

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI  
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA  
KATEDRA ANALYTICKÉ CHEMIE



**Studium geochemických systémů metodou  
ICP-MS s laserovou ablací**

DISERTAČNÍ PRÁCE

Autor práce:  
Studijní obor:

Mgr. Monika Jarošová  
Analytická chemie

Školitel:

doc. Ing. David Milde, Ph.D.

Olomouc 2016

## **Souhrn:**

Tato disertační práce se zabývá studiem geologických vzorků pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem ve spojení s laserovou ablací (LA-ICP-MS). V teoretické části disertační práce jsou popsány základní principy a instrumentace hmotnostní spektrometrie s indukčním plazmatem a laserové ablace společně s aplikacemi LA-ICP-MS v geochemii a stručným popisem geologických vzorků. Experimentální část a výsledky jsou rozděleny do čtyř podkapitol. První podkapitola je zaměřena na studium vlivu teploty a vlnové délky laseru na výsledky získané pomocí LA-ICP-MS. S klesající vlnovou délkou laseru docházelo ke stabilizaci signálu a zároveň účinné chlazení vzorku během celé analýzy přispívalo k minimalizaci frakcionace související s termálními efekty během ablatování vzorku laserovou ablací. V případě 266 nm laseru dochází ke snížení poměru U/Th, sloužícího ke zjištění stupně frakcionace z 1,29 na 1,03. Pro potvrzení prospěšného efektu chlazení vzorku během ablace 266 nm laserem byla provedena analýza kovového referenčního materiálu PG-1 a tři archeologické vzorků (vzorky sarkofágů). Druhá část se věnuje použití LA-ICP-MS v geologii, konkrétně analýze apatitů z Třebíčského masivu, jejichž složení odpovídá apatitům mafických granitů I-typu a apatitům felsických granitů I-typu. Apatity mafické variety vykazují vyšší obsah LREE a současně vyšší poměr LREE/HREE ve srovnání s apatity felsické variety. Mezi jednotlivými segmenty Třebíčského masivu nebyly zaznamenány významnější rozdíly v obsahu studovaných prvků, kromě boňovského a tasovského segmentu, které vykazují vyšší obsahy radioaktivních prvků, LREE a HREE. Třetí část práce je zaměřena na hmotnostně spektrometrické zobrazování prostorové distribuce lanthanu, ceru, neodymu, samaria a thoria v zrnech allanitu. V jádru krystalu a také v nejmladší vrstvě vnější části zrna byl nalezen vyšší obsah REE a Fe. Navíc byla potvrzena přítomnost apatitů ve studovaných zrnech allanitu. Porovnáním 2D map prostorové distribuce lanthanu, ceru a thoria z LA-ICP-MS zobrazování s výsledky RTG analýzy bylo zjištěno, že obě metody poskytují nejen vynikající korelaci charakteristických rysů, ale i srovnatelné kvantitativní výsledky. Čtvrtá, poslední podkapitola se zabývá charakterizací a studiem stability, homogenity a indikativní hodnoty laboratorních skleněných referenčních materiálů, které mohou být využity pro kvantitativní stanovení uranu a thoria v geologických vzorcích.

## Summary:

This dissertation thesis deals with analysis of geological samples by LA-ICP-MS. In the theoretical part of thesis the basic principles and instrumentation are given together with its application in geochemistry and brief description of geological samples. The experimental part and results are divided into four sections. The first part is focused on the influence of temperature and laser wavelength on results obtained using LA-ICP-MS. It was found that with lowering laser wavelength the signal stability is decreasing. Than it was observed, that the fractionation related to thermal effects can be minimized if the temperature of ablated material is remarkably lowered during the entire time of analysis. In the case of 266 nm laser the calculated value of U/Th ratio decreased from 1,29 to 1,03. In order to confirm the beneficial effect of cooling the sample during ablation with 266 nm laser wavelength, the metallic reference material PG-1 was analysed. The second part deals with using this technique in geology, specifically analysis of apatites. Their composition corresponds with apatite of mafic I-type granites and apatites of felsic I-type granites. Mafic apatites have higher content of LREE and higher ratio of LREE to HREE in comparison to felsic apatites. There are not big differences in REE contents of apatites in individual segments, although the two southern segments (Boňov and Tasov) occur to have higher contents of radioactive elements, both LREE and HREE+Y. The third part focuses on LA-ICP-MS and RTG spatial distribution of selected elements in allanite grains. The higher content of REE and Fe is found in the nucleus of the crystal and also in the youngest, external layer of the grain. Also the presence of apatites is confirmed in studied grains of allanite. LA-ICP-MS two-dimensional maps of allanite were compared with maps obtained using RTG analysis. It is found both methods give similar results. The fourth part deals with the determination of stability, homogeneity a value assignment of secondary glass reference materials which can be used for the analysis of thorium and uranium in geological samples.

### **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem svou disertační práci vypracovala samostatně a veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury uvedené na konci této práce.

Souhlasím s tím, aby byla práce prezenčně zpřístupněna v knihovně Katedry analytické chemie, Přírodovědecké fakulty, Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne .....

.....  
Mgr. Monika Jarošová

## **Poděkování**

Ráda bych touto cestou poděkovala svému školiteli doc. Ing. Davidu Mildemu, Ph.D. a všem svým kolegům, současným i minulým, zvláště RNDr. Tomáši Pluháčkovi za cenné rady, trpělivost a podporu během mého studia.

Dále bych chtěla poděkovat RNDr. Petru Sulovskému, Ph.D. za poskytnutí geologických vzorků, RTG snímků a pomoc s interpretací geologických dat.

Mé poděkování patří také všem členům Katedry analytické chemie. Upřímné poděkování za trpělivost a podporu si zaslouží také moji nejbližší.

Disertační práce vznikla za finanční podpory projektů GA ČR č. P104/121494, IGA UP č. IGA\_PrF\_2014\_033 a IGA\_PrF\_2013\_030 a projektům RCPTM.

# OBSAH

1.	ÚVOD .....	1
2.	TEORETICKÁ ČÁST .....	2
2.1.	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem .....	2
2.1.1.	Zavádění vzorků .....	3
2.1.1.1.	Kapalné vzorky .....	3
2.1.1.2.	Pevné vzorky .....	4
2.1.2.	Plazma .....	5
2.1.3.	Interface .....	7
2.1.4.	Iontová optika .....	8
2.1.5.	Hmotnostní analyzátor .....	9
2.1.6.	Detektor .....	11
2.2.	LA-ICP-MS .....	12
2.2.1.	Instrumentace a princip .....	13
2.2.2.	Lasery .....	15
2.2.3.	Parametry ovlivňující ablační děj .....	17
2.2.4.	Interakce laserového paprsku se vzorkem .....	19
2.2.5.	Kvantitativní analýza a referenční materiály v geochemii .....	23
2.3.	Aplikace LA-ICP-MS v geochemii .....	26
2.4.	Geologické vzorky .....	30
2.4.1.	Apatit .....	30
2.4.2.	Allanit .....	31
3.	CÍLE PRÁCE .....	32
4.	STUDIUM PARAMETRŮ LA-ICP-MS .....	33
4.1.	Použité přístroje, vzorky a metody .....	33
4.2.	Studium parametrů LA-ICP-MS .....	36
4.2.1.	Optimalizace parametrů laserové ablace .....	36
4.2.2.	Srovnání dvou laserů o rozdílných vlnových délkách a tří teplotních režimů .....	39
4.2.3.	Frakcionační index U/Th pro rozdílné teplotní režimy .....	42
4.2.4.	Ablace kovového referenčního materiálu v odlišných teplotních režimech .....	43
4.2.5.	Analýza historických objektů .....	45
5.	ANALÝZA APATITŮ .....	48
5.1.	Použité přístroje, vzorky a metody .....	48
5.2.	Výsledky a diskuze .....	51
6.	2D ZOBRAZOVÁNÍ .....	58
6.1.	Použité přístroje, vzorky a metody .....	58
6.2.	Výsledky a diskuze .....	61
6.2.1.	Optimalizace podmínek .....	61
6.2.2.	Analýza allanitu .....	62
7.	ANALÝZA REFERENČNÍCH MATERIÁLŮ .....	72
7.1.	Použité přístroje, vzorky a metody .....	72
7.2.	Analýza laboratorních referenčních materiálů .....	73
7.2.1.	Stabilita a homogenita referenčních materiálů .....	74
7.2.2.	Stanovení indikativní hodnoty .....	78
8.	ZÁVĚR .....	81
9.	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK .....	82
10.	LITERATURA .....	83
11.	CURRICULUM VITAE .....	90

# 1. ÚVOD

Laserová ablace zaznamenala v posledních letech velký rozvoj a ve spojení s ICP-MS se stala využívanou metodou pro stanovení velkého počtu prvků s velmi nízkými mezemi detekce. LA-ICP-MS se využívá zejména při studiu v oblastech životního prostředí, průmyslové výroby, geologie, archeologie atd. Její výhodou je možnost přímé analýzy pevných materiálů, a tudíž v některých případech nahradila klasickou roztokovou analýzu. Většina roztokových technik vyžaduje rozpouštění pevných vzorků v kyselinách, což může být příčinou ztráty těkavých složek během přípravy nebo si můžeme vzorek kontaminovat. Další výhodou je možnost vzorkování všech druhů materiálů bez ohledu na velikost vzorku. Stačí pouze malé množství vzorku (< mikrogramy), zatímco pro zmlžování roztoků jsou potřeba miligramy vzorku. V oblasti analýzy geologických vzorků patří k dalším výhodám nižší pozadí, nižší interference způsobené oxidy a hydroxidy, možnost izotopické analýzy a rychlost analýzy. LA-ICP-MS má i své nevýhody. Jednou z nich je frakcionace, která omezuje přesnost chemické analýzy, protože složení analyzovaného aerosolu je odlišné od průměrného složení vzorku. K frakcionaci může dojít během procesu ablace, během přepravy ablatovaného materiálu do ICP a v samotném ICP. Dalším problémem je nalezení vhodných standardů, jejichž matrice by odpovídala složení analyzovaných vzorků.

Tato práce se zabývá porovnáním dvou nejběžněji používaných vlnových délek pro pevnolátkové lasery (213 a 266 nm) a také využitím chlazené ablační cely k potlačení frakcionačního procesu souvisejícího s termálním ablačním mechanismem. Metoda LA-ICP-MS byla použita pro rozdělení apatitů, pocházejících z jednotlivých segmentů Třebíčského masivu, na základě jejich rozdílného chemického složení. Tato metoda byla také použita ke kvantitativnímu hmotnostně spektrometrickému zobrazování prostorové distribuce vybraných prvků v geologickém vzorku, allanitu, a výsledky byly porovnány s daty získanými pomocí rentgenové fluorescenční spektrometrie. Dále byla metoda LA-ICP-MS využita pro ověření homogenity a indikativní hodnoty laboratorních skleněných referenčních materiálů.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

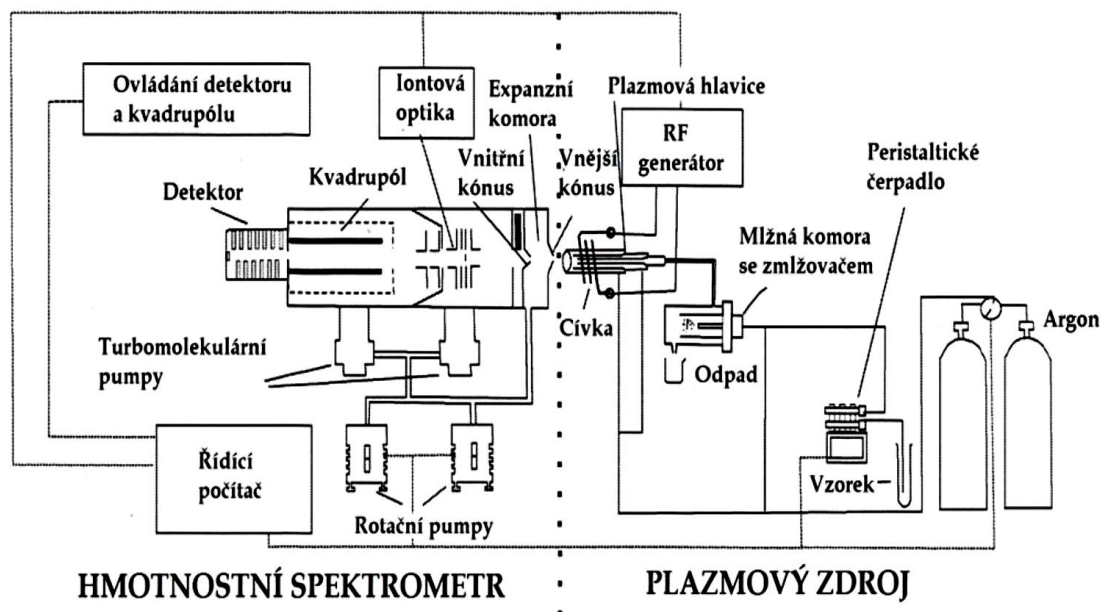
### 2.1. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS, schéma ICP-MS spektrometru na Obrázku 1) patří v dnešní době mezi nejrozšířenější metody simultánní víceprvkové analýzy, která poskytuje pro většinu prvků nejnižší meze detekce, navíc s velkým koncentračním rozsahem stanovení. První komerční přístroj byl na trh uveden v 80. letech minulého století a od této doby našla metoda ICP-MS využití v řadě oblastí, např. při rychlém simultánním stanovení stopových až ultrastopových koncentrací prvků v životním prostředí, v geologii, v klinické chemii, v kontrole potravin, pitné vody, léčiv a dalších. Uplatnění nachází nejenom ve stanovení celkových obsahů prvků, ale také při studiu izotopových poměrů a v neposlední řadě také ve speciální analýze, kdy se využívá její spojení s chromatografickými (GC, HPLC) a elektromigračními (CE, ITP) metodami.

Mezi hlavní výhody metody ICP-MS patří zejména její rychlost, multielementární stanovení, nízké meze detekce ( $\mu\text{g.l}^{-1}$  až  $\text{pg.l}^{-1}$ ), široký lineární dynamický rozsah 9 – 10 řádů, vysoká selektivita, minimum nespektrálních interferencí, schopnost analýzy kapalných, plyných i pevných vzorků, zjištění informace o izotopovém složení a automatizace provozu.

Metoda je založena na vnášení vzorku, který je nejčastěji v kapalně formě, do zmlžovače pomocí peristaltické pumpy, kde dojde k jeho přeměně na jemný aerosol. V mlžné komoře dojde k separaci drobných kapiček aerosolu od větších kapek. Aerosol vzorku je dále transportován do plazmové hlavice, ve které je ve vysokofrekvenčním elektromagnetickém poli udržováno argonové plazma o teplotě 6 000 – 10 000 K, a dochází zde k ionizaci a vzniku kladně nabitých iontů. Vzniklé ionty prochází přes interface, který zajišťuje jejich přechod z atmosférické části přístroje do hmotnostního analyzátoru. Interface se skládá z dvojice kovových kónusů (*sampler* a *skimmer*), které jsou obvykle niklové a mají velmi malé vnitřní otvory a umožňují průchod iontů přes iontovou optiku do hmotnostního analyzátoru, kde dojde k jejich separaci podle poměru  $m/z$ . Po průchodu analyzátozem dopadají rozseparované ionty na detektor, který převádí proud iontů na měřitelný elektrický signál<sup>1-3</sup>.





**Obrázek 1** Schéma ICP-MS. Upraveno a převzato z lit.<sup>4</sup>

### 2.1.1. Zavádění vzorků

Zavádění vzorků do plazmatu bývá spojeno s řadou problémů, které mohou způsobit např. ovlivnění stability výboje nebo neúplné vypaření vzorku, čímž může docházet ke vzniku interferencí a následně ke zhoršení přesnosti a správnosti stanovení.

Většina současných aplikací ICP-MS zahrnuje analýzu kapalných vzorků. V menší míře je ICP-MS využíváno k analýze pevných vzorků, kdy je aerosol generován působením laserového záření, elektrickým výbojem nebo elektrotermickým vypařováním. Plynné vzorky lze zavádět přímo do plazmového výboje, např. pomocí techniky generování těkavých hydridů (HG-ICP-MS)<sup>1, 2, 5</sup>.

#### 2.1.1.1. Kapalně vzorky

Zavádění kapalných vzorků do indukčně vázaného plazmatu bývá často označováno jako Achillova pata ICP-MS. Pouze 2 – 5 % vzorku se dostane do plazmatu v závislosti na matrici a použitém systému zmlžování. Systém zavádění kapalných vzorků se skládá ze dvou samostatných částí: zmlžovače a mlzné komory.

Transport kapalného vzorku do zmlžovače je zajištěn peristaltickým čerpadlem, které zajišťuje konstantní průtok roztoku bez ohledu na rozdíly ve viskozitě vzorků, standardů a slepých pokusů. Zmlžovače slouží ke generování jemného aerosolu z roztoku. Nejčastěji jsou

používány pneumatické zmlžovače, které využívají působení mechanické síly nosného plynu (nejčastěji argonu) na přiváděný kapalný vzorek. K základním typům pneumatických zmlžovačů patří koncentrický, mikrokcentrický a úhlový. Mezi méně využívané zmlžovače, které jsou nezávislé na průtoku nosného plynu, patří např. termosprejový nebo ultrazvukový zmlžovač.

Funkcí mlžné komory je zejména odstranění větších částic aerosolu, které by se v plazmatu nevypařily a způsobovaly by interference. Další funkcí je tlumení pulsů tvorby aerosolu vyvolané pulsacemi peristaltického čerpadla. Mlžná komora je charakterizována hodnotou mezního průměru částice, přičemž částice s větším průměrem neprojdou. Nejběžněji používanou mlžnou komorou je mlžná komora dle Scotta, do které aerosol vstupuje vnitřní trubicí, na jejímž konci dochází ke změně směru proudění o 180° do vnější trubice, ze které je aerosol transportován do plazmatu. K odstranění větších kapek dochází zejména vlivem gravitační síly a nárazem kapek do stěn mlžné komory. Kromě mlžné komory dle Scotta se v ICP-MS využívá také cyklonická mlžná komora. Mlžná komora může být externě chlazena, čímž dojde ke zvýšení tepelné stability vzorku a ke snížení množství rozpouštědel vstupujících do plazmatu, což se může projevit zvýšením stability signálu nebo potlačením vzniku specií oxidů.

Pro správnou funkci zmlžovacího systému je nutné volit vhodnou kombinaci zmlžovače a mlžné komory, jejichž materiál musí odpovídat použitému rozpouštědlu a kyselinám. Nejčastěji bývají vyrobeny ze skla nebo polymerů, které vykazují lepší odolnost vůči korozivním roztokům. Rozdílné kombinace zmlžovačů a mlžných komor vykazují rozdílnou citlivost a meze detekce<sup>1, 2, 6</sup>.

### **2.1.1.2. Pevné vzorky**

Je známo, že tradiční ICP-MS, sloužící k zavádění kapalných vzorků, má svá jistá omezení a to zejména v případech, kdy se nepodaří převést pevný materiál do roztoků, ať už přímo nebo s použitím mineralizačních procesů. V těchto případech se používá nejčastěji laserová ablace, která bude detailně popsána v samostatné kapitole.

Další z možností je využití elektrotermického vypařování, kdy je malé množství vzorku nadávkováno do grafitové kyvety, která je odporově zahřívána. Postupně dochází k sušení, pyrolýze a odpaření vzorku. Odpařený vzorek je proudem argonu transportován do plazmové hlavice<sup>1, 2, 5, 6</sup>.

## 2.1.2. Plazma

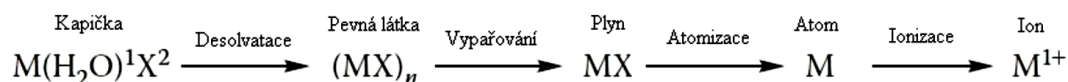
Plazma je definováno jako kvazineutrální plyn, nabitých a neutrálních částic, které vykazují kolektivní chování. Za kolektivní chování se považují ty pohyby částic, které závisí nejenom na lokálních podmínkách, ale i na stavu plazmatu ve vzdálenějších oblastech. Někdy se o plazmatu hovoří jako o čtvrtém skupenství hmoty a to z toho důvodu, že vykazuje odlišné vlastnosti od vlastností plynů a kapalin. Především díky přítomnosti volných nosičů náboje, které mohou reagovat na magnetická a elektrická pole.

Plazma vzniká z plynu po dodání dostatečně velké energie (formou elektrického pole), která je větší než ionizační energie atomů plynu. Indukčně vázané plazma (ICP – *Inductively Coupled Plasma*) má dominantní postavení jak v optické emisní spektrometrii (ICP-OES) tak i ve spojení s anorganickou hmotnostní spektrometrií (ICP-MS). Kromě již zmíněného ICP existuje také mikrovlnně indukované plazma (MIP – *Microwave Induced Plasma*) a stejnosměrně vázané plazma (DCP – *Direct Current Plasma*). V případě mikrovlnně indukovaného plazmatu je mikrovlnné záření vedeno do výbojové trubice, kde dochází ke generaci plazmatu ve formě prstence. Jako plazmový plyn bývá používán argon, dusík nebo helium. Stejnosměrně vázané plazma, které má tvar písmene Y, vzniká díky ionizaci argonu přiváděného mezi 2 - 3 elektrody, mezi kterými je vysoký proud. Nevýhodou tohoto uspořádání je nestabilita a tvorba interferencí, zatímco k výhodám se řadí možnost analýzy vzorků s vysokým obsahem rozpuštěných pevných látek a nízká spotřeba plazmového plynu.

Výboj ICP je způsoben ionizací plazmového plynu (nejčastěji argonu) jiskrovým výbojem z Teslova transformátoru. Uvolněné elektrony jsou urychlovány vysokofrekvenčním elektromagnetickým polem a svou energii předávají formou srážek dalším atomům argonu, ze kterých jsou uvolňovány nové elektrony. Tato lavinovitá ionizace vytváří prstencové plazma, které je udržováno dodáváním radiofrekvenční energie do indukční cívky. Množství energie potřebné ke generování argonových iontů odpovídá prvnímu ionizačnímu potenciálu argonu (15,76 eV), který dokáže ionizovat většinu prvků periodické tabulky do prvního stupně (kromě He, Ne a F). Až 69 prvků je ionizováno z 90 – 95 %, nižší účinnost ionizace se vyskytuje např. u síry, fosforu nebo halogenů. Problémem jsou prvky s nízkým druhým ionizačním potenciálem (např. baryum), které tvoří v plazmatu dvojnásobně nabitě ionty.

Plazma můžeme rozdělit na jednotlivé zóny (předehřívací zóna, počáteční zářivá zóna, analytická zóna a chvost výboje), které se liší svou teplotou. Teplota plazmatu se pohybuje v rozmezí 6 000 – 10 000 K. Při průchodu aerosolu skrz plazmový výboj dochází k jeho

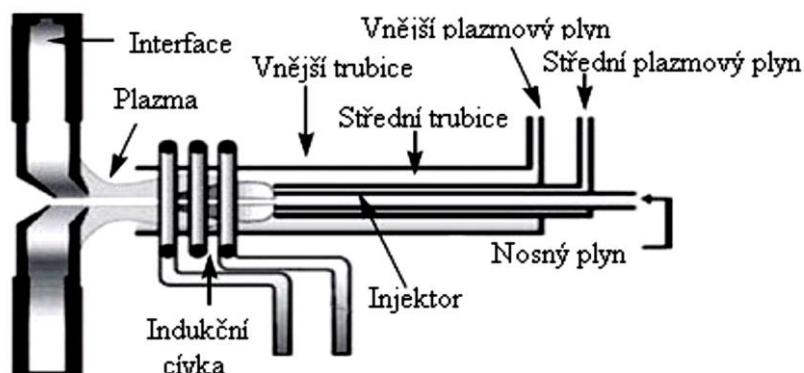
desolvataci, vypaření, atomizaci a k ionizaci (Obrázek 2). Vzniklé ionty jsou transportovány skrz interface do hmotnostního analyzátoru.



**Obrázek 2** Ionizace analytu v plazmové hlavici. Upraveno a převzato z lit.<sup>1</sup>

Plazmový zdroj je složen ze tří základních částí: plazmové hlavice, indukční cívky a vysokofrekvenčního generátoru, který slouží jako zdroj energie. Plazmová hlavice (Obrázek 3) je tvořena soustavou tří soustředně uspořádaných křemenných trubic, kterými proudí plazmový plyn rozdělen do tří toků s odlišnými funkcemi. Vnější plazmový plyn proudí mezi vnější a střední trubicí rychlostí 12 – 17 ml.min<sup>-1</sup> a vytváří výboj. Střední plazmový plyn proudí rychlostí do 1 ml.min<sup>-1</sup> mezi střední trubicí a injektorem a jeho funkcí je stabilizace výboje a ochrana plazmové trubice před roztavením od plazmatu. Nosný plyn proudící injektorem vytváří analytický kanál a transportuje aerosol vzorku rychlostí 1 ml.min<sup>-1</sup>. Plazmová hlavice bývá vyráběna kompaktně, kdy všechny tři trubice tvoří jeden pevný celek, nebo kombinovaně, kdy prostřední a vnější trubic tvoří celek a injektor je samostatný.

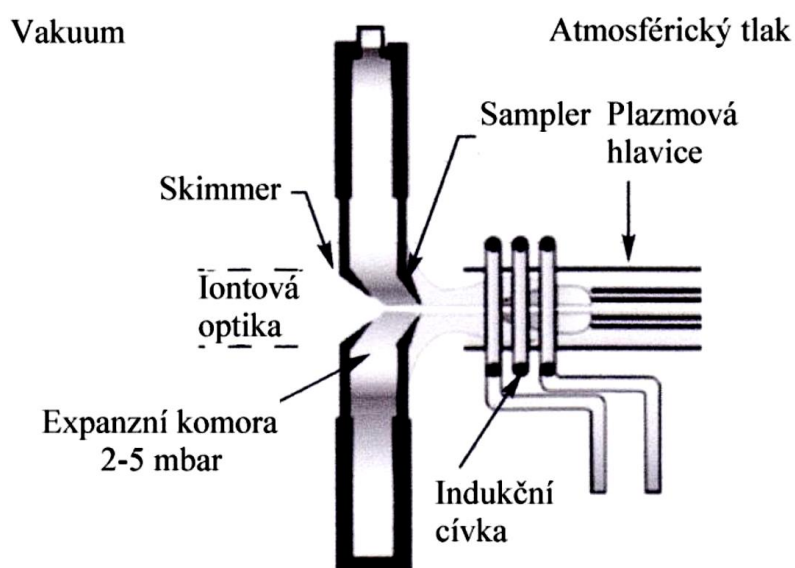
Při analýze hodně korozivních vzorků se používá injektor vyrobený z oxidu hlinitého, platiny nebo safíru. Plazmová hlavice má horizontální polohu ve vzdálenosti 10 – 20 mm od interface a je obklopena indukční cívkou. Cívka je uzemněna a je přímo napojena na vysokofrekvenční generátor, který mívá účinnost 70 – 75 %<sup>1-3</sup>.



**Obrázek 3** Plazmová hlavice. Převzato a upraveno z lit.<sup>1</sup>

### 2.1.3. Interface

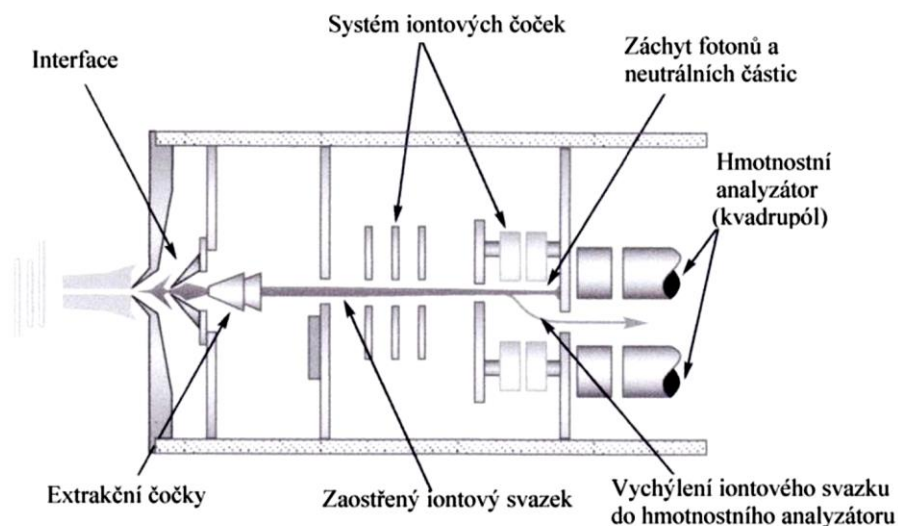
Interface (Obrázek 4) je považován za jednu z nejchoulostivějších a nejnamáhavějších částí ICP-MS, která je v přímém styku s plazmatem. Hlavním úkolem interface je efektivní oddělení hlavního toku plazmového plynu od středního toku a tudíž stabilní a účinný transport iontů z plazmatu do hmotnostního analyzátoru. Nejčastěji je interface tvořen dvěma kónusy, avšak někteří výrobci využívají tří kónusové uspořádání. Dvoustupňový interface je tvořen dvěma kónusy, s otvory velmi malých průměrů, vyrobených z tepelně vodivých materiálů (nejčastěji nikl, dále pak platina, měď nebo hliník) chlazených vodou. Ionty, vzniklé v plazmatu, prochází přes první kónus (*sampler*) a druhý kónus (*skimmer*) do hmotnostního analyzátoru. *Sampler* je větším z obou kónusů a ve svém vrcholu má otvor o průměru 0,8 – 1,2 mm. *Skimmer* je umístěn 6 - 7 mm od *sampleru* a má menší průměr otvoru, většinou 0,4 – 0,8 mm. Mezi oběma kónusy je prostor nazývaný expanzní komora, kde je udržován tlak cca 500 Pa pomocí mechanických rotačních pump. Díky nízkému tlaku dochází ke zrychlení proudu iontů, atomů a molekul, což má za následek značné snížení teploty. Nevýhodou interface je možnost úplného ucpání otvorů kónusů během analýzy vzorků s vyšším obsahem rozpuštěných částic<sup>1,2</sup>.



Obrázek 4 Interface ICP-MS. Převzato a upraveno z lit.<sup>1</sup>

## 2.1.4. Iontová optika

Iontová optika je umístěna mezi *skimmerem* a hmotnostním analyzátozem a je složena z jedné nebo několika elektrostaticky kontrolovaných čoček. Účelem iontové optiky je vedení iontů z plazmatu přes interface do hmotnostního analyzátoru a získání proudu iontů, zbaveného fotonů a neutrálních částic. Vzhledem k tomu, že fotony a neutrální částice neovlivňuje elektromagnetické pole, stačí k jejich eliminaci umístit do dráhy iontů mechanickou překážku, o kterou se elektricky neutrální částice zastaví. Analyzované ionty jsou vychýleny iontovými čočkami (elektrickým polem), tak aby obešly tuto překážku a vytvořily kolineární proud iontů. Další možností, známou jako *Off-axis* (Obrázek 5), je uspořádání, kdy je osa iontového analyzátoru otečena o úhel 45° oproti ose toku vstupujících iontů z kónusů. Ionty jsou do hmotnostního analyzátoru nasměrovány pomocí elektromagnetického pole, zatímco fotony a neutrální částice jsou zachyceny na kovovém terčíku umístěném v ose vstupních kónusů. Důležitost odstranění fotonů a nenabitých částic spočívá v tom, že jejich dopad na detektor způsobuje zvyšování signálů pozadí a jeho nestabilitu<sup>1, 2</sup>. Někteří výrobci ICP-MS spektrometrů využívají úhel 90° mezi osou toku iontů z kónusu a osou iontového analyzátoru získaného pomocí iontových čoček nebo iontového zrcadla.

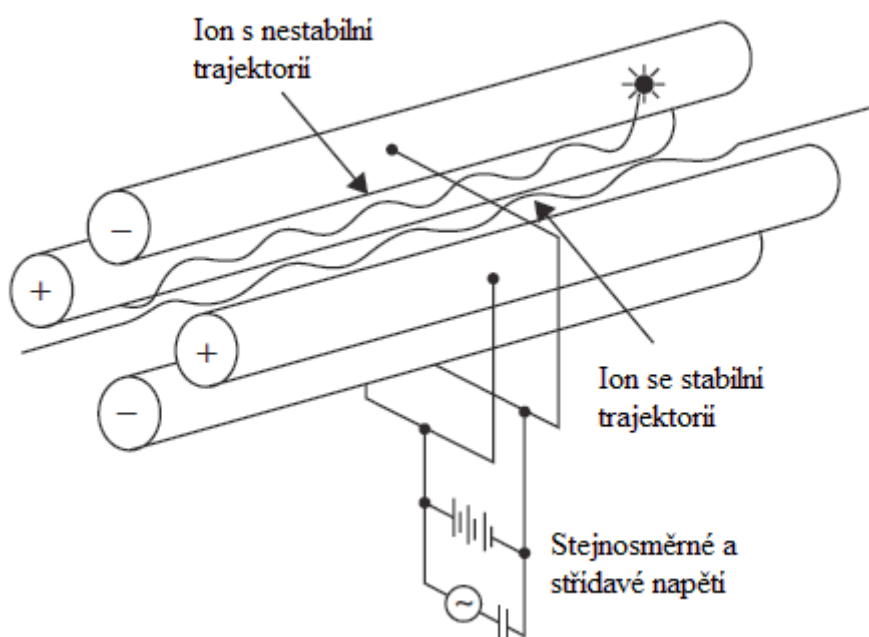


Obrázek 5 Iontová optika *Off-axis*. Převzato a upraveno z lit.<sup>1</sup>

## 2.1.5. Hmotnostní analyzátor

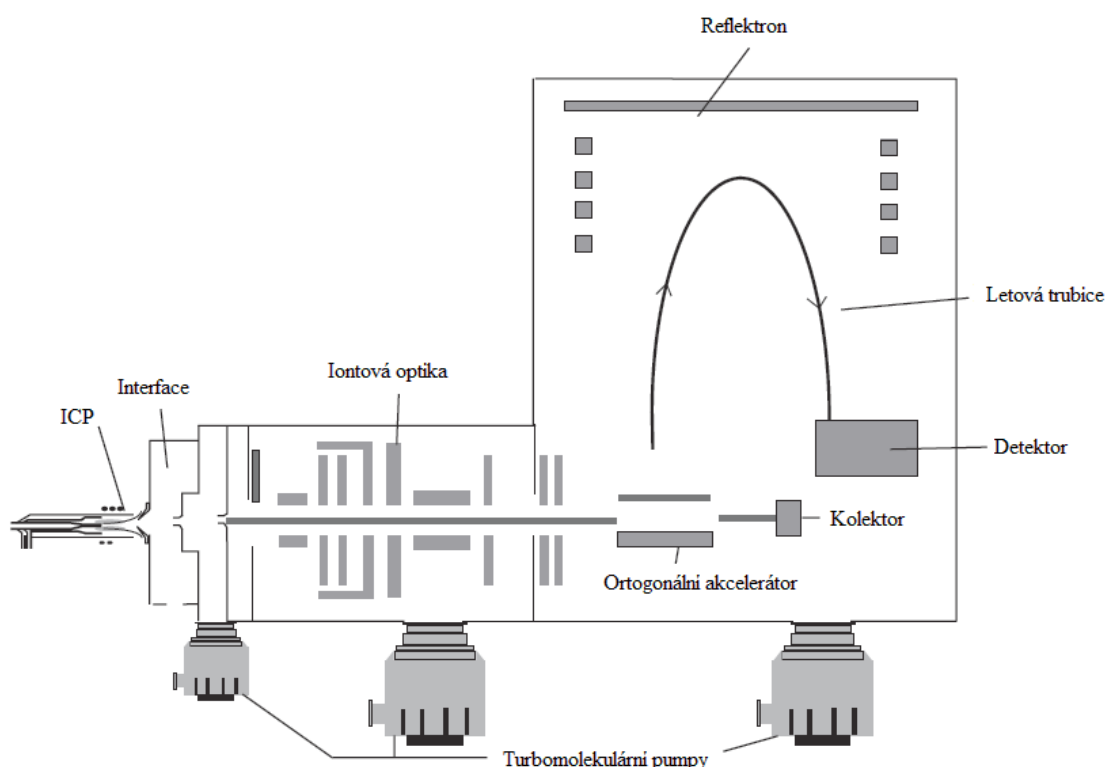
Hmotnostní analyzátoři, umístěné mezi iontovou optikou a detektorem, slouží k separaci jednotlivých iontů podle jejich poměru relativní atomové hmotnosti k náboji ( $m/z$ ). Většina ICP-MS systémů je vybavena kvadrupólovým analyzátořem, který je součástí více než 85% přístrojů. Dále se může setkat s průletovým (Time of Flight, TOF) anebo sektorovým analyzátořem.

Kvadrupólový analyzátor (Obrázek 6) je složen ze čtyř válcových či hyperbolických tyčí o stejné délce mezi 15 a 25 cm a průměru okolo 1 cm, na které je vkládáno stejnosměrné a střídavé elektrické napětí tak, aby protější tyče měly stejnou polaritu. Kvadrupól pracuje jako filtr, který umožní projít pouze iontům o určitém poměru  $m/z$  a to díky vhodnému nastavení poměru stejnosměrné a střídavé složky napětí. Ostatní ionty jsou vlivem oscilace po nárazu s tyčí kvadrupólu vybity. Tento skenovací proces je opakován pro další hodnoty  $m/z$  dokud nejsou změřeny všechny vybrané prvky ve vzorku. Typickým výrobním materiálem je nerezová ocel nebo molybden, které mohou být potaženy keramickou vrstvou pro zvýšení odolnosti vůči korozi. Schopnost kvadrupólového analyzátoru separovat jednotlivé ionty je dána kombinací několika faktorů, mezi které patří tvar, průměr a délka tyčí, frekvence, vakuum, kinetická energie vstupujících iontů, použité stejnosměrné a střídavé napětí.



**Obrázek 6** Kvadrupólový analyzátor. Převzato a upraveno z lit.<sup>7</sup>

Dalším používaným hmotnostním analyzátozem je průletový analyzátor (Obrázek 7), který je vhodný k rychlé multielementární analýze díky jeho simultánnímu charakteru. Ionty po fokusaci iontovou optikou putují do analyzátoru, kde je jim dodána stejná kinetická energie pomocí urychlovacího napětí. Ionty se stejnou kinetickou energií, ale rozdílnou hmotností se budou pohybovat odlišnými rychlostmi. Tohoto je využito při separaci iontů o rozdílných  $m/z$  v čase  $t$  s konstantní dráhou letu, kdy ionty s nejnižší hmotností dopadají na detektor jako první, následují středně těžké ionty a jako poslední dopadají nejtěžší ionty. Existují dvě možnosti uspořádání hmotnostního analyzátoru: axiální a ortogonální. Při axiálním uspořádání je letová trubice ve stejné ose jako iontový svazek, zatímco u ortogonálního uspořádání je letová trubice otočena o  $90^\circ$  vůči iontovému svazku. V dnešní době je komerčně dostupný pouze průletový analyzátor v ortogonálním uspořádání. Rozlišovací schopnost přístroje může být zvýšena pomocí reflektoru, který je složen ze souboru elektrod a umožňuje energetickou a prostorovou fokusaci iontů o stejném  $m/z$ <sup>1, 2, 8</sup>. Vzhledem k omezeným možnostem eliminace spektrálních interferencí u ICP-TOF-MS spektrometrů přišla firma GBC s hmotnostním analyzátozem jehož součástí je i oktapólová kolizní cela (OCC).



**Obrázek 7** Průletový analyzátor. Převzato a upraveno z lit.<sup>8</sup>



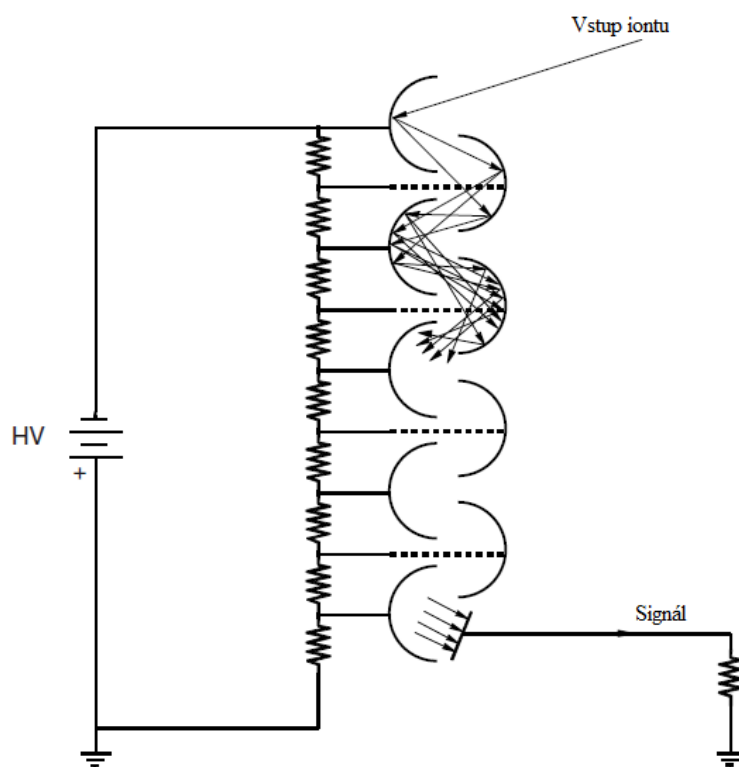
Mezi další komerčně využívané hmotnostní analyzátory patří sektorový analyzátor (single i multicollector) a iontová past<sup>5</sup>.

### 2.1.6. Detektor

Poslední částí ICP-MS přístroje je detektor, který proud iontů přicházejících z hmotnostního analyzátoru převede na měřitelný signál. V dnešní době je nejpoužívanějším detektorem elektronový násobič, který je vhodný pro analýzy stopových množství analytů. K dříve využívaným detektorům patří Faradayův kelímek.

Faradayův kelímek má jednoduchou konstrukci a je založen na elektrické neutralizaci separovaných iontů po nárazu do jeho stěn. Vzniklý proud je následně zesílen a zpracován. Vyznačuje se nízkou citlivostí a pomalejší odezvou. Výhodou je konstrukční jednoduchost a robustnost. Společně s elektronásobičem se využívá u multikolektorů pro přesné měření izotopových poměrů.

V případě elektronového násobiče (Obrázek 8) jde o sérii dynod (obvykle 15 - 20), kdy na první, konverzní, dynodu je vložen vysoký negativní potenciál, zatímco poslední je uzemněna. Ionty z hmotnostního analyzátoru jsou přitahovány k první dynodě a po jejich kontaktu s povrchem dynody dojde k vyražení elektronů, jejichž počet je úměrný počtu dopadajících iontů. Sekundární elektrony z první dynody jsou fokusovány a urychleny k další dynodě, kde opět po dopadu emitují další elektrony. Tento proces se opakuje až na dalších dvaceti dynodách a dochází tak ke kaskádovitému zesílení proudu elektronů. Výsledný zesílený proud je zaznamenán. Elektronový násobič pracuje ve dvou měřících módech, analogovém a pulzním. Analogový mód pracuje za sníženého potenciálu vkládaného na detektor a využívá se pro měření vysokých koncentrací. Při použití pulzního módu dochází ke zvýšení napětí na elektronový násobič, což vede k zesílení elektronového pulzu, a proto se využívá pro stanovení nízkých koncentrací<sup>1, 2, 9</sup>.



**Obrázek 8** Princip elektronového násobiče. Převzato a upraveno z lit.<sup>7</sup>

## 2.2. LA-ICP-MS

Omezení ICP-MS v přímé analýze pevných vzorků vedlo k vývoji laserové ablace. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem ve spojení s laserovou ablací (LA-ICP-MS) poprvé využil Gray<sup>10</sup> v roce 1985 k analýze prvkového složení a izotopů olova v žule. Dnes je LA-ICP-MS využívána jako účinná metoda pro kvalitativní i kvantitativní stanovení prvkového složení v rozličných pevných maticích, kterými mohou být např. geologické, archeologické a biologické materiály<sup>11-14</sup>.

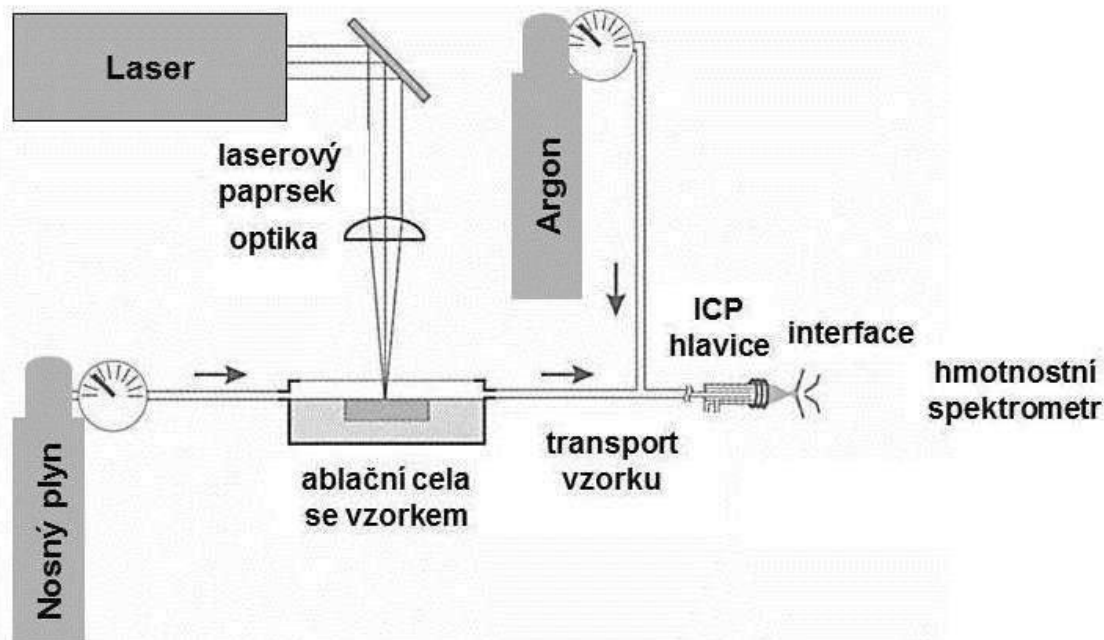
Jak již bylo zmíněno, k největší přednosti této metody patří možnost přímé analýzy pevných vzorků. V klasickém ICP-MS je nutné nejdříve získat část pevného vzorku a tu následně převést do roztoku rozpuštěním nebo rozkladem. Během přípravy roztoků může docházet ke ztrátám těkavějších složek a také se zvyšuje riziko vnesení kontaminace. Mezi další výhody patří možnost zjištění izotopového složení, možnost analýzy vodivých i nevodivých, stejně jako transparentních i neprůhledných materiálů<sup>15</sup>, menší spotřeba vzorku (< mikrogramy) oproti roztokové analýze (miligramy) a možnost fokusace laserového paprsku, což umožňuje prostorovou charakterizaci heterogenního materiálu v mikroměřítku a

to jak prostorově tak i hloubkově<sup>16</sup>. Dnes se LA-ICP-MS využívá ve dvou hlavních oblastech. Prvním případem je analýza celého vzorku s nižším prostorovým rozlišením, kdy je použit průměr laserového paprsku dopadajícího na vzorek o velikosti 80 – 350  $\mu\text{m}$ <sup>17-21</sup>. Druhou možností představuje analýza konkrétního místa vzorku s vysokým rozlišením, průměr laserového paprsku se v tomto případě pohybuje v rozmezí 4 – 80  $\mu\text{m}$ <sup>22-25</sup>.

