

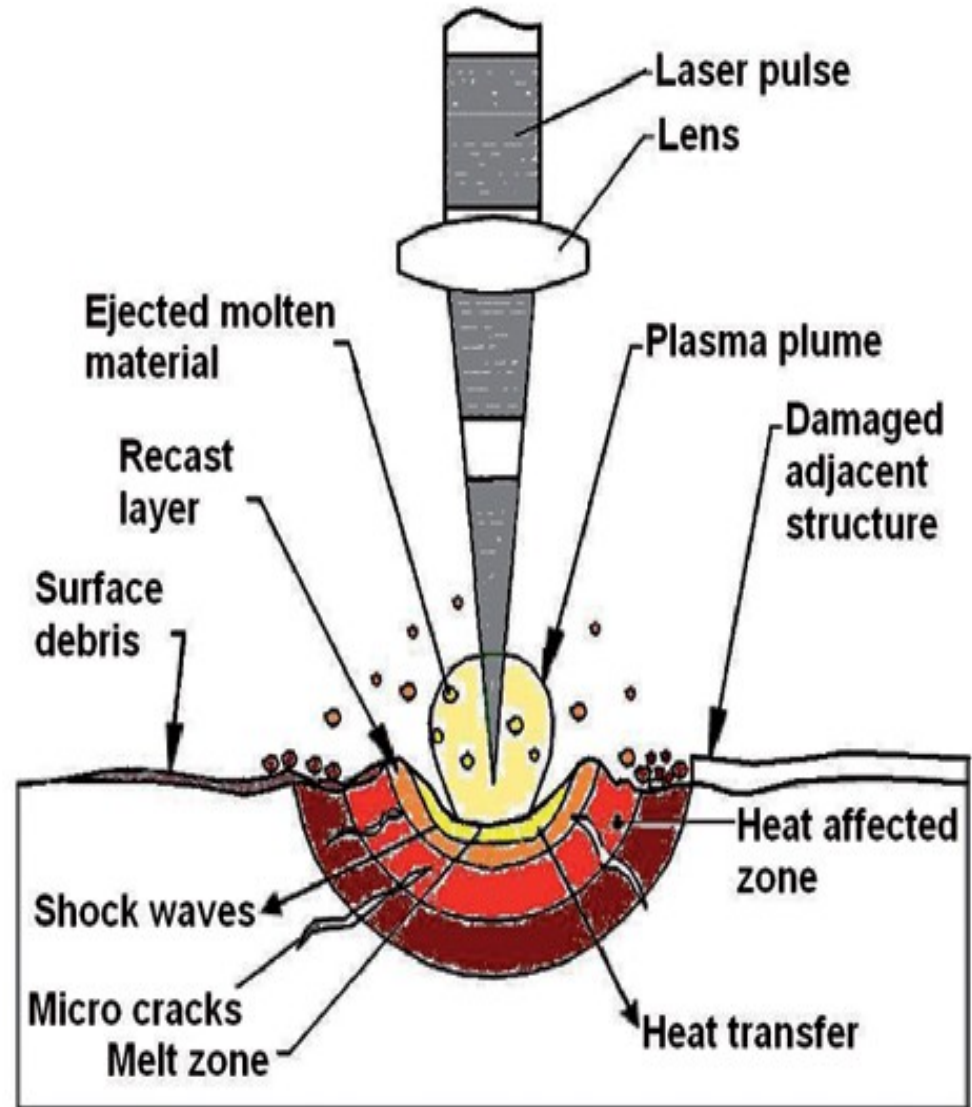
Laserová ablace se hmotnostní spektrometrií indukčně vázaného plazmatu – LA-ICP-MS

Laserová ablace

➤ explozivní interakce
zaostřeného laserového záření
s povrchem pevného
materiálu

➤ 2 mechanismy – termický
(odpařování) - $< 10^6 \text{ W/cm}^2$

– netermický (ablace)
 $> 10^9 \text{ W/cm}^2$



Laserová ablace

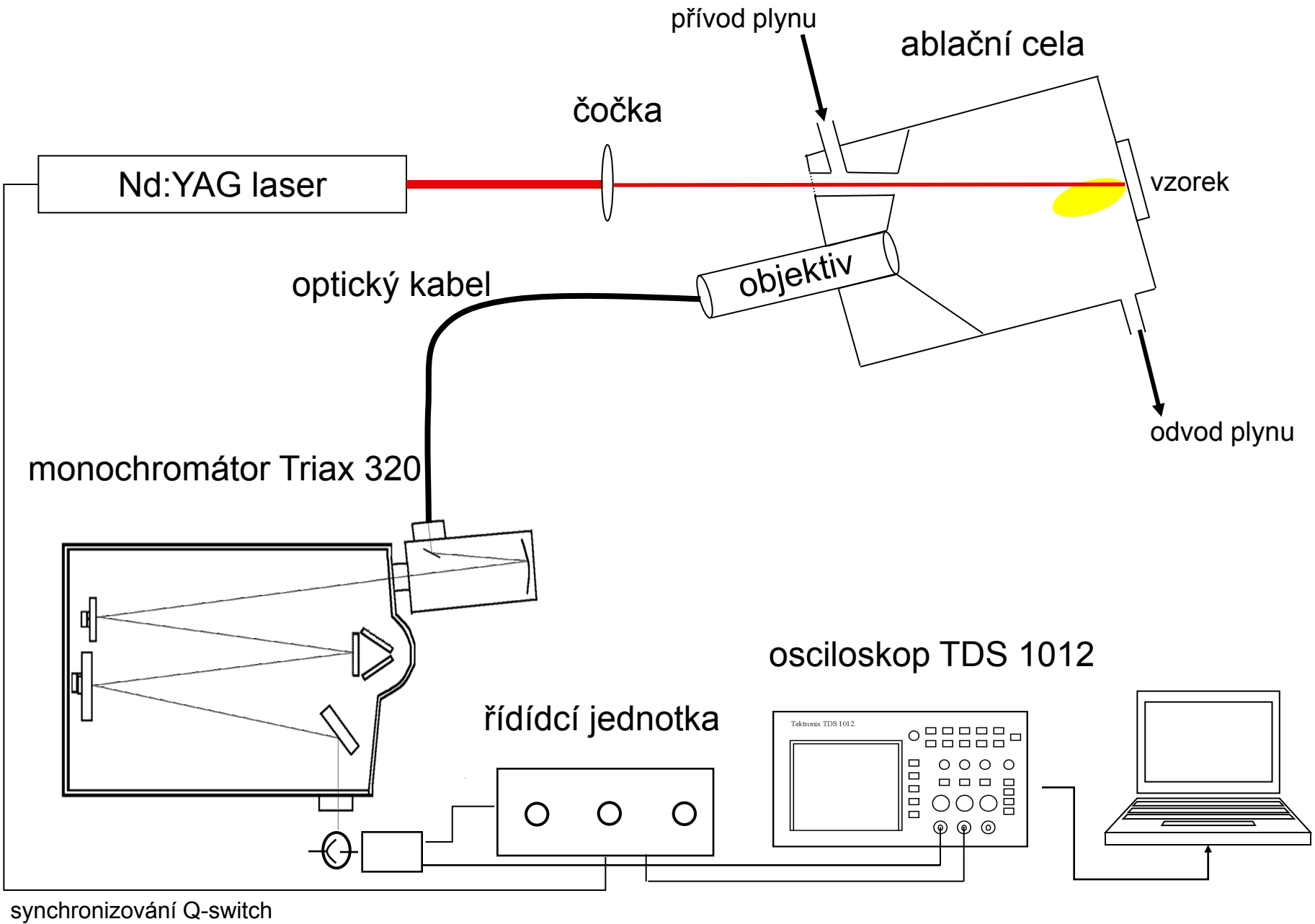


Laserová ablace

- **vznik mikroplazmatu** – teplota až 15000 K
 - excitace a ionizace částic => zdroj záření (metoda LIBS)
- **tvorba částic** – uvolnění atomů, iontů a fragmentů částic z povrchu – odnos tohoto materiálu do sekundárního ionizačního zdroje => ICP-MS/OES
- **vznik kráteru**
- **vzorkovací metoda pro LIBS a LA-ICP (vodivé i nevodivé materiály)**

LIBS

- tvorba mikroplazmatu
- snímání mikroplazmatu
- monochromatizace záření
- detekce záření
- záznam signálu

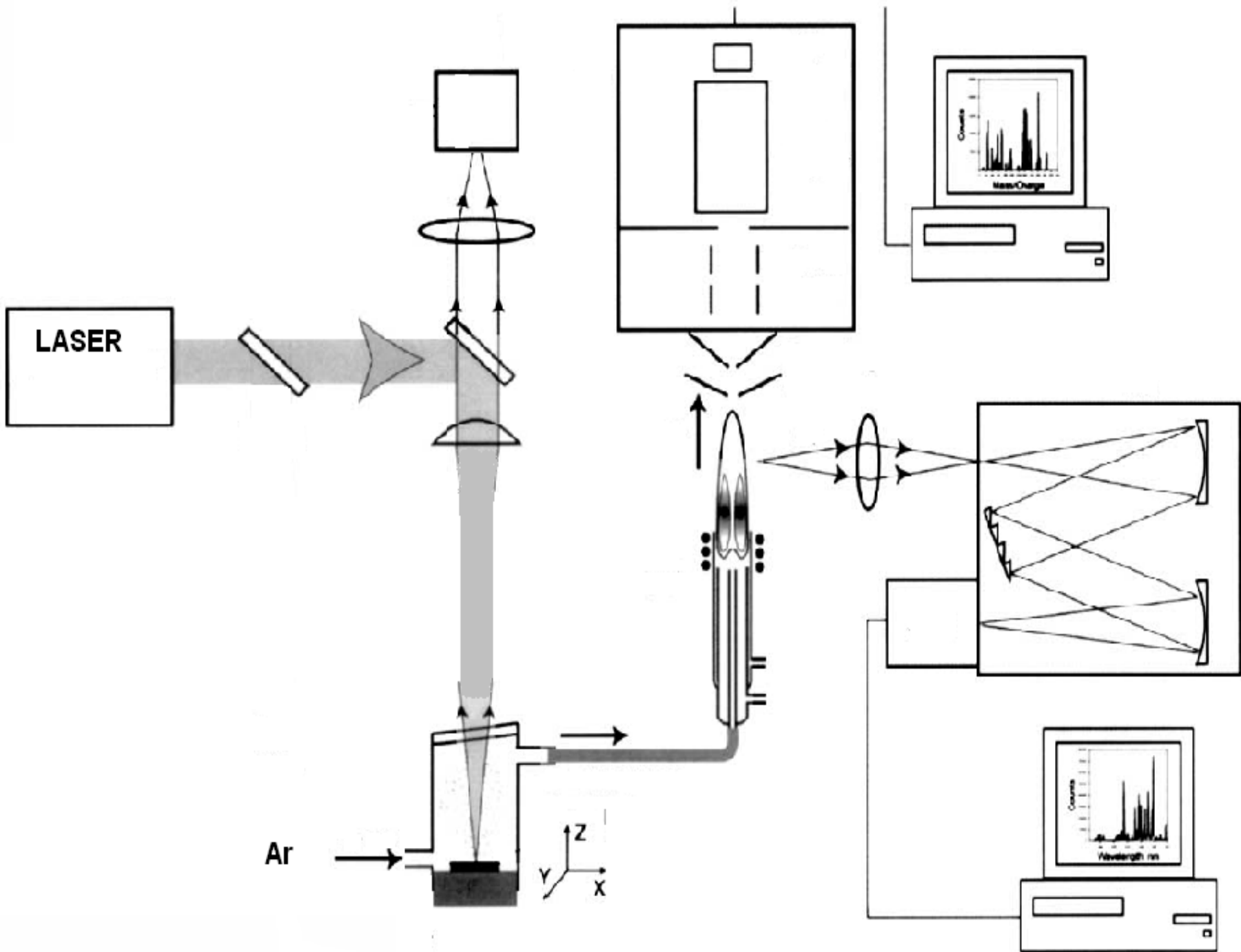


synchronizování Q-switch



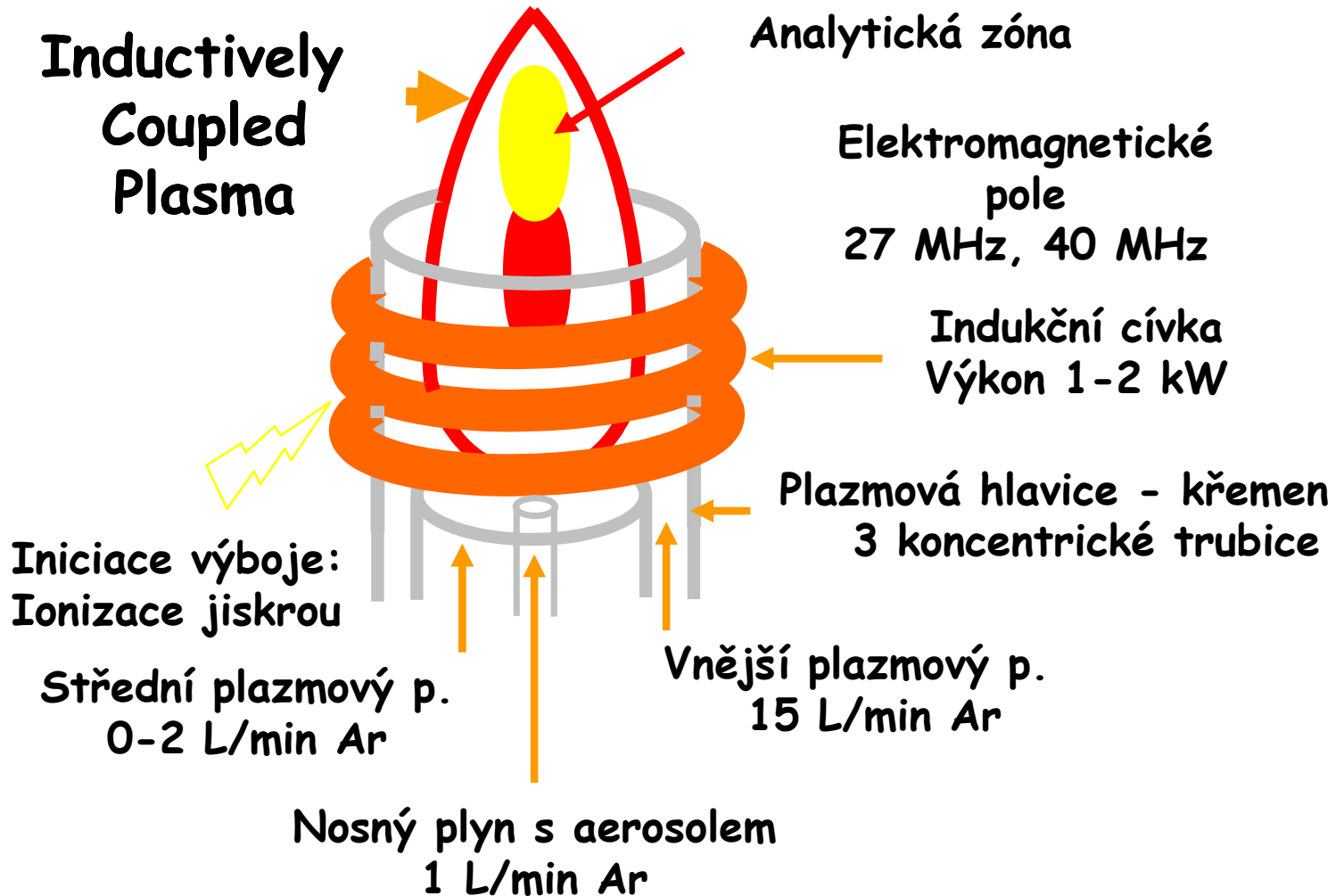
LA – ICP

- tvorba ablatovaného materiálu
- transport nosným plynom do ICP
- sekundární excitace a ionizace materiálu
- excitace → monochromatizace záření (mřížka) → detekce
- ionizace → separace částic dle m/z (MS analyzátory) → detekce



