

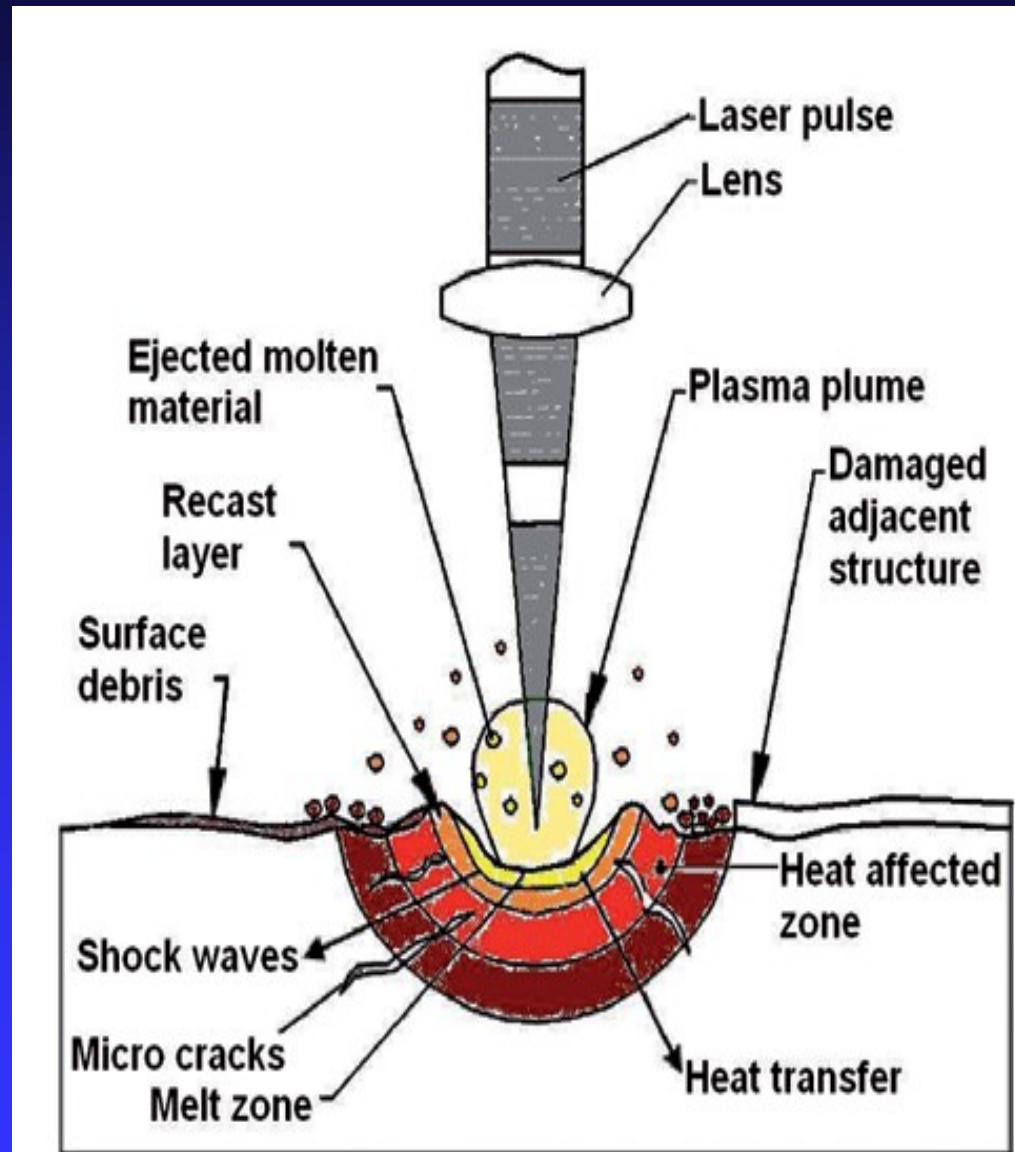
**Využití laserové ablace ve
spojení s ICP spektrometrií
(LA-ICP-OES, LA-ICP-MS)**

Laserová ablace

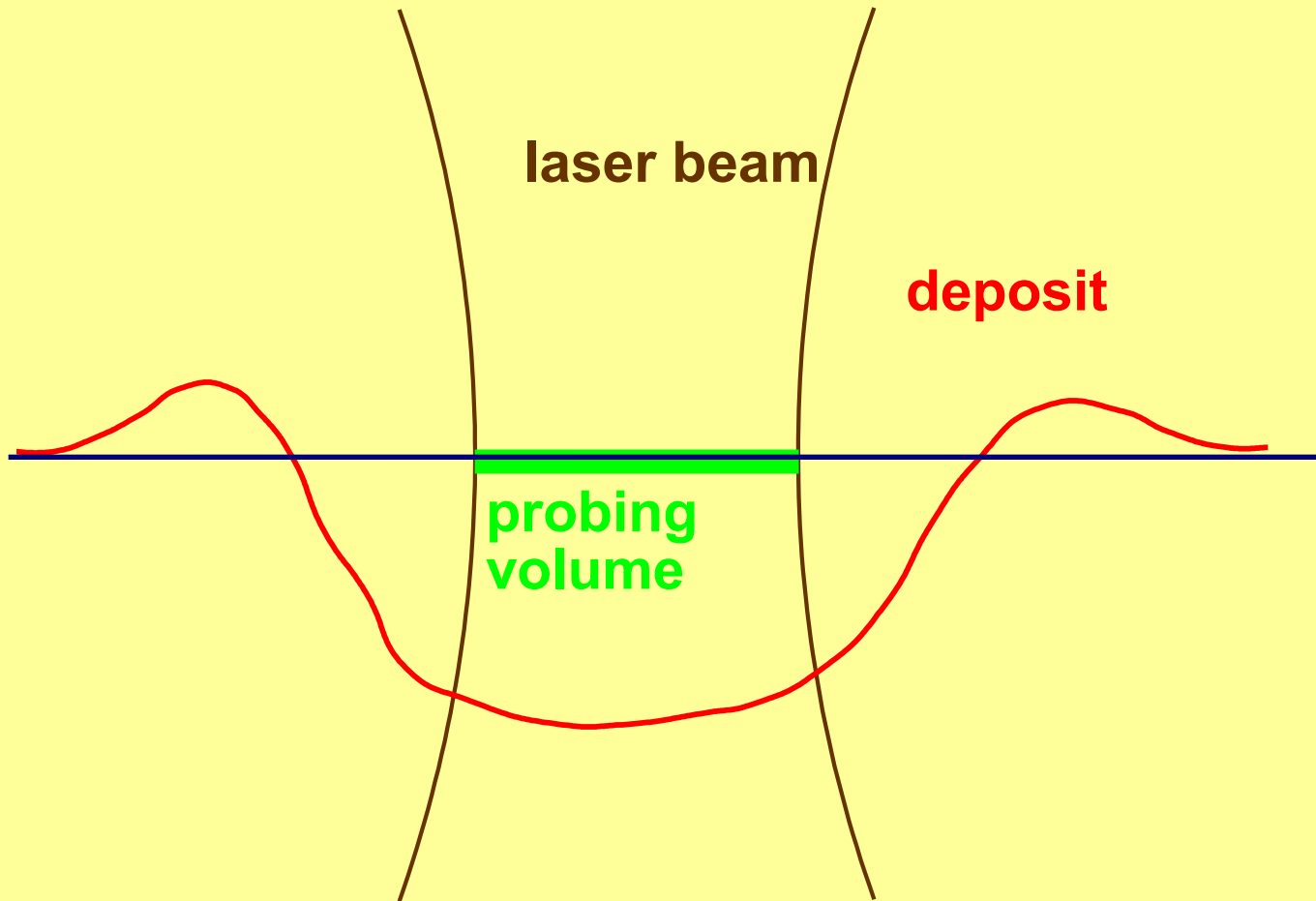
➤ explozivní interakce
zaostřeného laserového záření
s povrchem pevného
materiálu

