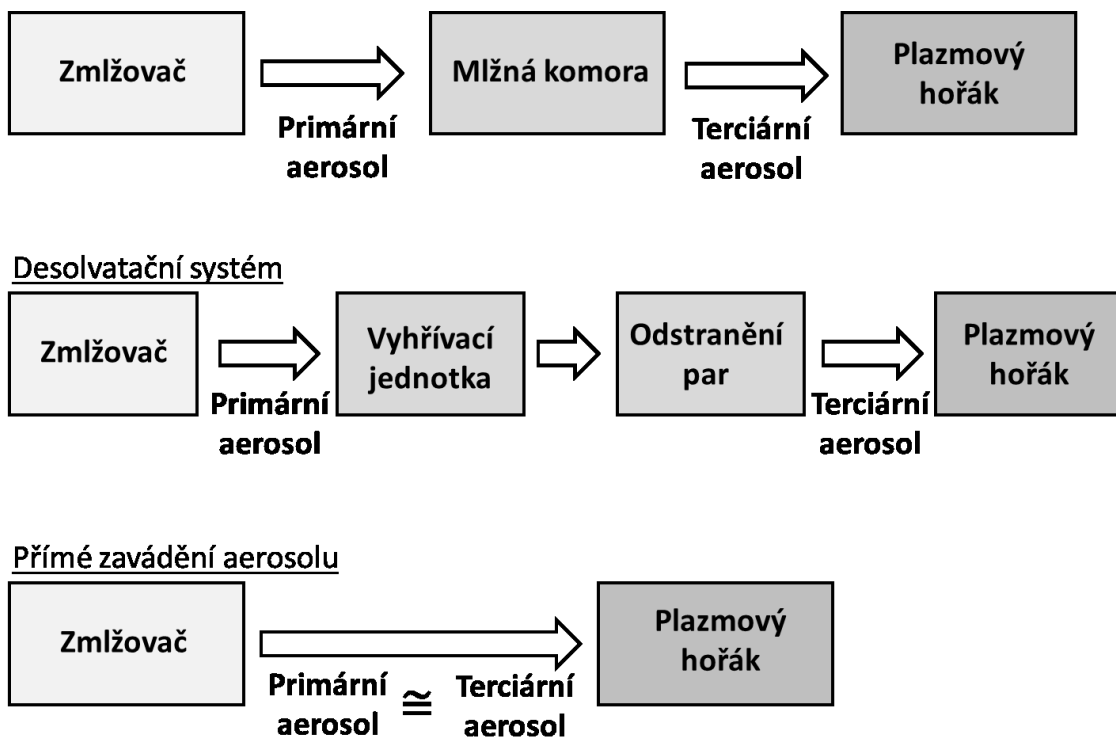
#### **2.2.1.1 Kontinuální systémy zavádění kapalných vzorků do ICP-MS**

Kontinuální systémy dávkování vzorku poskytující stabilní signály mohou být rozděleny do tří skupin: (i) zmlžovač ve spojení s mlžnou komorou; (ii) zmlžovač spojený s desolvatačním systémem; (iii) přímé spojení zmlžovače s plazmovým hořákem. Na obrázku 3 jsou uvedeny nejpoužívanější typy zmlžovačů pro ICP-OES a ICP-MS a na obrázku 4 možnosti jejich zapojení do systémů zavádění aerosolu vzorku do plazmatu.

Obecně lze říci, že za hlavní inovaci v oblasti analýzy kapalných mikrovzorků je považováno převedení běžných zmlžovačů do menších rozměrů, což má za následek menší spotřebu vzorku. Obecné charakteristiky mikrozmlžovačů jsou: (i) schopnost generovat stabilní aerosol při průtoku vzorku v řádech několika  $\mu\text{L min}^{-1}$ ; (ii) zmenšené rozměry kapiláry přivádějící vzorek, což má za následek (iii) malý mrtvý objem vzorku. Samozřejmě je nutné pracovat s důkladně přefiltrovanými vzorky, protože může velmi snadno dojít k nevratné blokadě systému. V případě koncentrických mikrozmlžovačů jsou redukovány všechny rozměry kapilárního systému, což vede k účinnější interakci plynu s kapalinou a tvorbě jemného aerosolu. Výsledkem je vyšší transportní účinnost analytu do plazmatu, což poskytuje vyšší citlivost a nižší detekční limity<sup>24, 25</sup>. Použití vysokoúčinného křížového zmlžovače je výhodné ve spojení CE s ICP-MS. Díky tomuto zmlžovači dochází k eliminaci laminárního proudění v kapiláře v CE, což vede k lepšímu rozlišení<sup>26</sup>.



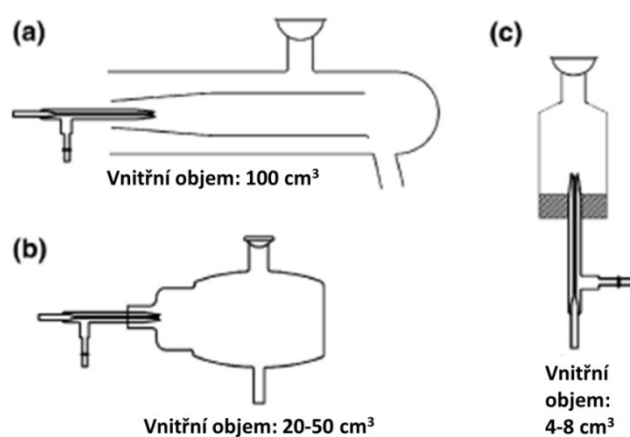
Obrázek 3: Typy zmlžovačů pro ICP-OES a ICP-MS: (a) koncentrický; (b) křížový; (c) „V-groove“; (d) Burgenerův; (e) ultrazvukový; (f) multi-mikrosprejový<sup>24</sup>



Obrázek 4: Systémy pro zavádění aerosolu do ICP<sup>24</sup>

V kategorii ultrazvukových zmlžovačů je velice účinným provedením multimikrosprejový zmlžovač (MMSN), kde je aerosol generován ve třech kanálech. Energie zmlžovacího plynu je tak mnohem účinněji využita k tvorbě aerosolu, což vede k vysoké účinnosti transportu a zlepšení citlivosti<sup>27</sup>. Dle termodynamických a kinetických výpočtů dochází při generování dostatečně jemného aerosolu k odpaření většiny rozpouštědla ještě v mlžné komoře před vstupem do plazmatu. Dalším aspektem práce s malými průtoky vzorku je koagulace kapiček, což je problematický fenomén přímo spojený s hustotou počtu kapiček, která klesá při použití konvenčních průtoků. V případě práce s nízkými průtoky vzorku dochází ke snížení četnosti nárazů kapiček vzorku na vnitřní stěny mlžné komory, což zvyšuje transportní účinnost. Například při spojení pneumatického zmlžovače a dvouprůchodové mlžné komory dochází snížením průtoku vzorku ze  $100 \mu\text{L min}^{-1}$  na  $10 \mu\text{L min}^{-1}$  ke zvýšení transportní účinnosti z 10 na 60 %<sup>28</sup>.

Přehled nejpoužívanějších mlžných komor je uveden na obrázku 5. Dvouprůchodová mlžná komora pracuje na principu nucené změny trajektorie aerosolu o  $180^\circ$ . Použití nízkého průtoku vzorku je spojeno s dlouhými promývacími časy a poklesem rychlosti analýzy. Z tohoto důvodu se ve spojení s mikrozmžovači používají zmenšené cyklonické mlžné komory o objemu  $20 \text{ cm}^3$  zvané Cinnabar, které poskytují mnohem kratší promývací časy, a tedy i vyšší rychlost analýzy, a zároveň je tento typ mlžné komory robustnější s ohledem na matriční interference spojené s obsahem kyseliny sírové a dusičné ve vzorku<sup>28</sup>. Jednoprůchodové mlžné komory s malým vnitřním objemem poskytují vysokou účinnost transportu a krátké promývací časy, avšak je zde problém se sníženou stabilitou signálu, protože aerosol vzorku vstupující do plazmatu obsahuje hrubé kapky<sup>29</sup>.



**Obrázek 5: Mlžné komory: (a) dvouprůchodová; (b) cyklonická; (c) jednoprůchodová<sup>24</sup>**

Dalším používaným systémem pro kontinuální zavádění vzorku je desolvatace, kde dochází ke snížení množství rozpouštědla vstupujícího do plazmatu. Hlavními přínosy tohoto postupu ve spojení s dávkováním malých vzorků jsou: (i) analýza vzorků obsahující organická rozpouštědla; (ii) zvýšení citlivosti pramenící ze zvýšení transportní účinnosti; (iii) korekce spektrálních i nespektrálních interferencí pocházející z anorganických specií. Desolvatační zařízení pracuje na principu zahřívání aerosolu produkovaného zmlžovačem, čímž dochází k odpaření značného podílu rozpouštědla, které je v následném kroku odděleno z proudu aerosolu. Jinou možností je vysokoúčinný systém dávkování vzorku (HESIS), což je spojení pneumatického mikrozmžovače s jednorůchodovou mlžnou komorou, do které je podélně zaváděn proud teplého argonu. Výsledkem je zvýšení vypařování rozpouštědla a zvýšení transportní účinnosti až k 100 %. Tento systém zavádění vzorku ve spojení s ICP-MS poskytuje až dvacetkrát vyšší signál ve srovnání s konvenčními systémy zavádění vzorku a to při nižších promývacích časech <sup>30</sup>.

Výhodné je také zavádění generovaného aerosolu přímo do plazmatu za použití velmi malého průtoku vzorku, aby nedošlo ke zhasnutí plazmatu. Takzvaný přímozaváděcí zmlžovač (DIN) generuje aerosol přímo do plazmatu, což vede k téměř 100% transportní účinnosti. Výsledkem je zvýšení citlivosti ve srovnání s klasickým systémem zavádění vzorku pomocí zmlžovače a mlžné komory. Nicméně je zde několik omezení, jako je nutnost generování dostatečně jemného primárního aerosolu a potřeba redukce interferencí. DIN je navíc velmi křehký, drahý a poněkud komplikovaný k použití. Koncentrická kapilára se velmi snadno ucpává a každý vzorek je proto potřeba filtrovat. Díky významnému snížení promývacího času nachází DIN použití ve spojení s CE-ICP-MS <sup>31</sup>. Modifikací DIN je přímozaváděcí vysokoúčinný zmlžovač (DIHEN), který je podobný klasickému koncentrickému zmlžovači a jeho spojení s plazmovým hořákem je jednodušší. Tento zmlžovač nachází využití při spojení separačních technik s ICP-MS. Jeho hlavními výhodami oproti běžným systémům zavádění vzorku jsou vyšší citlivost, lepší stabilita signálu, nižší detekční limity a kratší promývací časy <sup>24, 32</sup>. Mezi nevýhody DIHEN patří potřeba generování velmi jemného aerosolu v rozmezí velikosti kapek 10 – 20  $\mu\text{m}$  a významnější interference způsobené anorganickými kyselinami. V důsledku zavádění poněkud hrubého aerosolu a vysokého přestupu rozpouštědla do plazmatu je potřeba pracovat s vysokým výkonem radiofrekvenčního generátoru okolo 1,5 kW ke stabilizaci analytického výkonu. Zmlžovač je také náchylný k ucpání díky použití velmi úzké kapiláry, proto byla vyvinuta

nová verze tohoto zmlžovače s širší kapilárou (LB-DIHEN). Nevýhodou této modifikace je nižší opakovatelnost analýzy<sup>24</sup>.

### **2.2.1.2 Diskrétní systémy zavádění kapalných vzorků do ICP-MS**

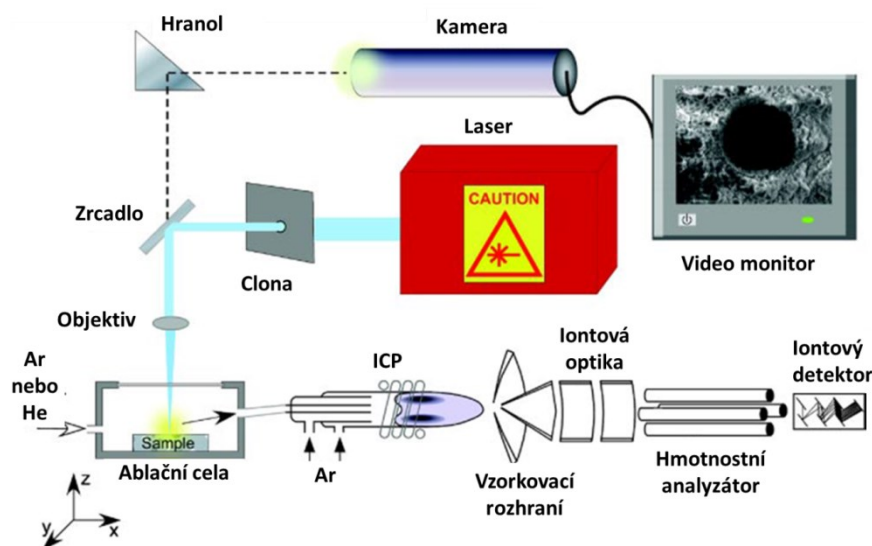
K dávkování diskrétního objemu do ICP-MS lze použít injektáž vzorku ve spojení s konvenčním systémem zavádění vzorku. V tomto případě je malý objem vzorku zaváděn do proudu nosné kapaliny nebo plynu a dále veden směrem ke zmlžovači (segmentová průtoková injekční analýza). Přínosem této techniky je zvýšená tolerance plazmatu k organickým rozpouštědlům, potlačení problémů s ucpáváním zmlžovače při práci s rozpuštěnými pevnými látkami, snadná aplikace procedur, jako je prekoncentrace a separace matrice a zvýšení rychlosti analýzy plynoucí z kratších promývacích časů. Systém zavádění vzorku zůstává mezi injektážemi suchý, což má pozitivní vliv na vypařování rozpouštědla, které vstupuje do plazmatu již v plynném stavu, což má za následek zvýšení citlivosti analýzy. Nevýhodou je zde vysoký šum a dlouhý promývací čas mezi sériemi vzorků z důvodu nutnosti promývacího cyklu<sup>24, 33</sup>.

### **2.2.2 Laserová ablace ve spojení s ICP-MS**

Dalším systémem zavádění vzorku pro ICP-MS je laserová ablace (LA). Tato technika využívá vysokoenergetický laserový paprsek k ablatování kontrolovaného množství vzorku. Výsledkem interakce laserového paprsku se vzorkem je vznik jeho par, pevných částic anebo aglomerátů částic v ablační komoře. K transportu ablatovaného materiálu do ICP-MS pomocí transportní trubice se používá nejčastěji argon, helium nebo jejich směs. Typický systém laserové ablace se skládá z laseru, čoček, ablační komory a polohovatelné platformy, na které je ablační komora umístěna. Součástí optického systému mohou být čočky umožňující zaostření laseru na vzorek pomocí pozorování jeho povrchu CCD kamerou. Uspořádání systému laserové ablace je zobrazeno na obrázku 6<sup>34</sup>.

Jedná se o techniku využívanou k analýze pevných vzorků, která může být použita na široké spektrum materiálů jako kov, sklo, keramika, kámen a rostlinný a biologický materiál. Použitím této techniky je možné výrazně zredukovat nebo úplně vynechat krok přípravy vzorku k analýze, a tím se vyhnout riziku kontaminace nebo ztrát analytu. Laserová ablace na rozdíl od metod, které jsou spojeny s převedením vzorku do roztoku, poskytuje navíc

i prostorově rozlišenou informaci o obsahu analytu ve vzorku. Je však nezbytné brát v potaz povahu vzorku při volbě experimentálních parametrů jako jsou vlnová délka použitého laseru, délka pulzu, frekvence pulzu, zaostření laserového paprsku na vzorek, intenzita energetického toku laseru, výběr nosného plynu a geometrie ablační komory. Tato technika umožňuje stanovovat makro, mikro i stopové prvky a dále také izotopické poměry<sup>35</sup>.



**Obrázek 6: Schéma LA-ICP-MS<sup>34</sup>**

Analytický výkon metody LA-ICP-MS se velmi mění v závislosti na typu laseru, hmotnostního spektrometru a nastavení parametrů jednotlivých částí instrumentace LA-ICP-MS. Jako ukazatel výkonu této techniky je možné použít poměr mezi detekovanými ionty a ablatovanými atomy za standardních podmínek (průměr analytického bodu 40  $\mu\text{m}$ , rychlost penetrace do hloubky 100 nm na pulz a frekvence laseru 10 Hz). Detekční limity této techniky se obecně pohybují řádově od  $\text{ng g}^{-1}$  po  $\mu\text{g g}^{-1}$  v závislosti na použité instrumentaci, charakteristikách vzorku, nastavení podmínek, ale také na konkrétním analyzovaném prvku, protože detekční limit v reálných vzorcích může být negativně ovlivněn spektrálními interferencemi. Opakovatelnost analýzy závisí na homogenitě vzorku a může se pohybovat od rozmezí 3 až 5 % pro homogenní vzorky, jako je standardní referenční materiál NIST 610 -17, až k hodnotám 20 až 25 % pro půdy, sedimenty, rudy a další typy nehomogenních vzorků<sup>34, 35</sup>.

V ideálním případě není pro analýzu pevného vzorku technikou LA-ICP-MS potřeba žádná příprava a dochází pouze k jeho očištění pomocí etanolu nebo zředěné  $\text{HNO}_3$ , případně

k zabroušení povrchu<sup>34</sup>. Prvním krokem přípravy pevných vzorků k analýze je obvykle sušení. Následovat může kryogenní mletí s následnou přípravou tablet nebo tavení do perel. V případě biologických vzorků se místo klasického sušení do konstantní hmotnosti používá vymrazování vody neboli lyofilizace<sup>36-38</sup>. Z lyofilizovaného vzorku je dále možné připravit řezy<sup>38</sup>.

## **2.3 Elektrotermické vypařování**

Spojení ETV-ICP-MS zajišťuje v jediném kroku eliminaci matrice a vypaření analytu. Vzorek je do ETV možné dávkovat v kapalně, suspenzní i pevné formě, což vede ke zjednodušení jeho přípravy k analýze, k časové úspoře, k omezení použití dalších chemikálií, a ke snížení rizika kontaminace. Po nadávkování vzorku do atomizátoru následuje teplotní program, který v kombinaci s chemickým modifikátorem má za úkol separovat analyt od matrice vzorku. Díky tomu dochází ke snížení vlivu polyatomických interferencí s výjimkou polyatomických iontů obsahujících uhlík. Signál poskytovaný ETV-ICP-MS má přechodnou povahu, což může představovat omezení počtu naráz stanovovaných izotopů pomocí sekvenčních hmotnostních spektrometrů (nejčastěji ICP-Q-MS a ICP-SF-MS)<sup>3, 39, 40</sup>.

### **2.3.1 ETV instrumentace a realizace spojení s ICP-MS**

#### **2.3.1.1 Elektrotermické odpařovače**

Zařízení pro ETV v podobě kyvety, tyčinky, kelímku, lodičky, vlákna nebo platformy umístěné v kyvetě může být zhotoveno z grafitu, wolframu, tantalu či rhenia. Vzorek může být dávkován do ETV pomocí mikropipety anebo autosampleru. ETV zařízení je napojeno k plazmovému hořáku pomocí transportní trubice. Vývoj ETV-ICP-MS vedl k použití grafitové kyvety, i když by vlastnosti některých alternativních odpařovačů byly v určitých případech větším přínosem (například analýza karbidotvorných prvků, které se zabudovávají do povrchu grafitové kyvety). Ukázalo se, že odporově vyhřívaná grafitová kyveta je nejlepší kompromisní řešení vedoucí k plnému využití všestrannosti ETV jako systému pro zavádění vzorku. Většina grafitových kyvet používaných pro ETV jsou modifikace grafitových kyvet používaných v ETA-AAS. Důležitým parametrem návrhu jednotky ETV je průtok nosného plynu, což výrazně ovlivňuje účinnost transportu analytu do ICP. Pneumaticky ovládaná grafitová jehla slouží k uzavření dávkovacího otvoru kyvety před zahájením teplotního



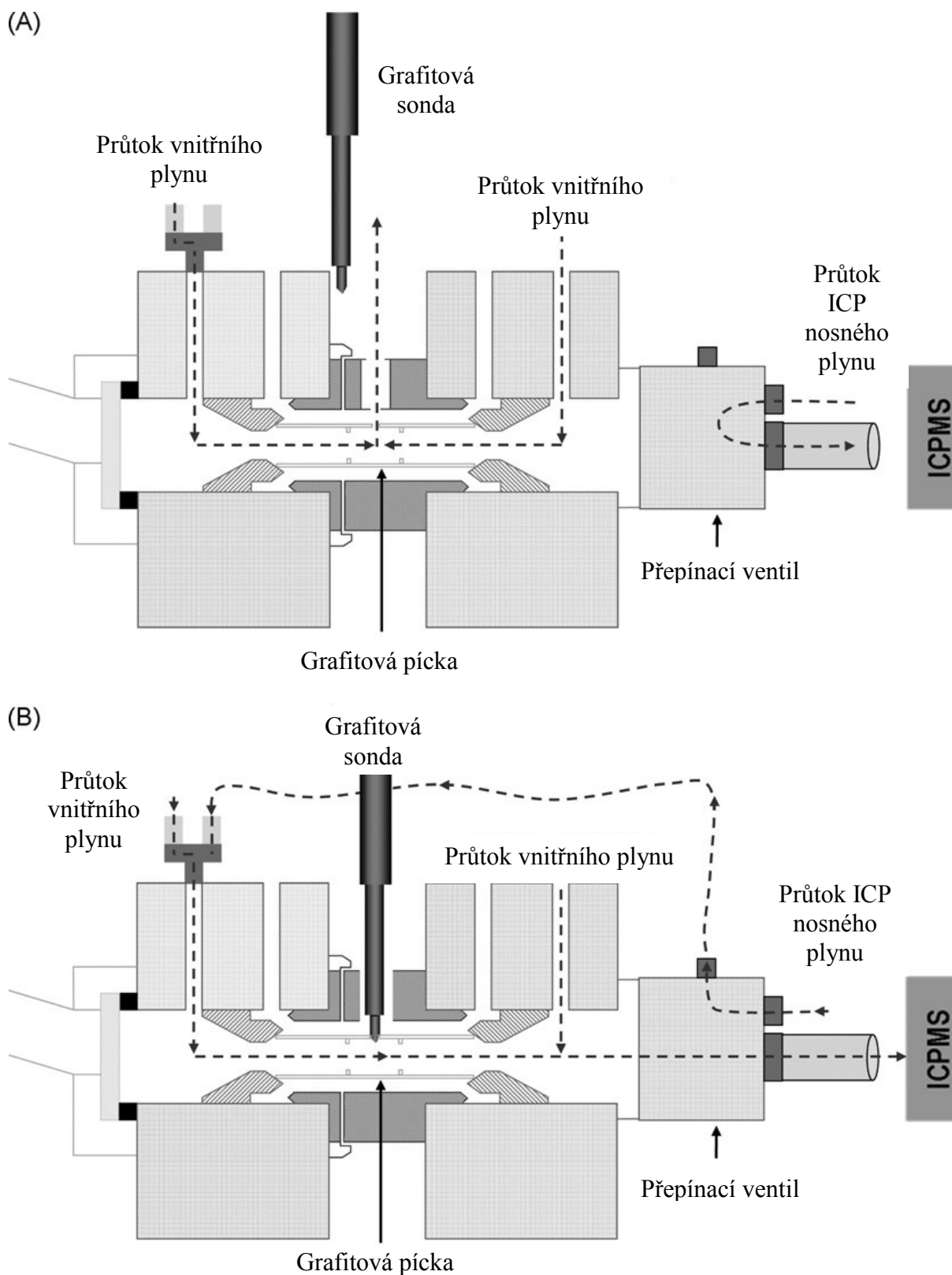
programu. Nejčastěji používanou komerčně dostupnou jednotkou elektrotermického odpařování je jednotka Perkin Elmer HGA-600MS viz obrázek č. 7<sup>3, 24</sup>. Další komerčně dostupné jednotky elektrotermického vypařování jsou ETV GF 5000 od firmy GBC a ETV 4000C od firmy Spectral Systems. Velmi často jsou používány po domácku vyrobené systémy elektrotermického odpařování, kde je odpařovací zařízení umístěno v kopuli nebo v cylindrické komoře. Grafitová tyčinka nebo kelímeček jsou uzavřeny v křemenné kopuli, kterou je veden proud nosného plynu (argon). Tyčinka má obvykle uprostřed 6 mm dlouhý a 1 mm hluboký zářez, kam se dávkuje vzorek. Alternativou k tyčince může být 20 mm dlouhé vlákno. Proud argonu může být veden tangenciálně, aby se zamezilo kondenzaci na stěnách<sup>41</sup>. Je popsáno i použití wolframové cívky, která je uzavřena v cylindrické křemenné komoře. Výhodou použití cívky místo vlákna je prodloužení aktivní délky atomizátoru ve stejně velké komoře. Další výhodou je nízká cena a vysoká reprodukovatelnost<sup>39, 42</sup>.

#### **2.3.1.2 Autosamplery a dávkování vzorku**

Dávkování vzorku do grafitové kyvety je zpravidla zajištěno automatickým dávkovačem, který je v závislosti na designu jednotky ETV určen k dávkování kapalných nebo pevných vzorků. Obvykle je používáno shodné zařízení jako pro ETA-AAS<sup>43</sup>. Pro dávkování pevných vzorků je do autosamplery umístěna lodička, na kterou je připraven vzorek, který je pak i s ní umístěn do grafitové kyvety<sup>39</sup>. K dávkování suspenzních vzorků se používají autosamplery, kde je na nádobku se vzorkem aplikován ultrazvuk<sup>44</sup>.

#### **2.3.1.3 Transportní trubice**

Způsob propojení ETV a ICP-MS pomocí transportní trubice byl studován se zaměřením na účinnost transportu analytu<sup>45</sup>. Pozornost byla věnována zejména vlivu délky a vnitřního průměru transportní trubice na intenzitu signálu. Dále se také ukázalo, že rozměry transportní trubice mají vliv na tvar píku, avšak jeho plocha je ovlivněna nevýznamně. Typicky je spojení ETV-ICP-MS realizováno trubicí z materiálu Teflon® nebo Tygon® o délce 50 – 70 cm a vnitřním průměru 6 mm. Průtok nosného plynu je stanovován experimentálně v závislosti na intenzitě signálu<sup>46</sup>.



Obrázek 7: Schéma ETV jednotky Perkin Elmer HGA-600MS. (A) Sušící, pyrolýzní a čistící krok. (B) Odpařovací krok<sup>3</sup>

### 2.3.2 Optimalizace pracovních podmínek ETV-ICP-MS

Optimalizace pracovních podmínek ICP-MS probíhá stejně jako v případě, kdy je použit pro zavádění vzorku zmlžovač ve spojení s mlžnou komorou.

Při optimalizaci podmínek ETV je jednak optimalizován teplotní program, jednak volen chemický modifikátor a optimalizováno jeho dávkované množství. Zkušenosti z ETA-AAS mohou být zde využity, ale jen do určité míry, protože hlavní úkol ETV a ETA je odlišný. Cílem ETA je tvorba volných atomů v atomizátoru a jejich separace od interferujících složek matrice, které by mohly způsobit ztráty analytu nebo problémy při korekci pozadí. Cílem ETV je rychlý, účinný a stabilní transport odpařeného analytu do ICP-MS, kde dochází k atomizaci a ionizaci.

#### 2.3.2.1 Teplotní program ETV

Při odhadu rozsahu teplot, ve kterém bude probíhat optimalizace teplotního programu, lze vycházet ze znalosti bodu varu analytu. Ve vztahu analytu k matrici vzorku nastávají dva odlišné případy. Teplota varu analytu může být vyšší než teplota varu matrice, anebo je to naopak. V prvním případě je cílem teplotního programu eliminace složek matrice a následné vypaření analytu. V případě, kdy je analyt těkavější než matrice, je snahou vypařit analyt přednostně. V obou případech je běžnou rutinou použití chemických modifikátorů, které dle potřeby mohou sloužit ke stabilizaci analytu do vyšších teplot rozkladného kroku nebo ke zvýšení jeho těkavosti během kroku vypařování. V případě použití grafitové kyvety jako atomizátoru se pracovní rozsah teplot pohybuje od laboratorní teploty do 3000 °C a maximální rychlost nárůstu teploty je 2000 °C s<sup>-1</sup>. Doba teplotního namáhání při vysokých teplotách má významný vliv na životnost grafitové kyvety. Teplotní program ETV lze rozdělit na čtyři základní kroky, které mohou dále obsahovat dílčí podkroky<sup>39</sup>.

Prvním krokem po nadávkování vzorku do grafitové kyvety je **sušení**, jehož cílem je odpaření rozpouštědla. Teplota se volí lehce nad bodem varu rozpouštědla a její nárůst by neměl být příliš prudký kvůli zamezení riziku ztráty analytu. Následujícím krokem je **pyrolýza**, jejímž cílem je odstranění matrice vzorku. Snahou je použít co nejvyšší teplotu, při které ještě nedochází ke ztrátám analytu. Rychlost nárůstu teploty by i zde měla být spíše pomalejší, aby rovněž nedošlo ke ztrátám analytu. Stabilita analytu při vyšších teplotách během pyrolýzy může být zvýšena použitím vhodného chemického modifikátoru. Krok **vypařování** má potom za cíl odpaření samotného analytu. Volí se taková teplota, jejímž

dalším navýšením už nedochází ke zvýšení signálu. Používá se rychlý nárůst teploty. Optimální doba trvání této teploty je taková, jejímž dalším prodloužením už nedochází ke zvýšení intenzity signálu. Ke snížení optimální teploty vypařování v případě prvků s vysokou teplotou varu lze použít chemické modifikátory, které zvýší těkavost těchto prvků. Posledním krokem je **čištění**, kde se aplikuje teplota vyšší než v kroku vypařování, aby došlo k doodpaření případných zbytků analytu, a ETV jednotka tak byla připravená pro analýzu dalšího vzorku. Opět je použit velmi rychlý nárůst teploty a doba trvání je optimalizována k dosažení co nejnižších a konstantních slepých pokusů <sup>3</sup>.

Optimalizace teploty a rychlosti jejího nárůstu pro krok pyrolýzy a vypařování spočívá v opakovaném proměřování standardního roztoku nebo vzorku za průběžné změny příslušných teplot, doby jejich nárůstu a celkového trvání. Pro konvenční aplikace, což může být například analýza mineralizovaných vzorků, jsou jednotlivé kroky teplotního programu použity ve výše zmíněném pořadí. V případě analýzy komplikovanějších vzorků je možné jednotlivé kroky buď úplně vynechat, anebo naopak aplikovat vícekrát i s opakovaným dávkováním modifikátoru.

### **2.3.2.2 Odlišná funkce chemických modifikátorů v ETV-ICP-MS a ETA-AAS**

Použití chemických modifikátorů má za cíl změnu vlastností odpařování matrice nebo analytu a zlepšení nebo ustálení účinnosti transportu analytu do ICP-MS. Elektrotermické vypařování je velmi podobné elektrotermické atomizaci, která se používá ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií, a je tedy možné využívat poznatky této techniky při optimalizaci pracovních podmínek na ETV. Zásadní rozdíl je však v tom, že v případě ETV jde pouze o vypaření analytu a jeho následný transport do ICP-MS, kdežto v případě ET-AAS je nutné, aby přímo v grafitové kyvetě vznikly volné atomy analytu, a to ideálně v případě, kdy už se nevypařují interferující složky matrice. Při volbě modifikátorů je nutné brát v potaz jejich rozdílnou funkci: v ETA jde o důkladný rozklad a odstranění složek matrice, aby se předcházelo interferencím v plynné fázi během kroku atomizace, v případě ETV má velmi velký význam účinnost transportu aerosolu vzorku do ICP-MS <sup>47</sup>.