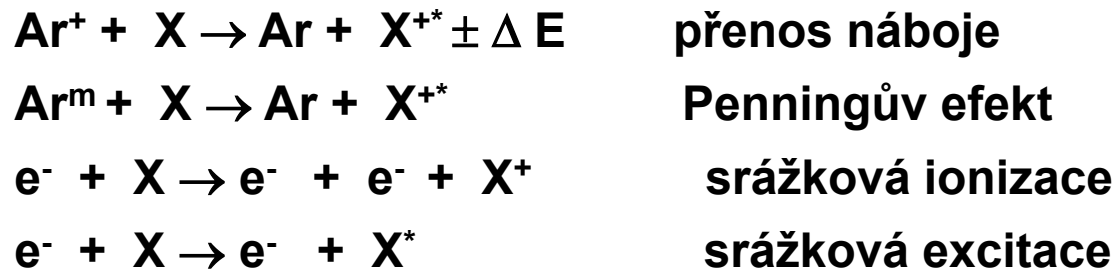


ICP



ICP

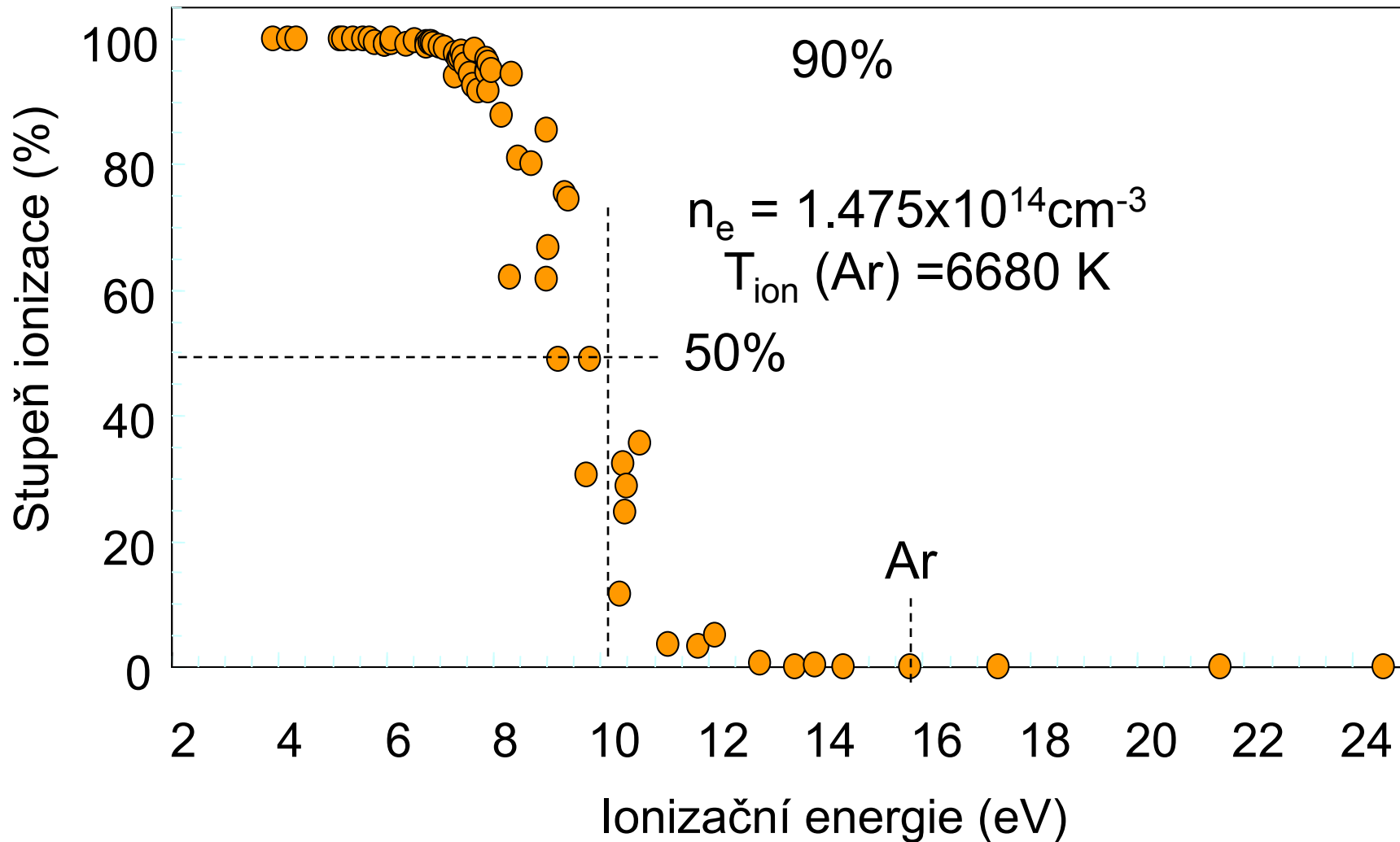
➤ Excitační a ionizační mechanismy ICP



(X - atom analytu)

Ionizace v Ar ICP je určena první ionizační energií Ar (15,76 eV)

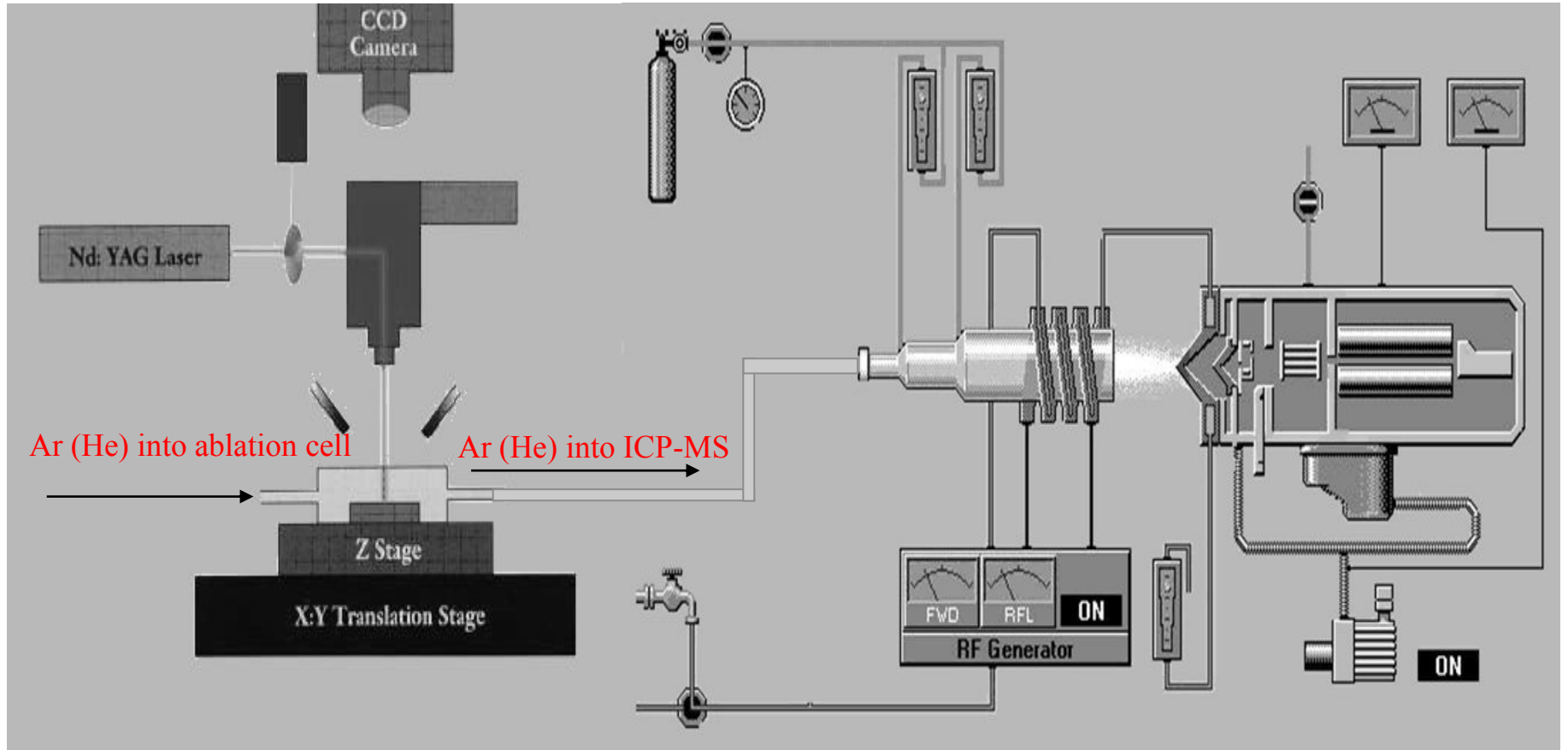
ICP



ICP

- Ionizace v Ar ICP je určována $E_{i1}(\text{Ar})=15.76 \text{ eV}$
- Kromě F, Ne a He mají všechny prvky $E_{i1} < 16 \text{ eV} \Rightarrow$
ICP produkuje ionty X^+ pro všechny zájmové prvky
- 87 prvků ze 103 má $E_{i1} < 10 \text{ eV}$ a tedy $\alpha > 50\%$
- 69 prvků ze 103 má $E_{i1} < 8 \text{ eV}$ a tedy $\alpha > 95 (90)\%$

LA-ICP-MS



ablační systémy

➤ podle vlnové délky:

266 a 213 nm – Nd:YAG laser

193 nm – ArF laser

248 nm – KrF laser

➤ podle délky pulzy:

nanosekundové

femtosekundové

ablační systémy

➤ ns Nd:YAG ablační systém

nejpoužívanější

CCD kamera pro snímání povrchu vzorku

ablační cela – různé velikosti a rozměry podle aplikace

xyz translátor – pohyb vzorku a možnost zaostřování paprsku během ablace



indukčně vázané plazma

➤ vf genrátor

➤ plazmová hlavice

indukčně vázané plazma

➤ vf genrátor

dodává energii ICP výboji

frekvence generátoru ovlivňuje vlastnosti výboje (teplotu plazmatu, poměry intenzit atomových a iontových čar, poměry signálu k pozadí ...)

skládá se z:

zdroj stejnosměrného napětí

vf oscilátor

obvodu s indukční cívkou

indukčně vázané plazma

➤ plazmová hlavice

soustava koncentricky uspořádaných křemenných trubic

ohraničuje plazmový výboj



hmotnostní spektrometr

- interface
- vakuový systém
- iontová optika
- analyzátory
- detektory

hmotnostní spektrometr

➤ interface

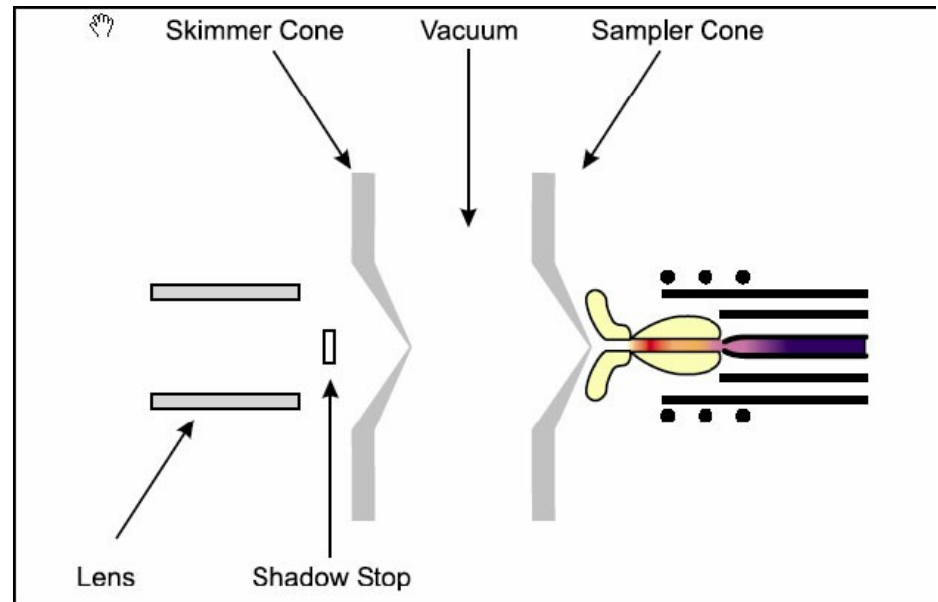
- dvoustupňový – sampler a skimmer (Ni nebo Pt)

nejnamáhanější součást ICP-MS spektrometru

oddělení hlavního toku Ar od toku atomů a iontů

oddělení atmosférického tlaku
od vakua

sampler odebírá ionty z plazmatu



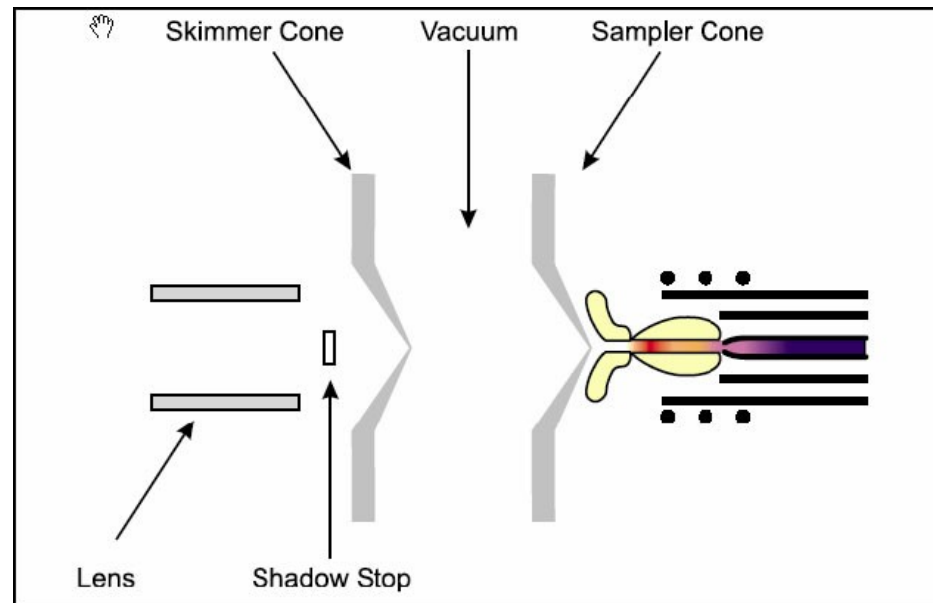
hmotnostní spektrometr

➤ interface

tlak mezi kónusy 100 Pa => expanze plynu

nadzvuková expanze plynu za samplerem => prudké ochlazení

tvorba turbulencí – nežádoucí
potlačení vhodnou polohou
skimmeru (6-10 mm)



hmotnostní spektrometr

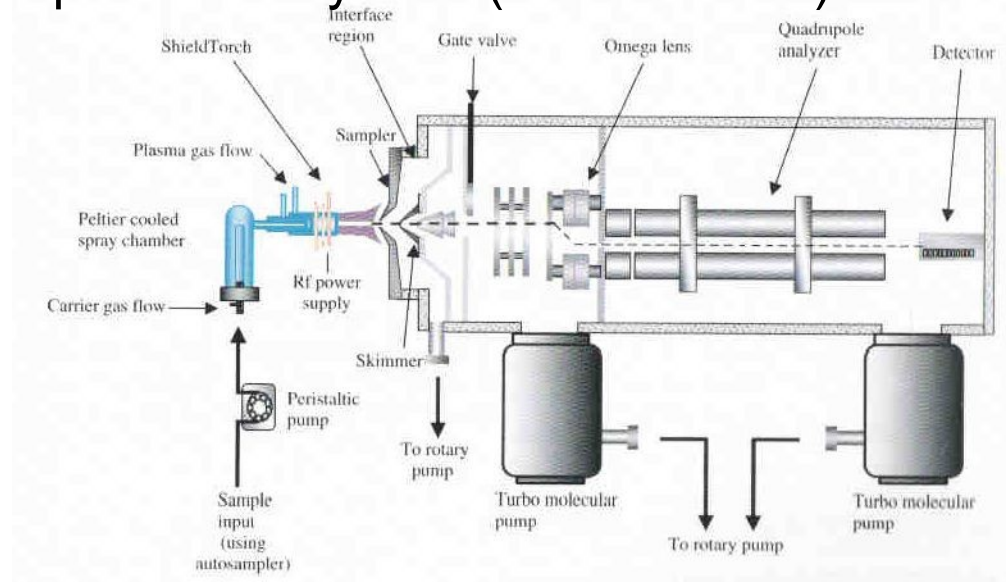
➤ vakuový systém

proč vakuum? málo částic => omezení počtu srážek v analyzátoru

rotační vývěva – interface (10^2 Pa)