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

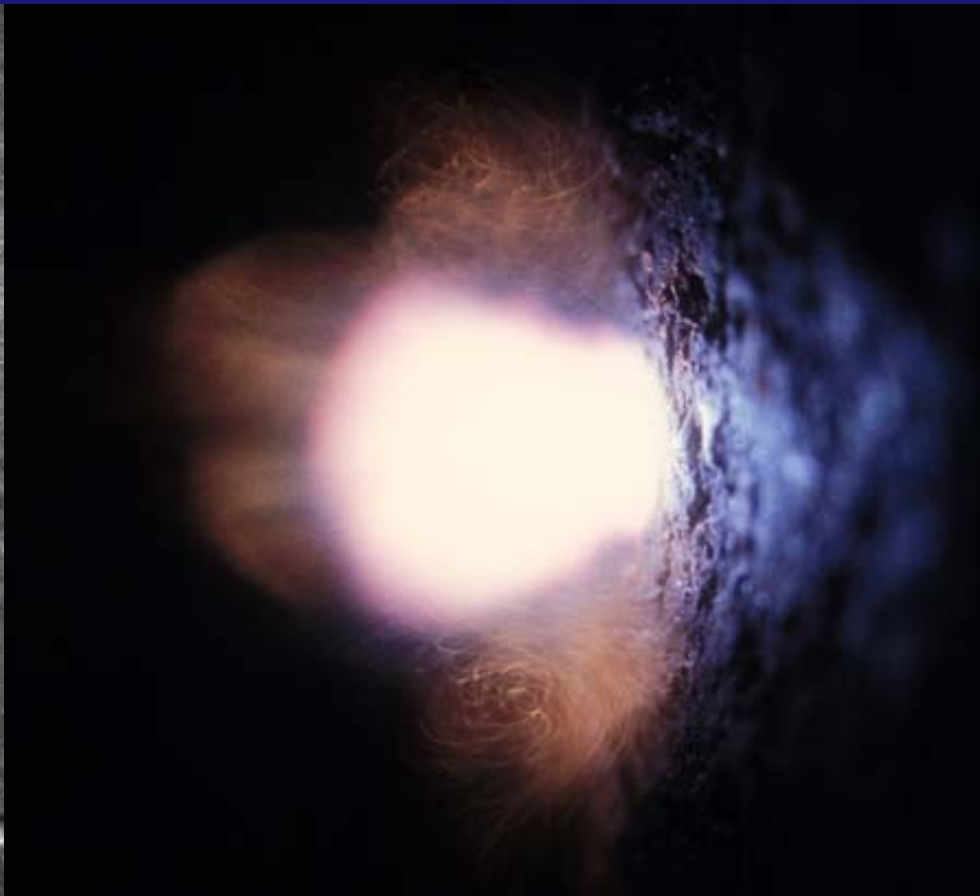
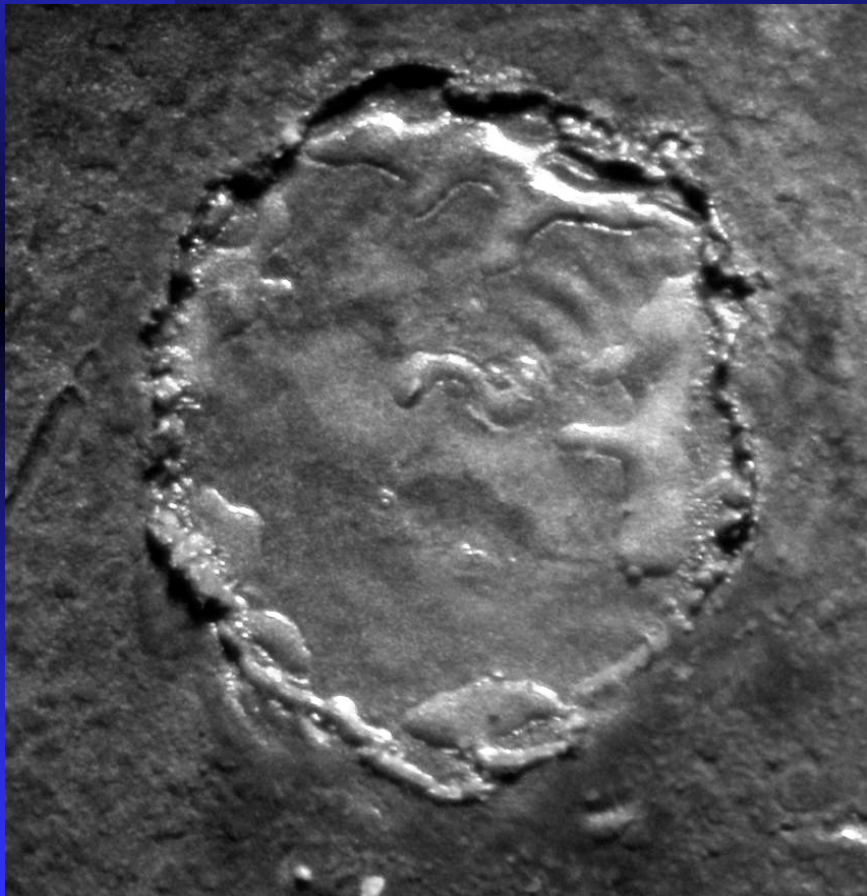
– netermický (ablace)
 $> 10^9 \text{ W/cm}^2$