Chemické modifikátory mohou být dle jejich chemické povahy a účinku rozděleny do následujících kategorií:

- I. Halogenační činidla v plynné ( $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ), pevné (polytetrafluoretylen (PTFE), prášek nebo suspenze) i kapalně fázi ( $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), která usnadňují odpařování prvků s vysokým bodem varu za nižších teplot a zvyšují transportní účinnost<sup>4, 48-50</sup>.
- II. Platinové a další kovy ve formě nitrátů a chloridů ( $\text{Pd}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Ir}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ni}$ ), které stabilizují analyt, a umožňují tak použití vyšší teploty pyrolýzy a dále zlepšují transportní účinnost<sup>43, 51-53</sup>.
- III. Mořská voda (NASS-3 CRM), která slouží jako multisložkový fyzický nosič zvyšující účinnost transportu analytů s velkým rozsahem těkavosti. Hydrolýzou  $\text{MgCl}_2$  se uvolňuje  $\text{HCl}$ , který zlepšuje transportní účinnost těkavých prvků ( $\text{Cd}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{Tl}$ ). Odpařování  $\text{NaCl}$  ovlivňuje středně těkavé prvky ( $\text{Pb}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Bi}$ ) a odpařování  $\text{MgO}$  ovlivňuje netěkavé prvky ( $\text{Co}$ )<sup>53</sup>.
- IV. Chelatační činidla (EDTA, dikarboxylové kyseliny, polyhydroxidy) umožňují odpařování komplexotvorných prvků za nižší teploty. Dochází k selektivní reakci činidla s daným prvkem a k následnému odpařování. Je zde potenciál pro použití těchto činidel ke speciální analýze<sup>48</sup>.
- V. Činidla produkující uhlík (kyselina askorbová, kyselina citrónová, Triton X-100,  $\text{CCl}_4$ ) se během pyrolýzy rozkládají za vzniku částic uhlíku, které zvyšují účinnost transportu. Dále vzniká vodík, který zlepšuje energetické podmínky v plazmatu<sup>51, 54</sup>.
- VI. Specifická činidla pro rozklad matrice vzorku jako  $\text{NaNO}_3$ , který pomáhá k eliminaci  $\text{Cl}$  z matrice<sup>55</sup>. Dále lze pak za účelem rozkladu matrice použít plynný  $\text{O}_2$ , který se přidává do nosného plynu ( $\text{Ar}$ ) během pyrolýzy. Tento přídavek kyslíku umožňuje rozklad organické matrice za nižších teplot a také vede ke tvorbě uhlíkových částic z grafitové květy, což zlepšuje transportní účinnost analytu<sup>56, 57</sup>.

Látky, které jsou použity jako chemické modifikátory, by měly být o vysoké čistotě, aby nedošlo ke zvýšení slepých pokusů, a tedy i detekčních limitů. Je potřeba také sledovat vliv přídavku modifikátoru na stabilitu plazmatu. Je také nutné zohlednit případný vliv modifikátoru na tvorbu interferujících polyatomických iontů<sup>51</sup>.

### 2.3.3 Účinnost transportu analytu do ICP-MS a její význam

Účinnost transportu a hlavně její stabilita, jak pro reálné vzorky, tak pro standardní roztoky, je zásadní pro úspěšnou aplikaci této techniky. Vliv procesů, ke kterým dochází na

cestě z ETV do ICP-MS, na transportní účinnost analytu byl popsán Kántorem<sup>58</sup> a lze jej shrnout následovně: aerosol vzorku generovaný v ETV je úspěšně transportován proudem nosného plynu, pokud dochází k rychlé tvorbě dostatečně velkých částic. Na druhé straně musí být vznikající částice natolik malé, aby nedocházelo k jejich depozici během transportu do ICP-MS v chladnějších částech jejich trasy. Lze použít přídavný proud argonu, který ochladí analyt před výstupem z ETV, a podpoří tak nukleaci par a zabráni ztrátám analytu kondenzací na stěnách transportní trubice. Transportní účinnost analytu dále závisí na těkavosti analytu a typu matrice vzorku. Dále také hraje roli rychlost průtoku nosného plynu a rychlost nárůstu teploty vypařovacího kroku. Rychlejší nárůst teploty vede ke zvýšení účinnosti nukleace částic, což vede k jejich vyšší koncentraci v grafitové kyvetě. Ovšem příliš vysoká rychlost ohřevu by mohla vést k vysoké koncentraci par a následně k jejich nežádoucí kondenzaci. Účinnost transportu analytu také závisí na těkavosti analytu a matrici vzorku<sup>49</sup>.

K významným ztrátám analytu během transportu dochází ještě v samotné jednotce ETV v přepínacím ventilu (pokud ho jednotka obsahuje). Takovéto ztráty mohou dle Gregoireho<sup>59</sup> a Sturgeona<sup>45</sup> činit 70 až 80 %. Je tak zřejmé, že design jednotky ETV má vzhledem k účinnosti transportu analytu velký význam. V konkrétním případě týkajícím se jednotky ETV HGA-600 MS od firmy Perkin Elmer, který studoval Gregoire<sup>59</sup>, byla transportní účinnost analytu bez použití modifikátoru 10 %. 70 % analytu se zachytilo v přepínacím ventilu u ETV jednotky, 19 % analytu se zachytilo v transportní trubičce a 1 % zůstalo v plazmovém hořáku. Výrazný vliv na transportní účinnost mělo přidání transportního modifikátoru (směs Pd a NaCl), účinnost transportu se zvýšila na 25 %.

V devadesátých letech minulého století, kdy bylo ETV zvažováno jako nový standardní systém dávkování vzorku, byla kyselina citrónová a další organické látky zkoumány jako možný modifikátor transportní účinnosti analytu. Uhlíkové částice produkované z organických látek během pyrolýzy mohou sloužit jako kondenzační místa pro analyt a následně fungovat jako jeho přenašeče po cestě do ICP-MS, čímž dochází ke zlepšení jeho transportní účinnosti<sup>43, 51</sup>. Avšak s použitím organických látek jako modifikátoru je spojena nevýhoda plynoucí ze zavádění organického uhlíku, což může vést ke zvýšené tvorbě interferujících molekulárních iontů obsahujícím uhlík. Interference způsobené těmito molekulárními ionty ruší při analýze lehkých prvků, jako jsou Mg, Si, Ti, Ca a Cr<sup>51</sup>. Uhlíkové částice mohou být produkovány i z plynných organických látek jako CCl<sub>4</sub>, který může být přidán do proudu nosného plynu<sup>3, 51</sup>. Produkce uhlíkových částic může být realizována i externě, například pyrolýzou hexanu. Plynné pyrolýzní produkty jsou pak

přimíchány do proudu nosného plynu. V tomto případě však dochází k tomu, že na zvýšení signálu analytu působí pozitivně více vlivů. Jednak to je zvýšená transportní účinnost analytu, jednak vliv vodíku, který je pyrolýzou rovněž generován. Přítomnost vodíku v plazmatu má za následek zvýšení jeho teploty, což vede ke zvýšení kinetické energie iontů. Přimíchávání uhlíkových částic generovaných z externího zdroje do nosného plynu umožňuje velmi dobrou kontrolu celého procesu ve srovnání s dávkováním organických látek do grafitové kyvety společně se vzorkem<sup>54</sup>. Na druhé straně může efekt zvýšení účinnosti transportu analytu, způsobený uhlíkovými částicemi vznikajícími pyrolýzou organických látek, představovat nespektrální interferenci při kvantifikaci vzorku o vysokém obsahu uhlíku pomocí vodných kalibračních standardů<sup>60</sup>.

### 2.3.3.1 Hodnocení transportní účinnosti

Účinnost transportu analytu může být stanovena následujícími postupy. První možností je zachytávání analytu z proudu nosného plynu s využitím filtrů, promývaček nebo elektrostatické depozice. Množství zachyceného analytu lze pak stanovit například spektrofotometricky, gravimetricky nebo čítači částic<sup>46, 52, 61-66</sup>. Další možností je nepřímé stanovení transportní účinnosti analytu, které je založeno na kvantifikaci analytu usazeného v grafitové kyvetě, transportní trubici a plazmovém hořáku. Analyt je získán proplachem daných částí přístroje. Promývací roztok je posléze analyzován a následně je provedena látková bilance<sup>45</sup>. Účinnost transportu analytu je také možné stanovit pomocí přidavku radionuklidů do vzorku nebo aktivací vzorku v jaderném reaktoru, kde dochází k jeho bombardování neutrony za vzniku radioizotopů, které se v čase rozpadají za vzniku  $\gamma$  záření.  $\gamma$  záření je následně detekováno a lze tak určit transportní účinnost analytu a také jeho ztráty v jednotlivých částech transportní cesty<sup>52, 67, 68</sup>. Je také možné určit účinnost transportu porovnáním signálu získaného s použitím ETV se signálem získaným pomocí dávkování vzorku jiným způsobem (nejčastěji pomocí pneumatického zmlžování) pro stejný vzorek. Tento postup však může být negativně ovlivněn fluktuací podmínek v ICP, což je však možné kompenzovat pomocí sledování iontu  $^{80}\text{Ar}_2^+$ <sup>62, 69-71</sup>.

### 2.3.4 Kalibrační postupy pro kvantitativní analýzu ETV-ICP-MS

Stejně jako v případě zavádění vzorku do ICP-MS pomocí zmlžovače a mlžné komory existuje několik kalibračních strategií. Volba správného kalibračního postupu je tak přirozeně

jedním z klíčových bodů vývoje metody ETV-ICP-MS. Teoreticky by mělo být možné získat správné výsledky pomocí **externí kalibrace s využitím vodných standardů**, a to i pro pevné a suspenzní vzorky. Klíčový význam zde má důkladná optimalizace teplotního programu a použití vhodného modifikátoru. Tento postup je však možné použít pouze tehdy, když nedochází k významným vlivům matrice. V praxi je však situace taková, že ani důkladná optimalizace pracovních podmínek ETV nezaručí jejich kompletní eliminaci. Vlivy matrice se mohou projevit změnou podmínek v ICP, což vede ke změně ionizační účinnosti analytů. K tomu dochází v případech, kdy se nepodaří zabránit vypařování složek matrice společně se vzorkem. Dalším mechanismem vlivu matrice je ovlivnění transportní účinnosti analytu. Dochází tak k situaci, kdy je analyt z reálného vzorku transportován do ICP-MS s jinou účinností než z kalibračního roztoku. V případě projevu těchto matričních efektů je dostupné řešení v podobě použití **vnitřního porovnávacího prvku** (často označováno jako interní standard, či zkráceně IS), pomocí kterého se kompenzuje případné potlačení nebo zesílení signálu analytu způsobené maticí vzorku a také případné kolísání odezvy signálu ICP-MS. Použití interního standardu dále zlepšuje krátkodobou opakovatelnost. Ideální interní standard, který je často obtížné najít, by měl vykazovat podobné vlastnosti jako analyt (teplota varu) z pohledu jeho chování v průběhu teplotního programu ETV. Dále je také možné použití signálu  $^{80}\text{Ar}_2^+$  jako interního standardu pro korekci proměnlivých podmínek v ICP <sup>71</sup>. Jako interní standard lze použít rovněž prvek, který je použit zároveň jako modifikátor <sup>3, 72</sup>. Pokud vodná kalibrace i s použitím interního standardu selhává, řešením nepříznivých vlivů matrice může být použití **matricově shodných kalibračních standardů**. V případě pevných vzorků se tak může jednat o pevné standardy. Tento postup lze rovněž kombinovat s použitím interního standardu. Využití matricově shodných kalibračních standardů však nemusí být vždy možné, například pro výše zmíněné pevné vzorky kvůli nedostupnosti certifikovaných referenčních materiálů o shodné matici. Dále by mohl být v tomto případě problém s nedostatečnou homogenitou těchto materiálů na úrovni navážek v miligramech <sup>73</sup>. V případě, že jsou pozorovány silné vlivy matrice a výše zmíněné postupy selhávají, může být řešením **přídavek standardního roztoku analytu o známé koncentraci do vzorku**. Ze zvýšení signálu způsobeného tímto přídavkem je dopočítána koncentrace analytu v původním vzorku. Přídavek může být proveden jen jeden, ale častěji se jedná o sérii více přídavků s postupně rostoucí koncentrací analytu. Tento postup může být kombinován i s použitím interního standardu <sup>71</sup>. V případě, že všechny výše uvedené postupy selhávají, je možným řešením méně rozšířený a cenově náročnější postup **izotopové zředování**, který rovněž napomáhá eliminovat vlivy matrice a zlepšuje krátkodobou opakovatelnost analýzy <sup>3</sup>.



Jedná se o nejrobustnější kalibrační postup. Aby ho však bylo možné použít, je nutné, aby analyt měl alespoň dva izotopy bez spektrálních interferencí. Postup izotopového zředování dokáže korigovat silné vlivy matrice, které se mění mezi jednotlivými odpaly v grafitové kyvetě<sup>1, 74, 75</sup>.

## 2.3.5 Využitelnost ETV-ICP-MS

### 2.3.5.1 Analýza kapalných vzorků se složitou matricí

Obecně by pro roztokovou analýzu pomocí ICP-MS bylo mnohem výhodnější použití zmlžovače ve spojení s mlžnou komorou jakožto systému pro dávkování vzorku. Existují však případy, kdy elektrotermické vypařování přináší významnou výhodu. Jde například o ultrastopovou analýzu vzorků se složitou matricí, kde je cílem dosáhnout co nejnižších detekčních limitů omezením zředění vzorku. Zároveň dochází ke zjednodušení přípravy vzorku, a tím k omezení rizika jeho kontaminace nebo ztrát analytu. V ideálním případě by použití ETV mělo vést i ke zkrácení celkového času potřebného k analýze vzorku ve srovnání s použitím pneumatického zmlžování s nutností důkladného rozkladu vzorku. Jako příklad využití ETV-ICP-MS v analýze složitých kapalných vzorků je možné uvést stanovení 18 prvků ve včelím medu, který je považován za indikátor znečištění životního prostředí. Kvůli komplexnímu složení matrice medu a zároveň nízké koncentraci sledovaných prvků byl kladen důraz na zjednodušení přípravy vzorku, která měla podobu pouhého zředění vodou. Ke kvantifikaci byla použita vodná kalibrace s využitím porovnávacího prvku<sup>76</sup>. Stejný postup byl rovněž využit pro analýzu rostlinného oleje a paliv (benzínu, nafty a bionafty). Vzorek byl desetkrát zředěn vodou, čímž vznikla emulze, a byl přidán Triton x-100 a HNO<sub>3</sub>, aby byla organická forma analytu převedena na anorganickou. Použita byla kalibrace založená na vodných standardních roztocích, což bylo možné díky pečlivé optimalizaci teplotního programu a volbě vhodného modifikátoru<sup>77-80</sup>.

Schopnost ETV-ICP-MS vypořádat se s těžkými organickými matricemi byla využita rovněž v analýze extraktů, které byly získány pomocí organických extrakčních činidel. Zde se rovněž projevuje i další výhoda ETV-ICP-MS, a sice možnost dávkování malých vzorků, což umožnilo ještě další zvýšení prekoncentračního faktoru snížením objemu extrakčního činidla. Xia a kol. vyvinuli metodu pro analýzu Be, Co, Pd, a Cd v rozložených biologických vzorcích založenou na průtokové jednokapkové mikroextrakci analytů pomocí 3 – 5 µl benzoylacetonu. Faktory nabohacení analytu se pohybovaly v rozmezí 40 (pro Pd) až 180 (pro

Cd). Po deseti minutách trvání extrakce byla kapka nadávkována přímo do ETV. Použitá teplota vypařování se pohybovala v rozmezí 800 – 1000 °C, což bylo možné díky tomu, že extrakční činidlo benzoylacetone sloužilo zároveň i jako modifikátor. Ke kvantifikaci byly použity vodné kalibrační standardy, které byly rovněž extrahovány jako vzorky<sup>81</sup>. Schopnost ETV-ICP-MS analyzovat malé vzorky byla dále využita pro analýzu extraktů získaných kolonovou mikroextrakcí z biologických vzorků jako moč, krevní sérum a otolity<sup>82, 83</sup>.

Grafitová kyveta nebo některé její součásti mohou sloužit i jako prekoncentrátor. Hermann a kol. použili komerčně dostupné grafitové platformy, které se vkládají do grafitové kyvety, k zachycení atmosférického aerosolu pomocí elektrostatické precipitace s následnou ETV-ICP-MS analýzou<sup>84</sup>. Pomocí ETV-ICP-MS lze také výhodně analyzovat hydridotvorné prvky, které se následně zachytávají v grafitové kyvetě na předredukovaném palladiu anebo dalších platinových kovech<sup>85, 86</sup>. ETV-ICP-MS lze také výhodně uplatnit v analýze radioaktivních vzorků o vysoké aktivitě. I zde je hlavním přínosem možnost analýzy malého vzorku, což vede k redukci jeho nutného množství k analýze<sup>85</sup>. Technika ETV-ICP-MS přináší také výhodu při analýze prvků s vysokým ionizačním potenciálem jako například fluor. Možnost separovat proces vypařování analytu od jeho ionizace přispívá ke zvýšení ionizační účinnosti analytu, a tím ke snížení detekčních limitů. Okamoto dosáhl ve své práci absolutního detekčního limitu pro fluor 0,29 µg s využitím hydroxidu tetramethylamonného jako modifikátoru<sup>41</sup>.

### **2.3.5.2 Analýza pevných a suspenzních vzorků**

Analýza suspenzí a pevných vzorků patří bezesporu k největším přednostem techniky ETV-ICP-MS. Pomocí tohoto postupu je možné zjednodušit nebo úplně vynechat krok přípravy vzorku, z čehož vyplývají následující výhody: (i) riziko kontaminace vzorku a ztráty analytu je významně sníženo; (ii) přípravou suspenzí dochází k menšímu zředění vzorku a v případě přímé analýzy pevného vzorku je zředění nulové, což vede ke snížení detekčních limitů; (iii) celkový čas potřebný k analýze vzorku včetně jeho přípravy je zkrácen; (iv) snížení potřebného množství vzorku k analýze a (v) omezení a eliminace použití nebezpečných chemických činidel, což přináší ekonomický i environmentální benefit.

Analýzu daných vzorků však doprovází i některá omezení: (i) možné problémy s kalibrací kvůli potenciálně negativním vlivům složité matrice; (ii) nižší homogenita vzorku na úrovni miligramů může vést k horší opakovatelnosti; (iii) potenciálně komplikovaná

manipulace se vzorky (pro pevné vzorky) a (iv) omezený lineární dynamický rozsah, což může být problematické z důvodu omezené možnosti zředění vzorku.

Navzdory zmíněným nevýhodám existuje mnoho analytických aplikací ETV, které těží z výhod této metody. Tato technika zavádění vzorku také vyniká svou univerzálností a schopností provedení kvantitativní analýzy ve srovnání s konkurenčními technikami pro analýzu pevných vzorků jako jsou laserová ablace, doutnavý výboj a jiskrová ablace. ETV umožňuje analýzu širokého spektra pevných vzorků o různých vlastnostech, jako jsou sypké materiály, pelety, vodivé i nevodivé a průhledné i neprůhledné materiály. Co se týče detekce vypařeného analytu, tak ve spojení s ICP-MS předčí AAS a ICP-OES ve schopnosti multiprvkové analýzy, měření izotopických poměrů a v dosahovaných detekčních limitech, které jsou přirozeně nižší<sup>39, 87</sup>.

#### **2.3.5.3 Speciační analýza s využitím ETV-ICP-MS**

Cílem prvkové speciace je identifikace, separace a kvantifikace různých chemických forem, ve kterých se sledovaný prvek nachází ve vzorku. Pro tento účel se často používají separační techniky jako plynová a kapalinová chromatografie, elektroforéza a různé extrakční techniky ve spojení s různými detekčními systémy včetně ICP-MS. ETV-ICP-MS může být pro tento účel využito samozřejmě také. Spojení příslušné separační techniky funguje v off-line režimu, kdy je izolovaná frakce obsahující danou spēcii analytu nadávkována do ETV-ICP-MS a podrobena analýze. Samotný proces separace jedné formy analytu od druhé tedy často neprobíhá přímo v ETV, ale tato technika je využita pro přímou analýzu extraktů a eluátů pocházejících z příslušných separačních technik. V takovém případě se tedy spíše jedná o analýzu malého vzorku, což je jednou z často zmiňovaných předností ETV-ICP-MS. Mnohem zajímavější by přirozeně bylo provést vlastní speciaci přímo v grafitové kyvetě pomocí vhodného modifikátoru a vyladěného teplotního programu. Tato separace je založena na různé teplotě vypařování příslušné chemické formy analytu. Během teplotního programu se tak nejdříve vypařuje těkavější forma analytu a následně ta méně těkavá<sup>4</sup>. Tento postup byl použit v mnoha pracích, například Gelaude a kol. vyvinuli metodu pro přímou speciaci Hg ve vzorcích rybí tkáň. Vzorky byly před analýzou upraveny lyofilizací a poté analyzovány pomocí ETV-ICP-MS. Teplota vypařování pro methylrtuť byla 150 až 200 °C a 400 až 700 °C pro anorganickou rtuť. Pro kvantifikaci byla využita metoda izotopového zředování, která byla realizována nevšedním způsobem. Do proudu nosného plynu (Ag) byla během teplotního

programu kontinuálně přimíchávána izotopicky nabohacená rtuť ( $^{200}\text{Hg}$ ). Limity detekce se pohybovaly řádově v  $\text{ng g}^{-1}$  <sup>3, 88</sup>.

#### 2.3.5.4 Eliminace spektrálních interferencí s využitím ETV

Schopnost omezení nebo eliminace spektrálních interferencí s využitím ETV je považována za jednu z hlavních předností této techniky <sup>89</sup>. Jak už bylo dříve uvedeno, pečlivá optimalizace teplotního programu, často v kombinaci s využitím vhodného chemického modifikátoru, vede k selektivnímu vypařování analytu z matrice vzorku. Mělo by tak dojít k eliminaci polyatomických spektrálních interferencí, které vznikají kombinací matričních prvků s argonem. Pomocí ETV lze od sebe časově separovat analyt a matici, ale také dva analyty, jejichž izotopy se navzájem překrývají. Jako příklad lze uvést eliminaci interferentu  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  při analýze arsenu a  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$  při analýze železa. Dalším příkladem může být práce Marshalla a Frankse, kteří pomocí ETV analyzovali P, V a Ti v přítomnosti  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Optimalizovaný program ETV umožnil omezení a potlačení vlivu následujících polyatomických interferencí:  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$  pro  $^{31}\text{P}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$  pro  $^{51}\text{V}^+$  a  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$  pro  $^{48}\text{Ti}^+$  <sup>90</sup>. Yu a kol. vyvinuli metodu ETV-ICP-MS pro analýzu síry ve fosilních palivech. Oba izotopy  $^{32}\text{S}$  a  $^{34}\text{S}$  jsou zatíženy značnými spektrálními interferencemi v podobě polyatomických iontů tvořených kyslíkem ( $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$ ). Dále má také síra značně vysoký ionizační potenciál, což je příčinou nízké ionizační účinnosti v argonovém plazmatu. Použití ETV umožnilo tvorbu suchého aerosolu, což vedlo k redukci polyatomických interferencí obsahující kyslík a k zvýšení ionizační účinnosti. Kyslík pocházející z ostatních zdrojů byl dále vázán dusíkem, který byl přidáván do plazmatu. Tento postup umožnil detekci obou izotopů  $^{32}\text{S}$  a  $^{34}\text{S}$  bez vlivu spektrálních interferencí a zároveň i využití izotopového zředování jako kalibrační strategie <sup>91</sup>.

Ertas a Hollcombe úspěšně optimalizovali metodu ETV-ICP-MS pro eliminaci izobarických interferencí, pro jejichž odlišení / separaci by bylo potřeba mnohem vyšší rozlišení, než nabízí běžné hmotnostní spektrometry. Autoři se v této práci mimo jiné zaměřili na faktory, které mají vliv na rozšíření píku, jimiž jsou design transportní trubice a rychlost ohřevu grafitové kyvety během kroku vypařování. Minimalizací šířky píku tak došlo ke zlepšení dočasného rozlišení izobarů. Po optimalizaci pracovních podmínek ETV byly eliminovány spektrální překryvy v případě analýzy Zn a Ni, Se a Ge, a In a Sn <sup>92</sup>. Řešení izobarických překryvů pomocí ETV funguje velmi dobře i v situaci, kdy je jeden z izobarů ve

výrazném nadbytku. Song a Probst úspěšně analyzovali  $^{99}\text{Tc}$  v přítomnosti 100x vyššího množství  $^{99}\text{Ru}$  s využitím  $\text{NaCl}$  a  $\text{HNO}_3$  jako modifikátoru <sup>85</sup>. Stejní autoři se dále zabývali analýzou radioaktivního cesia ( $^{135}\text{Cs}$  a  $^{137}\text{Cs}$ ) v přítomnosti 10000x většího množství  $^{137}\text{Ba}$  s využitím  $\text{KSCN}$  jako modifikátoru <sup>93</sup>.

Schopnosti ETV pro eliminaci spektrálních interferencí nemusí však v některých případech stačit. Situace, kdy je interferent přítomen ve výrazně vyšším množství než analyt, nemusí být vždy řešitelná. Použití ETV také při vyšších teplotách vypařování vede ke zvýšení signálu pozadí díky iontům obsahujícím uhlík pocházející z grafitové kyvety. V případě, že ETV samo o sobě nestačí k eliminaci spektrálních interferencí, nabízí se možnost jeho spojení se spektrometrem, který je dané interference schopen eliminovat buď díky vysoké rozlišovací schopnosti (ICP-SF-MS), anebo díky dynamické reakční / kolizní cele (DRC) ve spojení s klasickým kvadrupólovým ICP-MS. DRC je v podstatě další kvadrupól umístěný v uzavřené cele, který se nachází mezi ICP a kvadrupólovým analyzátozem. DRC je pak natlakovaná zvoleným plynem za účelem vyvolání fyzikálních interakcí a chemických reakcí k odstranění spektrálních interferencí. Mezi nejčastější mechanismy vedoucí k eliminaci interferujícího iontu patří přenos elektronu nebo jeho transformace na iont o jiné  $m/z$  pomocí přenosu atomu. Další možností je i převedení analytu na reakční produktový iont o jiné  $m/z$ , na které není žádná interference. Je však zřejmé, že při eliminaci interferujících iontů pomocí DRC dochází k formaci nových potenciálně nežádoucích produktových iontů, které jsou výsledkem reakce použitého plynu se složkami matrice, které nebyly kompletně odstraněny v ETV. Tento efekt může být do jisté míry potlačen vhodným nastavením kvadrupólu v kolizní cele, který tak nežádoucí nově vzniklé ionty nepropustí dále <sup>3,94</sup>.

Ve většině případů se v DRC-ICP-MS ve spojení s ETV používá  $\text{NH}_3$  jako reakční plyn. Ben-Younes a kol. se zabývali porovnáním pneumatického zmlžování a ETV z pohledu účinnosti eliminace polyatomických iontů obsahujících uhlík pomocí DRC s použitím  $\text{NH}_3$ . V rámci tohoto experimentu byl analyzován Cr, Mg a Si.  $\text{NH}_3$  umožnil účinnou eliminaci interferencí pro Cr ( $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ ) a Mg ( $^{12}\text{C}_2^+$  a  $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^+$ ). Pouze v případě stanovení Si nebyly interferující ionty ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$  a  $^{14}\text{N}_2^+$  pro  $^{28}\text{Si}^+$  a  $^{12}\text{C}^{16}\text{OH}^+$  a  $^{14}\text{N}_2\text{H}^+$  pro  $^{29}\text{Si}^+$ ) eliminovány dostatečně účinně <sup>95</sup>.

Kromě  $\text{NH}_3$  lze jako reakční plyn použít také  $\text{CH}_4$  a  $\text{O}_2$ . Tseng a kol. úspěšně analyzovali Fe, Co, Ni, Cu a Zn v suspenzních vzorcích rostlin a zvířecích tkání, které obsahovaly o dva až čtyři řády vyšší koncentrace Ca. Analýza vybraných prvků byla tak

negativně ovlivněna přítomností polyatomických iontů pocházejících z argonu a  $\text{CaO(H)}^+$ . Samotné použití ETV poskytlo pouze částečné řešení daných interferencí a bylo proto nutné použít i DRC s reakčním plynem  $\text{CH}_4$  <sup>96</sup>.

Grinberg a kol. použili  $\text{O}_2$  jako reakční plyn pro DRC k redukci izobarických interferencí, které ruší při ultrastopové analýze radionuklidu  $^{90}\text{Sr}$  ve vzorcích životního prostředí. Výskyt tohoto beta-zářiče v životním prostředí se stal předmětem zájmu po začátku testování jaderných zbraní v padesátých a šedesátých letech minulého století. Přesné stanovení tohoto izotopu pomocí ICP-MS je ovlivněno spektrálním překryvem  $^{90}\text{Zr}$  a rovněž vadí  $^{89}\text{Y}$ . Bohužel Zr i Y jsou běžně přítomné v mnohem vyšších koncentracích ve vzorcích životního prostředí. Použitím  $\text{O}_2$  v DRC bylo dosaženo selektivní oxidace Zr a Y, čímž došlo k jejich převedení na jinou  $m/z$ . Účinek použití DRC v kombinaci s přínosem ETV umožnily úspěšnou analýzu  $^{90}\text{Sr}$  bez vlivu interferencí s detekčním limitem  $3,5 \text{ pg g}^{-1}$  <sup>97</sup>.

Ve srovnání s přínosem DRC nabízejí hmotnostní spektrometry s vysokým rozlišením mnohem univerzálnější řešení spektrálních interferencí. Avšak i tyto spektrometry mají své limity, protože existují i izobarické interference, jejichž separace by vyžadovala rozlišení ještě mnohem vyšší <sup>14</sup>.

### 2.3.5.5 Detekce transientních signálů z ETV

Vzhledem k jasné dominanci kvadrupólových přístrojů na poli anorganické hmotnostní spektrometrie je ETV přirozeně nejčastěji použito ve spojení právě s tímto ICP-MS. V případě použití sekvenčního kvadrupólového analyzátoru představují přechodné signály generované jednotkou ETV omezení pro multielementární analýzu. Bylo proto hledáno technické řešení, jak trvání transientních signálů prodloužit, a proměřit tak celé hmotnostní spektrum z jednoho odpalu v ETV. Langer a Holcombe navrhli celou k rozšíření transientních signálů (TEx) o nastavitelném objemu 100 – 500 mL, která se vkládala mezi ETV a ICP-MS. Transientní signál trvající 2s byl rozšířen na 15 s a více v závislosti na objemu TEx. Při záznamu celého spektra (254 izotopů) se ztráta citlivosti pohybovala v rozmezí 20 – 30 % <sup>98</sup>. Balsanek a kol. použili sofistikovanější řešení využívající stejný princip. Aerosol z ETV byl v tomto případě zachycen do ocelového válce, který byl vybaven pístem. Tímto způsobem bylo možné zajistit konstantní hustotu aerosolu, který byl dále veden do ICP-MS. Toto zařízení umožnilo snížení poklesu signálu na 2 – 11 % <sup>99</sup>.

Použití TEx sice do značné míry vyřešilo problém multielementární analýzy pomocí ETV-ICP-MS s využitím kvadrupólových přístrojů, ale zároveň došlo ke ztrátě velmi důležité schopnosti, kterou ETV přináší, a sice řešení spektrálních interferencí. Přirozeným řešením této situace může být spojení ETV s hmotnostním spektrometrem, který umožňuje rychlejší registraci signálu. Dané požadavky splňuje ICP-TOF-MS, který pracuje v režimu pseudosimultánní registrace signálu a umožňuje záznam až 30000 plných spekter za sekundu. I přes takto vysokou rychlost načítání signálu je však možné reálně za dobu 1s získat jen 100 zprůměrovaných měření, což představuje časové rozlišení 10 ms. Mahoney a kol. představili jako první spojení ETV-ICP-TOF-MS. Analyzováno bylo 34 prvků a při dávkovaném objemu vzorku 10  $\mu\text{L}$  bylo dosaženo absolutních detekčních limitů v rozmezí 10 – 80 fg. Schopnost ETV eliminovat spektrální interference byla tak zachována, čehož bylo využito v případě Cd, Sn a In <sup>100</sup>.

I přes evidentní přínos pro analýzu transientních signálů se ICP-TOF-MS na poli ICP-MS příliš neprosadil, a to i přes rozumnou pořizovací cenu. Důvodem může být jeho nižší citlivost a vyšší šum pozadí <sup>9</sup>.

Další možností může být ještě použití hmotnostních spektrometrů využívajících sektorový hmotnostní analyzátor. Pro tento účel je velmi vhodné použít konkrétní uspořádání magnetického a elektrostatického sektoru navržené Mattauchem a Herzogem (ICP-MH-MS). Tento typ hmotnostního spektrometru vybavený plošným detektorem umožňuje simultánní multielementární analýzu. Peschel a kol. spojili ETV s tímto přístrojem pro analýzu keramiky a na bázi  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Vzorek byl do ETV dávkován ve formě suspenze. Dynamický koncentrační rozsah měření byl 3 až 5 řádů a detekční limity postupu se pohybovaly na úrovni  $\mu\text{g g}^{-1}$  pro suspenzi o koncentraci vzorku 10  $\text{mg mL}^{-1}$  <sup>52</sup>.

