

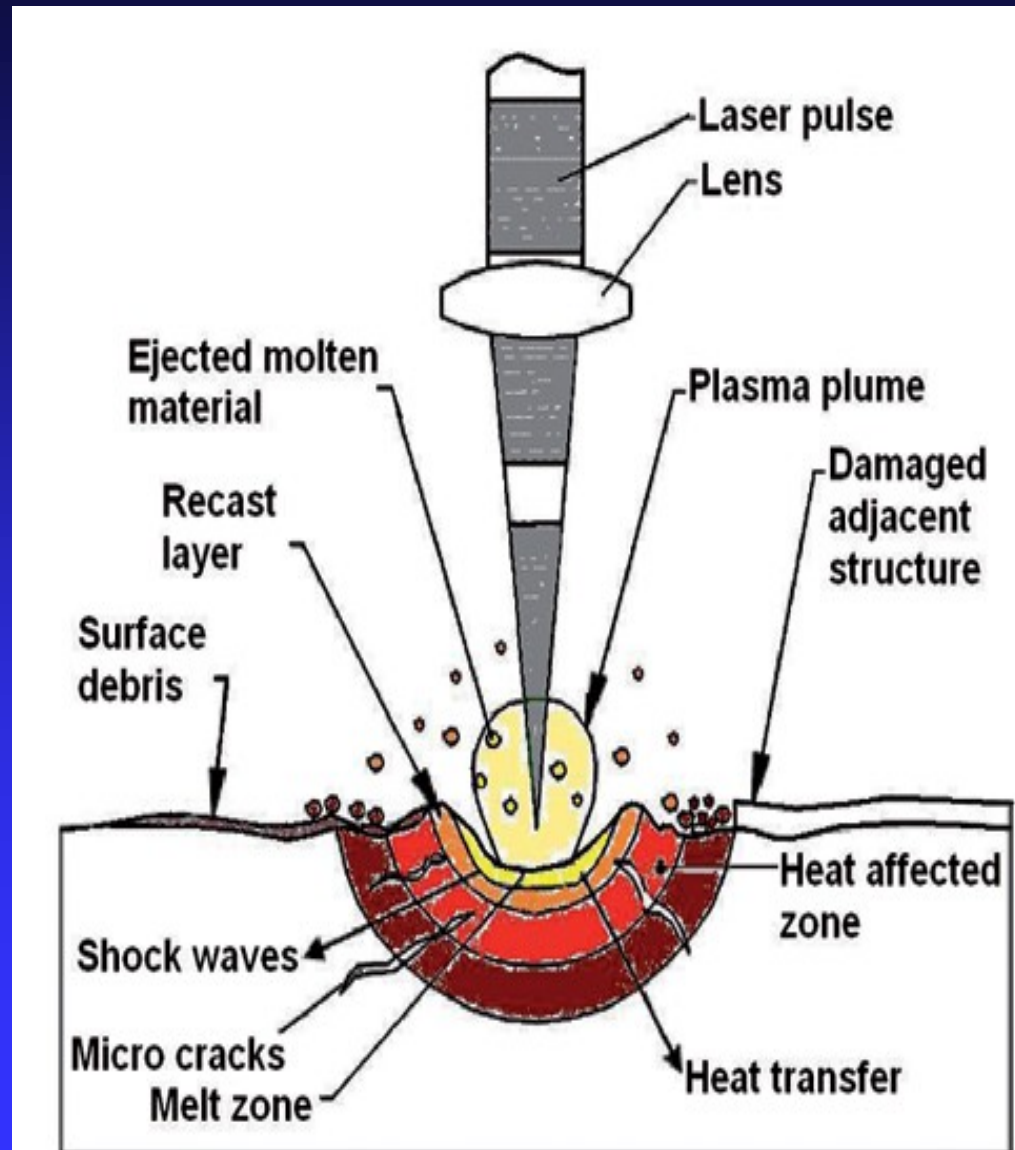
**Využití laserové ablace ve  
spojení s ICP spektrometrií  
(LA-ICP-OES, LA-ICP-MS)**