Crater



Laserová ablace



Lasery



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)**

Vliv vlnové délky laseru

- UV_xVIS_xIR
- potlačení nežádoucích termických jevů při použití kratší vlnové délky, vznik jemnějšího aerosolu
- Nd:YAG laser vyšší harmonické frekvence (266 nm, 213 nm)
- excimerové lasery (ArF* 193 nm)

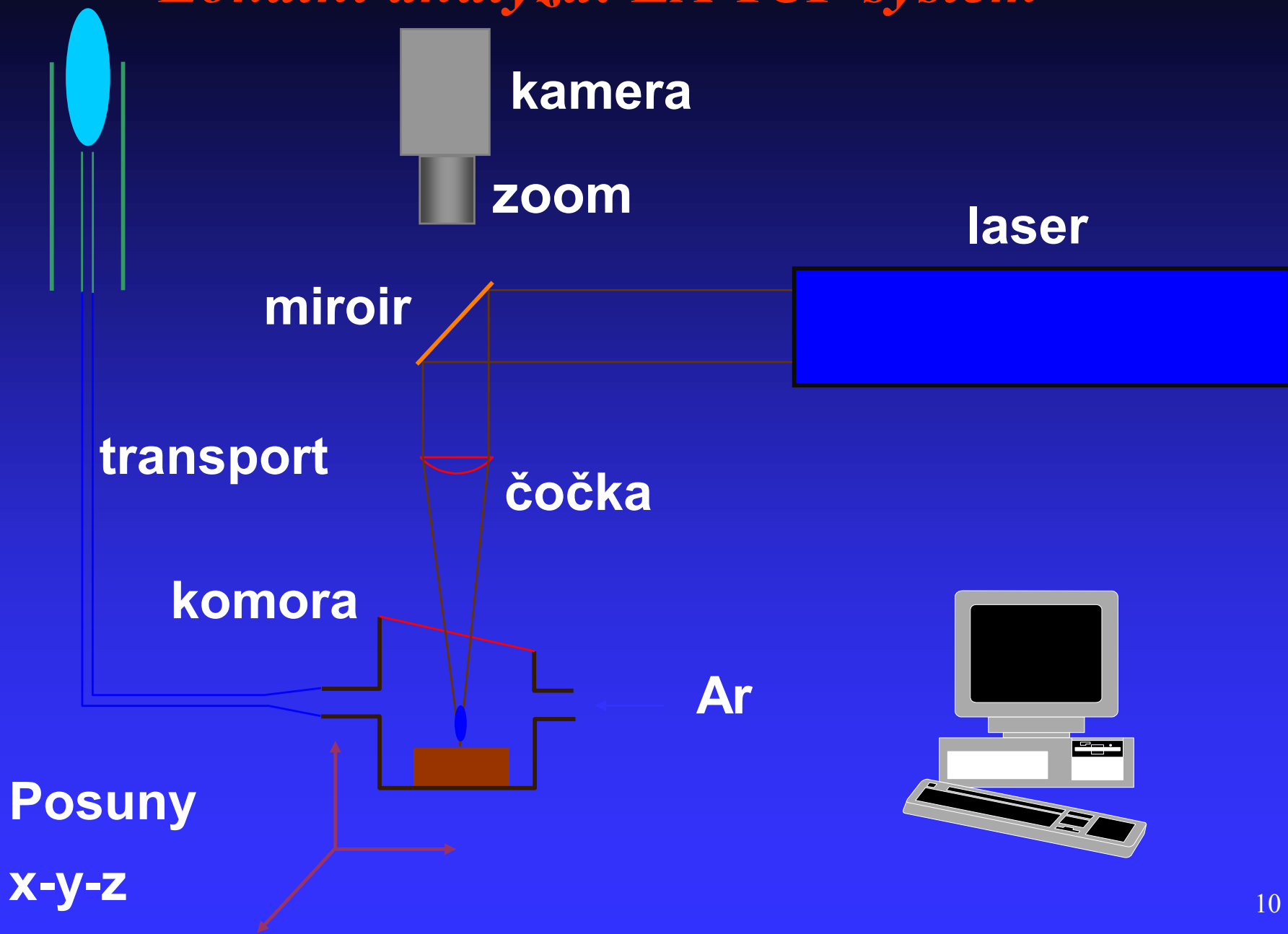
Vliv délky pulsu

- nanosekundové vs. femtosekundové pulsy
- výrazný vliv na tvar kráteru, potlačení termických jevů
- použití při hloubkovém profilování a geologickém datování