#### **2.3.5.6 Potenciál ETV pro měření izotopických poměrů**

Schopnost ETV-ICP-MS pro měření izotopických poměrů byla zkoumána za účelem využití kalibračního postupu izotopového zředování. Schopnost přesného měření izotopických poměrů však může být využita i pro jiné účely, jako je analýza izotopického složení za účelem určení původu daného vzorku, geochronologická analýza anebo geologické studie. Tato oblast využití ETV-ICP-MS však nebyla dostatečně dobře prozkoumána z důvodu nedostatečné přesnosti měření izotopických poměrů (1 – 3 % RSD) s využitím kvadrupólových hmotnostních spektrometrů, která je sice dostatečná pro použití izotopového

zředování, ale pro výše uvedené aplikace už nestačí. Transientní povaha signálů z ETV má samozřejmě také negativní vliv na přesnost měření izotopických poměrů, zvláště při použití kvadrupólového analyzátoru. Nabízí se tedy možnost výhodného využití hmotnostních spektrometrů, které poskytují rychlejší a hlavně simultánní (pseudosimultánní) záznam sledovaných izotopů. Ideálním řešením by byl MC-ICP-MS, který je pro účely měření izotopických poměrů přímo určen, jeho nevýhodou je však vysoká cena. Další variantou by mohl být běžnější a mnohem dostupnější ICP-TOF-MS. Rowlan a kol. ve své práci hodnotili možnosti spojení ETV s oběma výše zmíněnými typy hmotnostních spektrometrů v analýze izotopových poměrů stroncia za účelem zjištění stáří v geologickém referenčním materiálu živce NIST SRM 607. Optimalizace pracovních podmínek ETV, která umožnila eliminaci interferentu  $^{87}\text{Rb}$  pro  $^{87}\text{Sr}$ , pro získání výsledků o maximální přesnosti byla provedena ve spojení s ICP-TOF-MS. Finální měření izotopických poměrů bylo provedeno ve spojení s MC-ICP-MS. Stáří daného materiálu určené pomocí analýzy izotopických poměrů bylo v souladu s certifikovanou hodnotou  $^{101}$ .

### 2.3.6 Případové studie použití ETV-ICP-MS

Wu a kol. použili ETV-DRC-ICP-MS k analýze S, As, Cd, Hg a Pb v palivech. Ze vzorků paliv byla připravena emulze obsahující 3 % (m/v) paliva, 0,5 % (m/v) kyseliny tartarové, 1 % (m/v) Tritonu X-100 a 0,5 % (v/v)  $\text{HNO}_3$ . Dále byl jako modifikátor použit ještě  $1\ \mu\text{g}$  Pd. Optimalizovaná teplota pyrolýzy byla  $380\ \text{°C}$  a vypařování  $2100\ \text{°C}$ . Teplota  $2700\ \text{°C}$  byla použita v čisticím kroku. Analýza byla provedena s využitím DRC v kombinaci s  $\text{O}_2$  jako reakčním plynem. Problémy s interferencemi na  $m/z$  32 a 75 byly vyřešeny tím, že S a As byly detekovány jako oxidické ionty ( $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$  a  $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ ). Získané výsledky korespondovaly s výsledky získanými pomocí roztokové analýzy s využitím membránové desolvatační jednotky ve spojení s DRC-ICP-MS. Analýza s využitím ETV poskytla opakovatelnost lepší než 8 % a detekční limity postupu 39; 0,07; 0,1; 0,07; a 0,07  $\text{ng g}^{-1}$  pro S, As, Cd, Hg, a Pb  $^{102}$ .

Silva a kol. se zabývali možnostmi stanovení prvků vzácných zemin ve vzorcích surové ropy pomocí ETV-ICP-MS. Vzorek byl analyzován bez předchozí úpravy, dávkováno bylo 10 mg. Jako modifikátor byla použita kyselina citrónová, což umožnilo použití kalibrace na bázi vodných standardů. Použitá teplota pyrolýzy byla  $700\ \text{°C}$  a vypařování  $2200\ \text{°C}$ . Prvky vzácných zemin jsou známé tvorbou karbidů v grafitové kyvetě při vysokých teplotách. Tato



vlastnost byla v tomto případě potlačena použitím plynného modifikátoru freonu R-12 o průtoku  $3 \text{ ml min}^{-1}$ , čímž bylo docíleno kvantitativního vypařování analytu. Správnost naměřených výsledků byla ověřena jejich porovnáním s výsledky získanými roztokovou analýzou pomocí ICP-MS s ultrazvukovým zmlžovačem. Vzorky byly pro tento účel mikrovlnně mineralizovány. Mezi výsledky získanými dvěma použitými postupy analýzy nebyl pozorován statisticky významný rozdíl. Detekční limity pro metodu ETV-ICP-MS byly o jeden řád lepší a pohybovaly se v rozmezí  $0,02 - 0,8 \text{ ng g}^{-1}$  <sup>103</sup>.

Henn a kol. analyzovali As, Sb, Se a Te v suspenzních vzorcích uhlí s využitím ETV-ICP-MS. Jako modifikátor bylo využito Ir.  $4 \mu\text{g}$  Ir byly nadávkovány na platformu a následně vysušeny před dávkováním vzorku. Pro zvýšení účinnosti pyrolýzního kroku byl navíc do proudu nosného plynu přimíchán  $\text{O}_2$  o průtoku  $100 \text{ ml min}^{-1}$ . Optimalizovaná teplota pyrolýzy byla  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  a vypařování  $2300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Byly použity a porovnány dva kalibrační postupy, kalibrace s využitím vodných standardů a kalibrace s využitím modelových standardů, která byla realizována pomocí CRM uhlí NIST 1632b. K validaci metody byly dále použity CRM uhlí NIST 1632c a 1635. Kalibrace s využitím vodných standardů poskytla uspokojivé výsledky pro As, Sb a Te. Pro získání správných výsledků pro Se bylo nutné použít modelové kalibrační standardy. Správnost získaných výsledků byla dále ověřena jejich porovnáním s výsledky získanými pomocí klasické ICP-MS roztokové analýzy mineralizovaných vzorků. Mezi oběma soubory výsledků nebyl na statistické hladině významnosti 95 % shledán žádný rozdíl. Limity kvantifikace postupu s využitím SS-ETV-ICP-MS byly 0,03; 0,01; 0,03; a  $0,006 \text{ mg kg}^{-1}$  pro As, S, Se a Te <sup>104</sup>.

Fresquez a kol. využili vysoké citlivosti techniky ETV-QQQ-ICP-MS pro analýzu chromu v částicích cigaretového kouře. Ke kalibraci byla použita metoda izotopického zředování. Byla vyvinuta metoda pro stanovení celkového chromu a pro speciální analýzu  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{6+}$ . Pomocí speciálního zařízení na kouření cigaret s následným krokem elektrostatické precipitace byly částice cigaretového kouře zachyceny v křemenných trubičkách. Obsah křemenných trubiček byl následně vymyt 50% terc butanolem, vzorek byl převeden do zkumavky a byl přidán standard  $^{50}\text{Cr}^{3+}$ . Vzorek byl následně nadávkován na grafitové lodičky, které pak byly pomocí autosampleru umístěny do grafitové kyvety. Jako modifikátor byl použit  $\text{CCl}_4$  o průtoku  $3 \text{ ml min}^{-1}$ , který byl přimícháván do proudu nosného plynu. Pro analýzu celkového chromu byla použita teplota pyrolýzy  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  s postupným zvýšením na  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  a vypařování  $2500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pro speciální analýzu byl ke vzorku, který byl získán stejným způsobem, přidán standard  $^{50}\text{Cr}^{3+}$  a  $^{53}\text{Cr}^{6+}$ . Průtok  $\text{CCl}_4$  byl stejný jako

v případě analýzy celkového chromu. Teplota pyrolýzy byla 400 °C s postupným zvýšením na 800, 1100 a 1650 °C. Teplota vypařování byla 2400 s postupným zvýšením na 2500 °C. Pro eliminaci spektrálních interferencí byla použita kolizní cela naplněná NH<sub>3</sub>. Izotopy chromu <sup>50</sup>Cr, <sup>52</sup>Cr a <sup>53</sup>Cr byly převedeny na [<sup>50</sup>Cr(<sup>14</sup>N<sup>1</sup>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [<sup>52</sup>Cr(<sup>14</sup>N<sup>1</sup>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> a [<sup>53</sup>Cr(<sup>14</sup>N<sup>1</sup>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Detekční limit postupu pro celkový chrom byl 0,031 ng na cigaretu. Detekční limity postupu byly 0,051 ng na cigaretu pro Cr<sup>3+</sup> a 0,19 ng na cigaretu pro Cr<sup>6+</sup> <sup>105</sup>.

Chen a kol. prováděli disperzní mikroextrakci na pevnou fázi v kombinaci s disperzní kapalinovou mikroextrakcí pro speciální analýzu antimonu ve vzorcích čajových lístků pomocí ETV-ICP-MS. Z čajových lístků byl připraven odvar pomocí vařící destilované vody, který byl následně přefiltrován. Následná extrakce na pevnou fázi byla provedena pomocí nanovláken oxidu titaničitého. Po takto provedené extrakci zůstal Sb<sup>3+</sup> v extrahovaném roztoku a Sb<sup>5+</sup> se adsorboval na nanovláčka oxidu titaničitého a následně byl desorbován pomocí HNO<sub>3</sub>. Oba extrakty získané z předešlých kroků byly dále zakoncentrovány pomocí komplexace analytu chelatačním činidlem pyrrolidindithiokarbamátem amonným (APDC) a následnou jednokapkovou extrakcí vzniklých chelátů pomocí CHCl<sub>3</sub>. 10 μl takto připraveného extraktu bylo dávkováno do ETV-ICP-MS. Teplota pyrolýzy byla zvolena 200 °C a vypařování 2000 °C. Jako modifikátor byl použit APDC, který už byl v extraktu přítomen z kroku přípravy vzorku. Detekční limity postupu byly 0,019 a 0,025 ng L<sup>-1</sup> pro Sb<sup>3+</sup> a Sb<sup>5+</sup> <sup>106</sup>.

Ramos a kol. analyzovali Gd, La, Tb, Yb a Y v geologických vzorcích a ve vzorcích spotřebovaných katalyzátorů. Vzorky byly nejprve mikrovlákně mineralizovány s použitím HNO<sub>3</sub>, HCl a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Kovy v mineralizátu byly navázány na chelatační činidlo 8-hydroxychinolin (8-HQ). 8-HQ s navázanými kovy byl následně extrahován pomocí CHCl<sub>3</sub>. 20 μl extraktu bylo dávkováno do grafitové kyvety. Teplota pyrolýzy byla 1000 °C a vypařování 2700 °C. Jako modifikátor byl použit 1 μg Pd. Detekční limity byly 0,4; 0,6; 0,08; 0,4; 0,1 a 150 ng g<sup>-1</sup> pro Gd, Tb, Tm, Y, Yb a La <sup>107</sup>.

Liu a kol. se zabývali analýzou nanočástic zlata (AuNPs) v povrchových vodách s využitím povrchovou aktivní látkou asistované mikroextrakce s následnou analýzou pomocí ETV-ICP-MS. AuNPs byly separovány od zlata v iontové formě pomocí Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, což bylo použito jako komplexační činidlo, které maskovalo ionty Au<sup>3+</sup>, které by se jinak extrahovaly spolu s AuNPs. Následovala vlastní extrakce pomocí 1,2-dichloroethanu. 10 μl extrakčního činidla obsahujícího nebohacený analyt bylo nadávkováno do ETV-ICP-MS. Optimalizované

teploty pyrolýzy a vypařování byly 300 °C, resp. 2200 °C. Dosažený detekční limit pro Au byl 2,2 ng L<sup>-1</sup>. Návratnost získaná analýzou spikovaných vzorků povrchové vody se pohybovala v rozsahu 89,6 – 102% pro přídavky analytu v rozsahu 0,05 – 0,5 µg L<sup>-1</sup>. Hodnota RSD získaná opakovanou analýzou připraveného roztoku o koncentraci AuNPs 0,05 µg L<sup>-1</sup> byla 9,3 %<sup>108</sup>.

Bechlin a kol. zkoumali ve své práci možnost využití Bi jako vnitřního standardu pro analýzu Pb pomocí ICP-OES, ICP-MS a ETV-ICP-MS. K validaci metod byly použity referenční materiály s maticí půdy, biologické tkáně a rostlin. V případě ETV-ICP-MS bylo použito Pd jako modifikátor. Ve vodném standardu bez přítomnosti matrice vykazovaly Pb i Bi stejné chování i bez použití Pd, ale v případě přítomnosti matrice už byly rozdíly pozorovány, a bylo tedy nutné modifikátor použít ke stabilizaci účinnosti transportu jak pro analyt, tak i pro vnitřní standard. Optimalizované množství Pd bylo 2 µg, optimalizované teploty pyrolýzy a vypařování byly 500 °C, resp. 2200 °C. Limit kvantifikace pro Pb byl s použitím IS 0,3 µg L<sup>-1</sup>. Použití Bi jako vnitřního standardu poskytlo uspokojivé výsledky pro všechny referenční materiály<sup>109</sup>.

De Gois a kol. se zabývali analýzou halogenů Cl, Br a I v částicích frakce PM<sub>10</sub> přítomných ve vzduchu pomocí ETV-ICP-MS. Vzorky byly získány prosátím vzduchu přes filtr ze skelných vláken. Rychlost průtoku vzduchu byla 1677 m<sup>3</sup> za den. Zachycené částice pak byly analyzovány přímo. Optimalizovaná teplota pyrolýzy byla 500 °C a vypařování 2100 °C. Jako permanentní modifikátor bylo použito Pd, které bylo opakovaně nadávkováno na lodičku z pyrolytického grafitu a vysušeno. Celkově bylo nadávkováno 200 µg Pd. Dále bylo jako modifikátor použito 20 µg Ca. Kalibrace byla realizována pomocí CRM NIST 1648. CRM NIST 1648a byl potom použit k validaci metody, přičemž byly získány uspokojivé návratnosti pro všechny měřené prvky. Limity detekce pro analýzu byly 0,02 mg g<sup>-1</sup> pro Cl, 0,1 µg g<sup>-1</sup> pro Br a 2 ng g<sup>-1</sup> pro I<sup>110</sup>.

## 3 Praktická část

### 3.1 Použité laboratorní vybavení

#### 3.1.1 Chemikálie

- Demineralizovaná voda
- Kyselina dusičná 65% p.p. (Lach-Ner, Česká republika)
- Kalibrační standardní roztok Tl  $1,000 \pm 0,002 \text{ g L}^{-1}$  (Analytika Co. Ltd., Česká republika)
- Kalibrační standardní roztok Au  $1,000 \pm 0,002 \text{ g L}^{-1}$  (Analytika Co. Ltd., Česká republika)
- Kalibrační standardní roztok In  $1,000 \pm 0,002 \text{ g L}^{-1}$  (Analytika Co. Ltd., Česká republika)
- Kalibrační standardní roztok Pd  $1,000 \pm 0,002 \text{ g L}^{-1}$  (Merck, Germany)
- Modifikátor matrice PdNO<sub>3</sub> o koncentraci  $20 \text{ g L}^{-1}$  (SCP Science, Kanada)
- Kyselina citrónová monohydrát o čistotě  $\geq 99,9998 \%$  (Sigma Aldrich, Německo)
- Triton X-100 (Sigma Aldrich, Německo)
- Certifikovaný referenční materiál *EnwiroMAT* Drinking Water, High (EP-H-2) (SCP Science, Kanada)
- Certifikovaný referenční materiál GBW 10052 (zelený čaj), (GBW, Čína)
- Certifikovaný referenční materiál GBW 07601 lidské vlasy (GBW, Čína)
- Certifikovaný referenční materiál BCR 679 (bílé zelí) (IRMM, Belgium)
- Uhlíkové mikročástice “RP 07” (Synpo, Česká republika)

#### 3.1.2 Přístrojová a laboratorní technika

- Plastové kádinky, odměrné válce, odměrné baňky (10, 25, 50, 100 ml)
- Polypropylenové centrifugační zkumavky 15 ml (Fisherbrand, USA)
- Jednorázové zkumavky z transparentního polystyrenu (Fisherbrand, USA)
- Automatické pipety Biohit Proline 100 - 1000  $\mu\text{l}$ , 1 – 5 ml, 1 – 10 ml (Biohit, Německo)
- Automatická pipeta Fisherbrand Elite 1 – 10  $\mu\text{l}$  (Fisherbrand, USA)
- Přístroj pro podvarovou destilaci kyselin Distillacid BSB-939-IR (Berghof, Německo)
- Přístroj na úpravu demineralizované vody Ultra Clear (SG, Německo)
- Mikrovlnný mineralizátor Speedwave MWS-2 (Berghof, Německo)
- Váhy Mettler-Toledo MS 105 (Mettler-Toledo, Německo)
- Kryogenní mlýn Freezer/Mill 6750 (SPEX Sample Prep, USA)

- Kryogenní mlýn Freezer/Mill 6970 (SPEX Sample Prep, USA)
- Time of flight hmotnostní spektrometr s ionizací v indukčně vázaném plazmatu a ortogonálním urychlováním iontů GBC Optimass 9500 (GBC, Austrálie)
- Jednotka elektrotermického vypařování GF 5000 pro GBC Optimass 9500 (GBC, Austrálie)
- Přístroj na měření distribuce velikosti částic Mastersizer 2000 (Malvern instruments, Anglie)
- Elektronový mikroskop (FE-SEM) Lyra 3 (Tescan, Česká republika)
- Atomový absorpční spektrometr s vysokým rozlišením, kontinuálním zdrojem záření a atomizací v grafitové kyvetě, uzpůsobený pro analýzu pevných vzorků, ContrAA 700 (SS-HR-CS-GFAAS; Analytik Jena, Německo)

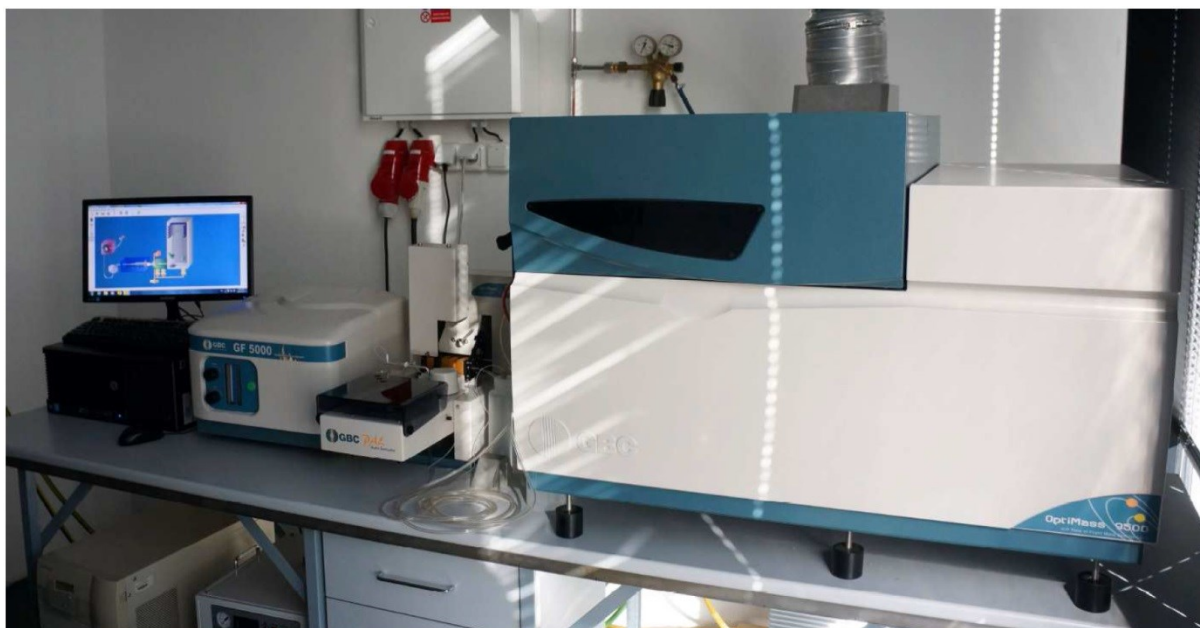
### 3.1.2.1 ICP-o-TOF-MS GBC Optimass 9500

Hmotnostní spektrometr s ionizací v indukčně vázaném plazmatu využívající analyzátor doby letu GBC Optimass 9500 byl pro klasickou roztokovou analýzu vybaven koncentrickým zmlžovačem MicroMist o průtoku vzorku  $400 \mu\text{L min}^{-1}$  ve spojení s termostatovanou ( $10 \text{ }^\circ\text{C}$ ) dvouplášťovou cyklonickou mlžnou komorou o objemu 70 mL (obojí od firmy Glass expansion, Austrálie).

Při analýze je vzorek nasáván peristaltickou pumpou do zmlžovače, kde vzniká aerosol. Aerosol poté vstupuje do mlžné komory, kde jsou odloučeny větší kapky, a následně je veden do indukčně vázaného plazmatu (radiofrekvenční generátor 27,12 MHz), kde dochází k odpaření rozpouštědla, atomizaci a ionizaci atomů analytu. Vzniklé ionty jsou vedeny do vakuové části hmotnostního spektrometru pomocí interface, který je tvořen třemi kónusy (sampler, skimmer 1 a skimmer 2). Tlakový rozdíl v tomto spojení formuje ionty do paprsku, který je dále fokusován iontovou optikou. Ionty jsou posléze urychleny ortogonálním akcelerátorem kolmo na původní směr pohybu, čímž dochází k separaci částí iontů z iontového paprsku. Tyto ionty procházejí přes smartgate, což je zařízení, které slouží k eliminaci nežádoucích iontů. Poté ionty vstupují do průletové zóny, kde jsou pomocí reflektoru fokusovány na detektor. Spektrometr je schopen provést 30000 záznamů spektra za sekundu v rozsahu  $m/z$  od 5 do 260. Detekční limity se pohybují řádově v  $\text{ng L}^{-1}$ . Po zapnutí přístroje je vždy před analýzou potřeba optimalizovat pracovní podmínky.

### 3.1.2.2 Jednotka ETV GF 5000

Jednotka ETV byla k ICP-o-TOF-MS připojena pomocí transportní trubice z materiálu Tygon® o délce 100 cm a vnitřním průměru 4 mm (Saint-Gobain Performance Plastic's, Francie). Jednotka ETV byla dále vybavena autosamplerm PAL 3000 s křemennou dávkovací kapilárou o vnitřním průměru 0,5 mm (GBC, Austrálie). V jednotce ETV byly použity příčně uchycené grafitové kyvety s pyrolyticky upraveným povrchem (GBC, Austrálie). Na obrázku 1 je zobrazena technika ETV-ICP-MS.



**Obrázek 8: Hmotnostní spektrometr GBC Optimass 9500 ve spojení s jednotkou ETV GF 5000**

### 3.1.2.3 Atomový absorpční spektrometr o vysokém rozlišení s kontinuálním zdrojem záření a atomizací v grafitové kyvetě ContrAA 700

Tento atomový absorpční spektrometr byl vybaven xenonovou obloukovou lampou (GLE, Německo), která sloužila jako zdroj kontinuálního záření. K monochromatizaci záření byl použit dvojitý Echelle monochromátor Demon. Monochromatizované záření bylo následně detekováno plošným CCD detektorem s 588 pixely. Jako atomizátor byla použita podélně uchycená grafitová kyveta s vkládanou grafitovou platformou, na kterou je navážen vzorek pomocí automatického dávkovacího systému SSA 600, který obsahuje mikrováhy s váživostí do 1 µg.

## 4 Plnění cílů disertační práce

### 4.1 Dílčí cíl 1: Porovnání analytického výkonu ETV-ICP-MS s vybranými spektrálními technikami v analýze thallia

Zpracování tohoto cíle práce a jeho výsledky byly publikovány v publikaci „Thallium in spruce needles: a comparison of the analytical capabilities of spectrochemical methods“, která je uvedena v příloze této práce (kapitola 7.1.1).

S malou nadsázkou by se dalo říci, že ETV-ICP-MS se po letech opomíjení dostalo za posledních deset let o něco více do popředí vědeckého zájmu. Jak již bylo popsáno v teoretické části této práce, spojení ETV s ICP-MS přináší klíčové výhody při analýze určitých typů vzorků, jako jsou komplikované pevné a suspenzní vzorky či vzorky s maticí, která by v případě roztokové analýzy způsobovala spektrální interference. Další výhodou je možnost analýzy malých vzorků, zvýšení citlivosti analýzy a samozřejmě výrazné zjednodušení přípravy vzorku.

Cílem první části práce bylo porovnat schopnosti ETV-ICP-MS v analýze suspenzí a kapalných vzorků s konkurenčními technikami SS-HR-CS-GFAAS, kde byly analyzovány pevné vzorky, a dále s analýzou mineralizovaných vzorků pomocí roztokové ICP-MS. Použité metody byly hodnoceny jak z hlediska analytického výkonu, tak z hlediska celkového času analýzy včetně nároků na přípravu vzorku a vhodnosti pro rutinní práci.

Pro testování prototypu instrumentálního spojení ETV-ICP-o-TOF-MS od firmy GBC bylo jako analyt zvoleno thallium. Tl je z hlediska ICP-MS analýzy bezproblémovým analytem bez přítomnosti spektrálních interferencí. Pozornost tak mohla být věnována pouze problematice ETV, kde je Tl naopak považováno za analyt poměrně náročný. Smrkové jehličí bylo zvoleno jako vzorek z důvodu relativně snadné přípravy vzorku k analýze jak v podobě mineralizátu, tak i suspense, a také kvůli environmentálnímu přesahu. Relativně nízký obsah Tl v jehlicích stromů a v dalších rostlinných materiálech představuje výzvu pro použité analytické metody z hlediska jejich citlivosti.

Thallium je toxický a neesenciální těžký kov, který nemá žádnou biologickou funkci. Jednomocné ionty Tl se váží na SH skupiny enzymů, což vede k jejich deaktivaci<sup>111</sup>. Thallium je široce rozšířený prvek, který se však vyskytuje v nízkých koncentracích. Díky

svým vlastnostem je thallium přirozeně objektem zájmu z hlediska chování a osudu v životním prostředí a potenciálního nebezpečí pro místní ekosystémy a lidské zdraví. Thallium nachází své využití v elektrotechnickém průmyslu, dále se používá jako součást slitin, ve sklářství pro výrobu speciálních skel, při výrobě pesticidů a také v lékařství, kde se jeho radioizotopy používají při scintigrafii<sup>111, 112</sup>. Thallium se vyskytuje jako doprovodný prvek v řadě minerálů (např. živec, slída, pyrit a sfalerit). Značné množství Tl se také nachází v uhlí<sup>112</sup>. Kvůli průmyslovým procesům, které používají suroviny s obsahem thallia, se Tl dostává do životního prostředí. Nejvýznamnější antropogenní zdroje znečištění thalliem jsou spalování uhlí, slévání kovů a cementárny. I přesto, že se obsah Tl v rostlinách často odvíjí od jeho obsahu v půdě, je zde patrný i vliv atmosférické depozice jakožto mechanismu jeho vstupu do životního prostředí. Byliny a dřeviny mají schopnost absorbovat více Tl než ostatní rostliny a některé z nich jsou dokonce považovány za hyperakumulátory (čeledě brukvovité a lipnicovité), které lze použít pro fytořemediaci kontaminovaných půd. Typický obsah Tl v rostlinách je v rozmezí 3 – 30  $\mu\text{g kg}^{-1}$ <sup>111</sup>.

Chemická analýza rostlin, které slouží jako bioindikátory (tráva, mech, lišejníky a také jehlice jehličnanů) je dlouhodobě využívána pro monitorování stavu znečištění životního prostředí<sup>113, 114</sup>. Koncentrace Tl v rozmezí 11 – 35  $\mu\text{g kg}^{-1}$  byla uvedena v literatuře pro smrkové jehlice v České republice<sup>114</sup>. V Barentsově oblasti byl uveden obsah Tl ve smrkovém jehličí 24  $\mu\text{g kg}^{-1}$  a v oblasti Oslo 0,5  $\mu\text{g kg}^{-1}$ <sup>115</sup>. Dále bylo publikováno stanovení thallia v borovicových jehličkách v České republice, koncentrace byla v rozmezí 78 až 120  $\mu\text{g kg}^{-1}$ <sup>116</sup>. Borovicové a smrkové jehlice ze švédských lesů obsahovaly až 300  $\mu\text{g kg}^{-1}$  Tl<sup>117</sup>. Jehlice ze skotské borovice v oblasti zasažené slévárenským průmyslem obsahovaly 840  $\mu\text{g kg}^{-1}$ <sup>118</sup>. Smrkové a jedlové jehlice, větvičky a kůra z Tibetské plošiny obsahovaly Tl v rozmezí 5 – 193  $\mu\text{g kg}^{-1}$ <sup>119</sup>, listy a větvičky stromů z oblasti Hailuogou Basin 13 – 200  $\mu\text{g kg}^{-1}$ <sup>120</sup>, v borových a smrkových jehličkách ze severní Evropy bylo nalezeno 14 – 26  $\mu\text{g kg}^{-1}$ <sup>121</sup>. Průměrný obsah Tl v rostlinách byl stanoven na 25  $\mu\text{g kg}^{-1}$ <sup>122</sup>.

Kvůli velmi nízké koncentraci thallia ve většině rostlin a dalších vzorků životního prostředí je nutné použití vysoce citlivých analytických technik pro jeho stanovení. Při výběru vhodné analytické metody je potřeba vzít v úvahu několik faktorů, jako je povaha vzorku, citlivost, přesnost a opakovatelnost měření. Dále je potřeba zohlednit dostupnost dané techniky a rychlost a cenu analýzy. Mezi vhodné a dostupné metody pro analýzu Tl mohou být zařazeny AAS<sup>123</sup>, ICP-MS<sup>113, 117-119, 121</sup>, ICP-OES<sup>118, 120</sup>. Jako méně obvyklé techniky pro stanovení thallia lze jmenovat spektrofotometrii, instrumentální neutronovou aktivační



analýzu (INAA), rentgenfluorescenční analýzu a voltametrii<sup>116</sup>. Výše zmíněné techniky ve většině případů vyžadují vzorek v kapalně formě, což je spojeno s rozkladem vzorku, který, kromě prodloužení doby analýzy, také představuje riziko ztráty analytu a kontaminace vzorku. Dále je zde často nutné pracovat s koncentrovanými kyselinami a hydroxidy<sup>111,124</sup>.

Krok přípravy vzorku může být v případě pevných materiálů výrazně zjednodušen přípravou suspenze nebo zcela vynechán, je-li přímo analyzován pevný vzorek. Ovšem i tento postup může vyžadovat úpravu vzorku v podobě mletí a homogenizace. V případě analýzy vzorků ve formě suspenze je nutné zvolit vhodné stabilizační činidlo pro zlepšení smáčivosti pevných částic. Dále je potřeba zvážit kalibrační strategii v případě suspenzních a pevných vzorků vzhledem k možným vlivům matrice. Analýza suspenzí je často prováděna s použitím ET-AAS, ICP-OES, ICP-MS a také ETV-ICP-MS<sup>2, 3, 39</sup>. Pro analýzu pevných vzorků se nejčastěji využívá ET-AAS<sup>39, 125, 126</sup>. Tato technika je po své renesanci v podobě SS-HR-CS-GF-AAS pro tento typ úkolu obzvláště vhodná<sup>127</sup>.

## 4.1.1 Experimentální část

### 4.1.1.1 Příprava standardních roztoků a chemických činidel

K přípravě všech vzorků a standardů byly použity výhradně chemikálie o vysoké čistotě. Demineralizovaná voda byla dále přečištěna pomocí systému Ultra Clear a HNO<sub>3</sub> byla upravena podvarovou destilací s využitím zařízení Distillacid.

Byly připraveny jednoprvkové standardní roztoky Tl o koncentracích 1,0; 0,5; 0,1; 0,05; 0,01 μg L<sup>-1</sup> pro ICP-MS, 0,5; 0,1; 0,05; 0,01 μg L<sup>-1</sup> pro ETV-ICP-MS a 10; 5,0; 3,0; 1,0 μg L<sup>-1</sup> (vše připravené v 0,65% HNO<sub>3</sub>) pro HR-CS-GFAAS. Pro roztokovou analýzu pomocí ICP-MS byl připraven standardní roztok In o koncentraci 10 μg L<sup>-1</sup>, který byl přidán do vzorků, vzorků s přídavkem analytu, blanků a kalibračních standardů tak, aby v nich byla výsledné koncentrace In 0,5 μg L<sup>-1</sup>. Směs Pd (Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) o koncentraci 1 μg L<sup>-1</sup> a kyseliny citrónové (CA) o koncentraci 125 μg L<sup>-1</sup> byla použita jako modifikátor pro ETV-ICP-MS analýzu roztoků i suspenzí. Roztok Pd o koncentraci 1 g L<sup>-1</sup> byl použit jako modifikátor pro HR-CS-GFAAS.