# Laserová ablace

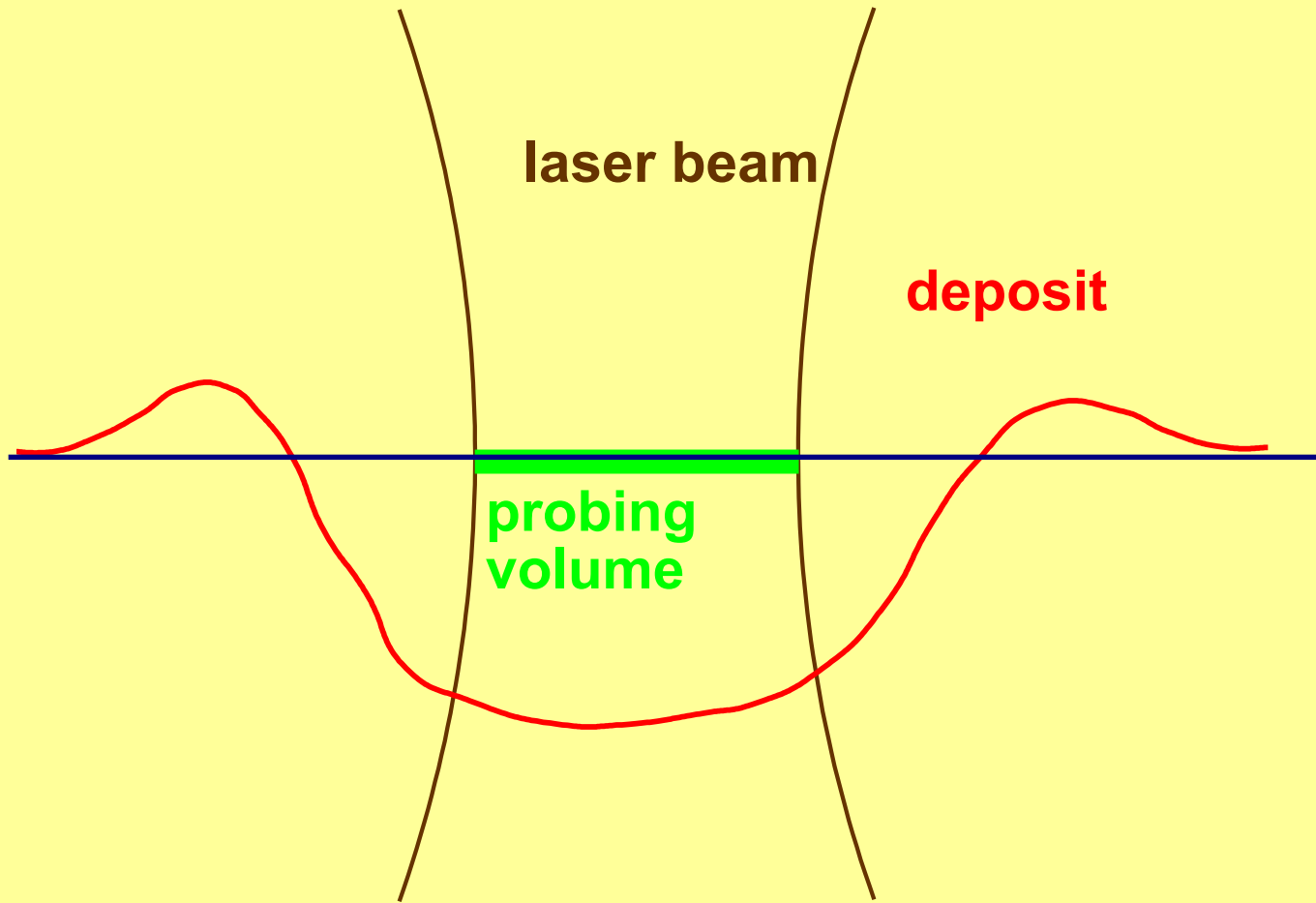
➤ explozivní interakce  
zaostřeného laserového záření  
s povrchem pevného  
materiálu

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

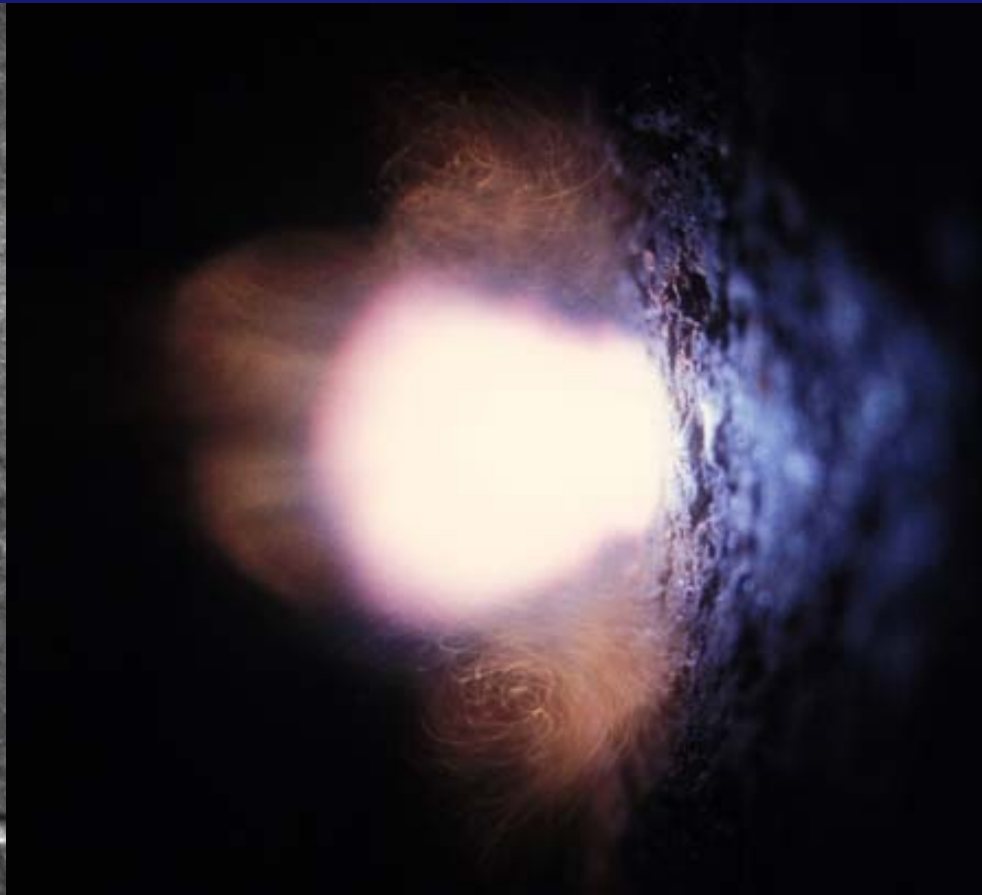
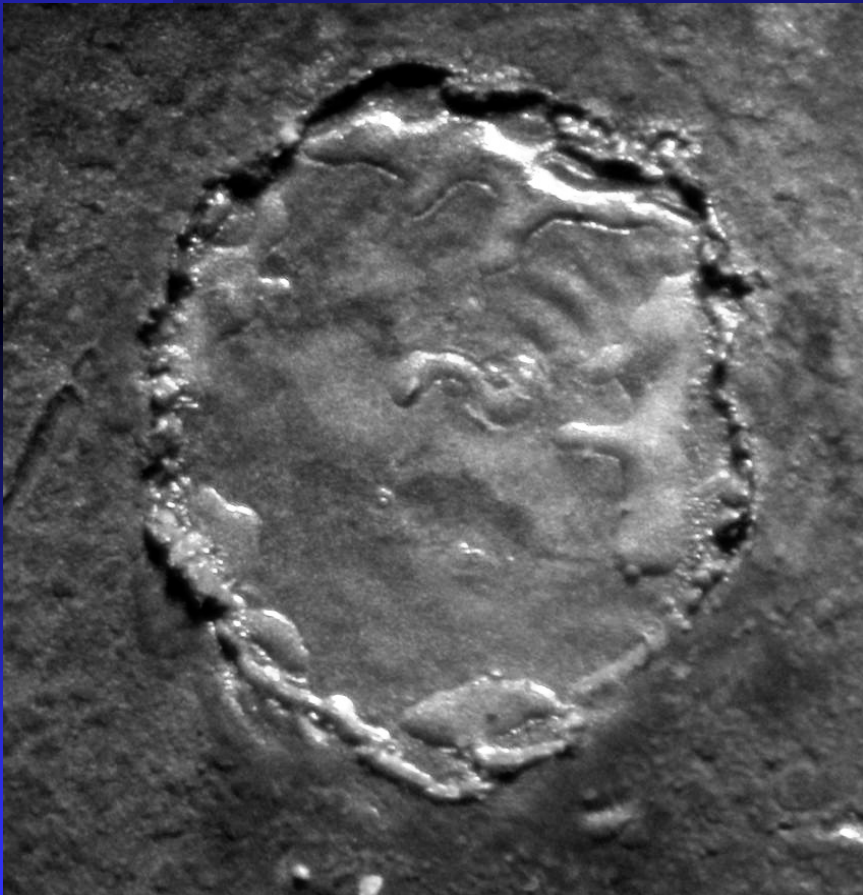
– netermický (ablace)  
 $> 10^9 \text{ W/cm}^2$