turbomolekulární vývěva – iontová optika + analyzátor (10^{-6} - 10^{-4} Pa)

vysoké vakuum – rotační +
turbomolekulární vývěvy



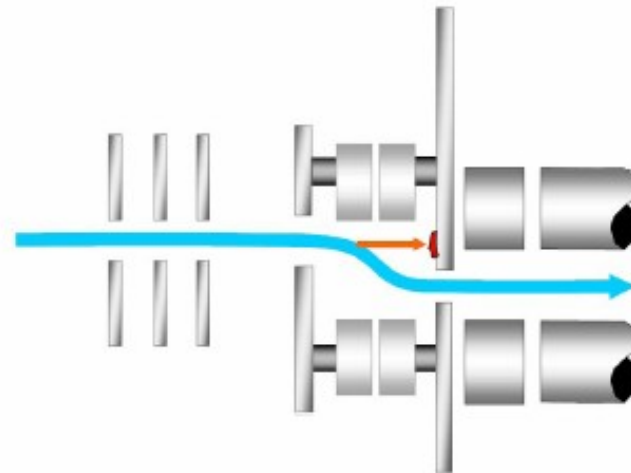
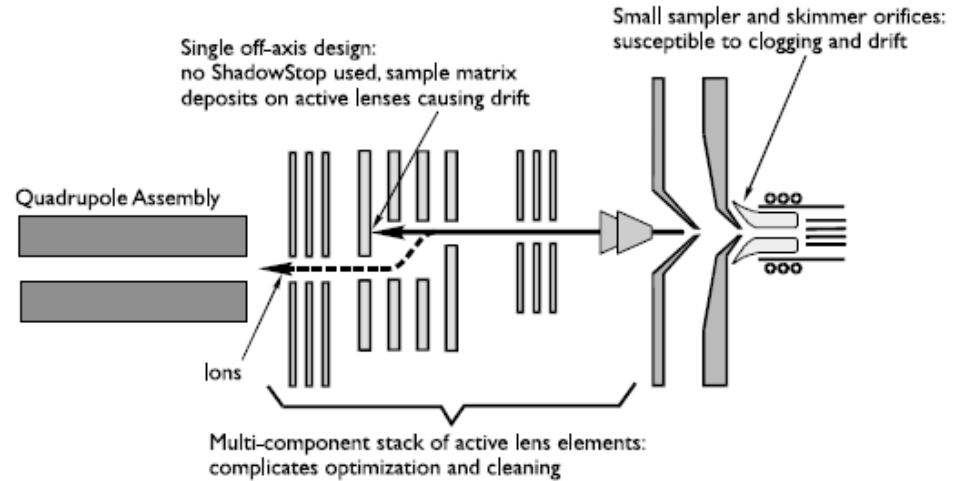
hmotnostní spektrometr

➤ iontová optika

zaostření iontového svazku

akcelerace iontů před vstupem do analyzátoru

zabránění vstup nenabitých částic do analyzátoru – „photon stop“



hmotnostní spektrometr

➤ analyzátory

dělení iontů podle jejich m/z

statické analyzátory – k separaci iontů využívají separační pole (magnetické, elektrické nebo kombinaci obého)
– parametry pole jsou časově konstantní

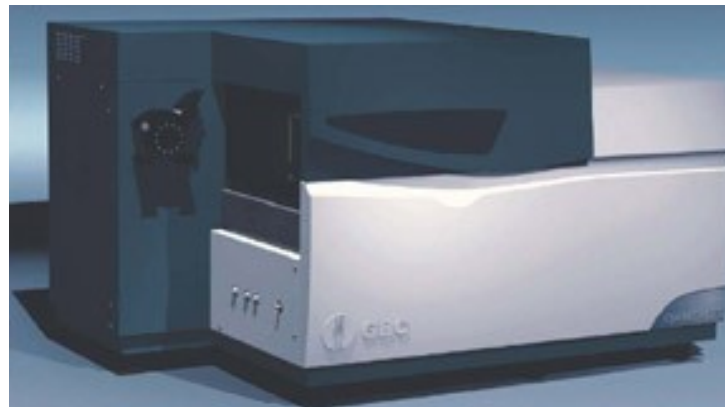
dynamické analyzátory – ionty s různou m/z mají rozdílnou rychlost a dobu letu analyzátozem (TOF)
– během separace iontů změna parametrů pole (q-MS)

hmotnostní spektrometr

➤ dynamické analyzátoři

kvadrupólový filtr

time of flight (TOF)



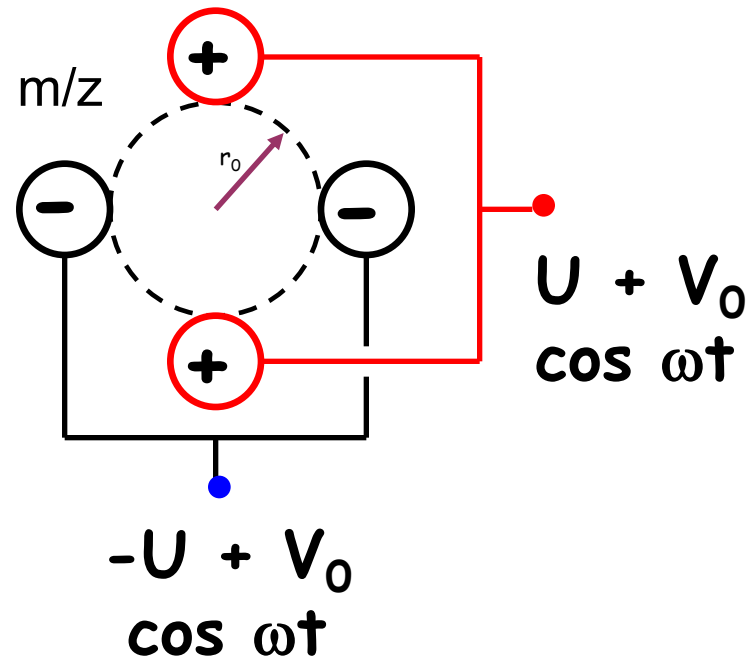
hmotnostní spektrometr

➤ kvadrupólový filtr

nejpoužívanější hmotnostní analyzátor pro ICP

4 elektrody kruhového průřezu
(teoreticky parabolický průřez – Agilent)

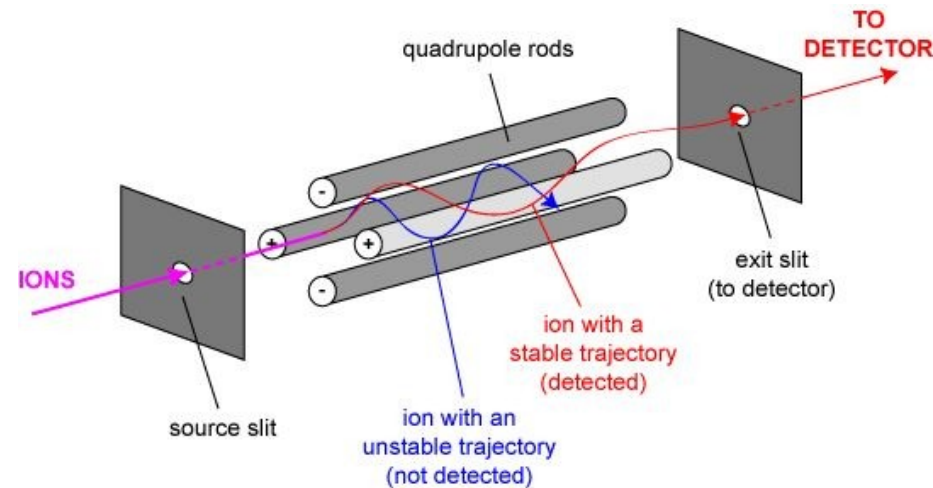
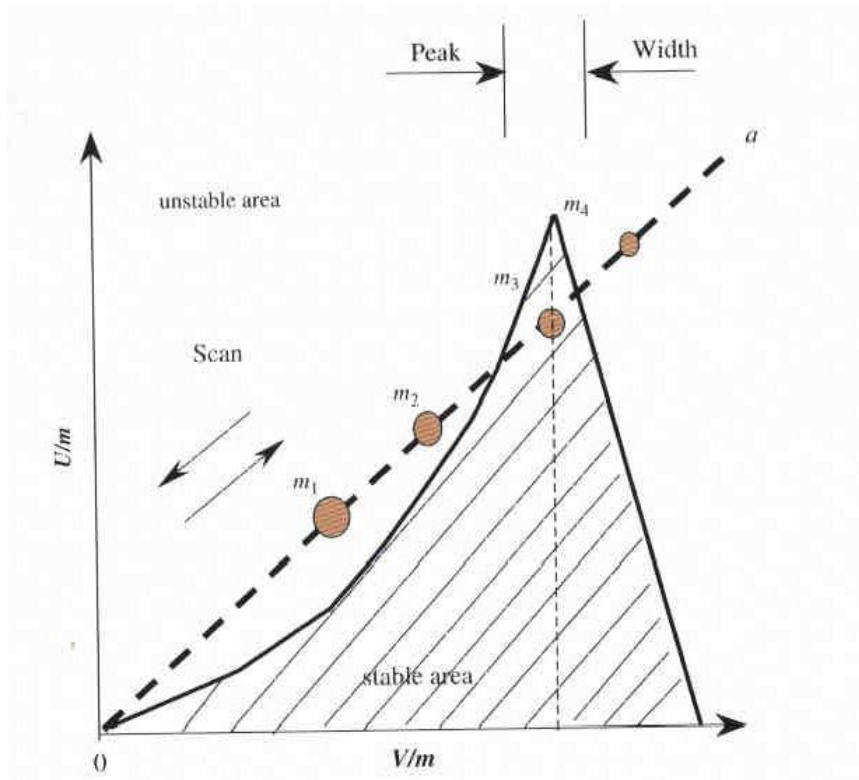
filtrem prochází ionty jen o určitém m/z



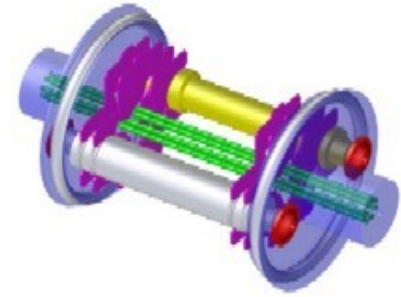
hmotnostní spektrometr

➤ kvadrupólový filtr

pohyb iontu v kvadrupólu je popsán Mathieuovými rovnicemi



hmotnostní spektrometr



➤ kvadrupólový filtr

nízké rozlišení pro eliminaci spektrálních interferencí => použití kolizní reakční cely

spektrální interference – stejná hodnota m/z měřeného analytu i jiné částice (^{87}Sr a ^{87}Rb , ^{56}Fe a $^{16}\text{O}^{40}\text{Ar}$)

izobarické interference – 2 prvky mají stejné m/z

polyatomické ionty – v plazmatu dochází k tvorbě relativně stabilních molekul (ArH^+ , ArAr^+ , ArO^+ ...)

dvojnásobně nabité ionty – Rb^{++} , Ce^{++} ...

hmotnostní spektrometr

➤ kvadrupólový filtr

kolizně reakční cela

odstranění polyatomických interferentů

oktopól naplněný He, Ne, Ar, H₂, NH₃

eliminace interferentů diskriminací kinetickou energií – srážka s inertním plynem v oktopólu – ionty analytu mají nižší srážkový průřez než molekulové ionty

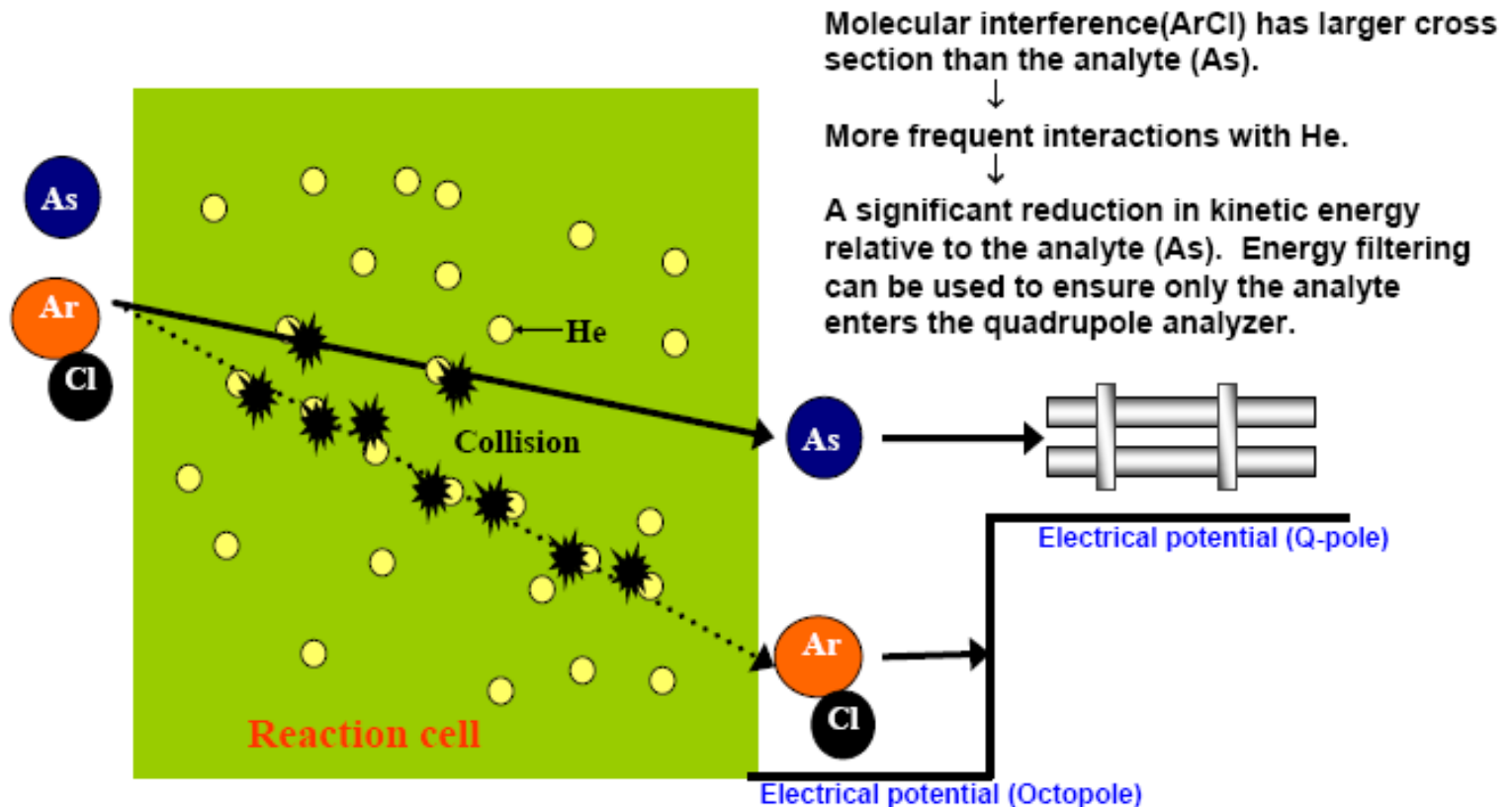
eliminace interferentů iontově molekulovými reakcemi – chemická reakce mezi interferentem a pracovním plynem (H₂, CH₄ ...), vzniká částice o jiném m/z