K validaci metod byly použity certifikované referenční materiály GBW 10052 zelený čaj, BCR 679 bílé zelí a *EnviroMAT* pitná voda. Vzorek smrkových jehlic (SJ-vzorek), který

byl získán z lokality Pardubice v roce 2015, byl použit jako vnitrolaboratorní referenční materiál.

#### 4.1.1.2 Optimalizace pracovních podmínek

Pracovní podmínky ICP-MS byly optimalizovány v režimu klasické roztokové analýzy s využitím zmlžovače a mlžné komory pomocí multiprvkového ladicího roztoku o koncentraci  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ . Pracovní podmínky byly optimalizovány tak, aby byla získána co nejvyšší intenzita a zároveň dostatečné rozlišení pro izotop  $^{238}\text{U}$ . Dále byl také sledován poměr intenzity oxidického iontu uranu  $^{238}\text{U}^{16}\text{O}$  k intenzitě  $^{238}\text{U}$ , který byl držen pod úrovní 5 %. Během realizace roztokové analýzy pomocí ICP-MS byla intenzita pro  $^{238}\text{U}$  70000 countů za sekundu a rozlišení 2000.

Při práci s ETV-ICP-MS byl hmotnostní spektrometr vždy spojen nejprve se zmlžovačem a mlžnou komorou, aby mohla být provedena optimalizace pracovních podmínek pomocí ladicího roztoku. Po provedení optimalizace pracovních podmínek bylo ICP-MS vypnuto, aby mohlo dojít k odpojení zmlžovače a připojení ETV. Následně byl přístroj opět zapnut a byly použity předem nalezené pracovní podmínky. Vzhledem k tomu, že práce spojená s využitím ETV-ICP-MS probíhala výrazně delší dobu než roztoková analýza pomocí ICP-MS, pracovní podmínky ICP-MS se v průběhu času měnily, a to hlavně kvůli opotřebení třetího kónusu, což přímo souviselo s využitím ETV. Intenzita pro  $^{238}\text{U}$  se obvykle v průběhu práce pohybovala v rozmezí 20000 – 50000 countů za sekundu a rozlišení v rozmezí 1500 – 2000.

V případě ETV bylo předmětem optimalizace pracovních podmínek nalezení optimální teploty pyrolýzy a vypařování. Rovněž byl také hledán vhodný modifikátor, jehož přesné složení a dávkované množství bylo rovněž optimalizováno. Byl zvolen směsný modifikátor  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  ve směsi s kyselinou citrónovou. Koncentrace Pd v modifikátoru byla  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  a kyseliny citrónové  $125 \mu\text{g L}^{-1}$ . Do grafitové kyvety byly dávkovány 4  $\mu\text{L}$  modifikátoru, což znamenalo absolutní množství 4  $\mu\text{g}$  Pd a 500  $\mu\text{g}$  kyseliny citrónové. Tento modifikátor byl použit pro analýzu mineralizovaných vzorků i suspenzí. Použitá teplota pyrolýzy a vypařování pro analýzu mineralizovaných vzorků a suspenzí se lehce lišila.

Pro analýzu vzorků v pevném stavu byl využit atomový absorpční spektrometr s atomizací v grafitové kyvetě s vysokým rozlišením a kontinuálním zdrojem záření, který byl

uzpůsobený pro dávkování pevných vzorků. Jako modifikátor byl použit roztok Pd ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ) o koncentraci  $1 \text{ g L}^{-1}$ . Dávkované množství bylo  $10 \text{ }\mu\text{L}$ .

Přehled použitých pracovních podmínek pro všechny použité metody je uveden v tabulce 1.

#### 4.1.1.3 Příprava vzorků

Smrkové jehličí bylo nejprve otrháno z větviček a následně vysušeno v laboratorní sušárně do konstantní hmotnosti. Následně byly jehlice nastříhány keramickými nůžkami na menší kousky o velikosti cca  $2 \text{ mm}$  z důvodu zvýšení účinnosti následujícího kroku, čímž bylo kryogenní mletí v prostředí kapalného dusíku. Tím byl získán jemný prášek ze smrkových jehlic o průměru částic  $15 \text{ }\mu\text{m}$ . Takto připravený vzorek smrkového jehličí byl následně využit k přípravě suspenzí pro analýzu pomocí ETV-ICP-MS, nebo mineralizován v mikrovlnné troubě pomocí  $\text{HNO}_3$  pro analýzu pomocí ETV-ICP-MS a ICP-MS.

K přípravě suspenzních vzorků bylo naváženo přesně okolo  $25 \text{ mg}$  smrkového jehličí nebo CRM a převedeno do finálního objemu  $5 \text{ mL}$ . Suspenze dále obsahovala  $0,1\%$  Triton X-100, který soužil ke zlepšení smáčivosti částic a zpomalení jejich sedimentace. Připravené suspenze byly následně rozdispergovány v ultrazvukové lázni po dobu  $20 \text{ minut}$  a před samotnou analýzou byly důkladně zamíchány.

Pro přípravu mineralizovaných vzorků smrkového jehličí a CRM bylo naváženo přesně okolo  $0,3 \text{ g}$  vzorku a převedeno do rozkladných teflonových nádob společně s  $6 \text{ mL}$   $65\%$   $\text{HNO}_3$ . Takto připravená směs byla nechána  $10 \text{ minut}$  reagovat před uzavřením mineralizačních nádob. Následovala mikrovlnná mineralizace pomocí systému Speedwave MWS-2. Teplotní program mikrovlnné pece byl složen ze tří kroků: (1)  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $5 \text{ min}$ ,  $80 \%$  výkonu, (2)  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $10 \text{ min}$ ,  $80 \%$  výkonu a (3)  $10 \text{ min}$  bez ohřevu. Blanky vzorku byly připraveny společně s vzorky.

Mineralizované vzorky byly analyzovány přímo bez jakékoliv další úpravy pomocí ETV-ICP-MS. Před roztokovou analýzou pomocí ICP-MS byly mineralizované vzorky desetkrát zředěny, přičemž bylo přidáno In jako vnitřní standard. Pro analýzu pomocí SS-HR-CS-GFAAS bylo naváženo přesně okolo  $1$  až  $3 \text{ mg}$  namletého vzorku nebo CRM přímo na grafitovou platformu.

**Tabulka 1: Pracovní podmínky pro ICP-MS, ETV-ICP-MS, SIS-ETV-ICP-MS a SS-HR-CS-GFAAS analýzu**

	ICP-MS	ETV-ICP-MS	SIS-ETV-ICP-MS	SS-HR-CS-GFAAS
R.f. výkon	1200 W	1200 W	1200 W	
Průtok zmlžovacího / nosného plynu	0,9 L min <sup>-1</sup>	0,9 L min <sup>-1</sup>	0,9 L min <sup>-1</sup>	
Průtok plazmového plynu	13 L min <sup>-1</sup>	13 L min <sup>-1</sup>	13 L min <sup>-1</sup>	
Průtok vnějšího plynu	0,55 L min <sup>-1</sup>	0,55 L min <sup>-1</sup>	0,55 L min <sup>-1</sup>	
Průtok inertního plynu v ETV / AAS		5 L min <sup>-1</sup>	5 L min <sup>-1</sup>	2 L min <sup>-1</sup>
Sampler	Ni 1,0 mm	Ni 1,0 mm	Ni 1,0 mm	
Skimmer 1	Ni / Cu 1,0 mm	Ni / Cu 1,0 mm	Ni / Cu 1,0 mm	
Skimmer 2	Cr-Ni ocel 1,0 mm	Cr-Ni ocel 1,0 mm	Cr-Ni ocel 1,0 mm	
Napětí na detektoru	2500 V	2500 V	2500 V	
Doba akvizice signálu	5 s	10 s	10 s	
Šířka spektrálního okna				0,32 nm
Počet využitých pixelů detektoru				3
Dávkování vzorku	0,4 mL min <sup>-1</sup>	Dávkováno 20 µl	Dávkováno 20 µl	Dávkováno 1-3 mg
Analyt	<sup>205</sup> Tl	<sup>205</sup> Tl	<sup>205</sup> Tl	Tl, λ 276,786 nm
Modifikátor		Dávkováno 4 µl, → 4 µg Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 500 µg CA	Dávkováno 4 µl, → 4 µg Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 500 µg CA	Dávkováno 10 µl, → 10 µg Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Sušení: T, N, D, P <sup>a</sup>		<sup>b</sup> 25 °C, 1 s, 0 s, prev; DO <sup>d</sup> zavřen 100 °C, 10 s, 10 s, on 25 °C, 5 s, 10 s, on <sup>c</sup> 25 °C, 1 s, 0 s, prev; DO <sup>d</sup> zavřen 100 °C, 20 s, 20 s, on 120 °C, 10 s, 10 s, on 300 °C, 10 s, 5 s, on	<sup>b</sup> 25 °C, 1 s, 0 s, prev; DO <sup>d</sup> zavřen 100 °C, 10 s, 10 s, on <sup>a</sup> 25 °C, 5 s, 10 s, on <sup>c</sup> 25 °C, 1 s, 0 s, prev; DO <sup>d</sup> zavřen 100 °C, 20 s, 20 s, on <sup>a</sup> 120 °C, 10 s, 10 s, on 300 °C, 10 s, 5 s, on	110 °C, 17 s, 20 s, on
Pyrolýza: T, N, D, P <sup>a</sup>		1000 °C, 10 s, 10 s, off	1000 °C, 10 s, 10 s, off	1000 °C, 3 s, 10 s, on 1000 °C, 0 s, 5 s, off
Vypařování: T, N, D, P <sup>a</sup>		1450 °C, 2,6 s, 3 s, off 25 °C, 5 s, 5 s, off	1800 °C, 2,6 s, 3 s, off 25 °C, 5 s, 5 s, off	2000 °C, 0,7 s, 7 s, off
Čištění: T, N, D, P <sup>a</sup>		25 °C, 1 s, 0 s, prev,, DO <sup>d</sup> otevřen 2200 °C, 2s, 1 s, on 25 °C, 5 s, 5 s, on 25 °C, 0 s, 30 s, on	25 °C, 1 s, 0 s, prev,, DO <sup>d</sup> otevřen 2200 °C, 2s, 1 s, on 25 °C, 5 s, 5 s, on 25 °C, 0 s, 30 s, on	2400 °C, 0,9 s, 4 s, on

<sup>a</sup>T, N, D, P: teplota sušení, pyrolýzy, vypařování / atomizace, nárůst teploty, držení teploty, ETV / GFAAS inertní plyn (argon) status,

<sup>b</sup>dávkování modifikátoru, <sup>c</sup>dávkování vzorku, <sup>d</sup>DO: dávkovací otvor

## 4.1.2 Výsledky a diskuze

V této studii byly použity čtyři postupy analýzy thallia ve vzorku smrkového jehličí. Získané výsledky byly porovnány a hodnoceny z hlediska rychlosti analýzy, náročnosti na kvalifikaci pracovníků a celkového počtu laboratorních úkonů. Uvažována byla také příprava vzorku a použitelnost dané techniky pro analýzu environmentálních vzorků, konkrétně pro sledování velmi nízkých koncentrací Tl v rostlinných materiálech. Rutinní analýza s využitím klasické roztokové ICP-MS byla porovnána s přímou analýzou pevných vzorků pomocí HR-CS-GFAAS a analýzou roztoků a suspenzí pomocí techniky ETV-ICP-MS, pro kterou byla v poslední době uvedena na trh komerčně dostupná instrumentace.

### 4.1.2.1 Náročnost přípravy vzorku

Příprava vzorku je nedílnou součástí procesu vedoucího k jeho analýze. Jen velmi zřídka je možné tento krok úplně vynechat. Příprava vzorku závisí především na požadavcích koncové analytické techniky, což v případě této práce vedlo k tomu, že se příprava vzorku pro jednotlivé metody analýzy lišila jak náročností, tak i požadavky na použité chemikálie a laboratorní vybavení. V této práci byly vzorky homogenizovány, byly připraveny suspenze a mineralizáty.

Prvním krokem přípravy vzorku je běžně jeho mechanické očištění od případných nečistot. V případě jehličnanů se nabízí jednoduché omytí pomocí destilované vody nebo chloroformu a následné sušení při teplotě 60 až 100 °C. Omytí vzorku může být ale i vynecháno v případě vzorků určených pro studium potravinového řetězce <sup>111</sup>. V této práci bylo očištění vzorku vynecháno.

Pro roztokovou analýzu smrkového jehličí pomocí ICP-MS byl připraven i mineralizovaný vzorek z předem nenamletých jehlic pro určení vlivu homogenizačního kroku na homogenitu vzorku. Homogenita vzorku byla hodnocena jako opakovatelnost (RSD) výsledků opakované analýzy vzorku v deseti replikách. RSD pro výsledky analýzy namletého a nenamletého vzorku se pohybovaly shodně okolo 6 %.

Pro analýzu mineralizovaných vzorků je tedy postačující pouze krok nastříhání smrkových jehlic, krok kryogenního mletí je zanedbatelný, a byl proto z důvodu časových a finančních nároků vynechán. Krok kryogenního mletí má však velký význam pro analýzu suspenzí a pevných vzorků. Kromě zlepšení homogenity vzorku dochází také k výraznému

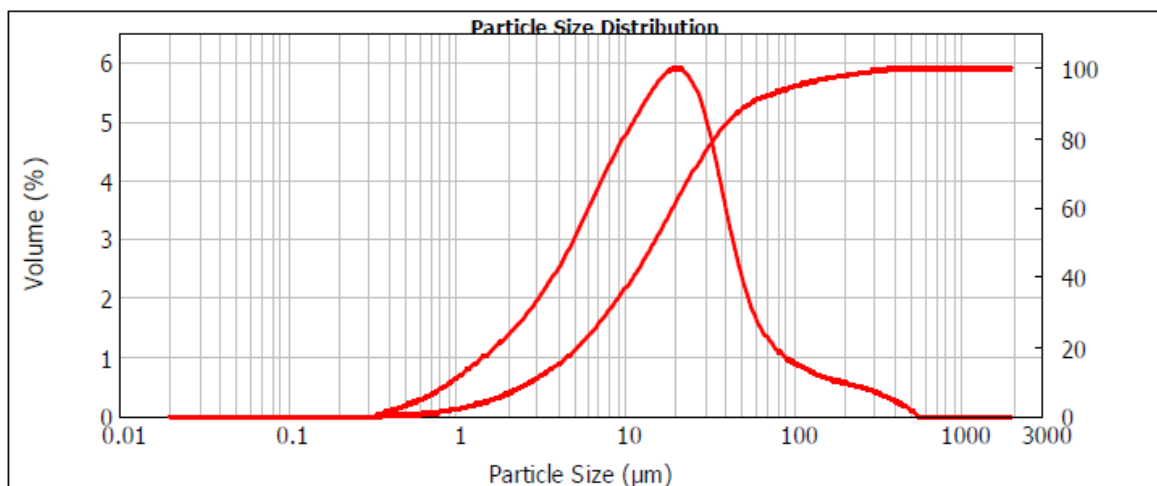
zmenšení velikosti částic, což je důležité pro rozklad vzorku v grafitové kyvetě během pyrolýzního kroku. Velikost částic vzorku je také důležitá z pohledu jeho dávkování do grafitové kyvety ve formě suspenze pomocí křemenné kapiláry, která má omezený vnitřní průměr (v případě této práce 500  $\mu\text{m}$ ). V případě příliš velkých částic může dojít k částečnému nebo úplnému ucpání dávkovací trubice, což může vést k natlakování vzorku v dávkovací kapiláře a následnému prudkému uvolnění vzorku do grafitové kyvety. Krok namletí vzorku je rovněž nezbytný pro analýzu vzorku v pevném stavu pomocí SS-HR-CS-GFAAS, a to z důvodu nehomogenity vzorku při malém dávkovaném množství (1 až 3 mg).

Vzorky rostlin jsou běžně rozkládány s využitím kyselin a jejich směsí ( $\text{HNO}_3$ , HF,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Rozklad je často realizován pomocí mikrovlnného mineralizátoru v uzavřených nádobách. Mikrovlnný rozklad přináší výhody jako zkrácení doby rozkladného procesu, omezení spotřeby chemických činidel a také snížení rizika ztrát těkavých analytů<sup>111, 114-117, 119-121, 124, 128</sup>. Problémem při rozkladu rostlinných vzorků může být vysoké zastoupení křemíku. Vyšší obsah křemíku než  $2 \text{ mg kg}^{-1}$  může vést k významným ztrátám analytu, včetně Tl. Tento problém lze vyřešit pomocí použití HF při rozkladu<sup>128</sup>. Vzorky analyzované v této práci měly relativně jednoduchou matici, k jejich rozkladu byla využita pouze  $\text{HNO}_3$  z důvodu minimalizace použitých chemikálií a zjednodušení rozkladného procesu. Ztráty analytu nebyly v našem případě pozorovány.

SIS-ETV-ICP-MS vyžaduje pečlivě připravené, homogenní a stabilní suspenze s jemně namletými částicemi. Vhodná činidla pro přípravu suspenzí byla hledána na základě informací v literatuře<sup>3, 39, 73, 125, 126</sup>. Ke stabilizaci suspenze a zvýšení smáčivosti částic byl zvolen 0,1% Triton X-100, který se ukázal být výrazně vhodnější než hojně využívaný glycerol. Hlavním kritériem pro hodnocení přípravy suspenze byla shodnost získaných výsledků pro vzorek smrkového jehličí pomocí SIS-ETV-ICP-MS s výsledky získanými pomocí klasické roztokové ICP-MS a ETV-ICP-MS roztokové analýzy. Použití 0,1% Tritonu X-100 poskytlo srovnatelné výsledky. Postup přípravy suspenze s použitím Tritonu X-100 byl tedy považován za vyhovující.

Jedním z nejdůležitějších aspektů analýzy suspenzí je jejich správná příprava, která spočívá v nalezení vhodného smáčedla k dosažení homogenní a stabilní suspenze. Distribuce velikosti částic je také důležitý faktor vzhledem k dosažení homogenního dávkování vzorku a k průměru použité dávkovací kapiláry. Největší velikost částic prosetého vzorku dle relevantní literatury se pohybovala v rozmezí  $150 - 50 \mu\text{m}$ <sup>129-132</sup>. Distribuce velikosti částic

pro namletý vzorek smrkového jehličí byla stanovena pomocí přístroje Mastersizer 2000. Medián velikosti částic byl 15  $\mu\text{m}$ , jak vyplývá ze záznamu distribuce velikosti částic na obrázku 9.



**Obrázek 9: Distribuce velikosti částic namletého jehličí**

Vzhledem k nízké velikosti částic vzorku nemusel být začleněn krok prosítování vzorku. Koncentrace připravené suspenze byla zvolena 0,5 % na základě informací z literatury <sup>130</sup>. Povrchově aktivní látka triton X-100 byla zvolena jako smáčedlo pro přípravu suspenzí, její výsledná koncentrace v připravené suspenzi byla 0,1 % (v/v), jak bylo uvedeno v několika případech v literatuře <sup>76, 124, 125, 133</sup>.

Proces přípravy vzorku k analýze může být hodnocen z hlediska časové a materiální náročnosti a také podle počtu jednotlivých kroků, které obnáší. První krok, kterým je stříhání a sušení nevyžaduje žádné chemikálie, proces sušení má však vysoké časové nároky (24 hodin). Tento krok je důležitý pro všechny použité postupy analýzy a nemůže být vynechán. Co se týče požadavku na homogenitu vzorku, je tento krok dostačující pro oba postupy roztokové analýzy ICP-MS a ETV-ICP-MS. Druhý homogenizační krok není pro dva zmíněné postupy analýzy důležitý, ale je nezbytný pro metodu analýzy suspenzí pomocí SIS-ETV-ICP-MS a SS-HR-CS-GFAAS. Proces kryogenního mletí vyžaduje přibližně jednu hodinu času a tekutý dusík. Mikrovlnná mineralizace vyžaduje rovněž okolo jedné hodiny času a navíc použití chemických činidel, v případě této práce  $\text{HNO}_3$ . Tento rozkladný krok je nezbytným požadavkem pro roztokovou analýzu pomocí ICP-MS a ETV-ICP-MS. Příprava suspenzí s použitím Tritonu X-100 trvá méně než hodinu.

Při zanedbání úvodního kroku stříhání a sušení vzorku smrkového jehličí, který je nezbytný pro všechny použité metody analýzy, mohou být dané metody seřazeny z hlediska časové náročnosti přípravy vzorku následovně: ETV-ICP-MS, SS-HR-CS-GFAAS < ICP-MS (nutnost zředění mineralizovaných vzorků a přidání interního standardu In) < SIS-ETV-ICP-MS. Celkové časové nároky na analýzu jedné série vzorků se nelišily o více jak 60 minut, což se nezdá být příliš významné ve srovnání s nevyhnutelným krokem stříhání a sušení, který trval 24 hodin.

Výhodou techniky SS-HR-CS-GFAAS je absence použití dalších chemikálií na rozdíl od ostatních technik ( $\text{HNO}_3$  pro ICP-MS a ETV-ICP-MS a Triton X-100 pro SIS-ETV-ICP-MS). Za výhodu použití  $\text{HNO}_3$  lze považovat to, že nepřináší žádné spektrální interference pro analýzu Tl. Její přítomnost je však spojena s rychlejším opotřebením grafitové kyvety v jednotce ETV. Použití Tritonu X-100 s sebou nepřináší žádné problémy. Použití glycerolu (20 a 30%) během experimentů, které byly provedeny za účelem nalezení vhodného stabilizačního činidla pro suspenze, způsobilo zvýšenou depozici uhlíkových částic v transportní trubici a na prvním kónusu v hmotnostním spektrometru, dále také došlo ke snížení stability plazmatu. Přehled časových a procesních nároků analýzy s použitím všech diskutovaných metod, jejich požadavků na optimalizaci, validaci a nároků na obsluhu včetně shrnutí celkové náročnosti je uveden v tabulce 2.

#### **4.1.2.2 Náročnost optimalizace metod**

Optimálně nastavené parametry dané techniky jsou spolu se správně zvolenými experimentálními podmínkami klíčové pro dobře fungující analytickou metodu. Při optimalizaci metody jsou sledována specifická kritéria, která souvisí s principem konkrétní techniky (například poměr signálu a šumu, rozlišení a celková citlivost). Na základě těchto parametrů lze formulovat obecná kritéria, která mohou být využita ke srovnání výkonu jednotlivých analytických metod mezi sebou (detekční limity, opakovatelnost analýzy, návratnost pro standardní roztoky a referenční materiály).

Analýza mineralizovaných vzorků s využitím klasické roztokové ICP-MS sloužila v této studii jako srovnávací metoda. Jedná se o dnes velmi rozšířenou metodu rutinní prvkové analýzy. Optimalizace pracovních podmínek a vývoj metody je v tomto případě rutinní záležitost, která zabere nanejvýš několik desítek minut. Analýza mineralizovaných vzorků pomocí ICP-MS tedy proběhla bez jakýchkoliv problémů.



1 **Tabulka 2: Srovnání časových nároků, požadavků na přípravu vzorku a celkové náročnosti všech metod**

		ICP-MS	ETV-ICP-MS	SIS-ETV-ICP-MS	SS-HR-CS-GFAAS
Časové nároky	Stříhání + sušení	1 den	1 den	1 den	1 den
	Kryogenní mletí	(1 hodina)	(1 hodina)	1 hodina	1 hodina
	Mikrovlákná mineralizace	1 hodina	1 hodina	-	-
	Příprava suspenzí	-	-	15 min	-
	Ředění vzorků	10 min	-	-	-
	Doba analýzy jedné série vzorků <sup>a,b</sup>	5 min	75 min	75 min	75 min
Celkové časové nároky jedné série vzorků <sup>a,b</sup>		135 min	195 min	150 min	135 min
Optimalizace	Optimalizace metody				
	Optimalizace teplotního programu	ne	ano	ano	ano
	Optimalizace modifikátoru	ne	ano	ano	ano
	Optimalizace přípravy suspenze	ne	ne	ano	ne
	Problémy s velikostí částic vzorku	ne	ne	ano	ne
	Kalibrace pomocí vodných standardů	ano	ano	ano	ano
	Použití vnitřního standardu	ano	ne	ne	ne
Validace	Referenční materiály	ano	ano	-	ano
	Návratnost	ano	ano	ano	ano
	Opakovatelnost	ano	ano	ano	ano
	Mineralizáty s přidavkem analytu	ano	ano	ne	ne
Pořadí náročnosti	Příprava vzorku <sup>c</sup>	4	3	2	1
	Optimalizace metody <sup>c</sup>	1	3	4	2
	Validace metody <sup>c</sup>	1	3	4	2
	Celková náročnost metody	1	3	4	2

2 <sup>a</sup> Každá série vzorků zahrnuje 3 vzorky a 2 blanky

3 <sup>b</sup> Počet opakovaných měření jednoho vzorku byl 2 pro ETV-ICP-MS a 3 pro ICP-MS a SS-HR-CS-GFAAS

4 <sup>c</sup> Škála (1 - 4) indikuje náročnost dané procedury pro každou metodu

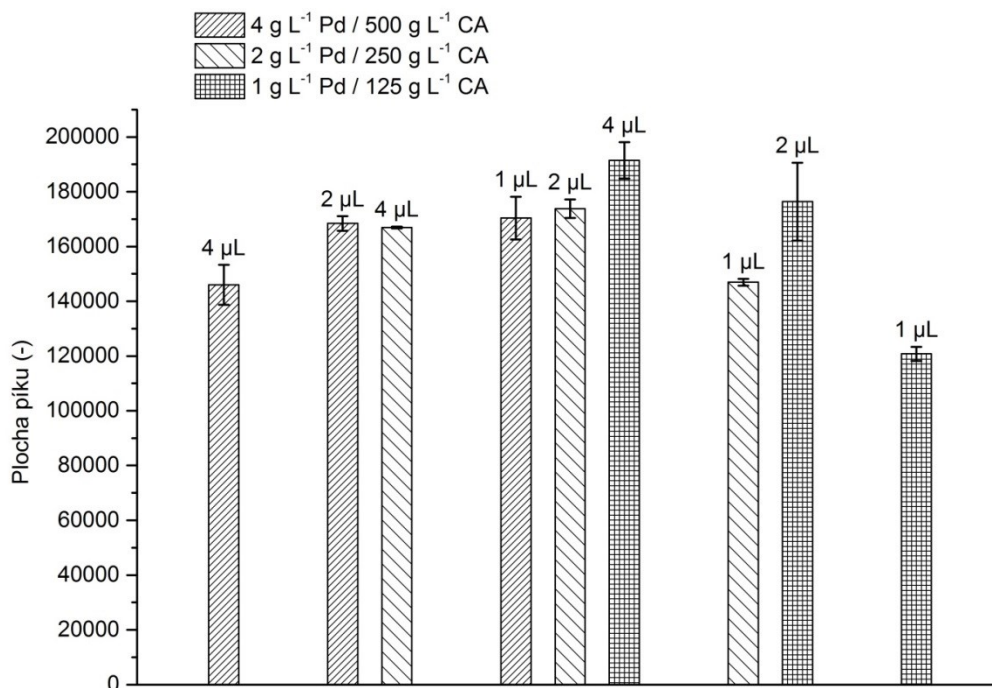
5

Z pohledu spektrálních interferencí bylo Tl naprosto bezproblémovým analytem. Případné nespektrální interference byly eliminovány použitím interního standardu In. Ke kvantifikaci byla použita kalibrace na bázi vodných standardů. V této práci bylo testováno komerčně dostupné spojení ICP-o-TOF-MS a ETV. Výhodou ICP-o-TOF-MS je velmi rychlé pseudosimultánní načítání signálu (30 000 kompletních spekter za sekundu). Použitý typ hmotnostního spektrometru je tedy velmi vhodný pro záznam přechodných signálů z ETV.

Optimalizace pracovních podmínek ETV-ICP-MS je ve srovnání s roztokovou ICP-MS mnohem komplikovanější z důvodu použití ETV. Pracovní podmínky ICP-MS byly optimalizovány v režimu roztokové analýzy s využitím zmlžovače a mlžné komory jako v případě analýzy mineralizovaných vzorků. Pro úspěšný vývoj metody ETV-ICP-MS je tedy klíčovým krokem optimalizace pracovních podmínek jednotky ETV. Obvykle je nutné nalezení vhodného chemického modifikátoru a optimalizace jeho dávkovaného množství. Následuje optimalizace teplotního programu, kde je kladen důraz především na teplotu pyrolýzy a vypařování. Rovněž je potřeba nalézt optimální dobu akvizice signálu a průtok nosného plynu, což bylo v obou případech provedeno experimentálně pomocí analýzy standardního roztoku Tl. Použitý software pro ETV-ICP-MS neumožňoval provedení záznamu signálu vybraných izotopů v čase. Optimální čas akvizice signálu a průtok nosného plynu byly tak stanoveny na základě odezvy v podobě celkové plochy píku.

Stopové a ultrastopové koncentrace Tl lze také výhodně stanovit pomocí techniky ETA-AAS, kde je možné se inspirovat při výběru modifikátoru pro ETV-ICP-MS. Husáková a kol.<sup>134</sup> navrhli jako modifikátor směs Pd s kyselinou citrónovou a Li pro stanovení Tl pomocí ET-AAS ve vzorcích extrahovaných lučavkou královskou z kamenů, půdy a sedimentů. V literatuře bylo dále citováno použití Pd, Pd ve směsi s  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , Ru a dalších organických kyselin<sup>40, 76, 134-139</sup>. V naší práci byla použita jako modifikátor směs kyseliny citrónové a  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ . Poměr jednotlivých komponent byl stejný jako v práci Husákové a kol.<sup>134</sup>. Bylo optimalizováno celkové množství dávkovaného modifikátoru, jeho koncentrace a dávkovaný objem. V průběhu experimentů s koncentrací a dávkovaným objemem modifikátoru bylo odhaleno, že větší dávkovaný objem modifikátoru o menší koncentraci funguje lépe než menší objem modifikátoru o vyšší koncentraci, jak vyplývá z obrázku 10. Optimalizovaná koncentrace modifikátoru byla  $1 \text{ g L}^{-1}$  Pd a  $125 \text{ g L}^{-1}$  CA. Dávkovaný objem modifikátoru byl  $4 \text{ }\mu\text{L}$ . Absolutní nadávkované množství složek modifikátoru tedy bylo  $4 \text{ }\mu\text{g}$  Pd a  $500 \text{ }\mu\text{g}$  CA. Způsob dávkování modifikátoru byl rovněž studován a ukázalo se, že modifikátor funguje lépe, když je do grafitové kyvety nadávkován ještě před vzorkem a

vysušen. Na takto upravený povrch byl poté nadávkován vzorek. Velikost takto upraveného povrchu grafitové kyvety přímo souvisí s objemem nadávkovaného modifikátoru, což velmi dobře korespondovalo s výsledky optimalizace koncentrace a dávkovaného objemu modifikátoru.