# 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<sub>x</sub>VIS<sub>x</sub>IR
- 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

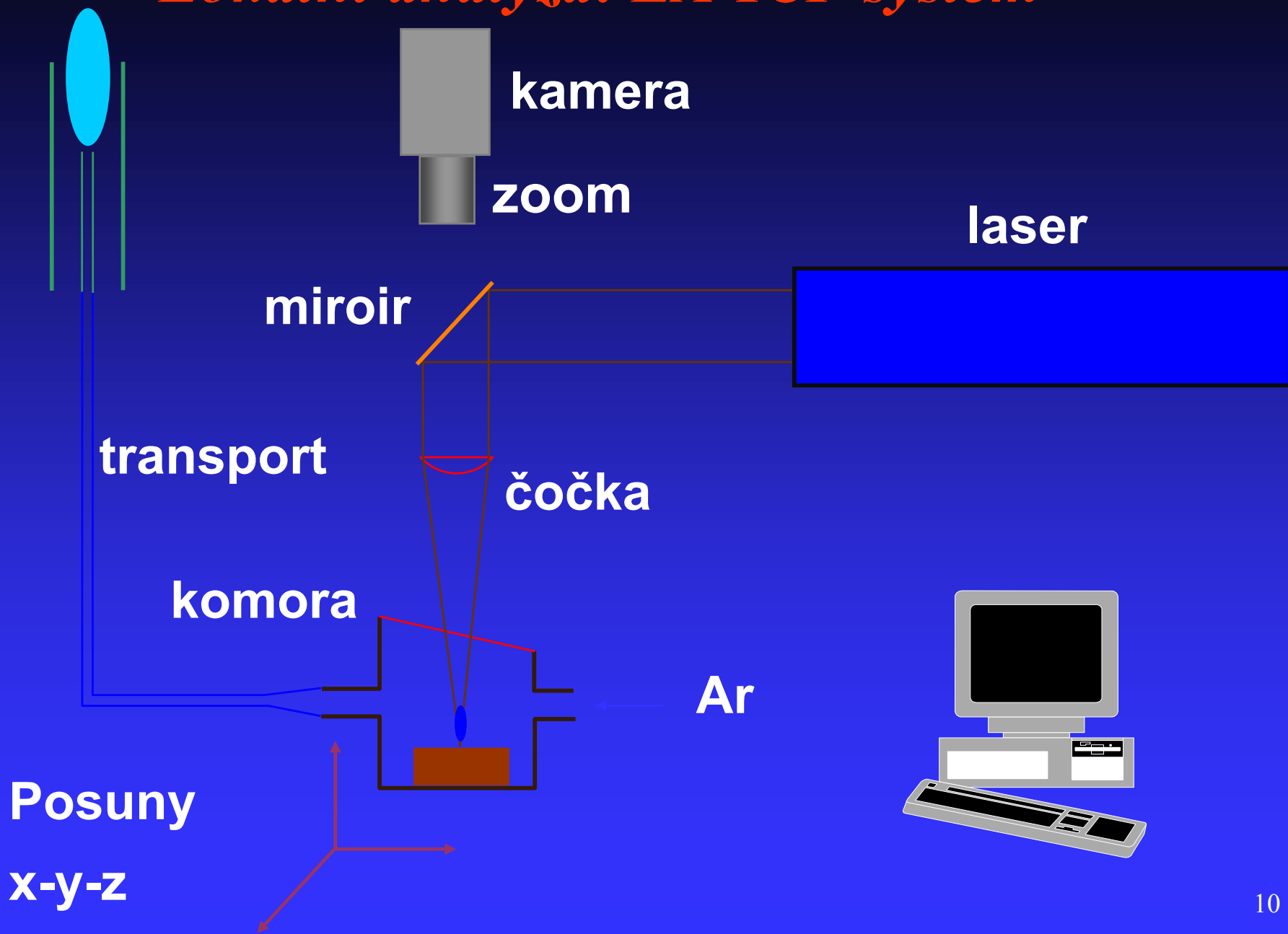
- nanosekundové vs. femtosekundové pulsy
- výrazný vliv na tvar kráteru, potlačení termických jevů
- použití při hloubkovém profilování a geologickém datování