hmotnostní spektrometr

➤ kvadrupólový filtr

kolizně reakční cela



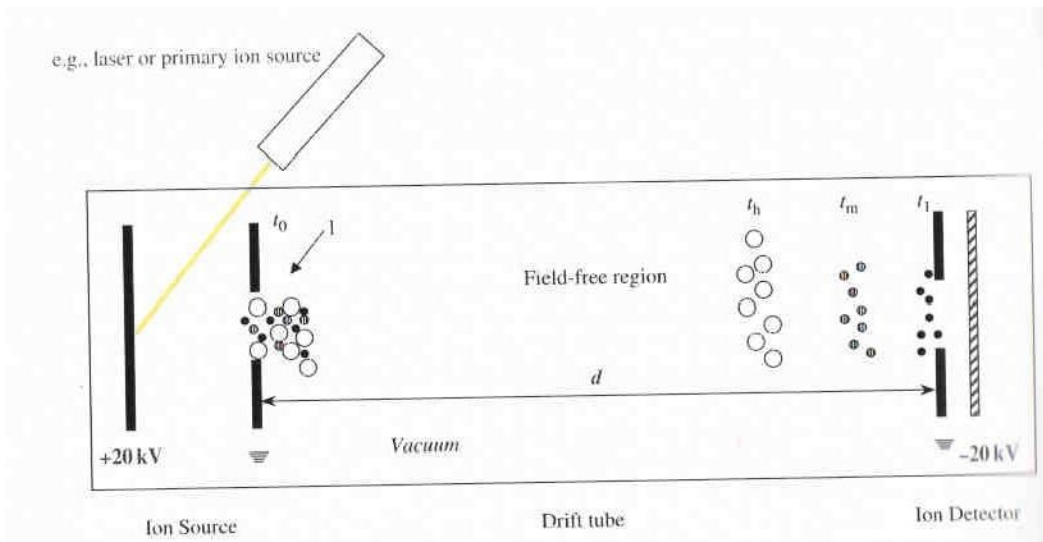
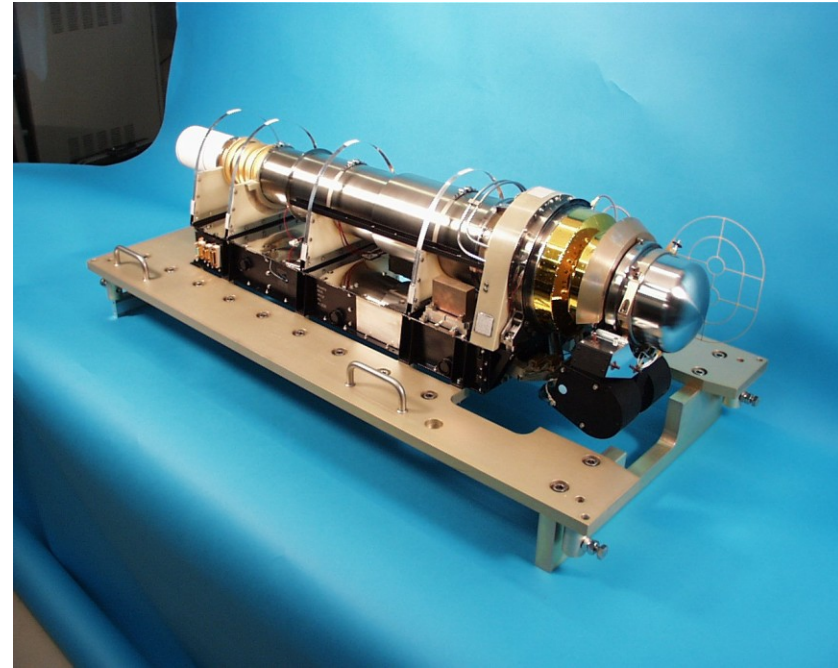
hmotnostní spektrometr

➤ time of flight (TOF)

nejjednodušší hmotnostní analyzátor

„prázdná“ letová trubice

separace iontů podle doby letu



lineární analyzátor

$$t = d/U_d \cdot \sqrt{(m/2ze)}$$

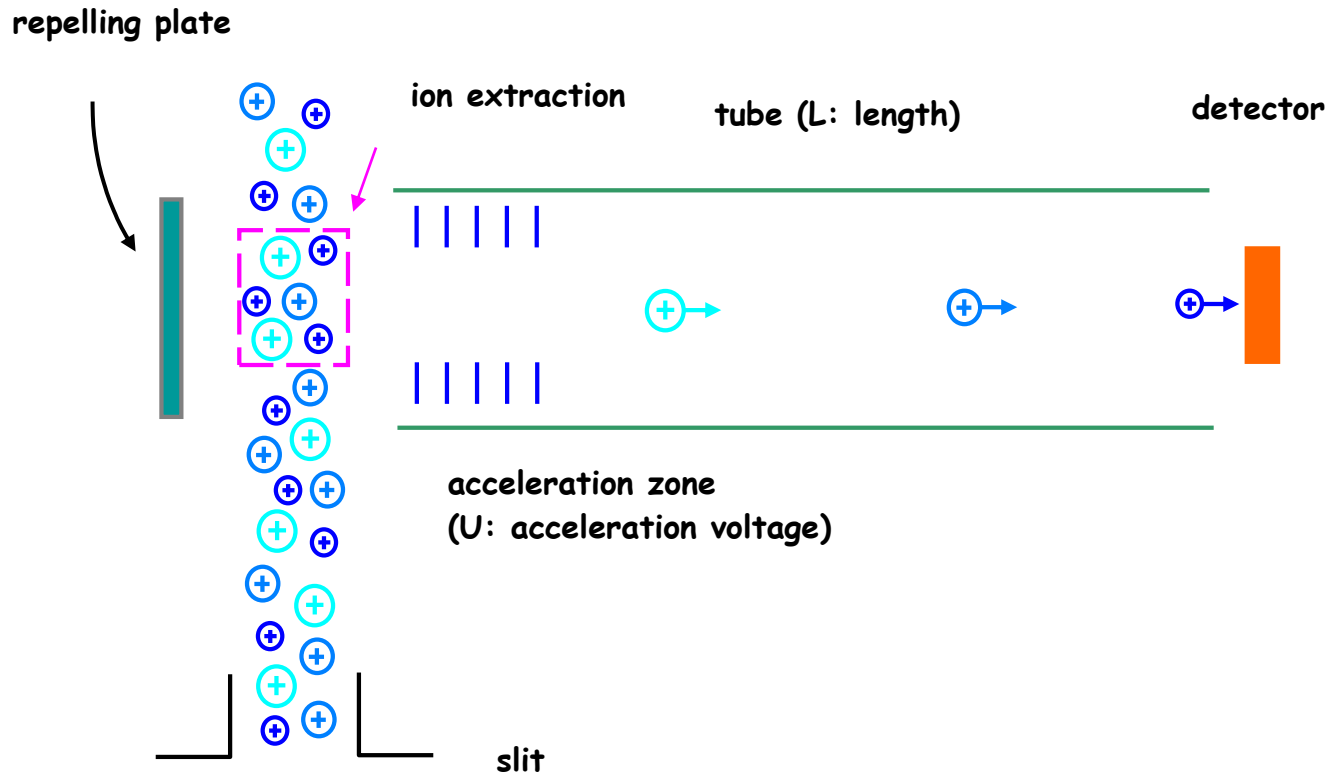
⇓

$$t \sim (m/z)^{1/2}$$

hmotnostní spektrometr

➤ time of flight (TOF)

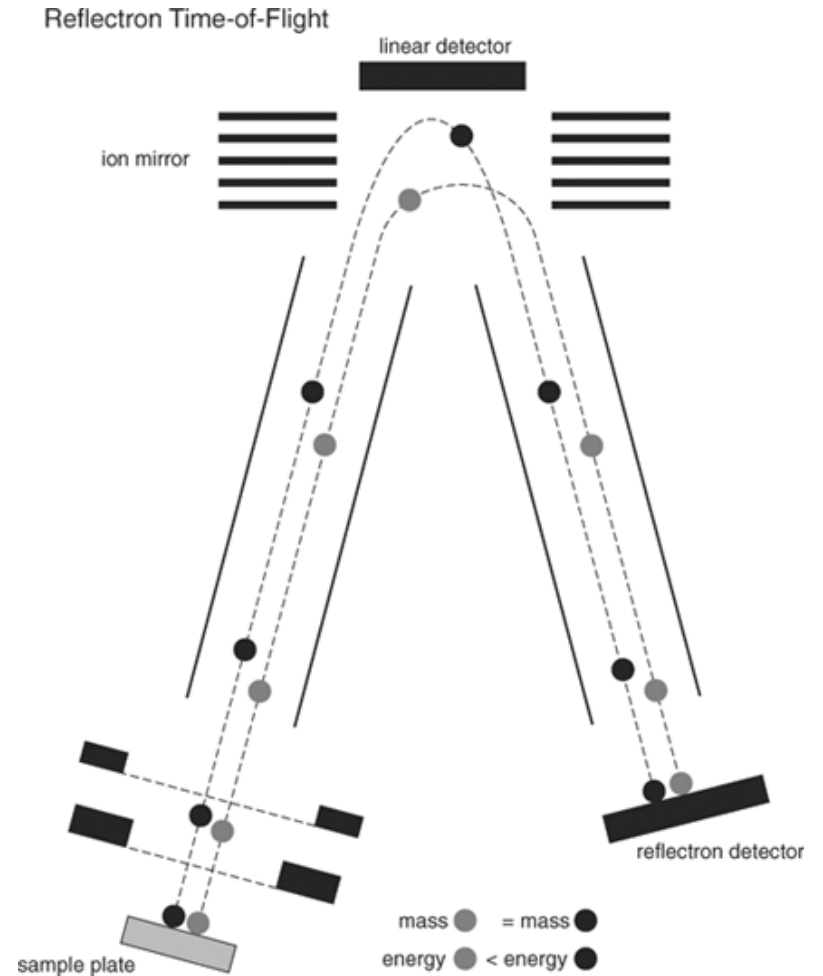
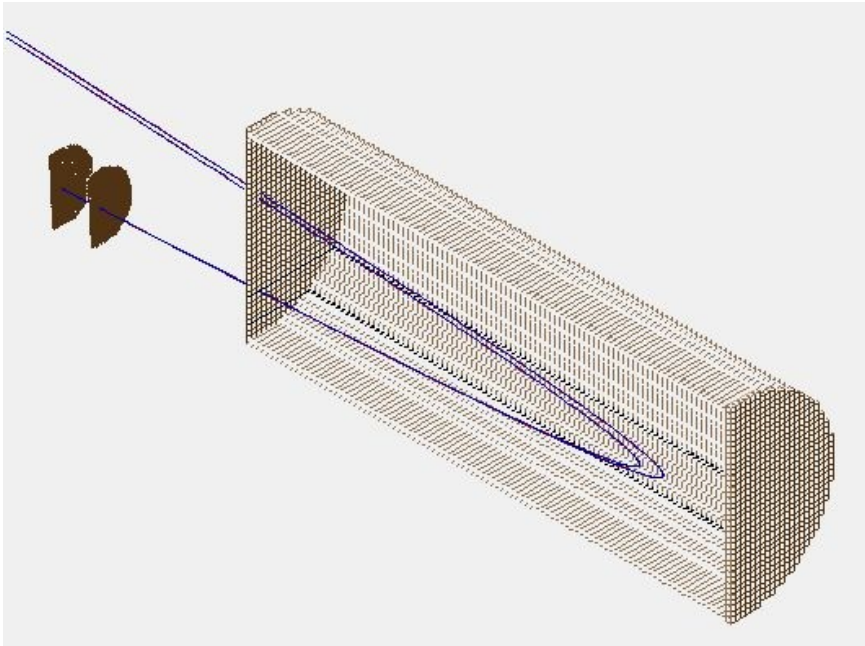
ortogonální extrakce – ionty jsou extrahovány pulsním polem kolmám ke směru toku iontů – lepší rozlišení



hmotnostní spektrometr

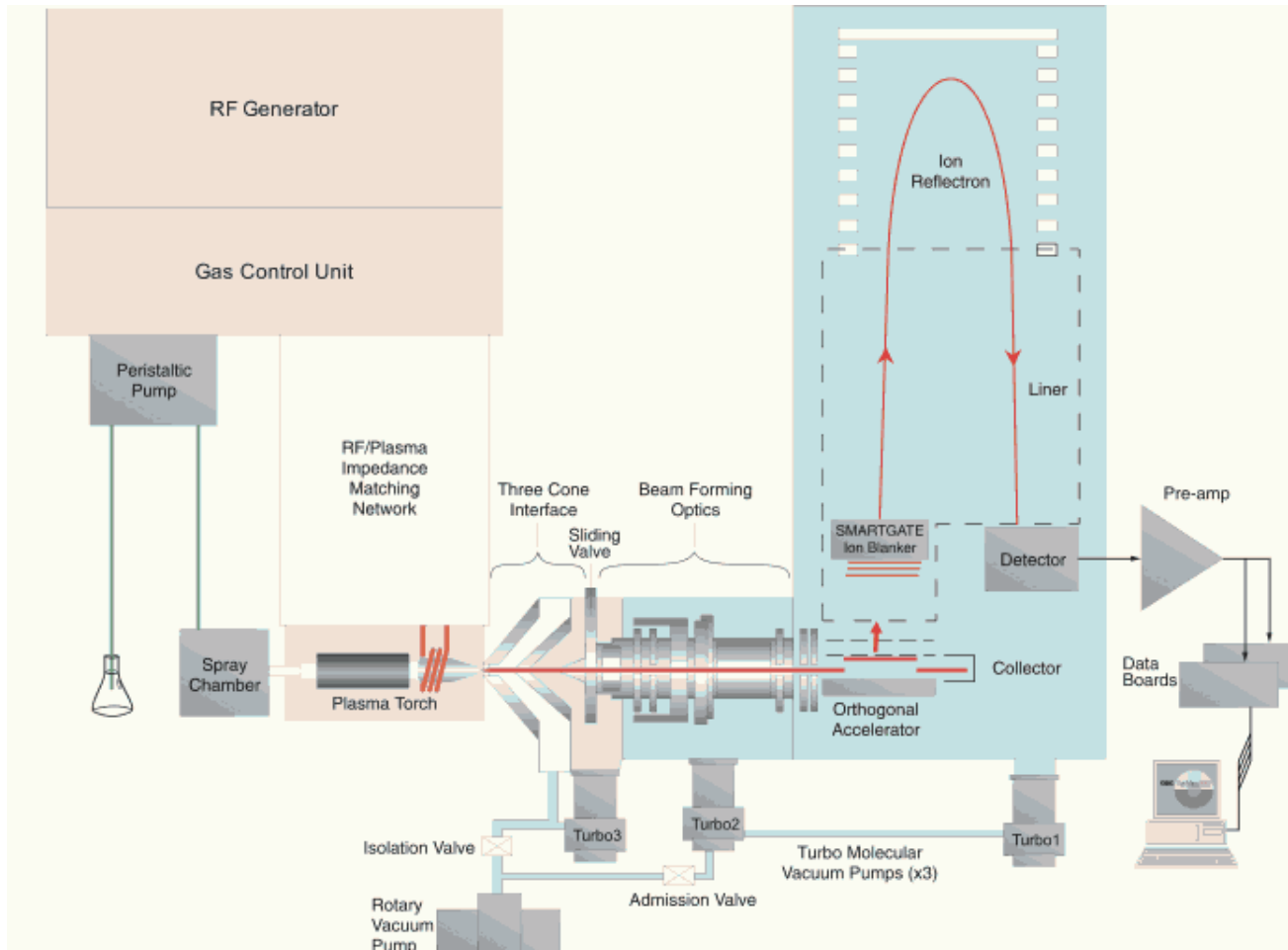
➤ time of flight (TOF)

reflektor (reflektron) – iontové zrcadlo;
„zaostření“ iontů, aby na detektor
dopadly současně – zlepšení rozlišení



hmotnostní spektrometr

➤ ICP-TOF (GBC)