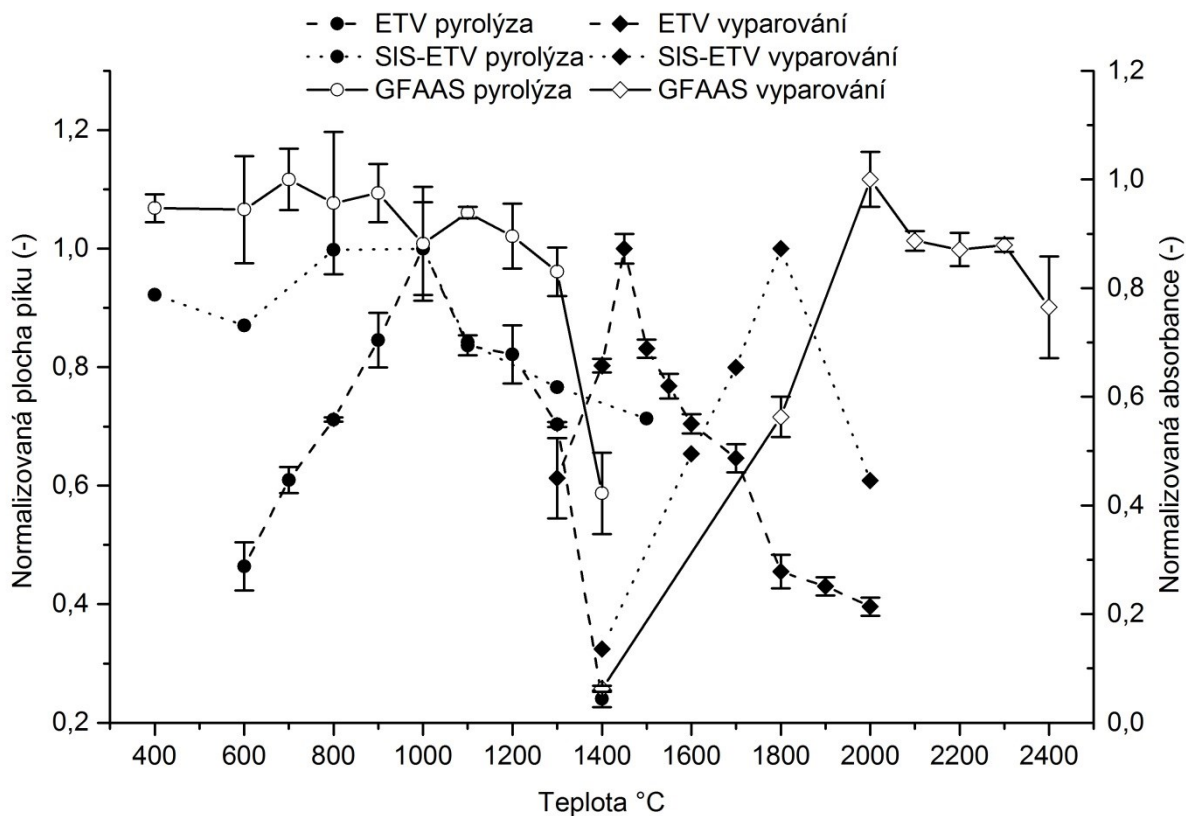


**Obrázek 10: Optimalizace složení a dávkovaného množství modifikátoru**

Použité teploty pyrolýzy a vypařování pro TI uvedené v literatuře se liší v závislosti na matrici vzorku v rozmezí 150 – 1000 °C a 1000 – 2500 °C<sup>40, 76, 133-139</sup>. V této práci byly teploty pyrolýzy a vypařování optimalizovány zvláště pro analýzu mineralizátů a suspenzí připravených ze smrkových jehlic. Průběh optimalizace teplotního programu je zobrazen na obrázku 10. Optimalizované teploty pyrolýzy a vypařování pro analýzu mineralizovaných vzorků byly 1000 °C a 1450 °C a pro analýzu suspenzních vzorků 1000 °C a 1850 °C. Složení a dávkované množství modifikátoru bylo v případě obou metod stejné.

Pro získání správných výsledků analýzy s využitím metody SS-HR-CS-GFAAS je stejně jako v případě ETV-ICP-MS téměř vždy nutné použití vhodného modifikátoru a následná optimalizace teplotního programu. Byly testovány tři modifikátory, s jejichž využitím byly získány optimální teploty pyrolýzy a vypařování: (i) pro Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (10 μL; 1 g L<sup>-1</sup>) byla optimální teplota pyrolýzy 1100 °C a vypařování 2000 °C, (ii) pro roztok nanočástic Pd (10 μL; 1,8 g L<sup>-1</sup>) byla optimální teplota pyrolýzy 1100 °C a vypařování 2200

°C a (iii) pro směs  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  a CA ( $16 \mu\text{L}$ ; 2 a  $250 \text{ g L}^{-1}$ ) optimální teplota pyrolýzy byla  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  a vypařování  $2400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pro analýzu vzorků byly nakonec použity pracovní podmínky (i). Průběh optimalizace teplotního programu je uveden na obrázku 11.



**Obrázek 11: Optimalizace teplot pyrolýzy a vypařování**

ET-AAS je dobře zavedená rutinně používaná technika pro analýzu roztoků, suspenzí i pevných vzorků, avšak v posledních dvou případech mohou nastat určité komplikace. Některé z nich jsou společné pro SIS-ETV-ICP-MS a SS-HR-CS-GFAAS, konkrétně špatná homogenita vzorku a dále problémy spojené s optimalizací teplotního programu, volbou modifikátoru a kalibrační strategie<sup>39, 124, 125, 133</sup>. Pro obě techniky je také klíčový krok mletí vzorku z dříve diskutovaných důvodů. Při navážkách pevného vzorku na úrovni miligramů a nižší, což je pro SS-HR-CS-GFAAS typické, je značné riziko spojené s heterogenitou vzorku, což má za následek horší opakovatelnost analýzy. Pro navážku práškových materiálů okolo 1 mg je v literatuře uvedené rozpětí RSD 5 – 30 %<sup>133</sup>. Dostatečná homogenita namletého vzorku smrkového jehličí (SN-vzorek) byla potvrzena během validace metody jako opakovatelnost analýzy (RSD 6,2 %). Chování analytu během postupného ohřevu v rámci

teplotního programu závisí na jeho chemicko-fyzikálních vlastnostech, na formě, ve které je ve vzorku přítomen, a také na matici vzorku. Ztráty těkavých analytů mohou být většinou vyřešeny použitím vhodného modifikátoru. Teplotní program musí být optimalizován tak, aby zajistil shodné podmínky pro vypařování / atomizaci analytu pro vzorky, kalibrační standardy a kontrolní materiály<sup>3, 39, 124, 125 133, 134</sup>. Odlišná povaha matrice a skupenství těchto materiálů může být komplikací při hledání optimálních podmínek analýzy (modifikátor, teplotní program). Pro všechny metody analýzy použité v této studii byly ke kalibraci použity vodné kalibrační standardy T1 obsahující 0,65% HNO<sub>3</sub>. Teplotní program jednotky ETV zajišťuje separaci analytu z matrice, což přispívá k eliminaci spektrálních interferencí V ICP-MS. Eliminace potenciálních interferencí tak nemusí být nutně provedena ve fázi přípravy vzorku. Metody použité v této studii mohou být porovnány z hlediska časových požadavků na optimalizaci pracovních podmínek. Roztoková analýza pomocí klasické ICP-MS je z tohoto pohledu nejméně náročná a lze ji označit za rutinní záležitost. V případě ETV-ICP-MS a SS-HR-CS-GFAAS jsme se v této práci potýkali s problémy spojenými s rozdílným složením matrice kalibračních standardů a reálných vzorků (obzvláště v případě suspenzí) a vysokým obsahem HNO<sub>3</sub> v případě přímé analýzy mineralizovaných vzorků. Zmíněné potíže, které bylo nutné překonat, měly za následek vysokou časovou náročnost optimalizace pracovních podmínek těchto metod. Technika založená na spojení ETV s ICP-MS vyžaduje operátora se zkušenostmi s oběma technikami. Dále byl mezi použitými technikami také velký rozdíl z hlediska časové náročnosti analýzy jednoho vzorku. V případě klasické ICP-MS se jedná o několik desítek sekund, což je mnohem méně než pro ETV-ICP-MS a SS-HR-CS-GFAAS, kde se časy analýzy pohybují řádově v minutách. Zmíněné skutečnosti se odráží v celkové časové náročnosti vývoje jednotlivých metod. Pro klasickou roztokovou analýzu je to několik desítek minut, kdežto v případě ETV-ICP-MS a SS-HR-CS-GFAAS se může jednat o několik dní, což samozřejmě má významný vliv na provozní náklady.

#### **4.1.2.3 Validace a kontrola kvality porovnávaných metod**

Validace metody musí pokrýt všechny kroky, které jsou součástí analytického procesu od přípravy vzorku po jeho analýzu. Tento proces většinou zahrnuje analýzu slepých pokusů, provedení studie návratnosti pomocí opakované analýzy standardních roztoků, vzorků s přidavkem analytu a certifikovaných referenčních materiálů. Jednotlivé kroky validačního procesu jsou propojeny a slouží k hodnocení různých částí analytického procesu.

Proces mikrovlnné mineralizace vzorků pomocí  $\text{HNO}_3$  byl validován s použitím všech výše zmíněných validačních postupů s cílem identifikovat zdroje možné kontaminace vzorku, což je při stopové analýze obzvláště důležité. Rovněž bylo nutné ověřit, jestli nedochází v kroku rozkladu vzorku ke ztrátám analytu z důvodu nepoužití  $\text{HF}$  <sup>128</sup>. Návratnost byla počítána jako poměr nalezené a teoretické nebo certifikované koncentrace a byla vyhodnocena pro (i) standardní roztoky, které prošly krokem mikrovlnné mineralizace ( $n = 3$ ;  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ), (ii) SJ-vzorek s přidavkem analytu před krokem mikrovlnné mineralizace ( $n = 3$ , koncentrace přidaného Tl byla v koncovém roztoku  $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ) a (iii) CRM (GBW 10052 zelený čaj, BCR 679 bílé zelí, EnviroMAT pitná voda EP-H-2,  $n = 3$ ). V tabulce 3 jsou uvedeny návratnosti získané pro výše uvedené validační úkony. Slepé pokusy připravené během každé mikrovlnné mineralizace neobsahovaly detekovatelné množství Tl. Během tohoto rozkladného kroku nebyly zaznamenány žádné ztráty analytu ani kontaminace vzorku. Kontrola kvality na denní bázi byla opět realizována pomocí opakované analýzy standardních roztoků a blanků po každých pěti změřených vzorcích.

V rámci kroku validace metod byly hodnoceny i analytické charakteristiky klasické roztokové analýzy pomocí ICP-MS, která sloužila jako srovnávací metoda a byla využita k analýze všech mineralizovaných vzorků. Opakovatelnost analýzy (vyjádřena jako RSD) pomocí této metody byla vyhodnocena z výsledků získaných pro analýzou výše zmíněných standardních roztoků a referenčních materiálů, jak je uvedeno v tabulce 3. Kontrola kvality ICP-MS byla provedena pomocí periodické analýzy standardních roztoků a blanků po každých pěti analýzách vzorku. Tímto způsobem byla získána opakovatelnost na denní bázi ( $n = 10$ ). Dále byly získány výsledky pro vzorky mineralizovaných standardních roztoků ( $n = 3$ ). Rovněž byl analyzován mineralizovaný SJ-vzorek s přidavkem ( $n = 3$ ). Získané opakovatelnosti byly ve všech případech nižší než 6 %. Výsledky analýzy referenčních materiálů uvedené v tabulce 3 se velmi dobře shodovaly s certifikovanými hodnotami.

Validace metod ETV-ICP-MS, SIS-ETV-ICP-MS a SS-HR-CSGFAAS byla provedena pomocí analýzy standardních roztoků ( $0,1$  nebo  $3$ ;  $5$ ;  $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $n = 10$ ). Analyzován byl CRM BCR 679 ( $n = 3$ ) a SJ-vzorek ( $n = 3$ , návratnost je vztažena k výsledku z ICP-MS). Pro všechny validační položky byly získány uspokojivé výsledky, které jsou uvedeny v tabulce 3.

Proces validace pokrýl kroky přípravy vzorku i jejich následnou analýzu. Dále bylo provedeno ještě srovnání homogenity SJ-vzorku po kroku stříhání a kroku kryogenního mletí,

což potvrdilo jejich stejnou kvalitu pro účely mineralizace a následné roztokové analýzy. Validace kroku mikrovlnné mineralizace a následné ICP-MS roztokové analýzy spolu úzce souvisely a představovaly srovnávací základnu pro ostatní metody. Z tohoto důvodu byla pozornost upřena na důkladnou validaci této techniky. Ačkoliv je k dispozici široký výběr referenčních materiálů s rostlinnou maticí, většina z nich nemá certifikovaný obsah Tl a nenabízí matici na bázi jehlic, což představovalo jistá omezení při výběru referenčních materiálů. Absence většího počtu vhodných CRM byla tak nahrazena vzorky s přidavkem analytu. Rozsah získaných návratností pro všechny použité metody se příliš nelišil (v %): ICP-MS 92 – 107, ETV-ICP-MS 90 – 114, SIS-ETV-ICP-MS 94,5 – 117 a SS-HR-CS-GFAAS 90 – 115. Roztoková analýza s využitím ICP-MS poskytla očekávaně lepší opakovatelnosti (1,9 – 6,2 %) než ostatní metody: ETV-ICP-MS (5,2 – 19 %), SIS-ETV-ICP-MS (6,3 – 17 %) a SS-HR-CS-GFAAS (0,17 – 15 %). Shodnost výsledků analýzy SJ-vzorku pomocí všech metod byla statisticky ověřena ( $\alpha = 0,05$ , p-hodnota 0,72).

Výsledky validační studie a opakovatelnosti byly uspokojivé pro všechny použité metody v této studii. Postupy použité k zajištění stabilní kvality během analýzy byly realizovány opakovanou analýzou standardních roztoků a byly konsistentní pro všechny metody. Co se časových nároků týče, roztoková ICP-MS analýza je výrazně rychlejší (desítky minut) než ETV-ICP-MS a SS-HR-CS-GFAAS (dny).

#### **4.1.2.4 Analytický výkon metod a reálné obsahy Tl v životním prostředí**

Ve vzorcích rostlinné tkáně a životního prostředí obecně lze očekávat velmi nízkou koncentraci Tl. Tato skutečnost klade velké nároky na detekční limity použitých analytických metod. Všechny metody použité v této práci nároky s rezervou splnily. Koncentrace Tl ve vzorku smrkového jehličí, který byl použit v této studii, byla okolo  $0.01 \text{ mg kg}^{-1}$ . Detekční limit pro celou analytickou proceduru ( $\text{LOD}_{\text{postupu}}$ ) v sobě spojuje instrumentální detekční limit dané analytické techniky a faktor zředění vzorku při jeho přípravě a přináší tedy informaci o minimálním detekovatelném množství v původním nezředěném vzorku. Zředovací faktor pro roztokovou ICP-MS analýzu (okolo 830) v sobě zahrnuje mikrovlnný rozklad a následné zředění před analýzou. V případě roztokové ETV-ICP-MS analýzy je faktor zředění (okolo 80) spojen pouze s krokem mikrovlnné mineralizace. S přípravou suspenzí pro SIS-ETV-ICP-MS je spojen zředovací faktor 200. S použitím SS-HR-CS-GFAAS není žádné ředění vzorku nutné a zředovací faktor je tedy 1.

**Tabulka 3: Validace a analytické charakteristiky metod ICP-MS, ETV-ICP-MS, SIS-ETV-ICP-MS a SS-HR-CS-GFAAS pro analýzu Tl**

Validace	Tl standardy / spiky	ICP-MS		ETV-ICP-MS		SIS-ETV-ICP-MS		SS-HR-CS-GFAAS	
		R, %	RSD, %	R, %	RSD, %	R, %	RSD, %	R, %	RSD, %
	Tl 0,01 µg L <sup>-1</sup>	107	2,1						
	Tl 0,1 µg L <sup>-1</sup>	107	2,4	114	19	94,5	2,2		
	Tl 1 µg L <sup>-1</sup>	104	1,9						
	Tl 3 µg L <sup>-1</sup>							124	3,3
	Tl 5 µg L <sup>-1</sup>							111	2,3
	Tl 10 µg L <sup>-1</sup>							103	0,17
	MW <sup>a</sup> Tl 0,1 µg L <sup>-1</sup>	97,5	5,5						
	SJ-vzorek + Tl 1 µg L <sup>-1</sup>	91,6	5,8						
	CRM	certifikováno			nalezeno <sup>b</sup>				
	GBW 10052, µg kg <sup>-1</sup>	57 ±11	46,6 ±1,7	46,3 ±3,3					
	BCR 679, µg kg <sup>-1</sup>	3 ±0,2	3,3 ±0,2	2,7 ±0,2				3,05 ±0,2	
	EnviroMAT, µg L <sup>-1</sup>	0,0965 ±0,0205	0,0861 ±0,0130						
	SJ-vzorek <sup>c</sup> µg kg <sup>-1</sup>		10,5 ±0,8	13,0 ±1,2	12,3 ±1,6			9,82 ±1,2	
Analytický výkon	LOD <sub>instrumentální</sub> , ng L <sup>-1</sup>		0,22	0,12	0,12			1200	
	LOD <sub>postupu</sub> , µg kg <sup>-1</sup>		0,18	0,0099	0,024			1,2	
	LOD <sub>absolutní</sub> , pg		---	0,0024	0,0024			1,2	
	R <sup>d</sup> , %		92 – 107	90 – 114	94,5 – 117			90 – 124	
	RSD <sup>e</sup> , %		1,9 – 6,2	5,2 – 19	6,3 – 17			0,17 – 15	
	Kalibrace, korelační koeficient		0,9999	0,9993	0,9993			0,9988	

<sup>a</sup> Mikrovlnně mineralizovaný standardní roztok Tl

<sup>b</sup> Výsledky vyjádřené jako střední hodnota ±směrodatná odchylka

<sup>c</sup> SJ-vzorek použit jako vnitro-laboratorní referenční materiál

<sup>d</sup> Rozsah získaných návratností v rámci validační studie

<sup>e</sup> Rozsah získaných opakovatelností v rámci validační studie



Instrumentální detekční limit byl pro metody využívající jako detekční koncevku ICP-MS spočítán jako koncentrace odpovídající trojnásobku směrodatné odchylky integrované plochy signálu pozadí, která byla odečtena v blízkosti píku sledovaného izotopu analytu pro standardní roztok o koncentraci  $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$  (změřen v deseti replikách). Instrumentální detekční limit byl pro SS-HR-CS-GFAAS spočítán jako koncentrace odpovídající trojnásobku směrodatné odchylky signálu změřeného pro standardní roztok o koncentraci Tl  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  (deset opakování). Limity detekce postupu byly obvykle nižší než  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  Tl (v  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ): 0,18 pro ICP-MS; 0,010 pro ETV-ICP-MS; 0,024 pro SIS-ETV-ICP-MS a 1,2 pro SS-HR-CS-GFAAS, což bylo dostatečné pro úspěšnou analýzu rostlinných vzorků. Limity detekce pro analýzu Tl pomocí SIS-ETV-ICP-MS uvedené v literatuře pro různé environmentální vzorky se pohybovaly v rozsahu  $0,04 - 60 \mu\text{g kg}^{-1}$  <sup>135-138</sup>. Detekční limit postupu pro SIS-ETV-ICP-MS v případě této práce patřil ve srovnání s informacemi uvedenými v literatuře mezi ty nižší. Detekční limit pro ETV-ICP-MS roztokovou analýzu byl ještě nižší než ten pro suspenze, a to z důvodu menšího faktoru zředění vzorku. Zvýšení spektrálního pozadí v hmotnostním spektru jako následek využití ETV nemělo žádný negativní vliv na citlivost této techniky ve srovnání s roztokovou analýzou pomocí ETV-ICP-MS, jak bylo uvedeno výše v tabulce 3.

Absolutní detekovatelné množství ( $\text{LOD}_{\text{absolutní}}$ ) Tl bylo spočítáno pro všechny použité metody kromě roztokové ICP-MS díky znalosti dávkovaného objemu vzorku a instrumentálního detekčního limitu.  $\text{LOD}_{\text{absolutní}}$  pro relevantní metody byly: 0,0024 pg pro ETV-ICP-MS a SIS-ETV-ICP-MS a 1,2 pg pro SS-HR-CS-GFAAS. Instrumentální, procedurální a absolutní detekční limity ( $3\sigma$ ) a korelační koeficienty kalibračních křivek jsou uvedeny výše v tabulce 3.

#### **4.1.2.5 Technika ETV-ICP-MS z pohledu rutinní analýzy**

V případě, kdy jsou k dispozici všechny techniky diskutované v této práci, je nutné na základě dostupných informací rozhodnout, která z nich by měla být použita pro konkrétní aplikaci. V rámci rozhodovacího procesu je samozřejmě nezbytné zvážit všechny faktory, které byly diskutovány, a ne pouze analytický výkon vyjádřený jako detekční limit dané metody. Požadavky a celkové hodnocení použitých metod jsou uvedeny v tabulce 2. Všechny použité metody mají z časového hlediska přibližně stejné nároky na přípravu vzorku. Z hlediska požadavků na chemikálie a přístrojové vybavení laboratoře se metody lehce liší.

Metody byly ve shodě z hlediska požadavků na realizaci kalibrace, validace metody, referenční materiály a dalších opatření k zajištění stabilní kvality analýzy. Faktory, ve kterých se dané metody výrazně liší, jsou zjevné. Jedná se o celkové časové nároky, kde hlavní položku představuje krok vývoje a validace metody. Dalším faktorem je samotná náročnost vývoje metody, což klade velké nároky na zkušenost pracovníků v oblasti ETV a ICP-MS. Vzhledem k omezenému rozšíření ETV lze tyto zkušenosti do jisté míry nahradit zkušenostmi s ET-AAS. Zmíněné faktory hovoří ve prospěch klasické ICP-MS roztokové analýzy a zároveň představují hlavní nevýhodu metod využívajících ETV. Metoda SS-HR-CS-GFAAS se nachází někde uprostřed. Negativní hodnocení obou ETV-ICP-MS metod je způsobeno velkými časovými nároky teplotního programu a celkovou náročností obsluhy.

Je zde ovšem další kritický faktor, který má velmi významný vliv na konečný výběr metody. Jedná se o celkový počet plánovaných analýz s využitím konkrétní vyvinuté analytické metody. Metody přímé analýzy pevných vzorků (SS-HR-CS-GFAAS) a suspenzí (SIS-ETV-ICP-MS) jsou velmi časově náročné z hlediska jejich vývoje a validace, což by se stěžejí vyplatilo pro analýzu několika vzorků, ale v případě analýzy velkého množství vzorků stejného typu by tento postup byl velice vhodný z důvodu eliminace pracného kroku rozkladu vzorku. Výhody technik, které umožňují analýzu pevných a suspenzních vzorků, jsou rovněž poněkud potlačeny v případě, kdy je stejně nutné vzorek nějakým způsobem upravovat. Naopak pro vzorky, kde je vynechání kroku přípravy vzorku možné, je použití těchto technik výhodné. Typickým případem jsou vzorky, jejichž rozklad je velmi problematický a časově náročný, a také vzorky, které jsou k dispozici v omezeném množství, které pro rozklad nemusí být dostatečné<sup>2, 3, 39, 124, 125</sup>. Faktory jako omezené množství vzorku nebo jeho problematický rozklad mohou převážit pomyslnou miskou vah ve prospěch metod, jejichž vývoj a validace i vlastní analýza jsou sice velmi časově náročné, ale postačuje jim příprava vzorku mletím. Dalším z faktorů, které mohou mít vliv na výběr analytické metody, je těkavost konkrétního analytu, což může znemožnit použití mikrovlnné mineralizace.

#### **4.1.3 Hodnocení cíle 1**

Tato část práce nebyla zaměřena pouze na prezentaci špičkových analytických výsledků, ale také na důležité aspekty, které zůstávají často v pozadí. Použité analytické metody byly hodnoceny pomocí analýzy thallia, ve které prokázaly velmi nízké detekční limity, které s rezervou splnily nároky na jeho analýzu v environmentálních vzorcích.

Realizace použitých analytických postupů byla z hlediska přípravy rostlinných vzorků k analýze relativně bezproblémová, co se jejich dostupného množství a nároků na rozklad jejich matrice týče. Tento typ vzorku byl zvolen právě z důvodu zajištění spolehlivých výsledků pomocí všech čtyř analytických metod bez zbytečných komplikací během přípravy vzorku. Použité metody se významně lišily z hlediska časových nároků analýzy a požadavků na zkušenosti pracovníků. Na základě výše uvedených skutečností může být formulován závěr, že z praktického pohledu rutinní analýzy by pro analýzu Tl ve smrkovém jehličí byla nejvhodnější klasická roztoková ICP-MS metoda v kombinaci s mikrovlnným rozkladem vzorku. Techniky založené na ETV mohou však mít svou nenahraditelnou a opodstatněnou roli v analytické laboratoři pro speciální aplikace.

ETV-ICP-MS není rutinně využívanou analytickou technikou. S nadsázkou může být řečeno, že po letech zapomnění zažívá tato technika návrat do popředí analytické pozornosti a tato instrumentace je nyní komerčně dostupná. Náročnost práce a úskalí spojená s technikou ETV-ICP-MS představují výzvu pro pracovníky analytické laboratoře i v případě předchozích zkušeností s technikami ETA-AAS a ICP-MS. Dále je také potřeba velká dávka trpělivosti při časově náročném vývoji metod a jejich validaci. Vynaložené úsilí v tomto kroku může být však v ideálním případě vykompenzováno možností analýzy náročných, špatně rozložitelných vzorků v malém množství. V případě těchto vzorků může technika SS-HR-CS-GFAAS soupeřit s SIS-ETV-ICP-MS. Neposkytuje sice tak nízké detekční limity, ale její optimalizace je přece jen o něco jednodušší a také mnohem lépe popsána v literatuře. Pro obě techniky však musí být zajištěna homogenizace vzorku, v případě SIS-ETV-ICP-MS je navíc potřeba optimalizovat přípravu suspenze. Příprava suspenze by mohla být i vhodným řešením, jak naředit pevný vzorek s vysokým obsahem analytu pro metodu SS-HR-CS-GFAAS, která má menší dynamický rozsah měřitelných koncentrací ve srovnání s ETV-ICP-MS. Dále je také nutné zvolit správný kalibrační postup, což je úzce provázáno s krokem optimalizace teplotního programu a volby modifikátoru s cílem eliminovat vliv rozdílné matrice vzorku a kalibračních standardů. Nespornou výhodou ETV-ICP-MS je možnost multielementární analýzy. Jednotka ETV navíc přináší jedinečnou možnost řešení spektrálních interferencí pomocí časové separace vypařování analytu a interferujícího prvku. Tyto důvody hovoří ve prospěch techniky (SIS)-ETV-ICP-MS.

## 4.2 Dílčí cíl 2: Účinnost transportu analytu v ETV-ICP-MS

Zpracování tohoto cíle práce a jeho výsledky byly publikovány v publikaci „Carbon microparticles as a physical carrier for ETV-ICP-MS“, která je uvedena v příloze této práce (kapitola 7.1.3).

V této části práce byly využity a dále rozpracovány poznatky získané během plnění dílčího cíle 1. Jak již bylo popsáno v teoretické části (kapitola 2.3.3), jedním z klíčových faktorů pro získání správných výsledků pomocí techniky ETV-ICP-MS je vysoká a hlavně stabilní účinnost transportu analytu pro vzorky a kalibrační standardy. K zajištění stabilní účinnosti transportu je zapotřebí pečlivá optimalizace teplotního programu jednotky ETV a hlavně volba správného modifikátoru. Samotná teplotní úprava vzorku většinou nedokáže vyřešit problémy, které souvisí s jeho maticí. Interference matrice vzorku se mohou projevit několika způsoby: (i) ztrátou analytu během pyrolýzy díky formaci těkavých sloučenin (chloridy), (ii) vznikem teplotně stabilních sloučenin, který vede ke snížení účinnosti transportu analytu (karbidotvorné prvky) a (iii) zvýšení účinnosti transportu analytu díky složkám matrice vzorku, které fungují jako nosiče analytu. Bod (iii) představuje hlavní téma této části práce, protože znalost mechanismů, které způsobují rozdílnou účinnost transportu analytu mezi vzorkem a kalibračním standardem, může být také využita k řešení tohoto problému. V kapitole 2.3.2.2 jsou diskutovány rozdíly v cílech použití modifikátorů pro techniky ETA-AAS a ETV-ICP-MS a také to, do jaké míry lze zkušenosti s modifikátory z ETA-AAS využít v ETV-ICP-MS. Problematika účinnosti transportu analytu v ETV-ICP-MS představuje rovněž oblast, která není pokryta zkušenostmi s využitím chemických modifikátorů v ET-AAS.

Během plnění cíle 1 byla vyvinuta ETV-ICP-MS metoda využívající směsný modifikátor Pd a CA pro analýzu Tl v jehličí. Byly úspěšně analyzovány mineralizované certifikované referenční materiály, nepodařilo se však úspěšně analyzovat CRM ve formě suspenze. Během této práce bylo při optimalizaci směsného modifikátoru Pd a CA pozorováno, že další zvýšení obsahu CA při konstantním obsahu Pd má za následek další zvýšení intenzity signálu pro standardní roztok Tl. Při zachování poměru obou složek modifikátoru bylo během optimalizace jeho množství pomocí opakované analýzy standardního roztoku Tl dosaženo situace, kde bylo do grafitové kyvety nadávkováno 32  $\mu\text{g}$  Pd a 4 mg CA. Množství obou složek lze považovat za extrémní. 4 mg CA představují

množství, při kterém dochází už k velmi závažnému narušení stability plazmatu, hraničící s jeho zhasnutím. 32  $\mu\text{g}$  Pd je z pohledu obvyklých množství Pd použitých jako modifikátor v ETA-AAS (desetiny až jednotky  $\mu\text{g}$ ) o jeden řád vyšší. Důvodem je, že při vysokém nadbytku Pd a dalších kovů plnicích jako modifikátor stejný účel (teplotní stabilizace analytu za vyšších teplot pyrolýzy) může naopak docházet k potlačení signálu analytu díky jeho přebytku. Jako možný důvod rostoucí intenzity signálu v případě této práce při dávkování velkého množství Pd může být výrazný vliv CA, která negativní vliv přebytku Pd překonává.

Výše popsaná pozorování spojená s výrazným vlivem CA na intenzitu signálu byla důvodem k další práci zaměřené na studium účinnosti transportu analytu. CA a další organické látky produkují částice uhlíku během pyrolýzy, které pak slouží jako nosiče analytu (viz kapitola 2.3.3) a přispívají ke zvýšení účinnosti transportu analytu.

CA byla jako samostatný modifikátor testována v analýze Au. Při analýze zlata nehrozí na rozdíl od thallia riziko ztrát během pyrolýzy, proto se využilo jako vhodný analyt pro tento účel. S použitím samotné CA jako modifikátoru (dávkované množství 0,5 mg) bylo dosaženo zvýšení intenzity signálu pro Au o 650 % ve srovnání s analýzou bez použití modifikátoru. Optimální množství CA však nemohlo být nalezeno z důvodu narušení stability plazmatu při dávkování 2 mg a více. Tento experiment nicméně potvrdil významný vliv *in situ* tvořených částic uhlíku na účinnost transportu analytu. Získané výsledky vedly k návrhu zcela nového modifikátoru účinnosti transportu v podobě mikročástic uhlíku (CMs), které sloužily jako fyzický nosič analytu. Jeho použití bylo validováno analýzou Au a Tl v referenčních materiálech v mineralizované i suspenzní formě.

## 4.2.1 Experimentální část

### 4.2.1.1 Chemikálie a příprava vzorků

K přípravě všech vzorků a standardů byly použity výhradně chemikálie o vysoké čistotě. Demineralizovaná voda byla dále přečištěna pomocí systému Ultra Clear a  $\text{HNO}_3$  byla upravena podvarovou destilací s využitím zařízení Distillacid.

Byly připraveny jednorvkové standardní roztoky Tl a Au o koncentracích 0,5; 0,1; 0,05 a 0,01  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Byl připraven roztok CA o koncentraci 500  $\text{g L}^{-1}$  za účelem studia vlivu uhlíkových částic vznikajících během pyrolýzy na účinnost transportu analytu. Dále byl připraven 10% Triton X-100, který byl použit pro stabilizaci suspenzí.

Mikročástice uhlíku (Synpo a.s., pod označením „RP 07<sup>ce</sup>“) byly použity jako fyzický nosič analytu pro ETV-ICP-MS. CMs byly přidány přímo do vzorků a kalibračních standardů během jejich přípravy. S použitím CMs jako modifikátoru se každý vzorek a kalibrační standard stává automaticky suspenzí připravené v 0,1% Tritonu X-100 a 0,65% HNO<sub>3</sub> (HNO<sub>3</sub> nebyla přidána do mineralizovaných vzorků, protože v nich už byla).

Pro manipulaci se suspenzí CMs během jejího sušení za účelem přípravy vzorku CMs pro měření velikosti částic pomocí FE-SEM byla použita Mylarova fólie (SCP Science, Canada). Uhlíková lepicí páska (Agar Scientific, the UK) byla použita jako nosič pro vzorek CMs při měření pomocí FE-SEM.

K validaci metody byly použity certifikované referenční materiály BCR 679 (bílé zelí), GBW 10052 (zelený čaj) a GBW 07601 (lidské vlasy).

Pro přípravu mineralizovaných vzorků použitých CRM bylo naváženo přesně okolo 0,3 g vzorku a převedeno do rozkladných teflonových nádob společně s 6 mL 65% HNO<sub>3</sub>. Takto připravená směs byla ponechána 10 minut reagovat před uzavřením mineralizačních nádob. Následovala mikrovlnná mineralizace pomocí systému Speedwave MWS-2. Teplotní program mikrovlnné trouby byl složen ze tří kroků: (1) 160 °C, 5 min, 80 % výkonu, (2) 200 °C, 10 min, 80 % výkonu a (3) 10 min bez ohřevu. Blanky vzorku byly připraveny společně s vzorky. Z mineralizovaných vzorků vznikly přidáním optimalizovaného množství CMs suspenze o konečném objemu 5 mL připravené v 0,1% Triton X-100.