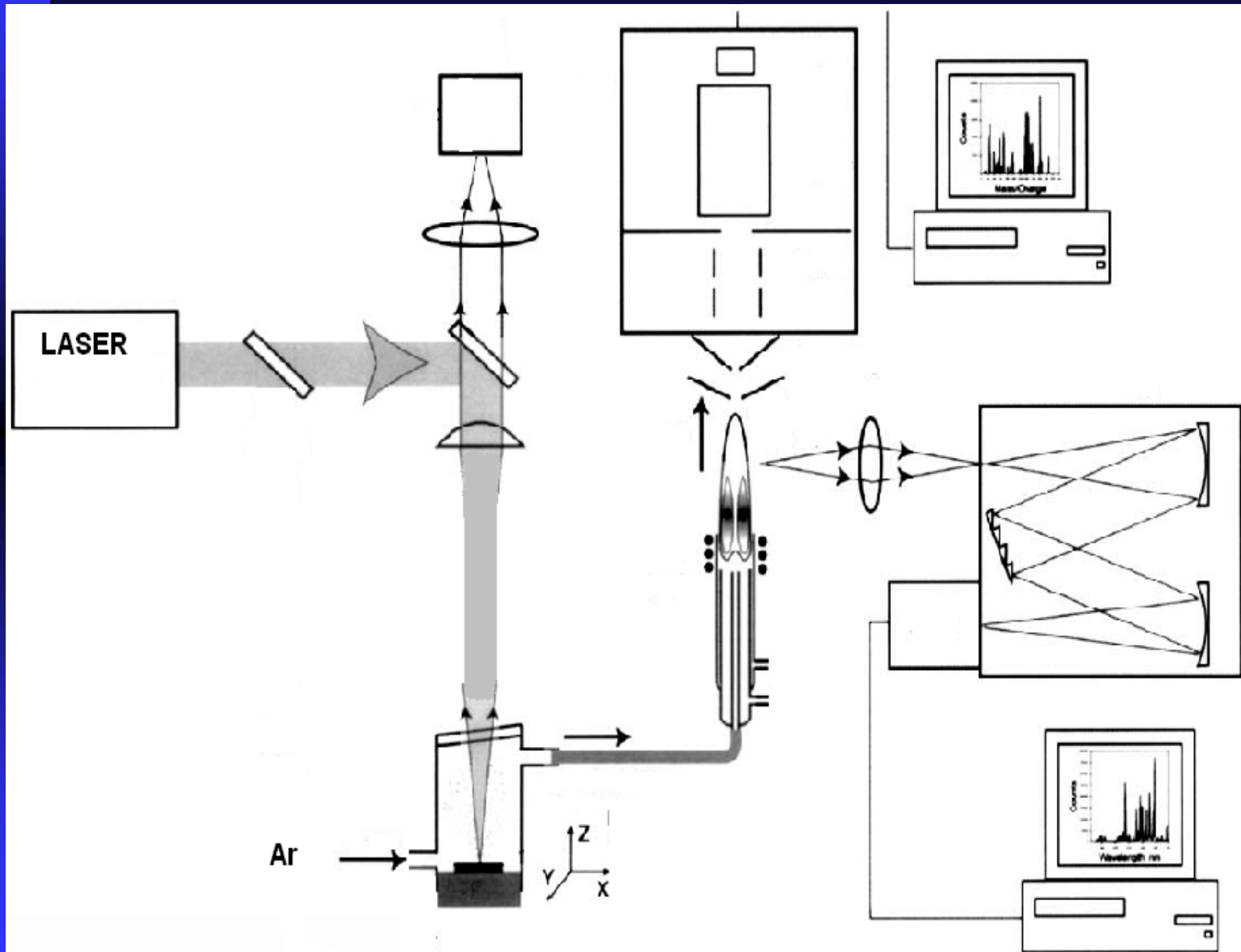
# LA – ICP

- 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

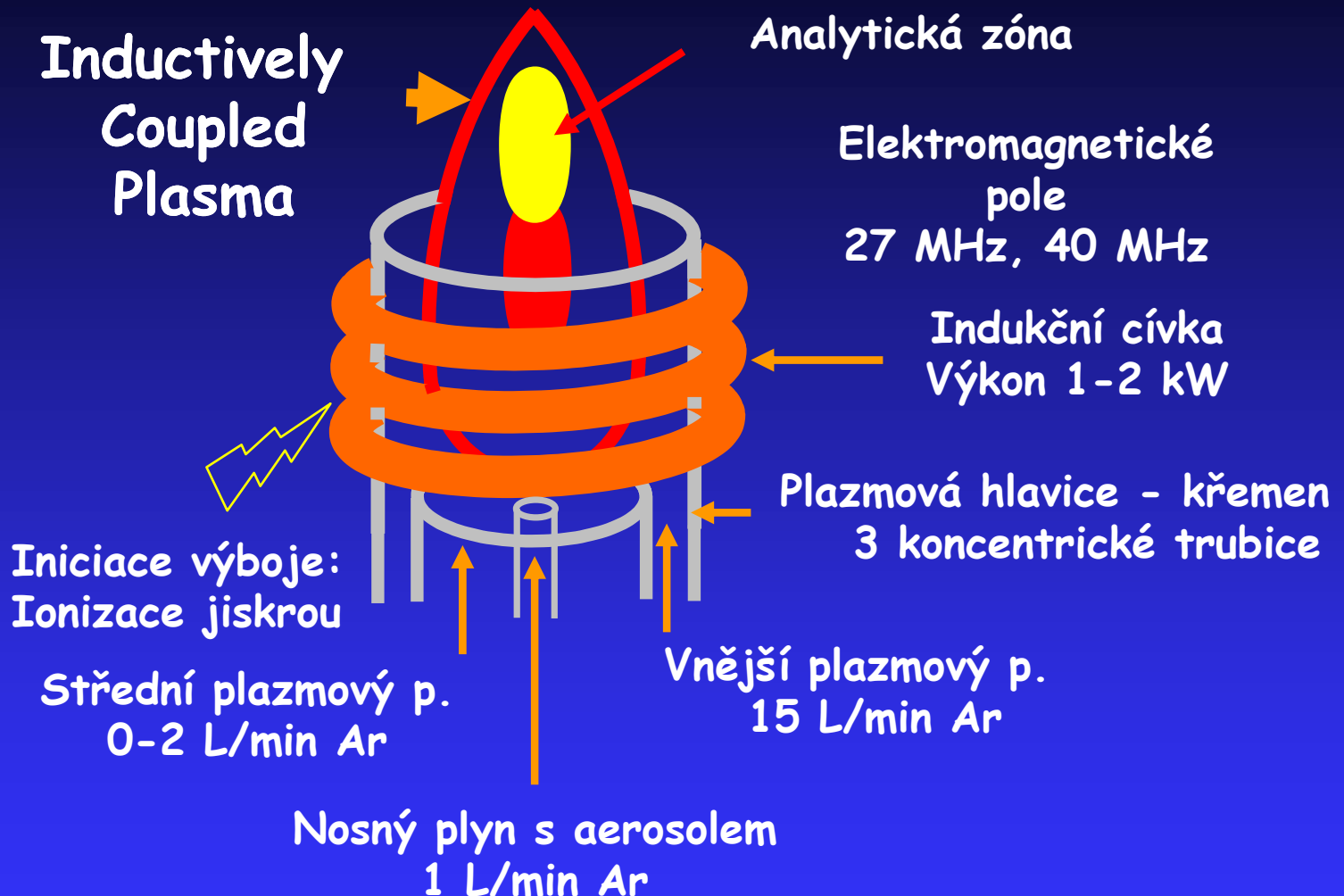


# LA – ICP základní schéma





# ICP



vliv velikosti částic  
frakcionace částic během transportu  
promývací čas

# ICP

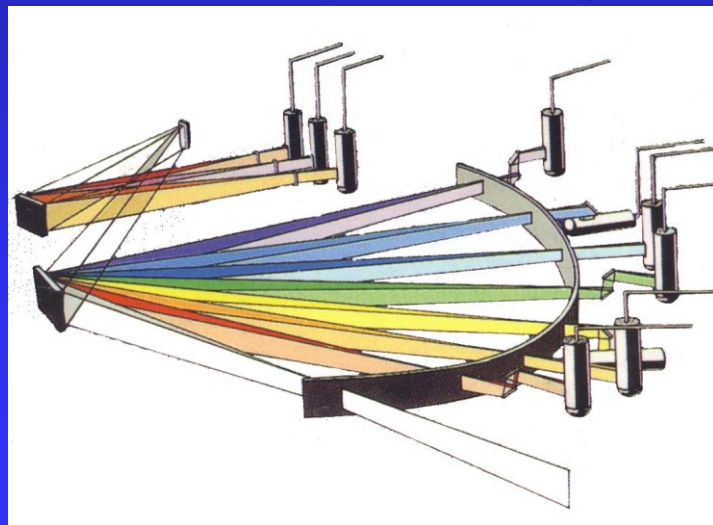
- Ionizace v Ar ICP je v určována  $E_{i1}(\text{Ar})=15.76 \text{ eV}$
- Kromě F, Ne a He mají všechny prvky  $E_{i1} < 16 \text{ eV} \Rightarrow$  ICP produkuje ionty  $X^+$  pro všechny zájmové prvky
- 87 prvků ze 103 má  $E_{i1} < 10 \text{ eV}$  a tedy  $\alpha > 50\%$
- 69 prvků ze 103 má  $E_{i1}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