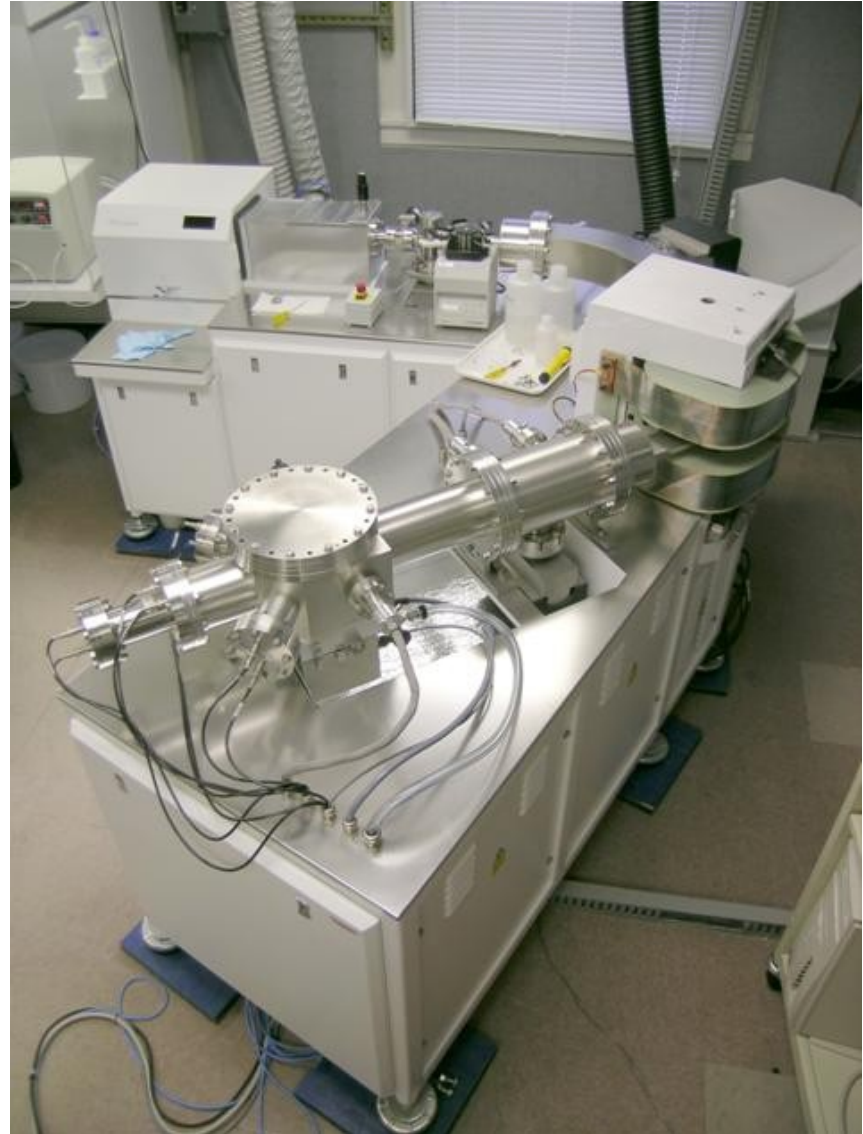


hmotnostní spektrometr

➤ statické analyzátořy

elektrostatický sektor

magnetický sektor



hmotnostní spektrometr

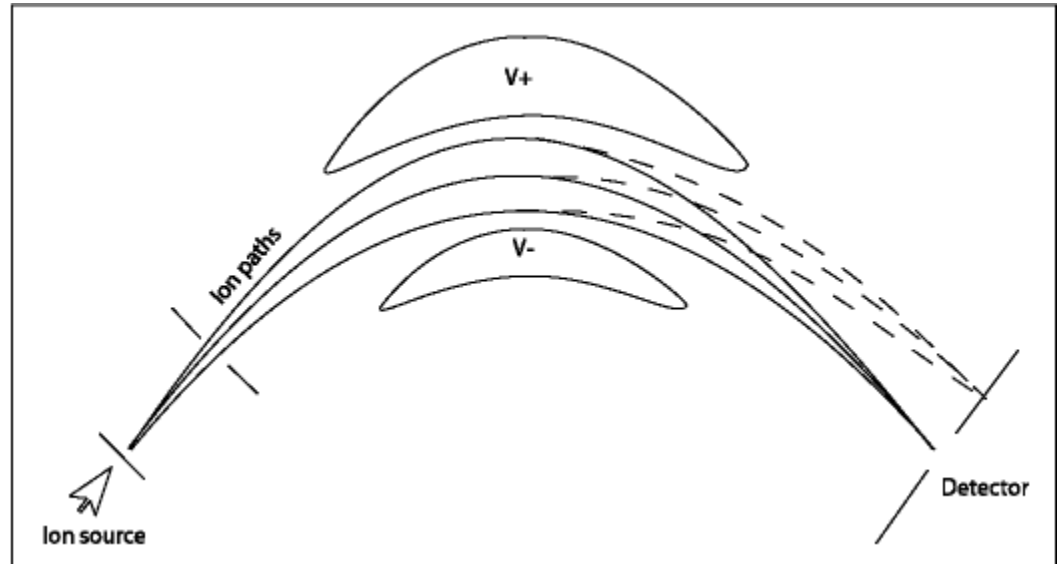
➤ elektrostatický sektor (E, ESA)

separace iontů v elektrickém poli dle jejich kinetické energie

$$r = 2U/E$$

U – energie iontu, E – intenzita elektrického pole

poloměr zakřivení je úměrný kinetické energii iontu a **nezávisí** na m/z => mononergetický svazek iontů dopadne na detektor současně



hmotnostní spektrometr

➤ magnetický sektor (B, MAG)

separace iontů v magnetické poli dle jejich m/z

$$m/z = B^2 r^2 / 2U$$

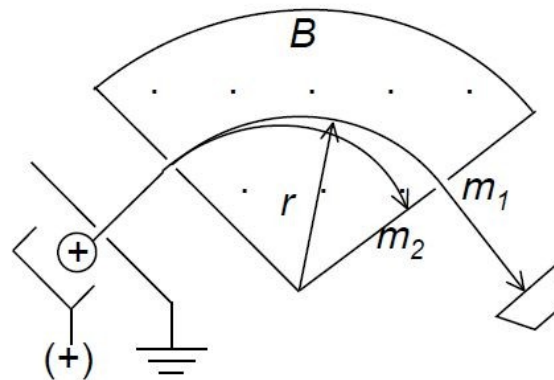
B – magnetická indukce

výběr vhodného m/z :

posun výstupní štěrby

změnou U (problém s nízkou extrakční účinností)

změnou B



$$m_1/z_1 > m_2/z_2$$

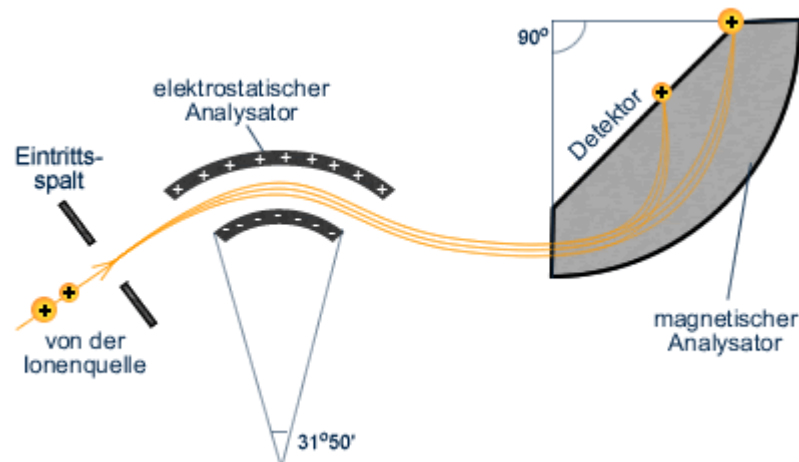
hmotnostní spektrometr

➤ tandemové přístroje

kombinace elektrostatického a magnetického analyzátoru

EB tandem – ESA – výběr iontů s určitou kinetickou energií
MAG – analýza m/z

Mattauch-Herzog geometrie – $31,8^\circ$ ESA + 90° MAG, vhodné pro plošné detektory



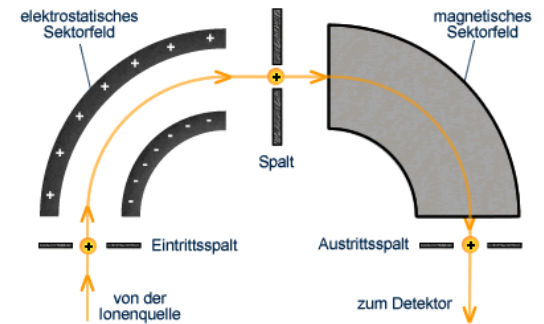
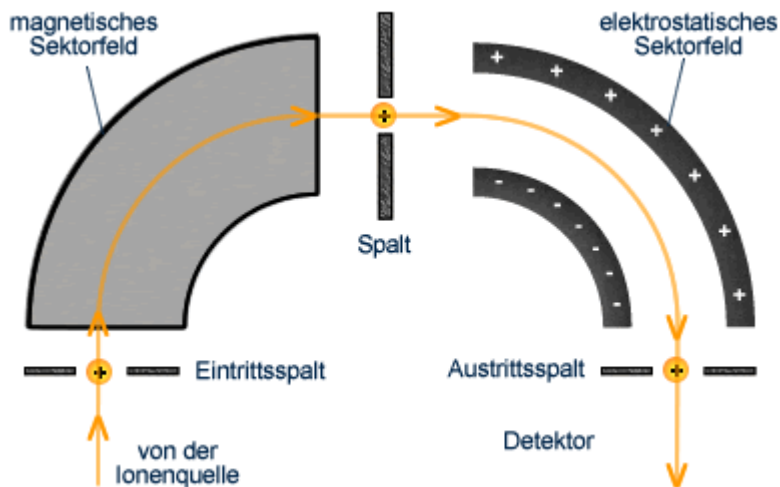
hmotnostní spektrometr

➤ tandemové přístroje

BE tandem – MAG – hmotnostní filtr

ESA – analýza iontů dle kinetické energie

reverzní Nier-Johnson geometrie – 90° MAG + 90° ESA, vhodné pro skenovací spektrometry



přímý Nier-Johnson (EB) se používá v organické MS

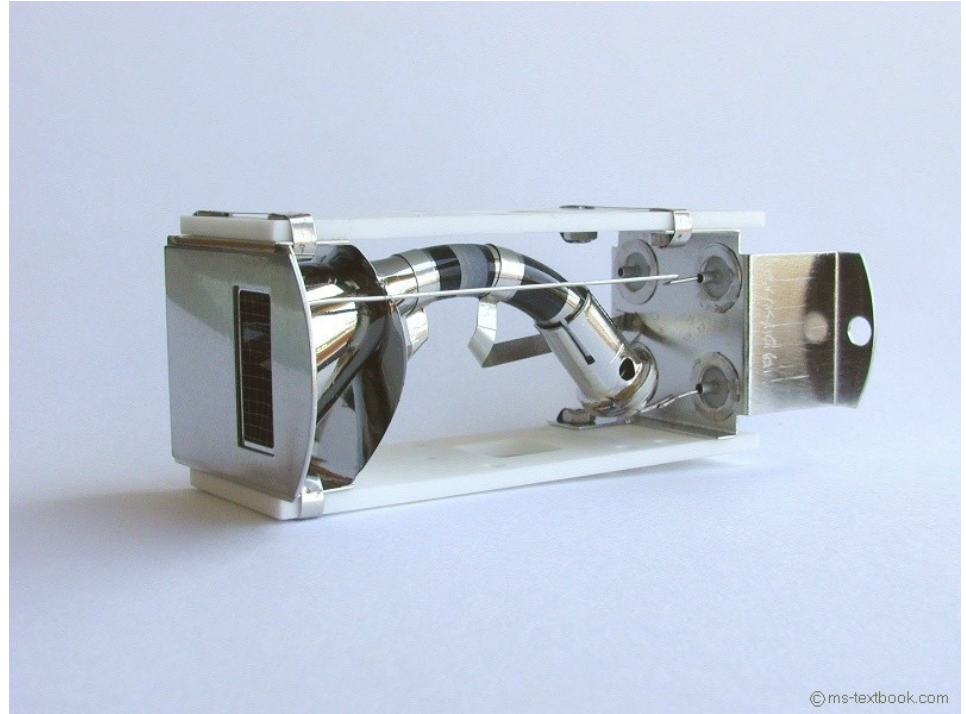
hmotnostní spektrometr

➤ detektory

elektronový násobič

channeltron

Faradayův pohár



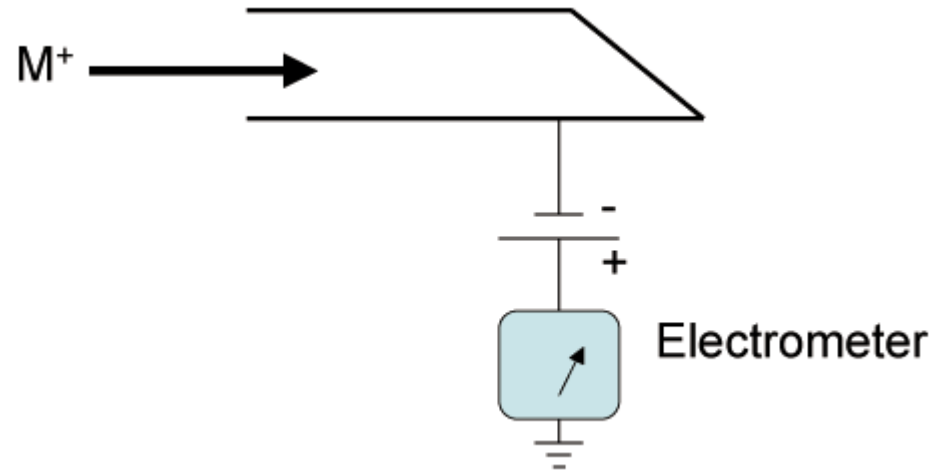
hmotnostní spektrometr

➤ Faradayův pohár

nízká citlivost

pro přesné měření iontů zejména v případě vysokých iontových proudů

součást tzv. multikolektorů



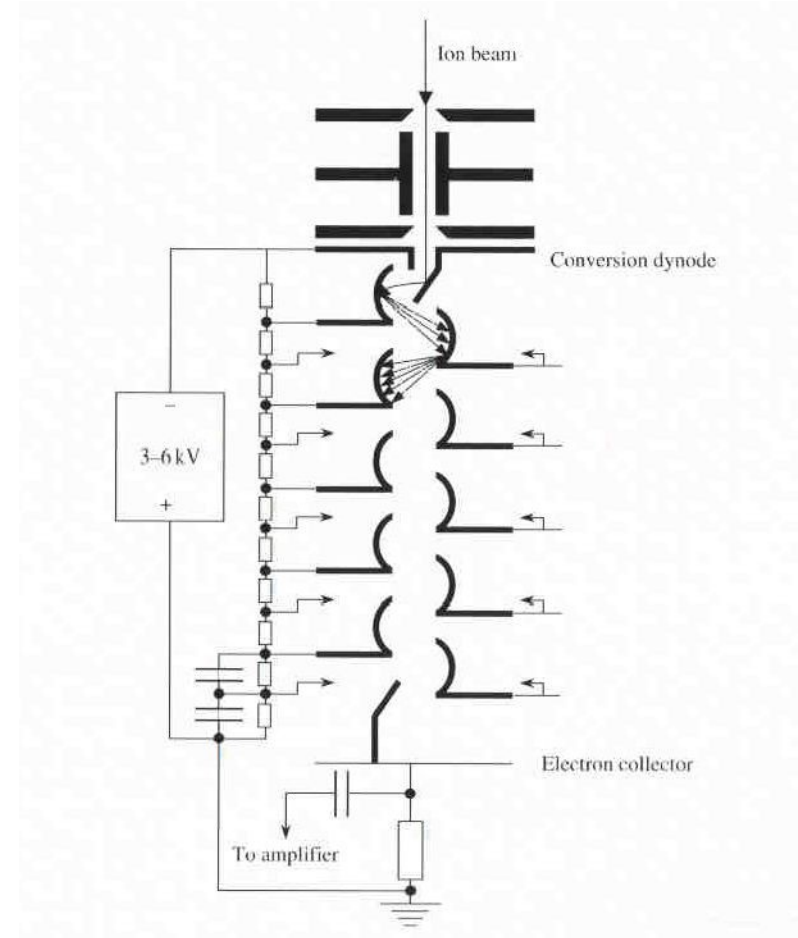
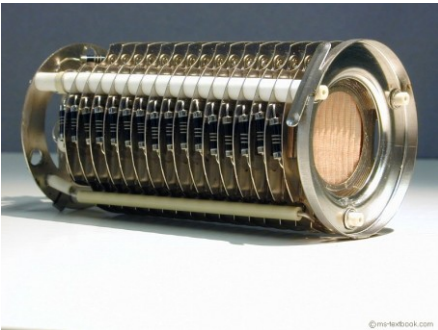
hmotnostní spektrometr