30 mg vzorku CRM bylo použito k přípravě suspenzí, jejíž finální objem byl 5 mL. Suspenze dále obsahovaly 0,1% Triton X-100, 0,65% HNO<sub>3</sub> a optimalizované množství CMs.

#### **4.2.1.2 Optimalizace pracovních podmínek**

Pracovní podmínky ICP-MS byly optimalizovány stejným způsobem jako při plnění cíle 1 (kapitola 4.1.2.3). Intenzita signálu pro <sup>238</sup>U v multiprvkovém optimalizačním roztoku se pohybovala v rozmezí 50000 až 60000 countů za sekundu a rozlišení v rozmezí 1900 až 2000.

Teplotní program jednotky ETV a dávkované množství modifikátoru byly optimalizovány pomocí opakované analýzy standardního roztoku o koncentraci 0,5 µg L<sup>-1</sup> Au nebo Tl. Cílem bylo najít kompromisní podmínky, které by zajistily dostatečnou citlivost

analýzy při vysoké reprodukovatelnosti výsledků. Optimalizované pracovní podmínky jsou uvedeny v tabulce 4.

**Tabulka 4: Optimalizované pracovní podmínky ETV-ICP-MS pro Au a Tl**

Parametr	Hodnota
R. f. výkon	1200 W
Průtok nosného plynu	0,93 L min <sup>-1</sup>
Průtok plazmového plynu	13 L min <sup>-1</sup>
Průtok vnějšího plynu	0,55 L min <sup>-1</sup>
Průtok inertního plynu v ETV / AAS	0,5 L min <sup>-1</sup>
Sampler	Ni 1,0 mm
Skimmer 1	Ni / Cu 1,0 mm
Skimmer 2	Cr-Ni steel 1,0 mm
Napětí na detektoru	2750 V
Vzorek	Dávkováno 20 µl
Analyt	<sup>197</sup> Au / <sup>205</sup> Tl
Modifikátor	Uhlíkové mikročástice: 1 g L <sup>-1</sup> pro Au a 2,5 g L <sup>-1</sup> pro Tl
Sušení: T, N, D, P <sup>a</sup>	25 °C, 1 s, 0 s, prev; DH <sup>b</sup> zavřen 100 °C, 20 s, 20 s, off 120 °C, 10 s, 10 s, on
Pyrolýza: T, N, D, P <sup>a</sup>	500 <sup>c</sup> / 400 <sup>d</sup> °C, 10 s, 10 s, on
Vypařování: T, N, D, P <sup>a</sup>	2700 <sup>c</sup> / 1900 <sup>d</sup> °C, 3 s, 4 s, off 25 °C, 5 s, 5 s, off
Čištění: T, N, D, P <sup>a</sup>	25 °C, 1 s, 0 s, prev., DH <sup>b</sup> otevřen 2750 <sup>c</sup> / 2200 <sup>d</sup> °C, 2s, 1 s, on 25 °C, 5 s, 5 s, on 25 °C, 0 s, 30 s, on

<sup>a</sup> T, N, D, P: teplota sušení, pyrolýzy, vypařování, nárůst teploty, držení teploty, ETV inertní plyn (argon) status; <sup>b</sup> DO: dávkovací otvor; <sup>c</sup> teplota použitá pro Au; <sup>d</sup> teplota použitá pro Tl.

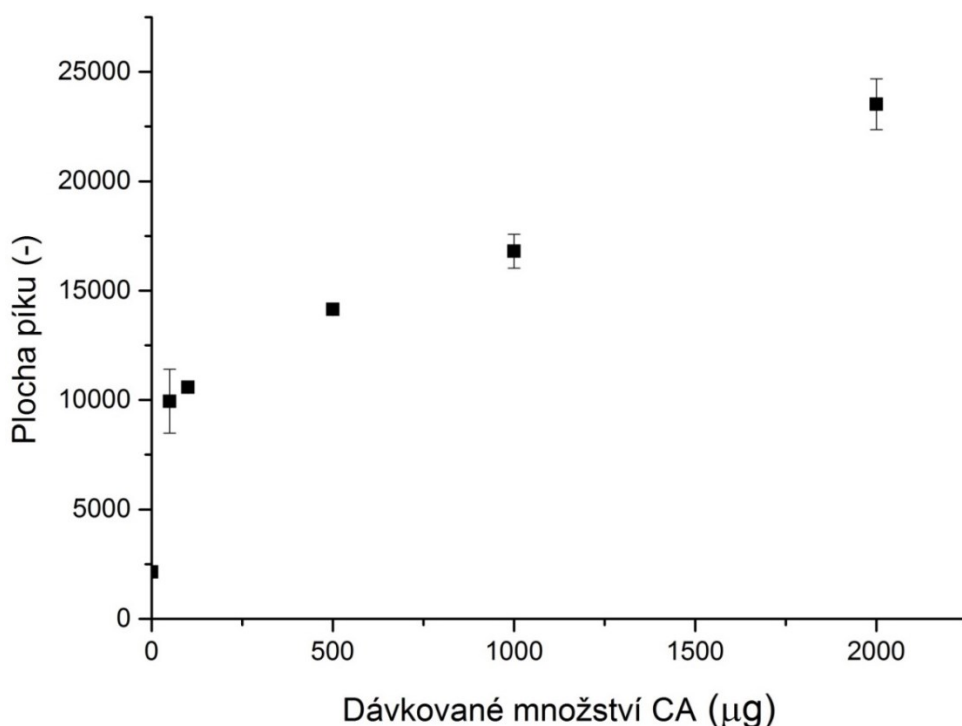
#### 4.2.2 Výsledky a diskuze

V předchozí části práce v rámci cíle 1 bylo analyzováno Tl pomocí ETV-ICP-MS s využitím směsi Pd a kyseliny citronové jako modifikátoru. Tento modifikátor je velmi dobře popsán v literatuře týkající se ETA-AAS i ETV-ICP-MS<sup>3, 134, 140</sup>. Jak již bylo diskutováno v úvodu této studie, během optimalizace tohoto modifikátoru pomocí standardního roztoku Tl o koncentraci 0,5 µg L<sup>-1</sup> se ukázalo, že velký vliv na intenzitu signálu má množství kyseliny citronové bez ohledu na množství Pd. Vliv samotné CA na intenzitu signálu byl studován pomocí standardního roztoku Au o koncentraci 0,5 µg L<sup>-1</sup>. Zlato bylo zvoleno jako analyt pro účel testování CA jako modifikátoru, protože v případě použití Tl by pravděpodobně došlo ke

ztrátám analytu během pyrolýzy. Teplota pyrolýzy byla pro analýzu zlata zvolena 400 °C a vypařování 2700 °C.

#### 4.2.2.1 Optimalizace množství modifikátoru CA pro analýzu Au

Byla připravena řada standardních roztoků Au o koncentraci  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  obsahující takovou koncentraci CA, aby bylo její dávkované množství v rozmezí 0 až  $2000 \mu\text{g L}^{-1}$  při dávkovaném množství vzorku  $20 \mu\text{L}$ . Bylo zjištěno, že  $2000 \mu\text{g CA}$  mělo za následek více než desetinásobný nárůst signálu ve srovnání s analýzou roztoku Au o stejné koncentraci bez použití CA. Množství  $500 \mu\text{g CA}$ , které bylo použito společně s  $4 \mu\text{g Pd}$  jako modifikátor ve studii zpracované v rámci cíle 1, mělo za následek zvýšení signálu o 650 %. Závislost signálu pro standardní roztok Au o koncentraci  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  na množství dávkované CA je znázorněna na obrázku 12.



**Obrázek 12: Závislost signálu Au na množství CA**

V rozsahu použitých množství CA je závislost signálu na množství CA rostoucí. Použití vyšších množství CA by mělo za následek nestabilitu plazmatu s rizikem jeho zhasnutí. Nebylo tak možné nalézt optimální množství CA, při jehož dalším navýšení by již nedošlo k dalšímu růstu signálu. Výsledky tohoto experimentu potvrdily významný vliv látek



produkujících *in situ* uhlíkové částice, které fungují jako fyzické nosiče analytu, na intenzitu signálu. Tento efekt organických látek byl popsán v literatuře již dříve v práci Edigera a Berese<sup>43</sup>.

#### 4.2.2.2 Uhlíkové mikročástice jako náhrada CA modifikátoru

Na základě dosavadních zkušeností, pozorování a znalosti mechanismu účinku modifikátoru CA byl navržen zcela nový modifikátor účinnosti transportu analytu založený na uhlíkových mikročásticích (CMs), které fungují jako fyzický nosič. V případě použití CMs se každý vzorek a kalibrační standard stal automaticky suspenzí. Na rozdíl od CA v případě CMs nehrozí destabilizace plazmatu, a bylo tak možné provést úplnou optimalizaci jejich dávkovaného množství až do stavu, kdy jeho další navýšení už nevedlo k dalšímu významnému zvýšení signálu.

Pro testování CMs jako fyzického nosiče analytu bylo rovněž zvoleno Au, které díky svému vysokému bodu varu (2856 °C) představuje velmi vhodný analyt pro studii transportní účinnosti, protože jsou vyloučeny případné ztráty analytu během pyrolýzy. Po úspěšné optimalizaci a validaci pracovních podmínek ETV-ICP-MS pro analýzu Au s využitím CMs jako fyzického nosiče analytu následoval vývoj ETV-ICP-MS metody pro Tl s využitím stejného fyzického nosiče. Tl, na rozdíl od Au, představuje z pohledu ETV velmi komplikovaný analyt, což jen umocňuje význam získaných správných výsledků validace metody s použitím CMs jako fyzického nosiče analytu. Z pohledu ICP-MS jsou oba analyzované prvky naprosto bezproblémové, což umožnilo věnovat pozornost pouze problematice ETV a účinnosti transportu analytu.

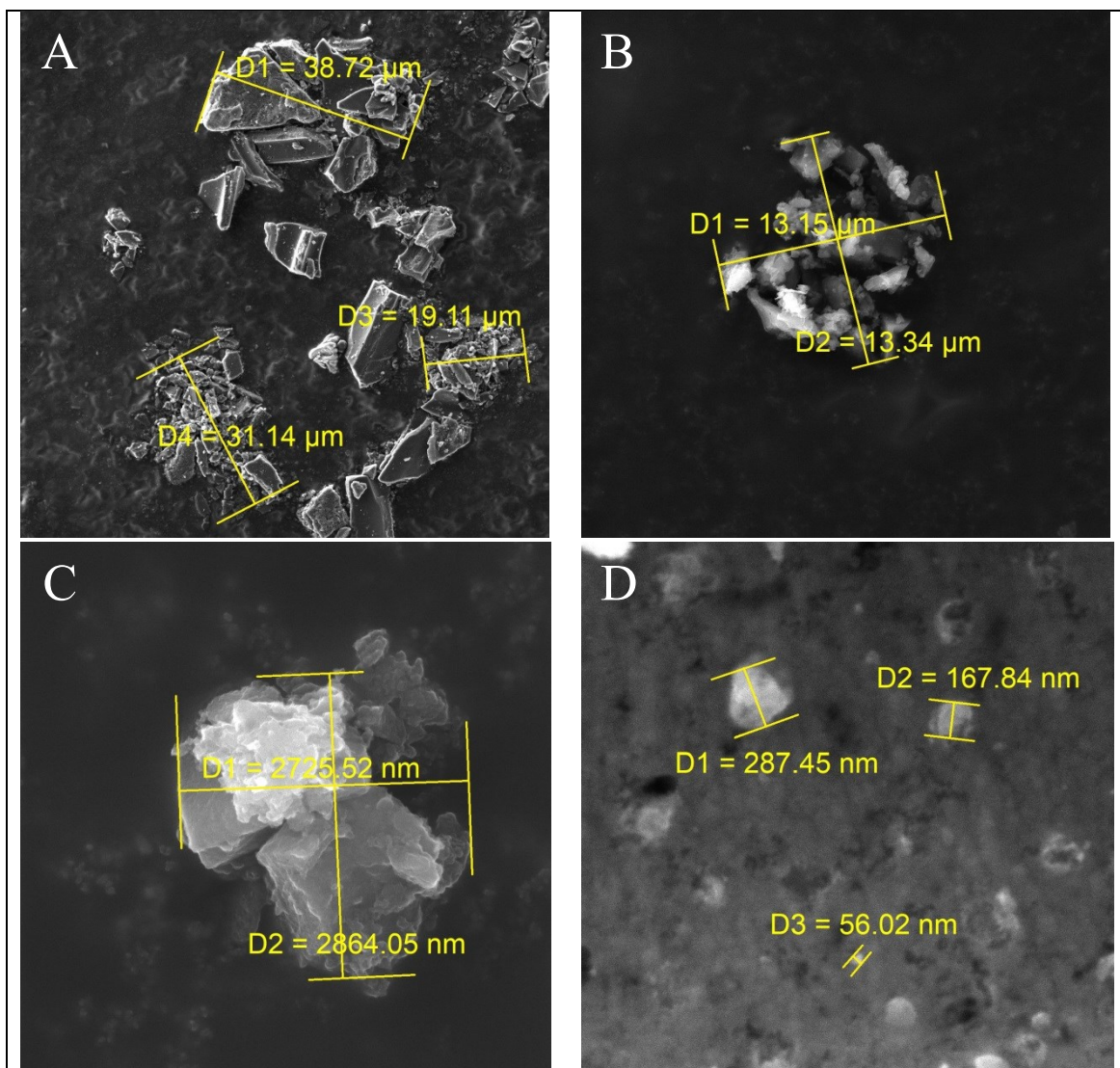
Pro analýzu standardního roztoku Au o koncentraci 0,5 µg L<sup>-1</sup> s využitím CMs jako fyzického nosiče analytu byly použité stejné pracovní podmínky ETV jako v případě experimentů s CA (pyrolýza 400 °C a vypařování 2700 °C). Dávkované množství CMs pro první experiment bylo odvozeno od obsahu uhlíku v 0,5 mg CA, která byla složkou směsného modifikátoru v předchozí studii<sup>140</sup> a také samostatným modifikátorem v této práci. Jednalo se o množství CMs okolo 0,19 mg. Do standardního roztoku Au bylo při jeho přípravě přidáno odpovídající množství CMs, aby při dávkování 20 µL vzorku bylo nadávkováno 0,19 mg CMs. Použití daného množství CMs jako fyzického nosiče analytu mělo za následek zvýšení signálu o 4100 %. Během další optimalizace množství CMs se ukázalo, že optimální množství CMs je zhruba desetkrát nižší.

#### 4.2.2.3 Charakterizace uhlíkových mikročástic v procesu elektrotermického vypařování

Elektronový mikroskop FE-SEM byl použit ke stanovení velikosti uhlíkových mikročástic. Měřeny byly jak původní CMs, tak i CMs vystupující z ETV po skončení teplotního programu. Tímto postupem byly identifikovány tři rozdílné typy uhlíkových částic dle jejich velikosti: (i) primární CMs použité jako modifikátor, (ii) primární nanočástice uhlíku (CNs), ze kterých jsou CMs tvořeny, a (iii) sekundární CMs, které vznikají rozpadem primárních CMs během teplotního programu v ETV.

Pro měření velikosti primárních CMs a CNs byla připravena suspenze o koncentraci CMs  $1 \text{ g L}^{-1}$  stejným způsobem jako v případě vzorku a kalibračních standardů. Několik kapek této suspenze bylo nadávkováno na Mylarovu folii a vysušeno. Vysušené CMs byly následně přesunuty na uhlíkovou lepicí pásku, která potom byla vložena do elektronového mikroskopu. Pro potřeby měření velikosti sekundárních CMs byla suspenze nadávkovaná do jednotky ETV a následně byl proveden teplotní program, stejně jako v případě analýzy. Transportní trubice spojující ETV s ICP-MS byla pro tento účel odpojována od ICP-MS a ponořena pod hladinu vody v 25ml kádince. Následně byla voda v kádince vysušena a zachycené uhlíkové částice byly převedeny na uhlíkovou lepicí pásku a analyzovány pomocí FE-SEM.

Pomocí elektronové mikroskopie byly tedy identifikovány tři druhy uhlíkových částic lišících se velikostí. Primární CMs jsou shluky o průměru 20 až 40  $\mu\text{m}$ , které jsou tvořené nanočásticemi uhlíku o průměru 50 až 300 nm. V průběhu teplotního programu v jednotce ETV se primární shluky CMs rozpadají na menší shluky (sekundární CMs) o průměru 3 až 13  $\mu\text{m}$ . Sekundární CMs následně fungují jako fyzický nosič analytu. Snímky všech typů uhlíkových částic pořízené pomocí FE-SEM jsou zobrazeny na obrázku 13.



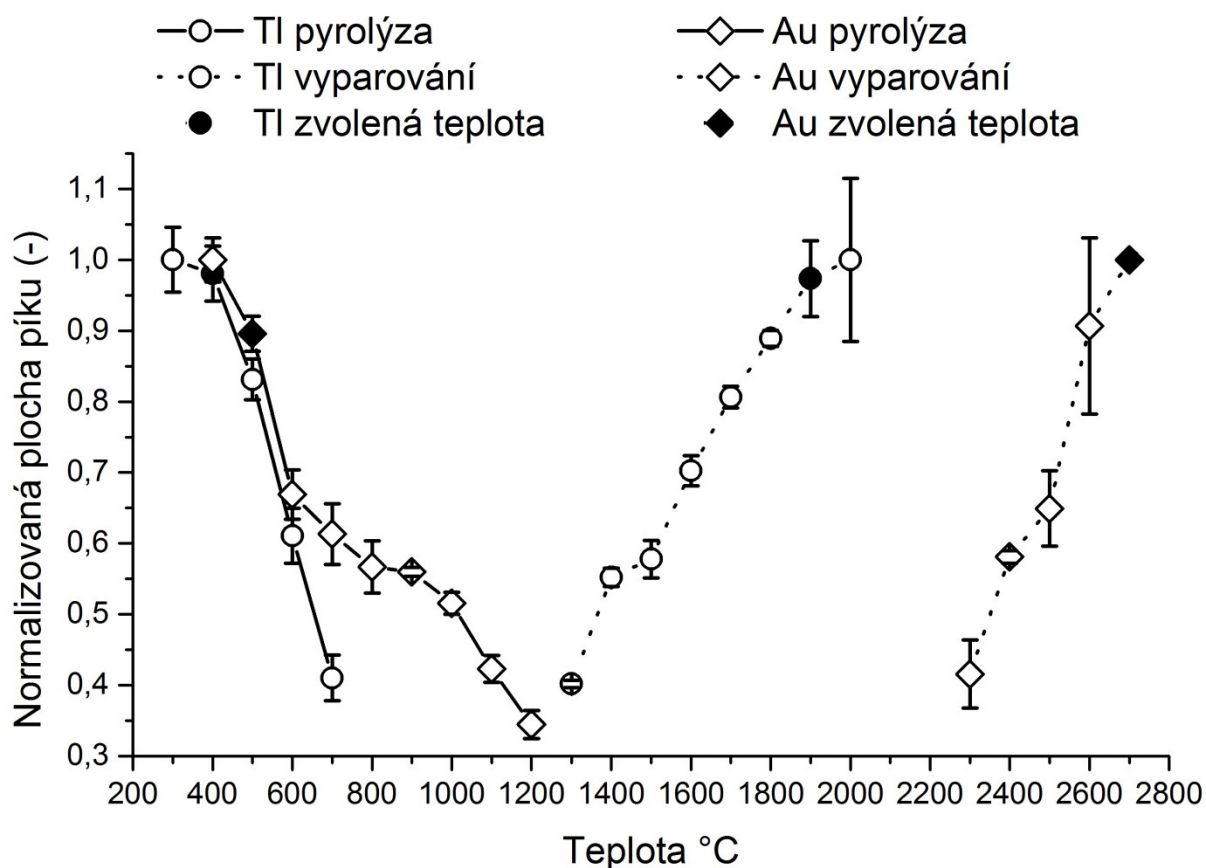
**Obrázek 13: Snímky uhlíkových částic pořízené FE-SEM: (A) Primární shluky CMs; (B, C) Sekundární shluky CMs; (D) Primární CNs**

#### 4.2.2.4 Optimalizace pracovních podmínek ETV-ICP-MS

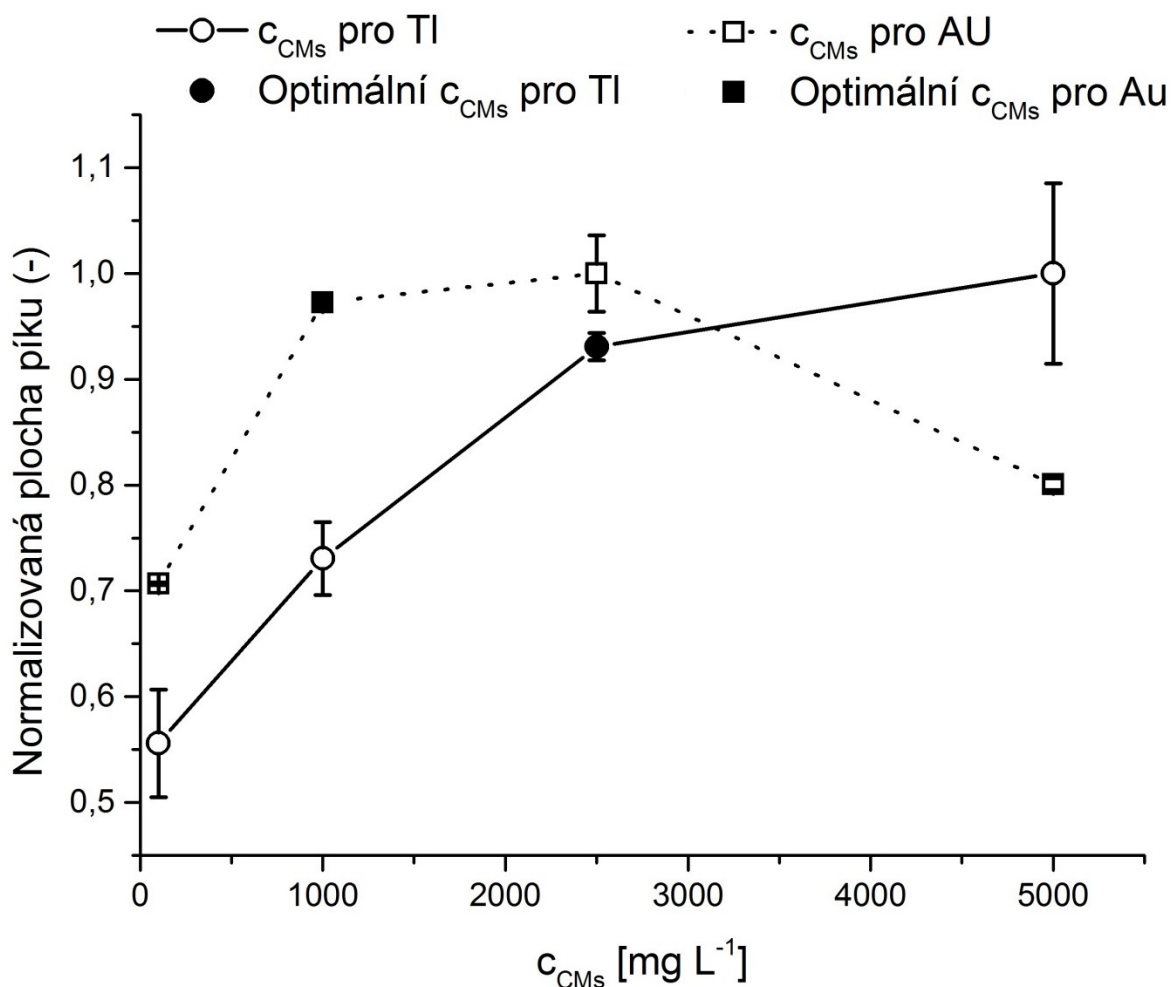
Optimalizace byla provedena s využitím teplotního programu, který byl navržen na základě znalosti bodu varu Au (pyrolýza 400 °C a vypařování 2700 °C). Optimální koncentrace CMs pro analýzu Au byla nalezena 1 g L<sup>-1</sup> pomocí analýzy standardního roztoku Au o koncentraci 0,5 μg L<sup>-1</sup>, jak je uvedeno na obrázku 15. Optimalizovaná koncentrace CMs byla následně využita pro optimalizaci teplotního programu, jak je uvedeno na obrázku 14. Optimalizovaná teplota pyrolýzy byla 500 °C a vypařování 2700 °C. Teplota vypařování 2700 °C byla nejvyšší, která byla použita s ohledem na rezervu nutnou pro čistící krok a hlavně kvůli riziku roztavení transportní trubice v místě napojení k ETV.

V případě Tl byla použita koncentrace CMs  $1 \text{ g L}^{-1}$  k nalezení optimální teploty pyrolýzy a vypařování pomocí analýzy standardního roztoku obsahujícího  $0,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  Tl. Průběh optimalizace je znázorněn na obrázku 14. Optimalizovaná teplota pyrolýzy a vypařování byla  $400 \text{ } ^\circ\text{C}$  a  $1900 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Optimalizovaný teplotní program byl následně použit pro optimalizaci koncentrace CMs ve vzorku, jak je znázorněno na obrázku 15. Nalezená optimální koncentrace CMs byla  $2,5 \text{ g L}^{-1}$ .

Kompletní teplotní program je uveden v tabulce 4 (kapitola 4.2.2.2). Teploty pyrolýzy byly zvoleny o něco málo vyšší, než vyplývá z výsledků optimalizace, z důvodu kompromisu mezi intenzitou signálu a teplotní úpravou vzorku.



Obrázek 14: Optimalizace teplotního programu pro Tl a Au



**Obrázek 15: Optimalizace koncentrace CMs pro analýzu Tl a Au**

#### 4.2.2.5 Validace metod

Po úspěšném nalezení pracovních podmínek byly hodnoceny analytické charakteristiky ETV-ICP-MS metod pro analýzu Au a Tl. Pomocí opakované analýzy standardních roztoků Au a Tl byly získány návratnosti a opakovatelnosti. Instrumentální detekční limit ( $LOD_i$ ) byl spočítán jako koncentrace odpovídající trojnásobku směrodatné odchylky integrované plochy signálu pozadí, která byla odečtena v blízkosti sledovaného iontového píku analytu pro standardní roztok o koncentraci  $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$  (deset opakování). Detekční limit postupu ( $LOD_p$ ) byl získán vynásobením instrumentálního detekčního limitu zředovacím faktorem vzorku. Jmenované analytické charakteristiky jsou uvedeny v tabulce 5.

**Tabulka 5: Návratnosti, opakovatelnosti a detekční limity**

Std., c [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]	Thallium		Gold	
	R [%]	RSD [%]	R [%]	RSD [%]
0,05	100	2,9	100	1,5
0,1	105	6,0	100	2,3
0,5	111	6,7	99,6	0,24
Limity detekce [ $\text{ng L}^{-1}$ ]				
LOD <sub>i</sub>	0,026		0,016	
LOD <sub>p</sub> mineralizát	2,1		1,4	
LOD <sub>p</sub> suspenze	4,3		-	

Spolehlivost vyvinutých metod byla dále ověřena pomocí analýzy certifikovaných referenčních materiálů s obsahem Tl BCR 679 (bílé zelí), GBW 10052 (zelený čaj) a GBW 07601 (lidské vlasy) s uvedeným obsahem Au. Získané výsledky uvedené v tabulce 6 jsou v dobré shodě s certifikovanými hodnotami.

**Tabulka 6: Výsledky analýzy referenčních materiálů**

CRM / Analyt	Nalezená koncentrace [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]		Certifikováno [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]
	Mineralizát	Suspenze	
BCR 679 / Tl	3,2 $\pm$ 0,2	2,7 $\pm$ 0,1	3 $\pm$ 0,3
GBW 10052 / Tl	-	51 $\pm$ 3	57 $\pm$ 11
GBW 07601 / Au	2,2 $\pm$ 0,1	-	2,1 $\pm$ 2

Získané výsledky z validační studie potvrdily možnost použití CMs jako fyzického nosiče analytu pro ETV-ICP-MS. CMs se projevily jako robustní modifikátor účinnosti transportu analytu, který umožnil spolehlivou analýzu Au a Tl. Vliv modifikace transportní účinnosti se v případě této studie ukázal být natolik významný, že bylo možné použít zjednodušený krok pyrolýzy bez přítomnosti modifikátoru matrice, který by analyt teplotně stabilizoval. Dalším významným úspěchem pro tento modifikátor byla analýza Tl v mineralizovaných i suspenzních vzorcích referenčních materiálů za stejných pracovních podmínek ETV, čímž byla dále potvrzena jeho vysoká robustnost. Tento fakt dále zdůrazňuje význam modifikace účinnosti transportu analytu pro získání správných výsledků metodou ETV-ICP-MS. CMs použité jako fyzický nosič analytu zjevně pomohly překonat matriční

interference v případě analýzy suspenzí, které by jinak musely být vyřešeny pomocí pyrolýzního kroku.

#### **4.2.2.6 Vliv použití CMs na stabilitu signálu v ICP-o-TOF-MS**

Jednotka ETV použitá v této práci nemá přepínací ventil, což vedlo k průniku velkého množství CMs a dalších pyrolýzních produktů do ICP-MS. Použití CMs jako fyzického nosiče analytu v ETV vedlo ke zlepšení stability signálu v ICP-MS. V průběhu práce bylo pozorované zlepšení stability signálu hmotnostního spektrometru i v případě roztokové analýzy. Na povrchu jednotlivých částí iontové optiky došlo pravděpodobně po určité době používání CMs k vytvoření tenké perzistentní vrstvy uhlíkových částic. Před zahájením používání CMs bylo nutné v případě dlouhých sérií vzorku zařadit po každých třech vzorcích rekalibrační standard z důvodu korekce nízké stability signálu v čase v případě, že není použit interní standard. Po nějaké době používání CMs bylo pozorováno znatelné zlepšení stability signálu v čase. Bylo možné realizovat měření dlouhých vzorkových sekvencí (okolo šesti hodin) bez nutnosti provádět pravidelnou rekaliibraci. Pro průběžně měřené kontrolní standardy byly získávány uspokojivé návratnosti. Požadavky na průběžné ladění pracovních podmínek ICP-MS, zejména na úpravu napětí aplikovaného na jednotlivé prvky iontové optiky, se taktéž snížily. Úkony, které bylo před použitím CMs nutné dělat jednou týdně, najednou postačovalo provádět jednou za měsíc. Zvýšený průnik pyrolýzních produktů do ICP-MS způsobený absencí přepínacího ventilu měl za následek snížení životnosti prvního (Sampler) a třetího kónusu (Skimmer 2). Tato problematika bude podrobně diskutována v třetím cíli práce.

#### **4.2.3 Hodnocení cíle 2**

V předložené studii byly navrženy mikročástice uhlíku, fungující jako fyzický nosič analytu, jako nový modifikátor účinnosti transportu analytu pro ETV-ICP-MS. Pro účely testování nového modifikátoru byla provedena analýza Au v mineralizovaných vzorcích a Tl v mineralizovaných a suspenzních vzorcích referenčních materiálů, a to dokonce za stejných pracovních podmínek.

Modifikátory známé z ETA-AAS mohou být využity rovněž pro ETV-ICP-MS, avšak pouze do určité míry. V případě ETV-ICP-MS, na rozdíl od ETA-AAS, dochází k atomizaci a

separaci analytu od matrice až v ICP-MS. Není tedy vyžadován důkladný rozklad matrice vzorku přímo v ETV. Z tohoto důvodu je možné použít zjednodušený pyrolýzní krok s využitím nižších teplot než v ETA-AAS a bez použití modifikátoru matrice. V případě této studie byly použité teploty pyrolýzy drženy relativně nízko (500 °C pro Au a 400 °C pro Tl) z důvodu rizika ztrát analytu, hlavně v případě Tl.

V případě ETV-ICP-MS, na rozdíl od ETA-AAS, hrají interference spojené s rozdílnou účinností transportu analytu do plazmatu významnou roli. CMs použité jako fyzický nosič analytu pro analýzu Au a Tl zajistily stabilní a vysokou účinnost transportu analytu pro kalibrační standardní roztoky i analyzované certifikované referenční materiály. Robustnost tohoto nového fyzického nosiče analytu byla zvláště prokázána analýzou Tl v CRM BCR 679 ve formě mineralizátu i suspenze za stejných pracovních podmínek ETV. Instrumentální detekční limity pro analýzu Au a Tl byly 0,016 a 0,026 ng L<sup>-1</sup>. Nárůst intenzity signálu pro standardní roztok Au o koncentraci 0,5 µg L<sup>-1</sup> s použitím CMs byl v porovnání s analýzou bez jejich přidavku 4100 %. Použití CMs také vede ke snížení celkového množství uhlíkových částic, které se dostávají do ICP-MS, a to z důvodu celkově nižšího množství uhlíku ve srovnání s jeho množstvím v kyselině citronové, která byla součástí směsného modifikátoru použitého při plnění cíle 1. Snížení celkového množství uhlíkových částic vstupujících do hmotnostního spektrometru přispívá k prodloužení životnosti kónusů.