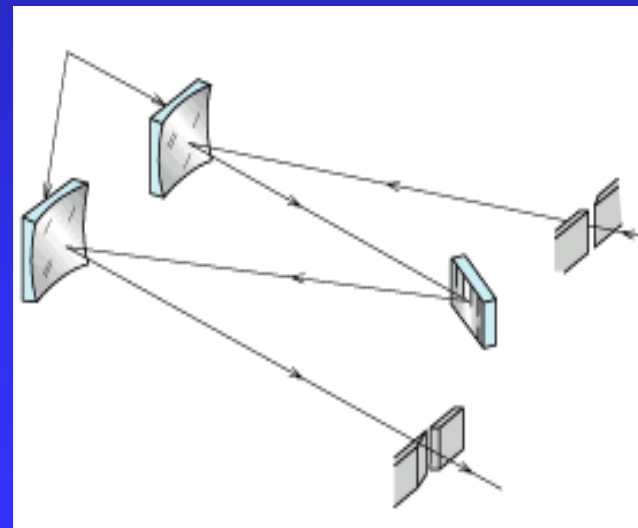
# ICP-OES

## ➤ 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?

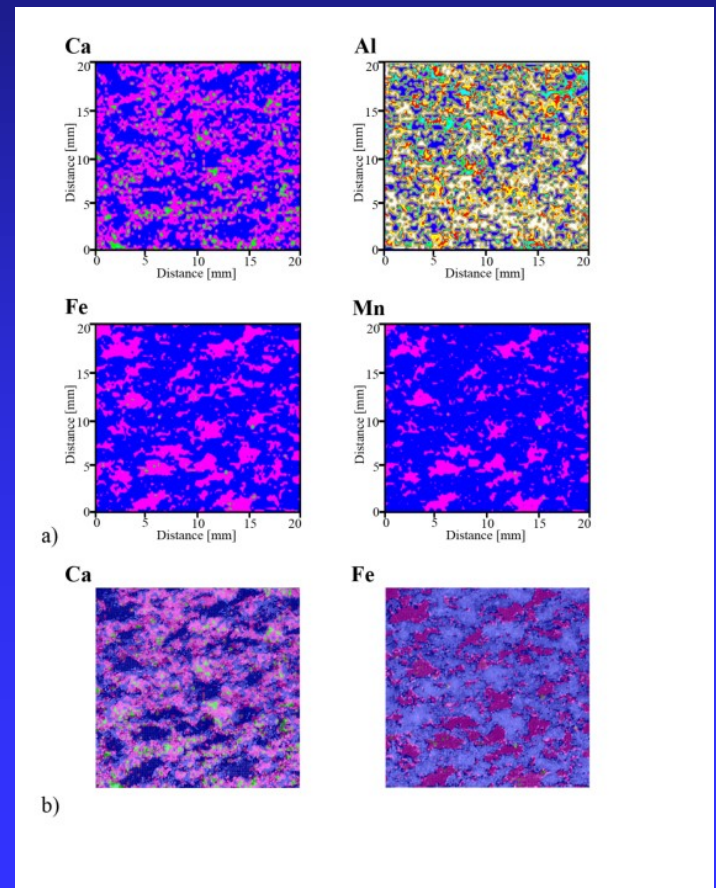
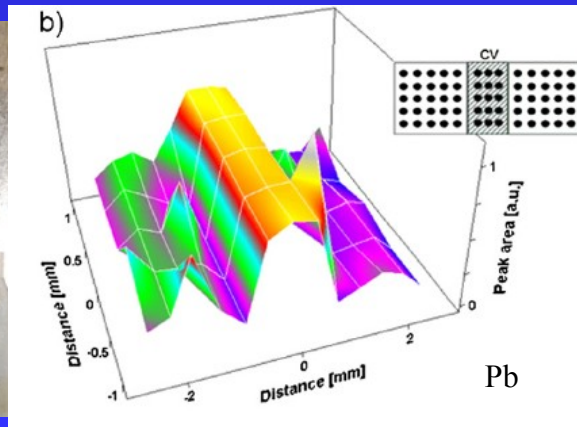
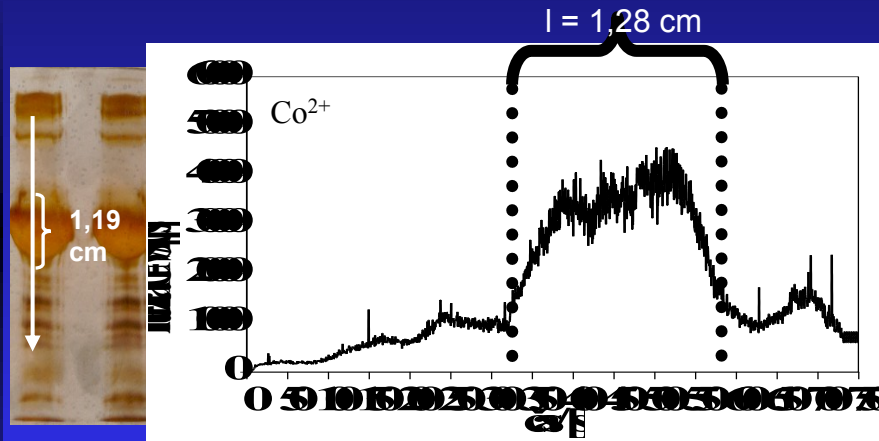
<b>+Laserová ablace</b>	<b>+ICP-MS</b>
minimální příprava vzorku	drahý laser
minimalizace kontaminace	lepší dostupnost kalibrace
rychlost analýzy	možnost on-line připojení k separačním metodám
povrchová mikroanalýza	prekoncentrace, ředění, porovnávací prvek