O metodu LA-ICP-MS je zájem díky její téměř nedestruktivní povaze a možnosti stanovení velkého množství prvků s nízkými detekčními limity ( $\text{mg.kg}^{-1}$  -  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) a její využití je dnes rozšířené jak ve výzkumné, tak i v průmyslové oblasti.

### 2.2.1. Instrumentace a princip

Laserová ablace se skládá ze čtyř částí (Obrázek 9): laseru, který generuje jednosměrný paprsek fotonů o vysoké energii; systému, jehož funkcí je změna energie laseru, tvaru a průměru paprsku a vede jej na povrch vzorku; ablační cely, kde dochází k interakci laserového paprsku s povrchem vzorku a tím ke vzniku aerosolu; a transportního systému pro přenos ablatovaného aerosolu do ICP-MS<sup>26</sup>.



**Obrázek 9** Schématické znázornění laserové ablace ICP-MS. Převzato a upraveno z lit.<sup>26</sup>

Principem je ablace zkoumaného materiálu nacházejícího se v ablační cele, která bývá často umístěna na motorizované části mikroskopu. Laserový paprsek vstupuje do cely přes antireflexní vrstvu průhledného okénka, interaguje s povrchem vzorku a tvoří jemný

aerosol ablatovaných částic. Účinnost transportu aerosolu z ablační cely dále do plazmatu má vliv na stabilitu a velikost intenzit signálů v ICP-MS. Z tohoto důvodu byly navrženy a vyzkoušeny ablační cely různých tvarů a byly testovány plyny nebo směsi plynů (např. He, směs Ar-N<sub>2</sub> nebo směs Ar-He) pro vymytí ablační cely od analyzovaného vzorku. Bylo zjištěno, že ablace v plynech s nízkou hustotou a viskozitou, vysokou teplenou vodivostí a ionizačním potenciálem (jako má např. He) snižuje elementární frakcionaci v ablační cele a zlepšuje účinnost transportu aerosolu. Vyšší rychlost nosného plynu skrz ablační celu a transportní trubici snižuje množství usazeného materiálu v systému a paměťové efekty a také zvyšuje účinnost transportu aerosolu<sup>27, 28</sup>. Objem ablační cely a transportní trubice má vliv na disperzi vzorku. Cely s menším objemem (pod 1 cm<sup>3</sup>) navíc snižují čas potřebný k jejich vymytí po předchozí analýze. Tzv. jet-cely, navrhované v poslední době, usměřňují tok nosného plynu přes kapiláry, čímž dochází ke zlepšení stability signálu<sup>29</sup>. Široká škála analyzovaných vzorků vyžaduje ablační cely různých velikostí a objemů optimalizovaných pro dané aplikace a z tohoto důvodu většina laboratořích využívajících tuto metodu pracuje s minimálně dvěma ablačními celami. Ablatovaný aerosol je transportován do plazmatu, kde je odpařen, atomizován a ionizován při teplotě 5 000 – 8 000 K a množství jednotlivých prvků a jejich izotopů je následně detekováno hmotnostním spektrometrem<sup>30</sup>.

Laserová ablace využívá interakce svazku fotonů o vysoké energii s pevným vzorkem. U vzorku dojde k tavení, odpařování a erodování během složitého procesu, který zahrnuje vznik a vypuzení atomů, iontů, molekul, roztavených kapek i pevných částic<sup>31, 32</sup>. To vše je navíc doprovázeno rázovou vlnou, expanzí a vznikem mikroplazmatu. Během interakce laserového paprsku se vzorkem se uplatňují nejčastěji dva mechanismy: termický (odpařování) a netermický (ablace)<sup>33</sup>. Během termických procesů dochází k tavení a odpařování materiálu díky přímé absorpci laserového záření elektrony a následném přenosu energie na atomovou mřížku. Díky rozdílným hodnotám výparných tepel jednotlivých prvků může termický mechanismus vyvolat silnou frakcionaci. Termické procesy převládají u laseru s nižší hustotou zářivého toku ( $< 10^6 \text{ W.cm}^{-2}$ ) a delším trváním pulsu (mikrosekundy a delší). Při vyšší hustotě zářivého toku ( $> 10^9 \text{ W.cm}^{-2}$ ) a kratší délce pulsu (nanosekundy a kratší) převažují netermické procesy, které jsou upřednostňovány, vzhledem k tomu, že energie fotonu je v tomto případě vyšší než energie vazby sousedních atomů v pevné látce (několik eV) a dochází tak k přímému narušení atomové mřížky a k uvolnění atomů bez difúze tepla. U laseru s hustotou zářivého toku  $10^6 - 10^9 \text{ W.cm}^{-2}$  dochází současně k odpařování a k ablaci<sup>5</sup>.

### 2.2.2. Lasery

Pojem laser je zkratkou anglických slov „Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation“, což znamená zesílení světla s využitím stimulované emise záření. Samotný laser je složen z aktivního prostředí, rezonátoru a zdroje energie. Zdrojem energie, kterým je ve většině případů intenzivní xenonová nebo rtuťová výbojka, je do aktivního prostředí dodána energie, čímž dojde k excitaci, tj. k vybuzení elektronů aktivního prostředí ze základního stavu do vyšší hladiny. Takto je do vyšších energetických stavů vybuzena větší část elektronů aktivního prostředí a dochází tak ke vzniku tzv. inverzní populace. Při přechodu elektronu na nižší energetickou hladinu dochází k emisi energie ve formě fotonu. Tyto fotony dále interagují s dalšími elektrony a spouštějí tak stimulovanou emisi fotonů, které mají stejnou frekvenci a fázi. Aktivní prostředí je umístěno v rezonátoru, který je tvořen dvěma zrcadly (polopropustným a odrazným), díky kterým dochází k odrazu fotonů a jejich opětovnému průchodu aktivním prostředím, čímž dojde k podpoření stimulované emise a k exponenciálnímu zesílení toku fotonů. Výsledný světelný paprsek opouští rezonátor skrz výstupní polopropustné zrcadlo<sup>30</sup>.

Lasery lze dělit podle mnoha parametrů. Jedním z nich může být dělení laserů podle vlnové délky produkovaného záření na lasery pracující v infračervené, viditelné nebo ultrafialové oblasti spektra. Dále lze lasery rozdělit podle časového režimu provozu (kontinuální, pulzní), podle typu buzení (lasery buzené opticky, elektrickým výbojem, chemicky, ...) a podle délky generovaného pulsu (nanosekundové, pikosekundové, femtosekundové, ...). Nejčastější dělení laserů je podle použitého aktivního prostředí na pevnolátkové, kapalinové, plynové a polovodičové.

Nejrozšířenějšími lasery jsou pevnolátkové lasery, které jako nosič (matrici) využívají opticky průhledné a homogenní skla nebo krystaly, které lze uměle vyrobit (safír, fluoridy, silikáty a další). K nejvíce využívaným laserům patří laser s izotropním krystalem granátu ( $Y_3Al_5O_{12}$ ), dopovaný cca 1 %  $Nd^{3+}$  (Nd:YAG). Excitace bývá dosaženo světelným pulsem z intenzivní výbojky a vzniklé fotony oscilující mezi dvěma zrcadly prochází přes aktivní prostředí, kde dochází ke vzniku inverzní populace. Účinnost těchto laserů je poměrně nízká a pohybuje se pod 1 %. Nízká účinnost je způsobena úzkými absorpčními pásy aktivního prostředí, které využívají pouze malou část zářivé energie výbojky. Dále je účinnost ovlivněna kvalitou krystalu, jeho opracováním a homogenitou aktivních příměsí. Základní vlnovou délkou pro nejčastěji využívaný Nd:YAG laser je 1064 nm, která ovšem není vhodná pro většinu geologických aplikací vzhledem k tomu, že velká část těchto materiálů silně

absorbuje záření z UV oblasti. Průchodem laserového paprsku vhodnými optickými nelineárními krystaly lze jeho frekvenci zdvojnásobit (532 nm), ztrojnásobit (355 nm), zčtyřnásobit (266 nm) či zpětínásobit (213 nm). V oblasti geologických aplikací se pracuje s lasery s vlnovou délkou 266 nm<sup>34</sup> a poslední dobou je čím dál častěji využívána vlnová délka 213 nm<sup>35-37</sup>. Dále mezi pevnolátkové lasery řadíme i laser Nd:sklo, Ti:safir a rubínový laser. Pevnolátkové lasery našly své široké využití díky jejich cenové dostupnosti, snadné údržbě a relativně jednoduchému začlenění do malého ablačního systému.

Plynové lasery využívající jako aktivní látku plyn nebo směs plynů jsou schopny generovat záření v širokém spektrálním rozsahu od měkkého rentgenového záření až po vzdálenou infračervenou oblast a lze je dělit na lasery s výbojem v plynu, dynamické plynové lasery, fotodisociační lasery, chemické lasery a excimerové lasery. Posledně jmenované lasery jsou nejčastěji využívané plynové lasery v LA-ICP-MS<sup>38, 39</sup>. Jejich princip je založen na elektronovém přenosu v dimerních molekulách vzácných plynů a halogenidů. Vzácné plyny, které za běžných okolností netvoří žádné chemické sloučeniny, mohou být ionizovány výbojem nebo tokem elektronů v optickém rezonátoru a po srážkách s halogenidy tvořit excitované molekuly, např. ArF\*. Tato excitovaná molekula je velmi nestabilní a během několika nanosekund se rozpadá, přičemž dochází k vyzáření poměrně velké energii, kterou bylo nejdříve nutné dodat, aby vzácný plyn vytvořil chemickou sloučeninu. Nejdůležitější excitované dimery či excitované komplexy a jejich základní vlnové délky jsou F-F (157 nm), Ar-F (193 nm), Kr-F (248 nm), Xe-Cl (308 nm) a Xe-F (351 nm). Ale pouze Ar-F excimerový laser s délkou pulzu cca 4-20 ns je široce využíván v LA-ICP-MS<sup>38, 40</sup>. Mezi jeho výhody patří široký rozsah výstupní energie, vyzařovaná vlnová délka v UV oblasti a profil paprsku s plochým vrcholem.

Kapalinové lasery, které pro aktivní prostředí využívají velké organické molekuly barviv, nejsou v oblasti LA-ICP-MS využívány. Stejně tak se neseťkáme s použitím polovodičových laserů v LA-ICP-MS, které se občas označují jako diodové lasery a bývají vyrobeny z materiálů, které jsou tvořeny prvky ze III.-IV. skupiny (např. GaAs) a ze IV.-VI. skupiny (např. PbSeTe)<sup>41, 42</sup>.

Poslední dobou roste zájem o použití femtosekundových laserů při analýze geologických vzorků<sup>43-45</sup>. Ablatování materiálu pomocí femtosekundového laseru minimalizuje zahřívání vzorku, čímž dochází k redukci tavení a dalších tepelných reakcí v místě ablace ve srovnání s nanosekundovým laserem. Femtosekundové pulsy přivádí energii na analyzovaný materiál rychlostí větší než jakou je tepelná difúze schopna tuto energii odvádět z ablatované oblasti, čímž je umožněno zahřátí materiálu na vyšší teplotu

než při použití nanosekundového laseru. Výsledkem je homogennější distribuce velikosti částic, stabilnější signál a dochází k potlačení elementární i izotopické frakcionaci. Bylo prokázáno, že lasery s kratší vlnovou délkou a s kratšími pulsy jsou vhodnější pro přesnější měření, zejména při izotopickém datování geologických vzorků<sup>45-47</sup>. Avšak většímu rozšíření femtosekundového laseru jak ve výzkumné tak komerční sféře brání i přes jeho značné výhody velmi vysoké pořizovací náklady.

### 2.2.3. Parametry ovlivňující ablační děj

Ablační děj a tedy i získání reprezentativní části analyzovaného vzorku ovlivňuje řada parametrů, které se týkají zejména vlastností laseru (vlnová délka, energie, délka pulzu, frekvence, zaostření laseru a energetický profil laserového paprsku), použitého nosného plynu (druh použitého plynu, jeho tlak a rychlost průtoku) a matrice (morfologie, homogenita, absorpční vlastnosti).

#### *Vlastnosti laseru*

Lasery pracují v pulzním režimu, lasery s kontinuálním módem se dnes používají pouze ve strojírenství pro vrtání a svařování.

Vlnová délka laseru ovlivňuje průběh laserové ablace. Laserové záření z infračervené oblasti bývá absorbováno mikroplazmatem, které vzniká nad povrchem vzorku, čímž dochází ke stínění a k odpařování vzorku vlivem působícího mikroplazmatu. Zatímco ultrafialové záření způsobuje přímou ablaci vzorku díky minimálnímu stínění plazmatem. Z důvodu rozdílných dějů typických pro dané vlnové délky je účinnost ablace vyšší pro lasery s nižší vlnovou délkou v ultrafialové oblasti<sup>48</sup>. Další výhodou laseru s kratší vlnovou délkou je možnost lepšího zaostření na menší plochu vzorku.

Energie laserového pulsu je důležitým parametrem, kterým ovlivňujeme průběh ablace a rozměr vzniklého kráteru. Velikost energie laserového paprsku má vliv na plošnou hustotu výkonu laseru ( $0 - 12 \text{ J.cm}^{-2}$ ) a tudíž i na množství ablatovaného materiálu. Energie laserového pulsu je nastavována v závislosti na tvrdosti vzorku pomocí optických filtrů a zrcadel.

Délka pulsu je další parametr, který má vliv na ablační proces. Při femtosekundové délce pulsu dochází k redukci termických dějů a tím pádem ke zlepšení prostorového a/nebo hloubkového rozlišení<sup>49</sup>.

Energetický profil laserového paprsku ovlivňuje tvar stěn kráteru. Výhodnější jsou excimerové lasery, které vytváří krátery s rovnými stěnami díky profilu paprsku s plochou horní částí (flat-top)<sup>50</sup>. Kuželovitý tvar kráteru získáme po ablací pevnolátkovým Nd:YAG laserem jejichž paprsek má Gaussovský profil, u něhož je intenzita dopadajícího záření nejvyšší uprostřed paprsku a dále od středu se snižuje. Jedná se o velkou nevýhodu zejména při studiu hloubkových profilů<sup>51, 52</sup>.

### *Nosný plyn*

Nejlepší volbou jsou vzácné plyny, které nereagují se vzorkem, atomy, ionty ani klastry. S plyny, jež disociují v reaktivní atomy nebo radikály v plazmatu, např. H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> nebo vzduch, je lepší nepracovat, vzhledem k tomu, že ovlivňují výsledky analýz díky jejich rozdílné preferenční elementární interakci.

Změnou tlaku plynu dojde k ovlivnění teploty, stínění plazmatu a difúzních vlastností plynu. V případě snížení tlaku plynu lze použít vyšších intenzit laseru a ablace bude stále účinná. Při ablací Nd:YAG laserem byl jako optimální tlak argonu pro ablací, vyhřívání plazmatu a účinnou atomizaci stanoven na 140 mbar<sup>49</sup>.

Ideální rychlost průtoku plynu je důležitá pro správný transport ablatovaného materiálu z ablační cely do plazmatu a může také ovlivnit ztráty aerosolu během jeho transportu. Také je důležité, aby před každým měřením byly z ablační cely dostatečně vymyty částice z předchozích experimentů, které by mohly způsobovat paměťové efekty a měnit podmínky ablace<sup>30</sup>.

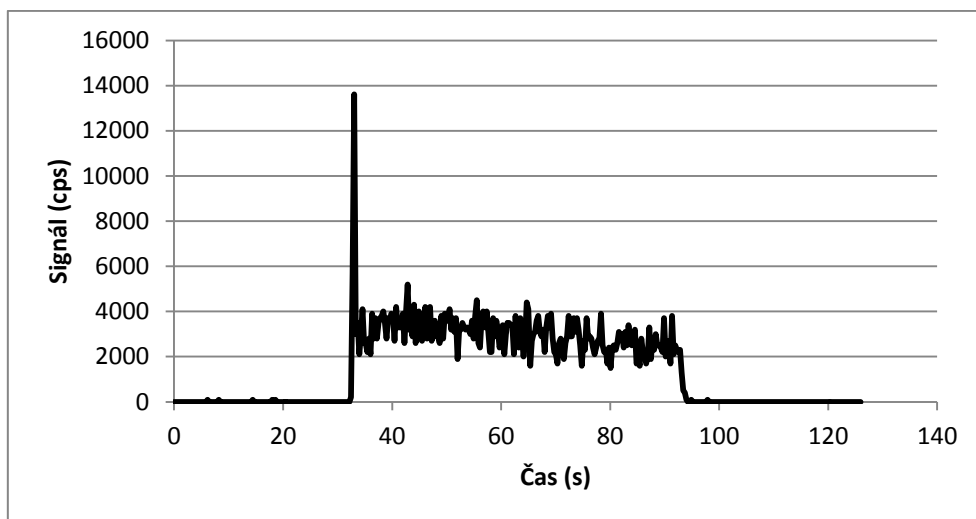
### *Matrice*

Množství ablatovaného materiálu se může lišit až o desítky procent v závislosti na druhu matrice. Nehomogenní matrice může způsobovat odlišnou absorpci laserového paprsku, rozdílné množství uvolněného materiálu, změnit geometrii kráteru a velikost částic aerosolu<sup>53</sup>. Tyto nehomogenity jsou občas obsaženy i v certifikovaných referenčních materiálech, čímž komplikují analýzy a možnosti kvantifikace. V některých případech se může stát, že jeden referenční materiál je homogenní, zatímco další vzorek ze stejné série obsahuje nehomogenity.

Vlastnosti povrchu vzorku ovlivňují míru absorpce záření na počátku ablace, což lze vyzorovat pomocí píku, který se objeví před ustálením signálu (Obrázek 10). Laserový paprsek reaguje na počátku ablace jiným způsobem díky odlišnému složení povrchu vzorku od jeho průměrného složení<sup>54</sup>. Například kovové materiály mají na svém povrchu tenkou



vrstvu svého oxidu, která méně odráží laserové záření ve srovnání s čistým kovem, a tudíž dochází k vyšší absorpci energie během prvních pulsů a je tak odablatováno větší množství materiálu. Z těchto důvodů se počáteční nárůst intenzity signálu nezahrnuje do dat používaných k výpočtu průměrného složení vzorku.



**Obrázek 10** Záznam bodové analýzy NIST 610

Často dochází k opakovaným výstřelům laseru do jednoho místa vzorku kvůli zlepšení statistických hodnot měření. V tomto případě je třeba mít na paměti, že opakující se výstřely do stejného místa vedou ke vzniku kráteru se zvyšující se hloubkou. Intenzita laseru s rostoucím povrchem kráteru klesá díky zvyšující se ploše, která má být ozářena<sup>30, 49</sup>.

#### **2.2.4. Interakce laserového paprsku se vzorkem**

Jak již bylo dříve zmíněno, při interakci laserového paprsku s analyzovaným vzorkem dochází k explozivní reakci, která má za následek odpaření materiálu a odštěpení atomů, iontů, molekul a fragmentů z povrchu vzorku. Během tohoto procesu se mohou vyskytnout dva významné jevy, které ovlivňují kvantitativní stanovení. Jedná se o *plasma shielding* a frakcionaci.

*Plasma shielding* nebo-li stínění plazmatem je děj, při kterém laserový paprsek interaguje s rozšiřujícím se oblakem laserového mikroplazmatu generovaným na počátku procesu ablace a to v závislosti na době trvání pulsu. Energie laserového paprsku může být absorbována nebo odražena od mikroplazmatu. Absorpční koeficient závisí na vlnové délce laseru a platí, že absorpce v mikroplazmatu je tím větší čím delší je vlnová délka<sup>55</sup>. Fotony s vysokou energií z UV oblasti prostupují mikroplazmatem efektivněji a iniciují přímé rozbití

vazeb ve vzorku, což vede k menší frakcionaci<sup>29</sup>. *Plasma shielding* může být ovlivněno kromě vlnové délky pulsu také typem analyzovaného materiálu, ablačního plynu a jeho tlakem<sup>56</sup>.

Po dopadu fotonů laserového záření na povrch vzorku dochází k explozi a odpařování materiálu. Volné elektrony jsou vystaveny laserovému záření a jsou urychleny elektromagnetickým polem. V případě, že volné elektrony mají dostatečnou kinetickou energii, dochází ke srážkám s atomy, což vede k ionizaci obláčku páry a k lavinovitému nárůstu koncentrace elektronů. Elektrony mohou v průběhu srážek s atomy a ionty získat energii laserového záření. Tento proces je znám jako *inverse Bremsstrahlung* a jeho výsledkem je vznik a udržování laserového mikroplazmatu. V závislosti na hustotě elektronů může dojít ke stínění laserového paprsku plazmatem. U laseru generujícího záření v UV oblasti dochází ke slabé absorpci plazmatu, a tedy převážná část fotonů dopadá na vzorek a způsobuje uvolnění částic z jeho povrchu díky explozi. V případě laserů pracujících v IČ oblasti plazma absorbuje většinu záření a dochází tak k růstu teploty plazmatu a odpařování materiálu z povrchu vzorku<sup>5,57</sup>.

Vyšší absorpce laserové energie mikroplazmatem byla také pozorována u laserů s delší dobou pulsu. Například odlišné stínění bylo zaznamenáno u pikosekundového a nanosekundového laseru v důsledku odlišných srážek atomů, iontů a elektronů v atmosféře nad povrchem vzorku<sup>33</sup>. Během pikosekundového pulsu se atomy a ionty dostanou pouze několik desítek nanometrů od povrchu vzorku, zatímco elektrony s tisíckrát vyšší rychlostí než mají atomy a ionty se dostanou dále od povrchu vzorku (stovky mikrometrů) a tyto rychlé elektrony absorbují laserové záření během jejich srážek s atomy plynu. Zatímco u nanosekundového laserového pulsu urazí atomy a ionty několikanásobně větší vzdálenost a tudíž dochází k větší absorpci fotonu laserového záření během srážek atomů a iontů vzorku spolu s plynem. Při použití femtosekundových laserů nedochází k interakci laserového paprsku s mikroplazmatem, ale pouze s povrchem vzorku. Dříve než nastanou jakékoliv termodynamické změny materiálu, dojde ke skončení pulsu, a tedy k uvolnění materiálu dochází až po skončení pulsu<sup>5,58</sup>.

Frakcionace je definovaná jako výskyt nestechiometrických jevů v přechodových signálech a projevuje se odlišným složením analyzovaného mikroplazmatu od průměrného složení vzorku. Jedná se o proces, při kterém dochází k oddělení jednotlivých složek homogenní směsi na základě jejich odlišných chemických či fyzikálních vlastností. V případě elementární analýzy jde o změnu poměru měřených signálů prvků během jedné analýzy, zatímco při izotopické frakcionaci dochází během analýzy ke změně poměrů měřených signálů izotopů jednoho prvku.

Relativní faktor citlivosti (RSC)<sup>59</sup> někdy nazýván jako relativní odezva přístroje bývá často používán jako kvantifikační korekční faktor a je vyjádřen:

$$RSC_I = \frac{(I_i / I_{int})}{(c_i / c_{int})} \quad (1)$$

kde  $I_i$  a  $I_{int}$  odpovídá signálům analytu a interního standardu a  $c_i$  a  $c_{int}$  jejím koncentracím. V několika studiích byla tato koncepce využita jako indikátor elementární frakcionace, odchylka RSC od jedné udává rozdílnou citlivost analytu a interního standardu<sup>60, 61</sup>. Fryer a kol.<sup>62</sup> zavedli pojem frakcionační index (FI), který slouží k vyhodnocení frakcionace v závislosti na čase. Závisí na analytickém systému, typu vzorku, celkové době trvání ablace<sup>16</sup> a lze jej spočítat podle vztahu:

$$FI = \frac{\int_{t_1}^{t_2} I_i dt}{\int_{t_1}^{t_2} I_{int} dt} \div \frac{\int_{t_0}^{t_1} I_i dt}{\int_{t_0}^{t_1} I_{int} dt} \quad (2)$$

kde  $t_0$ ,  $t_1$  a  $t_2$  vyjadřují začátek, střed a konec celé doby zaznamenávání signálu,  $I_i$  a  $I_{int}$  odpovídají signálům analytu a interního standardu. Frakcionační index odpovídající jedné značí, že v daném případě neexistuje frakcionace závislá na čase. Další autoři využili k výpočtu frakcionačního indexu poměru průměrných intenzit signálů prvků během první a druhé poloviny záznamu signálu namísto integrace<sup>16, 63</sup>. Chen<sup>64</sup> navrhl další frakcionační index v závislosti na čase nazývaný se intenzita prvku normalizovaná vnitřním standardem (relativ internal standard normalized element intensity, RINSEI) vyjádřená jako:

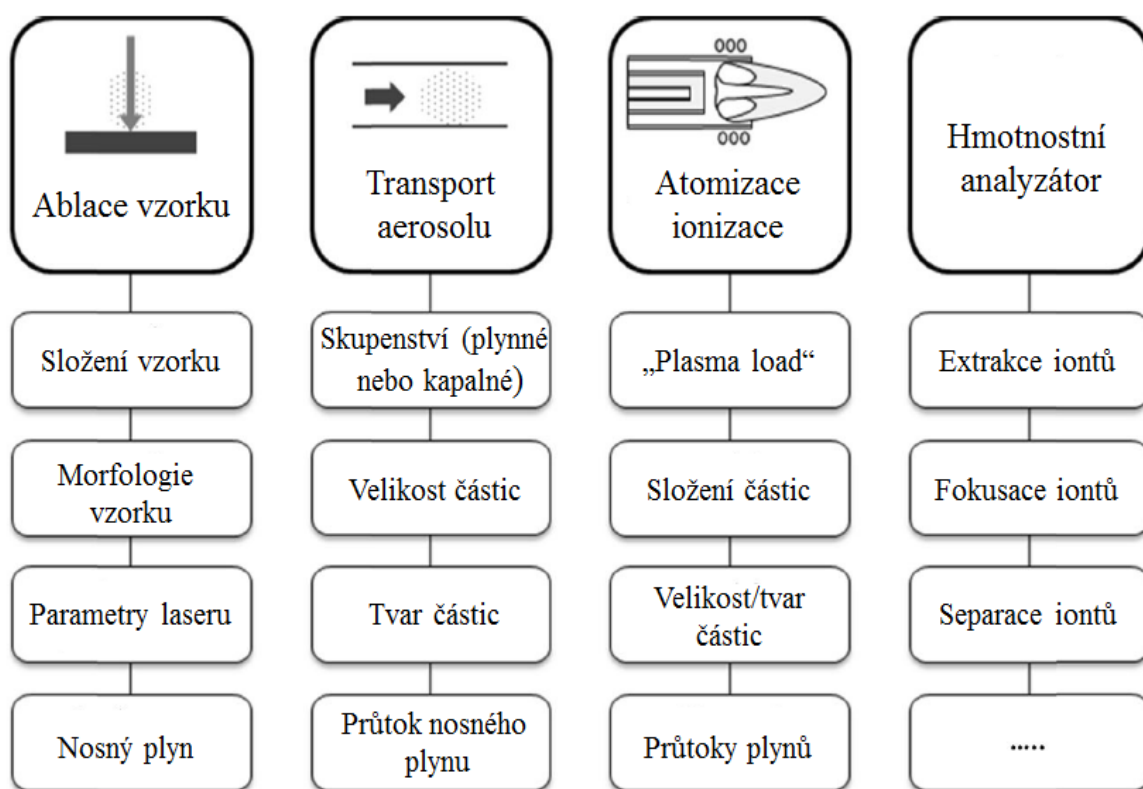
$$RISNEI = \frac{(I_i / I_{int})_t}{(I_i / I_{int})_{t_0}} \quad (3)$$

kde  $t$  odpovídá konkrétnímu časovému bodu a  $t_0$  počátečnímu ablačnímu bodu.

Izotopická frakcionace je jinou formou elementární frakcionace a značí, že zaznamenaný izotopický poměr prvků není totožný s teoretickou hodnotou. Byla pozorována během změny ablačního času, energie laseru nebo koncentrace analytu ve vzorku<sup>59</sup>.

Elementární frakcionace je ovlivnitelná vlastnostmi prvků, mezi které patří hmotnost, teplota vypařování a varu, tlak par, ionizační potenciál, poloměr iontu, ionizační stav nebo teplota kondenzace<sup>59, 65</sup>. Frakcionace může nastat během ablačního procesu, transportu aerosolu do ICP nebo v samotném ICP (během odpařování, atomizace a ionizace)<sup>55, 66-69</sup>. Jednotlivé kroky LA-ICP-MS analýzy, které jsou náchylné k frakcionaci nebo matričním

efektům jsou znázorněny na obrázku 11. Avšak nejčastěji k elementární frakcionaci dochází během fázové přeměny a je všeobecně známo, že těkavější prvky a sloučeniny jsou k ní náchylnější. K frakcionaci během transportu dojde převážně v případech, kdy jeden nebo i více prvků jsou transportovány jako kondenzované páry, jež se mohou usazovat na stěnách transportní trubice nebo v případě velkých částic, které jsou přepravovány s menší účinností než částice menší. Průměrná velikost částic transportovaných do ICP se pohybuje v rozmezí 2 nm až 5  $\mu\text{m}$ . Částice menší než 2 nm mohou zůstat usazeny na stěnách ablační komory i transportní trubice a částice o velikosti větší jak 5  $\mu\text{m}$  se usazují díky gravitaci a jsou zřídka transportovány až do ICP<sup>70</sup>. Z tohoto důvodu rozdílná velikost ablatovaných částic a/nebo rozdíly ve vlastnostech mezi standardem a vzorkem mohou mít za následek systematické chyby stanovení<sup>71</sup>. Rozdělení velikosti částic může vyvolat frakcionaci uvnitř ICP díky nedokonalé atomizaci a ionizaci<sup>72-74</sup>.



**Obrázek 11** Zdroje chyb v LA-ICP-MS analýze. Převzato a upraveno z lit.<sup>15</sup>

Významného snížení elementární frakcionace lze dosáhnout přechodem z laseru produkujícího záření v infračervené oblasti na lasery s UV zářením<sup>75, 76</sup>. Zlepšení je přisuzováno především distribuci velikosti částic, které se mění s vlnovou délkou. Další možností, která snižuje frakcionaci, představuje použití kratšího ablačního času<sup>77-81</sup>, vyšší

energie laseru<sup>82</sup> a použití kalibračních standardů s přizpůsobenou maticí<sup>83-86</sup>. V některých případech je uváděno, že ablační plyn nepatří mezi parametry ovlivňující frakcionaci<sup>17</sup>, zatímco jiné uvádí, že ablace v atmosféře helia snižuje elementární frakcionaci v porovnání s ablací v argonu<sup>27</sup>. Ke snížení frakcionačního efektu je také doporučováno použití korekčních rovnic<sup>87</sup>, zavádění freonu<sup>88</sup>, odstranění větších částic<sup>60</sup> nebo aktivní fokusace<sup>70, 89</sup>. Aktivní fokusace je zapotřebí obzvláště během ablace do jednoho bodu a tudíž s rostoucí hloubkou kráteru dochází k rozostření laserového paprsku, což může vést ke zvýšení elementární frakcionace. Velikost a tvar kráteru jsou dalšími faktory mající vliv na frakcionaci<sup>90</sup>. Při opakovaných výstřelech do jednoho místa roste poměr hloubky kráteru k jeho průměru a dochází tak ke zvětšení povrchu stěn kráteru, což vede ke sníženému ozáření stěn a vyššímu podílu termických efektů a tedy i k vyšší frakcionaci. Bylo prokázáno, že pro prvky jako měď, zinek, stříbro, kadmium nebo olovo dochází ke zvýšení frakcionace vzhledem k vápníku při ablací do hlubších míst vzorku<sup>91</sup>. Dále byla zjištěna větší frakcionace síry během LA-ICP-MS analýzy minerálů sulfidů oproti železu, kobaltu, mědi a niklu díky její větší těkavosti<sup>92</sup>. Vyšší frakcionace byla také nalezena u prvků s větší tendencí oddělování se během fázových přeměn<sup>71</sup>.

Navzdory elementární frakcionaci zmiňované ve většině studií, existují i práce, které ji neshledaly problematickou při analýzách některých geologických vzorků, kovů nebo slitin<sup>59</sup>.

### **2.2.5. Kvantitativní analýza a referenční materiály v geochemii**

Doposud nebyla objevena univerzální metoda, která by se dala aplikovat na všechny typy pevných materiálů. Z toho důvodu byly pro metodu LA-ICP-MS vyvinuty různé kalibrační metody, kterou jsou v současnosti úspěšně používány<sup>38, 50, 53, 71</sup>. Mezi nejvíce využívané patří externí kalibrace s přizpůsobenou maticí, maticově nezávislé kalibrační metody používající externí referenční materiály a/nebo vnitřní standardizační postupy<sup>93, 94</sup>. Dále je pro kalibraci možné využít standardní kalibrační roztoky nebo metodu absolutní kvantifikace<sup>95</sup>.

Nejrozšířenější kalibrační metodou pro LA-ICP-MS je externí kalibrace pomocí pevných certifikovaných referenčních materiálů s přizpůsobenou maticí (*matrix matching*), která byla úspěšně využita pro kvantitativní analýzy<sup>64, 96, 97</sup>. V tomto případě je nezbytná jak chemická tak i fyzikální shoda matrice standardu a analyzovaného vzorku vzhledem k tomu, že dochází ke změně množství ablatovaného materiálu za sekundu v závislosti na matici vzorku. Signály standardu a vzorku jsou normalizovány pomocí vnitřního standardu, aby

došlo k minimalizaci vlivu matričních efektů, driftu signálu a výkonu laserové ablace. Vnitřní standard je majoritní prvek o známém rovnoměrně distribuovaném množství, které bylo před LA-ICP-MS analýzou stanovené pomocí komplementární techniky, např. rentgenofluorescenční spektrometrií nebo elektronovou mikrosondou. Často využívaným vnitřním standardem pro geologické vzorky jsou izotopy vápníku. Izotop  $^{43}\text{Ca}$  ve srovnání s izotopem  $^{46}\text{Ca}$  vykazuje lepší intenzitu signálu a poměr signálu k šumu<sup>98</sup>. Certifikované referenční materiály jsou komerčně dostupné pro některé typy pevných matric (sklo, cement, keramika, kovy). Nicméně, tyto referenční materiály nezahrnují celou škálu pevných vzorků, s kterými se můžeme v praxi setkat, navíc nepokrývají potřebný rozsah koncentrací a bývají velmi drahé. Z tohoto důvodu volí mnoho laboratoří možnost přípravy vlastních standardů s přizpůsobenou maticí, které jsou složeny ze směsi vhodné matrice a analytů<sup>99</sup>. Příprava těchto standardů zahrnuje přidání analytů do práškové matrice, homogenizaci, sušení, lisování s pojivem a nebo bez něj a tavení skla<sup>31, 95, 100</sup>. Nevýhodou přípravy vlastních standardů je časová náročnost a ve většině případů neznáme homogenitu standardu, což snižuje preciznost analýz<sup>98</sup>. Externí kalibrace je velmi dobře aplikovatelná pro kovové vzorky díky existenci velkého množství kovových standardů s podobnými vlastnostmi se vzorkem. V případě kalibrace slitin, např. mosazi lze aplikovat dva normalizační postupy během externí kalibrace. Kromě již zmíněného využití vnitřního standardu, v tomto případě mědi, lze využít také externí standardizace pomocí známého množství uvolněného materiálu stanoveného z objemu kráteru po ablaci<sup>101</sup>. Jackson a kol.<sup>102</sup> jako první poukázali na vhodnost použití skleněného referenčního materiálu řady NIST (NIST 61x) pro kvantitativní analýzu vzácných zemin v minerálech a dále také využití vápníku jako vnitřního standardu, čímž způsobily průlom v přijetí LA-ICP-MS v geologických aplikacích. Od tohoto okamžiku jsou geochemické analýzy oblastí, ve které je nejrozšířenější metodou právě LA-ICP-MS.

V situacích, kdy je matrice standardu velmi odlišná od analyzovaného vzorku, se využívá maticově nezávislá kalibrační metoda. Nejběžnějším vnitřním standardem u této metody je opět pro geologické vzorky vápník díky jeho homogenitě, vysokému obsahu a podobnému chování s dalšími studovanými prvky, např. prvky vzácných zemin. Další možností je použití křemíku nebo lithia jako vnitřního standardu<sup>103</sup>. Tento kalibrační postup je vhodný pro případy, ve kterých ablační proces není nebo je zcela minimálně závislý na matici.

V případech, kdy neexistuje vhodný certifikovaný referenční materiál nebo kdy v komerčně dostupném referenčním materiálu nejsou certifikovány potřebné prvky, lze využít

kalibrační metody využívající kapalného standardu<sup>104</sup>. Metoda je založena na současném zavádění ablatovaného materiálu a zmlženého standardního roztoku do ICP. Roztok může být do systému zaváděn buď před nebo za ablační celou<sup>95, 105</sup>. Při použití tohoto postupu může být ke kvantifikaci využito externí standardizace, standardního přídávku nebo technik izotopického zředování. Získání přizpůsobené matrice (*matrix matching*) je zajištěno ablací matrice bez přítomnosti analytu, zatímco je simultánně nasáván kalibrační roztok o určité koncentraci přes membránovou desolvatační jednotku. Výhodou tohoto přístupu je možnost analýzy vybraných prvků o rozdílných koncentracích. Pokud nemáme pevný materiál bez přítomnosti analytu, bývá využito metody standardního přídávku. Zde je opět standardní roztok obsahující rozdílné koncentrace studovaných prvků přiváděn přes desolvatační jednotku do ICP-MS, ale dochází ke kontinuální ablaci pevného materiálu a částice vzniklé po ablaci jsou smíchány se standardem<sup>2</sup>.

Jako poslední kalibrační postup je zde uvedena metoda absolutní kvantifikace. Tato méně používaná metoda přímo srovnává signál analyzovaných prvků vůči celkovému signálu a slouží k získání informace o relativním složení nejčastěji kovových vzorků. Metoda vyžaduje simultánní měření přechodových signálů pro všechny prvky a předpokládá, že suma všech prvků odpovídá celkové ablatované hmotě. V situacích, ve kterých analyzovaný materiál obsahuje například oxidy, uhličitany nebo dusíkaté složky, které nejsou v ICP-MS detekovány, nelze tuto metodu použít<sup>30</sup>.

Základní rovnice pro kvantifikaci v LA-ICP-MS má tvar:

$$\frac{c_i^{SAMP}}{c_{int}^{SAMP}} = \frac{c_i^{STD}}{c_{int}^{STD}} \cdot \frac{I_i^{SAMP} I_{int}^{STD}}{I_{int}^{SAMP} I_i^{STD}} \quad (4)$$

kde  $c$  odpovídá koncentraci ( $i$  je index pro stanovovaný prvek a  $int$  pro interní standard) a  $I$  označuje intenzitu signálu v countech za sekundu (counts/s)<sup>51, 106</sup>.

Referenční materiály jsou hojně používány při LA-ICP-MS analýzách a jsou využívány zejména pro kvantitativní stanovení a při vývoji a validaci metod. Referenční materiály lze rozdělit do pěti skupin: geologická referenční skla s přírodním složením, syntetická referenční skla, syntetické minerály, přírodní minerály a referenční slitiny<sup>107</sup>.

Syntetická referenční skla jsou zastoupena především certifikovanými referenčními materiály (SRM) řady NIST 61x (SRM NIST 610 – 617) Národního institutu pro standardy a technologie (NIST). Složení referenčních skel NIST 61x je odlišné od složení přírodních hornin a minerálů. Obsahují více než 60 stopových prvků a čtyři hlavní prvky, které jsou ve formě oxidů (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO a Na<sub>2</sub>O)<sup>108, 109</sup>. Oblíbenost těchto referenčních skel je díky

jejich homogenitě a podobnému obsahu všech stopových prvků (např. 400 - 500 ppm pro SRM NIST 610).

Referenční skla s přírodním složením jsou připravována přímým tavením přírodních hornin a půdních prášků. Patří sem GS referenční skla (GSC-1G, GSD-1G a GSE-1G) z United State Geological Survey (USGS), referenční skla z Max Planckova Institutu (MPI-DING) a referenční materiály od čínského výrobce (Chinese Geological Standard Glasses). USGS GS referenční skla svým hlavním prvkovým složením odpovídají čediči a řada stopových prvků je zde taktéž zastoupena v podobném množství<sup>110</sup>. Referenční skla MPI-DING poskytují širší výběr horninových materiálů, jejich složení odpovídá čediči, andezitu, komatitu, perioditu, ryolitu, syenitu a křemennému dioritu<sup>107</sup>.

Problematické bývá nalezení vhodného referenčního materiálu o sulfidovém, uhličitanovém nebo fosfátovém složení a z tohoto důvodu plno laboratoří připravuje své vlastní referenční materiály<sup>30</sup>.

### **2.3. Aplikace LA-ICP-MS v geochemii**

Metoda LA-ICP-MS má ve srovnání se zaváděním kapalných vzorků v oblasti analýzy geologických vzorků řadu výhod, mezi které patří nižší pozadí, nižší interference způsobené oxidy a hydroxidy, jednoduchost přípravy vzorků a rychlost analýzy<sup>107</sup>. Oproti dalším technikám, které také analyzují přímo pevné vzorky, vyniká LA-ICP-MS především dobrým prostorovým rozlišením a vysokou citlivostí umožňující stanovení stopových prvků v mikroměřítku<sup>111</sup>.

Pevnolátkový Nd:YAG laser s vlnovou délkou 266 nm se nejvíce využívá pro analýzu celkového složení horniny, kdy se vyhneme problematickému rozkladu obtížně rozložitelných hornin a minerálů. V případech, kdy k analýzám použijeme lisované tablety, hrozí problém se zrnitostí horninového prášku, zatímco u tavených tablet může dojít k úniku těkavých prvků<sup>112</sup>. Nd:YAG laser s kratší vlnovou délkou (213 nm) se více hodí pro analýz UV-transparentnějších materiálů, mezi které patří například silikáty, fluority a karbonáty, a je také vhodnější pro studium kapalných inkluzí díky lepší kontrole ablačního procesu. Avšak nejlepší ablační vlastnosti pro geologické vzorky byly nalezeny u ArF excimerového laseru o vlnové délce 193 nm, který vyniká u analýzy opticky složitějších materiálů a během stanovení přesných a správných hloubkových profilů. Nevýhoda ArF excimerového laseru spočívá v jeho optické složitosti, nutnosti použití toxického plynu a také k jeho provozu a údržbě je zapotřebí školené obsluhy<sup>1</sup>.



Jednou z oblastí geochemie, kde je použití LA-ICP-MS velmi rozšířené, jsou geochronologické aplikace. LA-ICP-MS bylo poprvé využito pro izotopové datování v zirkonu Fryerem<sup>113</sup> a Fengem<sup>114</sup>. Toto stanovení však nebylo přesné díky nekontrolovatelné frakcionaci uranu a olova během laserové ablace a díky proměnlivé diskriminaci hmot v dřívějších ICP-MS přístrojích. Zirkon je oblíbený minerálem pro U-Pb datování pro svůj rozšířený výskyt, odolnosti proti oděru, schopnosti uchovávat stopové prvky po dlouhý čas a nízkém počátečnímu množství neradiogenního olova<sup>115, 116</sup>. První úspěšné datování zirkonu za využití olova a uranu metodou LA-ICP-MS bylo provedeno Hiratou s Nesbitem<sup>89</sup>. Zatímco datování uranem a olovem v zirkonu je v dnešní době rutinní záležitostí, tak spolehlivé a přesné datování pro další minerály, kterými jsou například allanit<sup>117</sup>, monazit<sup>118</sup>, kolumbit-tantalit<sup>119</sup>, baddeleyit<sup>38</sup> a apatit<sup>120</sup>, je stále ve vývoji, obzvláště pokud se jedná o kalibraci se standardy s rozdílnou maticí<sup>121</sup>. Při datování bývá největším problémem stanovení počáteční koncentrace neradiogenního olova (tzv. běžné olovo, common lead). Pro výpočet poměru neradiogenního a radiogenního olova v akcesorických minerálech bylo navrženo několik algoritmů<sup>122</sup>. Konvenční metoda vyžaduje měření nejméně hojného neradiogenního izotopu <sup>204</sup>Pb, avšak tento izotop je obtížné přesně stanovit metodou ICP-MS díky silné izobarické interferenci <sup>204</sup>Hg. Z tohoto důvodu je zapotřebí v případě vysoce přesného měření běžného olova založeného na měření <sup>204</sup>Pb použít multikolektorové ICP-MS. Alternativním přístupem k metodě využívající měření <sup>204</sup>Pb představují korekce založené na měření poměru uranu a thoria v akcesorických minerálech<sup>112, 123</sup>.

Interpretaci významu provedeného datování umožňuje mikrochemismus zirkonu, obzvláště prvky vzácných zemin. Pomocí laserové ablace lze odděleně analyzovat odlišné části krystalů zirkonu a odlišit tak jejich původ (charakter zdrojové horniny u tzv. zděděných jader a změny v chemismu taveniny v průběhu růstu krystalu) a to současně s datováním. K minimalizaci frakcionace uranu a olova, která roste s hloubkou kráteru<sup>124</sup>, se využívá dvoustupňové ablace. Nejdříve dochází ke stanovení uranu, thoria a olova k určení stáří a následně po doostření laseru na již ablatovaném místě se analyzují ostatní stopové prvky, zejména prvky vzácných zemin (rare earth element, REE). Díky podobnému ablačnímu chování REE je hloubkově závislá frakcionace zanedbatelná. Kombinace určení stáří a mikrochemismu je významná například u zjišťování provenience detritického zirkonu ze sedimentů<sup>125</sup>.