Při analýze s využitím ETV-ICP-MS se mohou projevit problémy spojené s vysokým obsahem organických látek ve vzorku (suspenze) a v kalibračních standardech. V tomto případě mohou uhlíkové částice, vzniklé pyrolýzou organických látek, způsobit rozdílnou účinnost transportu analytu pro vzorek a kalibrační standard. Tento typ interference byl rovněž popsán v práci Fonseca a Miller-Ihli<sup>60</sup>. CMs přidané do kalibračních standardů i vzorků mohou pomoci tuto interferenci eliminovat. Výsledky této studie naznačují, že modifikace účinnosti transportu analytu v ETV-ICP-MS má větší význam než důkladný rozklad matrice vzorku pomocí vyšší teploty pyrolýzy a použití modifikátorů matrice. Účinnost a stabilita transportu analytu se zdá být klíčovým faktorem pro zajištění správných výsledků pomocí této techniky, zejména v případě suspenzních vzorků.



### 4.3 Uživatelské zkušenosti s ETV-ICP-o-TOF-MS od firmy GBC

Publikace vycházející z třetího cíle práce autorského týmu Jan Patočka, Anna Krejčová a Tomáš Černohorský s názvem „Practical experiences with the ETV-ICP-MS prototype” byla v době tisku této disertační práce v redakčním řízení časopisu *Scientific Papers of the University of Pardubice*.

V předchozích kapitolách této práce byly již několikrát zmíněny teoretické benefity techniky ETV-ICP-MS, mezi které lze zařadit analýzu vzorků s komplikovanou maticí pomocí vodné kalibrace, zjednodušení přípravy vzorků, možnost multielementární analýzy, potenciál ETV pro řešení spektrálních interferencí a speciální analýzu, zlepšení detekčních limitů a možnost analýzy malých vzorků. Aby bylo možné všechny tyto výhody využít, je nutné nejprve vyvinout příslušnou metodu pro daný/é analyt/y v konkrétní matici vzorku. Vývoj metody ETV-ICP-MS může být velmi komplikovaný a časově náročný. V ideálním případě by se však vynaložené úsilí mělo vrátit v podobě automatizované analýzy velkých sérií vzorků se stejnou maticí, jejichž příprava byla redukována na homogenizaci a převedení do suspenze v případě pevných vzorků a možnost přímé analýzy v případě kapalných vzorků<sup>3</sup>.

V konkrétním případě této práce bylo použito komerčně dostupné spojení ETV-ICP-o-TOF-MS od firmy GBC. Prototyp jednotky ETV GF 5000 byl zapůjčen na Ústav environmentálního a chemického inženýrství k testování. V cíli 1 bylo provedeno srovnání metody ETV-ICP-MS s dalšími metodami. Byl sledován analytický výkon, který byl shledán velmi uspokojivý. Při zpracování byly ovšem zaznamenány i nedostatky jak konstrukčního, tak softwarového charakteru, které komplikovaly a omezovaly práci.

Ovládání této techniky je integrováno do jednoho softwaru dostupného ve verzi Optimass 9500 2.2\_b1 (beta). Integrace ovládání obou instrumentů do jednoho softwaru přináší na první pohled výhodu ve velmi dobré synchronizaci průběhu teplotního programu ETV se začátkem akvizice signálu v ICP-MS. Na druhou stranu to však znamená, že během analýzy celá technika ETV-ICP-MS pracuje v podstatě v režimu „black box“, což je výhodné v případě samotné aplikace již vyvinutých metod. Ve fázi vývoje metody představuje tento „black box“ režim však spíše problém, protože neposkytuje dostatečnou podporu pro experimentální optimalizaci důležitých parametrů. Data jsou automaticky prezentovaná jako celková intenzita za celkový čas akvizice signálu. Není tak možné sledovat průběh intenzity

signálu v čase. Během práce s touto technikou ETV-ICP-MS byly rovněž pozorovány některé technické nedostatky na straně jednotky ETV, které jsou dále diskutovány.

#### 4.3.1 Funkčnost obslužného softwaru

Při optimalizaci teplotního programu ETV a modifikátoru je v mnoha případech v literatuře běžně použit postup sledování signálu vybraného analytu v čase během celého teplotního programu. Tímto způsobem je možné získat nejen optimální teploty pyrolýzy a vypařování, ale také přehled o ztrátách analytu v průběhu teplotního programu před zahájením kroku vypařování a akvizice signálu. Možnost monitorovat tyto ztráty může pomoci optimalizaci tohoto kroku urychlit a zpřesnit. V případě softwaru pro ovládání ETV jednotky není provedení záznamu intenzity vybraných analytů v čase a během celého teplotního programu možné hned ze dvou důvodů. Prvním důvodem je, že v rámci sekvence, během které dochází k součinnosti ETV a ICP-MS, je možné nastavit pouze celkový čas akvizice signálu pro vybrané analyty. Výsledkem tedy je pouze celková intenzita signálu, střední hodnota plochy píku vztažená k jedné sekundě akvizice a celková plocha píku. Žádná informace popisující průběh signálu v čase není dostupná. Druhým důvodem je to, že v rámci sekvence analýzy je začátek akvizice signálu pevně svázaný se začátkem kroku vypařování. Samotný hmotnostní spektrometr GBC Optimass 9500 záznam signálu vybraných analytů v čase samozřejmě umožňuje. Pro tuto funkci je v softwaru vyhrazen samostatný servisní panel, kde lze nastavit libovolnou kombinaci času akvizice (minimum je 0,001 s) a počtu provedených měření (replik). Kombinací vhodného nastavení těchto dvou parametrů lze získat záznam signálu analytu v čase s volitelným časovým rozlišením. Spuštění sekvence teplotního programu ETV není však v tomto režimu v současné verzi softwaru možné. Ke spuštění programu ETV může dojít pouze v rámci režimu „analýza“, ve kterém zase není možné provést záznam analytu v čase, protože je nutné jako čas akvizice signálu nastavit celkový čas trvání kroku vypařování. Důvodem je, že se počet replik v tomto případě rovná počtu opakování teplotního programu (odpalů) ETV, a má tedy v rámci průběhu jednoho teplotního programu konstantně hodnotu 1.

Dalším softwarovým omezením, které je nutné zmínit, je variabilita a pořadí dávkování vzorku a modifikátoru do grafitové kyvety pomocí autosampleru, který je také ovládán programem Optimass 9500 2.2\_b1. V ETA-AAS je běžné dávkování modifikátoru a jeho následné vysušení ještě před nadávkováním vzorku, což bylo provedeno například

v práci Husákové a kol. <sup>134</sup>, ze které bylo převzato složení modifikátoru v rámci plnění cíle 1 této disertační práce. Dávkování modifikátoru a vzorku stejným způsobem jako ve zmíněné publikaci však není pomocí současné verze softwaru pro ETV-ICP-MS možné. Primární způsob dávkování začíná nasátím zvoleného množství modifikátoru dávkovací kapilárou s následným oplachem kapiláry a nasátím zvoleného množství vzorku. Dalším krokem je nadávkování nasátého materiálu do grafitové kyvety, dochází tedy k dávkování vzorku a modifikátoru najednou. Software dále umožňuje ještě opakované samostatné dávkování vzorku i modifikátoru. Je také možné nadávkovat nejdříve samotný vzorek s následným dávkováním samostatného modifikátoru. Nelze to však provést naopak. Každý začátek analýzy nového vzorku je v softwaru pevně spojen s jeho bezodkladným nadávkováním. Během plnění dílčího cíle 1 bylo však zjištěno, že použitý modifikátor funguje nejlépe i v případě ETV-ICP-MS, když je nadávkován do grafitové kyvety a vysušen před dávkováním vzorku. Pomocí softwaru ETV-ICP-MS takového postupu dávkování nebylo možné docílit žádným elegantním způsobem. Pro realizaci tohoto postupu dávkování bylo nutné zvolit velmi nepraktický a na obsluhu náročný postup. Bylo nastaveno dávkování modifikátoru a vzorku dohromady klasickým způsobem, jak bylo popsáno výše. Vialka se vzorkem však byla před jeho nasátím dávkovací kapilárou z karuselu autosampleru vyjmuta. Do grafitové kyvety byl takto nadávkován pouze modifikátor, který byl v grafitové kyvetě následně vysušen. Povrch grafitové kyvety byl takto připraven a následovalo opakované dávkování vzorku, který byl do karuselu autosampleru umístěn zpátky. Tento postup dávkování byl shledán optimálním a použit pro analýzu Tl během plnění cíle 1, jak bylo uvedeno výše v tabulce 1.

Vzhledem k tomu, že byl tento způsob analýzy velmi náročný na obsluhu, zvláště v případě analýzy sekvencí vzorků trvajících okolo pěti hodin, bylo by velmi žádoucí mít k dispozici možnost analýzu ve vhodný moment pozastavit (například po skončení kroku chlazení grafitové kyvety a před zahájením dávkování dalšího vzorku).

#### **4.3.2 Konstrukce jednotky ETV**

Z konstrukčního hlediska lze upozornit na dva nedostatky spojené s jednotkou ETV GF 5000 od firmy GBC. První z nich má přímý vliv na kvalitu analýzy. Není umožněno sledovat pozici dávkovací kapiláry v grafitové kyvetě a také samotný průběh dávkování pomocí zabudované kamery. Tato možnost je běžnou součástí systémů ETA-AAS, kde je zvykem kontrolovat a optimalizovat pozici dávkovací kapiláry před zahájením analýzy nové

sekvence vzorků. V případě jednotky ETV musela být provedena její částečná demontáž, aby bylo možné alespoň pomocí zubařského zrcátka sledovat pozici dávkovací kapiláry a průběh dávkování za účelem optimalizace. Tuto operaci však nelze provádět denně. Byla prováděna jednou týdně. To se však ukázalo být nedostatečné a občas docházelo k situaci, kdy po několika úspěšných dávkováních vzorku byl další vzorek nadávkován částečně na povrch grafitové kyvety. Po nadávkování vzorku zůstala viset na dávkovací kapiláře kapka, která byla následně zachycena na hraně dávkovacího otvoru při vysunutí kapiláry. Dále bylo pozorováno také vzlínání kapky po dávkovací kapiláře a její zachycení na vnějším povrchu grafitové kyvety, k čemuž docházelo patrně z důvodu změny vnějšího povrchu dávkovací kapiláry během analýzy delších sekvencí vzorků. Tento problém bylo možné vyřešit opatrným otřením povrchu dávkovací kapiláry pomocí filtračního papírku namočeného v etanolu. Vzhledem k nemožnosti sledování průběhu dávkování přímo v grafitové kyvetě pomocí kamery bylo nutné dávkování sledovat alespoň shora a kontrolovat, jestli nedochází k částečnému zachycení kapky dávkovaného roztoku na vnějším povrchu grafitové kyvety nebo na konci dávkovací kapiláry. To vyžadovalo nepřetržitý dohled operátora. Odhalení špatného dávkování je důležité pro vysvětlení jinak těžko pochopitelných odlišných výsledků pro stejný vzorek měřený ve více replikách. V případě monitorování dávkování pomocí kamery by bylo samozřejmě možné projít záznam dávkování a v případě nalezených nesrovnalostí výsledků dávkování konkrétního vzorku zpětně dohledat.

Pro pravidelné použití této konkrétní instrumentace je nedostatečným řešením absence přepínacího ventilu na výstupu nosného plynu z ETV směrem do hmotnostního spektrometru, který zajišťuje odpojení proudu nosného plynu procházejícího grafitovou kyvetou od ICP-MS během kroků teplotní úpravy vzorku a čištění. Nosný plyn z ETV tak proudí do ICP-MS pouze v kroku vypařování vzorku, kdy dochází k akvizici signálu v hmotnostním spektrometru. Díky přepínacímu ventilu dochází k výraznému omezení vstupu pyrolýzních produktů z ETV do ICP-MS a není zanášena transportní trubice. Přepínací ventil je součástí jednotky ETV Perkin Elmer HGA-600MS, jejíž schéma bylo uvedeno v této práci v kapitole 2.3.1.3. V případě jednotky ETV, která byla použita v této práci, docházelo díky nepřítomnosti přepínacího ventilu ke značnému zanášení transportní trubice pyrolýzními produkty. Jednalo se převážně o depozit uhlíkových částic vzniklých při pyrolýze vzorku, anebo uvolněných ze samotné grafitové kyvety. Problém se zanášením transportní trubice byl ovšem poměrně snadno řešitelný pomocí jejího vyloužení v 2M HNO<sub>3</sub> za současného působení ultrazvuku s následným proplachem redestilovanou vodou.

Vstup pyrolýzních produktů v nosném plynu do ICP-MS ovlivňoval činnost spektrometru. V injektorové trubici plazmového hořáku k žádné nežádoucí depozici uhlíkových částic nedocházelo. Problémy byly ovšem způsobeny vstupem pyrolýzních produktů do spojení („interface“) části hmotnostního spektrometru pod atmosférickým tlakem s vakuovou částí, které je realizováno třemi kónusy (Sampler, Skimmer 1 a Skimmer 2), mezi kterými je postupně snižován tlak. Vstup pyrolýzních produktů do této části spektrometru má za následek výrazné snížení životnosti třetího kónusu (Skimmer 2). Jeho otvor je postupně obrušován částicemi uhlíku, které jsou urychleny tlakovým gradientem. Rozšíření otvoru třetího kónusu má za následek postupnou ztrátu citlivosti a rozlišení. Pokud by výchozí ideální podmínky ICP-MS byly intenzita 60000 countů za sekundu a rozlišení 2000 pro izotop  $^{238}\text{U}$  ( $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ), během prvního měsíce používání hmotnostního spektrometru ve spojení s ETV klesne intenzita na 40000 countů za sekundu a rozlišení na 1700. Tyto podmínky pak budou po dobu okolo třech měsíců relativně stabilní. Na konci této doby se bude intenzita pohybovat okolo 30000 a rozlišení okolo 1500. Po uplynutí této doby může během dalšího měsíce intenzivního používání následovat skokový pokles intenzity pod úroveň 20000 countů za sekundu a rozlišení pod 1300. V takovém případě je již nutná výměna třetího kónusu. V režimu klasické roztokové analýzy, kde dochází k zavádění vzorku pomocí zmlžovače a mlžné komory, je životnost třetího kónusu několik let. I několik dní měření s využitím ETV může významně změnit stav třetího kónusu. V případě potřeby provést roztokovou analýzu pomocí zmlžovače a mlžné komory v situaci, kdy je hmotnostní spektrometr dlouhodobě používán ve spojení s ETV, je vhodné pro získání lepších analytických podmínek vyměnit pro tento účel i třetí kónus. Je-li hmotnostní spektrometr používán převážně pro klasickou roztokovou analýzu, je výměna třetího kónusu nutná pro zamezení zkrácení jeho životnosti, i pokud by byla ETV jednotka použita krátkodobě. Je tedy třeba mít jeden třetí kónus vyhrazený pouze pro ETV analýzu. Přístup do kónusového prostoru a vlastní demontáž a montáž kónusů nejsou v případě hmotnostního spektrometru Optimass 9500 řešeny uživatelsky příhodným způsobem, což má za následek značnou časovou náročnost tohoto procesu.

Pyrolýzní produkty vstupující do ICP-MS neovlivnily životnost kónusu druhého (Skimmer 1), na rozdíl od prvního kónusu (Sampler). Jeho teplotní namáhání v důsledku blízkosti ICP v kombinaci s bombardováním částicemi uhlíku vedlo k tomu, že se po době okolo jednoho roku kolem otvoru v kónusu vytvořilo několik drobných děr. Díky tomu došlo k poklesu intenzity signálu kvůli narušení formování iontového paprsku vlivem turbulentního

proudění v oblasti mezi prvním a druhým kónusem díky přisávání vzduchu vzniklými dírami. Než vznikly tyto nežádoucí otvory, nemělo zvýšené opotřebení tohoto kónusu žádný negativní vliv na analytické podmínky ICP-MS. Během realizace této práce byly díky používání ETV tímto způsobem opotřebeny tři kónusy, a potvrdily tak tuto hypotézu o vlivu ETV.

Produkty pyrolýzy pronikají i za třetí kónus dále do iontové optiky. Na třetí kónus je během analýzy aplikováno vysoké napětí (okolo 1000 V). Platforma, na které je třetí kónus upevněn, musí být z tohoto důvodu izolována od těla hmotnostního spektrometru. Izolace je docílena pomocí speciálního elektroizolačního prvku z materiálu polyetereterketon (PEEK). Vstup pyrolýzních produktů do prostoru iontové optiky měl za následek utvoření vrstvy uhlíkových částic na povrchu tohoto izolačního prvku, díky čemuž došlo k vysokonapěťovému výboji, který měl za následek jeho poškození a nutnost výměny. Došlo i ke ztrátě napětí na třetím kónusu, a tím k narušení formování iontového paprsku. ICP-MS byl vyřazen z provozu až do provedení opravy. Během čtyř let používání ETV došlo k této závadě celkem dvakrát, což velmi výrazně poukazuje na spojitost s použitím ETV. Na pracovišti, kde tato práce vznikla, jsou mnohaleté zkušenosti se spektrometry GBC Optimass. Před modelem 9500 zde byl také dlouho provozován předchozí model 8000. Až do použití ETV nebyl podobný problém s vysokonapěťovým výbojem v iontové optice zaznamenán.

Absence přepínacího ventilu v jednotce ETV má tedy za následek mnoho obtíží, které mají velký vliv na ekonomiku používání této techniky. Z pohledu kvality analýzy a spolehlivosti výsledků však nelze říci, že by byl pozorován nějaký negativní vliv. Je ovšem nutné častěji měnit spotřební součásti ETV-ICP-MS z důvodu zajištění optimálních analytických podmínek. Z pohledu analytického výkonu této techniky je absence přepínacího ventilu přínosem, protože v něm dochází k nejvýznamnějším ztrátám analytu na jeho cestě do ICP-MS, což má zároveň za následek paměťové efekty. Jak již bylo popsáno v kapitole 2.3.3 teoretické části této práce, Gregoire a Sturgeon<sup>59</sup> studovali transportní účinnost analytu na cestě z ETV do ICP-MS. V jejich práci byla použita jednotka ETV HGA-600 MS od firmy Perkin Elmer, která obsahovala přepínací ventil. Bylo zjištěno, že právě v přepínacím ventilu dochází k největším ztrátám analytu, okolo 70 %. Takto vysoké ztráty se mohou zdát na první pohled velmi závažné. Je však nutné vzít v úvahu výrazné zlepšení citlivosti díky použití ETV. Během plnění prvního cíle této práce byl detekční limit postupu pro Tl s využitím ETV v případě analýzy roztoků i suspenzí nižší o jeden řád koncentrace ve srovnání s klasickou ICP-MS roztokovou analýzou. Vzhledem k výše jmenovaným závažným potížím, které byly

způsobeny absencí přepínacího ventilu, lze považovat použití tohoto zařízení v jednotce ETV za velmi vhodné z pohledu jejího dlouhodobého a ekonomicky udržitelného provozu. Pokles citlivosti spojený se snížením transportní účinnosti se nezdá být dostatečným důvodem pro nezačlenění přepínacího ventilu do konstrukce jednotky ETV.

### **4.3.3 Hodnocení cíle 3**

V této části práce bylo provedeno zhodnocení vlastností jednotky ETV GF 5000 ve spojení s hmotnostním spektrometrem Optimass 9500 od firmy GBC. Pozornost byla věnována uživatelským zkušenostem s obsluhou techniky. Jednalo se o prototyp jednotky ETV, který byl v době zahájení práce spojen s nejnovějším modelem hmotnostního spektrometru využívajícím analyzátor doby letu iontů (ICP-o-TOF-MS). Beta verze softwaru pro ovládání ETV-ICP-MS byla vytvořena modifikací softwaru určeného pro ovládání samotného hmotnostního spektrometru. Byly nalezeny nedostatky na straně ovládacího softwaru, které měly velký dopad na plné využití možností této techniky za uživatelsky přijatelných podmínek a jejího širšího rozšíření v praxi. Proti rutinnímu použití této techniky při současném konstrukčním řešení jednotky ETV hovoří také vysoké provozní náklady spojené s absencí přepínacího ventilu, což vede k zanášení ICP-MS pyrolýzními produkty a zvýšeným provozním nákladům. Poznatky zjištěné v této práci není možné porovnat s literaturou, jelikož se jedná o prototyp přístroje.

## 5 Závěr

Předložená disertační práce se ve své teoretické části zabývala dostupnou instrumentací ICP-MS a ETV. Rovněž byl podán přehled konkurenčních technik zavádění vzorku do ICP-MS, kvůli kterým se ETV nakonec nestalo na tomto poli dominantním systémem, ale bylo odsunuto do ústraní vědecké pozornosti. Potenciál této techniky byl nadále spojován pouze s náročnými analytickými úkoly, kde je potřeba řešit matici komplikovaných vzorků, jejich dostupné množství, skupenství, náročnost jejich rozkladu a případné spektrální interference v ICP-MS. Pozornost je v teoretické části dále věnována postupu vývoje metody ETV-ICP-MS, zejména volbě chemických modifikátorů a optimalizaci teplotního programu jednotky ETV. Rovněž je zde diskutován význam účinnosti transportu analytu z ETV do ICP-MS. Dále byly popsány konkrétní analytické aplikace, pro které může být tato technika výhodně využita. Zmíněny jsou také publikace zaměřené na využití techniky ETV-ICP-MS z nedávné doby.

Praktická část předložené disertační práce byla rozdělená do tří částí. V její první části bylo provedeno srovnání analytického výkonu techniky ETV-ICP-MS v analýze roztoků i suspenzních vzorků s analytickým výkonem technik konkurenčních. Vybraným analytem bylo zvoleno thallium, které není jednoduché z hlediska ETV, ale je bezproblémové pro ICP-MS analýzu. Analyzován byl reálný vzorek smrkového jehličí a také vzorky certifikovaných referenčních materiálů. Srovnávací technikou byla klasická ICP-MS roztoková analýza s využitím zmlžovače a mlžné komory jako systému zavádění vzorku. Vzorky byly dále také analyzovány v pevném stavu pomocí techniky SS-HR-CS-GFAAS. Použité techniky byly porovnány mezi sebou nejen z hlediska analytického výkonu, ale i z hlediska časové náročnosti celého analytického procesu včetně přípravy vzorku k analýze a náročnosti vývoje a validace jednotlivých metod. Posouzena byla také vhodnost těchto technik k rutinnímu použití v laboratoři a jejich náročnost na zkušenosti pracovníků laboratoře.

Limity detekce postupu metod ICP-MS, ETV-ICP-MS, SIS-ETV-ICP-MS a SS-HR-CS-GFAAS byly (v  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ): 0,18; 0,0099; 0,024 a 1,2. Klasická roztoková ICP-MS se i přes nutnost rozkladu vzorku ukázala být nejvhodnější metodou pro rutinní analýzu. Použití metody ETV-ICP-MS se jeví jako výhodné v případě potřeby analýzy vzorku s komplikovanou maticí, který je obtížně rozložitelný nebo obsahuje velmi nízkou koncentraci analytu, která by po nutném zředění vzorku už nebyla detekovatelná. Použití ETV-ICP-MS je rovněž výhodné zvážit v případě analýzy velkého množství vzorků, které ani



nemusí být nijak komplikované, ale časové nároky nutné na optimalizaci pracovních podmínek a vlastní analýzu jsou menší než předpokládaná doba rozkladu těchto vzorků. Technika SS-HR-CS-GFAAS neposkytuje ve srovnání s ETV-ICP-MS tak nízké detekční limity, ale optimalizace pracovních podmínek je zde o něco jednodušší díky velkému množství dostupných informací v literatuře.

Ve druhé části praktické části byla věnována pozornost účinnosti transportu analytu v ETV-ICP-MS. Na základě pozorovaného chování směsného modifikátoru Pd s kyselinou citrónovou při plnění dílčího cíle 1 byla provedena studie vlivu organických látek produkujících částice uhlíku během pyrolýzy, které následně slouží jako nosiče analytu, a zvyšují tak jeho transportní účinnost. Jako vhodná organická látka byla pro tuto studii zvolena samotná kyselina citrónová, jejíž použití vedlo ke zvýšení intenzity signálu o 650 % ve srovnání s analýzou bez použití CA pro standardní roztok Au o koncentraci  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ . Použití kyseliny citrónové jako modifikátoru bylo již dříve popsáno v práci Edigera a Berese<sup>43</sup>. S využitím kyseliny citrónové však nemohlo být dosaženo optimálních podmínek, protože její maximální dávkované množství bylo limitováno stabilitou plazmatu. Získané poznatky vedly k návrhu nového modifikátoru účinnosti transportu analytu, jímž byly mikročástice uhlíku, které sloužily jako fyzický nosič analytu. S použitím CMs bylo docíleno nárůstu intenzity signálu pro standardní roztok Au o koncentraci  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  o 4100 %. Tento nový modifikátor umožnil úspěšnou analýzu Au a Tl ve vzorcích referenčních materiálů. Použitá teplota pyrolýzy byla v obou případech relativně nízká a zároveň nebyl použit žádný další modifikátor matrice. Tato skutečnost poukázala na klíčový význam transportu analytu pro získání správných výsledků s použitím techniky ETV-ICP-MS. Důkladný rozklad matrice vzorku se naopak ukázal být méně důležitým faktorem. Tl bylo úspěšně analyzováno v referenčním materiálu BCR 679 ve formě mineralizátu i suspenze za stejných pracovních podmínek s využitím vodné kalibrace, což jen dále potvrdilo robustnost použitého modifikátoru. Získané instrumentální detekční limity pro Au a Tl byly (v  $\text{ng L}^{-1}$ ): 0,016 a 0,026.

V rámci posledního oddílu praktické části této práce bylo provedeno uživatelské hodnocení instrumentálního spojení jednotky ETV GF 5000 od firmy GBC s hmotnostním spektrometrem Optimass 9500. Pozornost byla věnována beta verzi ovládacího softwaru, pomocí kterého byly ovládány oba přístroje najednou. Design jednotky ETV byl rovněž kriticky zhodnocen. Nalezené softwarové nedostatky bránily plnému využití potenciálu dané techniky, zejména chyběla větší variabilita pořadí dávkování vzorku a modifikátoru do

grafitové kvety. Nemožnost provést kontinuální záznam intenzity vybraného izotopu v čase během kroku pyrolýzy a vypařování představovala omezení během vývoje konkrétních metod. Tyto nedostatky byly během experimentů, které byly popsány v této práci, do jisté míry překonány za cenu uživatelského nepohodlí a, z pohledu rutinního použití této techniky, neudržitelných časových nároků. Konstrukční nedostatky neměly na analytický výkon této techniky téměř žádný vliv. Kontinuální vstup pyrolýzních produktů z ETV do ICP-MS měl však za následek významné zvýšení provozních nákladů. Z tohoto důvodu je použití této konkrétní instrumentace v komerční laboratoři diskutabilní.

## **5.1 Přínos autora práce k výsledkům publikovaných v odborné literatuře**

Podstatná část výsledků prezentovaných v této disertační práci byla publikována v publikacích Patočka et al. 2017 (kapitola 7.1.1) a Patočka et al. 2019 (kapitola 7.1.3). Autor disertační práce se v obou případech podílel na plánování a vlastní realizaci experimentu, na zpracování dat a přípravě rukopisu k publikování. Jeho podíl na práci z roku 2017 týmu Jan Patočka, Lenka Bendakovská, Anna Krejčová, Tomáš Černohorský, Martín Resano a Petr Bělina „Thallium in spruce needles: a comparison of the analytical capabilities of spectrochemical methods“ je 50 %. V další práci z roku 2019 kolektivu Jan Patočka, Tomáš Černohorský, Anna Krejčová a Stanislav Slang „Carbon microparticles as a physical carrier for ETV-ICP-MS“ je podíl autora 70 %.

## 6 Použitá literatura

1. Park, C. J., Analysis of Geological Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Sample Introduction by Electrothermal Vaporisation Part 1. Determination of Molybdenum and Tungsten. Hall, G. E. M., Ed. *Geological Survey of Canada*: 601 Booth Street, Ottawa, Ontario **K1A 0E8**, Canada, 1987; Vol. 2, pp 473 - 480.
2. Wang, Z.; Yang, P. Y., Slurry nebulization in plasmas for analysis of advanced ceramic materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2014**, 29 (11), 2091-2103.
3. Aramendia, M.; Resano, M.; Vanhaecke, F., Electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry: A versatile tool for tackling challenging samples A critical review. *Analytica Chimica Acta* **2009**, 648 (1), 23-44.
4. Sturgeon, R. E.; Lam, J. W., The ETV as a thermochemical reactor for ICP-MS sample introduction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1999**, 14 (5), 785-791.
5. Kaveh, F.; Beauchemin, D., Improvement of the capabilities of solid sampling ETV-ICP-OES by coupling ETV to a nebulisation/pre-evaporation system. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2014**, 29 (8), 1371-1377.
6. Houk, R. S.; Fassel, V. A.; Flesch, G. D.; Svec, H. J.; Gray, A. L.; Taylor, C. E., INDUCTIVELY COUPLED ARGON PLASMA AS AN ION-SOURCE FOR MASS-SPECTROMETRIC DETERMINATION OF TRACE-ELEMENTS. *Analytical Chemistry* **1980**, 52 (14), 2283-2289.
7. Profrock, D.; Prange, A., Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) for Quantitative Analysis in Environmental and Life Sciences: A Review of Challenges, Solutions, and Trends. *Applied Spectroscopy* **2012**, 66 (8), 843-868.
8. Mahoney, P. P.; Ray, S. J.; Hieftje, G. M., Time-of-flight mass spectrometry for elemental analysis. *Applied Spectroscopy* **1997**, 51 (1), A16-A28.
9. Tanner, M.; Gunther, D., Short transient signals, a challenge for inductively coupled plasma mass spectrometry, a review. *Analytica Chimica Acta* **2009**, 633 (1), 19-28.
10. Mermet, J. M., USE OF MAGNESIUM AS A TEST ELEMENT FOR INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION-SPECTROMETRY DIAGNOSTICS. *Analytica Chimica Acta* **1991**, 250 (1), 85-94.
11. Stewart, II; Olesik, J. W., Steady state acid effects in ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1998**, 13 (12), 1313-1320.
12. Hattendorf, B.; Latkoczy, C.; Günther, D., Peer Reviewed: Laser Ablation-ICPMS. *Analytical Chemistry* **2003**, 75 (15), 341 A-347 A.

13. Ying, J. F.; Douglas, D. J., High resolution inductively coupled plasma mass spectra with a quadrupole mass filter. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1996**, *10* (6), 649-652.
14. Jakubowski, N.; Moens, L.; Vanhaecke, F., Sector field mass spectrometers in ICP-MS. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **1998**, *53* (13), 1739-1763.
15. McClenathan, D. M.; Ray, S. J.; Wetzel, W. C.; Hieftje, G. M., Plasma source TOFMS. *Analytical Chemistry* **2004**, *76* (9), 158A-166A.
16. Cho, Y.; Ahmed, A.; Islam, A.; Kim, S., DEVELOPMENTS IN FT-ICR MS INSTRUMENTATION, IONIZATION TECHNIQUES, AND DATA INTERPRETATION METHODS FOR PETROLEOMICS. *Mass Spectrometry Reviews* **2015**, *34* (2), 248-263.
17. Carado, A. J.; Quarles, C. D.; Duffin, A. M.; Barinaga, C. J.; Russo, R. E.; Marcus, R. K.; Eiden, G. C.; Koppelaar, D. W., Femtosecond laser ablation particle introduction to a liquid sampling-atmospheric pressure glow discharge ionization source. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2012**, *27* (3), 385-389.
18. van Agthoven, M. A.; O'Connor, P. B., Two-dimensional mass spectrometry in a linear ion trap, an in silico model. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2017**, *31* (8), 674-684.
19. Cottingham, K., ICPMS: It's elemental. *Analytical Chemistry* **2004**, *76* (1), 35A-38A.
20. Tanner, M.; Gunther, D., A new ICP-TOFMS. Measurement and readout of mass spectra with 30  $\mu$ s time resolution, applied to in-torch LA-ICP-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2008**, *391* (4), 1211-1220.
21. Wieser, M. E.; Schwieters, J. B., The development of multiple collector mass spectrometry for isotope ratio measurements. *International Journal of Mass Spectrometry* **2005**, *242* (2-3), 97-115.
22. Knight, A. K.; Sperline, R. P.; Hieftje, G. M.; Young, E.; Barinaga, C. J.; Koppelaar, D. W.; Denton, M. B., The development of a micro-Faraday array for ion detection. *International Journal of Mass Spectrometry* **2002**, *215* (1-3), 131-139.
23. Solyom, D. A.; Burgoyne, T. W.; Hieftje, G. M., Plasma-source sector mass spectrometry with array detection. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1999**, *14* (8), 1101-1110.
24. Todoli, J. L.; Mermet, J. M., Elemental analysis of liquid microsamples through inductively coupled plasma spectrochemistry. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* **2005**, *24* (2), 107-116.