➤ elektronový násobič

obdobá fotonásobiče z ICP-OES

série dynod s klesajícím potenciálem +
kolektor elektronů

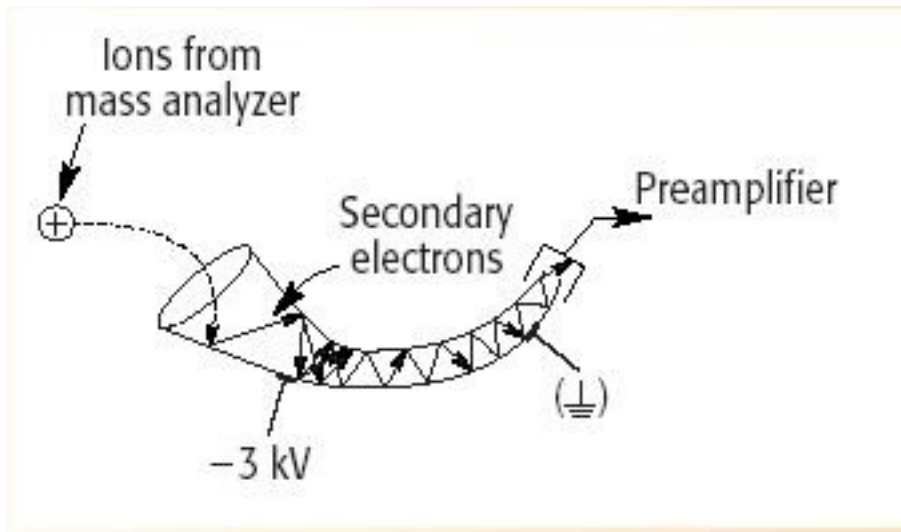
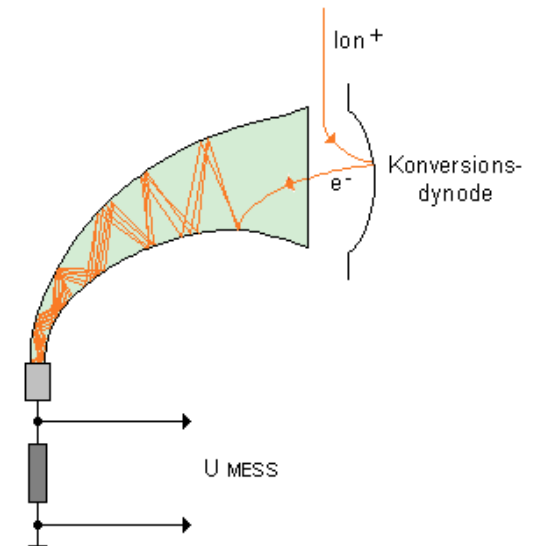
pokles potenciálu je diskrétní



hmotnostní spektrometr

➤ channeltron

trubice s polovodičovou vrstvou
s kontinuálně klesajícím potenciálem (rozdíl
proti elektronovému násobiči)



Příprava vzorků pro laserovou ablaci

obsah

- laserová abalce vs. roztoková analýza
- příprava kompaktních materiálů
- příprava práškových materiálů
- problémy LA
- kalibrace

LA vs. roztoková analýza

LA-ICP-MS

- ✓ minimální příprava vzorku
- ✓ minimální kontaminace
- ✓ laterálního mapování
- ✓ hloubkové profilování
- ✗ obtížná kvantifikace
- ✗ nehomogenity vzorku
- ✗ drahý laser

ICP-MS

- ✓ snadná kvantifikace
- ✓ bulk analýza
- ✗ možná kontaminace
- ✗ časová náročnost rozkladu vzorku

obecný postup

➤ 2 zásadní informace:

bulk nebo lokální analýza?

práškový nebo kompaktní vzorek

kompaktní vzorky

bulk analýza – homogenní vzorky

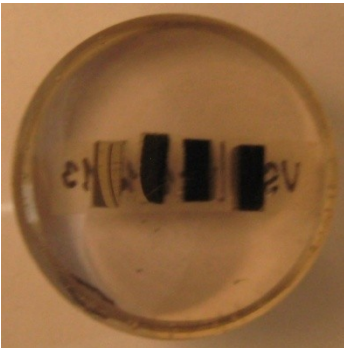
laterální mapování – nehomogenní vzorky

- nábrus v pryskyřice – broušení a leštění povrchu
- výbrus na podložním sklíčku (typicky 30 um)
- umístění do plastické hmoty

kompaktní vzorky

nábrus v pryskyřice

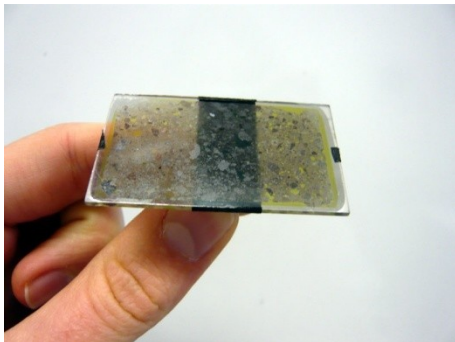
- zalití, broušení a leštění povrchu
 - ✓ snadná manipulovatelnost
 - ✓ rovný povrch vzorku
 - ✓ standardní rozměry epoxy tablet
- ✗ zničení vzorku => nepoužitelné pro vzácné vzorky



kompaktní vzorky

výbrus na podložním sklíčku

- tloušťka výbrusů od X um do XXX um
- ✓ snadná manipulovatelnost
- ✓ rovný povrch vzorku
- ✗ zničení vzorku => nepoužitelné pro vzácné vzorky
- ✗ možnost „propálení“ výbrusu



kompaktní vzorky

umístění v plastické hmotě

➤ pro vzácné vzorky

✓ snadná manipulovatelnost

✘ povrch vzorku není rovný => problémy se zaostřením záření

práškové vzorky

✓ bulk analýza

✗ laterální mapování

➤ mletí (mlýn)

➤ homogenizace (mlýn)

➤ příprava kompaktních tablet (lisování, tavení, odlévání)

práškové vzorky

mletí a homogenizace

➤ mlýny

planetové

oscilační

nožové

diskové

hmoždířové

čelistové



práškové vzorky

mletí a homogenizace

➤ planetový mlýn

mletí středně tvrdých až tvrdých materiálů (keramika, křemen, kosti, půdy ...)

suché i mokré mletí

materiál mlýnu: WC, ZrO₂, achát, slinovaný Al₂O₃

rychlost otáček: 30-400 min⁻¹

velikost částic: až 0,001 mm



práškové vzorky

mletí a homogenizace

➤ oscilační mlýn

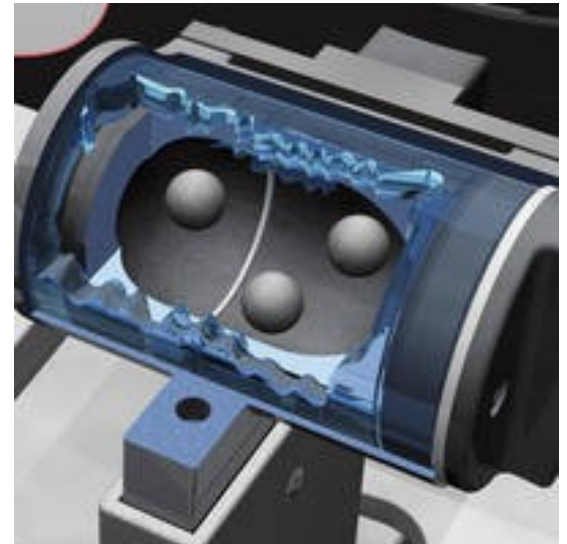
mletí středně tvrdých, měkkých, elastických i vláknitých materiálů (řasy, jehličí, kůra, dřevo)

suché, mokré mletí i kryogenní mletí (až -196°C)

materiál mlýnu: tvrzená ocel, nerezová ocel

frekvence vibrací: 3-25 Hz

velikost částic: až 0,005 mm



práškové vzorky

mletí a homogenizace

➤ hmoždířový mlýn

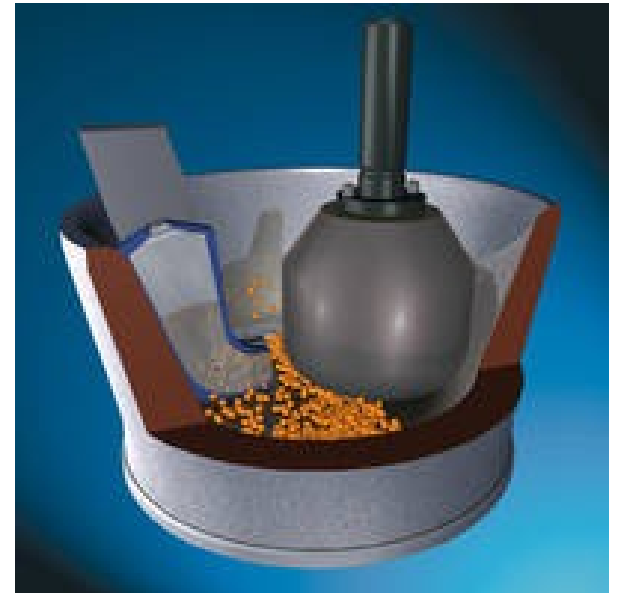
mletí měkkých až středně tvrdých materiálů (drogy, farmaceutika, půdy, popel, potrava, soli ...)

suché i mokré mletí

materiál mlýnu: WC, ZrO_2 , achát, slinovaný Al_2O_3

rychlost otáček: 100 min^{-1}

velikost částic: $< 0,010 \text{ mm}$



práškové vzorky

příprava tablet

- lisování
- odlévání
- tavení
- sol-gel tablety

práškové vzorky

příprava tablet

➤ lisování bez pojiva

- ✓ rychlost přípravy
- ✓ neředění vzorku

✗ malá soudržnost tablet

✗ vliv různé matrice vzorku

➤ lisování s pojivem

(celulóza, Ag, Al, teflon, grafit, PE, PVC ...)

✓ jednotná matrice => potlačení matrix efektu

✓ pevné a soudržné tablety

✗ nutnost homogenizace směsi vzorek-pojivo => prodloužení doby přípravy

✗ ředění vzorku

✗ možná kontaminace



práškové vzorky

příprava tablet

➤ lisování

hydraulické lisy – tlak 5-100 MPa

doba lisování – vteřiny až minuty (v závislosti na lisovaném materiálu)

velikost – X mm – X cm

použití pojiv: celulóza, práškové kovy, teflon, PE, PVC ...

práškové vzorky

příprava tablet

➤ odlévání

smíchání vzorku s pojivem (polyuretanová pryskyřice, epoxidová pryskyřice ...)

homogenizace ve vakuu (odstranění vzduchových bublin)

naplnění lukoprenových formiček (\varnothing 25 mm)

tuhnutí směsi

práškové vzorky

příprava tablet

➤ sol-gel technika

smíchání vzorku s tetraethoxy silanem => kapalná směs; 3 h ultrazvuk + 75°C; vznik gelu, vysušení a následné vylisování do formy tablet

možnost přidání porovnávacího prvku – dokonalá homogenizace oproti klasické přípravě tablet

kalibrace

zásadní problém ablačních metod – nedostatek kalibračních standardů

příprava vlastních kalibračních materiálů s vhodnou maticí

pro každý typ matrice nutný kalibrační materiál

kalibrace

➤ **matrix matched kalibrace**

kalibrace s přizpůsobenou maticí – různý průběh ablačních dějů pro odlišné matrice

kalibrační standardy

certifikované referenční materiály – je jich nedostatek (pouze základní typy matic), drahé

příprava vlastních kalibračních materiálů – lisování ve formě tablet

kalibrace

➤ **matrix matched kalibrace**

použití porovnávacího prvku – eliminace kolísání energie laseru a ablace různého množství materiálu (standard – vzorek)

práškové materiály – přidání prvku, který se nevyskytuje ve vzorku (Sc, Au, Ge, In ...), přidání pevné látky nebo kapaliny

pevná látka – homogenizace se vzorkem

kapalina

kompaktní materiál – nemožnost přidání porovnávacího prvku => použití prvku z matrice vzorku – homogenní rozložení po celém vzorku, makrokomponenta. stanovení jeho obsahu jinou metodou (EPMA, XRF ...)

kalibrace

➤ normalizace na sumu signálů izotopů

měření všech možných prvků z matrice

$$I(\text{Fe})_{\text{abund}} = I(^{56}\text{Fe})_{\text{corr}} / \text{zastoupení}(^{56}\text{Fe})$$

$$I(\text{Li})_{\text{abund}}, I(\text{Na})_{\text{abund}}, I(\text{Ni})_{\text{abund}}, I(\text{Cr})_{\text{abund}}, \dots \Rightarrow \sum I_{\text{abund}}$$

$$\text{obsah}_{\text{Fe}} = I(\text{Fe})_{\text{abund}} / \sum I_{\text{abund}} * 100 (\%)$$

není potřeba kalibrační standardy
použitelnost jen pro nekomplikované matrice

kalibrace

➤ dvojí vzorkování

zmlžování kapalného standardu

- ✓ snadná přístupnost kalibračních materiálů
- × odlišná odezva pro suchý a mokrý aerosol

➤ přímá ablace kapalin

- ✓ obnovitelný povrch standardu
- × různá ablační účinnost kapalného a pevného vzorku

Aplikace

Aplikace LA-ICP-MS

- Laterální mapování
- Forenzní analýza
- Mapování biologických materiálů
- Studium předmětů kulturního dědictví
- „Bulk“ analýza
- Využití v jaderném průmyslu

Laterální mapování

➤ EPMA vs. LA-ICP-MS

+ LA-ICP-MS	+ EPMA
minimální příprava vzorku	lepší laterální rozlišení
lepší detekční limity	zavedená metoda

➤ závislost LOD na velikosti ablačního kráteru (0,4 mg kg⁻¹ Cu pro 127 μm; 18 mg kg⁻¹ Cu pro 16 μm)¹

¹ C. Latkoczy et al., Appl. Surf. Sci. (2005) 252: 127-132

Laterální mapování

- EPMA + LA-ICP-MS¹ – srovnání na Mg slitinách; kvantifikace – normalizace signálu; LA vhodná pro nízké obsahy prvků (Fe, Co)

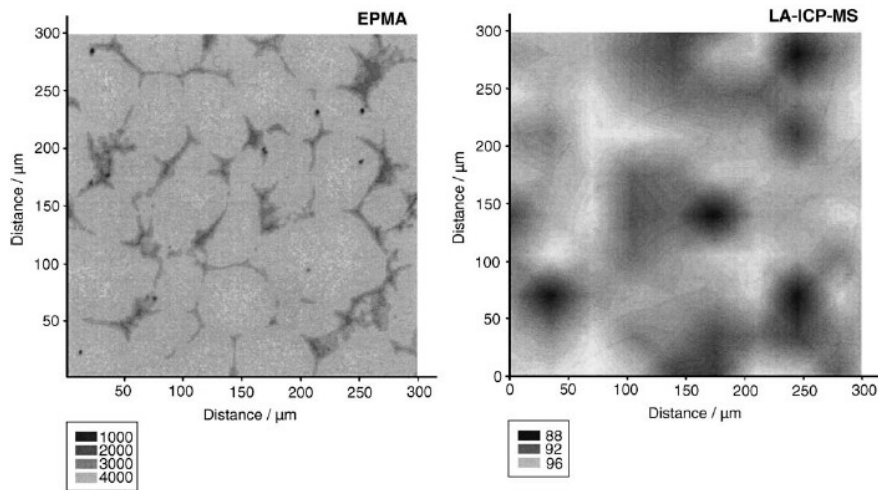
$$I_{\text{corr}}^{\text{isotope1}} = I_{\text{signal}}^{\text{isotope1}} - I_{\text{blank}}^{\text{isotope1}} \quad (1)$$

In a next step, the corrected signals (I_{corr}) were abundance-corrected (a_{isotope1}) for each isotope to give the elemental intensities (Eq. (2)):

$$\frac{I_{\text{corr}}^{\text{isotope1}}}{a_{\text{isotope1}}} \times 100 = I^{\text{element1}} \quad (2)$$

Finally, the element intensities (I^{element1}) were normalized to the sum of all element intensities to give the concentration of each element (C^{element1}) in wt%:

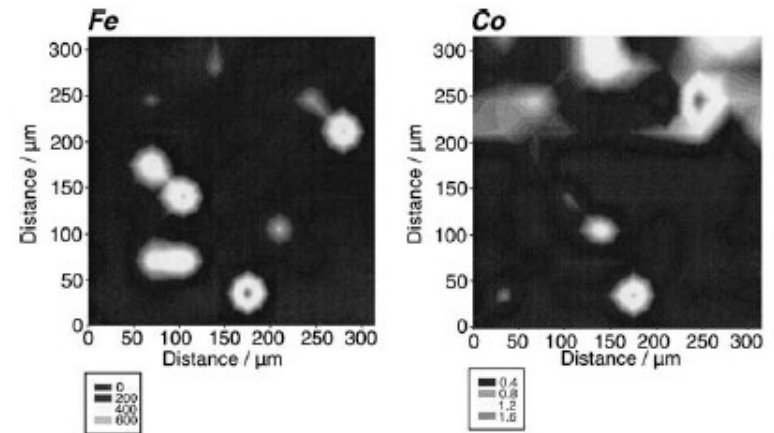
$$\frac{I^{\text{element1}}}{\sum_1^x I^{\text{element}}} \times 100 = C^{\text{element1}} \quad (3)$$



Comparison of quantitative results for main elements obtained by EPMA and LA-ICP-MS

	EPMA			LA-ICP-MS		
	Average ± S.D.	Min	Max	Average ± S.D.	Min	Max
Mg	95.2 ± 2.5	82.2	97.5	93.1 ± 2.6	85.8	97.1
Al	4.4 ± 2.3	2.3	15.6	5.6 ± 2.4	2.3	12.6
Zn	0.34 ± 0.28	0.15	2.17	0.47 ± 0.22	0.17	1.19

All values are given in wt%.