Dalším izotopickým systémem, který lze využít k datování geologických objektů pomocí LA-ICP-MS, je Lu – Hf. Izotopy hafnia umožňují v provenienčních sedimentologických studiích vymezit původ detritických zirkonů a následně zdrojových hornin.

Spektrum izotopů hafnia umožňuje charakterizovat různé magmatické nebo vysokoteplotní metamorfní události během vývoje zdrojových oblastí. Izotopické datování Lu – Hf v kombinaci s datováním U – Pb umožňuje stanovit i tepelnou historii zirkonu. Hoskin a Black<sup>126</sup> zdokumentovali, že zatímco může zirkon ztrácet během metamorfózy uran, thorium a radiogenní olovo, tak původní množství lutecia a hafnia zůstává zachováno. To znamená, že Lu – Hf nejsou náchylné k resetování stáří, zatímco U- Pb jsou. Tato inherentní odolnost zirkonu vůči narušení izotopického složení je významnou předností oproti celohorninovému datování izotopy Sm – Nd, o nichž je taktéž známo, že mohou být ovlivněny během metamorfózy<sup>127</sup>. K získání potřebné preciznosti a pravdivosti při stanovení izotopů lutecia a hafnia je nutné kompenzovat nestabilitu plazmatu použitím vícerych Faradayových kelímků (Farady Cup)<sup>128</sup>. K určování stáří hornin pomocí tzv. stop spontánního štěpení (fission-track dating) lze využít metodu LA-ICP-MS ke stanovení obsahu uranu namísto jeho stanovení pomocí ozáření tepelnými neutrony v experimentálním jaderném reaktoru<sup>129, 130</sup>.

LA-ICP-MS je také dominantní technikou při elementární analýze přírodních i syntetických kapalin a minerálních inkluzí v minerálech<sup>131</sup>. Původní kapalina o objemu typicky pod 100  $\mu$ l, ze které krystal vznikal, bývá uzavřeno ve velmi malé dutině – inkluzi. Znalost prvkového a izotopového složení kapalin uložených v těchto geologických „časových kapslích“ může být nesmírným přínosem pro geology a geochemiky díky možnosti rozuzlení složitých kapalino-horninových interakcí, konkrétně procesu, během kterého jsou kovy koncentrovány do ekonomicky významných rudných ložisek. Typickým příkladem je kvantitativní stanovení prvků ve fluidních inkluzích křemene<sup>124, 132, 133</sup>. Analýza fluidních inkluzí pomocí LA-ICP-MS umožňuje u krystalů křemene, které rostou postupně z hydrotermálních fluid, sledovat časový vývoj P-T-X podmínek (tlak-teplota-složení). Při zkoumání fluidních inkluzí v nerudných minerálech hydrotermálních žil (křemen, baryt, karbonáty) existuje možnost normalizace koncentrace rudných prvků ve fluidních inkluzích sodíkem, který je běžnou součástí inkluzí a jehož koncentrace je před LA-ICP-MS analýzou zjištěna mikrotermometricky na základě stanovení teploty homogenizace obsahu inkluze. U inkluzí v křemeni pegmatitů a greisenů, které obsahují zvýšené koncentrace lithia, fluóru a bóru, lze jako vhodnější normalizační prvek využít právě bór, který se v inkluzi stanoví jinou nezávislou metodou, např. Ramanovou spektrometrií<sup>134</sup>.

LA-ICP-MS je v geochemii využívána také při analýze geotermometrie vyšších teplot, než jaké jsou zachycovány fluidními inkluzemi, tj. teplot magmatických a metamorfních procesů. Používá se například pro stanovení obsahů yttria a niklu v granátu<sup>135</sup> a nebo pro studium makro i mikrochemismu taveninových inkluzí („melt inclusions“)<sup>136</sup>. Dalším

okruhem geochemických aplikací je možnost sledování procesů probíhajících na rozhraní pevná fáze – fluidum<sup>137</sup>.

Poslední dobou je metoda LA-ICP-MS čím dál častěji využívána pro dvourozměrné (2D) prvkové zobrazování. Během zobrazování pomocí LA-ICP-MS laserový paprsek skenuje povrch vzorku a ICP-MS signál je zaznamenán jako funkce polohy laserového paprsku. Mapování distribuce stopových prvků umožňuje charakterizaci mikrostruktur a prvkové distribuce v heterogenních vzorcích<sup>138</sup> a sledování geologických procesů spjatých s transportem hmoty, jako jsou difúze, krystalizace z taveniny a další<sup>136</sup>. Mapování ve srovnání s jednobodovou ablací umožňuje provést přesnější interpretaci dat o rozložení prvků v heterogenních vzorcích, např. při distribuci vzácných prvků v rudách (homogenní nebo náhodný výskyt) pro následné metalurgické zpracování, zjištění vhodné oblasti s vyšším výskytem potřebných izotopů, které mohou posloužit pro petrogenetické nebo geochronologické analýzy nebo míra rozdělování nebo difúze prvků mezi odlišnými minerálními fázemi<sup>139</sup>. Prvkové koncentrační mapy mohou být také pořízeny pomocí elektronové mikrosondy (EPMA), rentgenové buzení nabitými částicemi (PIXE), hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů (SIMS) a rentgenovou fluorescenční spektrometrií (XRF)<sup>140</sup>.

Pomocí LA-ICP-MS zobrazování byla zkoumána prostorová distribuce prvků v meteoritech<sup>141</sup>, zonální distribuce prvků vzácných zemin v krystalech granátu, heterogenní výskyt prvků platinových kovů v sulfidech, jakož i vnitřní chemická struktura oolitu s ohledem na podmínky růstu<sup>139</sup>.

Fyzikální a chemické procesy, které vedou k prvkovému obohacení a k heterogenitě v pevných vzorcích se neprojevují pouze ve dvou rozměrech, spíše se vyskytují ve tří dimenzním systému, což vedlo k vývoji třírozměrnému (3D) zobrazování pevných vzorků pomocí LA-ICP-MS. 3D zobrazování tak může poskytovat informace o fyzikálních a chemických změnách vyskytujících se na hranici vrstev. Na rozdíl od měkkých biologických vzorků jako jsou například tkáň, které jsou pro získání 3D informace rozdělovány off-line přístupy, je možné analyzovat strukturu minerálů přímo vrstvu po vrstvě použitím opakované ablace, za předpokladu, že opakovaný proces ablace nemění původní složení vzorku<sup>142, 143</sup>.

I přes obrovské pokroky v citlivosti a rozlišení hmotnostních analyzátorů spojovaných s ICP stále existují určité prvky a izotopy těžce měřitelné pomocí LA-ICP-MS díky izobarickým a spektrálním interferencím nebo snížené citlivosti kvůli nedostatečné ionizaci prvků s vysokým ionizačním potenciálem v argonovém plazmatu. Z tohoto důvodu jsou informace o těžce měřitelných prvcích zjišťovány komplementární metodou,

např. rentgenovou fluorescenční spektrometrií<sup>144</sup> nebo Ramanovou spektrometrií<sup>134</sup> před LA-ICP-MS analýzou. Nicméně, korelace mezi přesným místem vzorkování a rozlišením jak prostorovým tak i hloubkovým může představovat problém. Tudíž spolehlivost a jednotnost dat z jednotlivých analytických technik nemusí být vždy 100 %, obzvláště u heterogenních vzorků. Z tohoto důvodu je výhodné spojení metody LA-ICP-MS s metodou LIBS (laser induced breakdown spectroscopy). LIBS patří do metod optické emisní spektrometrie, která má stejný proces odběru vzorku pomocí laseru jako LA-ICP-MS a tudíž je možné tyto dvě metody skombinovat pro simultánní chemické analýzy ze stejného plazmatu, tedy i odebraného množství vzorku<sup>142</sup>. Spojení LIBS a LA-ICP-MS je celkem nový koncept zmiňovaný v některých studiích využitých například pro studium mikro, makro a stopových prvků v uhlí<sup>145</sup>, v půdě<sup>146</sup>, v rudách<sup>142</sup> a pro zjištění prvkové distribuce v granitu<sup>147</sup>. 3D zobrazování bylo také shledáno užitečným například při studiu procesů zvětrávání a dopravních mechanismů v pevných vzorcích.

## 2.4. Geologické vzorky

### 2.4.1. Apatit

Apatit (Obrázek 12) s chemickým vzorcem  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH})$  je akcesorický minerál, který je přítomen v metamorfovaných, sedimentárních i vyvřelých horninách. Krystalizuje v soustavě hexagonální, má obvykle zelenou barvu, ale může být i bílý, bezbarvý, žlutý, modravý, červenavý, hnědý nebo šedý. Je průhledný až průsvitný se skelným až polosmolným leskem a s bílým vrypem<sup>148</sup>. V přírodě se vyskytuje nejčastěji jako fluoroapatit (apatit-(CaF)), méně často jako chloroapatit (apatit-(CaCl)) a hydroxyapatit (apatit-(CaOH))<sup>149</sup>.

Apatit je velmi tolerantní k chemickým substitucím a ke strukturním deformacím, díky čemuž je jeho složení extrémně rozmanité. Vápenatý kation může být nahrazen K, Na, Ba, Sr, Mn, Fe, Y, U a dalšími REE prvky, zatímco fosforečnanový anion může být substituován  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  anionty<sup>150</sup>. Vzhledem ke schopnosti apatitu fungovat jako „uložiště“ mnoha stopových prvků, lze jej využít pro získání geochemického záznamu geologických procesů. Distribuce REE uložených v apatitu může být užitečná pro rozluštění provenience minerálů. Díky stabilitě apatitu během magmatického vývoje, jeho častému výskytu a také jeho rozmanitému chemickému složení jej můžeme využít také k rozluštění vzniku hornin, ve kterých je přítomen<sup>151</sup>.



**Obrázek 12** Apatit s ortoklasem

### 2.4.2. Allanit

Allanit (Obrázek 13) s chemickým vzorcem  $((\text{Ce}, \text{Ca}, \text{Y})_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{SiO}_4)_3\text{OH})$  je složitý aluminosilikát prvků vzácných zemin patřící do skupiny epidotu, který se vyskytuje jako příměs v granitoidních horninách, pegmatitech a některých regionálně metamorfovaných horninách (rula, amfibolit, skarn)<sup>152</sup>. Jeho složení je značně proměnlivé v důsledku substitucí, krystaluje v soustavě monoklinické, je černý až hnědočerný s polokovovým až smolným leskem a má šedozelený až hnědý vryp. Vyskytuje ve formě smolně lesklých protáhlých zrn až 5 cm dlouhých<sup>153</sup>.

Klasifikace podle Ercita<sup>154</sup> umožňuje rozdělit allanit podle jejich hlavní REE složky na allanity-(Ce), allanity-(La) a allanity-(Y). Většina allanitů přednostně včleňuje radioaktivní prvky Th a U jako minoritní prvky a proto se často allanit vyskytuje v metamorfním stavu<sup>155</sup>. Allanit by měl svým složením nejlépe odrážet složení taveniny z hlediska obsahu REE v čase krystalizace, díky tomu, že je schopný přijmout ion REE jakékoliv velikosti. Allanit reguluje uvolňování a přijímání LREE a thoria během regionální přeměny metasedimentární horniny. Díky typické koncentraci thoria mezi 0,05 až 3 % a uranu mezi 10 a 3000 ppm je možné allanit využít pro U-Pb a Th-Pb geochronologii<sup>156</sup>.



**Obrázek 13** Allanit

### 3. CÍLE PRÁCE

Cílem disertační práce byla aplikace ICP-MS s laserovou ablací v analýze geologických systému. Konkrétně byly naplánovány tyto cíle:

- Studium vlivu teploty a vlnové délky na výsledky získané pomocí LA-ICP-MS
- Analýza apatitů z Třebíčského masivu
- Hmotnostně spektrometrické zobrazení prostorové distribuce vybraných prvků v zrnech allanitu
- Ověření homogenity a indikativní hodnoty laboratorních skleněných referenčních materiálů.

Některé výsledky této disertační práce jsou obsahem publikace v impaktovaném časopise.

## 4. STUDIUM PARAMETRŮ LA-ICP-MS

### 4.1. Použité přístroje, vzorky a metody

#### Přístroje

Experimenty probíhaly za využití dvou laserových systémů a jednoho ICP-MS analyzátoru.

Odběr vzorků byl proveden pomocí dvou pevnolátkových ablačních systémů LSX-200+ a LSX-213 (oba CETAC, USA) využívajících lasery o vlnových délkách 266 a 213 nm spojených s ICP-MS spektrometrem NexIon 300 D (Perkin Elmer, USA), který pro separaci iontů využívá kvadrupólový hmotnostní analyzátor. Jako nosný plyn byl použit argon.

Podmínky nastavení přístrojů byly optimalizovány za využití NIST SRM 610. Popis optimalizace bude popsán dále a LA-ICP-MS parametry jsou shrnuty v tabulce 1.

**Tabulka 1** Parametry LA-ICP-MS systému

<b>Parametr</b>	<b>LA-ICP-MS</b>	
Příkon generátoru	1 600 W	
Průtok plazmového plynu	18 l.min <sup>-1</sup>	
Průtok pomocného plynu	1,2 l.min <sup>-1</sup>	
Průtok nosného plynu	1,06 l.min <sup>-1</sup>	
„Sweeps/reading“	1	
„Readings/Replicate“	420	
Počet replik	1	
Časová prodleva	10 ms	
<b>Parametry laseru (spot mode)</b>	<b>LSX-200+</b>	<b>LSX-213</b>
Vlnová délka	266 nm	213 nm
Energie	4,66 mJ	5,2 mJ
Frekvence	10 Hz	10 Hz
Průměr paprsku	100 μm	100 μm
Počet výstřelů	600	600

#### Chemikálie

Isopropanol p.f.a. čistota (POCH, Polsko) a suchý led (ZA PUŁAWY, Polsko) byly použity pro přípravu chladicí směsi.

## Referenční materiály a vzorky

Jako referenční materiál byl použit skleněný NIST SRM 610 (National Institute of Standards and Technology, Washington, USA) a kovový PG-1 (Hard Lead Reference Material by Institute of Non Ferrous Metals, Gliwice, Posko, matriční složení: 98,4% Pb, 0,76 % Sb, 0,56 % Sn, 0,082 % Bi, 0,078 % Cd, 0,059 % Cd, 0,020 % Ag, 0,019 % As a 0,0093 % Te).

Analyzovány byly tři vzorky olovených sarkofágů (CO01, CO02 a CO03), které pochází z archeologických vykopávek v Libanonu. Kovové archeologické vzorky sloužily ke zdokumentování vlivu snížení teploty během LA-ICP-MS měření.

## LA-ICP-MS experiment

Ke kvantitativnímu stanovení vybraných prvků bylo využito bodové analýzy a referenčního materiálu NIST 610, který byl měřen dvakrát na začátku a dvakrát na konci každé série kvůli korekci přístroje a pro kontrolu analytického postupu. Analýza reálných vzorků byla prováděna z pětice nezávislých míst na povrchu vzorku. Přechodový signál byl zaznamenáván pro následující izotopy:  $^{109}\text{Ag}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{209}\text{Bi}$ ,  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{128}\text{Te}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$ .

Signál pozadí byl zaznamenáván po dobu prvních 30 sekund, následovala ablace vzorku prováděná v průběhu dalších 60 sekund. Závěrečných 30 sekund byl opět zaznamenáván signál pozadí, který sloužil ke kontrole vymývání aerosolu před dalším měřením. Od LA-ICP-MS signálů bylo odečteno pozadí a signály byly integrovány. Hodnoty intenzit, které měly nejméně desetkrát vyšší intenzitu než sousední hodnoty, byly vyřazeny a nahrazeny průměrnou hodnotou ze sousedních hodnot, čímž došlo k odstranění spajků. Data získaná z prvních 10 sekund laserové ablace byla vyloučena z kvantifikace kvůli zajištění stability signálu a eliminaci případných povrchových nečistot. Jednotlivé izotopy byly kvantifikovány pomocí NIST 610, který byl vždy analyzovaný ve stejném teplotním režimu jako ostatní vzorky. Referenční hodnoty měřených izotopů byly převzaty z databáze GeoReM (<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>). Referenční materiál PG-1 byl použit jako kontrolní vzorek a byl vybrán tak, aby jeho chemické složení odpovídalo archeologickým vzorkům. Izotop  $^{208}\text{Pb}$  byl vybrán jako vnitřní standard a byla použita normalizace dat na 100 % (cit.<sup>157</sup>).



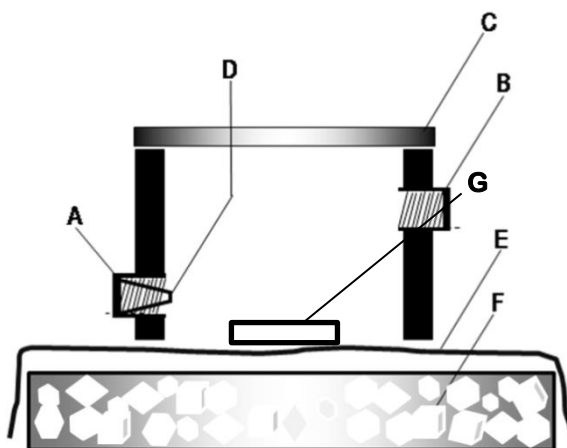
## Teplotní režimy měření

Pro všechna měření byla použita otevřená ablační cela<sup>158</sup>. Ablace byla prováděna dvěma ns-lasery o vlnových délkách 213 a 266 nm ve třech teplotních režimech.

(LaborT) ablace vzorku probíhala při laboratorní teplotě (výchozí teplota cca 21 °C) bez kontroly přenosu tepla na vzorek během ablace;

(LedT) ablace vzorku probíhala při teplotě tání ledu (výchozí teplota cca 0 °C). Chladicí systém se skládal z plastového kelímku naplněného ledem (Obrázek 14) a sloužil ke stabilizaci teploty vzorku. Parafilm byl umístěn na horní část kelímku a vytvářel tak spodní část ablační cely, na kterou byly upevněny vzorky pomocí plastelíny. Přítomnost ledu byla kontrolována v průběhu celého LA-ICP-MS experimentu, čímž udává dostatečnou stabilitu teploty (pro tento experiment).

(SuchýledT) ablace vzorku probíhala při teplotě suchého ledu (výchozí teplota cca -78 °C). V tomto případě byl kelímek naplněn směsí suchého ledu a isopropanolu<sup>159</sup>. Ablací cela byla pevně přilepena k parafilmu, aby došlo k ochraně laserového systému od par chladicí směsi. Přítomnost suchého ledu ve směsi byla taktéž kontrolována v průběhu ablace a všech měřicích cyklů LA-ICP-MS, čímž bylo dosaženo dostatečné stability teploty (pro tento experiment).



**Obrázek 14** Chladicí systém sloužící k udržování nižší teploty během laserové ablace  
A – vstup nosného plynu, B – výstup nosného plynu, C – křemíkové okénko, D – tryska (část pipetovací špičky), E – parafilm, F – plastový kelímek naplněný směsí suchého ledu s isopropanolem nebo ledem, G – pozice vzorku

## **Vyhodnocení experimentálních dat**

K vyhodnocení experimentálních dat byly použity následující programy: Microsoft Excel a Lamtrace (Memorial University of Newfoundland).

## **4.2. Studium parametrů LA-ICP-MS**

Tato část disertační práce se zabývá studiem parametrů LA-ICP-MS, které mohou mít vliv na stabilitu signálu a také na možnost výskytu frakcionačních efektů.

Cílem této práce bylo porovnání dvou nejběžnějších pevnolátkových laserů o vlnových délkách 213 a 266 nm. Dále byla studována možnost, zda chlazení vzorku pomocí směsi suchého ledu s isopropanolem může pomoci redukovat frakcionaci související s termálním ablačním mechanismem.

### **4.2.1. Optimalizace parametrů laserové ablace**

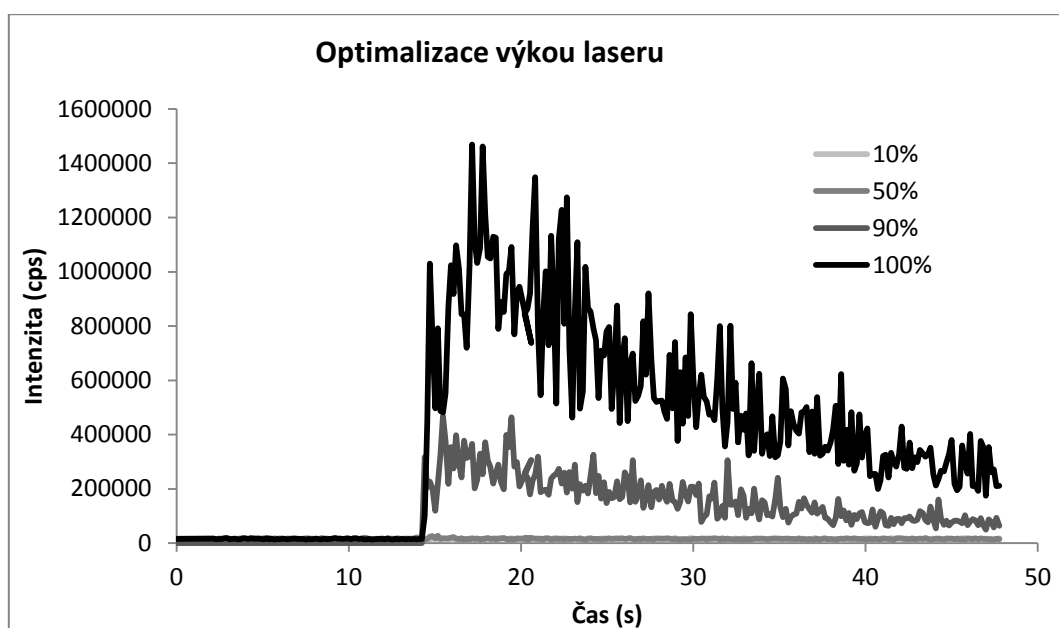
Optimalizace parametrů laserové ablace byla prováděna pouze pro laserový systém LSX-200+ ve spojení s ICP-MS NexIon 300D a byla zajištěna pomocí certifikovaného referenčního materiálu NIST SRM 610. Studovaným izotopem byl  $^{29}\text{Si}$ . K optimalizaci byla využita bodová ablace a byly sledovány tyto parametry: výkon laseru, pulsní frekvence laseru a průměr laserového paprsku.

Optimální parametry byly vybrány na základě velikosti signálů a hodnot RSD. Hodnoty intenzit signálů (cps) byly vyneseny do grafu v závislosti na čase (s) pro možnost porovnání stability signálu.

### **Výkon laseru**

Výkon laseru byl testován pro energie 10 %, 50 %, 90 % a 100 %, což odpovídá energiím 0,1; 1,55; 4,02 a 4,66 mJ. Měření bylo provedeno při frekvenci pulsu 10 Hz a průměru laserového paprsku 100  $\mu\text{m}$ .

Pro výkon laseru 10 % a 50 % jsou hodnoty signálu pozadí a referenčního materiálu totožné, z důvodu malého množství odablatovaného vzorku. Proto s ohledem na velikost signálu a hodnoty RSD byl vybrán výkon laseru 100 %, který odpovídá energii 4,66 mJ.



Obrázek 15 Optimalizace výkonu laseru

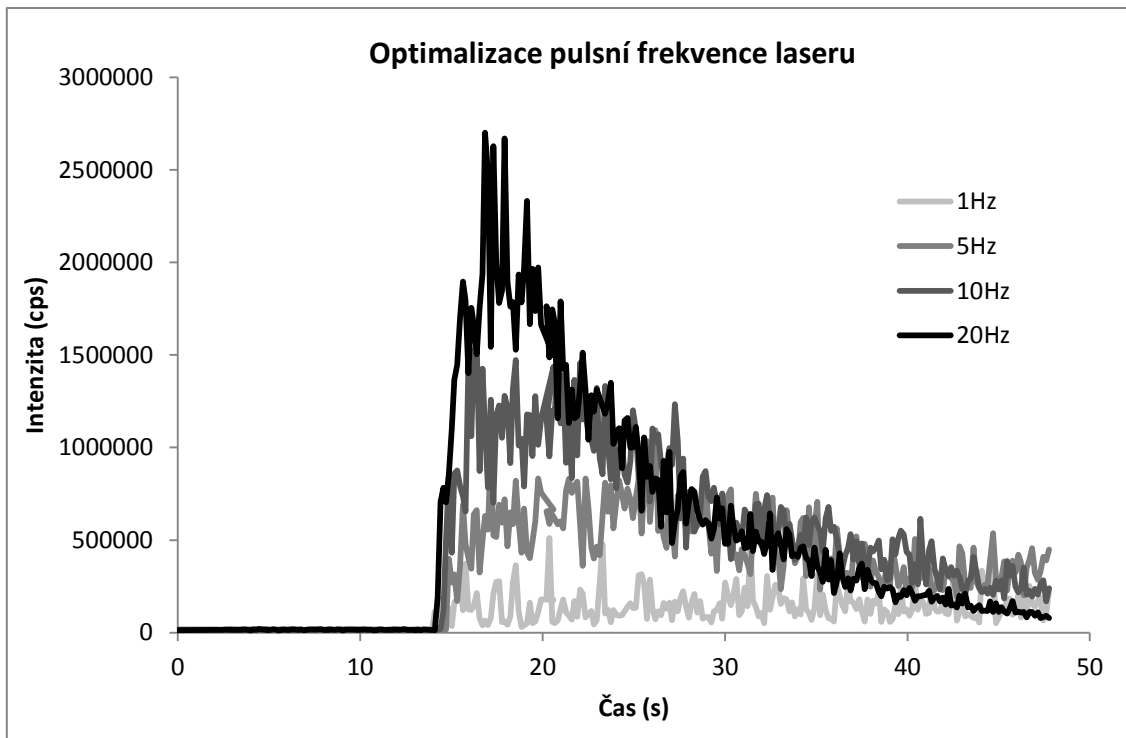
Tabulka 2 Optimalizace výkonu laseru

Výkon	Průměrná intenzita signálu (cps)	RSD (%)
10 %	15 798	3257,00
50 %	15 906	1429,31
90 %	170 939	49,62
100 %	582 319	28,77

### Pulsní frekvence laseru

Pulsní frekvence laseru byla testována pro hodnoty 1, 5, 10 a 20 Hz. Měření bylo provedeno při výkonu laseru 100 % a průměru laserového paprsku 100  $\mu\text{m}$ .

Jako optimální pulsí frekvence laseru byla vybrána frekvence 10 Hz. Pro nižší frekvence je signál stabilnější, ale vykazuje vyšší fluktuaci a při frekvenci 20 Hz dochází k rychlému poklesu signálu kvůli propalování laseru do větších hloubek, kdy se laserový svazek se zvyšující se hloubkou kráteru fokusuje na menší plochu (získáme kónický tvar kráteru).



Obrázek 16 Optimalizace pulsní frekvence laseru

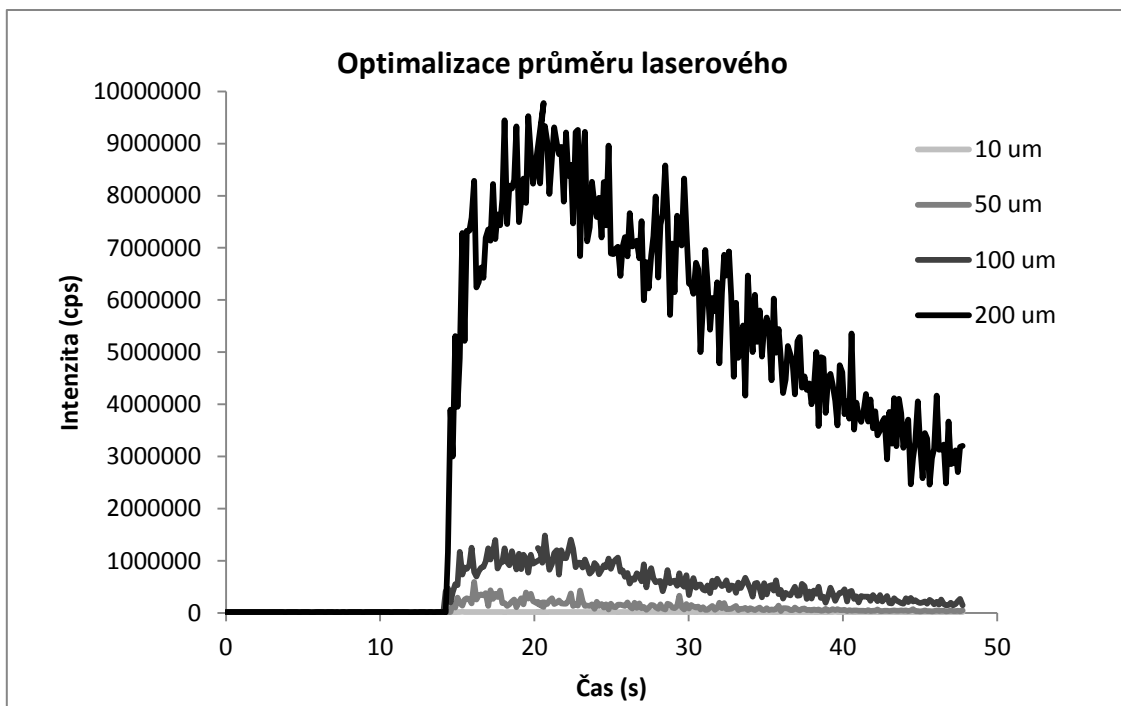
Tabulka 3 Optimalizace pulsní frekvence laseru

Pulsní frekvence	Průměrná intenzita signálu (cps)	RSD (%)
1 Hz	118 195	62,85
5 Hz	369 643	70,87
10 Hz	517 832	26,20
20 Hz	566 793	27,76

### Průměr laserového paprsku

Laserový paprsek měl tvar kruhu a byla optimalizována jeho velikost; 10, 50, 100 a 200  $\mu\text{m}$ . Měření bylo provedeno při výkonu laseru 100 % a pulsní frekvenci 10 Hz.

Jako optimální průměr laserového paprsku byla vybrána velikost 100  $\mu\text{m}$ . Pro průměr laserového paprsku 10  $\mu\text{m}$  je velikost signálu pozadí totožná se signálem vzorku a při velikosti 200  $\mu\text{m}$  dochází k rapidnímu poklesu signálu s rostoucí hloubkou kráteru.



**Obrázek 17** Optimalizace průměru laserového paprsku

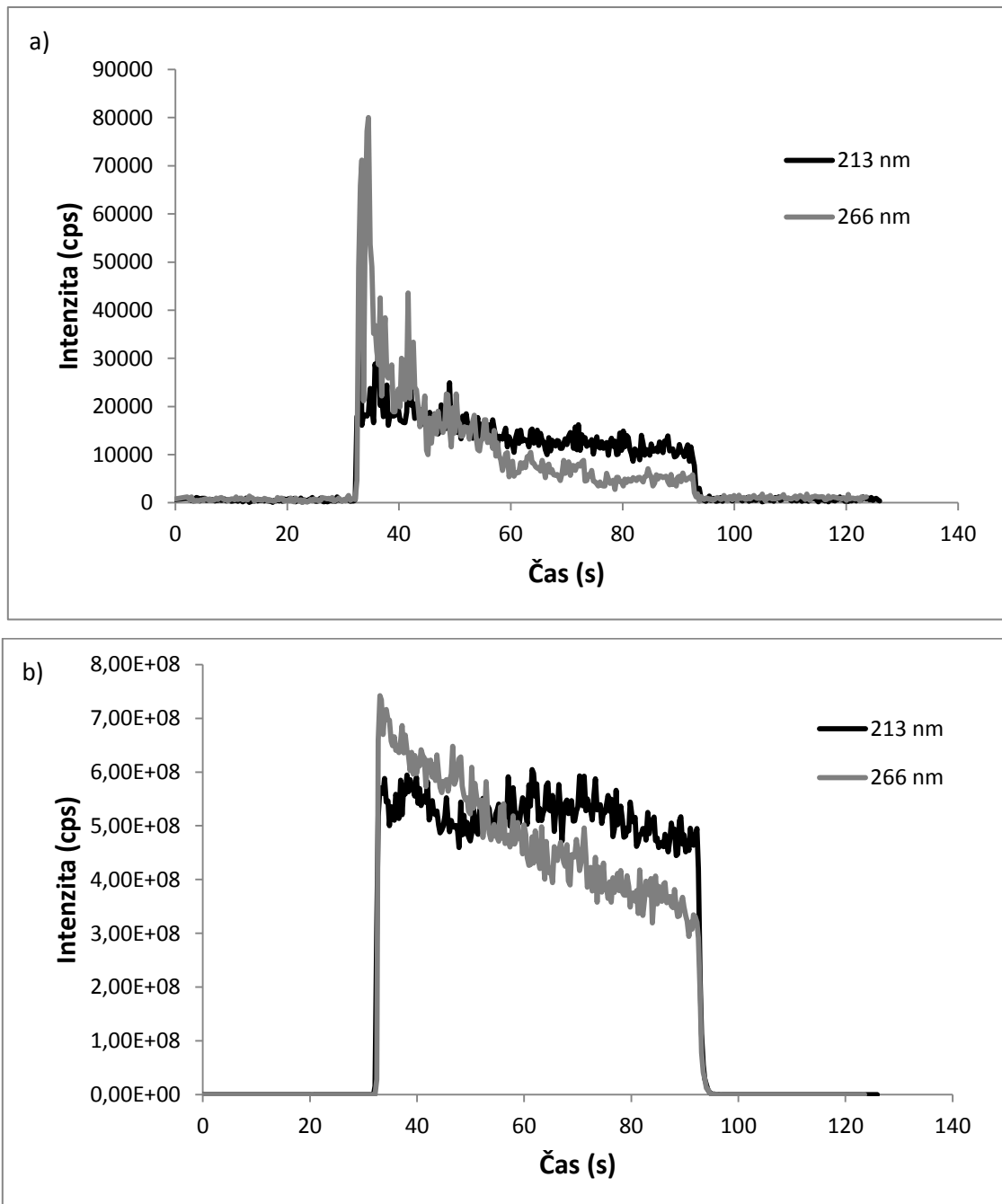
**Tabulka 4** Optimalizace průměru laserového paprsku

Velikost spotu	Průměrná intenzita signálu (cps)	RSD (%)
10 μm	16 492	4568,18
50 μm	98 418	51,05
100 μm	463 679	28,67
200 μm	4 477 902	15,10

#### 4.2.2. Srovnání dvou laserů o rozdílných vlnových délkách a tří teplotních režimů

##### Srovnání laserů s vlnovou délkou 213 a 266 nm

Srovnání přechodových signálů ( $^{208}\text{Pb}$ ) pro dvě vlnové délky na skleněném standardním materiálu NIST 610 (Obrázek 18a) ukazuje vyšší počáteční intenzitu a méně stabilní signál, který s časem významně klesá, pro laser s vlnovou délkou 266 nm. Pokles intenzit je o 30 % pro 213 nm laser a o 80 % pro 266 nm laser. Stejný trend lze pozorovat i pro kovový standard PG-1 (Obrázek 18b).



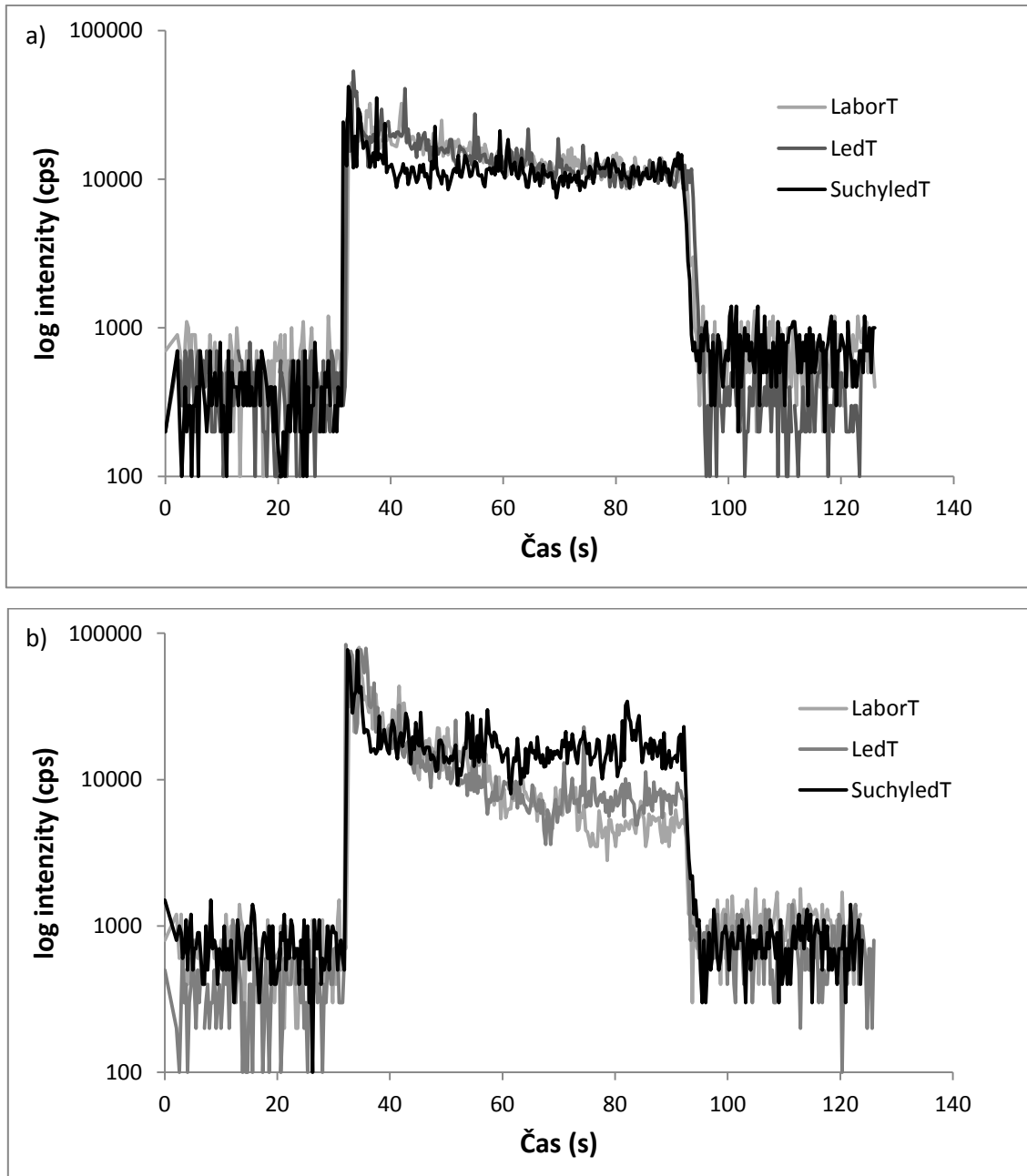
**Obrázek 18** Přechodový signál pro  $^{208}\text{Pb}$  po ablaci NISTu 610 (a) a PG-1 (b) a porovnání dvou vlnových délek laserů

### Srovnání tří teplotních režimů měření

Dále byl zkoumán vliv chlazení vzorku (21 °C, 0 °C a -78 °C) na stabilitu signálu. Z obrázku 19a je zřejmé, že nebyl zaznamenán rozdíl pro ablaci referenčního materiálu NIST 610 laserem o vlnové délce 213 nm při laboratorní teplotě a jeho chlazením pomocí ledu. V případě chlazení NIST 610 suchým ledem dochází k prudkému poklesu počátečního signálu, který je poté stabilnější po delší časový úsek ve srovnání s chlazením ledem nebo

bez chlazení. Pro ablací 266 nm laserem byl zaznamenán obdobný trend (Obrázek 19b), avšak využití suchého ledu k chlazení vzorku má významnější vliv na stabilitu signálu a jeho intenzitu.

Pro další experimenty bylo využito pouze účinnější chlazení pomocí suchého ledu.

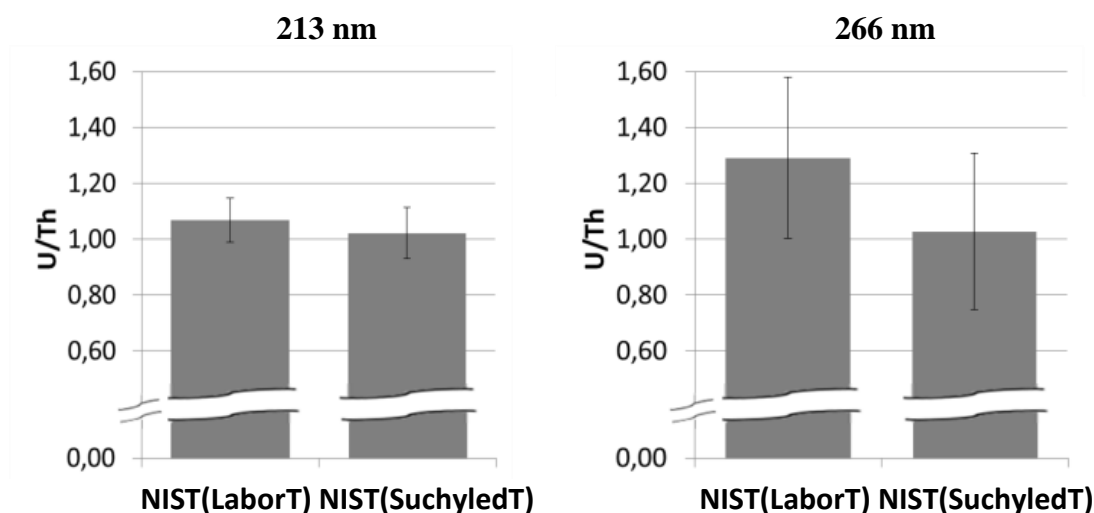


**Obrázek 19** Přechodové signály  $^{208}\text{Pb}$  pro ablací lasery s vlnovou délkou (a) 213 nm a (b) 266 nm NISTu 610 a porovnání tří teplotních režimů

### 4.2.3. Frakcionační index U/Th pro rozdílné teplotní režimy

Ablace pomocí laseru s vlnovou délkou 266 nm je známá svým významným vlivem na frakcionaci, která zase výrazně ovlivňuje kvantitativní výsledky. Tato část práce se zabývá vyhodnocením, zda snížení teploty vzorku pomocí jednoduchého chladicího systému může minimalizovat tepelnou frakcionaci.

Frakcionační index byl vypočten jako poměr U/Th z přechodových signálů zaznamenaných během 266 nm a 213 nm laserové ablace referenčního materiálu NIST 610 během pokojové teploty (NIST(LaborT)) nebo v průběhu chlazení (NIST(SuchyledT)). Poměr U/Th se používá ke sledování frakcionačního efektu souvisejícího s velikostí částic a umožňuje porovnat případné změny mezi dvěma teplotními režimy ablace používanými v této práci (Obrázek 20). V ideálním případě by tento poměr měl být roven jedné.



**Obrázek 20** Srovnání poměrů U/Th pro dvě laserové vlnové délky ( $\lambda_1=213$  nm a  $\lambda_2=266$  nm): NIST(LaborT) – bez kontroly teploty a NIST(SuchyledT) – s chlazením

Podle očekávání bylo zjištěno, že vliv snížení teploty vzorku je zanedbatelný pro laser s vlnovou délkou 213 nm ve srovnání s laserem o vlnové délce 266 nm. Poměr U/Th poukazuje na významnou frakcionaci během ablace 266 nm laserem skleněného NISTu 610 při laboratorní teplotě, bez kontroly teploty a přenosu tepelné energie. Rozdíly ve vypočítaném frakcionačním poměru U/Th pro lasery s vlnovými délkami 266 a 213 nm se snížily v případě chlazení NISTu 610 suchým ledem. Tyto výsledky poukazují na možnost, že snížení teploty vzorku během ablace má vliv na proces tvorby aerosolu. Rozptyl tepelné energie v chlazeném vzorku byl přínosem pro redukci frakcionačních efektů, které souvisí s ohřevem vzorku<sup>160</sup>.



#### 4.2.4. Ablace kovového referenčního materiálu v odlišných teplotních režimech

Výše popsané výsledky ukazují, že chlazení vzorku vystaveného laserové ablací může vést ke snížení frakcionace během ablatování skla (referenčního materiálu NIST 610). Aby bylo možné tento závěr více zobecnit, byly podobné experimenty provedeny s kovovým referenčním materiálem PG-1.

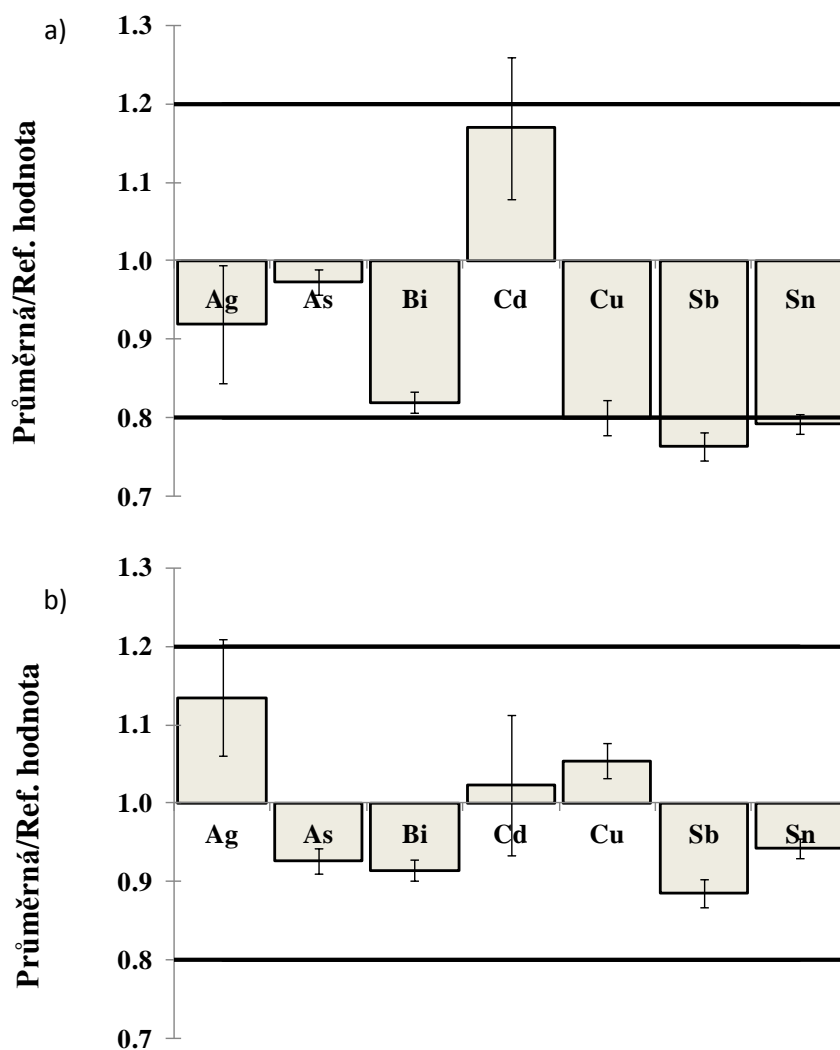
Referenční materiál PG-1 byl ablatován v různých teplotních režimech (LaborT a SuchyledT) stejným postupem, který byl dříve použit pro NIST 610, lasery o vlnových délkách 213 a 266 nm pro porovnání případného vlivu teploty vzorku na kvantitativní výsledky. Vzhledem k chlazení vzorku se očekávala kompenzace vysokého přenosu tepla na vzorek během ablace s 266 nm laserem<sup>161, 162</sup>. Účinnost snížení teploty vzorku během ablace 266 nm laserem byla porovnávána s výsledky získanými analýzou stejného materiálu systémem s 213 nm laserem (Tabulka 5). Signály byly získány a kvantifikovány nejen pro osm prvků s uvedenou certifikovanou referenční hodnotou (Ag, As, Bi, Cd, Cu, Pb, Sb a Sn), ale také pro další tři prvky (Ni, Te a Tl). O laseru s vlnovou délkou 213 nm je známo, že přispívá k nižšímu transferu tepla do vzorku, a proto pro srovnání byly jako správné hodnoty použity výsledky získané ablací 213 nm laserem za standardních podmínek.