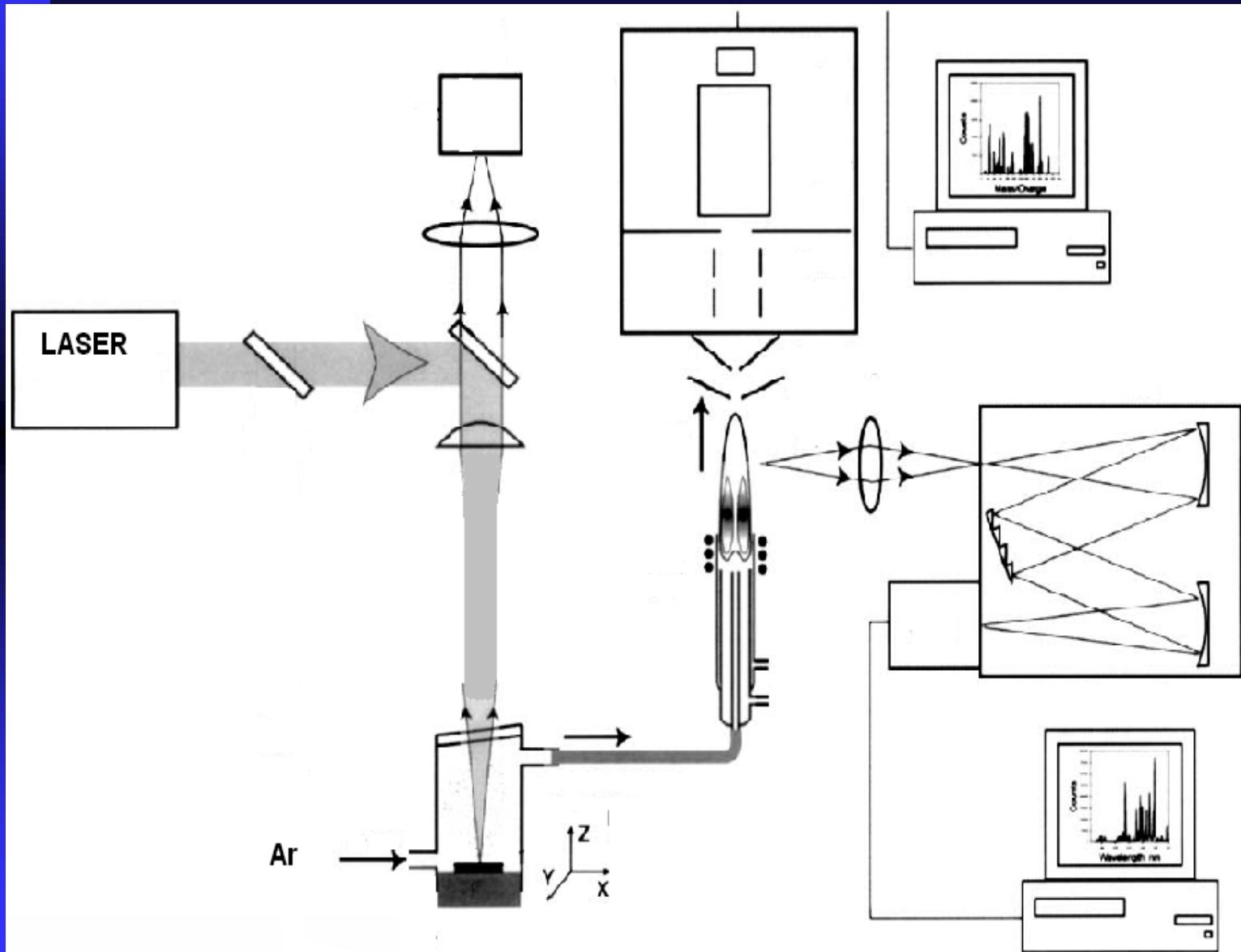
LA – ICP

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

Lokální analýza: LA-ICP systém

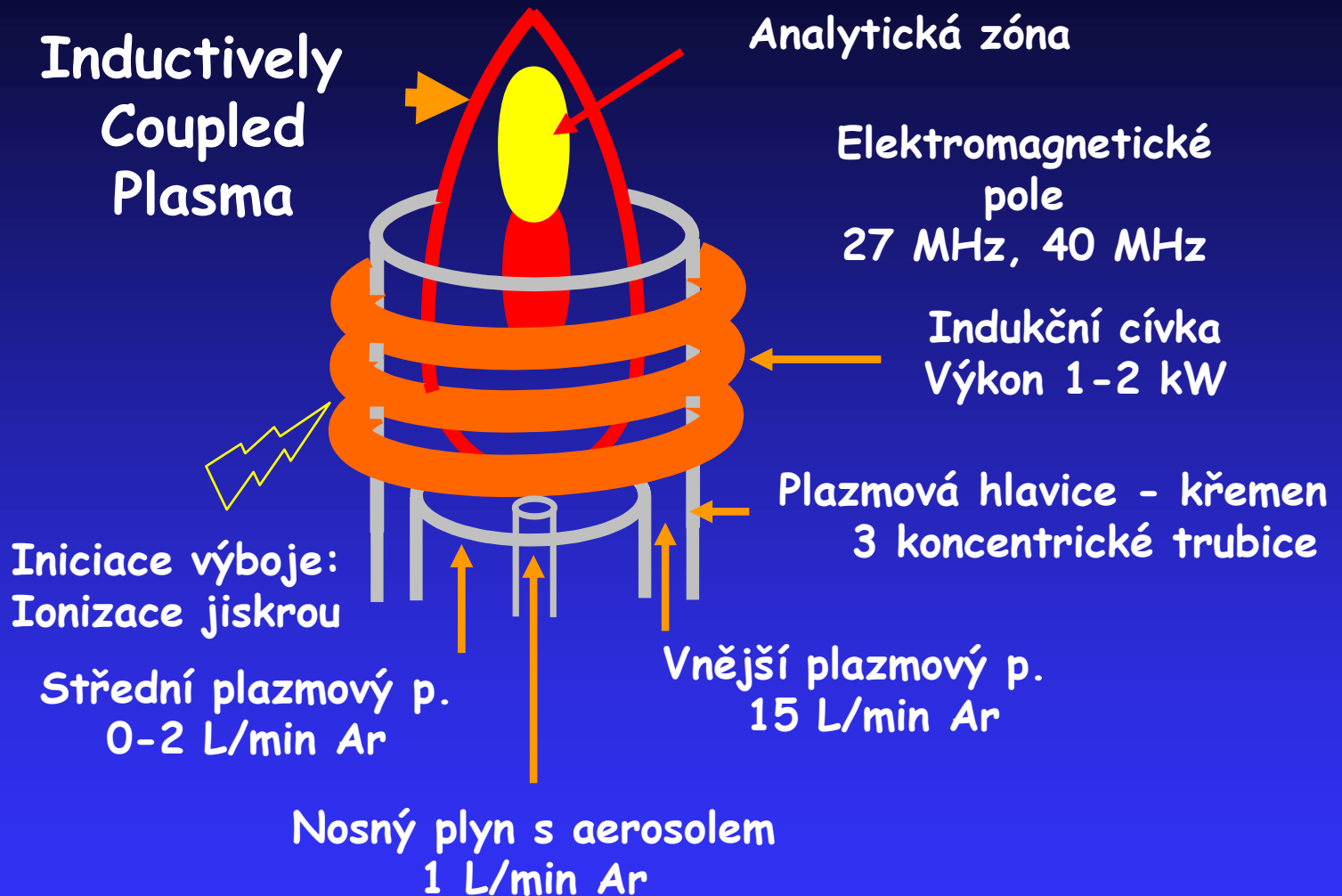


LA – ICP základní schéma





ICP



vliv velikosti částic
frakcionace částic během transportu
promývací čas

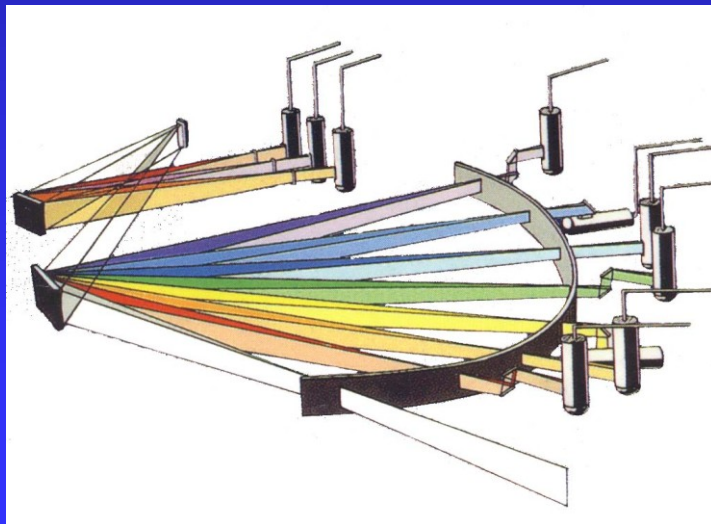
ICP

- 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 $\alpha > 95 (90)\%$

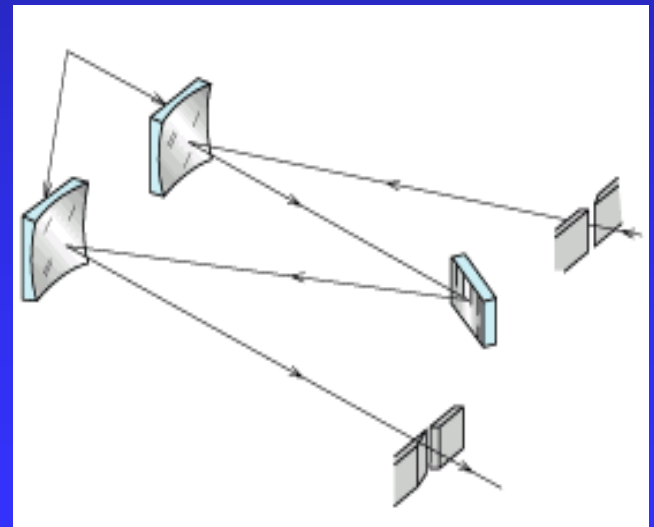
ICP-OES

➤ Detekce

- **optická emisní spektrometrie** – monochromatizace záření → simultánní nebo sekvenční detekce záření
 - **simultánní detekce** – polychromátor Paschen-Runge
 - **sekvenční detekce** – monochromátor Czerny-Turner



Paschen-Runge



Czerny-Turner

ICP-MS

➤ Detekce

- **hmotnostní spektrometrie** – separace iontů dle m/z v hmotnostním analyzátoru → detekce iontů
 - **statické analyzátory** – sektorové analyzátory
 - **dynamické analyzátory** – kvadrupólové analyzátory a analyzátory doby letu (TOF)

Ablatovat? Rozpouštět?

