

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra analytické chemie

LA-ICP-MS v analýze uměleckých děl

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor:

Bc. Michael Ručka

Studijní obor:

Analytická chemie

Vedoucí práce:

RNDr. Tomáš Pluháček, Ph.D.

2020 Olomouc

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Bc. Michael Ručka

Název práce: LA-ICP-MS v analýze uměleckých děl

Typ práce: diplomová

Pracoviště: katedra analytické chemie

Vedoucí práce: RNDr. Tomáš Pluháček, Ph.D.

Rok odevzdání práce: 2020

Anotace:

Tato diplomová práce se zabývá aplikací multimodálního přístupu k analýze vzorků hlinek pomocí Ramanovy spektroskopie, rentgenové fluorescence, laserové ablace ve spojení s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (LA-ICP-MS) a roztokovou hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). V teoretické části je popsán princip a instrumentace hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a laserové ablace. Součástí je také rešerše shrnující využití různých technik analýzy prvkového složení pro analýzu uměleckých děl, které byly publikovány.

Experimentální část zahrnuje vývoj, validaci roztokové ICP-MS metody a vývoj LA-ICP-MS metody pro stanovení koncentrace Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Sr, Zr, Nb, Mo, Cd, Sb, Ba, La, Ce, Nd, Gd, Ta, W, Au, Hg, Pb, Th a U ve vzorcích hlinek. Validace roztokové ICP-MS metody zahrnovala linearitu, pravdivost, preciznost, mez detekce a mez stanovitelnosti. Obě vyvinuté metody byly poté použity spolu s Ramanovou spektroskopií a rentgenovou fluorescencí na analýzu 3 reálných vzorků odebraných z historických maleb. Získané výsledky potvrdily, že se jedná o vzorky červených hlinek a pomocí metod rentgenové fluorescence, LA-ICP-MS a ICP-MS se potvrdil předpoklad, že vzorky jsou tvořeny různými vrstvami (maleb, podmaleb, podkladových materiálů atd.). Z výsledků vyplývá, že pro odlišení původu vzorků by mohlo být použito 12 prvků, jenž se lišily obsahem v reálných vzorcích historických maleb.

Klíčová slova: hlinky, hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, laserová ablace, Ramanova spektroskopie, rentgenová fluorescence

Počet stran: 63

Počet příloh: 0

Jazyk: Český

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Bc. Michael Ručka

Title: LA-ICP-MS in artworks

Type of thesis: master's

Department: Department of Analytical Chemistry

Supervisor: RNDr. Tomáš Pluháček, Ph.D.

The year of submission: 2020

Annotation:

This master thesis presents the application of a multimodal approach for the chemical analysis of clay samples. The multimodal approach involves Raman spectroscopy, X-ray fluorescence, laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) and solution inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The theoretical part is focused on the principle and the instrumentation of ICP-MS and laser ablation. The last chapter summarizes published works dealing with the elemental analysis of artwork by various instrumental techniques.

The experimental part describes the development, validation of the solution ICP-MS method and development of LA-ICP-MS method for the determination Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Sr, Zr, Nb, Mo, Cd, Sb, Ba, La, Ce, Nd, Gd, Ta, W, Au, Hg, Pb, Th and U in clay samples. Validation of solution ICP-MS method covered linearity, trueness, precision, the limit of detection and the limit of quantification. The multimodal approach was applied to the analysis of three real clay-based samples collected from the historical paintings. The obtained results from X-ray fluorescence, LA-ICP-MS and ICP-MS confirmed that the samples are composed of red clay and are formed by different layers (painting and underlying material, etc.). The results reveal that 12 elements could be used as a marker of clay-based material origin as their contents differ in the real historical samples.

Keywords: clay, inductively coupled plasma mass spectrometry, laser ablation,

Raman spectroscopy, X-ray fluorescence

Number of pages: 63

Number of appendices: 0

Language: Czech

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Souhlasím s tím, aby má práce byla zpřístupněna v knihovně Katedry analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci a v informačním systému Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci 03.06.2020

.....