**Tabulka 5** Výsledky prvkové analýzy referenčního materiálu PG-1 pomocí laserových systémů s vlnovou délkou 213 a 266 nm v rozdílných teplotních režimech

PG-1	[mg kg <sup>-1</sup> ]		PG(LaborT) <sup>213</sup>		PG(LaborT) <sup>266</sup>		PG(SuchyledT) <sup>266</sup>	
	LOD	Ref. hodnota, mg/kg	c mg/kg	SD	c mg/kg	SD	c mg/kg	SD
Ag	0,05	<b>200 ± 9,4</b>	184	15	1502	291	227	11
As	0,39	<b>190 ± 20</b>	185	3	493	42	176	6
Bi	0,03	<b>820 ± 26</b>	672	11	5774	1229	750	5
Cd	0,45	<b>780 ± 15</b>	912	70	3669	665	798	65
Cu	0,20	<b>590 ± 33</b>	472	13	4377	1019	622	71
Ni	0,15	-	1,23	0,16	9,3	1,6	1,82	0,45
Pb	0,15	<b>984000</b>	987217	80	903544	20056	985278	145
Sb	0,09	<b>7600 ± 190</b>	5804	135	47251	10636	6729	155
Sn	0,16	<b>5600 ± 260</b>	4434	71	32980	6149	5282	20
Te	0,69	-	91	4	239	18	100	2
Tl	0,01	-	28	1	139	35	17	0

Pozn.: údaj za ± je chyba stanovení (P – 0,95)

Uvedené výsledky ukazují, že vliv chlazení je významnější pro kovový materiál ve srovnání se sklem, jak potvrdila ablace provedená pomocí laseru s vlnovou délkou 266 nm na referenčním materiálu PG-1 chlazeném suchým ledem PG(SuchyledT)<sup>266</sup>. Ablace 266 nm laserem za standardních podmínek vede k získání nepravdivých výsledků pro kovový referenční materiál PG-1 (Tabulka 5). Srovnání výsledků PG(LaborT)<sup>213</sup> a PG(SuchyledT)<sup>266</sup> je ukázáno na obrázku 21.



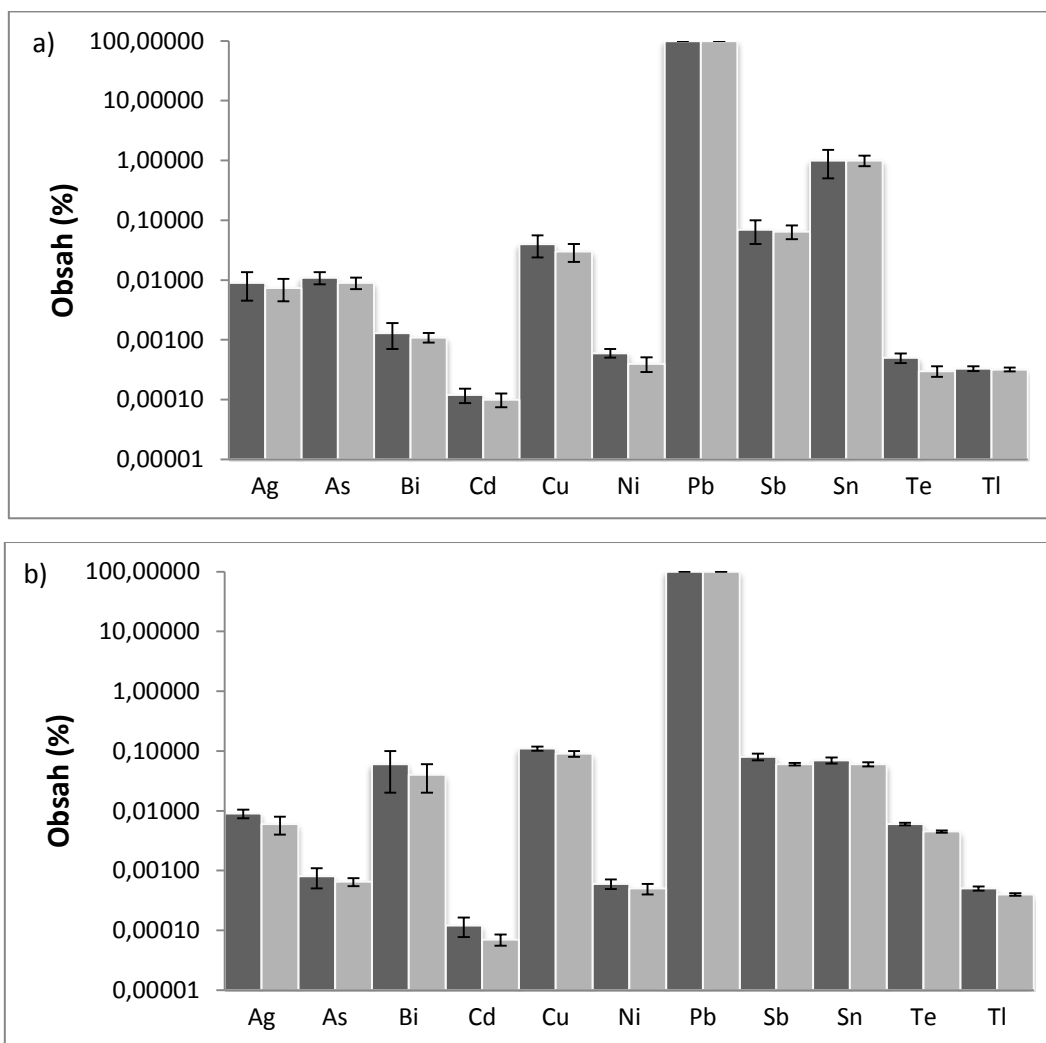
**Obrázek 21** Srovnání LA-ICP-MS výsledků pro: (a) PG(LaborT)<sup>213</sup>  
a (b) PG(SuchyledT)<sup>266</sup>

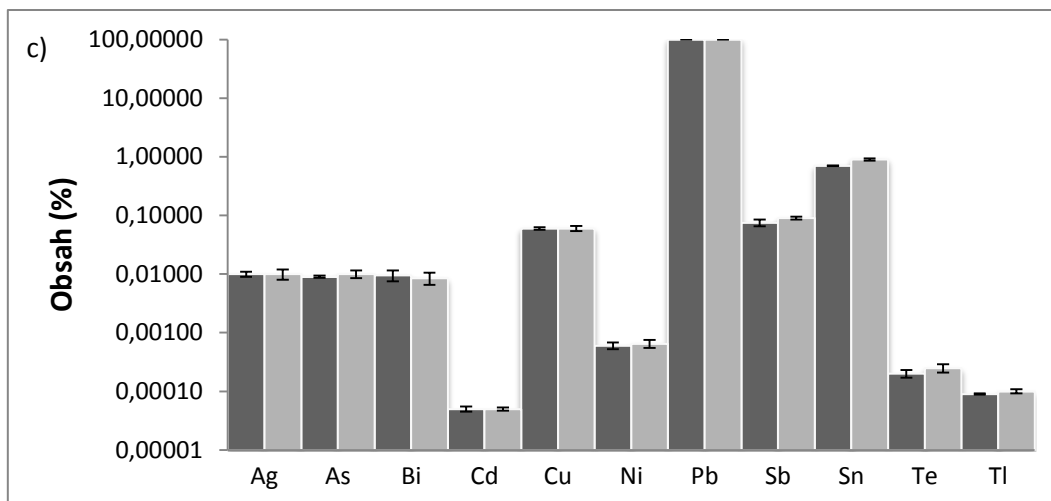
Pouze v případě antimonu a cínu došlo ke zjištění nižší hodnoty během měření za podmínek PG(LaborT)<sup>213</sup>. Výsledky analýzy PG(SuchyledT)<sup>266</sup> ukazují menší odchylky od referenčních hodnot. Pro PG(SuchyledT)<sup>266</sup> byly získány výsledky s větší přesností a správností ve srovnání s PG(LaborT)<sup>213</sup>. Tedy použití jednoduchého chladičského systému

během LA-ICP-MS analýzy umožňuje získat pravdivější kvantitativní informace o prvkovém složení kovového referenčního materiálu<sup>160</sup>.

#### 4.2.5. Analýza historických objektů

Prvkové složení tří archeologických vzorků bylo stanoveno během následujících analýz. Ablace byla provedena v odlišných teplotních režimech pomocí dvou laserů s vlnovými délkami 213 a 266 nm. Výsledky opakovaných jednobodových analýz vzorků sarkofágů pro dvě vlnové délky laserů a dva teplotní režimy měření byly koherentní, ačkoliv poukázaly na vysokou heterogenitu mezi vzorky. Výsledky pro Co01(SuchyledT)<sup>266</sup>, Co02(SuchyledT)<sup>266</sup>, Co03(SuchyledT)<sup>266</sup> byly porovnány s výsledky Co01(LaborT)<sup>213</sup>, Co02(LaborT)<sup>213</sup> a Co03(LaborT)<sup>213</sup> (Obrázek 22).





**Obrázek 22** Srovnání výsledků prvkové analýzy archeologických vzorků

- (a) Co01(SuchyledT)<sup>266</sup> ; Co01(LaborT)<sup>213</sup>  
 (b) Co02(SuchyledT)<sup>266</sup> ; Co02(LaborT)<sup>213</sup>  
 (c) Co03(SuchyledT)<sup>266</sup> ; Co03(LaborT)<sup>213</sup>

Kromě olova, jehož obsah byl stanoven s vysokou pravdivostí (< 2 %) ve všech vzorcích, hodnoty RSD pro dalších 10 sledovaných prvků byly značně vyšší (6 - 35 %). Obsah hlavních prvků (Ag, Cd, Ni, Sb, Tl a Pb) byl podobný ve všech třech vzorcích, rozdílné prvkové složení bylo nalezeno pro As, Bi, Cu, Sn a Tl. Pravdivost výsledků pro ablaci s 213 nm a 266 nm laserem je velmi vysoká a díky tomu lze potvrdit vysokou heterogenitu archeologických vzorků. Toto je nejvíce viditelné pro vzorek Co02, který má vyšší obsahy mědi, bismutu a teluru, zatímco obsahy arsenu a cínu jsou nižší v porovnání s dalšími dvěma vzorky, které mají obsah těchto prvků podobný.

Na základě získaných výsledků lze říci, že použití chlazené ablační cely umožňuje redukci frakcionace a poskytuje přesnější LA-ICP-MS kvantitativní analýzu s 266 nm ablačním systémem a matricově nezávislou kalibrační metodou.

V této části práce byly porovnávány dva Nd:YAG lasery o vlnových délkách 213 a 266 nm a z výsledků je zřejmé, že laserový systém s kratší vlnovou délkou poskytuje stabilnější signál s nižší počáteční intenzitou. Pro ablaci 266 nm laserem je výhodné použít chlazení vzorku díky jeho vlivu na stabilitu signálu a jeho intenzitu.

Použití chlazené ablační cely bylo doposud využíváno zejména pro analýzu biologických vzorků, nám se podařilo prokázat její přínos i pro další typ matrice během

ablace certifikovaného referenčního materiálu NIST 610 laserem o vlnové délce 266 nm, kdy došlo ke snížení vlivu frakcionace způsobené termálními efekty. Tyto výsledky byly ověřeny analýzou dalšího certifikovaného retenčního materiálu s odlišnou maticí PG-1 a tří reálných archeologických vzorků.

## 5. ANALÝZA APATITŮ

### 5.1. Použité přístroje, vzorky a metody

#### Přístroje

K analýzám byl použit excimerový laser Analyte G2 (Teledyne CETAC, Omaha, USA) generující laserový paprsek o vlnové délce 193 nm spojený s ICP-MS analyzátozem OptiMass 9500 (GBC Scientific Equipment Pty Ltd., Melbourne, Austrálie) využívající pro separaci iontů průletový hmotnostní analyzátor.

Podmínky nastavení přístrojů byly optimalizovány za využití NIST SRM 610. Zoptimalizované LA-ICP-MS parametry jsou shrnuty v tabulce 6.

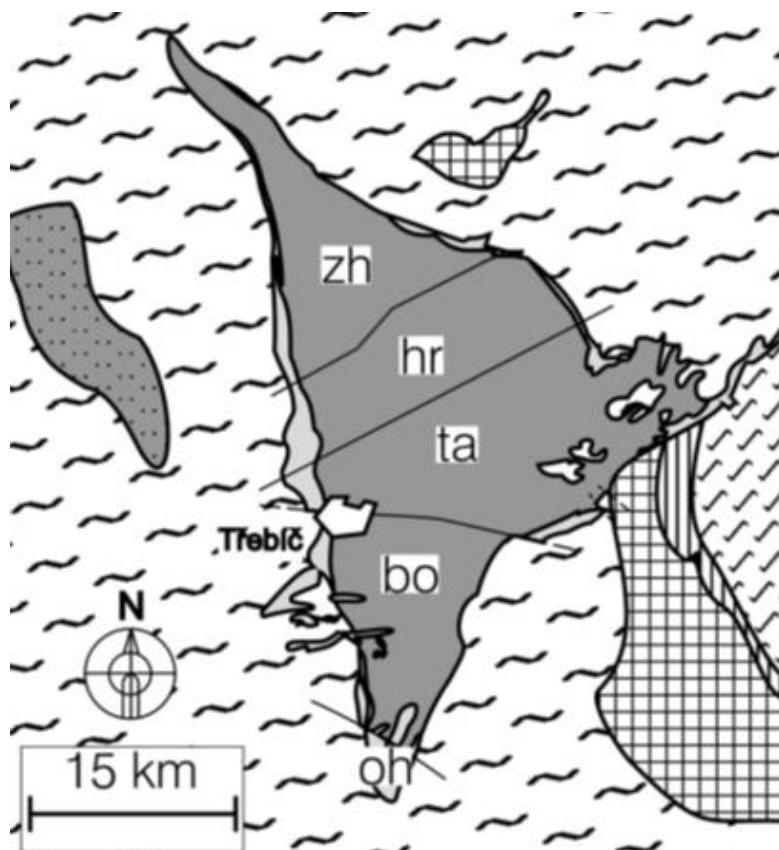
**Tabulka 6** Parametry LA-ICP-MS systému

<b>Parametr</b>	<b>LA-ICP-MS</b>	
Příkon generátoru	1 200 W	
Průtok plazmového plynu	12 l.min <sup>-1</sup>	
Průtok pomocného plynu	0,6 l.min <sup>-1</sup>	
Průtok nosného plynu	0,6 l.min <sup>-1</sup>	
Skimmer	-1 200 V	
Extrakce	-1 100 V	
Z1	-1 000 V	
Y mean	-550 V	
Z lens mean	-1 200 V	
Lens body	-190 V	
Reflektron	650 V	
Blanker	150 V	
Elektronový násobič	2 450 V	
Počet replik	5	
Spektrální frekvence	33 kHz	
<b>Parametry laseru</b>	<b>Bodová ablace</b>	<b>Raster bodů</b>
Energie	9,54 J.cm <sup>-2</sup>	
Frekvence	20 Hz	
Průměr paprsku	25 μm	
Rychlost posunu paprsku		20 μm.s <sup>-1</sup>
Počet výstřelů	500	
Průtok nosného plynu (He)	0,65 l.min <sup>-1</sup>	
Tok He 1 (MFC1)	0,35 l.min <sup>-1</sup>	
Tok He 2 (MFC2)	0,30 l.min <sup>-1</sup>	

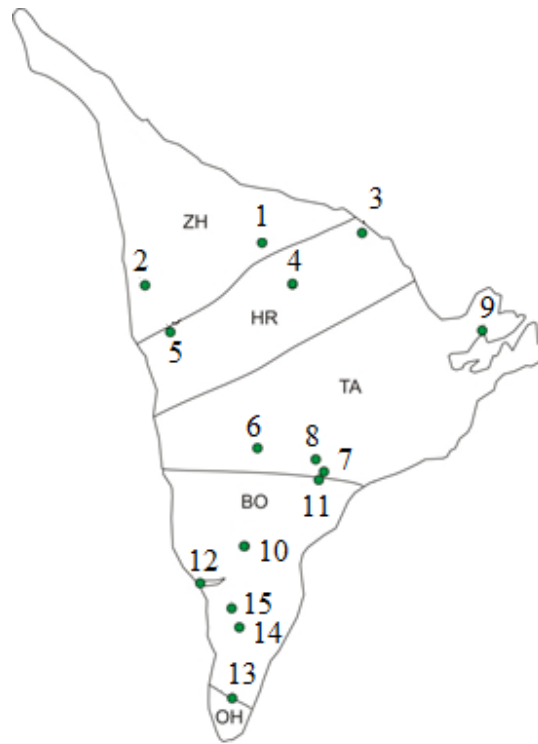
## Referenční materiály a vzorky

Jako referenční materiál byl použit skleněný NIST SRM 610 (National Institute of Standards and Technology, Washington, USA).

Analyzováno bylo devět horninových výbrusů (vzorky č.: 1, 2, 3, 5, 9, 10, 11, 12, 13) a šest tablet z epoxidové pryskyřice se zalitými apatity (vzorky č.: 4, 6, 7, 8, 14, 15). Studované apatity pochází z Třebíčského masivu (Obrázek 23) a jsou jednou z nejhojnějších akcesorií v durbachitech z této oblasti. Třebíčský masiv lze rozdělit na pět segmentů: zhořský, hroznatínský, tasovský, boňovský a ohrazenický. Ve zhořském segmentu byly vybrány dvě lokality (1 a 2), v hroznatínském tři (3, 4 a 5), v tasovském čtyři (6, 7, 8 a 9) a v boňovském šest (vzorky 10 – 15). Ohrazenický segment není ve výběru zastoupen, protože zaujímá pouze velmi malou část Třebíčského masivu (Obrázek 24). Výběr vzorků byl proveden na základě segmentové stavby masivu, pro případné porovnání výsledků z jednotlivých segmentů.



**Obrázek 23** Schématická mapa Třebíčského masivu s vyznačením hlavních zlomů a tektonických segmentů podle Bubeníčka<sup>163</sup> a Mísaře<sup>164</sup> (ZH – zhořský, HR – hroznatínský, TA – tasovský, BO – boňovský a OH – ohrazenický segment)



**Obrázek 24** Mapa Třebíčského masivu s vyznačením lokalit vzorků (ZH – zhořský, HR – hroznačtínský, TA – tasovský, BO – boňovský a OH – ohrazenický segment)

### LA-ICP-MS experiment

Ve většině případů byla využita ablace do bodu, pouze ojediněle byl použit raster bodů. Ablací místa vzorku byla vybírána náhodně. Kalibrace byla zajištěna pomocí referenčního materiálu NIST 610, který byl vždy měřen na začátku, v průběhu a na konci experimentu. Přechodový signál byl zaznamenáván pro následující izotopy:  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{44}\text{Ca}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{163}\text{Dy}$ ,  $^{153}\text{Eu}$ ,  $^{166}\text{Er}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{175}\text{Lu}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{172}\text{Yb}$  a  $^{90}\text{Zr}$ .

Signál byl zaznamenáván po dobu 40 sekund. Prvních 15 sekund byl zaznamenáván signál pozadí, následovaný 15 sekundami signálu vzorku a posledních 10 sekund byl opět zaznamenáván signál pozadí pro kontrolu vymývání aerosolu před dalším měřením. Od LA-ICP-MS signálů bylo odečteno pozadí a signály byly integrovány. Jednotlivé izotopy byly kvantifikovány pomocí NIST 610. Jako vnitřní standard byl použit izotop  $^{44}\text{Ca}$ .

### Vyhodnocení experimentálních dat

K vyhodnocení experimentálních dat byl použit software Microsoft Excel. Obsahy REE byly normalizovány chondritem podle Boyntona<sup>165</sup>.



## 5.2. Výsledky a diskuze

Kapitola se zabývá analýzou apatitů pocházejících z rozdílných segmentů Třebíčského masivu. Apatit je akcesorický minerál, který může např. svým rozmanitým chemickým složením přispět k objasnění vzniku horniny, ve které je přítomen, nebo k pochopení dílčích procesů působících na horniny v průběhu vývoje.

Cílem této práce bylo rozdělení studovaných apatitů pomocí metody LA-ICP-MS na základě jejich rozdílného chemického složení podle již publikovaných diskriminačních kritérií a také podle rozdílného chemického složení v jednotlivých segmentech Třebíčského masivu.

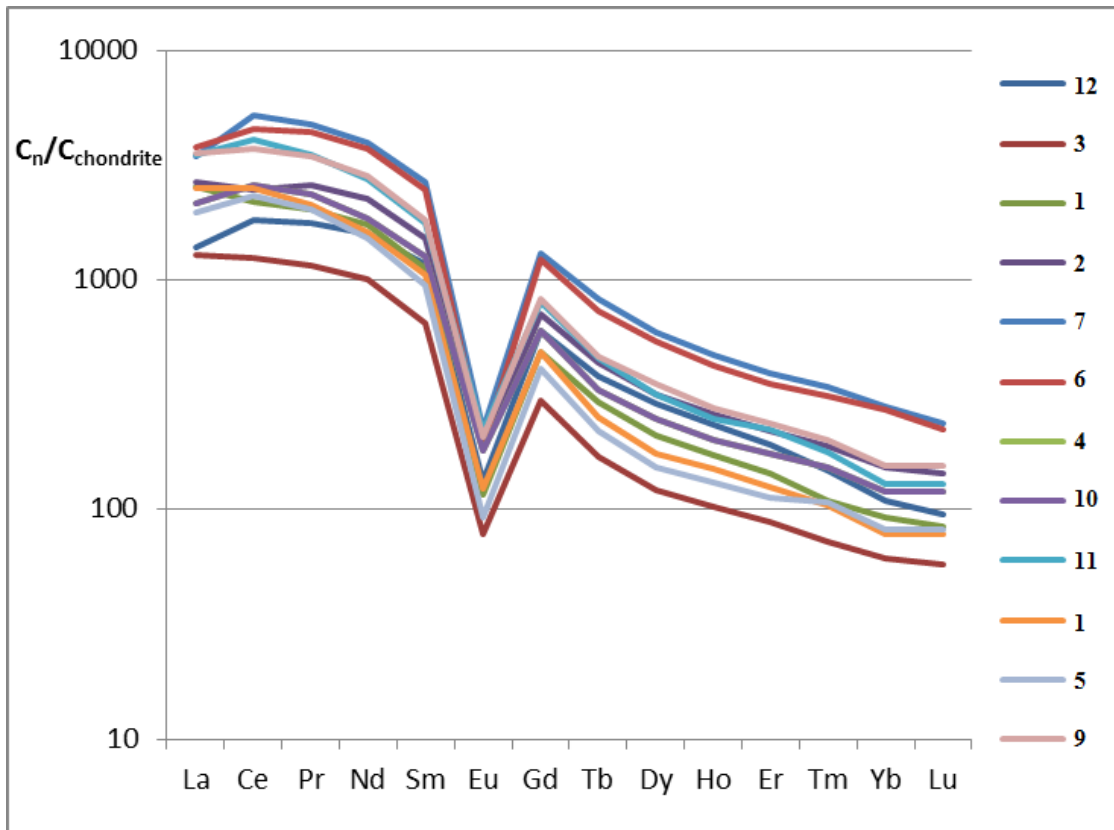
Na základě dat získaných pomocí LA-ICP-MS analýzy lze říci, že apatity durbachitů Třebíčského masivu z lokalit č. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 11, 12 a 14 odpovídají apatitům mafických granitů I-typu (dále označeny pouze „apatity mafické variety“) a z lokalit č. 8, 13 a 15 odpovídají apatitům felsických granitů I-typu („apatity felsické variety“) podle kritérií navržených Sha a Chappnellem<sup>166</sup> (Tabulka 7).

**Tabulka 7** Klasifikační tabulka chemického složení apatitů granitických hornin se zaměřením na obsahy REE podle Sha a Chappell<sup>166</sup>:

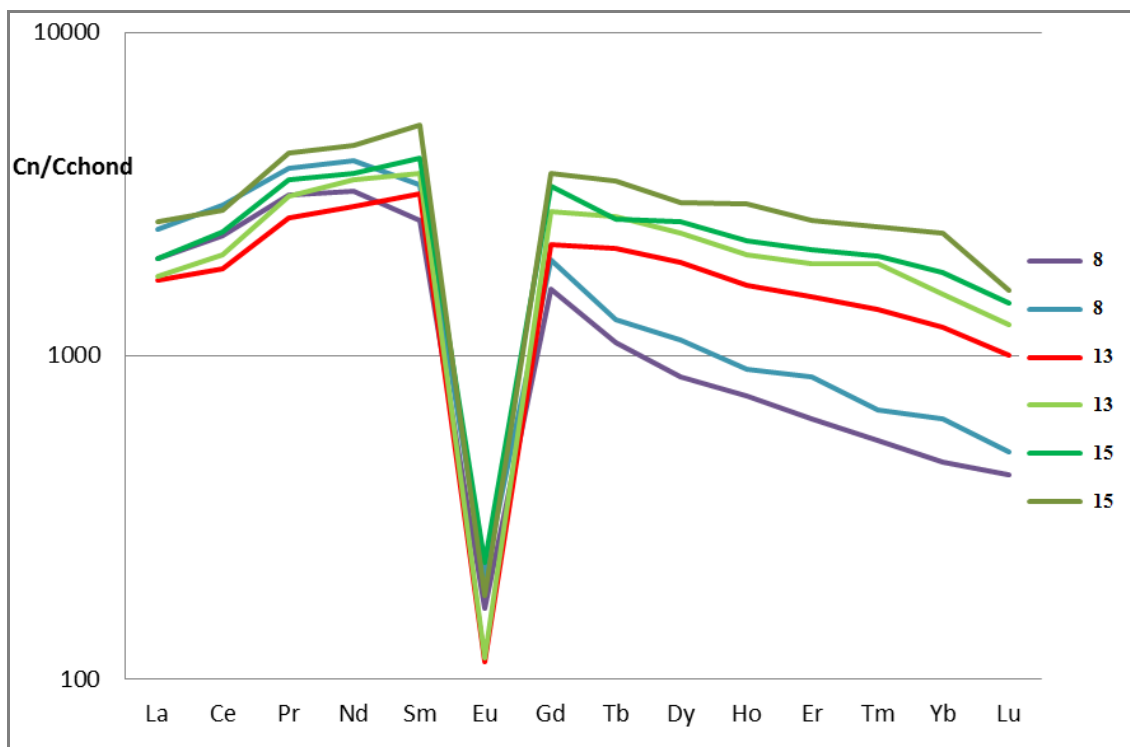
Prvek	Apatit v mafických granitech I-typu	Apatit ve felsických granitech I-typu	Apatit v granitu S-typu
<b>Nd anomálie</b>	neochuzený Nd	často ochuzený Nd	většinou ochuzený Nd
<b>(Sm/Nd)<sub>cn</sub></b>	< 0,8	> 0,8	> 0,8
<b>(La/Lu)<sub>cn</sub></b>	> 5	většinou < 4	většinou < 4
<b>(La/Sm)<sub>cn</sub></b>	> 1,1	< 1,1	< 1,1
<b>La/Y</b>	> 0,2 (0,2–3,25)	podobné S-typu	< 0,3 (0,05–0,29)
<b>Sm/Nd</b>	< 0,27 (0,12–0,26), průměr 0,17	> 0,27 (0,29–0,58), průměr 0,36	> 0,27 (0,28–0,62), průměr 0,42
<b>LREE/HREE</b>	1,9–7,9	< 1,9, většinou 0,4–1,3	< 1,9, většinou 0,5–1,85
<b>Eu/Eu*</b>	0,12–0,94	0,02 – 0,16, průměr 0,11	0,03–0,23, většinou < 0,15, průměr 0,10

Apatity mafické variety mají vyšší obsah stroncia, thoria a vanadu a nižší množství manganu, železa, yttria a uranu. Dále také vykazují odlišnosti v obsahu a distribuci REE. Apatity mafické variety jsou charakteristické obohacením LREE s negativní Eu anomálií

(Obrázek 25). Naproti tomu apatity felsické variety nejsou tak výrazně ochuzeny o HREE ve srovnání s LREE a Eu anomálie je více negativní (Obrázek 26).

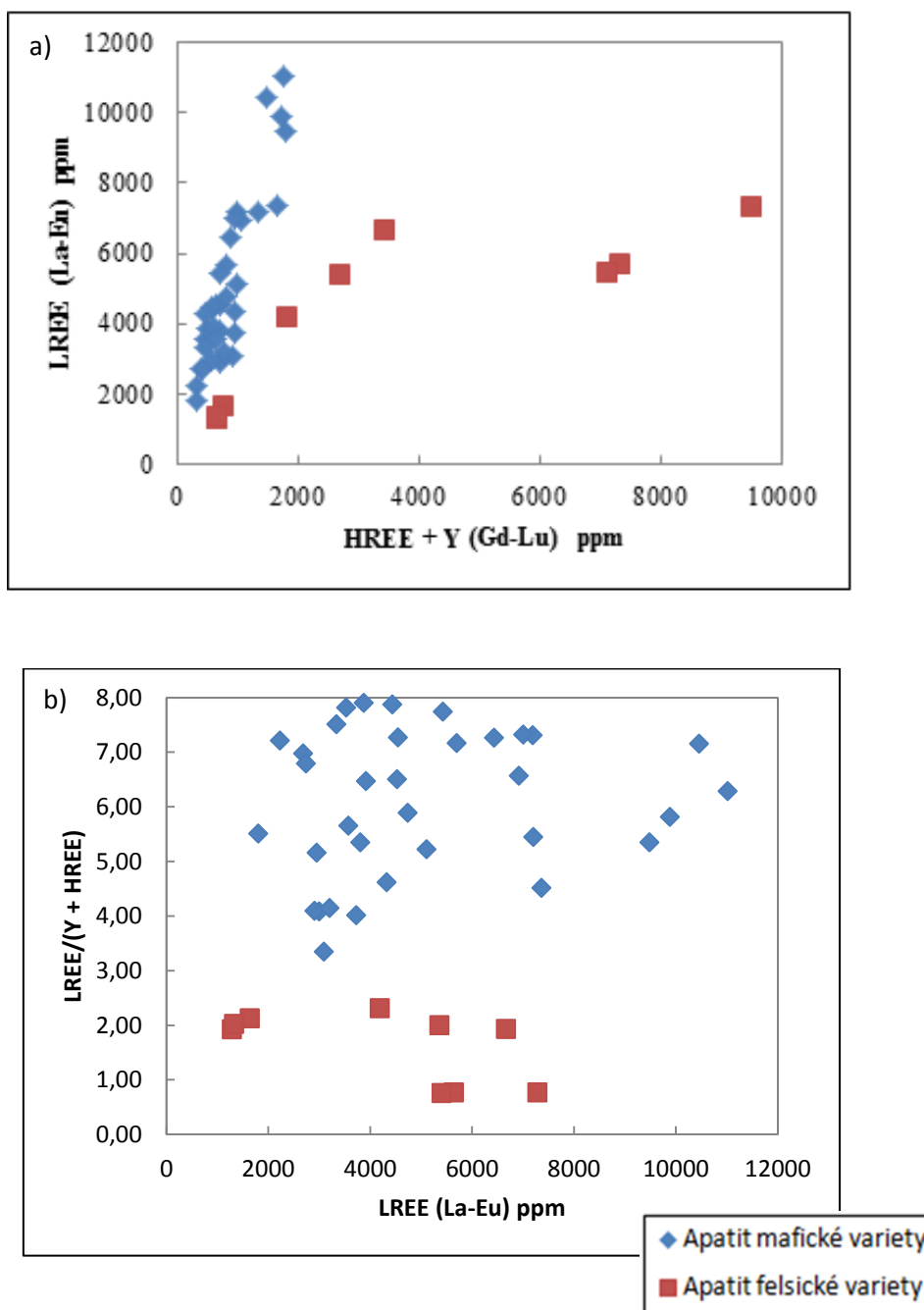


**Obrázek 25** Chondritem normalizované obsahy REE apatitů mafické variety



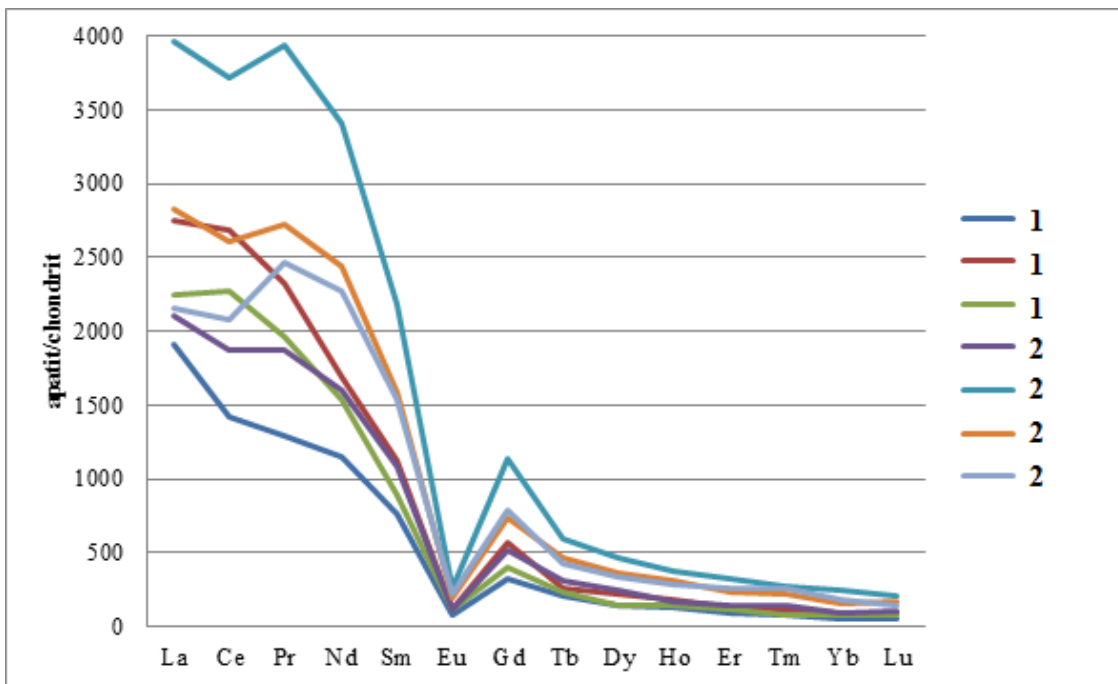
**Obrázek 26** Chondritem normalizované obsahy REE apatitů felsické variety

Vztahy mezi LREE a celkovými obsahy REE naznačují korelační diagramy (Obrázek 27). Apatity mafické variety vykazují vyšší obsahy LREE (La – Eu: 1800 – 11020 ppm) a nižší obsahy HREE (Gd – Lu + Y: 300 – 1760 ppm), zatímco apatity felsické variety mají nižší obsahy LREE (1280 – 7290 ppm) a vyšší obsahy HREE + Y (650 – 9500 ppm) (Obrázek 27a). Poměry obsahů LREE/HREE + Y jsou v rozmezí hodnot 3,2 – 7,9 pro apatity mafické variety a 0,76 – 2,31 pro apatity felsické variety (Obrázek 27b).

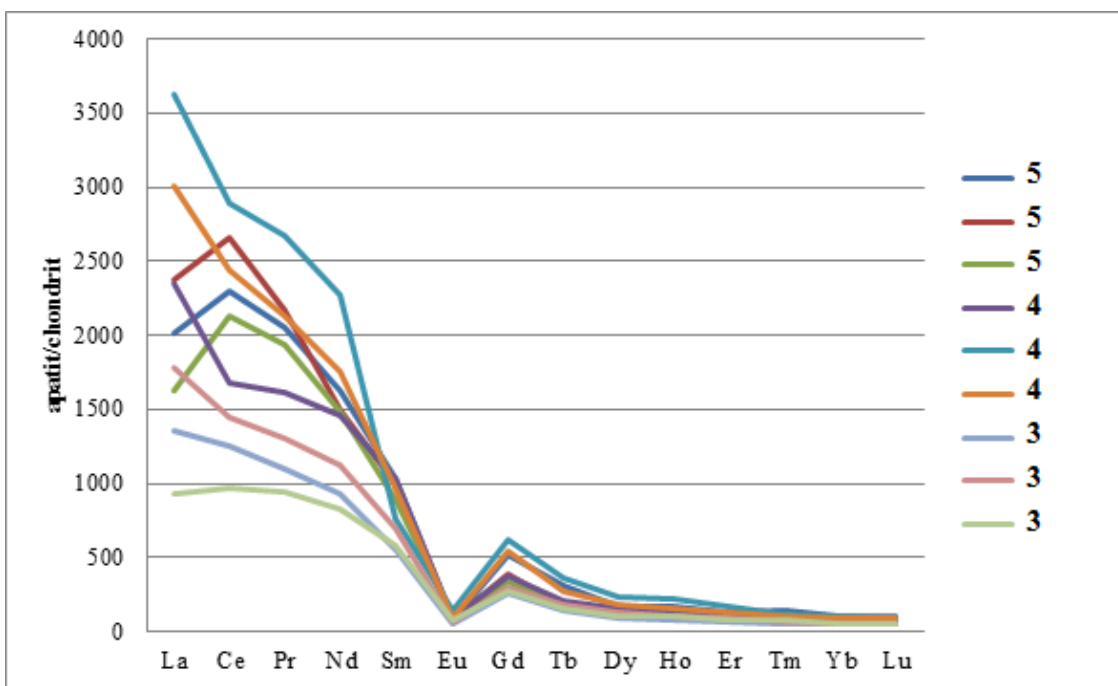


**Obrázek 27** Korelační diagramy REE

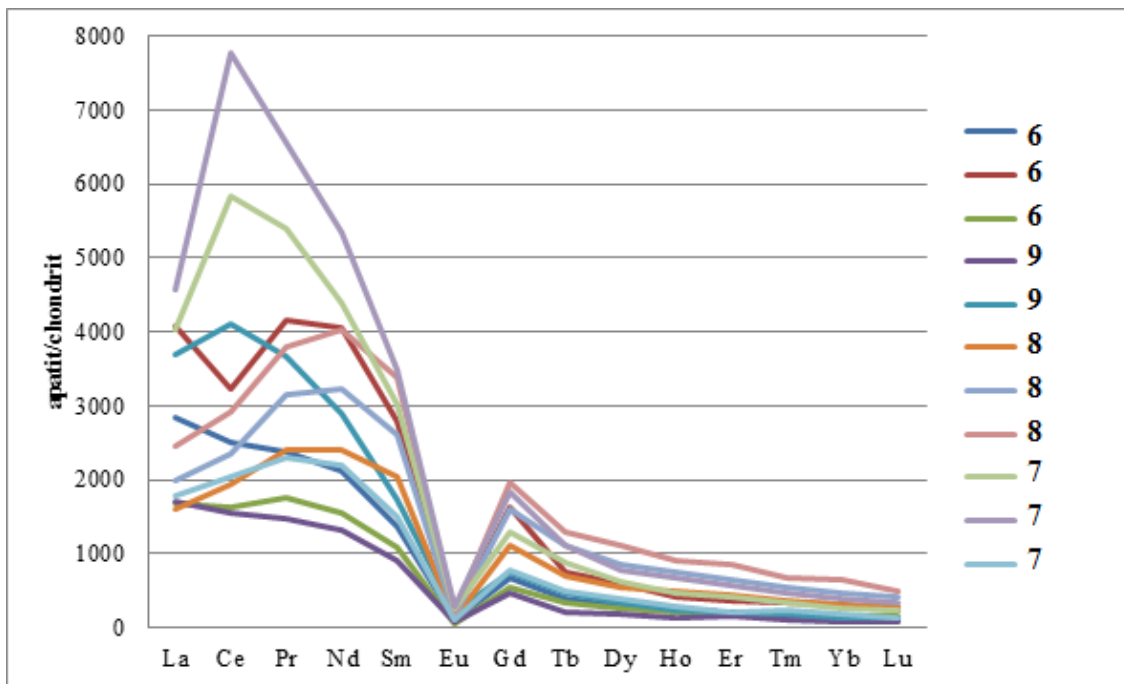
Díky segmentové stavbě masivu je zřejmé, že obsahy některých prvků se v jednotlivých segmentech liší. Rozdíly byly zaznamenány u radioaktivních prvků, zejména u uranu, v případě thoria byly rozdíly méně patrné. Analýza rozptylu (ANOVA) potvrdila především to, že segmentová stavba Třebíčského masívu, popsána již Bubeníčkem<sup>167</sup> se projevuje i v odlišných koncentracích radioaktivních prvků. V segmentech hrozatínský a zhořský mají apatity podobné průměrné obsahy uranu (hrozatínský 37 ppm; zhořský 41 ppm) a thoria (hrozatínský 23 ppm; zhořský 27 ppm), které se statisticky (na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$ ) významně liší od segmentu boňovského, který je na radioaktivní prvky nejbohatší (průměrný obsah uranu je 104 ppm a thoria 109 ppm). V tasovském segmentu byl stanoven průměrný obsah uranu 51 ppm a thoria 40 ppm. Výsledky naznačují, že jednotlivé segmenty mají rozdílný podíl plášťového a korového materiálu v magmatu, přičemž nositelem uranu a thoria byl materiál korový. Bylo zjištěno, že vzorky pocházející z tasovského segmentu mají vyšší obsahy téměř všech studovaných prvků kromě thoria a barya, jejichž nejvyšší obsahy byly nalezeny u vzorků z boňovského segmentu. V hrozatínském segmentu bylo stanoveno nejnižší množství pro většinu analyzovaných prvků. Chondritem normalizovaná data ukazují, že apatity ze všech čtyř segmentů jsou obohaceny o LREE ve srovnání s HREE a mají negativní Eu anomálii díky jeho uzavření v plagioklasu. Průměrný obsah  $\Sigma$ LREE je nejvyšší v boňovském segmentu (průměr 3181 ppm), dále pak v tasovském (průměr 2847 ppm) a v zhořském segmentu (průměr 2413 ppm) a nejnižší je v hrozatínském segmentu (průměr 1313 ppm). Stejně pořadí bylo nalezeno i pro obsahy  $\Sigma$ HREE (959, 523, 337 a 220 ppm).



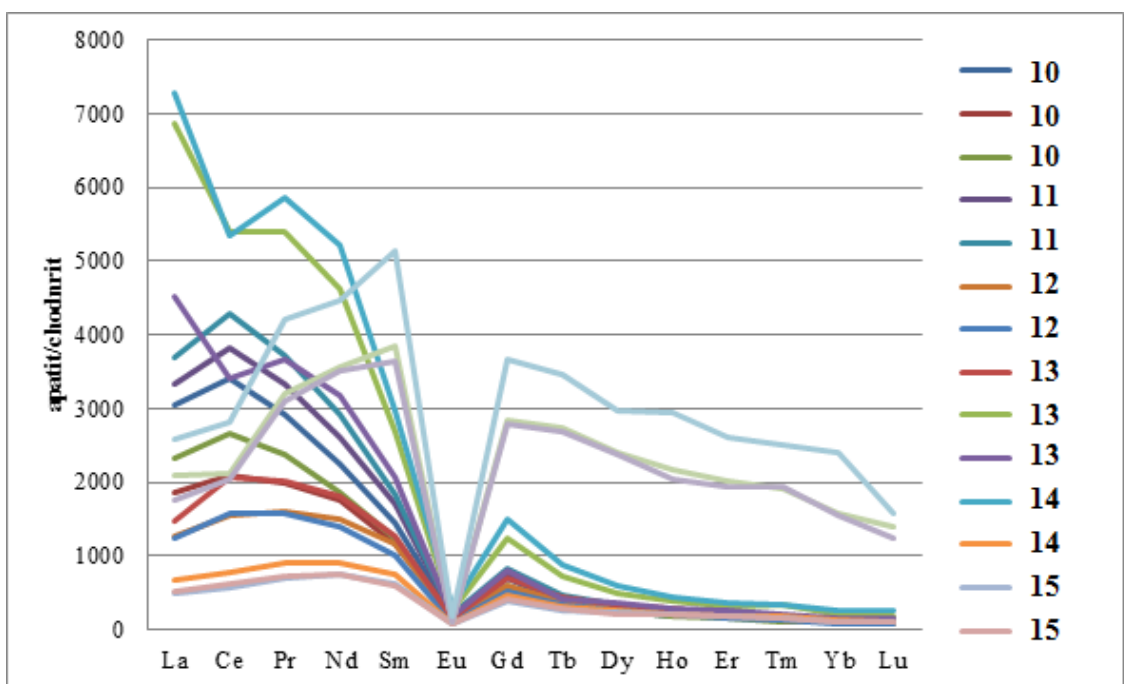
**Obrázek 28** Chondritem normalizované obsahy REE v apatitech zhořského segmentu



**Obrázek 29** Chondritem normalizované obsahy REE v apatitech hrozatínského segmentu



**Obrázek 30** Chondritem normalizované obsahy REE v apatitech tasovského segmentu



**Obrázek 31** Chondritem normalizované obsahy REE v apatitech boňovského segmentu

Tato část disertační práce se zabývala studiem vzorků apatitů pocházejících z Třebíčského masivu (ze 4 segmentů – boňovský, tasovský, zhořský a hrozatínský) pomocí metody LA-ICP-MS. Apatity jsou jednou z nejhojnějších akcesorií v durbachitech Třebíčského masivu a jejich vznik je připisován mísení magmat. Apatity svým složením

odpovídaly apatitům mafických granitů I-typu a felsických granitů I-typu. Dále bylo zjištěno, že apatity z boňovského a tasovského segmentu jsou radioaktivnější díky vyšším obsahům U a Th. Současně v těchto segmentech byly zvýšené obsahy i dalších prvků, např. Y, Zr, Pb a REE (prvky vzácných zemin). Apatity z těchto segmentů jsou tvořeny spíše korovým materiálem magmatu než plášťovým.