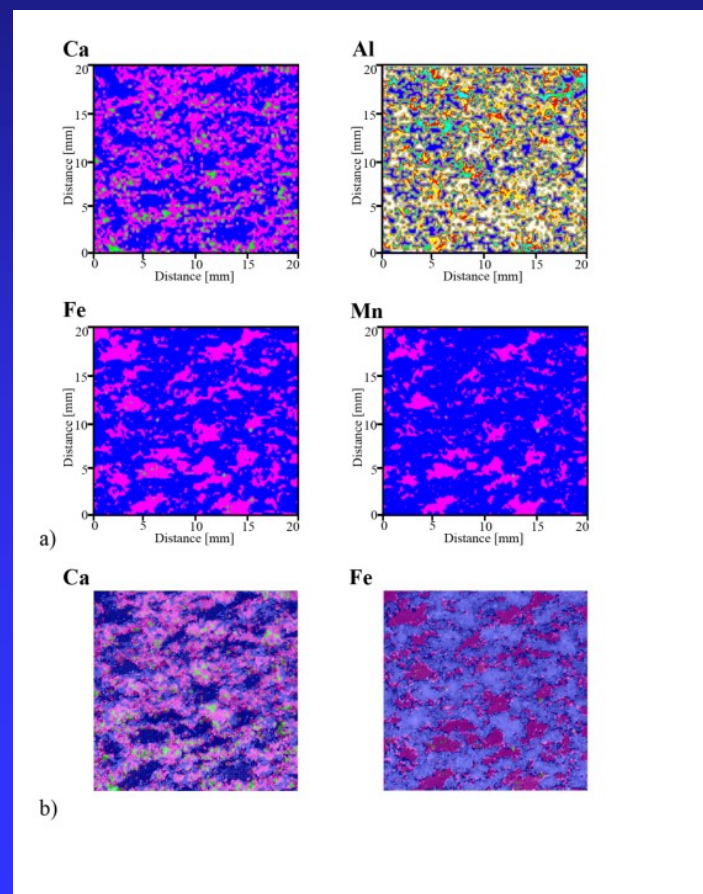
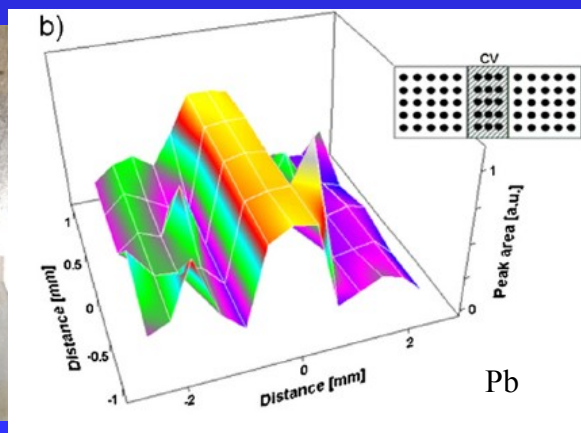
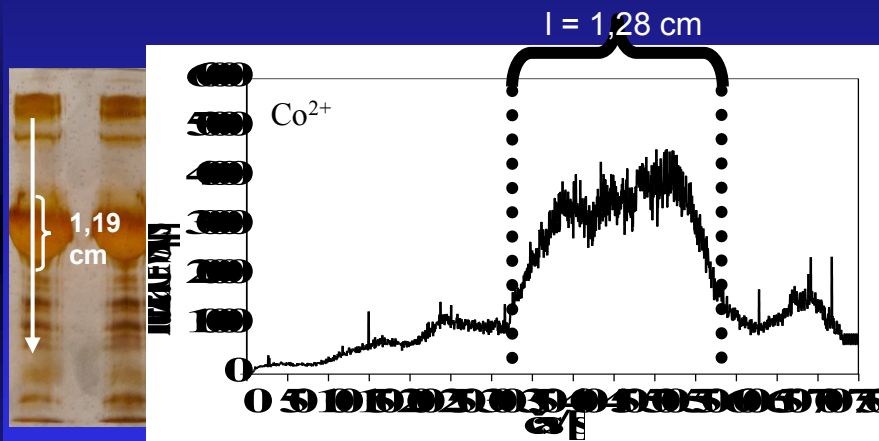
+Laserová ablace	+ICP-MS
minimální příprava vzorku	drahý laser
minimalizace kontaminace	lepší dostupnost kalibrace
rychlost analýzy	možnost on-line připojení k separačním metodám
povrchová mikroanalýza	prekoncentrace, ředění, porovnávací prvek

Aplikace LA-ICP-MS

- „Bulk“ analýza
- Povrchové mapování, hloubkové profilování
- Forenzní analýza
- Geologie (analýza inkluzí, geologické datování U(Th)—Pb)
- Mapování biologických materiálů
- Studium předmětů kulturního dědictví
- Využití v jaderném průmyslu

Laterální mapování

➤ Povrchové mapování – využití LA-ICP-MS/OES a LIBS pro zjištění rozdělení prvků na povrchu materiálu (listy, geologické materiály, gely, mince, mozek, ...)



Laterální mapování

Analýza nádorů mozku – J.S.Becker et al., laterální mapování
Cu, Zn, P a S v levé hemisféře mozku

(J.S. Becker, J.Anal.At.Spectrom.,2005,20,912–917)