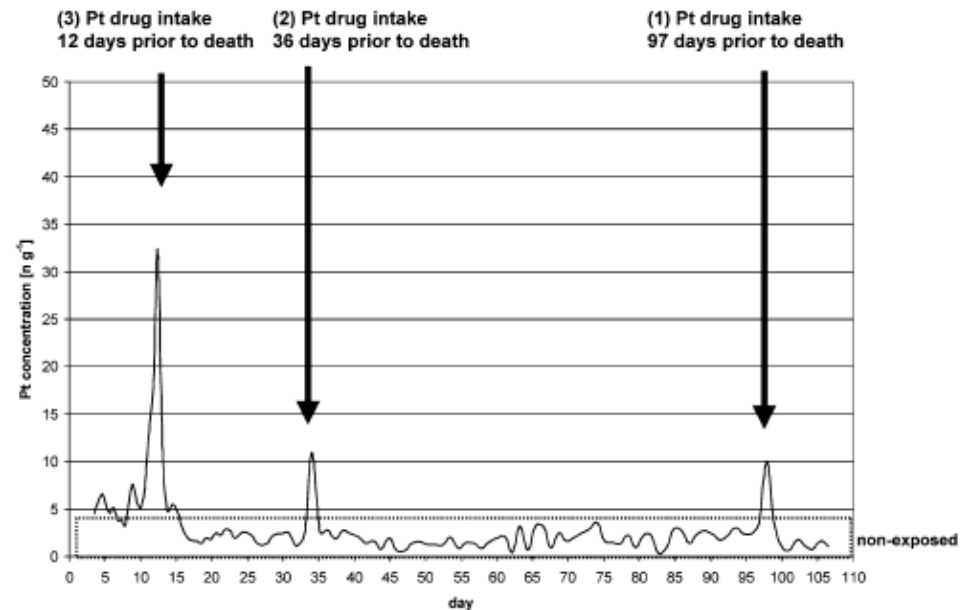
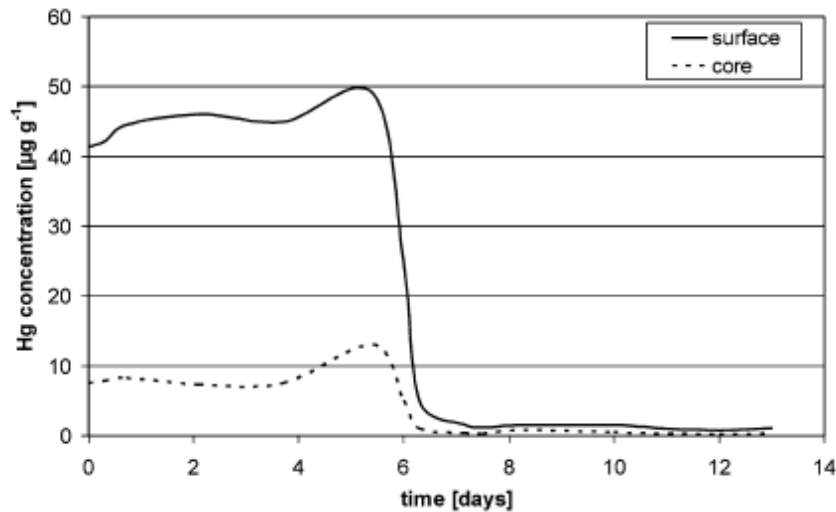
¹ C. Latkoczy et al., Appl. Surf. Sci. (2005) 252: 127-132

Forenzní analýza

- srovnávání prvkového složení
- srovnání izotopových poměrů
- lokální mikroanalýza

Forenzní analýza

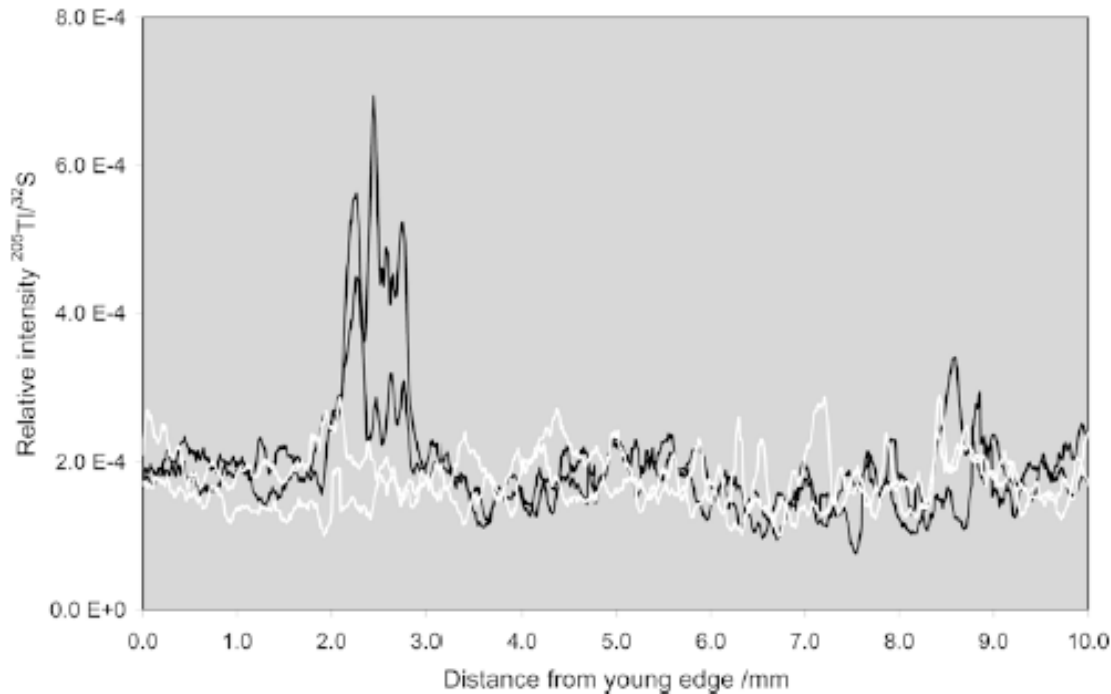
➤ Sledování intoxikace těžkými kovy¹ – vzorky vlasů sebevraha (otrava HgO) a pacienta léčeného cytostatiky (Pt)



¹ Ch. Stadlbauer et al., ABC (2005) 383: 500-508

Forenzní analýza

➤ Otrávila svého tchána?¹ – rodenticid obsahující Tl; bulk analýza nehtu pomocí GF-AAS potvrdila otravu; LA-ICP-MS – normalizace signálu Tl na ³²S



rychlost růstu nehtu:

0,5-1,2 mm/týden



podání jedu 2-5 týdnů před smrtí

¹ S. Hann et al., Legal Medicine (2005) 119: 35-39

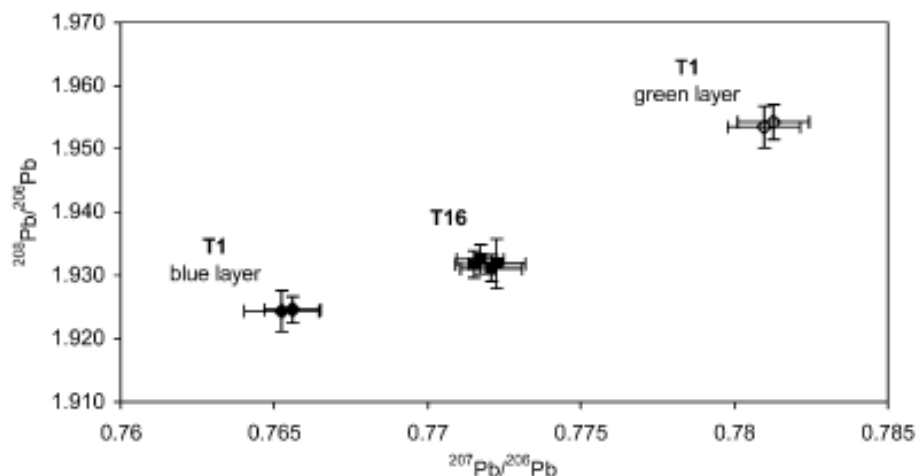
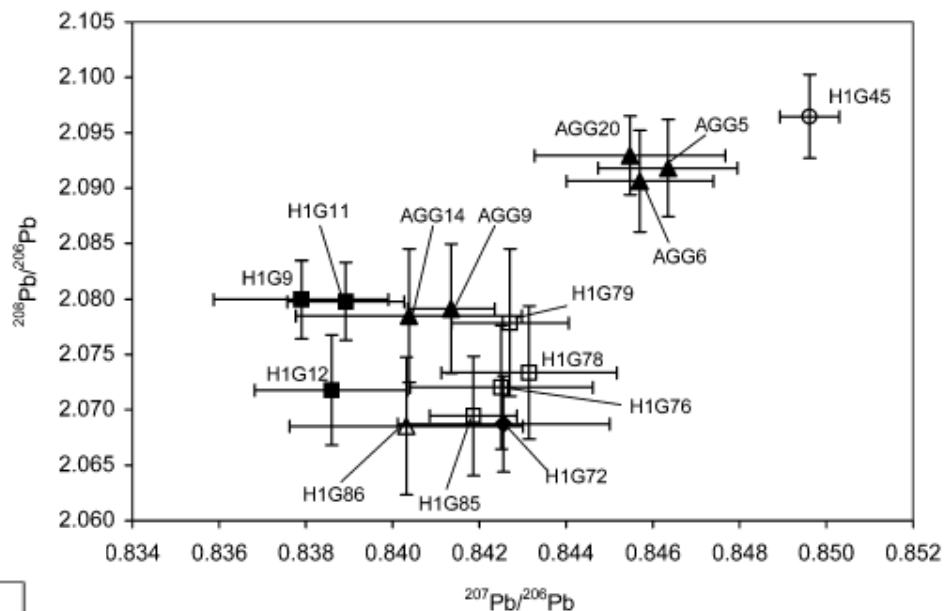
Studium předmětů kulturního dědictví

- Co to je?
- Odkud to je?
- Jak je to staré?
- izotopové poměry Pb; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$

Studium předmětů kulturního dědictví

➤ Charakterizace starověkých a secesních skleněných předmětů¹ – 2 vzorky od Tiffanyho, 15 vzorků z Efesu (1.-7. stol. n.l.), charakterizace podle izotopových poměrů Pb

Sample	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
AGG5	15.6	1.26	2.6	68.1
AGG6	14.9	1.16	2.5	65.4
AGG9	13.7	1.22	2.7	69.7
AGG14	15.4	1.29	2.7	66.7
AGG20	15.3	1.34	3.0	66.8



Je možná klasifikace předmětů i v případě velmi podobného chem. složení

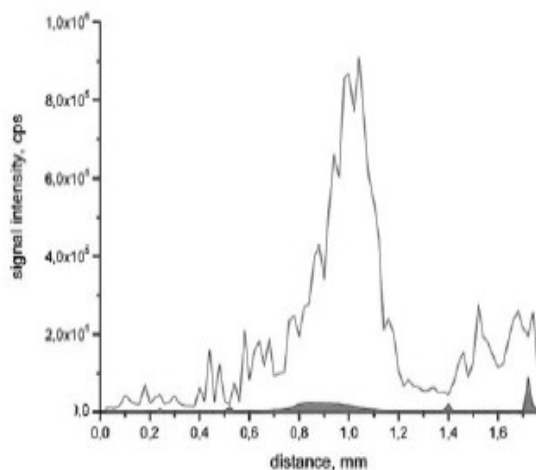
¹ G. Schultheis, et al., JAAS (2004) 19: 838-843

Studium předmětů kulturního dědictví

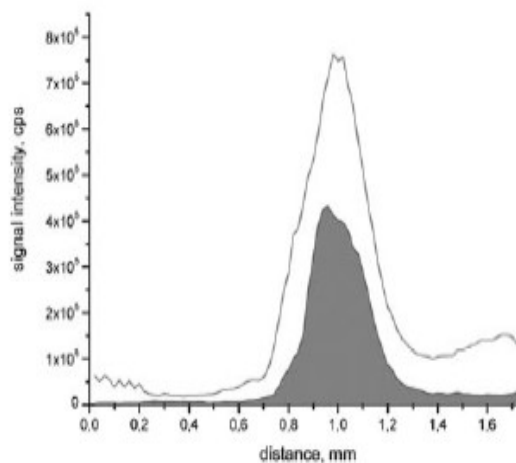
- Konzervace písemností¹ – Fe, Cu, Mn (železoduběnkový inkoust)
urychlují degradaci písemností – „*iron gall ink corrosion*“

A) Trebnik

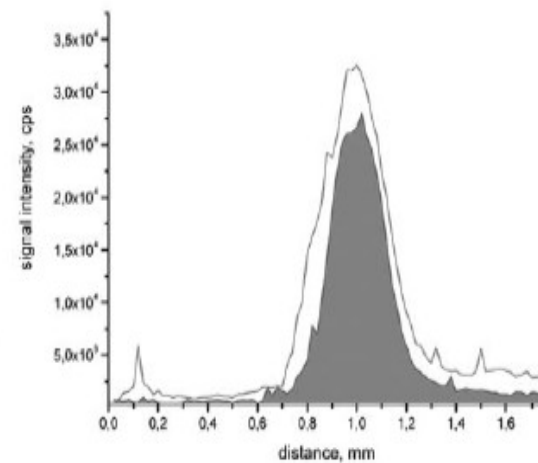
[⁵⁵Mn]



[⁵⁷Fe]



[⁶⁵Cu]



Results of signal versus time registration for investigated samples before (white area) and after (grey area) the extraction by DTPA

¹ B. Wagner et al., JAAS (2004) 19: 1325-1329

Analýza celkového obsahu (bulk analýza)

- výhodné zejména pro těžkorozložitelné materiály (WC, ZrO keramika, ...), pro analýzu vrstevnatých materiálů