Podpis

Poděkování:

Rád bych poděkoval vedoucímu mé diplomové práce RNDr. Tomáši Pluháčkovi Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, připomínky a čas, který mi při vypracování mé diplomové práce věnoval. Dále bych rád poděkoval RNDr. Lukáši Kučerovi, Ph.D. a kolegům ze skupiny ICP-MS za pomoc při měření a prof. RNDr. Karlu Lemrovi, Ph.D. a Mgr. Janě Michalčákové, Ph.D. et Ph.D. za poskytnutí reálných vzorků.

Dále bych rád poděkoval Katedře analytické chemie a Přírodovědecké fakultě Univerzity Palackého v Olomouci za poskytnutí přístrojů a chemikálií pro vypracování mé diplomové práce.

Diplomová práce vznikla za finanční podpory projektů OA ITI – ARTECA (CZ.02.1.01/0.0/0.0/17_048/0007378), IGA UP IGA_PrF_2019_028 a IGA_PrF_2020_030.

OBSAH

1	ÚVOD	1
2	TEORETICKÁ ČÁST	2
2.1	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.....	2
2.1.1	Zavádění vzorku	3
2.1.2	Plazma	4
2.1.3	Rozhraní a iontová optika.....	5
2.1.4	Hmotnostní analyzátory.....	6
2.1.5	Detektory	9
2.2	Interference	10
2.2.1	Spektrální interference.....	10
2.2.2	Nespektrální interference.....	11
2.3	Laserová ablace	12
2.3.1	Princip.....	13
2.3.2	Lasery	14
2.3.3	Parametry ovlivňující ablační proces	15
2.3.4	Frakcionace.....	16
2.3.5	Příprava vzorku pro ablaci.....	17
2.3.6	Kalibrace pro LA-ICP-MS metodu	17
2.4	Aplikace technik atomové spektrometrie při analýze uměleckých děl	19
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	24
3.1	Chemikálie, přístroje a pomůcky	24
3.1.1	Chemikálie.....	24
3.1.2	Přístroje.....	27
3.1.3	Pomůcky	27
3.1.4	Analyzované vzorky	27
3.1.5	LA-ICP-MS a ICP-MS	29

3.2	Příprava vzorků pro Ramanovu spektroskopii a rentgenovou fluorescenci	32
3.3	Příprava vzorků pro LA-ICP-MS metodu.....	33
3.4	Příprava vzorků pro roztokovou ICP-MS metodu	33
3.5	Příprava kalibračních standardů, interního standardu a QC vzorků	34
3.6	Validace roztokové ICP-MS metody	35
3.6.1	Linearita.....	35
3.6.2	Pravdivost.....	35
3.6.3	Preciznost (opakovatelnost).....	36
3.6.4	Mez detekce a stanovitelnosti.....	36
3.7	Ramanova spektroskopie	37
3.8	XRF.....	37
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	38
4.1	Roztoková analýza	38
4.1.1	Semikvantitativní analýza	38
4.2	Validace roztokové ICP-MS metody	38
4.2.1	Linearita.....	38
4.2.2	Pravdivost.....	40
4.2.3	Preciznost (opakovatelnost).....	43
4.2.4	Mez detekce a stanovitelnosti.....	43
4.3	Kontrola kvality měření	46
4.4	Výběr CRM pro kvantifikaci LA-ICP-MS	47
4.5	Multimodální přístup analýzy reálných vzorků	48
4.5.1	Ramanova spektroskopie.....	49
4.5.2	Rentgenová fluorescence.....	51
4.5.3	LA-ICP-MS	52
4.5.4	Roztoková ICP-MS	54
5	ZÁVĚR.....	57

6	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	58
7	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	61

1 ÚVOD

Analýza chemického složení jednotlivých vrstev uměleckého díla, které nejčastěji tvoří zaschlé vrstvy směsí sacharidů, lipidů, bílkovin a kovů, může poskytnout unikátní informace o typu použitých podkladových materiálů a barev. Získané informace mohou napomoci s určením původu a pravosti uměleckých děl nebo v případě porušených děl s navržením vhodného postupu restaurování. Pro systematickou analýzu děl historického a kulturního dědictví byly doposud používány především nedestruktivní spektroskopické techniky (UV-VIS, Ramanova spektroskopie a rentgenová fluorescence), mikroskopické techniky (optická mikroskopie a skenovací elektronová mikroskopie) a mikrodestruktivní hmotnostně spektrometrické techniky (GC-MS, LC-MS a ICP-MS). V případě prvkové analýzy hraje unikátní roli ICP-MS, respektive LA-ICP-MS poskytující informace o prvkovém nebo izotopickém profilu jednotlivých vrstev nebo struktur heterogenních mikrovzorků uměleckých děl. LA-ICP-MS našla uplatnění v analýze historických maleb, skel, keramiky, hlinek a omítek pro účely určení geologického původu děl nebo použitých materiálů, klasifikace technologie výroby a odlišení falsifikátů.