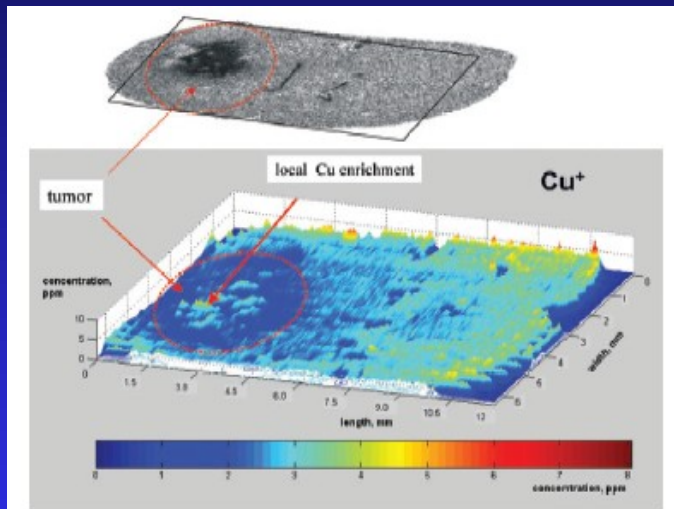
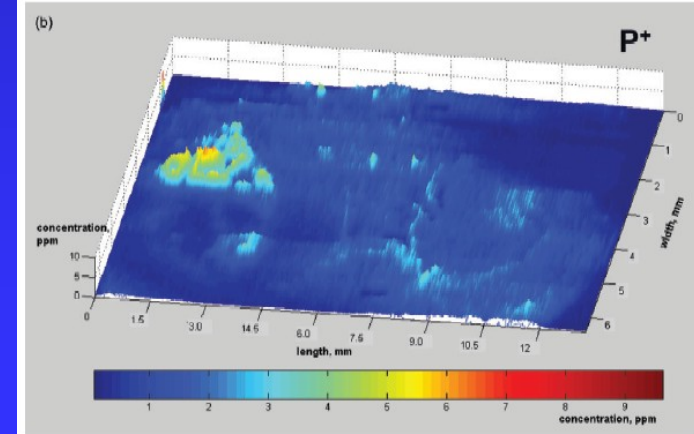
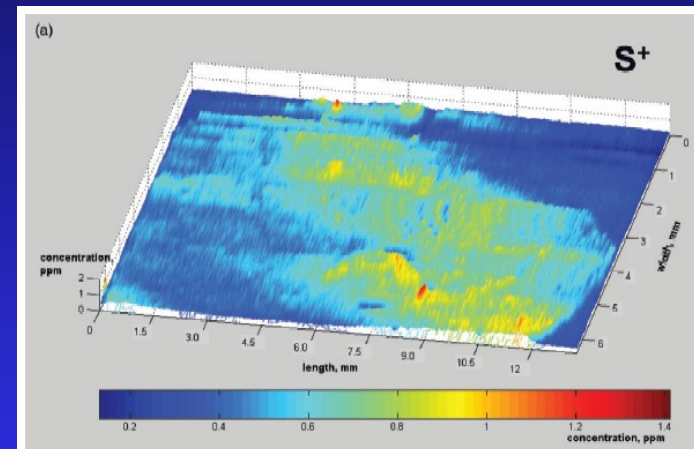
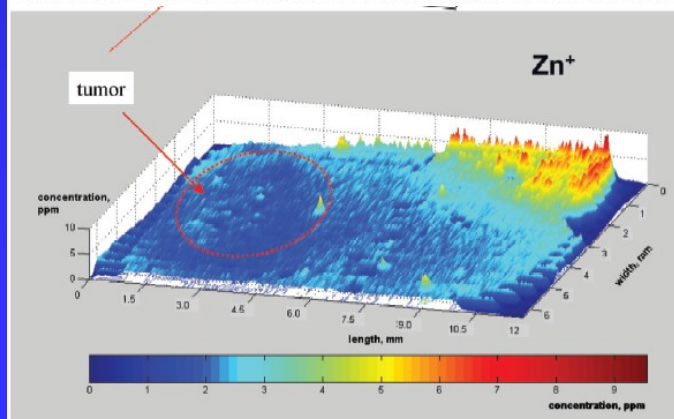
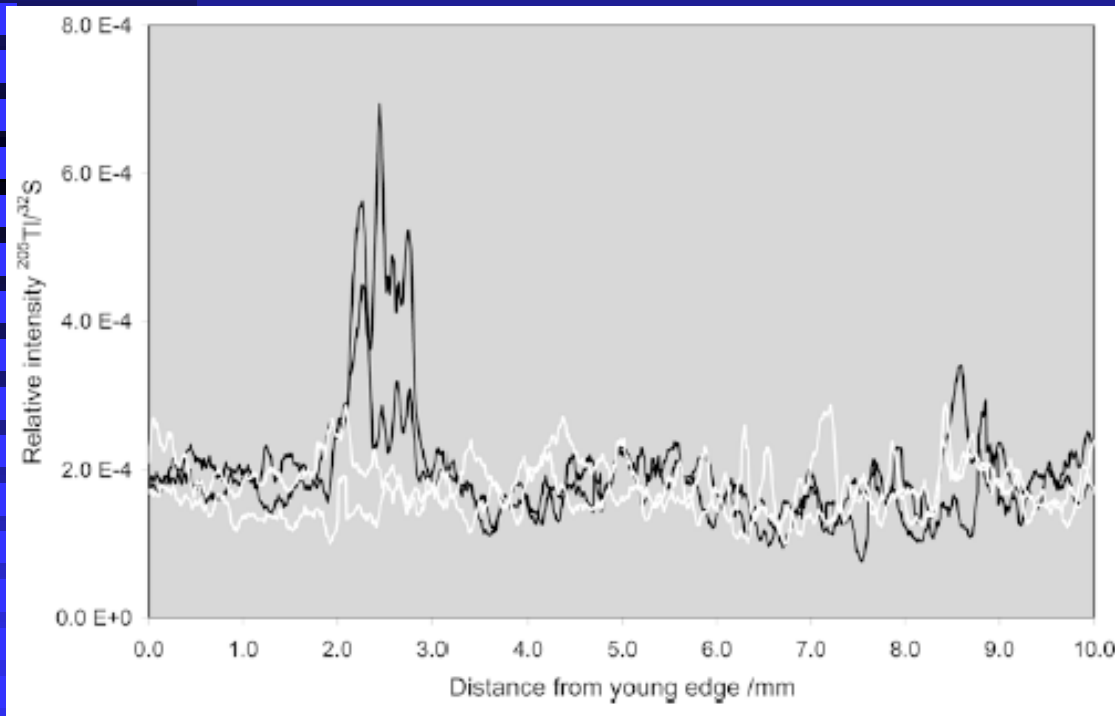