## 6. 2D ZOBRAZOVÁNÍ

### 6.1. Použité přístroje, vzorky a metody

#### Přístroje

Pro 2D zobrazování byl využit excimerový laser Analyte G2 (Teledyne CETAC, Omaha, NE, USA) generující laserový paprsek o vlnové délce 193 nm spojený s ICP-MS analyzátozem Agilent 7700x (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) využívající pro separaci iontů kvadrupólový hmotnostní analyzátor.

Podmínky nastavení přístrojů byly optimalizovány za využití NIST SRM 610. Zoptimalizované LA-ICP-MS parametry jsou shrnuty v tabulce 8.

**Tabulka 8** Parametry LA-ICP-MS systému

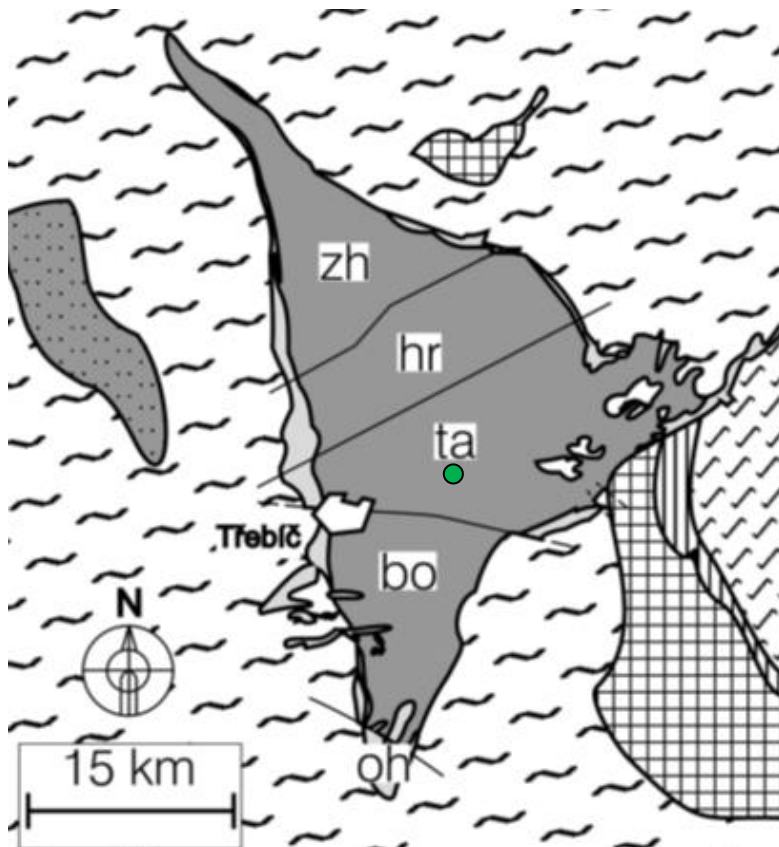
<b>Parametr</b>	<b>LA-ICP-MS</b>
Příkon generátoru	1 200 W
Průtok plazmového plynu	12 l.min <sup>-1</sup>
Průtok pomocného plynu	0,1 l.min <sup>-1</sup>
Průtok nosného plynu	0,7 l.min <sup>-1</sup>
Sample depth	6,0 mm
RF matching	1,8 V
Extract 1	0 V
Extract 2	-200 V
Omega bias	-80 V
Omega lens	9,6 V
Cell entrance	-30 V
Cell exit	-50 V
Deflect	12,2 V
Plate bias	-40 V
<b>Parametry laseru</b>	
Mód	Linie bodů
Energie	10,6 J.cm <sup>-2</sup>
Frekvence	20 Hz
Průměr paprsku	30 μm
Rychlost posunu paprsku	30 μm.s <sup>-1</sup>
Počet výstřelů do bodu	5
Vzdálenost mezi liniemi	40 μm
Průtok nosného plynu (He)	0,65 l.min <sup>-1</sup>
Tok He 1 (MFC1)	0,35 l.min <sup>-1</sup>
Tok He 2 (MFC2)	0,30 l.min <sup>-1</sup>



## Referenční materiály a vzorky

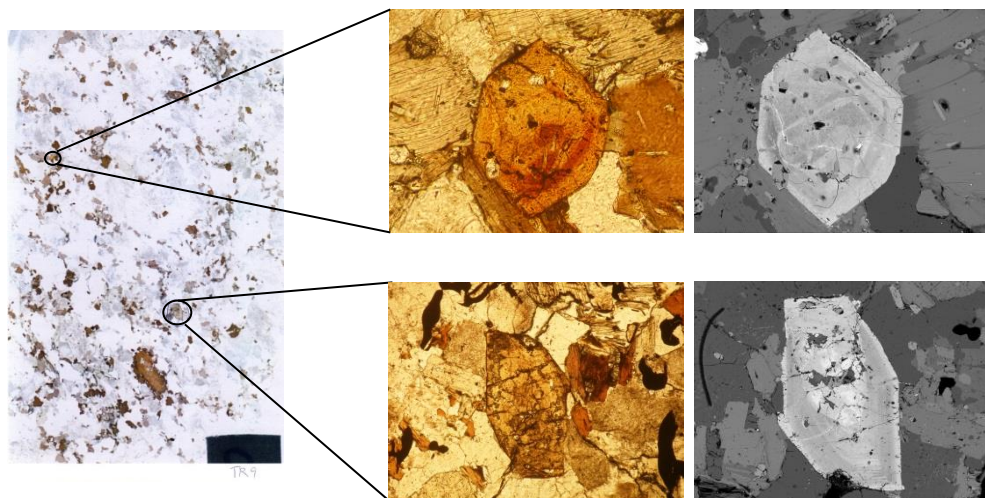
Jako referenční materiál byl použit skleněný NIST SRM 610 (National Institute of Standards and Technology, Washington, USA).

Analyzován byl výbrus horniny durbachit s akcesorickým allanitem odebraný v lokalitě Kojatín (cca 10 km V až SV od Třebíče), nacházející se v tasovském bloku Třebíčského masivu (Obrázek 32).



**Obrázek 32** Schématická geologická mapa Třebíčského masivu s vyznačením hlavních zlomů a tektonických segmentů podle Bubeníčka<sup>163</sup> a Mísaře<sup>164</sup> a vyznačením polohy vzorku (ZH – zhořský, HR – hroznatínský, TA – tasovský, BO – boňovský a OH – ohrazenický segment)

Ve výbrusu durbachitu byla nalezena dvě zrna allanitu-(Ce) (Obrázek 33).



**Obrázek 33** Fotografie výbrusu durbachitu z Kojatína s vyznačenou pozicí zrn allanitu, fotografií zrn allanitu v procházejícím světle (rovnoběžné nikoly) a pomocí zpětně odražených elektronů

### **LA-ICP-MS experiment**

Zrna allanitu byla analyzována pomocí módu linie bodů (5 výstřelů do bodu). Linie byly postupně kopírovány tak, aby pokryly celé zrno allanitu. Kalibrace byla zajištěna pomocí referenčních materiálů NIST 610, 612 a 614, které byly vždy měřeny na začátku a na konci experimentu. Přechodový signál byl zaznamenáván pro následující izotopy:  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$  a  $^{232}\text{Th}$ .

Signál byl zaznamenáván po dobu 90 sekund. Prvních 10 sekund byl zaznamenáván signál pozadí, následovaný cca 40 sekundami signálu vzorku a po zbylý čas byl opět zaznamenáván signál pozadí pro kontrolu vymývání aerosolu před dalším měřením.

### **Vyhodnocení experimentálních dat**

K vyhodnocení experimentálních dat byl použit software Microsoft Excel a 2D mapy byly sestaveny pomocí softwaru ImageLab (Epina, GmbH, Pressbaum, Rakousko).

## 6.2. Výsledky a diskuze

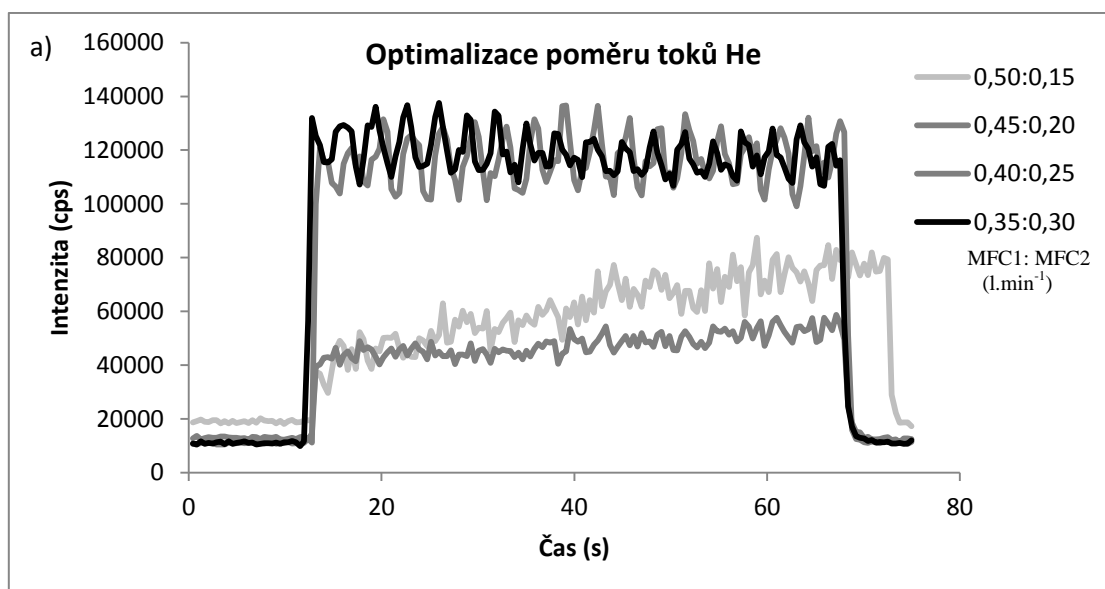
Kapitola se zabývá studiem prostorové distribuce vybraných prvků v zrnech allanitu pomocí metody LA-ICP-MS. Výsledky získané touto metodou byly porovnány s koncentračními mapami pořízenými metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie.

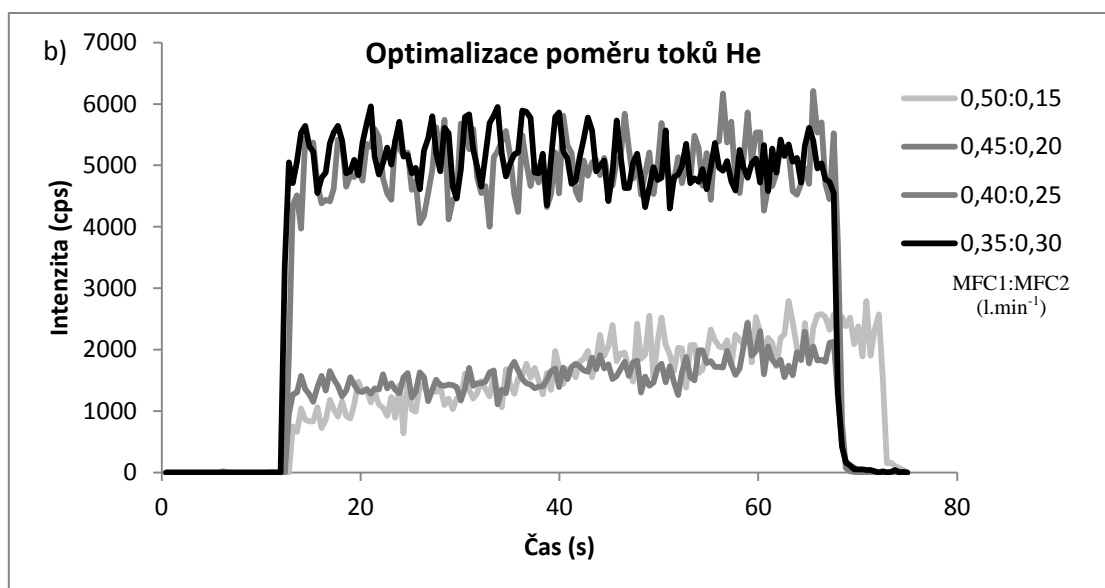
### 6.2.1. Optimalizace podmínek

Optimalizace parametrů laserové ablace byla prováděna laserovým systémem Analyte G2 ve spojení s ICP-MS Agilent 7700x a byla zajištěna pomocí certifikovaného referenčního materiálu NIST SRM 610. Studovanými izotopy byly  $^{29}\text{Si}$  a  $^{238}\text{U}$ . Ablace byla prováděna liniově a byl optimalizován poměr průtoků nosného plynu z ablace, helia, na základě velikosti signálů a hodnot RSD.

Celkový průtok helia byl  $0,65 \text{ L min}^{-1}$  a byl testován poměr jeho složek: MCF1 a MCF2. Průtoky složek MCF1:MCF2 byly testovány pro jejich hodnoty  $0,50:0,15 \text{ l.min}^{-1}$ ;  $0,45:0,20 \text{ l.min}^{-1}$ ;  $0,40:0,25 \text{ l.min}^{-1}$  a  $0,35:0,30 \text{ l.min}^{-1}$ . Měření bylo provedeno při energii 90 %, frekvenci pulsu 10 Hz a průměru laserového paprsku  $20 \mu\text{m}$  a rychlosti posunu laseru  $20 \mu\text{m s}^{-1}$ .

Ideální hodnoty průtoku helia byly nalezeny  $0,35 \text{ l.min}^{-1}$  pro MCF1 a  $0,30 \text{ l.min}^{-1}$  pro MCF2.





Obrázek 34 Optimalizace poměru toků He (a)  $^{29}\text{Si}$  (b)  $^{238}\text{U}$

Tabulka 9 Optimalizace průměru laserového paprsku

Průtoky MFC1 : MFC2 (v $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ )	RSD (%)	
	$^{29}\text{Si}$	$^{238}\text{U}$
0,50 : 0,15	27,26	29,57
0,45 : 0,20	12,22	15,53
0,40 : 0,25	8,52	9,07
0,35 : 0,30	6,69	7,57

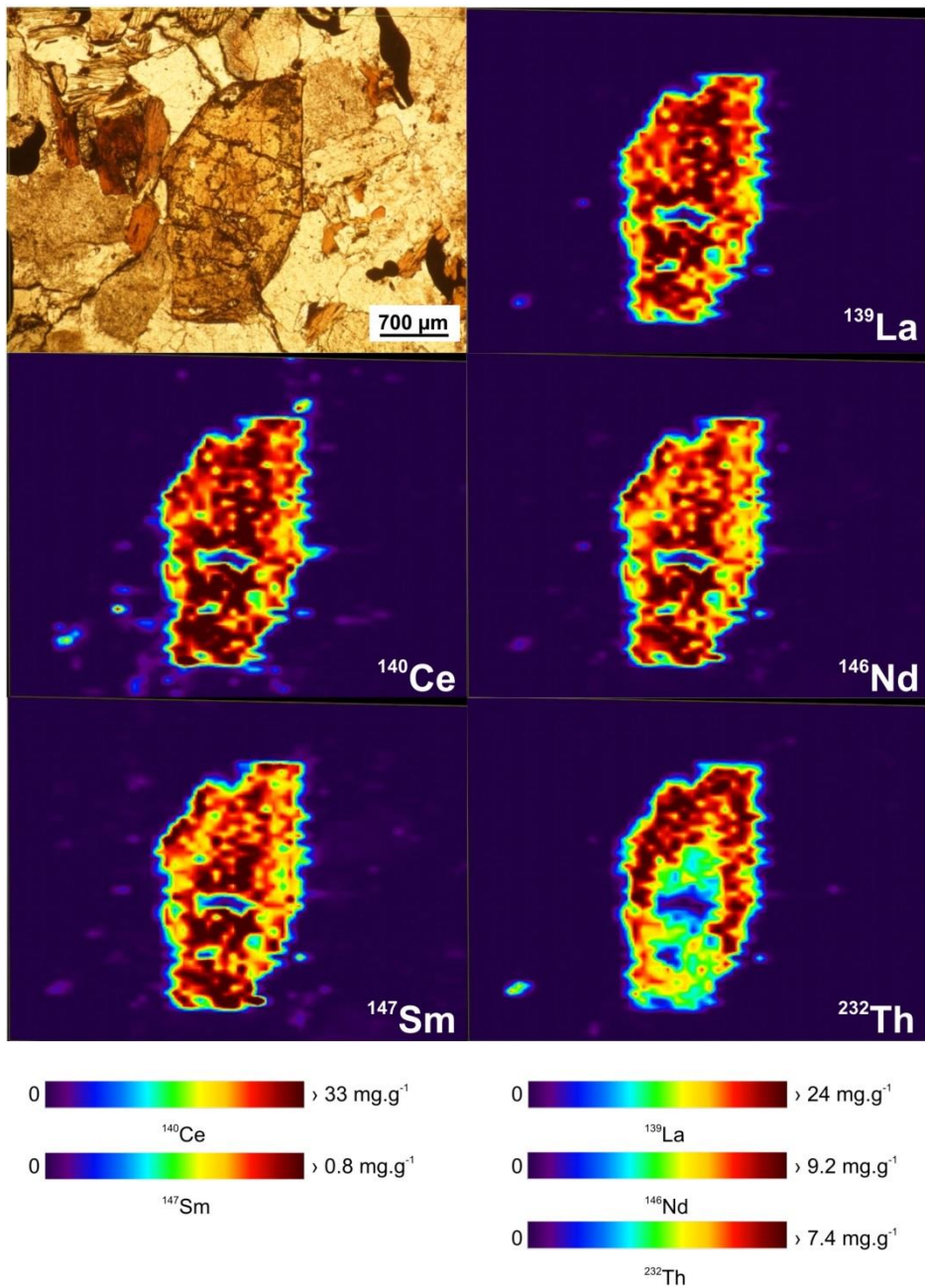
## 6.2.2. Analýza allanitu

Výbrus allanitu upevněný na mikroskopickém sklíčku byl analyzován pomocí LA-ICP-MS s výkonem laseru  $10,6 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ , frekvencí 20 Hz, rozlišením  $30 \mu\text{m}$  a rychlostí posunu laseru  $30 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Velikost laserového svazku a tomu odpovídající rychlost posunu laseru byly vybrány v závislosti na požadovaném laterálním (prostorovém) rozlišení a časové náročnosti měření. Data byla sbírána linie po linii napříč celým analyzovaným zrnem allanitu. Měřena byla prostorová distribuce pěti izotopů:  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$  a  $^{232}\text{Th}$ . Pro kvantifikaci byla použita tříbodová kalibrace NIST 610, 612, 614 SRM, a to vzhledem k tomu, že pro správnou a přesnou kvantifikaci vybraných kovů v allanitech není vyžadováno použití kalibračních standardů se shodnou maticí<sup>168</sup>. Výsledky měření jsou shrnuty a porovnány na obrázcích 35 a 38 společně s fotografií z optického mikroskopu analyzovaného zrna.

Na obrázku 35 lze vidět relativně homogenní prostorovou distribuci  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{146}\text{Nd}$  a  $^{147}\text{Sm}$  poskytující vynikající korelaci se strukturou analyzovaného zrna allanitu. U zrna

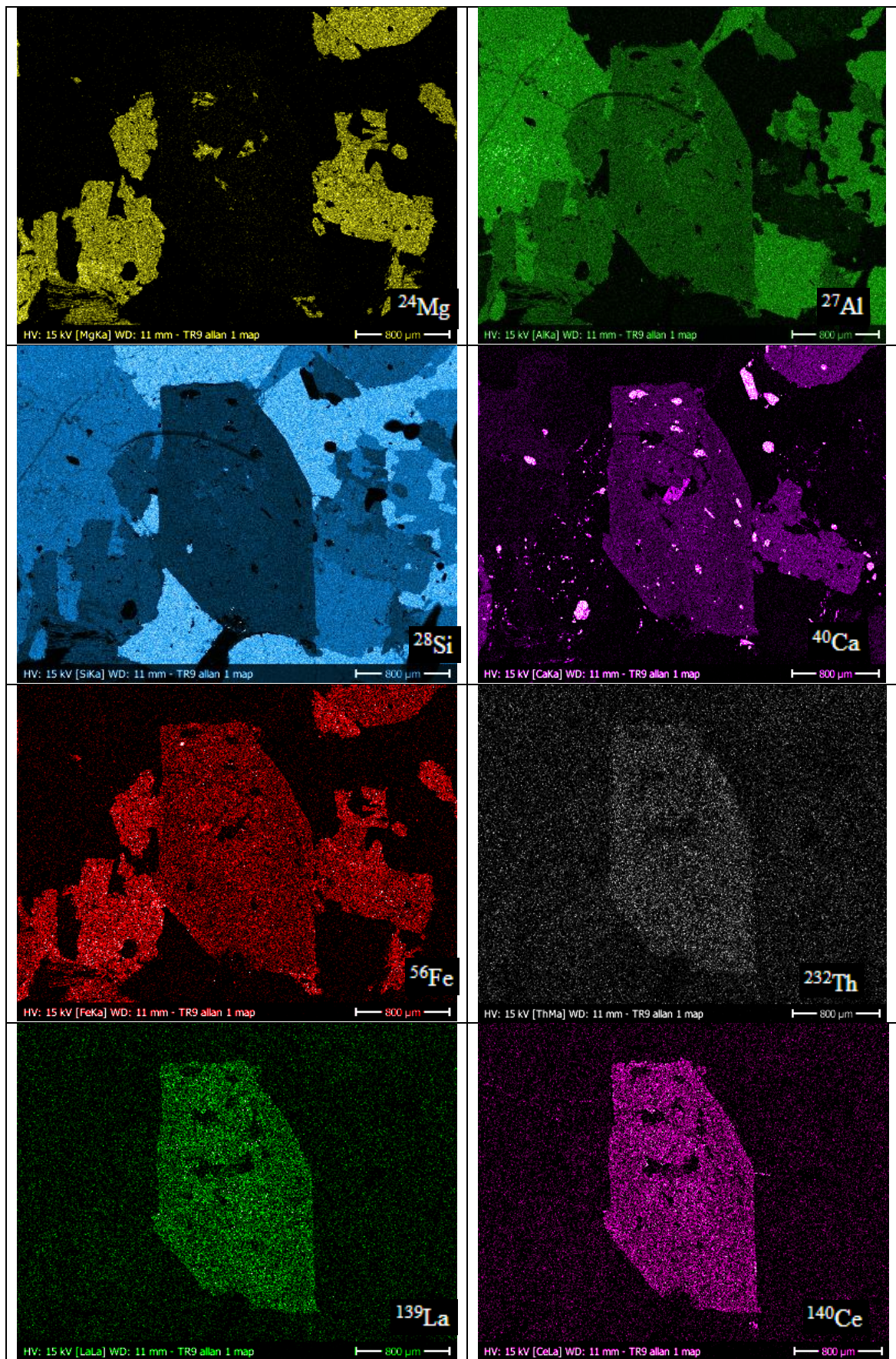
allanitu bylo zjištěno jeho obohacení  $^{232}\text{Th}$  v horní části a po stranách. Z prostorové distribuce všech studovaných prvků je zřejmá přítomnost větší prasklinky v centru zrna a dále pak na dalších třech místech ve spodní části a na jednom místě v levé části zrna, kde dochází k výraznému poklesu koncentrace vybraných prvků. Výsledky kvantitativního stanovení La, Ce, Nd a Sm pomocí LA-ICP-MS odpovídají údajům uvedeným v literatuře<sup>168</sup>.

Na obrázku 35 si lze všimnout alterace allanitu, která je doprovázená vyloužením vzácných zemin a jejich následnou migrací štěpnými trhlinami. Uvolňování a migrace REE z allanitu a dalších minerálů obsahujících vzácné zeminy v důsledku metamiktizace a hydrotermální alterace durbachitů byly pozorovány na allanitech pocházejících z Drahanské vrchoviny<sup>169</sup> a také v durbachitech Třebíčského masivu<sup>170</sup>. Při uvolňování a migraci prvků vzácných zemin dochází k jisté frakcionaci, která se projevuje přednostním uvolňováním lehkých vzácných zemin z allanitu<sup>169</sup>.



**Obrázek 35** Prostorová distribuce izotopů  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$  a  $^{232}\text{Th}$  v zrnu allanitu, včetně koncentračních stupnic

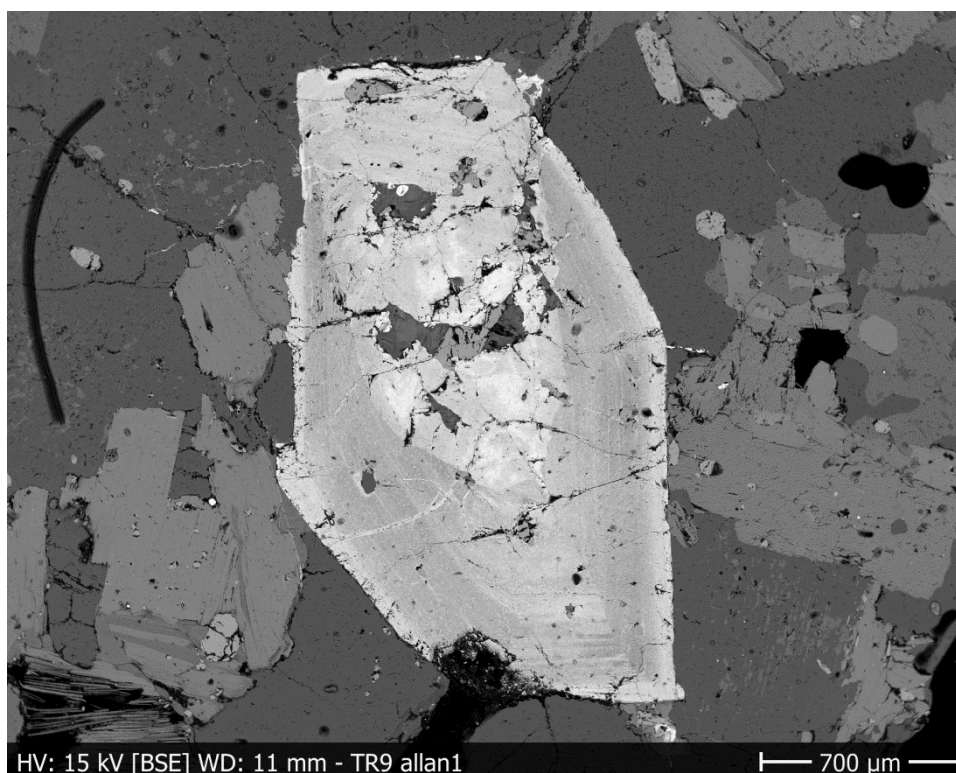




**Obrázek 36** Prostorová distribuce majoritních prvků:  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{40}\text{Ca}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{139}\text{La}$  a  $^{140}\text{Ce}$  v znu allanit pomocí RTG



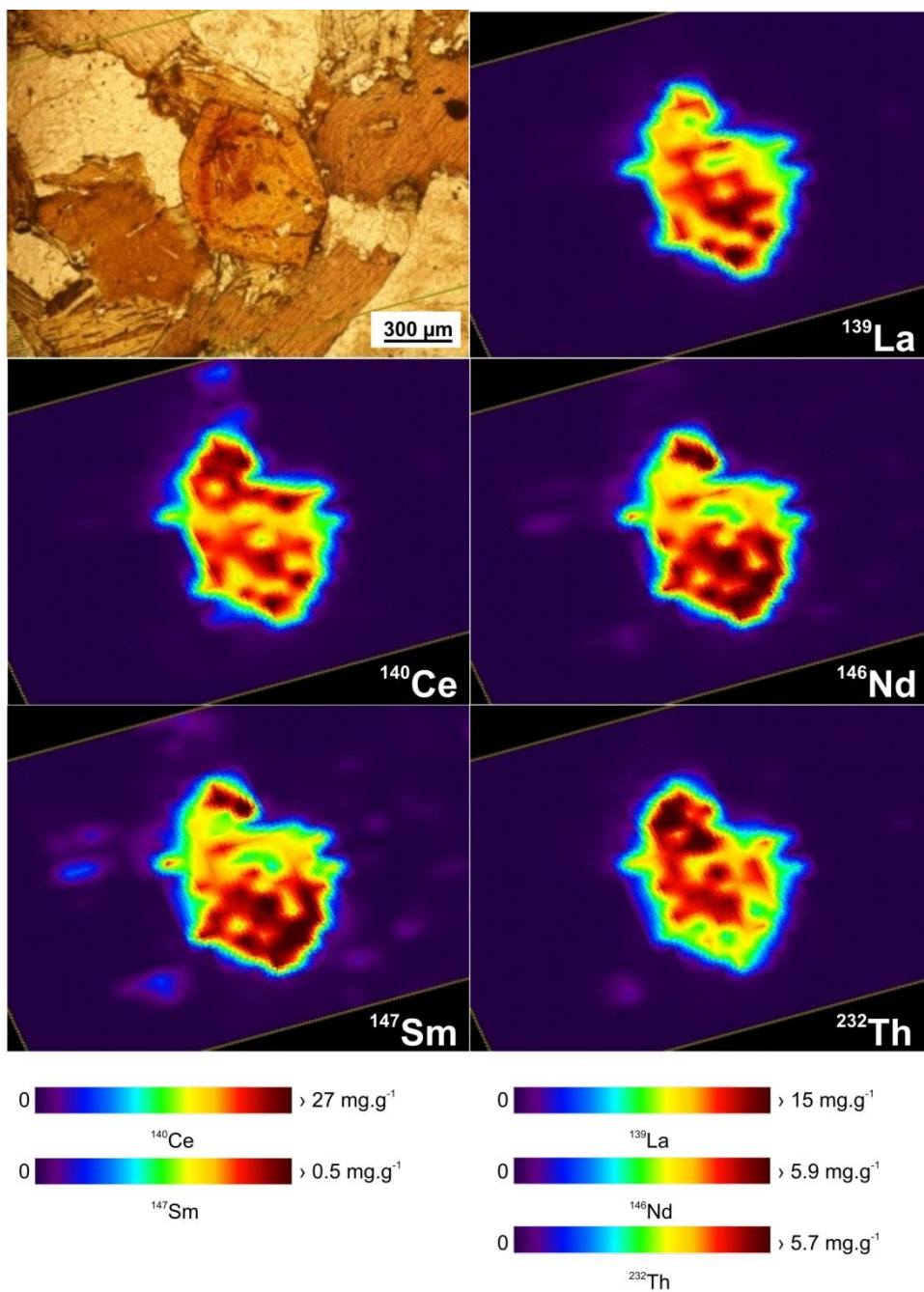
U RTG snímků (Obrázek 36) lze pozorovat pouze růstovou zonálnost, která je více patrná na snímku pořízeném pomocí analýzy zpětně odražených elektronů (Obrázek 37). Jádro krystalu je oproti vnějším zónám bohatší na REE a Fe. Nejmladší tenká zóna opět vykazuje zvýšený obsah REE. U tohoto zrna byla nalezena shodná distribuce dvou hlavních prvků skupiny vzácných zemin, tedy lanthanu a ceru. Pyle a Spear<sup>171</sup> uvádí, že distribuce stopových prvků odráží události, které nebyly zaznamenány hlavními prvky, anebo zaznamenány byly, avšak z důvodu vyšších difúzních rychlostí došlo k jejich reekvilibraci.



**Obrázek 37** Snímek zrna allanitu s výraznou růstovou zonálností

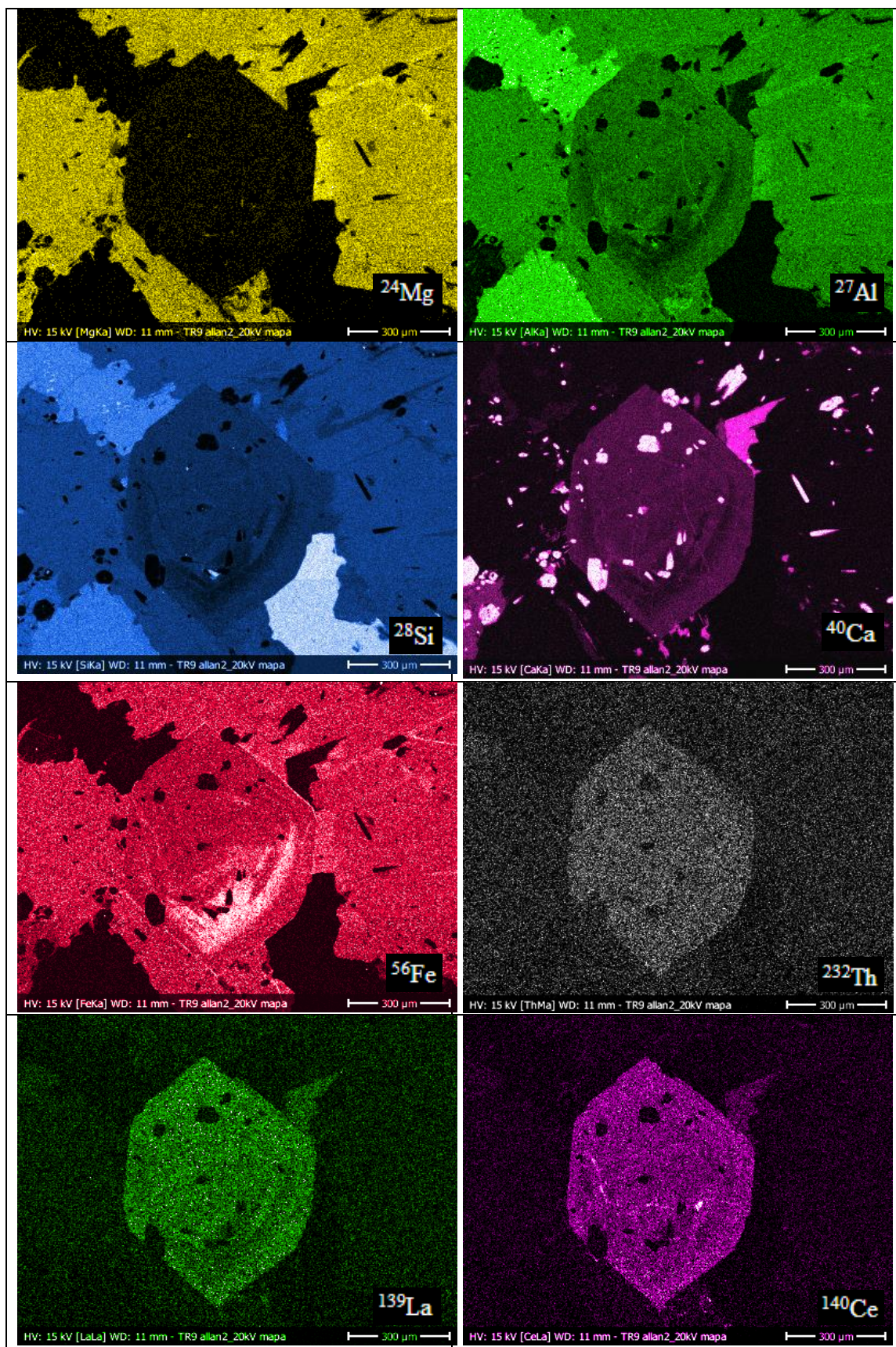
U druhého zrna allanitu (Obrázek 38) již struktura zrna není tak zřejmá, což je způsobeno velkým přiblížením malého zrna s výjimkou pravého horního rohu, kde je zřejmá přítomnost jiného minerálu, apatitu. Také prostorová distribuce  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{146}\text{Nd}$  a  $^{147}\text{Sm}$  není tak homogenní, jako tomu bylo v případě prvního zrna. Vyšší koncentrace  $^{146}\text{Nd}$  a  $^{147}\text{Sm}$  byly naměřeny ve spodní části zrna a v horním vrcholu.  $^{232}\text{Th}$  bylo nejvíce koncentrováno v horní části a ve středu, což odpovídá rezavě zbarveným zónám v zrně, zatímco vyšší obsah  $^{139}\text{La}$  byl stanoven v dolní oblasti. Výsledky kvantitativního stanovení La, Ce, Nd, a Sm pomocí LA-ICP-MS se taktéž shodují s údaji v literatuře<sup>168</sup>.





**Obrázek 38** Prostorová distribuce izotopů  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$  a  $^{232}\text{Th}$  v zrně allanitu, včetně koncentračních stupnic





Obrázek 39 Prostorová distribuce majoritních prvků:  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{40}\text{Ca}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{139}\text{La}$  a  $^{140}\text{Ce}$  v zrna allanitu pomocí RTG

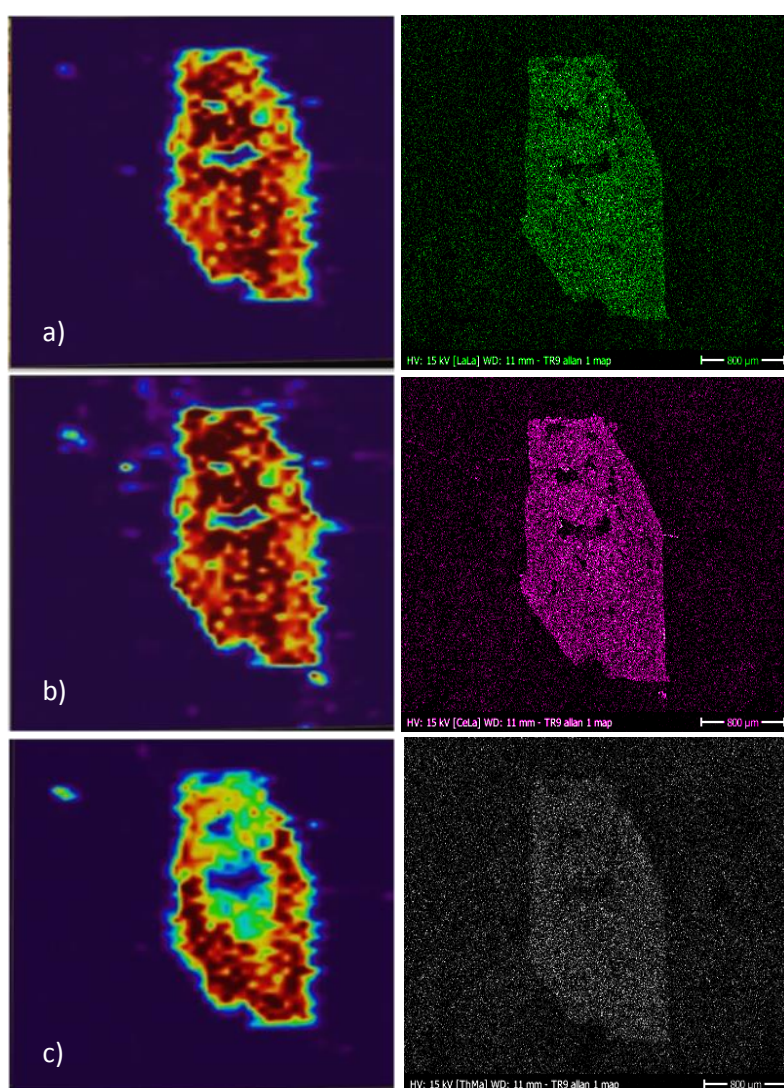
Na obrázku 39 lze při zobrazení prostorové distribuce vápníku nalézt bílá místa (maxima), která odpovídají rozložení apatitů. Při porovnání naměřených RTG map a fotografie z optického mikroskopu bylo zjištěno, že rezavě zbarvené zóny z optické fotografie se vyznačují zvýšeným obsahem železa a sníženým obsahem hliníku, křemíku, ceru a lanthanu. Ze srovnání distribuce dvou hlavních prvků skupiny vzácných zemin (lanthanu a ceru) je patrné jejich částečně odlišné geochemické chování. Zatímco distribuce lanthanu odpovídá tvaru růstových zón, u ceru došlo k jeho částečné redistribuci. Cer vykazuje výrazně zvýšené koncentrace v trhlině jdoucí napříč zrnem a méně výrazné nabožení poslední růstové zóny v pravém horním kvadrantu zrna. Tento rozdíl lze vysvětlit odlišnou geochemickou charakteristikou obou prvků. Zatímco lanthan se vyskytuje pouze jako trojmocný a v podmínkách hydrotermální alterace zkoumané horniny tedy není příliš mobilní, cer se kromě trojmocného stavu může vyskytovat v oxidačním prostředí i čtyřmocný, což je patrně případ i popisovaného zrna.

**Tabulka 10** Vybrané bodové analýzy z druhého zrna allanitu (menšího) pomocí RFS

	bod 1	bod 2	bod 3	bod 4	bod 5
Na <sub>2</sub> O	0,19	0,00	0,10	0,09	0,14
SiO <sub>2</sub>	31,12	31,10	32,47	33,88	30,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,01	13,73	13,32	12,75	12,10
MgO	0,82	1,14	1,09	0,76	0,83
F	0,27	0,59	0,22	0,23	0,24
K <sub>2</sub> O	0,17	0,02	0,10	0,10	0,06
CaO	7,50	8,25	8,39	7,36	7,34
TiO <sub>2</sub>	3,74	1,44	2,64	3,27	2,96
FeO	7,90	8,66	9,98	8,76	11,64
MnO	0,44	0,31	0,39	0,43	0,31
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00
UO <sub>2</sub>	1,14	0,08	0,20	0,42	0,59
ThO <sub>2</sub>	1,98	0,53	0,99	1,01	1,44
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,04	6,43	5,86	6,44	5,44
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,79	11,87	10,92	9,15	9,50
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,79	0,00	0,95	0,71	0,75
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,32	3,54	3,03	2,30	2,31
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,27	0,40	0,44	0,18	0,28
Suma	86,55	88,08	91,09	87,84	86,16



Výsledky dvoudimenzionálního multiprvkového mapování zrna allanitu získané pomocí LA-ICP-MS a RTG analýzy jsou shrnuty na obrázku 40. Nejdříve bylo provedeno měření pomocí RTG a následně bylo stejné zrno použito pro LA-ICP-MS zobrazování. Porovnání 2D map prostorové distribuce lanthanu, ceru a thoria potvrzuje, že obě techniky poskytují srovnatelné výsledky. V případě 2D mapy pořízené pomocí LA-ICP-MS analýzy dochází k mírnému zkreslení tvaru zrna vlivem rozmytí signálu způsobeného transportem aerosolu. Naopak výhodou této metody je možnost výraznějšího znázornění koncentračních změn v zrně a možnost multielementární analýzy prvků s nízkými koncentracemi. Předností RTG analýzy je její nedestruktivní povaha, kdy je zachován povrch vzorku.



**Obrázek 40** 2D mapa a) La, b) Ce a c) Th v zrně allanitu získaná pomocí LA-ICP-MS (levý sloupec) a RTG (pravý sloupec) analýzy

Na základě získaných výsledků můžeme usoudit, že jak LA-ICP-MS, tak i rentgenová fluorescence jsou vhodné metody k získání prostorové distribuce prvků. Při porovnání těchto metod poskytla LA-ICP-MS lepší výsledky díky výrazněji znázorněným koncentračním změnám.

## 7. ANALÝZA REFERENČNÍCH MATERIÁLŮ

### 7.1. Použité přístroje, vzorky a metody

#### Přístroje

Pro analýzu rozloženého referenčního materiálu byl použit ICP-MS analyzátor Agilent 7700x (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) spolu s ICP-MS analyzátozem OptiMass 9500 (GBC Scientific Equipment Pty Ltd., Melbourne, Austrálie).

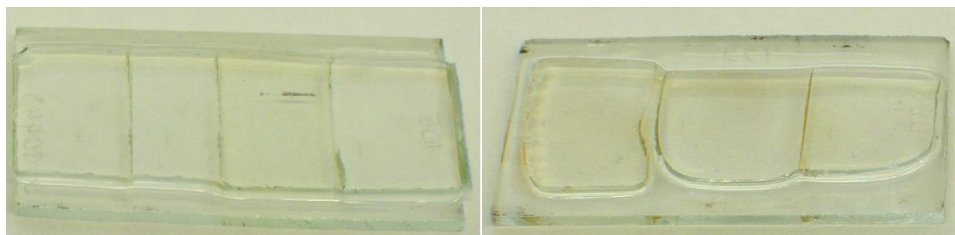
Pevný skleněný referenční materiál byl analyzován excimerovým laserem Analyte G2 (Teledyne CETAC, Omaha, NE, USA) generujícím laserový paprsek o vlnové délce 193 nm spojeným s ICP-MS analyzátozem Agilent 7700x (Agilent Technologies, Santa Clara, USA).

Podmínky nastavení přístrojů byly optimalizovány za využití NIST SRM 610 a ladicím roztokem pro ICP-MS o koncentraci  $1 \mu\text{g.l}^{-1}$  (Ce, Co, Li, Tl, Y v 2 %  $\text{HNO}_3$  (v/v), Agilent Technologies, USA).

#### Referenční materiály a vzorky

Jako referenční materiál byl použit skleněný NIST SRM 610 (National Institute of Standards and Technology, Washington, USA) a kanadská voda TM-15.2 (NWRI, Kanada).

Analyzováno bylo 7 skleněných referenčních materiálů (Obrázek 41) připravených v 70. letech minulého století. Tyto RM lze rozdělit do dvou skupin v závislosti na složení matrice. První skupina RM (RM 448, 455, 114, 113 a 105) byla připravena ze skla o složení 72,5 %  $\text{SiO}_2$ , 13,0 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 10,4 %  $\text{CaO}$ , 1,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 2,6 %  $\text{MgO}$  a jejich průměrné atomové číslo je 11,33. Druhá skupina RM (RM 452 a 458) má složení matrice 67,1 %  $\text{SiO}_2$ , 20,9 %  $\text{PbO}$ , 8,0 %  $\text{Na}_2\text{O}$  a 4,0 %  $\text{CaO}$ ;  $Z = 24,80$ . V rozmezí průměrného atomového čísla 11,3 až 24,8 se nachází i většina z horninotvorných minerálů stejně jako těžké akcesorické minerály, které často obsahují hlavní podíl uranu v hornině.