# 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)

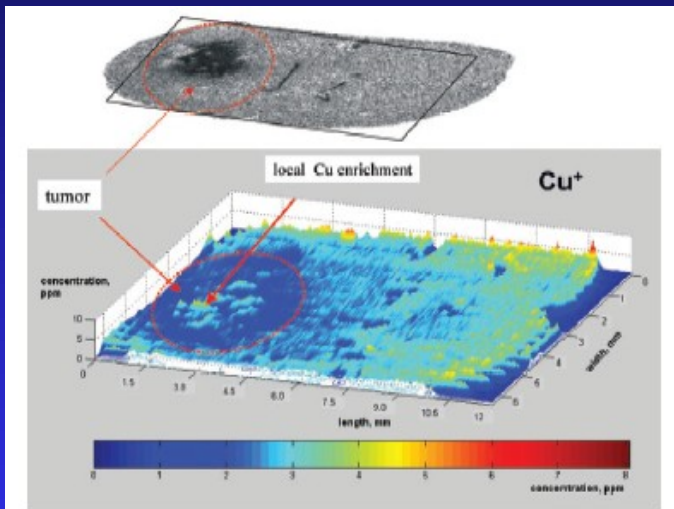
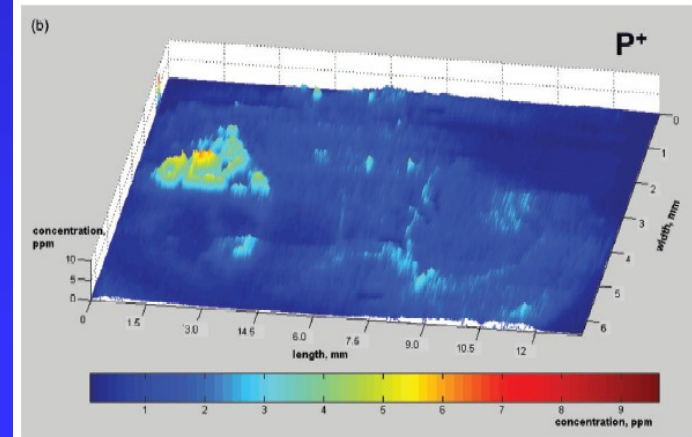
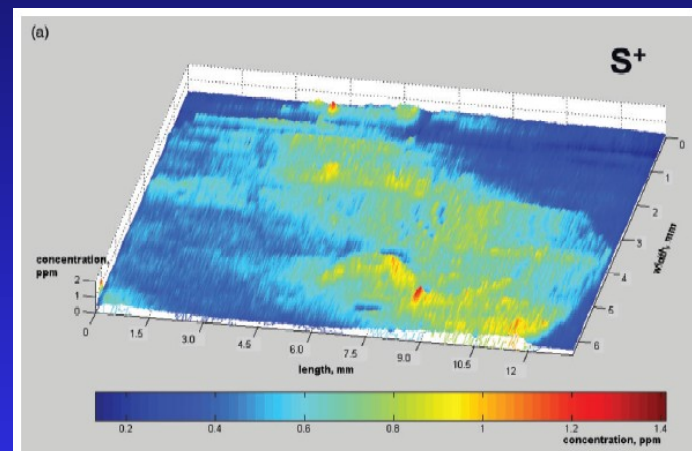
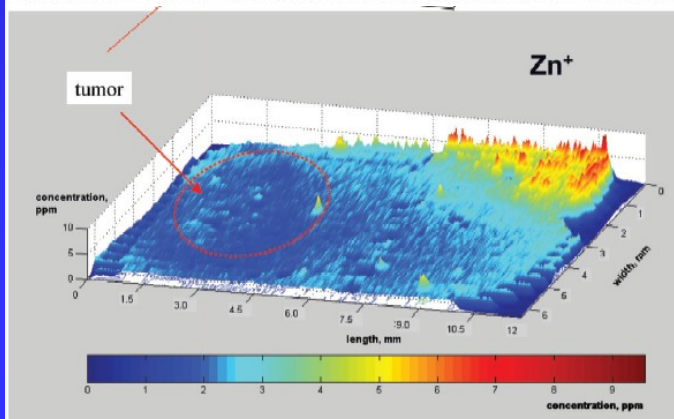
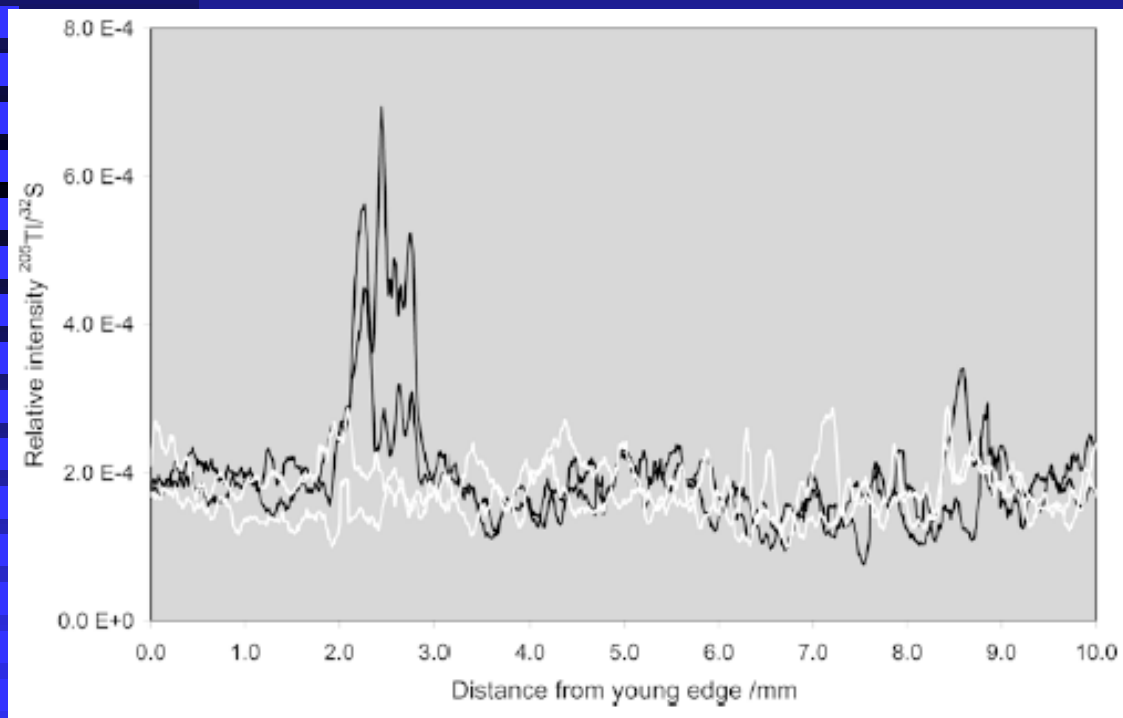


Fig. 3 Image of copper in 20- $\mu$ m thin section of rat brain tissue measured by LA-ICP-MS in comparison to autoradiograph (on top).



# Forenzní analýza

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



rychlost růstu nehtu:

0,5-1,2 mm/týden



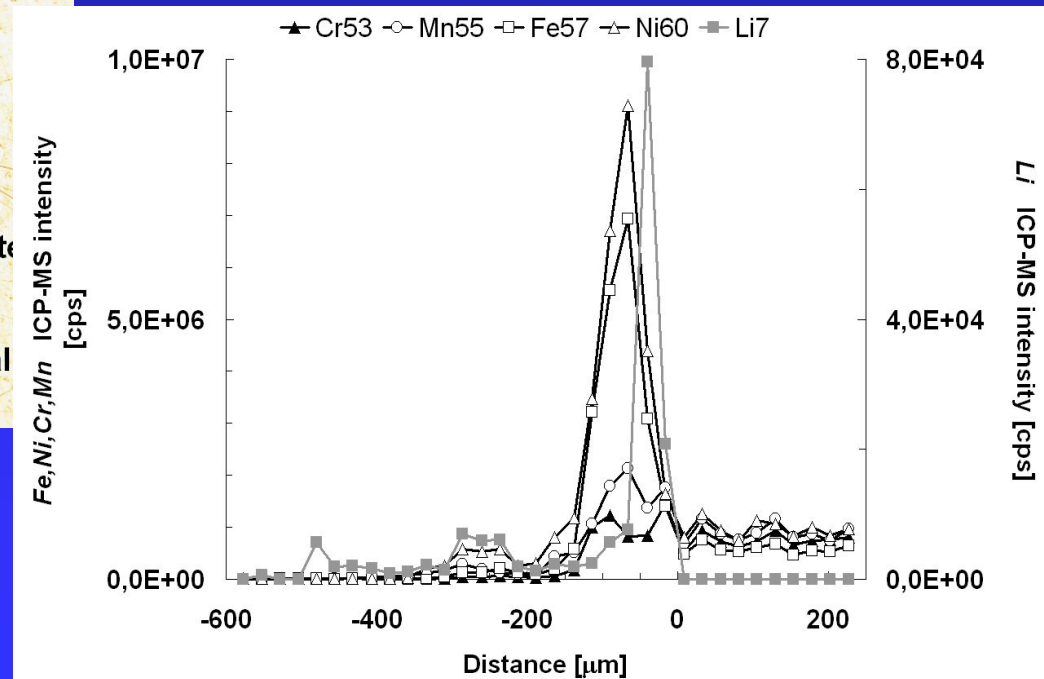
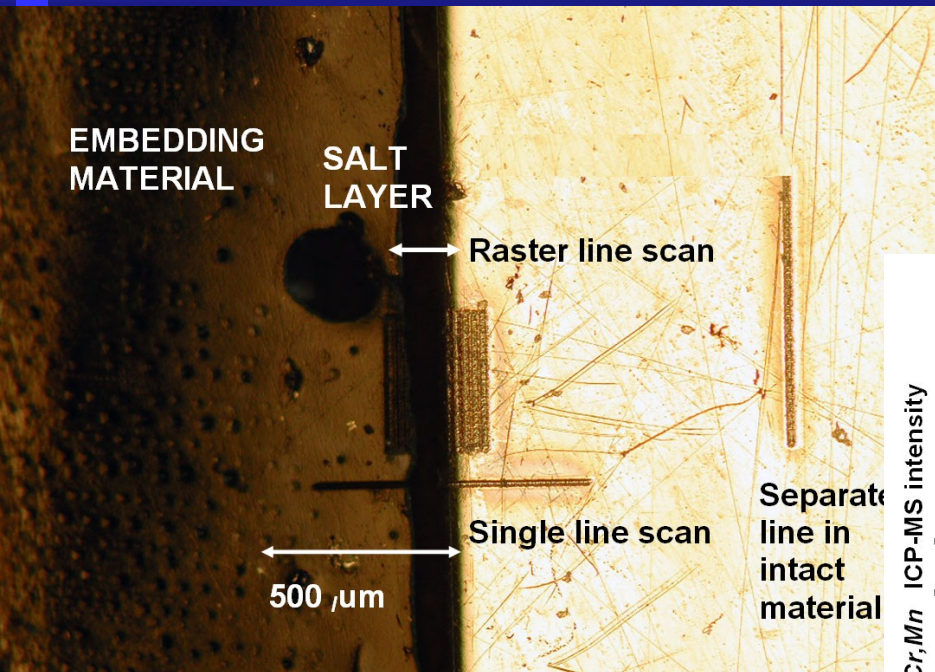
podání jedu 2-5 týdnů před smrtí

<sup>1</sup> 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





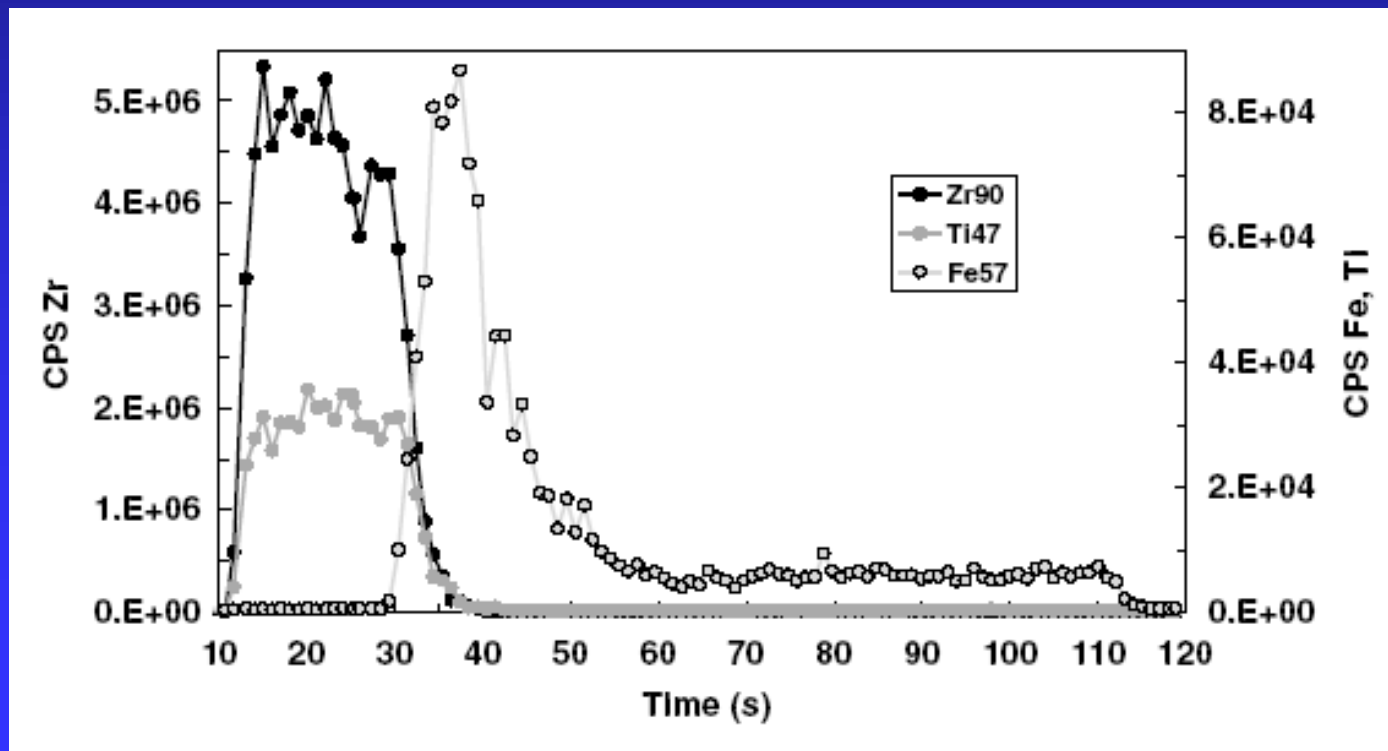
# Aplikace

➤ **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  $\mu\text{m}$ ) – 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