Fig. 3 Image of copper in 20-μm thin section of rat brain tissue measured by LA-ICP-MS in comparison to autoradiograph (on top).



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

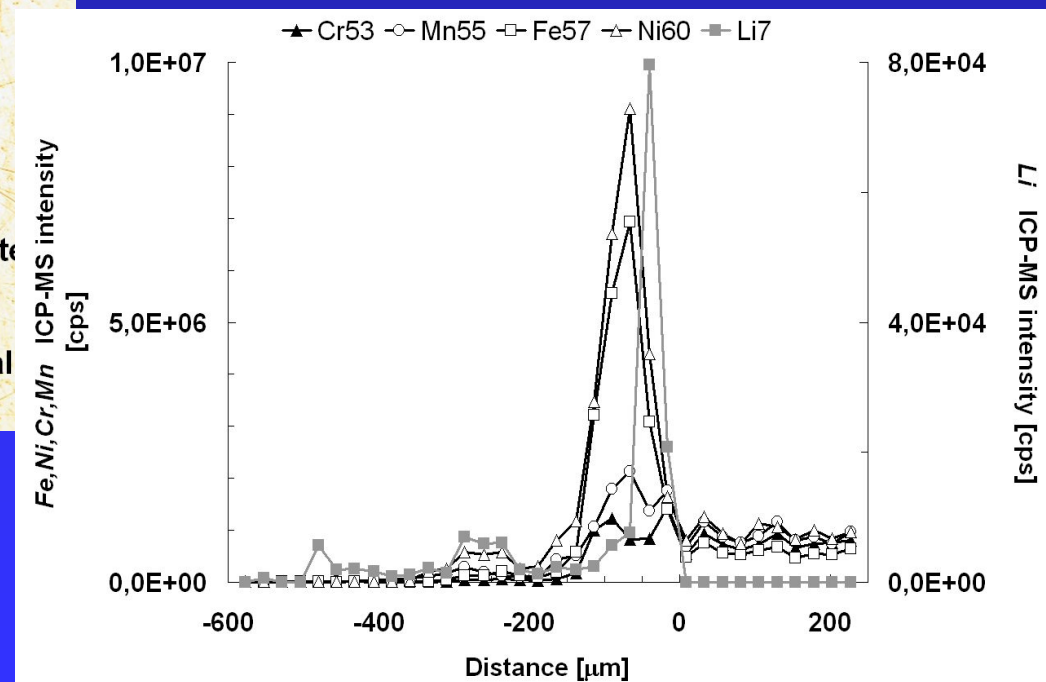
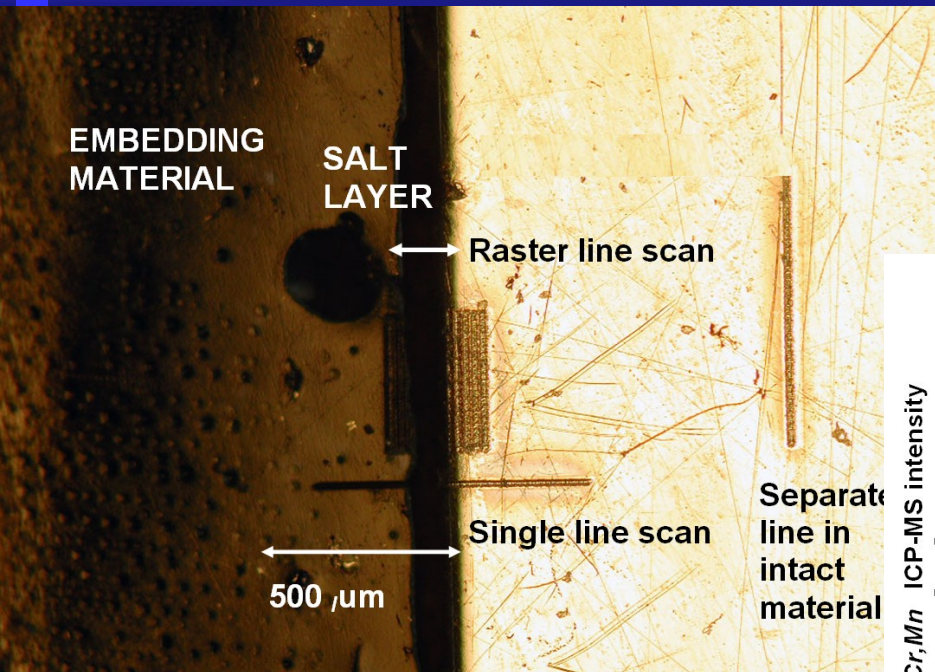