**Obrázek 41** Skleněné laboratorní referenční materiály

## **LA-ICP-MS experiment**

Část skleněného materiálu byla před mineralizací rozdracena pomocí laboratorního vibračního mlýnu BVM – 2 (Brio Hranice s.r.o., Česká republika). Rozdracený skleněný materiál byl navážen do teflonových mineralizačních kelímků, přičemž navážky se pohybovaly v rozmezí 0,10 – 0,12 g. Ke vzorkům v mineralizačních kelímcích byla přidána podle české normy ČSN 700601<sup>172</sup> směs kyseliny fluorovodíkové (8 ml, Analpure, Analytika Ltd., Česká republika) a kyseliny chloristé (4 ml, Analpure, Analytika Ltd., Česká republika), které byly odpařeny téměř do sucha na elektrickém vařiči. Z každého vzorku byly připraveny dvě repliky. Po vychladnutí mineralizačních kelímků zhruba na laboratorní teplotu byl mineralizát převeden do 25 ml odměrných baněk a doplněn po rysku deionizovanou vodou. Kalibrační křivka byla sestrojena nařaděním vodných jednoprvkových certifikovaných referenčních materiálů ( $1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$  pro oba prvky, Analytika Ltd., Česká republika) na požadovanou koncentraci od 1 do 100  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Pro ověření kalibrační křivky uranu byl použit referenční materiál TM-15.2 (NWRI, Kanada).

Pevný skleněný referenční materiál byl analyzován metodou LA-ICP-MS pomocí módu linie, energie laseru  $6,35 \text{ J.cm}^{-2}$ , frekvence 10 Hz, velikosti kruhového spotu 150  $\mu\text{m}$  a rychlosti 150  $\mu\text{m.s}^{-1}$ . Linie byly postupně kopírovány pod sebe z důvodu možnosti grafického znázornění homogenity referenčních materiálů. Kalibrace byla zajištěna pomocí referenčních materiálů NIST 610, 612 a 614, které byly vždy měřeny na začátku a na konci experimentu. Přejímový signál byl zaznamenáván pro  $^{232}\text{Th}$  a  $^{238}\text{U}$  po dobu 70 sekund. Prvních 10 sekund byl zaznamenáván signál pozadí, následovaný cca 40 sekundami signálu vzorku a zbylý čas byl opět zaznamenáván signál pozadí pro kontrolu vymývání aerosolu před dalším měřením.

## **Vyhodnocení experimentálních dat**

K vyhodnocení experimentálních dat byly použity softwary Microsoft Excel a EffiValidation 3.0. 2D mapy byly sestrojeny pomocí softwaru ImageLab (Epina, GmbH, Pressbaum, Rakousko).

## **7.2. Analýza laboratorních referenčních materiálů**

Využití metody LA-ICP-MS pro kvantitativní geologické aplikace naráží na problém nedostatku vhodných referenčních materiálů. Komerčně dostupné referenční materiály byly zmíněny v kapitole 2.2.5, avšak tyto materiály jsou velmi drahé a v některých případech nepokrývají potřebný koncentrační rozsah. Cílem této kapitoly bylo nalézt vhodný

referenční materiál pro stanovení koncentrace U a Th v horninách, minerálech a v jednotlivých minerálních fázích hornin, které mohou pomoci se zodpovězením mnoha geologických otázek.

### 7.2.1. Stabilita a homogenita referenčních materiálů

Referenční materiál musí splňovat dvě základní vlastnosti – stabilitu a homogenitu. Stabilita skleněných referenčních materiálů připravených RNDr. Petrem Sulovským, Ph.D. v 70. letech minulého století byla ověřena opakovaným měřením během posledních cca 40 let. V 70. letech byly obsahy U a Th v potenciálních referenčních materiálech změřeny neutronovou aktivační analýzou, vlnově disperzní rentgenově fluorescenční spektrometrií a spektrofotometricky po úplném rozkladu, dále byla v roce 2013 analyzována pomocí ICP-MS po úplném rozkladu a v roce 2016 pomocí LA-ICP-MS. Výsledky získané roztokovou analýzou jsou uvedeny v tabulkách 11 a 12 a dobře korespondují s již dříve získanými daty. Navíc bylo možné stanovit i nižší koncentrace prvků, jejichž kvantitativní stanovení bylo dříve znemožněno v důsledku nedostatečných mezí detekce tehdejších instrumentálních technik prvkové analýzy.

**Tabulka 11** Porovnání výsledků roztokové analýzy uranu s publikovanými výsledky ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )

	ICP-MS (TOF)	ICP-MS (Q)	Publikované výsledky <sup>173</sup>
105	103,55 ± 2,87	97,64 ± 1,74	102 ± 7
113	936,02 ± 14,29	955,78 ± 19,67	943 ± 37
114	9990,03 ± 136,17	10166,04 ± 133,2	10 293 ± 577
448	9,85 ± 0,07	9,45 ± 0,17	10 ± 1
455	0,13 ± 0,01	0,1 ± 0,07	-
452	73,57 ± 1,36	71,95 ± 1,93	75 ± 5
458	0,54 ± 0,04	0,59 ± 0,08	-

Pozn.: údaj za ± je směrodatná odchylka

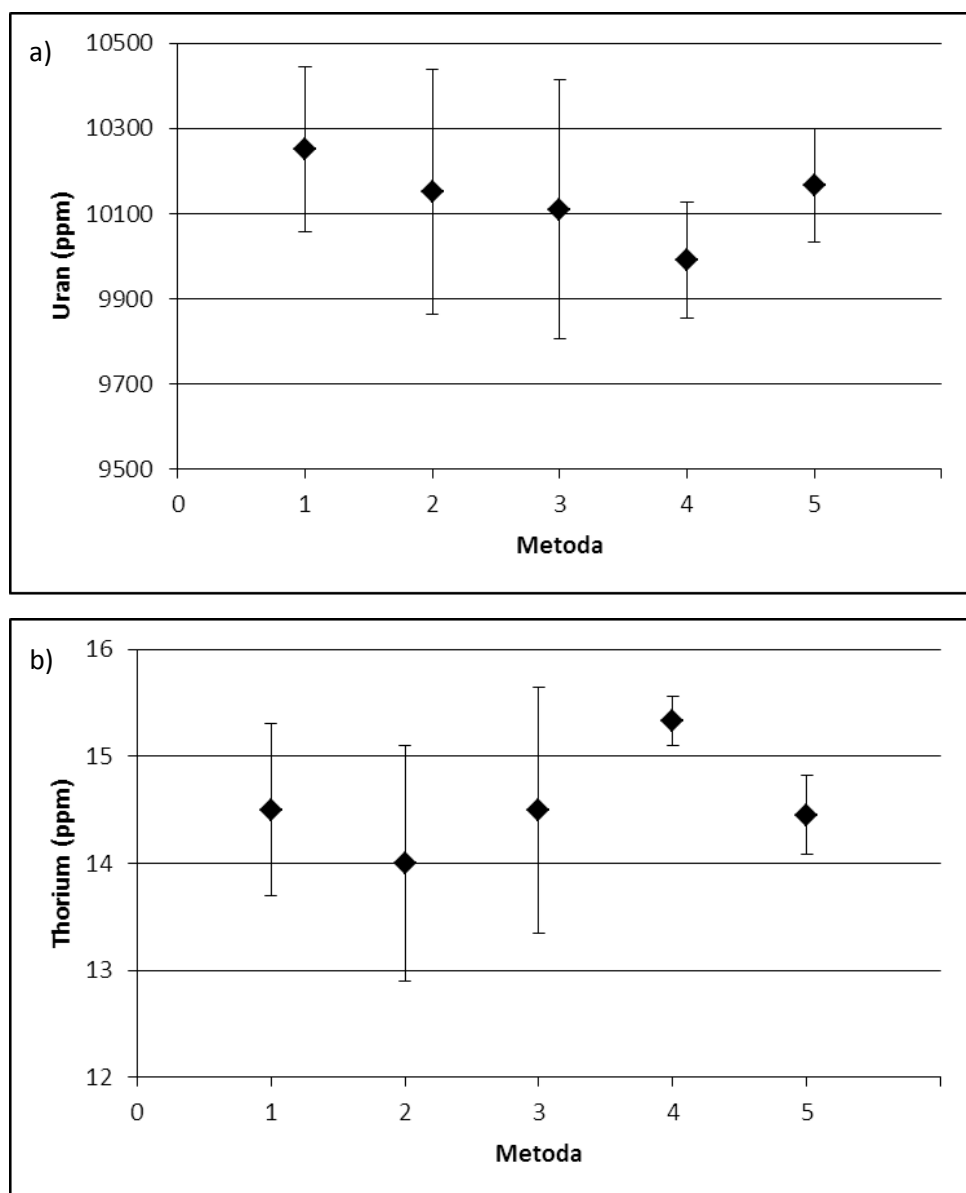
**Tabulka 12** Porovnání výsledků roztokové analýzy thoria s publikovanými výsledky ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )

	ICP-MS (TOF)	ICP-MS (Q)	Publikované výsledky <sup>173</sup>
105	6,52 ± 2,52	6,84 ± 0,22	-
113	5,04 ± 0,51	5,13 ± 0,37	-
114	15,33 ± 1,14	14,46 ± 1,19	15 ± 1
448	6,78 ± 0,02	4,99 ± 0,27	-
455	56,04 ± 0,58	57,93 ± 0,43	57 ± 3
452	2,25 ± 0,47	2,17 ± 0,68	-
458	4208,21 ± 160,72	4190,72 ± 203,14	4 120 ± 115

Pozn.: údaj za ± je směrodatná odchylka

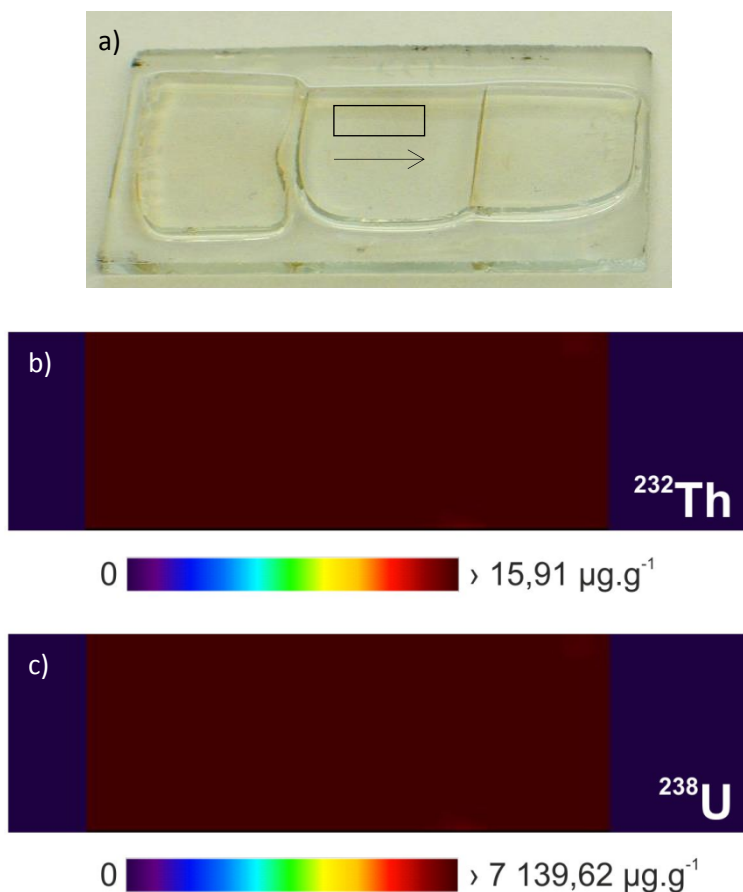


Homogenita byla statisticky zpracována podle Příručky pro vlastní přípravu materiálu pro řízení kvality (QCM)<sup>174</sup>. Data byla ověřena graficky pro jednodušší nalezení odlehlých výsledků, viz ukázka obrázek 42.



**Obrázek 42** Homogenita a) uranu a b) thoria pro skleněný referenční materiál 114.  
1 – neutronová aktivační analýza, 2 – rentgenová fluorescence, 3 – spektrometrie po úplném rozkladu, 4 – ICP-MS(TOF), 5– ICP-MS(Q).

Dále byla homogenita testována pomocí 2D map prostorové distribuce Th a U, ukázka obrázek 43, kde je modro-fialovou barvou znázorněno pozadí a povrch sklíčka má hnědo-vínovou barvu. Z 2D mapy je patrné, že referenční materiál obsahuje stejnou koncentraci studovaných prvků po celé analyzované oblasti. Ostatní testované skleněné referenční materiály vykazovaly taktéž vynikající homogenitu.



**Obrázek 43** Prostorová distribuce thoria a uranu v referenčním materiálu 114

a) obdelník znázorňuje analyzovanou plochu a špika označuje směr ablace; b) homogenita thoria; c) homogenita uranu

Tato grafická analýza byla doplněna statistickou analýzou pomocí jednofaktorové analýzy rozptylu (ANOVA), která určí směrodatné odchylky uvnitř jednotek a mezi jednotkami. Ukázka výpočtu jednofaktorové analýzy rozptylu je provedena pro uran ve skleněném referenčním materiálu 114 a výsledky jsou uvedeny v tabulce 13.

**Tabulka 13** Výsledky jednofaktorové analýzy rozptylu

Původ variability	Suma čtverců (SS)	Stupně volnosti	Průměrný čtverec (MS)	F	F <sub>krit</sub>
Mezi jednotkami	44946,15	4	11236,54	1,282644	5,192168
Uvnitř jednotek	43802,25	5	8760,45		
Celkem	88748,4	9			

Hodnoty F a F<sub>krit</sub> pro další laboratorní referenční materiály jsou shrnuty v tabulce 14.

**Tabulka 14** Výsledky F a F<sub>krit</sub> pro laboratorní referenční materiály

	Uran		Thorium	
	F	F <sub>krit</sub>	F	F <sub>krit</sub>
105	6,48	6,59	7,01	18,51
113	3,26	5,19	3,12	18,51
114	1,28	5,19	3,55	6,59
448	4,57	6,59	6,93	18,51
455	8,65	18,51	3,07	6,59
452	4,21	5,19	0,62	18,51
458	15,24	18,51	4,94	6,59

Homogenita je splněna v případě, kdy je  $F < F_{krit}$ . Z tabulky 14 vyplývá, že v našem případě, byla homogenita statisticky potvrzena pro všechny laboratorní referenční materiály.

## 7.2.2. Stanovení indikativní hodnoty

Podle Příručky pro vlastní přípravu materiálu pro řízení kvality (QCM)<sup>174</sup> je vhodným způsobem pro stanovení indikativní hodnoty použit celkový průměr získaný ze studia homogenity. Rozpětí indikativní hodnoty lze odhadnout ze směrodatné odchylky celkové průměrné hodnoty. Vypočtené indikativní hodnoty, tedy koncentrace, i se směrodatnou odchylkou jsou uvedeny v tabulce 15.

**Tabulka 15** Vypočtená koncentrace uranu a thoria ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) pro skleněné referenční materiály

	Uran	Thorium
105	$102,67 \pm 6,13$	$6,68 \pm 0,21$
113	$949,86 \pm 12,21$	$5,09 \pm 0,07$
114	$10107,21 \pm 330,31$	$14,57 \pm 0,78$
448	$9,83 \pm 0,52$	$5,89 \pm 0,17$
455	$0,12 \pm 0,01$	$57,15 \pm 0,62$
452	$75,90 \pm 4,22$	$2,21 \pm 0,13$
458	$0,57 \pm 0,03$	$4165,98 \pm 54,71$

Pozn.: údaj za  $\pm$  je směrodatná odchylka

Relativní směrodatné odchylky vztahující se k indikativním hodnotám jsou pod 6 %.

Hodnoty mezi detekce (LOD) a stanovitelnosti (LOQ) pro ICP-MS byly získány na základě ICP-MS analýzy deseti nezávisle připravených slepých vzorků (včetně rozkladu). Příslušné LOD a LOQ byly vypočteny softwarem EffiValidation 3.0 podle matematického modelu „meze: 3s – IUPAC“. Hodnoty mezi detekce a stanovitelnosti pro LA-ICP-MS byly vypočteny podle následujících vzorců<sup>175</sup>:

$$\text{LOD} = y_0 + 3s_0 \quad (5)$$

$$\text{LOQ} = y_0 + 10s_0 \quad (6)$$

kde  $y_0$  je průměr ze signálu pozadí a  $s_0$  je směrodatná odchylka ze signálu pozadí. Vypočtené meze detekce a stanovitelnosti jsou shrnuty v tabulce 16.

**Tabulka 16** Vypočtené hodnoty LOD a LOQ pro použité metody v analýze laboratorních referenčních materiálů

	ICP-MS (TOF)		ICP-MS (Q)		LA-ICP-MS	
	U ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	Th ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	U ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	Th ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	U ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	Th ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )
LOD	0,20	0,21	0,06	0,06	2,57	2,05
LOQ	0,67	0,69	0,21	0,20	7,92	6,33

Vypočtené indikativní hodnoty (koncentrace) byly ověřeny metodou LA-ICP-MS, tabulky 17 a 18. Některé hodnoty nebyly pomocí LA-ICP-MS změřeny kvůli vyšším mezím detekce ve srovnání s roztokovou analýzou pomocí ICP-MS. Pro referenční materiál 114 byla naměřena nižší koncentrace uranu, což bylo pravděpodobně způsobeno jeho vysokou koncentrací, která byla mimo lineární odezvu detektoru.

**Tabulka 17** Porovnání indikativní hodnoty a LA-ICP-MS hodnot pro uran ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )

	Indikativní hodnota	LA-ICP-MS
105	102,67 $\pm$ 6,13	100,07 $\pm$ 0,95
113	949,86 $\pm$ 12,21	966,89 $\pm$ 1,58
114	10107,21 $\pm$ 330,31	7139,62 $\pm$ 73,25
448	9,83 $\pm$ 0,52	8,41 $\pm$ 1,45
455	0,12 $\pm$ 0,01	< LOD
452	75,90 $\pm$ 4,22	69,55 $\pm$ 1,79
458	0,57 $\pm$ 0,03	< LOD

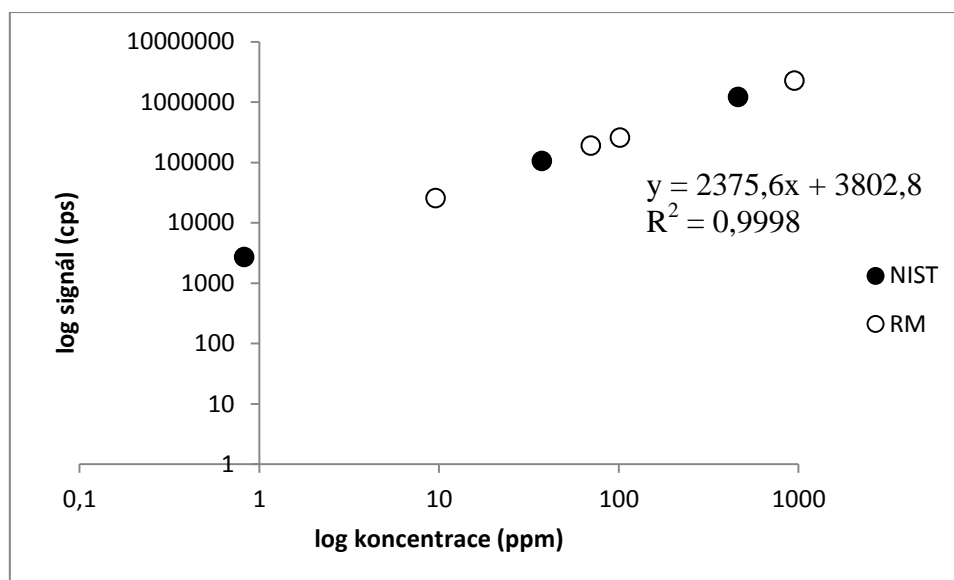
Pozn.: údaj za  $\pm$  je směrodatná odchylka

**Tabulka 18** Porovnání indikativní hodnoty a LA-ICP-MS hodnot pro thorium ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )

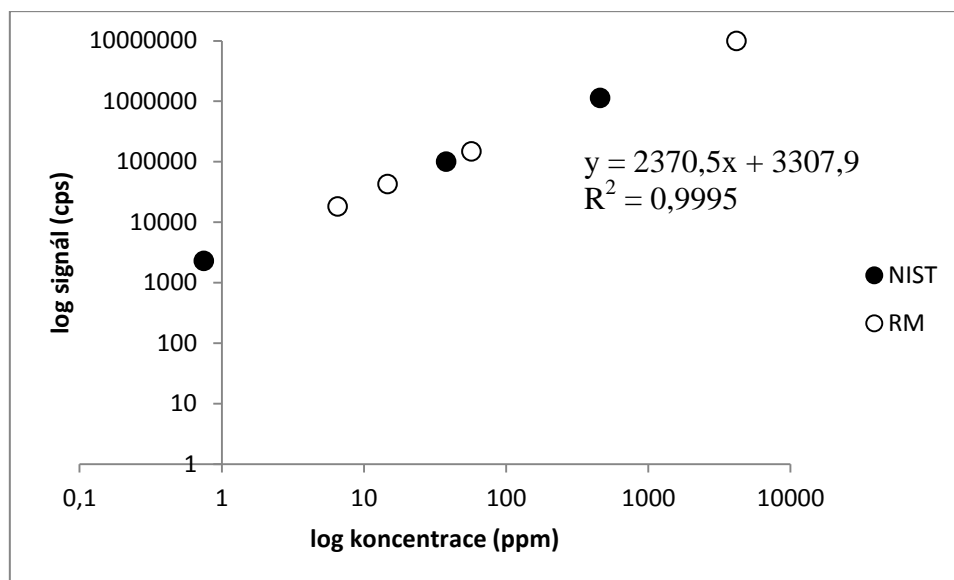
	Indikativní hodnota	LA-ICP-MS
105	6,68 $\pm$ 0,21	6,52 $\pm$ 1,37
113	5,09 $\pm$ 0,07	< LOQ
114	14,57 $\pm$ 0,78	15,91 $\pm$ 1,25
448	5,89 $\pm$ 0,17	< LOQ
455	57,15 $\pm$ 0,62	54,04 $\pm$ 1,49
452	2,21 $\pm$ 0,13	< LOQ
458	4165,98 $\pm$ 54,71	4156,26 $\pm$ 93,57

Pozn.: údaj za  $\pm$  je směrodatná odchylka

Při zanesení hodnot získaných měření laboratorních referenčních materiálů metodou LA-ICP-MS do kalibračního grafu vytvořeného pomocí komerčních NIST standardů (Obrázky 44 a 45) získáme kalibrační křivku o širším rozsahu a větším počtu kalibračních bodů, které nám umožní přesnější a správnější stanovení uranu a thoria pomocí LA-ICP-MS.



Obrázek 44 Kalibrační graf uranu



Obrázek 45 Kalibrační graf thoria

## 8. ZÁVĚR

Cílem disertační práce byla aplikace metody LA-ICP-MS v analýze geologických vzorků. V teoretické části této práce byl shrnut základní princip a instrumentace hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a laserové ablace společně s jejich využitím v geochemii a stručným popisem geologických vzorků.

První část disertační práce byla zaměřena na studium vlivu vlnové délky laseru (213 a 266 nm) společně s možností chlazení vzorku pomocí jednobodové ablace skleněného a kovového referenčního materiálu. Při použití pevnolátkového laseru s vlnovou délkou 266 nm dochází při laboratorní teplotě k frakcionaci během ablace vzorku a zároveň s rostoucím časem dochází k postupnému zvyšování teploty analyzovaného vzorku. Použití jednoduchého chladičského systému složeného ze suchého ledu a isopropanolu umožňuje snížení teploty analyzovaných vzorků během LA-ICP-MS experimentu. Redukce teploty vzorku měla přínos ve snížení frakcionace; důsledkem je zlepšení pravdivosti a preciznosti výsledků pro kovový referenční materiál PG-1 a archeologické vzorky (vzorky sarkofágů).

Metoda LA-ICP-MS byla použita pro analýzu vzorků apatitů z Třebíčského masivu. Ze získaných výsledků bylo zjištěno, že apatity svým složením odpovídají apatitům mafických granitů I-typu a apatitům felsických granitů I-typu. Při porovnání apatitů mafických a felsických granitů byl rozdíl nalezen v obsahu LREE a v poměru LREE/HREE, které byly vyšší pro apatity mafické variety. U porovnávaných segmentů Třebíčského masivu byly stanoveny vyšší obsahy radioaktivních prvků LREE a HREE v boňovském a tasovském segmentu, ostatní segmenty si jsou svým složením podobné.

Dále bylo LA-ICP-MS zobrazování společně s RTG analýzou využito ke zjištění prostorové distribuce vybraných prvků v geologických vzorcích. Porovnáním 2D map prostorové distribuce z LA-ICP-MS zobrazování s výsledky RTG analýzy bylo prokázáno, že obě metody poskytují srovnatelné kvantitativní výsledky. Výsledkem analýz je zjištění vyššího obsahu REE a Fe v jádru krystalu allanitu a také ve vnější vrstvě, která tvoří nejmladší část zrna. Dále byla potvrzena přítomnost apatitů v měřených zrnech allanitu.

Metoda LA-ICP-MS byla rovněž využita k ověření laboratorních referenčních materiálů vhodných pro kvantitativní stanovení uranu a thoria v geologických vzorcích. Tyto referenční materiály byly taktéž změřeny pomocí roztokové analýzy klasickým ICP-MS a byla u nich ověřena homogenita se stabilitou a stanovena indikativní hodnota.

## 9. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

<b>CE</b>	kapilární elektroforéza
<b>CPS</b>	počet iontů, které dopadly na detektor za 1 sekundu (counts per second)
<b>DCP</b>	stejnoseměrně vázané plazma
<b>EPMA</b>	elektronová mikrosonda
<b>FI</b>	frakcionační index
<b>GC</b>	plynová chromatografie
<b>HG-ICP-MS</b>	generování těžkých hydridů ve spojení s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem
<b>HPLC</b>	vysoce účinná kapalinová chromatografie
<b>HREE</b>	těžké prvky vzácných zemin
<b>ICP</b>	indukčně vázané plazma
<b>ICP-MS</b>	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
<b>ICP-OES</b>	optická emisní spektrometrie s buzením v indukčně vázaném plazmatu
<b>ITP</b>	izotachoforéza
<b>LA</b>	laserová ablace
<b>LOD</b>	mez detekce
<b>LOQ</b>	mez stanovitelnosti
<b>LIBS</b>	spektrometrie laserem buzeného plazmatu
<b>LREE</b>	lehké prvky vzácných zemin
<b>MFC1, MFC2</b>	poměr průtoků nosného plynu v laserové ablaci
<b>MIP</b>	mikrovlnně indukované plazma
<b>PIXE</b>	rentgenové buzení nabitými částicemi
<b>REE</b>	prvky vzácných zemin
<b>RM</b>	referenční materiál
<b>RSC</b>	relativní faktor citlivosti
<b>RTG</b>	rentgenové
<b>SIMS</b>	hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů
<b>SRM</b>	standardní referenční materiál
<b>TOF</b>	průletový analyzátor
<b>UV</b>	ultrafialová oblast
<b>XRF</b>	rentgenová fluorescenční spektrometrie



## 10. LITERATURA

1. R. Thomas, *Practical guide to ICP-MS*, CRC Press, Boca Raton, USA, 2008.
2. S. M. Nelms, *ICP Mass Spectrometry Handbook*, Blackwell Publishing, Oxford, UK, 2005.
3. M. Holá and T. Vaculovic, *7. kurz ICP spektrometrie*, Brno, Czech Republic, 2013.
4. M. Mihaljevic, L. Strnad and O. Sebek, *Chemické Listy*, 2004, 98, 123-130.
5. V. Kanický, *6. kurz ICP spektrometrie*, Brno, Czech Republic, 2011.
6. J. A. C. Broekaert, *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*, Wiley, Germany, 2005.
7. J. R. Dean, *Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy*, Wiley, Chichester, UK, 2005.
8. S. J. Hill, *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*, Blackwell Publishing, Oxford, UK, 2007.
9. L. Ebdon, *Analytical Atomic Spectrometry*, Wiley, England, UK, 1998.
10. A. L. Gray, *Analyst*, 1985, 110, 551-556.
11. D. B. Aeschliman, S. J. Bajic, D. P. Baldwin and R. S. Houk, *Analytical Chemistry*, 2004, 76, 3119-3125.
12. J. S. Becker, M. Zoriy, A. Matusch, B. Wu, D. Salber, C. Palm and J. S. Becker, *Mass Spectrometry Reviews*, 2010, 29, 156-175.
13. D. J. Bellis, K. M. Hetter, J. Jones, D. Amarasiriwardena and P. J. Parsons, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2006, 21, 948-954.
14. L. Prokes, M. V. Galiova, S. Huskova, T. Vaculovic, A. Hrdlicka, A. Z. Mason, H. Neff, A. Prichystal and V. Kanicky, *Chemical Papers*, 2015, 69, 761-778.
15. A. Limbeck, P. Galler, M. Bonta, G. Bauer, W. Nischkauer and F. Vanhaecke, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2015, 407, 6593-6617.
16. J. Gonzalez, X. L. Mao, J. Roy, S. S. Mao and R. E. Russo, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002, 17, 1108-1113.
17. D. Gunther and C. A. Heinrich, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1999, 14, 1369-1374.
18. J. E. Reid, I. Horn, H. P. Longerich, L. Forsythe and G. A. Jenner, *Geostandards Newsletter-the Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 1999, 23, 149-155.
19. L. P. Bedard, D. R. Baker and N. Machado, *Chemical Geology*, 1997, 138, 1-7.
20. M. Li, Z. Hu, S. Gao and Y. Liu, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2011, 35, 7-22.
21. B. Stoll, K. P. Jochum, K. Herwig, M. Amini, M. Flanz, B. Kreuzburg, D. Kuzmin, M. Willbold and J. Enzweiler, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2008, 32, 5-26.
22. T. Ulrich, D. Gunther and C. A. Heinrich, *Nature*, 1999, 399, 676-679.
23. D. Gunther, A. Audetat, R. Frischknecht and C. A. Heinrich, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1998, 13, 263-270.
24. T. J. Shepherd and S. R. Chenery, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1995, 59, 3997-4007.
25. M. Guillong, C. Latkoczy, J. H. Seo, D. Guenther and C. A. Heinrich, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23, 1581-1589.
26. J. Kosler, *Proceedings of the Geologists Association*, 2007, 118, 19-24.
27. A. J. G. Mank and P. R. D. Mason, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1999, 14, 1143-1153.
28. I. Horn and D. Gunther, *Applied Surface Science*, 2003, 207, 144-157.

29. D. Gunther, I. Horn and B. Hattendorf, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2000, 368, 4-14.
30. M. Jarošová, D. Milde and P. Sulovský, *Chemické listy*, 2016, 110, 769-778.
31. S. F. Durrant, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1999, 14, 1385-1403.
32. A. Semerok, B. Salle, J. F. Wagner and G. Petite, *Laser and Particle Beams*, 2002, 20, 67-72.
33. J. W. Carr and G. Horlick, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 1982, 37, 1-15.
34. M. Guillon, I. Horn and D. Gunther, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002, 17, 8-14.
35. J. R. Darling, C. D. Storey and M. Engi, *Chemical Geology*, 2012, 292, 103-115.
36. C. D. Storey, T. E. Jeffries and M. Smith, *Chemical Geology*, 2006, 227, 37-52.
37. M. Tiepolo, *Chemical Geology*, 2003, 199, 159-177.
38. I. Horn, R. L. Rudnick and W. F. McDonough, *Chemical Geology*, 2000, 164, 281-301.
39. D. Gunther, R. Frischknecht, C. A. Heinrich and H. J. Kahlert, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1997, 12, 939-944.
40. P. J. Sylvester and M. Ghaderi, *Chemical Geology*, 1997, 141, 49-65.
41. M. Dohnal, *Lasery a jejich aplikace v polygrafii*, Univerzita Pardubice, Pardubice, Czech Republic, 2008.
42. M. Vrbová, J. H.; and P. Gavrilov, *Úvod do laserové techniky*, Vydavatelství ČVUT, Praha, 1994.
43. V. Margetic, K. Niemax and R. Hergenroder, *Analytical Chemistry*, 2003, 75, 3435-3439.
44. J. Pisonero and D. Guenther, *Mass Spectrometry Reviews*, 2008, 27, 609-623.
45. M. E. Shaheen, J. E. Gagnon and B. J. Fryer, *Chemical Geology*, 2012, 330, 260-273.
46. B. Fernandez, F. Claverie, C. Pecheyan and O. F. X. Donard, *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 2007, 26, 951-966.
47. I. S. Horn I., P. J., Mineralogical Association of Canada Short Course Series, pp. 53-65 (2008).
48. V. Kanický, V. Otruba and J. M. Mermet, *Applied Spectroscopy*, 1998, 52, 638-642.
49. K. Niemax, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2001, 370, 332-340.
50. R. E. Russo, X. L. Mao, H. C. Liu, J. Gonzalez and S. S. Mao, *Talanta*, 2002, 57, 425-451.
51. D. Gunther, *European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Poland*, 2013.
52. V. Kanický, *Kurz laserové ablace*, Brno, Czech Republic, 2012.
53. J. J. Leach, L. A. Allen, D. B. Aeschliman and R. S. Houk, *Analytical Chemistry*, 1999, 71, 440-445.
54. D. Gunther, R. Frischknecht, H. J. Muschenborn and C. A. Heinrich, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1997, 359, 390-393.
55. S. M. Eggins, L. P. J. Kinsley and J. M. G. Shelley, *Applied Surface Science*, 1998, 127, 278-286.
56. J. M. Vadillo, J. M. F. Romero, C. Rodriguez and J. J. Laserna, *Surface and Interface Analysis*, 1999, 27, 1009-1015.
57. M. A. Shannon, X. L. Mao and R. E. Russo, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 1997, 45, 172-179.
58. V. Margetic, A. Pakulev, A. Stockhaus, M. Bolshov, K. Niemax and R. Hergenroder, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2000, 55, 1771-1785.
59. S. Zhang, M. He, Z. Yin, E. Zhu, W. Hang and B. Huang, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, DOI: 10.1039/C5JA00273G.

60. M. Guillong, H. R. Kuhn and D. Gunther, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2003, 58, 211-220.
61. R. E. Russo, X. L. Mao, O. V. Borisov and H. C. Liu, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2000, 15, 1115-1120.
62. B. J. Fryer, S. E. Jackson and H. P. Longenrich, *Canadian Mineralogist*, 1995, 33, 303-312.
63. T. E. Jeffries, S. E. Jackson and H. P. Longenrich, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1998, 13, 935-940.
64. Z. X. Chen, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1999, 14, 1823-1828.
65. M. Tang, R. Arevalo, Y. Goreva and W. F. McDonough, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, DOI: 10.1039/C5JA00320B.
66. Z. Hu, Y. Liu, L. Chen, L. Zhou, M. Li, K. Zong, L. Zhu and S. Gao, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26, 425-430.
67. J. Mikova, J. Kosler, H. P. Longenrich, M. Wiedenbeck and J. M. Hanchar, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24, 1244-1252.
68. J. Kosler, M. Wiedenbeck, R. Wirth, J. Hovorka, P. Sylvester and J. Mikova, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2005, 20, 402-409.
69. M. Gaboardi and M. Humayun, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24, 1188-1197.
70. T. E. Jeffries, N. J. G. Pearce, W. T. Perkins and A. Raith, *Analytical Communications*, 1996, 33, 35-39.
71. E. F. Cromwell and P. Arrowsmith, *Analytical Chemistry*, 1995, 67, 131-138.
72. H. R. Kuhn and D. Gunther, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19, 1158-1164.
73. D. B. Aeschliman, S. J. Bajic, D. P. Baldwin and R. S. Houk, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003, 18, 872-877.
74. T. Luo, Y. Wang, Z. Hu, D. Guenther, Y. Liu, S. Gao, M. Li and S. Hu, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30, 941-949.
75. P. M. Outridge, W. Doherty and D. C. Gregoire, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 1997, 52, 2093-2102.
76. K. Ikehata and T. Hirata, *Analytical Sciences*, 2013, 29, 1213-1217.
77. F. Poitrasson, S. Chenery and D. J. Bland, *Earth and Planetary Science Letters*, 1996, 145, 79-96.
78. F. Poitrasson, S. Chenery and T. J. Shepherd, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2000, 64, 3283-3297.
79. C. C. Wohlgemuth-Ueberwasser and K. P. Jochumb, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30, 2469-2480.
80. K. P. Jochum, B. Stoll, U. Weis, D. E. Jacob, R. Mertz-Kraus and M. O. Andreae, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2014, 38, 265-292.
81. Z. Li, Z. Hu, Y. Liu, S. Gao, M. Li, K. Zong, H. Chen and S. Hu, *Chemical Geology*, 2015, 400, 11-23.
82. J. Koch, A. von Bohlen, R. Hergenroder and K. Niemax, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19, 267-272.
83. B. Wagner, A. Nowak, E. Bulska, K. Hametner and D. Guenther, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, 402, 1667-1677.
84. K. M. Witte, R. B. Wanty and W. I. Ridley, *Applied Geochemistry*, 2004, 19, 1367-1376.
85. W. Devos, C. Moor and P. Lienemann, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1999, 14, 621-626.

86. F. Cattin, B. Guenette-Beck, P. Curdy, N. Meisser, S. Ansermet, B. Hofmann, R. Kuendig, V. Hubert, M. Woerle, K. Hametner, D. Guenther, A. Wichser, A. Ulrich, I. M. Villa and M. Besse, *Journal of Archaeological Science*, 2011, 38, 1221-1233.
87. T. Hirata, Y. Hayano and T. Ohno, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003, 18, 1283-1288.
88. T. Hirata, *Analytical Chemistry*, 2003, 75, 228-233.
89. T. Hirata and R. W. Nesbitt, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1995, 59, 2491-2500.
90. O. V. Borisov, X. L. Mao and R. E. Russo, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2000, 55, 1693-1704.
91. I. Krosiakova and D. Guenther, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2007, 22, 51-62.
92. S. E. Gilbert, L. V. Danyushevsky, K. Goemann and D. Death, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29, 1024-1033.
93. I. Horn, R. W. Hinton, S. E. Jackson and H. P. Longerich, *Geostandards Newsletter-the Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 1997, 21, 191-203.
94. Z. X. Chen, W. Doherty and D. C. Gregoire, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1997, 12, 653-659.
95. D. Gunther, H. Cousin, B. Magyar and I. Leopold, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1997, 12, 165-170.
96. S. A. Watmough, T. C. Hutchinson and R. D. Evans, *Environmental Science & Technology*, 1998, 32, 2185-2190.
97. M. D. Norman, W. L. Griffin, N. J. Pearson, M. O. Garcia and S. Y. O'Reilly, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1998, 13, 477-482.
98. N. Miliszkiewicz, S. Walas and A. Tobiasz, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30, 327-338.
99. O. T. Butler, W. R. L. Cairns, J. M. Cook and C. M. Davidson, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31, 35-89.
100. V. Kanicky and J. M. Mermet, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1999, 363, 294-299.
101. O. V. Borisov, X. L. Mao, A. Fernandez, M. Caetano and R. E. Russo, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 1999, 54, 1351-1365.
102. S. E. Jackson, H. P. Longerich, G. R. Dunning and B. J. Fryer, *Canadian Mineralogist*, 1992, 30, 1049-1064.
103. D. Gunther, A. von Quadt, R. Wirz, H. Cousin and V. J. Dietrich, *Mikrochimica Acta*, 2001, 136, 101-107.
104. R. E. Russo, X. L. Mao and O. V. Borisov, *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 1998, 17, 461-469.
105. J. S. Becker, C. Pickhardt and H. J. Dietze, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2001, 16, 603-606.
106. H. P. Longerich, S. E. Jackson and D. Gunther, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1996, 11, 899-904.
107. Y. Liu, Z. Hu, M. Li and S. Gao, *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58, 3863-3878.
108. K. P. Jochum, U. Weis, B. Stoll, D. Kuzmin, Q. Yang, I. Raczek, D. E. Jacob, A. Stracke, K. Birbaum, D. A. Frick, D. Guenther and J. Enzweiler, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2011, 35, 397-429.
109. N. J. G. Pearce, W. T. Perkins, J. A. Westgate, M. P. Gorton, S. E. Jackson, C. R. Neal and S. P. Chenery, *Geostandards Newsletter-the Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 1997, 21, 115-144.

110. M. Guillong, K. Hametner, E. Reusser, S. A. Wilson and D. Gunther, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2005, 29, 315-331.
111. D. Gunther and B. Hattendorf, *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 2005, 24, 255-265.
112. T. Andersen, *Chemical Geology*, 2002, 192, 59-79.
113. B. J. Fryer, S. E. Jackson and H. P. Longerich, *Chemical Geology*, 1993, 109, 1-8.
114. R. Feng, N. Machado and J. Ludden, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1993, 57, 3479-3486.
115. U. Schaltegger, A. K. Schmitt and M. S. A. Horstwood, *Chemical Geology*, 2015, 402, 89-110.
116. O. T. Butler, W. R. L. Cairns, J. M. Cook and C. M. Davidson, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30, 21-63.
117. R. A. Cox, D. H. C. Wilton and J. Kosler, *Canadian Mineralogist*, 2003, 41, 273-291.
118. F. Poitrasson, X. L. Mao, S. S. Mao, R. Freydier and R. E. Russo, *Analytical Chemistry*, 2003, 75, 6184-6190.
119. S. R. Smith, G. L. Foster, R. L. Romer, A. G. Tindle, S. P. Kelley, S. R. Noble, M. Horstwood and F. W. Breaks, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2004, 147, 549-564.
120. S. N. Thomson, G. E. Gehrels, J. Ruiz and R. Buchwaldt, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2012, 13.
121. A. El Korh, *Chemical Geology*, 2014, 371, 46-59.
122. I. S. Williams, in McKibben, M.A., Shanks III, W.C., Ridley, W.I., eds., Applications of microanalytical techniques to understanding mineralizing processes: Reviews in Economic Geology, 7, 1-35 (1998).
123. T. Hirata, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002, 17, 204-210.
124. C. Paton, J. D. Woodhead, J. C. Hellstrom, J. M. Hergt, A. Greig and R. Maas, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2010, 11.
125. E. A. Belousova, W. L. Griffin, S. Y. O'Reilly and N. I. Fisher, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2002, 143, 602-622.
126. P. W. O. Hoskin and L. P. Black, *Journal of Metamorphic Geology*, 2000, 18, 423-439.
127. G. Gruau, M. Rosing, D. Bridgwater and R. C. O. Gill, *Chemical Geology*, 1996, 133, 225-240.
128. P. D. Kinny and R. Maas, in *Zircon*, eds. J. M. Hanchar and P. W. O. Hoskin, 2003, vol. 53, pp. 327-341.
129. J. C. Hadler, P. J. Iunes, C. A. Tello, F. Chemale, Jr., K. Kawashita, E. A. C. Curvo, F. G. S. Santos, T. E. Gasparini, P. A. F. P. Moreira and S. Guedes, *Radiation Measurements*, 2009, 44, 955-957.
130. N. Hasebe, J. Barbarand, K. Jarvis, A. Carter and A. J. Hurford, *Chemical Geology*, 2004, 207, 135-145.
131. C. A. Heinrich, T. Pettke, W. E. Halter, M. Aigner-Torres, A. Audetat, D. Gunther, B. Hattendorf, D. Bleiner, M. Guillong and I. Horn, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2003, 67, 3473-3497.
132. B. G. Kotzeva, M. Guillong, E. Stefanova and N. B. Piperov, *Journal of Geochemical Exploration*, 2011, 108, 163-175.
133. S. E. Kesler, R. J. Bodnar and T. P. Mernagh, *Geofluids*, 2013, 13, 398-404.
134. M.-L. C. Sirbescu, E. G. Krukowski, C. Schmidt, R. Thomas, I. M. Samson and R. J. Bodnar, *Chemical Geology*, 2013, 342, 138-150.
135. R. Gratz and W. Heinrich, *American Mineralogist*, 1997, 82, 772-780.

136. P. T. Werner E. Halter W.E., Heinrich C. A., Rothen-Rutishauser B., *Chemical Geology* 183(1–4), 2002, 63–86.
137. H. J. A. Frei D., Gerdes A., Harlov D., Karlsson C., Vasquez P., Franz G., Johansson L., Knudsen C.: Geological Survey of Denmark and Greenland Bulletin 10, 25–28.
138. A. Gundlach-Graham, M. Burger, S. Allner, G. Schwarz, H. A. O. Wang, L. Gyr, D. Grolimund, B. Hattendorf and D. Guenther, *Analytical Chemistry*, 2015, 87, 8250-8258.
139. T. Ulrich, B. S. Kamber, P. J. Jugo and D. K. Tinkham, *Canadian Mineralogist*, 2009, 47, 1001-1012.
140. J. D. Woodhead, J. Hellstrom, J. M. Hergt, A. Greig and R. Maas, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2007, 31, 331-343.
141. S. M. Chernozhkin, S. Goderis, S. Bauters, B. Vekemans, L. Vincze, P. Claeys and F. Vanhaecke, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29, 1001-1016.
142. J. R. Chirinos, D. D. Oropeza, J. J. Gonzalez, H. Hou, M. Morey, V. Zorba and R. E. Russo, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29, 1292-1298.
143. M. Burger, A. Gundlach-Graham, S. Allner, G. Schwarz, H. A. O. Wang, L. Gyr, S. Burgener, B. Hattendorf, D. Grolimund and D. Guenther, *Analytical Chemistry*, 2015, 87, 8259-8267.
144. H. A. O. Wang, D. Grolimund, L. R. Van Loon, K. Barmettler, C. N. Borca, B. Aeschmann and D. Guenther, *Analytical Chemistry*, 2011, 83, 6259-6266.
145. M. R. Dong, D. Oropeza, J. Chirinos, J. J. Gonzalez, J. D. Lu, X. L. Mao and R. E. Russo, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2015, 109, 44-50.
146. S. C. Jantzi and J. R. Almirall, *Applied Spectroscopy*, 2014, 68, 963-974.
147. K. Novotny, J. Kaiser, M. Galiova, V. Konecna, J. Novotny, R. Malina, M. Liska, V. Kanicky and V. Otruba, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2008, 63, 1139-1144.
148. G. C. McGavin, *Horniny a minerály*, Dorling Kindersley Book, London, UK, 2005.
149. McClellan G. and J. R. Lehr, *American Mineralogist*, 1969, 54, 1374-&.
150. I. Broska, C. T. Williams, P. Uher, P. Konecny and J. Leichmann, *Chemical Geology*, 2004, 205, 1-15.
151. M.-F. Chu, K.-L. Wang, W. L. Griffin, S.-L. Chung, S. Y. O'Reilly, N. J. Pearson and Y. Iizuka, *Journal of Petrology*, 2009, 50, 1829-1855.
152. M. Hoshino, M. Kimata, M. Shimizu, N. Nishida and T. Fujiwara, *Canadian Mineralogist*, 2006, 44, 45-62.
153. P. Korbel and M. Novák, *Kompletní encyklopedie minerálů*, Rebo International, Nizozemí, 1999.
154. T. S. Ercit, *Canadian Mineralogist*, 2002, 40, 1411-1419.
155. M. Hoshino, M. Kimata, N. Nishida, A. Kyono, M. Shimizu and S. Takizawa, *Mineralogical Magazine*, 2005, 69, 403-423.
156. A. J. Smye, N. M. W. Roberts, D. J. Condon, M. S. A. Horstwood and R. R. Parrish, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2014, 135, 1-28.
157. B. Gratuze, *Journal of Archaeological Science*, 1999, 26, 869-881.
158. B. Wagner and W. Jedral, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26, 2058-2063.
159. M. C. Pirrung, *The synthetic Organic Chemist's Companion*.
160. M. Jarosova, D. Walaszek, B. Wagner, D. Milde and E. Bulska, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 3, 2089-2093.
161. R. Glaus, R. Kaegi, F. Krumeich and D. Guenther, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2010, 65, 812-822.