25. Todoli, J. L.; Hernandis, V., Comparison of characteristics and limits of detection of pneumatic micronebulizers and a conventional nebulizer operating at low uptake rates in ICP-AES - Invited lecture. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1999**, *14* (9), 1289-1295.
26. Li, J. X.; Umemura, T.; Odake, T.; Tsunoda, K., A high-efficiency cross-flow micronebulizer interface for capillary electrophoresis and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **2001**, *73* (24), 5992-5999.
27. Huang, M.; Hirabayashi, A.; Shirasaki, T.; Koizumi, H., A multimicrospray nebulizer for microwave-induced plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **2000**, *72* (11), 2463-2467.
28. Haldimann, M.; Eastgate, A.; Zimmerli, B., Improved measurement of iodine in food samples using inductively coupled plasma isotope dilution mass spectrometry. *Analyst* **2000**, *125* (11), 1977-1982.
29. Hoang, T. T.; May, S. W.; Browner, R. F., Developments with the oscillating capillary nebulizer - effects of spray chamber design, droplet size and turbulence on analytical signals and analyte transport efficiency of selected biochemically important organoselenium compounds. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2002**, *17* (12), 1575-1581.
30. Ma, R. L.; Bellis, D.; McLeod, C. W., Isotopic analysis of uranium in tree bark by ICP mass spectrometry: A strategy for assessment of airborne contamination. *Analytical Chemistry* **2000**, *72* (20), 4878-4881.
31. Mounicou, S.; McSheehy, S.; Szpunar, J.; Potin-Gautier, M.; Lobinski, R., Analysis of selenized yeast for selenium speciation by size-exclusion chromatography and capillary zone electrophoresis with inductively coupled plasma mass spectrometric detection (SEC-CZE-ICP-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2002**, *17* (1), 15-20.
32. Wind, M.; Eisenmenger, A.; Lehmann, W. D., Modified direct injection high efficiency nebulizer with minimized dead volume for the analysis of biological samples by micro- and nano-LC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2002**, *17* (1), 21-26.
33. Benkhedda, K.; Dimitrova, B.; Infante, H. G.; Ivanova, E.; Adams, F. C., Simultaneous on-line preconcentration and determination of Pt, Rh and Pd in urine, serum and road dust by flow injection combined with inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2003**, *18* (9), 1019-1025.
34. Resano, M.; Garcia-Ruiz, E.; Vanhaecke, F., LASER ABLATION-INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY IN ARCHAEOLOGICAL RESEARCH. *Mass Spectrometry Reviews* **2010**, *29* (1), 55-78.

35. Mokgalaka, N. S.; Gardea-Torresdey, J. L., Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: Principles and applications. *Applied Spectroscopy Reviews* **2006**, *41* (2), 131-150.
36. Cedergreen, N.; Holm, P. E.; Marcussen, H., The use of elements as a substitute for biomass in toxicokinetic studies in small organisms. *Ecotoxicology* **2013**, *22* (10), 1509-1515.
37. He, E.; Baas, J.; Van Gestel, C. A. M., INTERACTION BETWEEN NICKEL AND COBALT TOXICITY IN ENCHYTRAEUS CRYPTICUS IS DUE TO COMPETITIVE UPTAKE. *Environmental Toxicology and Chemistry* **2015**, *34* (2), 328-337.
38. Zidar, P.; Kos, M.; Vogel-Mikus, K.; van Elteren, J. T.; Debeljak, M.; Zizek, S., Impact of ionophore monensin on performance and Cu uptake in earthworm *Eisenia andrei* exposed to copper-contaminated soil. *Chemosphere* **2016**, *161*, 119-126.
39. Resano, M.; Vanhaecke, F.; de Loos-Vollebregt, M. T. C., Electrothermal vaporization for sample introduction in atomic absorption, atomic emission and plasma mass spectrometry-a critical review with focus on solid sampling and slurry analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2008**, *23* (11), 1450-1475.
40. Borges, D. L. G.; Welz, B.; Curtius, A. J., Determination of As, Cd, Pb and Tl in coal by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using slurry sampling and external calibration against aqueous standards. *Microchimica Acta* **2007**, *159* (1-2), 19-26.
41. Okamoto, Y., Determination of fluorine in aqueous samples by electrothermal vaporisation inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2001**, *16* (6), 539-541.
42. Barth, P.; Krivan, V., ELECTROTHERMAL VAPORIZATION INDUCTIVELY-COUPLED PLASMA-ATOMIC EMISSION SPECTROMETRIC TECHNIQUE USING A TUNGSTEN COIL FURNACE AND SLURRY SAMPLING. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1994**, *9* (7), 773-777.
43. Ediger, R. D.; Beres, S. A., THE ROLE OF CHEMICAL MODIFIERS IN ANALYTE TRANSPORT LOSS INTERFERENCES WITH ELECTROTHERMAL VAPORIZATION ICP-MASS SPECTROMETRY. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **1992**, *47* (7), 907-922.
44. Li, P. C.; Jiang, S. J., Electrothermal vaporization inductively coupled plasma-mass spectrometry for the determination of Cr, Cu, Cd, Hg and Pb in rice flour. *Analytica Chimica Acta* **2003**, *495* (1-2), 143-150.

45. Sparks, C. M.; Holcombe, J. A.; Pinkston, T. L., Sample retention in the transport tubing between an electrothermal vaporizer and an inductively coupled plasma mass spectrometer. *Applied Spectroscopy* **1996**, *50* (1), 86-90.
46. Sparks, C. M.; Holcombe, J.; Pinkston, T. L., PARTICLE-SIZE DISTRIBUTION OF SAMPLE TRANSPORTED FROM AN ELECTROTHERMAL VAPORIZER TO AN INDUCTIVELY-COUPLED PLASMA-MASS SPECTROMETER. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **1993**, *48* (13), 1607-1615.
47. Gregoire, D. C.; Lamoureux, M.; Chakrabarti, C. L.; Almaawali, S.; Byrne, J. P., ELECTROTHERMAL VAPORIZATION FOR INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS-SPECTROMETRY AND ATOMIC-ABSORPTION SPECTROMETRY - SYMBIOTIC ANALYTICAL TECHNIQUES. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1992**, *7* (4), 579-585.
48. Bin, H.; Li, S.; Xiang, G. Q.; He, M.; Jiang, Z. C., Recent progress in electrothermal vaporization - Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Applied Spectroscopy Reviews* **2007**, *42* (2), 203-234.
49. Kantor, T., Electrothermal vaporization and laser ablation sample introduction for flame and plasma spectrometric analysis of solid and solution samples. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **2001**, *56* (9), 1523-1563.
50. Resano, M.; Balcaen, L.; Vanhaecke, F.; Moens, L.; Geuens, I., Multi-element analysis of a thermographic material by means of solid sampling-electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **2002**, *57* (3), 495-511.
51. Gregoire, D. C.; Sturgeon, R. E., BACKGROUND SPECTRAL FEATURES IN ELECTROTHERMAL VAPORIZATION INDUCTIVELY-COUPLED PLASMA-MASS SPECTROMETRY - MOLECULAR-IONS RESULTING FROM THE USE OF CHEMICAL MODIFIERS. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **1993**, *48* (11), 1347-1364.
52. Peschel, B. U.; Herdering, W.; Broekaert, J. A. C., A radiotracer study on the volatilization and transport effects of thermochemical reagents used in the analysis of alumina powders by slurry electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **2007**, *62* (2), 109-115.
53. Hughes, D. M.; Chakrabarti, C. L.; Goltz, D. M.; Gregoire, D. C.; Sturgeon, R. E.; Byrne, J. P., SEAWATER AS A MULTICOMPONENT PHYSICAL CARRIER FOR ETV-ICP-MS. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **1995**, *50* (4-7), 425-440.

54. Venable, J. D.; Holcombe, J. A., Signal enhancements produced from externally generated 'carrier' particles in electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **2000**, *55* (7), 753-766.
55. Gregoire, D. C.; Ballinas, M. D., Direct determination of arsenic in fresh and saline waters by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **1997**, *52* (1), 75-82.
56. Fonseca, R. W.; Miller-Ihli, N. J.; Sparks, C.; Holcombe, J. A.; Shaver, B., Effect of oxygen ashing on analyte transport efficiency using ETV-ICP-MS. *Applied Spectroscopy* **1997**, *51* (12), 1800-1806.
57. Majidi, V.; Miller-Ihli, N. J., Influence of graphite substrate on analytical signals in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **1998**, *53* (6-8), 965-980.
58. Kantor, T., INTERPRETING SOME ANALYTICAL CHARACTERISTICS OF THERMAL DISPERSION METHODS USED FOR SAMPLE INTRODUCTION IN ATOMIC SPECTROMETRY. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **1988**, *43* (9-11), 1299-1320.
59. Gregoire, D. C.; Sturgeon, R. E., Analyte transport efficiency with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **1999**, *54* (5), 773-786.
60. Fonseca, R. W.; Millerihli, N. J., ANALYTE TRANSPORT STUDIES OF AQUEOUS-SOLUTIONS AND SLURRY SAMPLES USING ELECTROTHERMAL VAPORIZATION ICP-MS. *Applied Spectroscopy* **1995**, *49* (10), 1403-1410.
61. Ertas, G.; Holcombe, J. A., Determination of absolute transport efficiencies of Be, Cd, In, Pb and Bi for electrothermal vaporization sample introduction into an inductively coupled plasma using an in-line electrostatic precipitator. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **2003**, *58* (9), 1597-1612.
62. Friese, K. C.; Watjen, U.; Grobecker, K. H., Analyte transport efficiencies in electrothermal vaporization for inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **2001**, *370* (7), 843-849.
63. Park, C. J.; Vanloon, J. C.; Arrowsmith, P.; French, J. B., DESIGN AND OPTIMIZATION OF AN ELECTROTHERMAL VAPORIZER FOR USE IN PLASMA SOURCE-MASS SPECTROMETRY. *Canadian Journal of Spectroscopy* **1987**, *32* (2), 29-36.



64. Bernhardt, J.; Buchkamp, T.; Hermann, G.; Lasnitschka, G., Transport efficiencies and analytical determinations with electrothermal vaporization employing electrostatic precipitation and electrothermal atomic spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **1999**, *54* (13), 1821-1829.
65. Langer, D.; Holcombe, J. A., Thermophoretic collection and analysis of submicrometer Ag particles emitted from a graphite tube-type electrothermal vaporizer. *Analytical Chemistry* **1999**, *71* (3), 582-588.
66. Bernhardt, J.; Buchkamp, T.; Hermann, G.; Lasnitschka, G., Sample transport efficiency with electrothermal vaporization and electrostatic deposition technique in multielement solid sample analysis of plant and cereal materials. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **2000**, *55* (5), 449-460.
67. Schaffer, U.; Krivan, V., A graphite furnace electrothermal vaporization system for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytical Chemistry* **1998**, *70* (3), 482-490.
68. Barth, P.; Hauptkorn, S.; Krivan, V., Improved slurry sampling electrothermal vaporization system using a tungsten coil for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1997**, *12* (12), 1351-1358.
69. Kantor, T.; Gucer, S., Efficiency of sample introduction into inductively coupled plasma by graphite furnace electrothermal vaporization. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **1999**, *54* (5), 763-772.
70. Chen, X. S.; Houk, R. S., POLYATOMIC IONS AS INTERNAL STANDARDS FOR MATRIX CORRECTIONS IN INDUCTIVELY-COUPLED PLASMA-MASS SPECTROMETRY. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1995**, *10* (10), 837-841.
71. Vanhaecke, F.; Galbacs, G.; Boonen, S.; Moens, L.; Dams, R., Use of the Ar-2(+) signal as a diagnostic tool in solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1995**, *10* (12), 1047-1052.
72. Resano, M.; Garcia-Ruiz, E.; Moens, L.; Vanhaecke, F., Solid sampling-electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry for the direct determination of traces of iodine. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2005**, *20* (2), 81-87.
73. Wang, J. S.; Carey, J. M.; Caruso, J. A., DIRECT ANALYSIS OF SOLID SAMPLES BY ELECTROTHERMAL VAPORIZATION INDUCTIVELY-COUPLED PLASMA-

MASS SPECTROMETRY. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **1994**, *49* (2), 193-203.

74. Heumann, K. G., Isotope-dilution ICP-MS for trace element determination and speciation: from a reference method to a routine method? *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2004**, *378* (2), 318-329.

75. Resano, M.; Aramendia, M.; Vanhaecke, F., Solid sampling-electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry for the direct determination of traces of boron in biological materials using isotope dilution for calibration. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2006**, *21* (10), 1036-1044.

76. Bettinelli, M.; Baroni, U.; Spezia, S.; Terni, C., Determination of trace elements in honey using ETV-ICP-MS. *Atomic Spectroscopy* **2000**, *21* (6), 195-204.

77. Huang, S. J.; Jiang, S. J., Determination of Zn, Cd and Pb in vegetable oil by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2001**, *16* (6), 664-668.

78. Saint'Pierre, T. D.; Dias, L. F.; Pozebon, D.; Aucelio, R. Q.; Curtius, A. J.; Welz, B., Determination of Cu, Mn, Ni and Sn in gasoline by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, and emulsion sample introduction. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **2002**, *57* (12), 1991-2001.

79. Saint'Pierre, T. D.; Dias, L. F.; Maia, S. M.; Curtius, A. J., Determination of Cd, Cu, Fe, Pb and Tl in gasoline as emulsion by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with analyte addition and isotope dilution calibration techniques. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **2004**, *59* (4), 551-558.

80. Chaves, E. S.; Lepri, F. G.; Silva, J. S. A.; de Quadros, D. P. C.; Saint'Pierre, T. D.; Curtius, A. J., Determination of Co, Cu, Fe, Mn, Ni and V in diesel and biodiesel samples by ETV-ICP-MS. *Journal of Environmental Monitoring* **2008**, *10* (10), 1211-1216.

81. Xia, L. B.; Hu, B.; Jiang, Z. C.; Wu, Y. L.; Liang, Y., Single-drop microextraction combined with low-temperature electrothermal vaporization ICPMS for the determination of trace Be, Co, Pd, and Cd in biological samples. *Analytical Chemistry* **2004**, *76* (10), 2910-2915.

82. Yin, J.; Hu, B.; He, M.; Zheng, M. M.; Feng, Y. Q., Polymer monolith microextraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of trace Cd, Tl, and Pb in human serum and urine. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2009**, *24* (1), 76-82.

83. Wu, Y. W.; Hu, B.; Hu, W. L.; Jiang, Z. C.; Li, B. Y. Z., A novel capillary microextraction on ordered mesoporous titania coating combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of V, Cr and Cu in environmental and biological samples. *Journal of Mass Spectrometry* **2007**, *42* (4), 467-475.
84. Hermann, G.; Lasnitschka, G.; Matz, R.; Trenin, A.; Moritz, W., Sampling of atmospheric aerosols by electrostatic precipitation for direct analyses. *Environmental Science and Pollution Research* **2002**, 83-91.
85. Song, M.; Probst, T. U., Rapid determination of technetium-99 by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry with sodium chlorate and nitric acid as modifiers. *Analytica Chimica Acta* **2000**, *413* (1-2), 207-215.
86. Vieira, M. A.; Saint'Pierre, T. D.; Welz, B.; Curtius, A. J., Determination of As, Hg, Se and Sn in sediment slurries by CVG-ETV-ICP-MS with trapping in an Ir treated graphite tube and calibration against aqueous standards. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2004**, *19* (2), 297-300.
87. Belarra, M. A.; Resano, M.; Vanhaecke, F.; Moens, L., Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how? *Trac-Trends in Analytical Chemistry* **2002**, *21* (12), 828-839.
88. Gelaude, I.; Dams, R.; Resano, M.; Vanhaecke, F.; Moens, L., Direct determination of methylmercury and inorganic mercury in biological materials by solid sampling-electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-isotope dilution-mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **2002**, *74* (15), 3833-3842.
89. Date, A. R.; Gray, A. L., PROGRESS IN PLASMA SOURCE-MASS SPECTROMETRY. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **1983**, *38* (1-2), 29-37.
90. Marshall, J.; Franks, J., MULTIELEMENT ANALYSIS AND REDUCTION OF SPECTRAL INTERFERENCES USING ELECTROTHERMAL VAPORIZATION INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-MASS SPECTROMETRY. *Atomic Spectroscopy* **1990**, *11* (5), 177-186.
91. Yu, L. L.; Kelly, W. R.; Fassett, J. D.; Vocke, R. D., Determination of sulfur in fossil fuels by isotope dilution electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2001**, *16* (2), 140-145.
92. Ertas, G.; Holcombe, J. A., Optimization of ETV-ICP(TOF)MS and transient signal profiles for reducing isobaric interferences. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2005**, *20* (8), 687-695.

93. Song, M.; Probst, T. U.; Berryman, N. G., Rapid and sensitive determination of radiocesium (Cs-135, Cs-137) in the presence of excess barium by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry (ETV-ICP-MS) with potassium thiocyanate as modifier. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **2001**, 370 (6), 744-751.
94. Tanner, S. D.; Baranov, V. I.; Bandura, D. R., Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **2002**, 57 (9), 1361-1452.
95. Ben-Younes, M.; Gregoire, D. C.; Chakrabarti, C. L., Effectiveness of ammonia in reducing carbon-based polyatomic ion interferences in electrothermal vaporization collision cell inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **2003**, 58 (2-3), 361-372.
96. Tseng, Y. J.; Tsai, Y. D.; Jiang, S. J., Electrothermal vaporization dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of Fe, Co, Ni, Cu, and Zn in biological samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2007**, 387 (8), 2849-2855.
97. Grinberg, P.; Willie, S.; Sturgeon, R. E., Determination of natural Sr and Sr-90 in environmental samples by ETV-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2007**, 22 (11), 1409-1414.
98. Langer, D.; Holcombe, J. A., Simple transient extension chamber to permit full mass scans with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *Applied Spectroscopy* **1999**, 53 (10), 1244-1250.
99. Balsanek, W. J.; Venable, J. D.; Holcombe, J. A., Generation of a square wave inductively coupled plasma scanning mass spectrometry signal using electrothermal vaporization sample introduction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2003**, 18 (1), 59-64.
100. Mahoney, P. P.; Ray, S. J.; Li, G. Q.; Hieftje, G. M., Preliminary investigation of electrothermal vaporization sample introduction for inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **1999**, 71 (7), 1378-1383.
101. Rowlan, A.; Housh, T. B.; Holcombe, J. A., Use of electrothermal vaporization for volatility-based separation of Rb-Sr isobars for determination of isotopic ratios by ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2008**, 23 (2), 167-172.
102. Wu, C. H.; Jiang, S. J.; Sahayam, A. C., Using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry to determine S, As, Cd, Hg, and Pb in fuels. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **2018**, 147, 115-120.

103. Silva, J. S.; Henn, A. S.; Dressler, V. L.; Mello, P. A.; Flores, E. M. M., Feasibility of Rare Earth Element Determination in Low Concentration in Crude Oil: Direct Sampling Electrothermal Vaporization-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **2018**, *90* (11), 7064-7071.
104. Henn, A. S.; Flores, E. M. M.; Dressler, V. L.; Mesko, M. F.; Feldmann, J.; Mello, P. A., Feasibility of As, Sb, Se and Te determination in coal by solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2018**, *33* (8), 1384-1393.
105. Fresquez, M. R.; Gonzalez-Jimenez, N.; Gray, N.; Valentin-Blasini, L.; Watson, C. H.; Pappas, R. S., Electrothermal Vaporization-QQQ-ICP-MS for Determination of Chromium in Mainstream Cigarette Smoke Particulate. *Journal of Analytical Toxicology* **2017**, *41* (4), 307-312.
106. Chen, S. Z.; Zhu, S. P.; Lu, D. B., Dispersive micro-solid phase extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction for speciation analysis of antimony by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **2018**, *139*, 70-74.
107. Ramos, J. C.; Borges, D. L. G., Simultaneous determination of six rare earth elements in geological and spent catalyst samples using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry following dispersive liquid-liquid microextraction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2017**, *32* (10), 1893-1904.
108. Liu, Y.; He, M.; Chen, B. B.; Hu, B., Ultra-trace determination of gold nanoparticles in environmental water by surfactant assisted dispersive liquid liquid microextraction coupled with electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **2016**, *122*, 94-102.
109. Bechlin, M. A.; Ferreira, E. C.; Neto, J. A. G.; Ramos, J. C.; Borges, D. L. G., Contributions on the Use of Bismuth as Internal Standard for Lead Determinations Using ICP-Based Techniques. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2015**, *26* (9), 1879-1886.
110. de Gois, J. S.; Almeida, T. S.; Alves, J. C.; Araujo, R. G. O.; Borges, D. L. G., Assessment of the Halogen Content of Brazilian Inhalable Particulate Matter (PM10) Using High Resolution Molecular Absorption Spectrometry and Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, with Direct Solid Sample Analysis. *Environmental Science & Technology* **2016**, *50* (6), 3031-3038.

111. Djingova, R.; Mihaylova, V.; Lyubomirova, V.; Tsalev, D. L., Multielement Analytical Spectroscopy in Plant Ionomics Research. *Applied Spectroscopy Reviews* **2013**, *48* (5), 384-424.
112. Kabata-Pendias, A., *Trace elements in soil and plants, fourth ed.*, Taylor and Francis Group, New York, 2011, 403 s. ISBN 0-8493-1575-1
113. Stankovic, S.; Kalaba, P.; Stankovic, A. R., Biota as toxic metal indicators. *Environmental Chemistry Letters* **2014**, *12* (1), 63-84.
114. Suchara, I.; Sucharova, J.; Hola, M.; Reimann, C.; Boyd, R.; Filzmoser, P.; Englmaier, P., The performance of moss, grass, and 1- and 2-year old spruce needles as bioindicators of contamination: A comparative study at the scale of the Czech Republic. *Science of the Total Environment* **2011**, *409* (11), 2281-2297.
115. Reimann, C.; Arnoldussen, A.; Boyd, R.; Finne, T. E.; Koller, F.; Nordgulen, O.; Englmaier, P., Element contents in leaves of four plant species (birch, mountain ash, fern and spruce) along anthropogenic and geogenic concentration gradients. *Science of the Total Environment* **2007**, *377* (2-3), 416-433.
116. Svancara, I.; Ostapczuk, P.; Arunchalam, J.; Emons, H. E.; Vytras, K., Determination of thallium in environmental samples using potentiometric stripping analysis. Method development. *Electroanalysis* **1997**, *9* (1), 26-31.
117. Brun, C. B.; Astrom, M. E.; Peltola, P.; Johansson, M. B., Trends in major and trace elements in decomposing needle litters during a long-term experiment in Swedish forests. *Plant and Soil* **2008**, *306* (1-2), 199-210.
118. Vanek, A.; Chrastny, V.; Teper, L.; Cabala, J.; Penizek, V.; Komarek, M., Distribution of thallium and accompanying metals in tree rings of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) from a smelter-affected area. *Journal of Geochemical Exploration* **2011**, *108* (1), 73-80.
119. Luo, J.; She, J.; Yang, P. J.; Sun, S. Q.; Li, W.; Gong, Y. W.; Tang, R. G., Heavy metal concentrations in timberline trees of eastern Tibetan Plateau. *Ecotoxicology* **2014**, *23* (6), 1086-1098.
120. Sun, S. Q.; Wu, Y. H.; Zhou, J.; Yu, D.; Luo, J.; Bing, H. J., COMPARISON OF ELEMENT CONCENTRATIONS IN FIR AND RHODODENDRON LEAVES AND TWIGS ALONG AN ALTITUDINAL GRADIENT. *Environmental Toxicology and Chemistry* **2011**, *30* (11), 2608-2619.
121. Reimann, C.; Koller, F.; Kashulina, G.; Niskavaara, H.; Englmaier, P., Influence of extreme pollution on the inorganic chemical composition of some plants. *Environmental Pollution* **2001**, *115* (2), 239-252.

122. Nriagu, J. O., *Thallium in the Environment*. Wiley and Sons: New York, 1998.
123. Urbankova, K.; Sommer, L., The microdetermination of thallium by ICP-AES after previous preconcentration on modified silica. Comparison with integrated-platform graphite atomic absorption spectrometry. *Microchimica Acta* **2008**, *162* (1-2), 127-132.
124. Hoenig, M., Preparation steps in environmental trace element analysis - facts and traps. *Talanta* **2001**, *54* (6), 1021-1038.
125. Ebdon, L.; Foulkes, M.; Sutton, K., Slurry nebulization in plasmas. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1997**, *12* (2), 213-229.
126. Vanhaecke, F.; Resano, M.; Moens, L., Electrothermal vaporisation ICP-mass spectrometry (ETV-ICP-MS) for the determination and speciation of trace elements in solid samples - A review of real-life applications from the author's lab. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2002**, *374* (2), 188-195.
127. Resano, M.; Aramendia, M.; Belarra, M. A., High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct analysis of solid samples and complex materials: a tutorial review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2014**, *29* (12), 2229-2250.
128. Sucharova, J.; Suchara, I., Determination of 36 elements in plant reference materials with different Si contents by inductively coupled plasma mass spectrometry: Comparison of microwave digestions assisted by three types of digestion mixtures. *Analytica Chimica Acta* **2006**, *576* (2), 163-176.
129. Huang, S. Y.; Jiang, S. J., 8-Hydroxyquinoline-5-sulfonic acid as the modifier for the determination of trace elements in cereals by slurry sampling electrothermal vaporization ICP-MS. *Analytical Methods* **2010**, *2* (9), 1310-1315.
130. Hsu, W. H.; Jiang, S. J.; Sahayam, A. C., Determination of Pd, Rh, Pt, Au in road dust by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with slurry sampling. *Analytica Chimica Acta* **2013**, *794*, 15-19.
131. Yi, Y. Z.; Jiang, S. J.; Sahayam, A. C., Palladium nanoparticles as the modifier for the determination of Zn, As, Cd, Sb, Hg and Pb in biological samples by ultrasonic slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2012**, *27* (3), 426-431.
132. Lin, M. L.; Jiang, S. J., Determination of As, Cd, Hg and Pb in herbs using slurry sampling electrothermal vaporisation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Food Chemistry* **2013**, *141* (3), 2158-2162.

133. Vale, M. G. R.; Welz, B., Spectral and non-spectral interferences in the determination of thallium in environmental materials using electrothermal atomization and vaporization techniques - a case study. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **2002**, *57* (12), 1821-1834.
134. Husakova, L.; Cernohorsky, T.; Sramkova, J.; Hubackova, K.; Dolezalova, I., Interference-free determination of thallium in aqua regia leaches from rocks, soils and sediments by D-2-ETAAS method using mixed palladium-citric acid-lithium chemical modifier. *Analytica Chimica Acta* **2008**, *614* (1), 38-45.
135. Chen, C. C.; Jiang, S. J.; Sahayam, A. C., Determination of trace elements in medicinal activated charcoal using slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with low vaporization temperature. *Talanta* **2015**, *131*, 585-589.
136. Dias, L. F.; Miranda, G. R.; Saint'Pierre, T. D.; Maia, S. M.; Frescura, V. L. A.; Curtius, A. J., Method development for the determination of cadmium, copper, lead, selenium and thallium in sediments by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and isotopic dilution calibration. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **2005**, *60* (1), 117-124.
137. Maia, S. M.; Pozebon, D.; Curtius, A. J., Determination of Cd, Hg, Pb and Tl in coal and coal fly ash slurries using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and isotopic dilution. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2003**, *18* (4), 330-337.
138. Lu, H. H.; Jiang, S. J., Organic acids as the modifier to determine Zn, Cd, Tl and Pb in soil by slurry sampling electrothermal vaporization inductively-coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **2001**, *429* (2), 247-255.
139. Sturgeon, R. E.; Willie, S. N.; Zheng, J.; Kudo, A.; Gregoire, D. C., DETERMINATION OF ULTRATRACE LEVELS OF HEAVY-METALS IN ARCTIC SNOW BY ELECTROTHERMAL VAPORIZATION INDUCTIVELY-COUPLED PLASMA-MASS SPECTROMETRY. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1993**, *8* (8), 1053-1058.
140. Patocka, J.; Bendakovska, L.; Krejcova, A.; Cernohorsky, T.; Resano, M.; Belina, P., Thallium in spruce needles: a comparison of the analytical capabilities of spectrochemical methods. *Analytical Methods* **2017**, *9* (4), 705-715.



## 7.2 Přehled příspěvků na konferencích

### 7.2.1 Přednášky

Jan Patočka, Anna Krejčová, Lenka Bendakovská, Tomáš Černohorský, Analýza thallia ve smrkovém jehličí s využitím ETV-o-TOF-ICP-MS, Průmyslová toxikologie a ekotoxikologie 2016, 43 ročník, Kouty nad Desnou, **9. - 12.5.2016**, str. 40, ISBN: 978-80-7395-981-4.

Jan Patočka, Tomáš Černohorský, Anna Krejčová, Lenka Bendakovská, Practical use of carbon nanoparticles as a transport efficiency modifier for ETV-ICP-TOF-MS, 16<sup>th</sup> Czech - Slovak Spectroscopic Conference, Luhačovice, **27. – 31. 5. 2018**, sborník str. 68, ISBN 978-80-88195-06-1

Tomáš Černohorský, Jan Patočka, Anna Krejčová, Lenka Bendakovská, New approach to matrix modification in ETV ICP-MS, 16<sup>th</sup> Czech - Slovak Spectroscopic Conference, Luhačovice, **27. – 31. 5. 2018**, sborník str. 67, ISBN 978-80-88195-06-1

Jan Patočka, Anna Krejčová, Kateřina Klausová, ICP-MS analysis as a tool for monitoring of the efficiency of the sorption based removal of iodinated contrast agents, 14th International Students Conference „Modern Analytical Chemistry“, Praha, **20. – 21. 9. 2018**, sborník str. 87, ISBN 978-80-7444-059-5

### 7.2.2 Postery

Jan Patočka, Anna Krejčová, Lenka Bendakovská, Tomáš Černohorský, Development of the ETV-o-TOF-ICP-MS technique and its comparison with the o-TOF-ICP-MS technique in analysis of thallium in spruce needles, European Symposium on Atomic Spectrometry (ESAS) 2016, Eger, Maďarsko, **31.3.-2.4. 2016**, sborník str. 208, ISBN: 978-963-9970-65-6.

Jan Patočka, Klára Stojarová, Kateřina Hrdá, Anna Krejčová, Miloslav Pouzar, Analysis of zinc in the *Enchytraeus crypticus* organism, 69. Zjazd chemikov, Horný Smokovec – Slovensko, **11 – 15. 9. 2017**, sborník (ChemZi 13/1 2017) str. 142, ISSN 1336-7242

### **7.3 Vykonané odborné zkoušky**

- Elektrochemie a mezifázové procesy v ochraně životního prostředí (doc. Dr. Ing. Ladislav Novotný, DrSc.)
- Environmentální biotechnologie (prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.)
- Monitorování škodlivých látek v životním prostředí (prof. Ing. Jaromíra Chýlková, CSc.)
- Konference doktorandů v anglickém jazyce (JC / CDACW - Angličtina pro vědecké pracovníky - B2+) (Mgr. Linda Pospíšilová)
- Hmotnostní spektrometrie v organické analýze (KALCH / C876) (prof. Ing. Michal Holčapek, Ph.D.)
- Grafický editor ORIGIN (KALCH / C974) (prof. RNDr. Milan Meloun, DrSc.)

### **7.4 Zahraniční stáž**

Místo: University of Warsaw (Varšava – Polsko)

Časové období: 24. 4. 2017 – 21. 7. 2017

Téma stáže: Laserová ablace (LA-ICP-MS)

Odborné vedení: prof. Dr. hab. Ewa Bulska, Dr. hab. Barbara Wagner

### **7.5 Absolvované odborné kurzy**

#### **Kurz atomové absorpční spektrometrie I**

Pořadatel kurzu: Spektroskopická společnost Jana Marka Marci

Místo a datum konání: Praha 23. – 26. 11. 2015

#### **Kurz laserové ablace**

Pořadatel kurzu: Spektroskopická společnost Jana Marka Marci

Místo a datum konání: Brno 23. – 26. 5. 2016