podání jedu 2-5 týdnů před smrtí

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

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



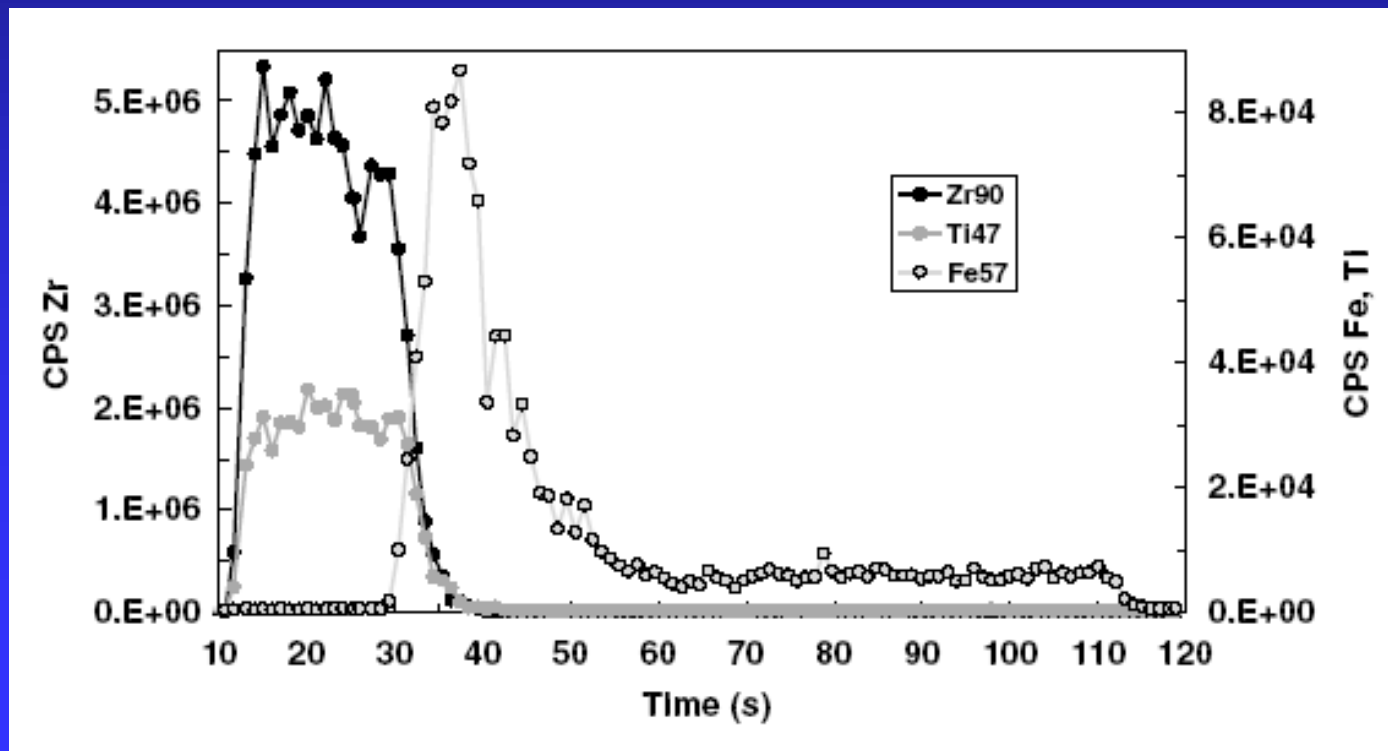
Aplikace

➤ **Bulk analýza** – analýza celkového obsahu vzorku, zejména těžko rozložitelné

- LA-ICP-MS analýza ocelí i geologických vzorků (LOD \approx 10 ppt SF-MS, 100 ppb pro Q-MS)
- LA-ICP-MS analýza Pb v cínové vrstvě (20 μm) – pocínované Cu-drátky pro kondenzátory
- analýza nanovrstev

Aplikace

➤ **Hlubkové profilování** – využití LA-ICP-MS/OES pro měření hloubkových profilů vrstevnatých materiálů (pozinkované materiály, zirkon-titan nitridové povlaky, zirkonové povlaky, ...)



Aplikace

■ geochronologie

U-Pb Zircon