162. J. Koch, M. Waelle, J. Pisonero and D. Guenther, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2006, 21, 932-940.
163. J. Bubeníček, *Geol.*, 1968, 13, 133-164.
164. Z. Mísař, A. Dudek, V. Havlena and J. Weiss, *Geologie ČSSR I. Český masív*, SPN Praha, 1983.
165. W. V. Boynton, *Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies, In Rare Earth Element Geochemistry* Elsevier, Amsterdam, 1985.
166. L. K. Sha and B. W. Chappell, *Acta Univ. Carol. Geol.*, 1998, 42, 129-136.
167. J. Bubeníček, *Čas. Mineral. Geol.*, 1968, 13, 285-299.
168. C. J. Gregory, D. Rubatto, C. M. Allen, I. S. Williams, J. Hermann and T. Ireland, *Chemical Geology*, 2007, 245, 162-182.
169. L. Krmíček, P. Sulovský and M. Halavínová, in *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezku v roce 2004*, Brno, 2005.
170. P. Sulovský, in *LERM 2003*, Nové Město na Moravě, 2003.
171. J. M. Pyle and F. S. Spear, *Geological Materials Research*, 1999, 1, 1-49.
172. *ČSN 70 0601: Zkušební metody skla. Chemický rozbor skla. Rozklady. Praha 1988.*
173. P. Sulovský, *Radiochem. Radioanal. Letters*, 1979, 38.
174. TNI Pokyn 80 (ČSN 015246), *Příručka pro vlastní přípravu materiálů pro řízení kvality (QCM)*, ÚN MZ Praha, 2015.
175. J. Lear, D. J. Hare, F. Fryer, P. A. Adlard, D. I. Finkelstein and P. A. Doble, *Analytical Chemistry*, 2012, 84, 6707-6714.

# 11. CURRICULUM VITAE

## *Mgr. Monika Jarošová*

Datum a místo narození: 30. července 1987 v Olomouci, ČR  
Bydliště: Myslbekova 13, 779 00 Olomouc, ČR  
E-mail: [jarosova.monika@email.cz](mailto:jarosova.monika@email.cz)

### **Pracovní zkušenosti:**

- 1.9.2015 - doposud* Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, CRH-centrální laboratoře a podpora výzkumu – vědecký pracovník ob. biologických
- 1.2.2012- 31.12.2015* Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta – člen týmu v projektu GAČR „Speciální cementová pojiva pro imobilizaci toxických prvků“
- 1.11.2011 – 31.10.2014* Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta – Lektor na projektu „Modulární výuka jako nástroj odezvy vzdělávacího systému na potřeby praxe“

### **Vzdělání:**

- 20011 – doposud* postgraduální studium, obor analytická chemie, UP Olomouc
- 2009 – 2011* Mgr., obor analytická chemie, PřF UP Olomouc, obhájení diplomové práce „Analýza kávy pomocí atomové absorpční spektrometrie“
- 2006 – 2009* Bc., obor ekochemie, PřF UP Olomouc, obhájení bakalářské práce „Vliv reakčních podmínek na odbourání thiokyanatanů“

### **Odborné vědecké zaměření:**

Atomová absorpční spektrometrie, LA-ICP-MS, analýza geologických materiálů

### **Jazykové znalosti:**

Anglický jazyk – středně pokročilý

### **Pedagogická činnost:**

Laboratorní cvičení (Chemická instrumentace, Cvičení z instrumentálních metod)

### **Stáž a odborná praxe:**

- 3.3. – 30.5.2014* The Faculty of Chemistry, University of Warsaw, Varšava, Polsko
- Březen-duben 2015* TEVA Czech Industries s.r.o., Opava
- Březen 2011* TEVA Czech Industries s.r.o., Opava
- Srpen 2010* Synthon, s.r.o., Blansko
- Leden 2010* TEVA Czech Industries s.r.o., Opava
- Červenec 2009* Zdravotní ústav se sídlem v Olomouci, Olomouc
- Srpen 2008* Zdravotní ústav se sídlem v Olomouci, Olomouc

### **Popularizace vědy a výzkumu:**

- 2013* Veletrh vědy a výzkumu
- 2010, 2011* Jarmark chemie, fyziky a matematiky



### **Řešené projekty:**

- IGA 2014: Matricový efekt a jeho vliv na výtěžnost analytického postupu, číslo projektu IGA\_PřF\_2014033 – člen týmu
- OP VK "Modulární výuka jako nástroj odezvy vzdělávacího systému na potřeby praxe", registrační číslo projektu: CZ.1.07/2.2.00/28.0029 - lektor
- IGA 2013: Úprava vzorků při analýze složitých matic, číslo projektu PrF\_2013\_030 – člen týmu
- GA ČR Speciální cementová pojiva pro imobilizaci toxických prvků, registrační číslo: P104/12/1494 – člen týmu
- FRVŠ 1377/2013 Vytvoření úloh sloužících k inovaci předmětu Aplikace elektromigračních technik – spoluřešitel
- IGA 2012: Selektivita a analýza složitých matic, číslo projektu: PrF\_2012\_020 - člen týmu

### **Prezentace na odborných setkáních:**

plakátové sdělení

- European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Münster, Německo, 22.2.-26.2.2015, poster: Jarošová M., Milde D., Sulovký P.: Study of Apatite Microchemistry of the Durbachites by LA-ICP-MS.
- European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Krakow, Polsko, 10.2.-15.2.2013, poster: Jarošová M., Milde D., Sulovký P.: Laser Ablation ICP-MS Study of Prospective Glass Internal Reference Materials.

přednáška

- 4th Annual Conference of RCPTM, 13.-14.10.2014, přednáška: Comparison of two lasers and three temperatures in LA-ICP-MS analysis.
- Konference MOSYP, 24.-26.9.2014, přednáška: LA-ICP-MS analýza - porovnání dvou laserů a tří teplot.
- Odborný kurz: Spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP), Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, MU Brno, 27.5.-30.5.2013, přednáška: Jak na přípravu referenčního materiálu pro stopovou prvkovou analýzu.
- Seminář: Zajištění kvality analytických výsledků, Lučina, 18.3.-20.3.2013, přednáška: Základní statistická analýza vybraných prvků v kávě.

### **Publikační činnost:**

- Influence of temperature on laser ablation ICP-MS analysis for 213 nm and 266 nm laser wavelengths micro-sampling, autoři: Jarošová Monika; Walaszek Damian; Wagner Barbara; Milde David a Bulska Ewa, JOURNAL OF ANALYTICAL ATOMIC SPECTROSCOPY, volume: 3, stránky: 2089-2093, publikováno 2016, DOI: 10.1039/c6ja00182c

- Determination of medieval coins fineness – methods evaluation in a case study of medieval pfenning, autoři: Kučera Lukáš; Richtera Lukáš; Zmrzlý Martin; Jarošová Monika; Kučerová Pavla; Bednář Petr, ARCHAEOOMETRY, odesláno.
- Současný stav a perspektivy spojení laserové ablace s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem v geochemii, autoři: Jarošová Monika; Sulovský Petr; Milde David, CHEMICKÉ LISTY, volume 110, stránky 769-778, publikováno 2016.
- Elemental Analysis of Coffee: a Comparison of ICP-MS and AAS Methods, autoři: Jarosova Monika; Milde David; Kuba Martin, CZECH JOURNAL OF FOOD SCIENCES, volume: 32, issue: 4, stránky: 354-359, publikováno 2014.

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI  
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA  
KATEDRA ANALYTICKÉ CHEMIE



**Studium geochemických systémů metodou  
ICP-MS s laserovou ablací**

AUTOREFERÁT DISERTAČNÍ PRÁCE

Autor práce: Mgr. Monika Jarošová  
Studijní obor: Analytická chemie  
Školitel: doc. Ing. David Milde, Ph.D.

Olomouc 2016

## **Souhrn:**

Tato disertační práce se zabývá studiem geologických vzorků pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem ve spojení s laserovou ablací (LA-ICP-MS). V teoretické části disertační práce jsou popsány základní principy a instrumentace hmotnostní spektrometrie s indukčním plazmatem a laserové ablace společně s aplikacemi LA-ICP-MS v geochemii a stručným popisem geologických vzorků. Experimentální část a výsledky jsou rozděleny do čtyř podkapitol. První podkapitola je zaměřena na studium vlivu teploty na výsledky získané pomocí LA-ICP-MS. Bylo zjištěno, že účinné chlazení vzorku v průběhu celé analýzy přispívalo k minimalizaci frakcionace související s termálními efekty během ablatování vzorku laserovou ablací. V případě 266 nm laseru dochází ke snížení poměru U/Th, sloužícího ke zjištění stupně frakcionace z 1,29 na 1,03. Pro potvrzení prospěšného efektu chlazení vzorku během ablace 266 nm laserem byla provedena analýza kovového referenčního materiálu PG-1. Druhá část se věnuje použití LA-ICP-MS v geologii, konkrétně analýze apatitů z Třebíčského masivu, jejichž složení odpovídá apatitům mafických granitů I-typu a apatitům felsických granitů I-typu. Apatity mafické variety vykazují vyšší obsah LREE a současně vyšší poměr LREE/HREE ve srovnání s apatity felsické variety. Mezi jednotlivými segmenty Třebíčského masivu nebyly zaznamenány významnější rozdíly v obsahu studovaných prvků, kromě boňovského a tasovského segmentu, které vykazují vyšší obsahy radioaktivních prvků, LREE a HREE. Třetí část práce je zaměřena na hmotnostně spektrometrické zobrazování prostorové distribuce lanthanu, ceru, neodymu, samaria a thoria v zrnech allanitu. V jádru krystalu a také v nejmladší vrstvě vnější části zrna byl nalezen vyšší obsah REE a Fe. Navíc byla potvrzena přítomnost apatitů ve studovaných zrnech allanitu. Porovnáním 2D map prostorové distribuce lanthanu, ceru a thoria z LA-ICP-MS zobrazování s výsledky RTG analýzy bylo zjištěno, že obě metody poskytují nejen vynikající korelaci charakteristických rysů, ale i srovnatelné kvantitativní výsledky. Čtvrtá, poslední podkapitola se zabývá charakterizací a studiem stability, homogenity a indikativní hodnoty laboratorních skleněných referenčních materiálů, které mohou být využity pro kvantitativní stanovení uranu a thoria v geologických vzorcích.

## **Summary:**

This dissertation thesis deals with analysis of geological samples by LA-ICP-MS. In the theoretical part of thesis the basic principles and instrumentation are given together with its application in geochemistry and brief description of geological samples. The experimental part and results are divided into four sections. The first part is focused on the influence of temperature on results obtained using LA-ICP-MS. It was observed that the fractionation related to thermal effects can be minimized if the temperature of ablated material is remarkably lowered during the entire time of analysis. In the case of 266 nm laser the calculated value of U/Th ratio decreased from 1,29 to 1,03. In order to confirm the beneficial effect of cooling the sample during ablation with 266 nm laser wavelength, the metallic reference material PG-1 was analysed. The second part deals with using this technique in geology, specifically analysis of apatites. Their composition corresponds with apatite of mafic I-type granites and apatites of felsic I-type granites. Mafic apatites have higher content of LREE and higher ratio of LREE to HREE in comparison to felsic apatites. There are not big differences in REE contents of apatites in individual segments, although the two southern segments (Boňov and Tasov) occur to have higher contents of radioactive elements, both LREE and HREE+Y. The third part focuses on LA-ICP-MS and RTG spatial distribution of selected elements in allanite grains. The higher content of REE and Fe is found in the nucleus of the crystal and also in the youngest, external layer of the grain. Also the presence of apatites is confirmed in studied grains of allanite. LA-ICP-MS two-dimensional maps of allanite were compared with maps obtained using RTG analysis. It is found both methods give similar results. The fourth part deals with the determination of stability, homogeneity a value assignment of secondary glass reference materials which can be used for the analysis of thorium and uranium in geological samples.

Disertační práce byla vypracována na katedře analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci v letech 2011 až 2016 pod vedením doc. Ing. Davida Mildeho, Ph.D. Část práce vznikla za finanční podpory projektů GA ČR č. P104/121494, IGA UP č. IGA\_PrF\_2014\_033 a IGA\_PrF\_2013\_030 a projektům RCPTM.

# OBSAH

1. CÍLE PRÁCE.....	1
2. STUDIUM PARAMETRŮ LA-ICP-MS.....	2
2.1. Srovnání tří teplotních režimů.....	4
2.2. Frakcionační index U/Th pro rozdílné teplotní režimy.....	5
2.3. Ablace kovového referenčního materiálu v odlišných teplotních režimech.....	6
3. ANALÝZA APATITŮ.....	8
4. 2D ZOBRAZOVÁNÍ.....	12
5. ANALÝZA REFERENČNÍCH MATERIÁLŮ.....	16
5.1. Stabilita a homogenita referenčních materiálů.....	17
5.2. Stanovení indikativní hodnoty.....	20
6. ZÁVĚR.....	24
7. LITERATURA.....	25
8. CURRICULUM VITAE.....	26

## 12. CÍLE PRÁCE

Cílem disertační práce byla aplikace ICP-MS s laserovou ablací v analýze geologických systému. Konkrétně byly naplánovány tyto cíle:

- Studium vlivu teploty a vlnové délky na výsledky získané pomocí LA-ICP-MS
- Analýza apatitů z Třebíčského masivu
- Hmotnostně spektrometrické zobrazení prostorové distribuce vybraných prvků v zrnech allanitu
- Ověření homogenity a indikativní hodnoty laboratorních skleněných referenčních materiálů.



## 13. STUDIUM PARAMETRŮ LA-ICP-MS

Tato část disertační práce se zabývá studiem parametrů LA-ICP-MS, které mohou mít vliv na stabilitu signálu a také na možnost výskytu frakcionačních efektů.

Cílem této práce bylo porovnání dvou nejběžnějších pevnolátkových laserů o vlnových délkách 213 a 266 nm. Dále byla studována možnost, zda chlazení vzorku pomocí směsi suchého ledu s isopropanolem může pomoci redukovat frakcionaci související s termálním ablačním mechanismem.

Experimenty probíhaly za využití dvou laserových systémů a jednoho ICP-MS analyzátoru. Odběr vzorků byl proveden pomocí dvou pevnolátkových ablačních systémů LSX-200+ a LSX-213 (oba CETAC, USA) využívajících lasery o vlnových délkách 266 a 213 nm spojených s ICP-MS spektrometrem NexIon 300 D (Perkin Elmer, USA), který pro separaci iontů využívá kvadrupólový hmotnostní analyzátor. Jako nosný plyn byl použit argon. Podmínky nastavení přístrojů byly optimalizovány za využití NIST SRM 610. Popis optimalizace bude popsán dále a LA-ICP-MS parametry jsou shrnuty v tabulce 1.

**Tabulka 1** Parametry LA-ICP-MS systému

<b>Parametr</b>	<b>LA-ICP-MS</b>	
Příkon generátoru	1 600 W	
Průtok plazmového plynu	18 l.min <sup>-1</sup>	
Průtok pomocného plynu	1,2 l.min <sup>-1</sup>	
Průtok nosného plynu	1,06 l.min <sup>-1</sup>	
„Sweeps/reading“	1	
„Readings/Replicate“	420	
Počet replik	1	
Časová prodleva	10 ms	
<b>Parametry laseru (spot mode)</b>	<b>LSX-200+</b>	<b>LSX-213</b>
Vlnová délka	266 nm	213 nm
Energie	4,66 mJ	5,2 mJ
Frekvence	10 Hz	10 Hz
Průměr paprsku	100 μm	100 μm
Počet výstřelů	600	600

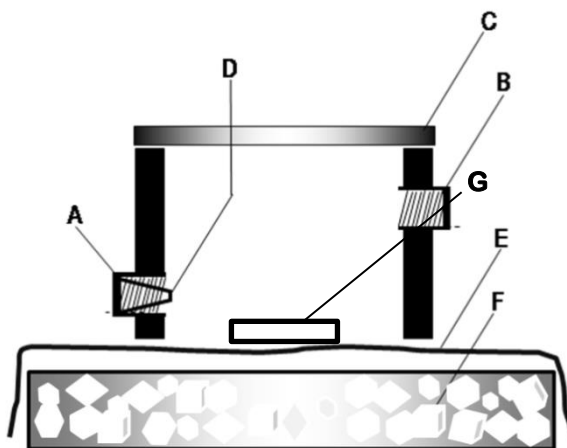
Jako referenční materiál byl použit skleněný NIST SRM 610 (National Institute of Standards and Technology, Washington, USA) a kovový PG-1 (Hard Lead Reference Material by Institute of Non Ferrous Metals, Gliwice, Posko). Přechodový signál byl zaznamenáván pro následující izotopy: <sup>109</sup>Ag, <sup>75</sup>As, <sup>209</sup>Bi, <sup>111</sup>Cd, <sup>63</sup>Cu, <sup>57</sup>Fe, <sup>55</sup>Mn, <sup>60</sup>Ni, <sup>208</sup>Pb, <sup>121</sup>Sb, <sup>118</sup>Sn, <sup>128</sup>Te, <sup>232</sup>Th, <sup>238</sup>U. Izotop <sup>208</sup>Pb byl vybrán jako vnitřní standard a byla použita normalizace dat

na 100 % (cit.<sup>1</sup>). Pro všechna měření byla použita otevřená ablační cela<sup>2</sup>. Ablace byla prováděna dvěma ns-lasery o vlnových délkách 213 a 266 nm ve třech teplotních režimech.

(LaborT) ablace vzorku probíhala při laboratorní teplotě (výchozí teplota cca 21 °C) bez kontroly přenosu tepla na vzorek během ablace;

(LedT) ablace vzorku probíhala při teplotě tání ledu (výchozí teplota cca 0 °C). Chladicí systém se skládal z plastového kelímku naplněného ledem (Obrázek 1) a sloužil ke stabilizaci teploty vzorku. Parafilm byl umístěn na horní část kelímku a vytvářel tak spodní část ablační cely, na kterou byly upevněny vzorky pomocí plastelíny. Přítomnost ledu byla kontrolována v průběhu celého LA-ICP-MS experimentu, čímž udává dostatečnou stabilitu teploty (pro tento experiment).

(SuchýledT) ablace vzorku probíhala při teplotě suchého ledu (výchozí teplota cca -78 °C). V tomto případě byl kelímek naplněn směsí suchého ledu a isopropanolu<sup>3</sup>. Ablací cela byla pevně přilepena k parafilmu, aby došlo k ochraně laserového systému od par chladicí směsi. Přítomnost suchého ledu ve směsi byla taktéž kontrolována v průběhu ablace a všech měřicích cyklů LA-ICP-MS, čímž bylo dosaženo dostatečné stability teploty (pro tento experiment).



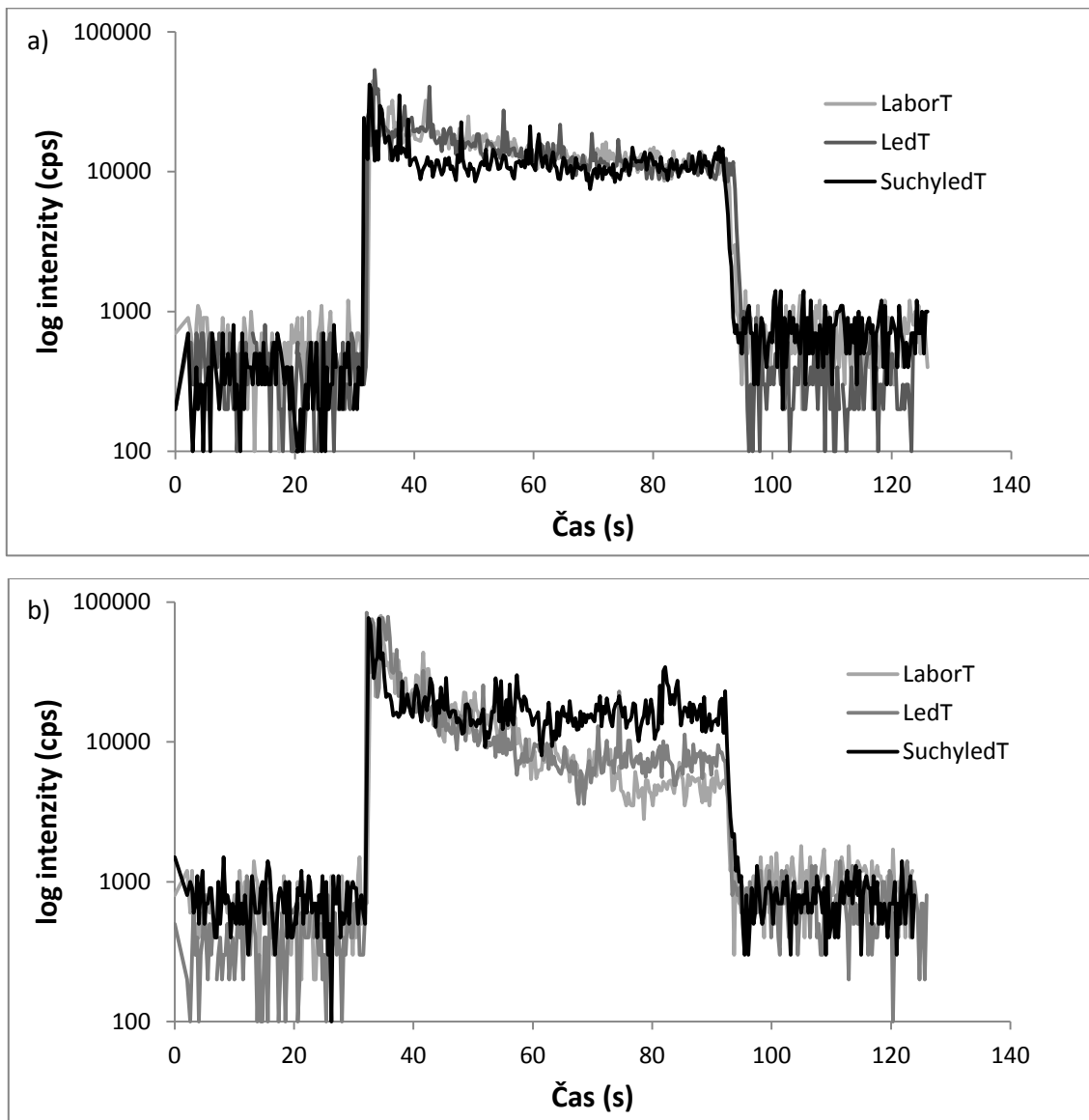
**Obrázek 1** Chladicí systém sloužící k udržování nižší teploty během laserové ablace

A – vstup nosného plynu, B – výstup nosného plynu, C – křemíkové okénko, D – tryska (část pipetovací špičky), E – parafilm, F – plastový kelímek naplněný směsí suchého ledu s isopropanolem nebo ledem, G – pozice vzorku

### 13.1. Srovnání tří teplotních režimů

Byl zkoumán vliv chlazení vzorku (21 °C, 0 °C a -78 °C) na stabilitu signálu. Z obrázku 2a je zřejmé, že nebyl zaznamenán rozdíl pro ablaci referenčního materiálu NIST 610 laserem o vlnové délce 213 nm při laboratorní teplotě a jeho chlazením pomocí ledu. V případě chlazení NIST 610 suchým ledem dochází k prudkému poklesu počátečního signálu, který je poté stabilnější po delší časový úsek ve srovnání s chlazením ledem nebo bez chlazení. Pro ablaci 266 nm laserem byl zaznamenán obdobný trend (Obrázek 2b), avšak využití suchého ledu k chlazení vzorku má významnější vliv na stabilitu signálu a jeho intenzitu.

Pro další experimenty bylo využito pouze účinnější chlazení pomocí suchého ledu.

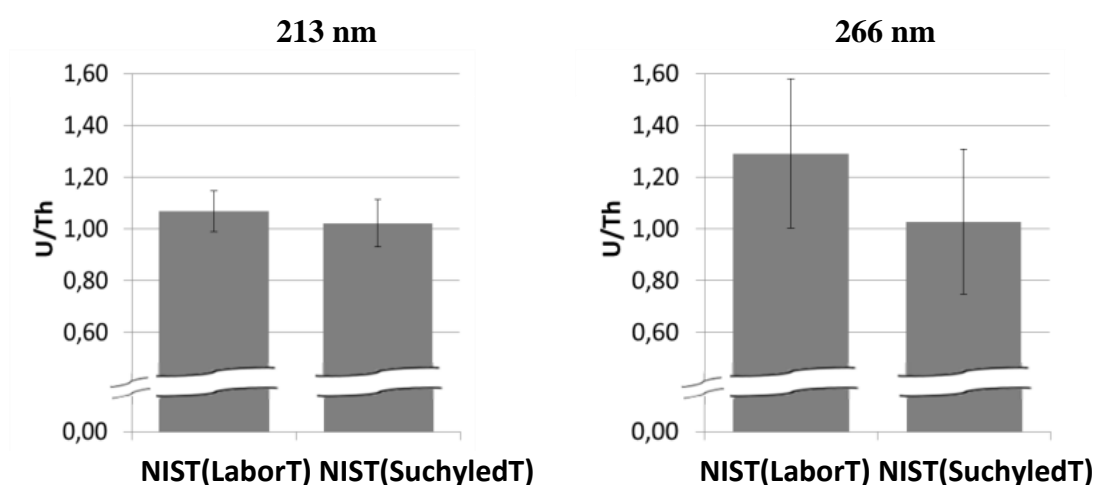


**Obrázek 2** Přechodové signály  $^{208}\text{Pb}$  pro ablaci lasery s vlnovou délkou (a) 213 nm a (b) 266 nm NISTu 610 a porovnání tří teplotních režimů

## 13.2. Frakcionační index U/Th pro rozdílné teplotní režimy

Ablace pomocí laseru s vlnovou délkou 266 nm je známá svým významným vlivem na frakcionaci, která zase výrazně ovlivňuje kvantitativní výsledky. Tato část práce se zabývá vyhodnocením, zda snížení teploty vzorku pomocí jednoduchého chladicího systému může minimalizovat tepelnou frakcionaci.

Frakcionační index byl vypočten jako poměr U/Th z přechodových signálů zaznamenaných během 266 nm a 213 nm laserové ablace referenčního materiálu NIST 610 během pokojové teploty (NIST(LaborT)) nebo v průběhu chlazení (NIST(SuchyledT)). Poměr U/Th se používá ke sledování frakcionačního efektu souvisejícího s velikostí částic a umožňuje porovnat případné změny mezi dvěma teplotními režimy ablace používanými v této práci (Obrázek 3). V ideálním případě by tento poměr měl být roven jedné.



**Obrázek 3** Srovnání poměrů U/Th pro dvě laserové vlnové délky ( $\lambda_1=213$  nm a  $\lambda_2=266$  nm): NIST(LaborT) – bez kontroly teploty a NIST(SuchyledT) – s chlazením

Podle očekávání bylo zjištěno, že vliv snížení teploty vzorku je zanedbatelný pro laser s vlnovou délkou 213 nm ve srovnání s laserem o vlnové délce 266 nm. Poměr U/Th poukazuje na významnou frakcionaci během ablace 266 nm laserem skleněného NISTu 610 při laboratorní teplotě, bez kontroly teploty a přenosu tepelné energie. Rozdíly ve vypočítaném frakcionačním poměru U/Th pro lasery s vlnovými délkami 266 a 213 nm se snížily v případě chlazení NISTu 610 suchým ledem. Tyto výsledky poukazují na možnost, že snížení teploty vzorku během ablace má vliv na proces tvorby aerosolu. Rozptyl tepelné energie v chlazeném vzorku byl přínosem pro redukci frakcionačních efektů, které souvisí s ohřevem vzorku<sup>4</sup>.

### 13.3. Ablace kovového referenčního materiálu v odlišných teplotních režimech

Výše popsané výsledky ukazují, že chlazení vzorku vystaveného laserové ablací může vést ke snížení frakcionace během ablatování skla (referenčního materiálu NIST 610). Aby bylo možné tento závěr více zobecnit, byly podobné experimenty provedeny s kovovým referenčním materiálem PG-1.

Referenční materiál PG-1 byl ablatován v různých teplotních režimech (LaborT a SuchyledT) lasery o vlnových délkách 213 a 266 nm pro porovnání případného vlivu teploty vzorku na kvantitativní výsledky (Tabulka 2). Vzhledem k chlazení vzorku se očekávala kompenzace vysokého přenosu tepla na vzorek během ablace s 266 nm laserem<sup>5, 6</sup>. O laseru s vlnovou délkou 213 nm je známo, že přispívá k nižšímu transferu tepla do vzorku, a proto pro srovnání byly jako správné hodnoty použity výsledky získané ablací 213 nm laserem za standardních podmínek.

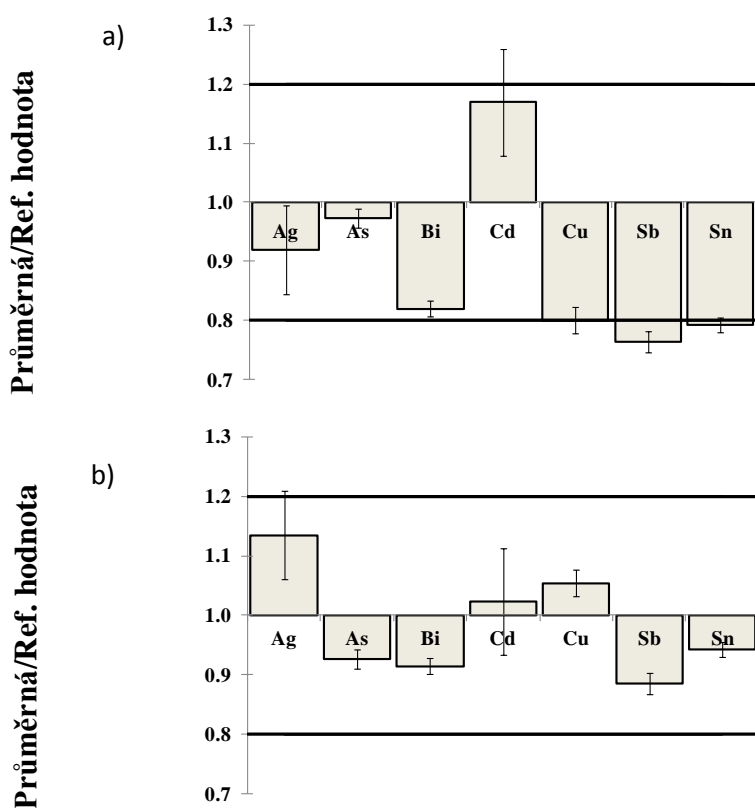
**Tabulka 2** Výsledky prvkové analýzy referenčního materiálu PG-1 pomocí laserových systémů s vlnovou délkou 213 a 266 nm v rozdílných teplotních režimech

PG-1	mg.kg <sup>-1</sup>		PG(LaborT) <sup>213</sup>		PG(LaborT) <sup>266</sup>		PG(SuchyledT) <sup>266</sup>	
	LOD	Ref. hodnota, mg.kg <sup>-1</sup>	c mg.kg <sup>-1</sup>	SD	c mg.kg <sup>-1</sup>	SD	c mg.kg <sup>-1</sup>	SD
Ag	0,05	<b>200 ± 9,4</b>	184	15	1502	291	227	11
As	0,39	<b>190 ± 20</b>	185	3	493	42	176	6
Bi	0,03	<b>820 ± 26</b>	672	11	5774	1229	750	5
Cd	0,45	<b>780 ± 15</b>	912	70	3669	665	798	65
Cu	0,20	<b>590 ± 33</b>	472	13	4377	1019	622	71
Ni	0,15	-	1,23	0,16	9,3	1,6	1,82	0,45
Pb	0,15	<b>984000</b>	987217	80	903544	20056	985278	145
Sb	0,09	<b>7600 ± 190</b>	5804	135	47251	10636	6729	155
Sn	0,16	<b>5600 ± 260</b>	4434	71	32980	6149	5282	20
Te	0,69	-	91	4	239	18	100	2
Tl	0,01	-	28	1	139	35	17	0

Pozn.: údaj za ± je chyba stanovení (P – 0,95)

Uvedené výsledky ukazují, že vliv chlazení je významnější pro kovový materiál ve srovnání se sklem, jak potvrdila ablace provedená pomocí laseru s vlnovou délkou 266 nm na referenčním materiálu PG-1 chlazeném suchým ledem PG(SuchyledT)<sup>266</sup>. Ablace 266 nm laserem za standardních podmínek vede k získání nepravdivých výsledků pro kovový

referenční materiál PG-1 (Tabulka 2). Srovnání výsledků PG(LaborT)<sup>213</sup> a PG(SuchyledT)<sup>266</sup> je ukázáno na obrázku 4.



**Obrázek 4** Srovnání LA-ICP-MS výsledků pro: (a) PG(LaborT)<sup>213</sup> a (b) PG(SuchyledT)<sup>266</sup>

Pouze v případě antimonu a cínu došlo ke zjištění nižší hodnoty během měření za podmínek PG(LaborT)<sup>213</sup>. Výsledky analýzy PG(SuchyledT)<sup>266</sup> ukazují menší odchylky od referenčních hodnot. Pro PG(SuchyledT)<sup>266</sup> byly získány výsledky s větší přesností a správností ve srovnání s PG(LaborT)<sup>213</sup>. Tedy použití jednoduchého chladičho systému během LA-ICP-MS analýzy umožňuje získat pravdivější kvantitativní informace o prvkovém složení kovového referenčního materiálu<sup>4</sup>.

V této části práce byly porovnávány možnosti chlazení vzorků. Bylo zjištěno, že pro ablací 266 nm laserem je výhodné použít chlazení vzorku díky jeho vlivu na stabilitu signálu a jeho intenzitu.

## 14. ANALÝZA APATITŮ

Kapitola se zabývá analýzou apatitů pocházejících z rozdílných segmentů Třebíčského masivu. Apatit je akcesorický minerál, který může např. svým rozmanitým chemickým složením přispět k objasnění vzniku horniny, ve které je přítomen, nebo k pochopení dílčích procesů působících na horniny v průběhu vývoje.

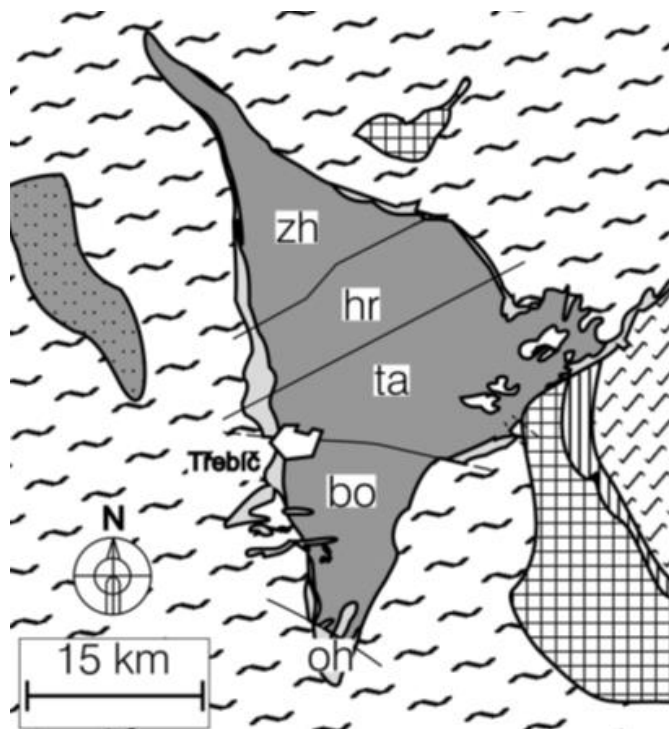
Cílem této práce bylo rozdělení studovaných apatitů pomocí metody LA-ICP-MS na základě jejich rozdílného chemického složení podle již publikovaných diskriminačních kritérií a také podle rozdílného chemického složení v jednotlivých segmentech Třebíčského masivu.

K analýzám byl použit excimerový laser Analyte G2 (Teledyne CETAC, Omaha, USA) generující laserový paprsek o vlnové délce 193 nm spojený s ICP-MS analyzátozem OptiMass 9500 (GBC Scientific Equipment Pty Ltd., Melbourne, Austrálie) využívající pro separaci iontů průletový hmotnostní analyzátor. Podmínky nastavení přístrojů byly optimalizovány za využití NIST SRM 610. Zoptimalizované LA-ICP-MS parametry jsou shrnuty v tabulce 3.

**Tabulka 3** Parametry LA-ICP-MS systému

<b>Parametr</b>	<b>LA-ICP-MS</b>	
Příkon generátoru	1 200 W	
Průtok plazmového plynu	12 l.min <sup>-1</sup>	
Průtok pomocného plynu	0,6 l.min <sup>-1</sup>	
Průtok nosného plynu	0,6 l.min <sup>-1</sup>	
Skimmer	-1 200 V	
Extrakce	-1 100 V	
Z1	-1 000 V	
Y mean	-550 V	
Z lens mean	-1 200 V	
Lens body	-190 V	
Reflektron	650 V	
Blanker	150 V	
Elektronový násobič	2 450 V	
Počet replik	5	
Spektrální frekvence	33 kHz	
<b>Parametry laseru</b>	<b>Bodová ablace</b>	<b>Raster bodů</b>
Energie	9,54 J.cm <sup>-2</sup>	
Frekvence	20 Hz	
Průměr paprsku	25 μm	
Rychlost posunu paprsku		20 μm.s <sup>-1</sup>
Počet výstřelů	500	
Průtok nosného plynu (He)	0,65 l.min <sup>-1</sup>	
Tok He 1 (MFC1)	0,35 l.min <sup>-1</sup>	
Tok He 2 (MFC2)	0,30 l.min <sup>-1</sup>	

Analyzováno bylo devět horninových výbrusů (vzorky č.: 1, 2, 3, 5, 9, 10, 11, 12, 13) a šest tablet z epoxidové pryskyřice se zalitými apatity (vzorky č.: 4, 6, 7, 8, 14, 15) pocházejících ze zhořského (vzorky 1 a 2), hroznatínského (vzorky 3, 4 a 5), tasovského (vzorky 6, 7, 8 a 9) a boňovského (vzorky 10 – 15) segmentu Třebíčského masivu (Obrázek 5).



**Obrázek 5** Schématická mapa Třebíčského masivu s vyznačením hlavních zlomů a tektonických segmentů podle Bubeníčka<sup>7</sup> a Mísaře<sup>8</sup> (ZH – zhořský, HR – hroznatínský, TA – tasovský, BO – boňovský a OH – ohrazenický segment)

Ve většině případů byla využita ablace do bodu, pouze ojediněle byl použit raster bodů. Ablací místa vzorku byla vybírána náhodně. Kalibrace byla zajištěna pomocí referenčního materiálu NIST 610 (National Institute of Standards and Technology, Washington, USA). Přechodový signál byl zaznamenáván pro následující izotopy: <sup>137</sup>Ba, <sup>44</sup>Ca, <sup>140</sup>Ce, <sup>52</sup>Cr, <sup>133</sup>Cs, <sup>63</sup>Cu, <sup>163</sup>Dy, <sup>153</sup>Eu, <sup>166</sup>Er, <sup>56</sup>Fe, <sup>157</sup>Gd, <sup>165</sup>Ho, <sup>139</sup>La, <sup>175</sup>Lu, <sup>55</sup>Mn, <sup>93</sup>Nb, <sup>146</sup>Nd, <sup>208</sup>Pb, <sup>141</sup>Pr, <sup>85</sup>Rb, <sup>45</sup>Sc, <sup>147</sup>Sm, <sup>88</sup>Sr, <sup>159</sup>Tb, <sup>232</sup>Th, <sup>47</sup>Ti, <sup>169</sup>Tm, <sup>238</sup>U, <sup>51</sup>V, <sup>89</sup>Y, <sup>172</sup>Yb a <sup>90</sup>Zr. Jako vnitřní standard byl použit izotop <sup>44</sup>Ca. Obsahy REE byly normalizovány chondritem podle Boyntona<sup>9</sup>.



Na základě dat získaných pomocí LA-ICP-MS analýzy lze říci, že apatity durbachitů Třebíčského masivu z lokalit č. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 11, 12 a 14 odpovídají apatitům mafických granitů I-typu (dále označeny pouze „apatity mafické variety“) a z lokalit č. 8, 13 a 15 odpovídají apatitům felsických granitů I-typu („apatity felsické variety“) podle kritérií navržených Sha a Chappnellem<sup>10</sup> (Tabulka 4).

**Tabulka 4** Klasifikační tabulka chemického složení apatitů granitických hornin se zaměřením na obsahy REE podle Sha a Chappell<sup>10</sup>:

Prvek	Apatit v mafických granitech I-typu	Apatit ve felsických granitech I-typu	Apatit v granitu S-typu
<b>Nd anomálie</b>	neochuzený Nd	často ochuzený Nd	většinou ochuzený Nd
<b>(Sm/Nd)<sub>cn</sub></b>	< 0,8	> 0,8	> 0,8
<b>(La/Lu)<sub>cn</sub></b>	> 5	většinou < 4	většinou < 4
<b>(La/Sm)<sub>cn</sub></b>	> 1,1	< 1,1	< 1,1
<b>La/Y</b>	> 0,2 (0,2–3,25)	podobné S-typu	< 0,3 (0,05–0,29)
<b>Sm/Nd</b>	< 0,27 (0,12–0,26), průměr 0,17	> 0,27 (0,29–0,58), průměr 0,36	> 0,27 (0,28–0,62), průměr 0,42
<b>LREE/HREE</b>	1,9–7,9	< 1,9, většinou 0,4–1,3	< 1,9, většinou 0,5–1,85
<b>Eu/Eu*</b>	0,12–0,94	0,02 – 0,16, průměr 0,11	0,03–0,23, většinou < 0,15, průměr 0,10

Apatity mafické variety mají vyšší obsah stroncia, thoria a vanadu a nižší množství manganu, železa, yttria a uranu. Dále také vykazují odlišnosti v obsahu a distribuci REE. Apatity mafické variety jsou charakteristické obohacením LREE s negativní Eu anomálií. Naproti tomu apatity felsické variety nejsou tak výrazně ochuzeny o HREE ve srovnání s LREE a Eu anomálie je více negativní.

Díky segmentové stavbě masivu je zřejmé, že obsahy některých prvků se v jednotlivých segmentech liší. Rozdíly byly zaznamenány u radioaktivních prvků, zejména u uranu, v případě thoria byly rozdíly méně patrné. Analýza rozptylu (ANOVA) potvrdila především to, že segmentová stavba Třebíčského masivu, popsána již Bubeníčkem<sup>11</sup> se projevuje i v odlišných koncentracích radioaktivních prvků. V segmentech hrozatínský a zhořský mají apatity podobné průměrné obsahy uranu (hrozatínský 37 ppm; zhořský 41 ppm) a thoria (hrozatínský 23 ppm; zhořský 27 ppm), které se statisticky (na hladině významnosti alfa = 0,05) významně liší od segmentu boňovského, který je na radioaktivní

prvky nejbohatší (průměrný obsah uranu je 104 ppm a thoria 109 ppm). V tasovském segmentu byl stanoven průměrný obsah uranu 51 ppm a thoria 40 ppm. Výsledky naznačují, že jednotlivé segmenty mají rozdílný podíl plášťového a korového materiálu v magmatu, přičemž nositelem uranu a thoria byl materiál korový. Bylo zjištěno, že vzorky pocházející z tasovského segmentu mají vyšší obsahy téměř všech studovaných prvků kromě thoria a barya, jejichž nejvyšší obsahy byly nalezeny u vzorků z boňovského segmentu. V hroznatínském segmentu bylo stanoveno nejnižší množství pro většinu analyzovaných prvků. Chondritem normalizovaná data ukazují, že apatity ze všech čtyř segmentů jsou obohaceny o LREE ve srovnání s HREE a mají negativní Eu anomálii díky jeho uzavření v plagioklasu. Průměrný obsah  $\Sigma$ LREE je nejvyšší v boňovském segmentu (průměr 3181 ppm), dále pak v tasovském (průměr 2847 ppm) a v zhořském segmentu (průměr 2413 ppm) a nejnižší je v hroznatínském segmentu (průměr 1313 ppm). Stejně pořadí bylo nalezeno i pro obsahy  $\Sigma$ HREE (959, 523, 337 a 220 ppm).