- použití laserového paprsku s velkým průměrem => potlačení nehomogenit vzorku

Analýza celkového obsahu (bulk analýza)

➤ Těžko rozložitelné WC^{1,2} – příprava tablet s Ag pojivem, srovnání LA se zmlžováním roztoků, použití vnitřního standardu (Ge)

– srovnání sintrovaných WC (kompaktní) s práškovým WC; shoda ablací s XRF a PN-ICP-OES analýzami

Analytical line (nm)		Nb II 316.340			Ta II 263.558		
Sample no./Type	Method	% m/m	% RSD	$\frac{t}{\text{bias}} (\% \text{rel})$	% m/m	% RSD	$\frac{t}{\text{bias}} (\% \text{rel})$
554 S30/Cemented	XRF	1.55	3.0	2.263	3.93	2.2	0.544
	LA-ICP-OES	1.46	2.1	–	3.81	3.8	–
1060 U10/Cemented	XRF	1.45	3.3	0.264	3.75	3.1	1.732
	LA-ICP-OES	1.44	1.6	–	3.57	2.5	–
3152 S10/Binderless	PN-ICP-OES	3.10	1.0	2.966	8.00	1.0	0.358
	LA-ICP-OES	2.97	1.8	–4.1	7.94	2.8	–
4795 U10/Binderless	PN-ICP-OES	1.59	1.2	2.305	3.86	1.1	3.050
	LA-ICP-OES	1.65	1.9	–	4.10	2.5	6.2
3152 S10/Ag pellets	PN-ICP-OES	3.10	1.0	2.356	8.00	1.0	0.291
	LA-ICP-OES	3.20	1.6	–	8.04	2.2	–
4795 U10/Ag pellets	PN-ICP-OES	1.59	1.2	1.246	3.86	1.1	3.887
	LA-ICP-OES	1.56	1.8	–	3.62	2.1	–6.3

Analytical line	Co II 228.616 nm		
Calibrated range (% m/m)	3.09–22.69		
Centroid (% mm)	10.05		
Number of calibration samples (<i>m</i>)	13		
Internal standard	–	Ge	W
Slope (<i>b</i>)	1.39×10 ³	0.137	3.93
Standard deviation of slope (<i>s_b</i>)	0.56×10 ²	1.4×10 ^{–3}	6.2×10 ^{–2}
Intercept (<i>a</i>)	2.8×10 ³	(–0.055)	(1.04)
Standard deviation of intercept (<i>s_a</i>)	6.2×10 ²	(0.037)	(1.63)
Calculated <i>t</i> -test value for <i>a</i> (<i>t_a</i>)	4.463	1.475	0.635
<i>t</i> -test critical value (<i>t_{0.05; np-2}</i>)	2.026	2.026	2.026
Correlation coefficient (<i>r</i>)	0.9712	0.9892	0.9739
Uncertainty of centroid (% rel.)	±14.3	±8.9	±13.2
LDQ (% m/m)	1.0	0.06	0.09

¹ M. Holá, et. al., ABC (2003) 377: 1165-1174

² M. Holá, et al., Spectrochim B (2006) 61: 515-524

Analýza celkového obsahu (bulk analýza)

➤ Stanovení Pb v kondenzátorech – pocínovaný Cu-drát (vrstva $\approx 100 \mu\text{m}$); limit dle normy $700 \mu\text{g g}^{-1}$ Pb; srovnání výsledků LA-ICP-MS s PN-ICP-MS a EDXRF; navážka Sn vrstvy max. 1 mg !!!



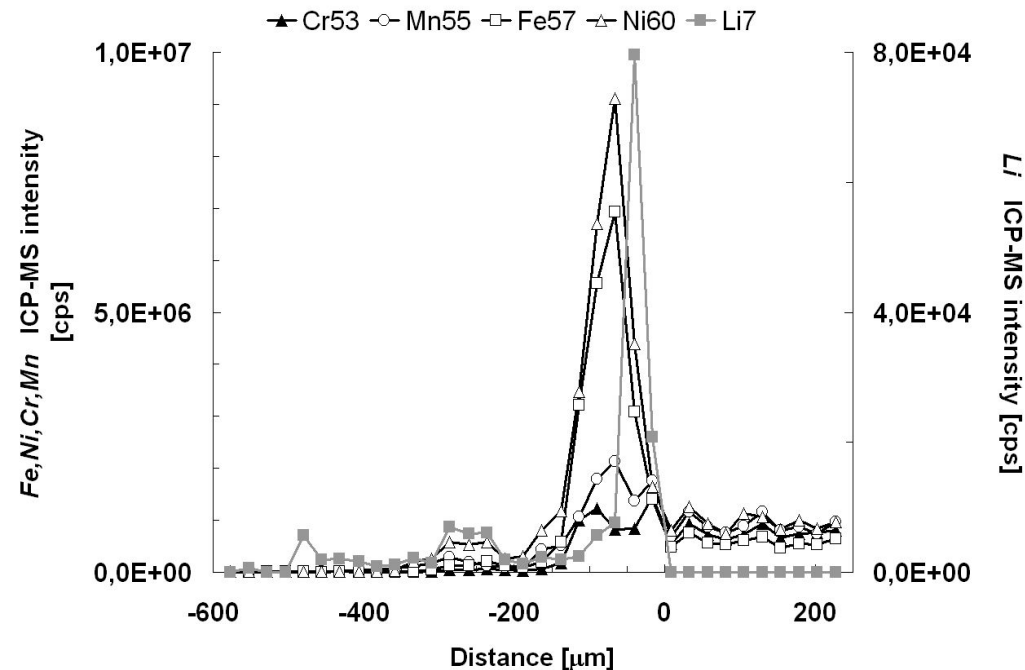
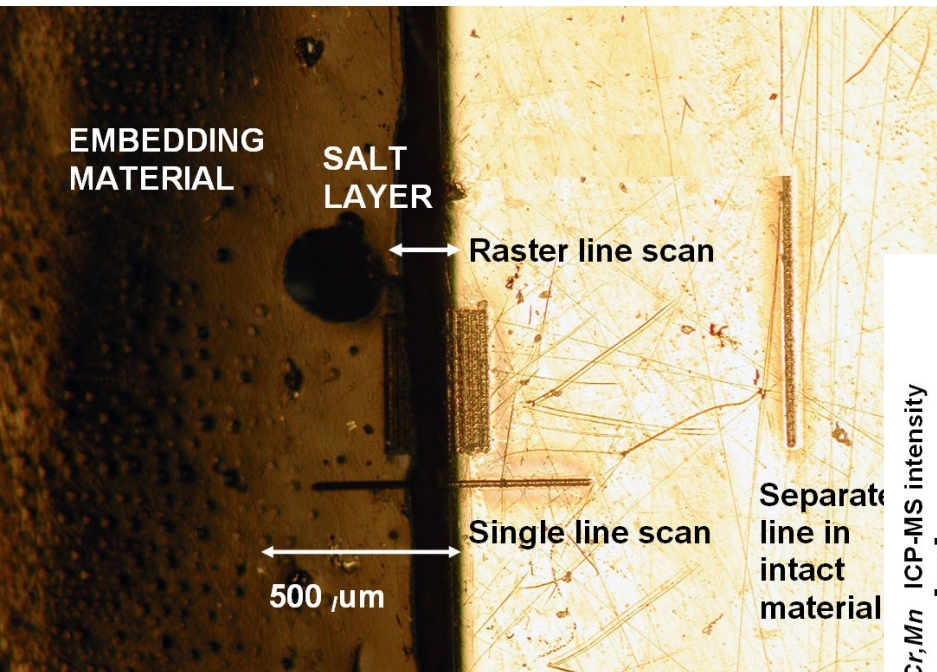
obsah Pb [mg kg^{-1}]				
XRF	LA-ICP-MS		PN-ICP-MS	
1020	1106	38	980	210
750	770	70	880	140
420	390	40	660	160

Využití v jaderném průmyslu

- důkaz kontaminace jaderným odpadem ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$; $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$)
- charakterizace jaderného paliva
- využití při vývoji nových typů reaktorů (transmutory, SFR)

Využití v jaderném průmyslu

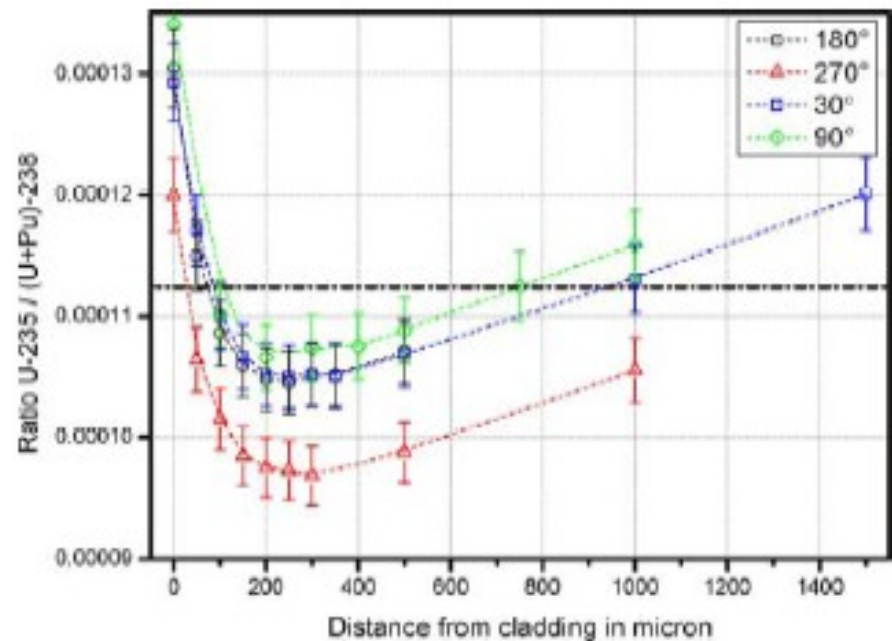
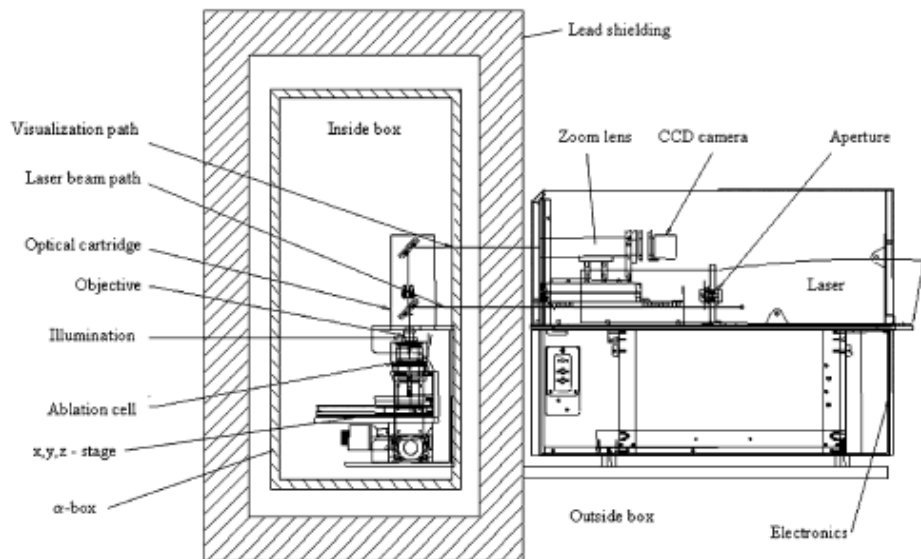
- Transmutory – jaderné zařízení využívající vyhořelé jaderné palivo a jaderný odpad; chladicí médium – tavená směs LiF-NaF; studium povrchu oceli „napadené“ směsí LiF-NaF



Využití v jaderném průmyslu

➤ Sodium-cooled fast reactor (SFR) – nový typ jaderných reaktorů; využití použitého paliva ze současných JE; studium interakce kapalný Na s CO_2

➤ Charakterizace jaderného paliva¹ – stanovení izotopového složení (klasifikace odpadů); charakterizace pomocí HPLC-ICP-MS a LA-ICP-MS; laterální rozložení je značně nehomogenní => špatná použitelnost LA-ICP-MS



¹ I. Gunther-Leopold et al., ABC (2008) 390: 503-510

Využití v jaderném průmyslu

➤ Analýza inkluzí v jaderném palivu¹ – 20 % štěpných produktů jaderného paliva tvoří plyny (Xe a Kr), které narušují strukturu palivového článku; kalibrace – dávkování plynného Xe

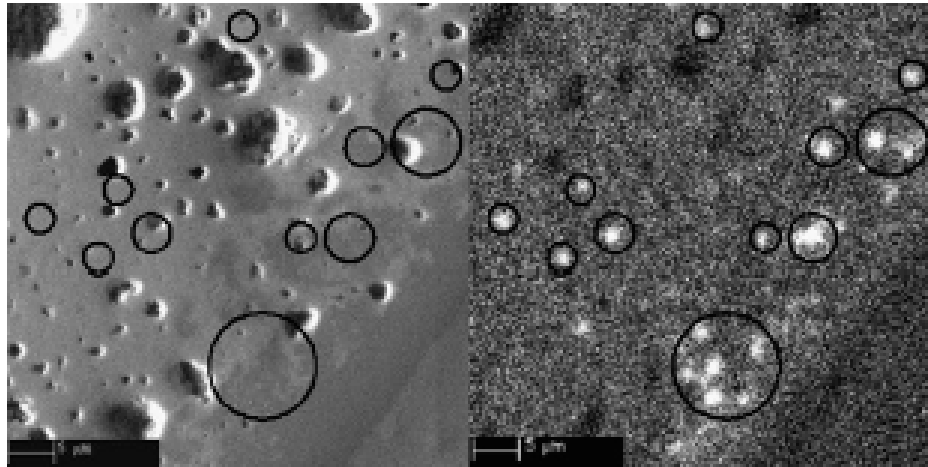


Fig. 9 EPMA SEM picture (left) and a qualitative elemental composition of Xe of the same region of the fuel (right). Light grey shaded spots within the marked circles on the right side represent high Xe concentrations. They are in regions of fuel where unopened pores are assumed to be. The depth resolution of the EPMA is around 1–2 μm.

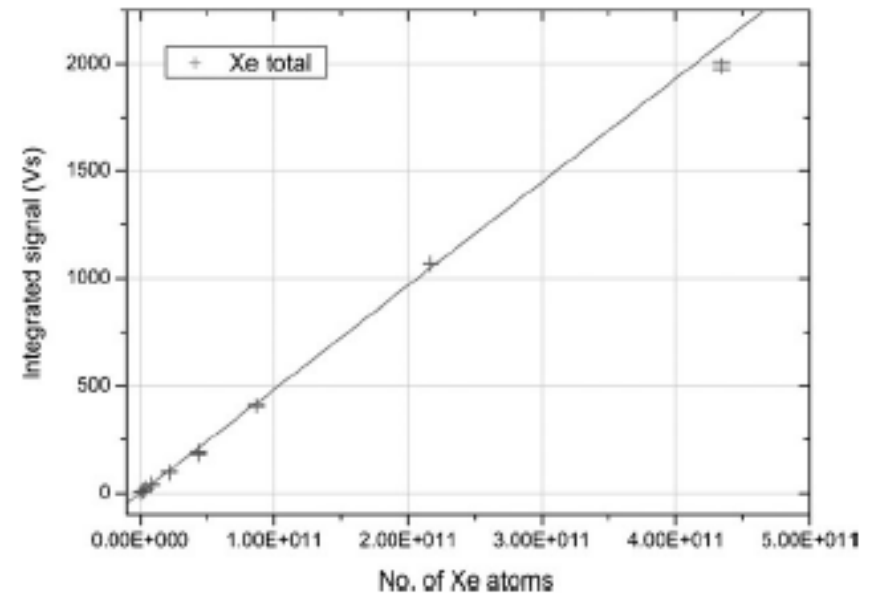


Fig. 4 Plot of the total amount of injected Xe atoms at two dilutions vs. measured signal. Regression coefficient: slope = $4.83 \times 10^{-9} \pm 0.4\%$, correlation = 0.99911; for the data values see Table 2.

¹ M. Horvath et al., JAAS (2007) 22: 1266-1274