Tato část disertační práce se zabývala studiem vzorků apatitů pocházejících z Třebíčského masivu (ze 4 segmentů – boňovský, tasovský, zhořský a hroznatínský) pomocí metody LA-ICP-MS. Apatity jsou jednou z nejhojnějších akcesorií v durbachitech Třebíčského masivu a jejich vznik je připisován mísení magmat. Apatity svým složením odpovídaly apatitům mafických granitů I-typu a felsických granitů I-typu. Dále bylo zjištěno, že apatity z boňovského a tasovského segmentu jsou radioaktivnější díky vyšším obsahům U a Th. Současně v těchto segmentech byly zvýšené obsahy i dalších prvků, např. Y, Zr, Pb a REE (prvky vzácných zemin). Apatity z těchto segmentů jsou tvořeny spíše korovým materiálem magmatu než plášťovým.

## 15. 2D ZOBRAZOVÁNÍ

Kapitola se zabývá studiem prostorové distribuce vybraných prvků v zrnech allanitu pomocí metody LA-ICP-MS. Výsledky získané touto metodou byly porovnány s koncentračními mapami pořízenými metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie.

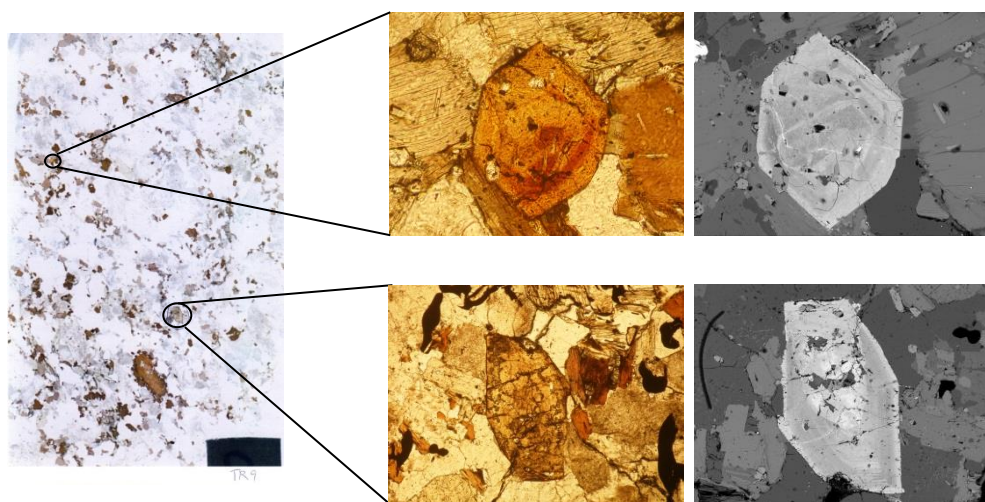
Pro 2D zobrazování byl využit excimerový laser Analyte G2 (Teledyne CETAC, Omaha, NE, USA) generující laserový paprsek o vlnové délce 193 nm spojený s ICP-MS analyzátozem Agilent 7700x (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) využívající pro separaci iontů kvadrupólový hmotnostní analyzátor. Podmínky nastavení přístrojů byly optimalizovány za využití NIST SRM 610. Zoptimalizované LA-ICP-MS parametry jsou shrnuty v tabulce 5.

**Tabulka 5** Parametry LA-ICP-MS systému

<b>Parametr</b>	<b>LA-ICP-MS</b>
Příkon generátoru	1 200 W
Průtok plazmového plynu	12 l.min <sup>-1</sup>
Průtok pomocného plynu	0,1 l.min <sup>-1</sup>
Průtok nosného plynu	0,7 l.min <sup>-1</sup>
Sample depth	6,0 mm
RF matching	1,8 V
Extract 1	0 V
Extract 2	-200 V
Omega bias	-80 V
Omega lens	9,6 V
Cell entrance	-30 V
Cell exit	-50 V
Deflect	12,2 V
Plate bias	-40 V
<b>Parametry laseru</b>	
Mód	Linie bodů
Energie	10,6 J.cm <sup>-2</sup>
Frekvence	20 Hz
Průměr paprsku	30 μm
Rychlost posunu paprsku	30 μm.s <sup>-1</sup>
Počet výstřelů do bodu	5
Vzdálenost mezi liniemi	40 μm
Průtok nosného plynu (He)	0,65 l.min <sup>-1</sup>
Tok He 1 (MFC1)	0,35 l.min <sup>-1</sup>
Tok He 2 (MFC2)	0,30 l.min <sup>-1</sup>

Analyzován byl výbrus horniny durbachit s akcesorickým allanitem odebraný v lokalitě Kojatín (cca 10 km V až SV od Třebíče), nacházející se v tasovském bloku Třebíčského masivu.

Ve výbrusu durbachitu byla nalezena dvě zrna allanitu-(Ce) (Obrázek 6).



**Obrázek 6** Fotografie výbrusu durbachitu z Kojatína s vyznačenou pozicí zrn allanitu, fotografií zrn allanitu v procházejícím světle (rovnoběžné nikoly) a pomocí zpětně odražených elektronů

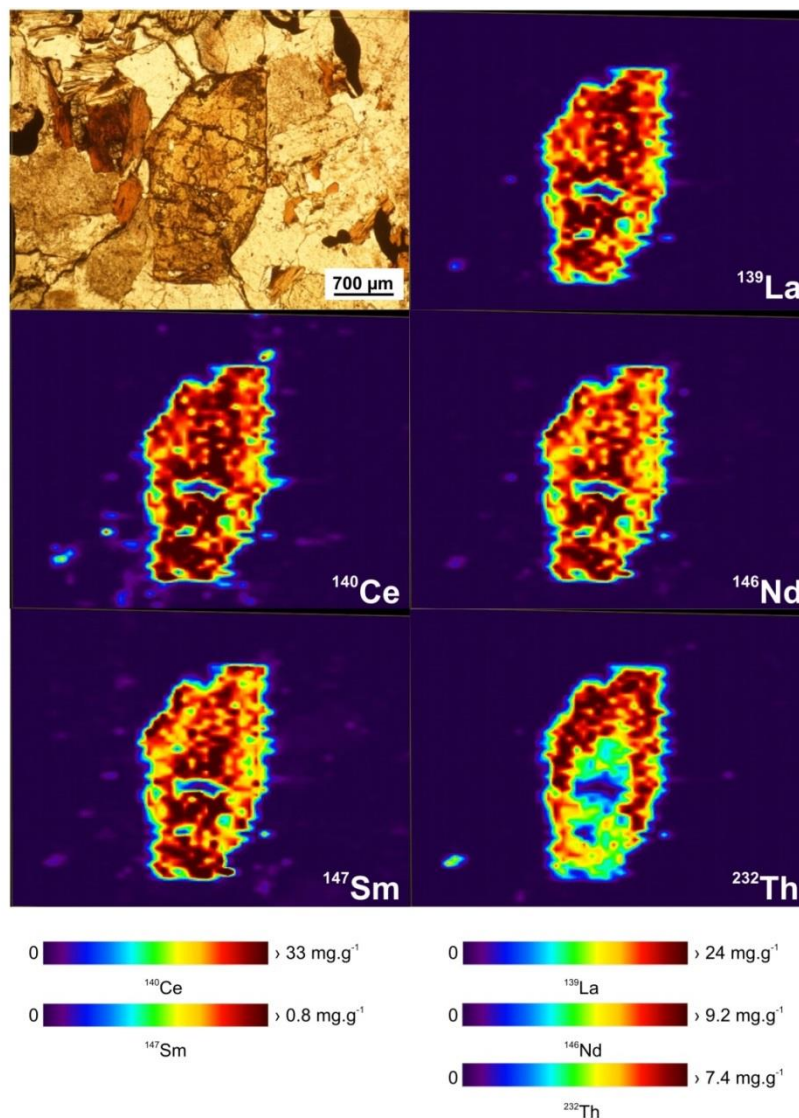
Zrna allanitu byla analyzována pomocí módu linie bodů (5 výstřelů do bodu). Linie byly postupně kopírovány tak, aby pokryly celé zrno allanitu. Kalibrace byla zajištěna pomocí referenčních materiálů NIST 610, 612 a 614, které byly vždy měřeny na začátku a na konci experimentu. Přechodový signál byl zaznamenáván pro následující izotopy:  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$  a  $^{232}\text{Th}$ . 2D mapy byly sestrojeny pomocí softwaru ImageLab (Epina, GmbH, Pressbaum, Rakousko).

Výbrus allanitu upevněný na mikroskopickém sklíčku byl analyzován pomocí LA-ICP-MS s výkonem laseru  $10,6 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ , frekvencí 20 Hz, rozlišením  $30 \mu\text{m}$  a rychlostí posunu laseru  $30 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Velikost laserového svazku a tomu odpovídající rychlost posunu laseru byly vybrány v závislosti na požadovaném laterálním (prostorovém) rozlišení a časové náročnosti měření. Data byla sbírána linie po linii napříč celým analyzovaným zrnem allanitu. Měřena byla prostorová distribuce pěti izotopů:  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$  a  $^{232}\text{Th}$ . Pro kvantifikaci byla použita tříbodová kalibrace NIST 610, 612, 614 SRM, a to vzhledem k tomu, že pro správnou a přesnou kvantifikaci vybraných kovů v allanitech není vyžadováno použití kalibračních standardů se shodnou maticí<sup>12</sup>. Výsledky měření jsou shrnuty a porovnány na obrázku 7 společně s fotografií z optického mikroskopu analyzovaného zrna.

Na tomto obrázku lze vidět relativně homogenní prostorovou distribuci  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{146}\text{Nd}$  a  $^{147}\text{Sm}$  poskytující vynikající korelaci se strukturou analyzovaného zrna allanitu. U zrna allanitu bylo zjištěno jeho obohacení  $^{232}\text{Th}$  v horní části a po stranách. Z prostorové

distribuce všech studovaných prvků je zřejmá přítomnost větší prasklinky v centru zrna a dále pak na dalších třech místech ve spodní části a na jednom místě v levé části zrna, kde dochází k výraznému poklesu koncentrace vybraných prvků. Výsledky kvantitativního stanovení La, Ce, Nd a Sm pomocí LA-ICP-MS odpovídají údajům uvedeným v literatuře<sup>12</sup>.

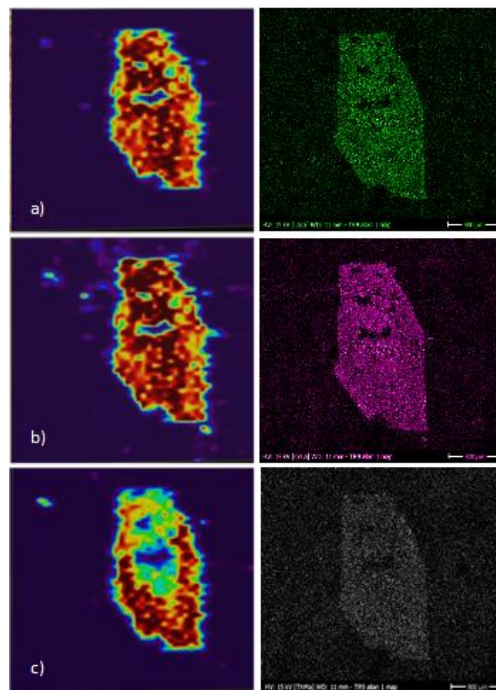
Na obrázku 7 si lze všimnout alterace allanitu, která je doprovázená vyloužením vzácných zemin a jejich následnou migrací štěpnými trhlinami. Uvolňování a migrace REE z allanitu a dalších minerálů obsahujících vzácné zemin v důsledku metamiktizace a hydrotermální alterace durbachitů byly pozorovány na allanitech pocházejících z Dražanské vrchoviny<sup>13</sup> a také v durbachitech Třebíčského masivu<sup>14</sup>. Při uvolňování a migraci prvků vzácných zemin dochází k jisté frakcionaci, která se projevuje přednostním uvolňováním lehkých vzácných zemin z allanitu<sup>13</sup>.



**Obrázek 7** Prostorová distribuce izotopů  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$  a  $^{232}\text{Th}$  v zrně allanitu, včetně koncentračních stupnic

Studované zrno bylo před LA-ICP-MS analýzou proměřeno metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie, kde bylo zjištěno, že jádro krystalu je oproti vnějším zónám bohatší na REE a Fe. Nejmladší tenká zóna vykazuje zvýšený obsah REE. U tohoto zrna byla nalezena shodná distribuce dvou hlavních prvků skupiny vzácných zemin, tedy lanthanu a ceru. Pyle a Spear<sup>15</sup> uvádí, že distribuce stopových prvků odráží události, které nebyly zaznamenány hlavními prvky, anebo zaznamenány byly, avšak z důvodu vyšších difúzních rychlostí došlo k jejich reekvilibraci.

Výsledky dvoudimenzionálního multiprvkového mapování zrna allanitu získané pomocí LA-ICP-MS a RTG analýzy jsou shrnuty na obrázku 8. Porovnání 2D map prostorové distribuce lanthanu, ceru a thoria potvrzuje, že obě techniky poskytují srovnatelné výsledky. V případě 2D mapy pořízené pomocí LA-ICP-MS analýzy dochází k mírnému zkreslení tvaru zrna vlivem rozmytí signálu způsobeného transportem aerosolu. Naopak výhodou této metody je možnost výraznějšího znázornění koncentračních změn v zrně a možnost multielementární analýzy prvků s nízkými koncentracemi. Předností RTG analýzy je její nedestruktivní povaha, kdy je zachován povrch vzorku.



**Obrázek 8** 2D mapa a) La, b) Ce a c) Th v zrně allanitu získaná pomocí LA-ICP-MS (levý sloupec) a RTG (pravý sloupec) analýzy

Na základě získaných výsledků můžeme usoudit, že jak LA-ICP-MS, tak i rentgenová fluorescence jsou vhodné metody k získání prostorové distribuce prvků. Při porovnání těchto metod poskytla LA-ICP-MS lepší výsledky díky výrazněji znázorněným koncentračním změnám.



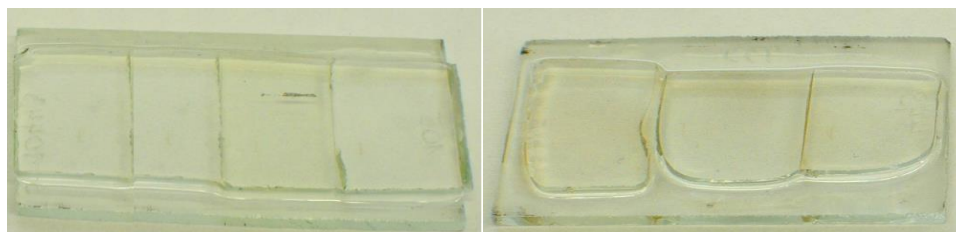
## 16. ANALÝZA REFERENČNÍCH MATERIÁLŮ

Využití metody LA-ICP-MS pro kvantitativní geologické aplikace naráží na problém nedostatku vhodných referenčních materiálů. Komerčně dostupné referenční materiály jsou velmi drahé a v některých případech nepokrývají potřebný koncentrační rozsah. Cílem této kapitoly bylo nalézt vhodný referenční materiál pro stanovení koncentrace U a Th v horninách, minerálech a v jednotlivých minerálních fázích hornin, které mohou pomoci se zodpovězením mnoha geologických otázek.

Pro analýzu rozloženého referenčního materiálu byl použit ICP-MS analyzátor Agilent 7700x (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) spolu s ICP-MS analyzátozem OptiMass 9500 (GBC Scientific Equipment Pty Ltd., Melbourne, Austrálie). Pevný skleněný referenční materiál byl analyzován excimerovým laserem Analyte G2 (Teledyne CETAC, Omaha, USA) generujícím laserový paprsek o vlnové délce 193 nm spojeným s ICP-MS analyzátozem Agilent 7700x (Agilent Technologies, Santa Clara, USA). Podmínky nastavení přístrojů byly optimalizovány za využití NIST SRM 610 a ladicím roztokem pro ICP-MS o koncentraci  $1 \mu\text{g.l}^{-1}$  (Ce, Co, Li, Tl, Y v 2 %  $\text{HNO}_3$  (v/v), Agilent Technologies, USA).

Jako referenční materiál byl použit skleněný NIST SRM 610 (National Institute of Standards and Technology, Washington, USA) a kanadská voda TM-15.2 (NWRI, Kanada).

Analýzováno bylo 7 skleněných referenčních materiálů (Obrázek 9) připravených v 70. letech minulého století. Tyto RM lze rozdělit do dvou skupin v závislosti na složení matrice. První skupina RM (RM 448, 455, 114, 113 a 105) byla připravena ze skla o složení 72,5 %  $\text{SiO}_2$ , 13,0 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 10,4 %  $\text{CaO}$ , 1,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 2,6 %  $\text{MgO}$ ;  $Z = 11,33$  (průměrné atomové číslo). Druhá skupina RM (RM 452 a 458) má složení matrice 67,1 %  $\text{SiO}_2$ , 20,9 %  $\text{PbO}$ , 8,0 %  $\text{Na}_2\text{O}$  a 4,0 %  $\text{CaO}$ ;  $Z = 24,80$ . V rozmezí průměrného atomového čísla 11,3 až 24,8 se nachází i většina z horninotvorných minerálů stejně jako těžké akcesorické minerály, které často obsahují hlavní podíl uranu v hornině.



**Obrázek 9** Skleněné laboratorní referenční materiály

Část skleněného materiálu byla před mineralizací rozdrovena pomocí laboratorního vibračního mlýnu BVM – 2 (Brio Hranice s.r.o., Česká republika). Rozdrovený skleněný materiál byl navážen do teflonových mineralizačních kelímků, kam byla přidána podle české normy ČSN 700601<sup>16</sup> směs kyseliny fluorovodíkové a kyseliny chloristé. Pro ověření kalibrační křivky uranu byl použit referenční materiál TM-15.2 (NWRI, Kanada).

Pevný skleněný referenční materiál byl analyzován metodou LA-ICP-MS pomocí módu linie, energie laseru 6,35 J.cm<sup>-2</sup>, frekvence 10 Hz, velikosti kruhového spotu 150 μm a rychlosti 150 μm.s<sup>-1</sup>. Linie byly postupně kopírovány pod sebe z důvodu možnosti grafického znázornění homogenity referenčních materiálů. Kalibrace <sup>232</sup>Th a <sup>238</sup>U byla zajištěna pomocí referenčních materiálů NIST 610, 612 a 614, které byly vždy měřeny na začátku a na konci experimentu. 2D mapy byly sestrojeny pomocí softwaru ImageLab (Epina, GmbH, Pressbaum, Rakousko).

### 16.1. Stabilita a homogenita referenčních materiálů

Referenční materiál musí splňovat dvě základní vlastnosti – stabilitu a homogenitu. Stabilita skleněných referenčních materiálů připravených RNDr. Petrem Sulovským, Ph.D. v 70. letech minulého století byla ověřena opakovaným měřením během posledních cca 40 let. V 70. letech byly obsahy U a Th v potenciálních referenčních materiálech změřeny neutronovou aktivační analýzou, vlnově disperzní rentgenově fluorescenční spektrometrií a spektrofotometricky po úplném rozkladu, dále byla v roce 2013 analyzována pomocí ICP-MS po úplném rozkladu a v roce 2016 pomocí LA-ICP-MS. Výsledky získané roztokovou analýzou jsou uvedeny v tabulkách 6 a 7 a dobře korespondují s již dříve získanými daty. Navíc bylo možné stanovit i nižší koncentrace prvků, jejichž kvantitativní stanovení bylo dříve znemožněno v důsledku nedostatečných mezí detekce tehdejších instrumentálních technik prvkové analýzy.

**Tabulka 6** Porovnání výsledků roztokové analýzy uranu s publikovanými výsledky (mg.kg<sup>-1</sup>)

	ICP-MS (TOF)	ICP-MS (Q)	Publikované výsledky <sup>17</sup>
105	103,55 ± 2,87	97,64 ± 1,74	102 ± 7
113	936,02 ± 14,29	955,78 ± 19,67	943 ± 37
114	9990,03 ± 136,17	10166,04 ± 133,2	10 293 ± 577
448	9,85 ± 0,07	9,45 ± 0,17	10 ± 1
455	0,13 ± 0,01	0,1 ± 0,07	-
452	73,57 ± 1,36	71,95 ± 1,93	75 ± 5
458	0,54 ± 0,04	0,59 ± 0,08	-

Pozn.: údaj za ± je směrodatná odchylka

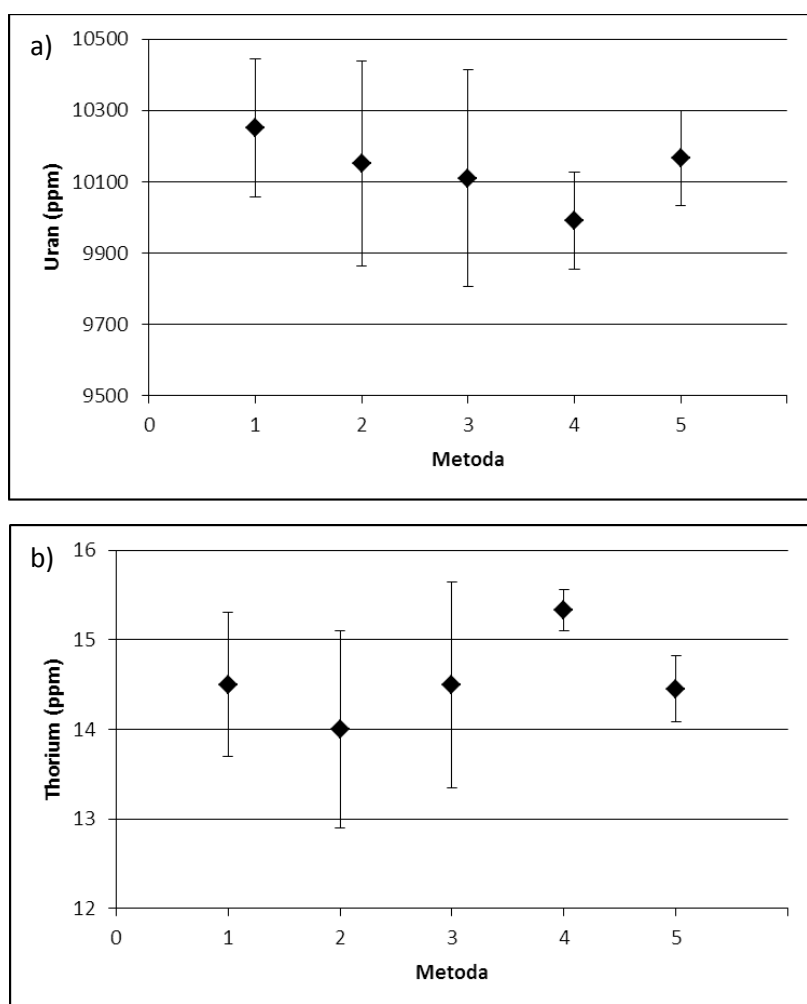


**Tabulka 7** Porovnání výsledků roztokové analýzy thoria s publikovanými výsledky ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

	ICP-MS (TOF)	ICP-MS (Q)	Publikované výsledky <sup>17</sup>
105	$6,52 \pm 2,52$	$6,84 \pm 0,22$	-
113	$5,04 \pm 0,51$	$5,13 \pm 0,37$	-
114	$15,33 \pm 1,14$	$14,46 \pm 1,19$	$15 \pm 1$
448	$6,78 \pm 0,02$	$4,99 \pm 0,27$	-
455	$56,04 \pm 0,58$	$57,93 \pm 0,43$	$57 \pm 3$
452	$2,25 \pm 0,47$	$2,17 \pm 0,68$	-
458	$4208,21 \pm 160,72$	$4190,72 \pm 203,14$	$4\ 120 \pm 115$

Pozn.: údaj za  $\pm$  je směrodatná odchylka

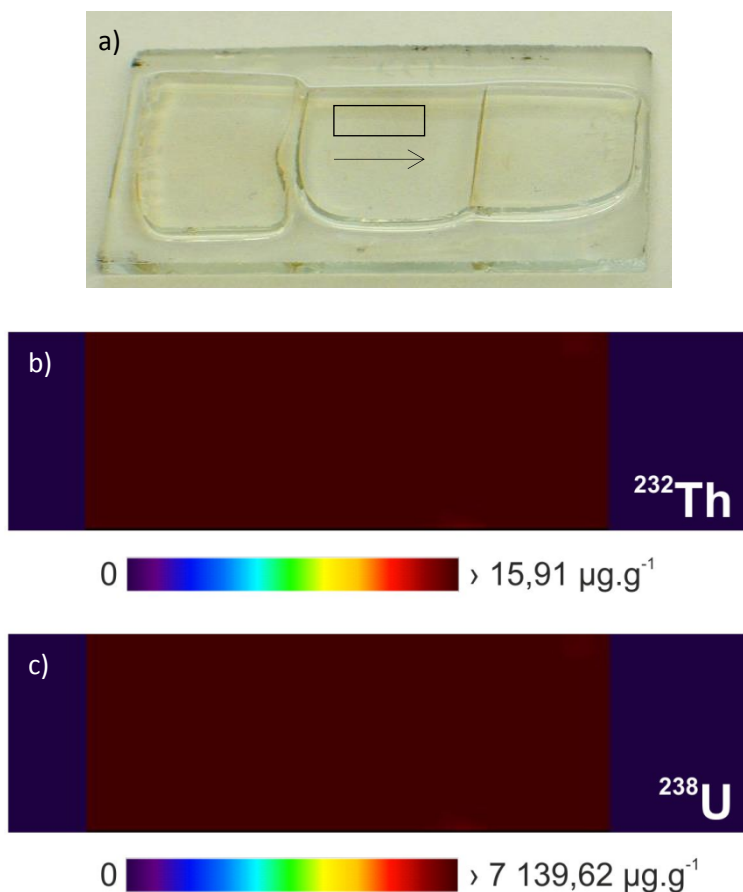
Homogenita byla statisticky zpracována podle Příručky pro vlastní přípravu materiálu pro řízení kvality (QCM)<sup>18</sup>. Data byla ověřena graficky pro jednodušší nalezení odlehklých výsledků, viz ukázka obrázek 10.



**Obrázek 10** Homogenita a) uranu a b) thoria pro skleněný referenční materiál 114.

1 – neutronová aktivační analýza, 2 – rentgenová fluorescence, 3 – spektrometrie po úplném rozkladu, 4 – ICP-MS(TOF), 5– ICP-MS(Q).

Dále byla homogenita testována pomocí 2D map prostorové distribuce Th a U, ukázka obrázek 11, kde je modro-fialovou barvou znázorněno pozadí a povrch sklíčka má hnědo-vínovou barvu. Z 2D mapy je patrné, že referenční materiál obsahuje stejnou koncentraci studovaných prvků po celé analyzované oblasti. Ostatní testované skleněné referenční materiály vykazovaly taktéž vynikající homogenitu.



**Obrázek 11** Prostorová distribuce thoria a uranu v referenčním materiálu 114

a) obdelník znázorňuje analyzovanou plochu a špika označuje směr ablance; b) homogenita thoria; c) homogenita uranu

Tato grafická analýza byla doplněna statistickou analýzou pomocí jednofaktorové analýzy rozptylu (ANOVA), která určí směrodatné odchylky uvnitř jednotek a mezi jednotkami. Ukázka výpočtu jednofaktorové analýzy rozptylu je provedena pro uran ve skleněném referenčním materiálu 114 a výsledky jsou uvedeny v tabulce 8.

**Tabulka 8** Výsledky jednofaktorové analýzy rozptylu

Původ variability	Suma čtverců (SS)	Stupně volnosti	Průměrný čtverec (MS)	F	F <sub>krit</sub>
Mezi jednotkami	44946,15	4	11236,54	1,282644	5,192168
Uvnitř jednotek	43802,25	5	8760,45		
Celkem	88748,4	9			

Hodnoty F a F<sub>krit</sub> pro další laboratorní referenční materiály jsou shrnuty v tabulce 9.

**Tabulka 9** Výsledky F a F<sub>krit</sub> pro laboratorní referenční materiály

	Uran		Thorium	
	F	F <sub>krit</sub>	F	F <sub>krit</sub>
105	6,48	6,59	7,01	18,51
113	3,26	5,19	3,12	18,51
114	1,28	5,19	3,55	6,59
448	4,57	6,59	6,93	18,51
455	8,65	18,51	3,07	6,59
452	4,21	5,19	0,62	18,51
458	15,24	18,51	4,94	6,59

Homogenita je splněna v případě, kdy je  $F < F_{krit}$ . Z tabulky 9 vyplývá, že v našem případě, byla homogenita statisticky potvrzena pro všechny laboratorní referenční materiály.

## 16.2. Stanovení indikativní hodnoty

Podle Příručky pro vlastní přípravu materiálu pro řízení kvality (QCM)<sup>18</sup> je vhodným způsobem pro stanovení indikativní hodnoty použit celkový průměr získaný ze studia homogenity. Rozpětí indikativní hodnoty lze odhadnout ze směrodatné odchylky celkové průměrné hodnoty. Vypočtené indikativní hodnoty, tedy koncentrace, i se směrodatnou odchylkou jsou uvedeny v tabulce 10.

**Tabulka 10** Vypočtená koncentrace uranu a thoria ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) pro skleněné referenční materiály

	Uran	Thorium
105	$102,67 \pm 6,13$	$6,68 \pm 0,21$
113	$949,86 \pm 12,21$	$5,09 \pm 0,07$
114	$10107,21 \pm 330,31$	$14,57 \pm 0,78$
448	$9,83 \pm 0,52$	$5,89 \pm 0,17$
455	$0,12 \pm 0,01$	$57,15 \pm 0,62$
452	$75,90 \pm 4,22$	$2,21 \pm 0,13$
458	$0,57 \pm 0,03$	$4165,98 \pm 54,71$

Pozn.: údaj za  $\pm$  je směrodatná odchylka

Relativní směrodatné odchylky vztahující se k indikativním hodnotám jsou pod 6 %.

Hodnoty mezí detekce (LOD) a stanovitelnosti (LOQ) pro ICP-MS byly získány na základě ICP-MS analýzy deseti nezávisle připravených slepých vzorků (včetně rozkladu). Příslušné LOD a LOQ byly vypočteny softwarem EffiValidation 3.0 podle matematického modelu „meze:  $3s - \text{IUPAC}$ “. Hodnoty mezí detekce a stanovitelnosti pro LA-ICP-MS byly vypočteny podle následujících vzorců<sup>19</sup>:

$$\text{LOD} = y_0 + 3s_0 \quad (1)$$

$$\text{LOQ} = y_0 + 10s_0 \quad (2)$$

kde  $y_0$  je průměr ze signálu pozadí a  $s_0$  je směrodatná odchylka ze signálu pozadí. Vypočtené meze detekce a stanovitelnosti jsou shrnuty v tabulce 11.

**Tabulka 11** Vypočtené hodnoty LOD a LOQ pro použité metody v analýze laboratorních referenčních materiálů

	ICP-MS (TOF)		ICP-MS (Q)		LA-ICP-MS	
	U ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	Th ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	U ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	Th ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	U ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	Th ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )
LOD	0,20	0,21	0,06	0,06	2,57	2,05
LOQ	0,67	0,69	0,21	0,20	7,92	6,33

Vypočtené indikativní hodnoty (koncentrace) byly ověřeny metodou LA-ICP-MS, tabulky 12 a 13. Některé hodnoty nebyly pomocí LA-ICP-MS změřeny kvůli vyšším mezím detekce ve srovnání s roztokovou analýzou pomocí ICP-MS. Pro referenční materiál 114 byla naměřena nižší koncentrace uranu, což bylo pravděpodobně způsobeno jeho vysokou koncentrací, která byla mimo lineární odezvu detektoru.

**Tabulka 12** Porovnání indikativní hodnoty a LA-ICP-MS hodnot pro uran ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

	Indikativní hodnota	LA-ICP-MS
105	$102,67 \pm 6,13$	$100,07 \pm 0,95$
113	$949,86 \pm 12,21$	$966,89 \pm 1,58$
114	$10107,21 \pm 330,31$	$7139,62 \pm 73,25$
448	$9,83 \pm 0,52$	$8,41 \pm 1,45$
455	$0,12 \pm 0,01$	< LOD
452	$75,90 \pm 4,22$	$69,55 \pm 1,79$
458	$0,57 \pm 0,03$	< LOD

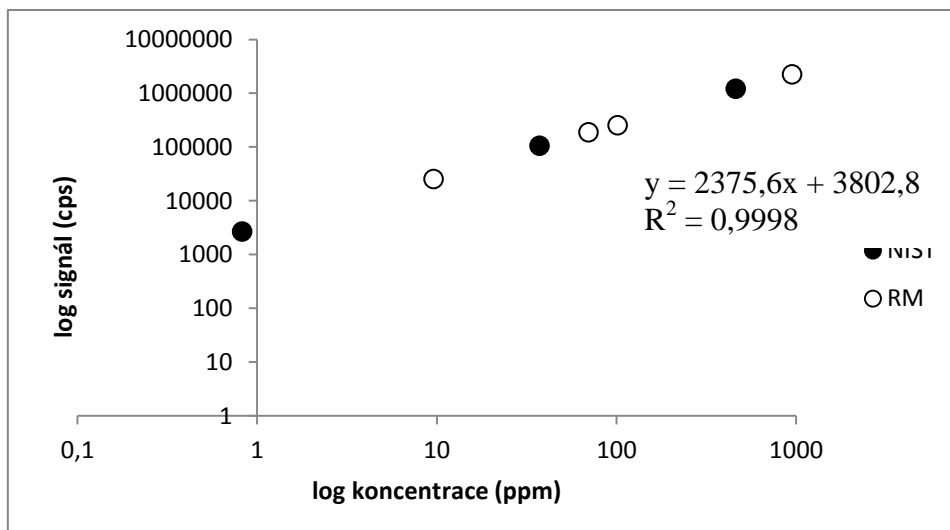
Pozn.: údaj za  $\pm$  je směrodatná odchylka

**Tabulka 13** Porovnání indikativní hodnoty a LA-ICP-MS hodnot pro thorium ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

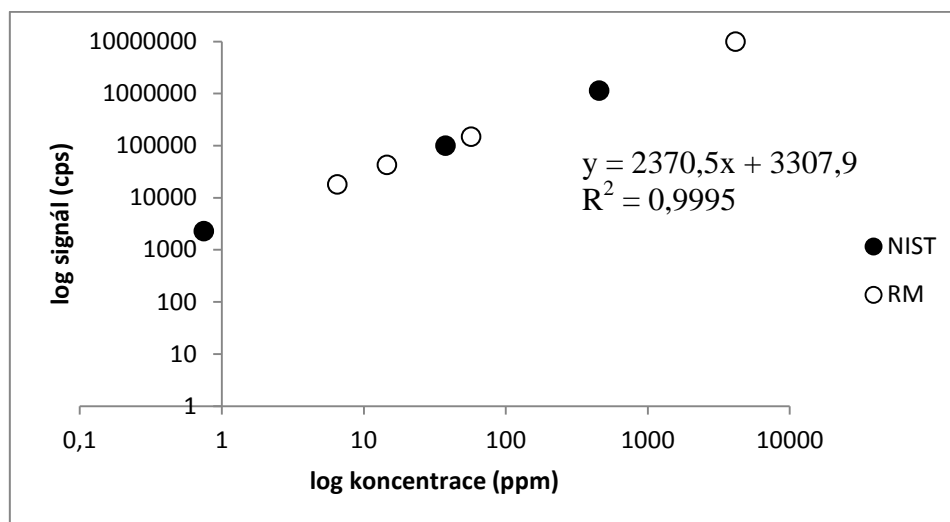
	Indikativní hodnota	LA-ICP-MS
105	$6,68 \pm 0,21$	$6,52 \pm 1,37$
113	$5,09 \pm 0,07$	< LOQ
114	$14,57 \pm 0,78$	$15,91 \pm 1,25$
448	$5,89 \pm 0,17$	< LOQ
455	$57,15 \pm 0,62$	$54,04 \pm 1,49$
452	$2,21 \pm 0,13$	< LOQ
458	$4165,98 \pm 54,71$	$4156,26 \pm 93,57$

Pozn.: údaj za  $\pm$  je směrodatná odchylka

Při zanesení hodnot získaných měřeními laboratorních referenčních materiálů metodou LA-ICP-MS do kalibračního grafu vytvořeného pomocí komerčních NIST standardů (Obrázky 12 a 13) získáme kalibrační křivku o širším rozsahu a větším počtu kalibračních bodů, které nám umožní přesnější a správnější stanovení uranu a thoria pomocí LA-ICP-MS.



**Obrázek 12** Kalibrační graf uranu



**Obrázek 13** Kalibrační graf thoria

## 17. ZÁVĚR

Cílem disertační práce byla aplikace metody LA-ICP-MS v analýze geologických vzorků. V teoretické části této práce byl shrnut základní princip a instrumentace hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a laserové ablace společně s jejich využitím v geochemii a stručným popisem geologických vzorků.

První část disertační práce byla zaměřena na studium možnosti chlazení vzorku během jednobodové ablace skleněného a kovového referenčního materiálu. Při použití pevnolátkového laseru s vlnovou délkou 266 nm dochází při laboratorní teplotě k frakcionaci během ablace vzorku a zároveň s rostoucím časem dochází k postupnému zvyšování teploty analyzovaného vzorku. Použití jednoduchého chladicího systému složeného ze suchého ledu a isopropanolu umožňuje snížení teploty analyzovaných vzorků během LA-ICP-MS experimentu. Redukce teploty vzorku měla přínos ve snížení frakcionace; důsledkem je zlepšení pravdivosti a preciznosti výsledků pro kovový referenční materiál PG-1.

Metoda LA-ICP-MS byla použita pro analýzu vzorků apatitů z Třebíčského masivu. Ze získaných výsledků bylo zjištěno, že apatity svým složením odpovídají apatitům mafických granitů I-typu a apatitům felsických granitů I-typu. Při porovnání apatitů mafických a felsických granitů byl rozdíl nalezen v obsahu LREE a v poměru LREE/HREE, které byly vyšší pro apatity mafické variety. U porovnávaných segmentů Třebíčského masivu byly stanoveny vyšší obsahy radioaktivních prvků LREE a HREE v boňovském a tasovském segmentu, ostatní segmenty si jsou svým složením podobné.

Dále bylo LA-ICP-MS zobrazování společně s RTG analýzou využito ke zjištění prostorové distribuce vybraných prvků v geologických vzorcích. Porovnáním 2D map prostorové distribuce z LA-ICP-MS zobrazování s výsledky RTG analýzy bylo prokázáno, že obě metody poskytují srovnatelné kvantitativní výsledky. Výsledkem analýz je zjištění vyššího obsahu REE a Fe v jádru krystalu allanitu a také ve vnější vrstvě, která tvoří nejmladší část zrna. Dále byla potvrzena přítomnost apatitů v měřených zrnech allanitu.

Metoda LA-ICP-MS byla rovněž využita k ověření laboratorních referenčních materiálů vhodných pro kvantitativní stanovení uranu a thoria v geologických vzorcích. Tyto referenční materiály byly taktéž změřeny pomocí roztokové analýzy klasickým ICP-MS a byla u nich ověřena homogenita se stabilitou a stanovena indikativní hodnota.

## 18. LITERATURA

1. B. Gratuze, *Journal of Archaeological Science*, 1999, 26, 869-881.
2. B. Wagner and W. Jedral, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26, 2058-2063.
3. M. C. Pirrung, *The synthetic Organic Chemist's Companion*.
4. M. Jarosova, D. Walaszek, B. Wagner, D. Milde and E. Bulska, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31, 2089-2093.
5. R. Glaus, R. Kaegi, F. Krumeich and D. Guenther, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2010, 65, 812-822.
6. J. Koch, M. Waelle, J. Pisonero and D. Guenther, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2006, 21, 932-940.
7. J. Bubeníček, *Geol.*, 1968, 13, 133-164.
8. Z. Mísař, A. Dudek, V. Havlena and J. Weiss, *Geologie ČSSR I. Český masív*, SPN Praha, 1983.
9. W. V. Boynton, *Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies*, In *Rare Earth Element Geochemistry* Elsevier, Amsterdam, 1985.
10. L. K. Sha and B. W. Chappell, *Acta Univ. Carol. Geol.*, 1998, 42, 129-136.
11. J. Bubeníček, *Čas. Mineral. Geol.*, 1968, 13, 285-299.
12. C. J. Gregory, D. Rubatto, C. M. Allen, I. S. Williams, J. Hermann and T. Ireland, *Chemical Geology*, 2007, 245, 162-182.
13. L. Krmíček, P. Sulovský and M. Halavínová, in *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezku v roce 2004*, Brno, 2005.
14. P. Sulovský, in *LERM 2003*, Nové Město na Moravě, 2003.
15. J. M. Pyle and F. S. Spear, *Geological Materials Research*, 1999, 1, 1-49.
16. *ČSN 70 0601: Zkušební metody skla. Chemický rozbor skla. Rozklady. Praha 1988.*
17. P. Sulovský, *Radiochem. Radioanal. Letters*, 1979, 38.
18. *TNI Pokyn 80 (ČSN 015246), Příručka pro vlastní přípravu materiálů pro řízení kvality (QCM)*, ÚN MZ Praha, 2015.
19. J. Lear, D. J. Hare, F. Fryer, P. A. Adlard, D. I. Finkelstein and P. A. Doble, *Analytical Chemistry*, 2012, 84, 6707-6714.



## 19. CURRICULUM VITAE

### *Mgr. Monika Jarošová*

Datum a místo narození: 30. července 1987 v Olomouci, ČR  
Bydliště: Myslbekova 13, 779 00 Olomouc, ČR  
E-mail: [jarosova.monika@email.cz](mailto:jarosova.monika@email.cz)

#### **Pracovní zkušenosti:**

1.9.2015 - *doposud* Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, CRH-centrální laboratoře a podpora výzkumu – vědecký pracovník ob. biologických  
1.2.2012- 31.12.2015 Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta – člen týmu v projektu GAČR „Speciální cementová pojiva pro imobilizaci toxických prvků“  
1.11.2011 – 31.10.2014 Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta – Lektor na projektu „Modulární výuka jako nástroj odezvy vzdělávacího systému na potřeby praxe“

#### **Vzdělání:**

2011 – *doposud* postgraduální studium, obor analytická chemie, UP Olomouc  
2009 – 2011 Mgr., obor analytická chemie, PřF UP Olomouc, obhájení diplomové práce „Analýza kávy pomocí atomové absorpční spektrometrie“  
2006 – 2009 Bc., obor ekochemie, PřF UP Olomouc, obhájení bakalářské práce „Vliv reakčních podmínek na odbourání thiokyanatanů“

#### **Odborné vědecké zaměření:**

Atomová absorpční spektrometrie, LA-ICP-MS, analýza geologických materiálů

#### **Jazykové znalosti:**

Anglický jazyk – středně pokročilý

#### **Pedagogická činnost:**

Laboratorní cvičení (Chemická instrumentace, Cvičení z instrumentálních metod)

#### **Stáž a odborná praxe:**

3.3. – 30.5.2014 The Faculty of Chemistry, University of Warsaw, Varšava, Polsko  
Březen-duben 2015 TEVA Czech Industries s.r.o., Opava  
Březen 2011 TEVA Czech Industries s.r.o., Opava  
Srpen 2010 Synthon, s.r.o., Blansko  
Leden 2010 TEVA Czech Industries s.r.o., Opava  
Červenec 2009 Zdravotní ústav se sídlem v Olomouci, Olomouc  
Srpen 2008 Zdravotní ústav se sídlem v Olomouci, Olomouc

#### **Popularizace vědy a výzkumu:**

2013 Veletrh vědy a výzkumu  
2010, 2011 Jarmark chemie, fyziky a matematiky

#### **Řešené projekty:**

- IGA 2014: Matricový efekt a jeho vliv na výtěžnost analytického postupu, číslo projektu IGA\_PřF\_2014033 – člen týmu

- OP VK "Modulární výuka jako nástroj odezvy vzdělávacího systému na potřeby praxe", registrační číslo projektu: CZ.1.07/2.2.00/28.0029 - lektor
- IGA 2013: Úprava vzorků při analýze složitých matric, číslo projektu PrF\_2013\_030 – člen týmu
- GA ČR Speciální cementová pojiva pro imobilizaci toxických prvků, registrační číslo: P104/12/1494 – člen týmu
- FRVŠ 1377/2013 Vytvoření úloh sloužících k inovaci předmětu Aplikace elektromigračních technik – spoluřešitel
- IGA 2012: Selektivita a analýza složitých matric, číslo projektu: PrF\_2012\_020 - člen týmu

### **Prezentace na odborných setkáních:**

#### plakátové sdělení

- European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Münster, Německo, 22.2.-26.2.2015, poster: Jarošová M., Milde D., Sulovský P.: Study of Apatite Microchemistry of the Durbachites by LA-ICP-MS.
- European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Krakow, Polsko, 10.2.-15.2.2013, poster: Jarošová M., Milde D., Sulovský P.: Laser Ablation ICP-MS Study of Prospective Glass Internal Reference Materials.

#### přednáška

- 4th Annual Conference of RCPTM, 13.-14.10.2014, přednáška: Comparison of two lasers and three temperatures in LA-ICP-MS analysis.
- Konference MOSYP, 24.-26.9.2014, přednáška: LA-ICP-MS analýza - porovnání dvou laserů a tří teplot.
- Odborný kurz: Spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP), Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, MU Brno, 27.5.-30.5.2013, přednáška: Jak na přípravu referenčního materiálu pro stopovou prvkovou analýzu.
- Seminář: Zajištění kvality analytických výsledků, Lučina, 18.3.-20.3.2013, přednáška: Základní statistická analýza vybraných prvků v kávě.

### **Publikační činnost:**

- Influence of temperature on laser ablation ICP-MS analysis for 213 nm and 266 nm laser wavelengths micro-sampling, autoři: Jarošová Monika; Walaszek Damian; Wagner Barbara; Milde David a Bulska Ewa, JOURNAL OF ANALYTICAL ATOMIC SPECTROSCOPY, volume: 3, stránky: 2089-2093, publikováno 2016, DOI: 10.1039/c6ja00182c
- Determination of medieval coins fineness – methods evaluation in a case study of medieval pfenning, autoři: Kučera Lukáš; Richtera Lukáš; Zmrzlý Martin; Jarošová Monika; Kučerová Pavla; Bednář Petr, ARCHAEOLOGY, odesláno.
- Současný stav a perspektivy spojení laserové ablace s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem v geochemii, autoři: Jarošová Monika; Sulovský Petr; Milde David, CHEMICKÉ LISTY, volume 110, stránky 769-778, publikováno 2016.
- Elemental Analysis of Coffee: a Comparison of ICP-MS and AAS Methods, autoři: Jarošová Monika; Milde David; Kuba Martin, CZECH JOURNAL OF FOOD SCIENCES, volume: 32, issue: 4, stránky: 354-359, publikováno 2014.