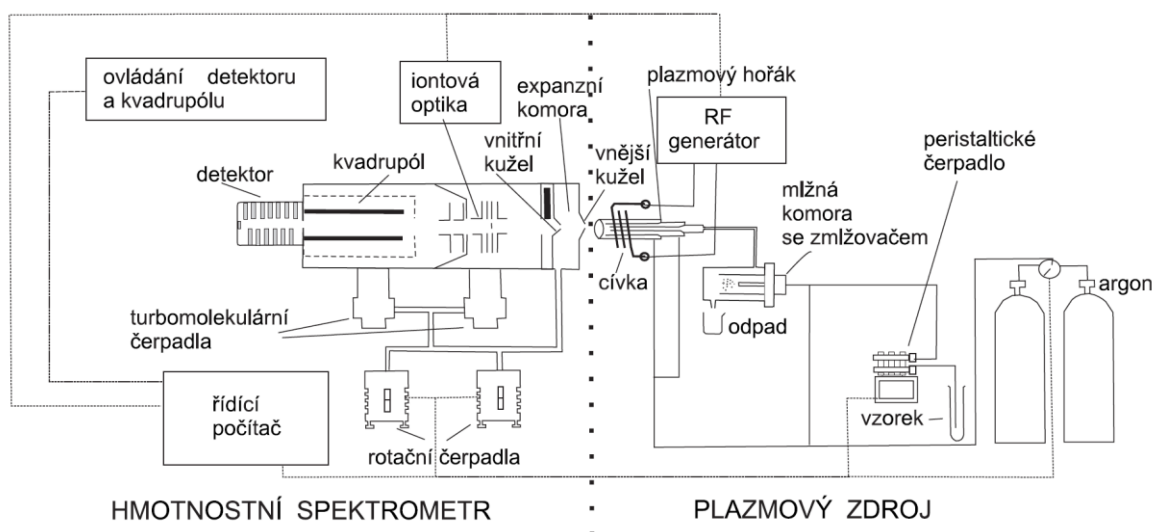
Experimentální část je zaměřena na vývoj metod LA-ICP-MS a roztokové ICP-MS pro kvantitativní prvkovou analýzu vzorků červených hlinek, roztoková ICP-MS metoda byla navíc validována v několika parametrech. Na základě výsledků ze semikvantitativní analýzy vzorku červené hlíny „*Bolo Armeno Zecchi*“ bylo vybráno několik prvků (Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Sr, Zr, Nb, Mo, Cd, Sb, Ba, La, Ce, Nd, Gd, Ta, W, Au, Hg, Pb, Th a U), které byly stanoveny v reálných vzorcích. Validace roztokové ICP-MS metody zahrnovala validační parametry linearita, pravdivost, preciznost a mez detekce a stanovitelnosti. Pro analýzu reálných vzorků červených hlinek, které byly odebraných z 3 odlišných historických maleb na území České republiky, byl použit multimodální přístup, který zahrnuje Ramanovou spektroskopii, XRF, LA-ICP-MS metodu a roztokovou ICP-MS metodu. Pomocí těchto metod byly analyzované vzorky úspěšně popsány a byly pozorovány rozdíly v jejich prvkových profilech, které by mohly napomoci s určením jejich původu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) je jedna z nejrychleji se rozšiřujících pokročilých instrumentálních technik prvkové analýzy plyných, kapalných nebo pevných vzorků. Její přednosti spočívají v možnosti multielementární analýzy většiny prvků periodické tabulky prvků, izotopické analýze, nízkých mezích detekce (pg.l^{-1} až $\mu\text{g.l}^{-1}$), širokém dynamickém rozsahu (až 10 koncentračních řádů) a vysoké selektivitě. Své uplatnění ICP-MS našla zejména při analýze vzorků z archeologie, geologie, životního prostředí, jaderného, farmaceutického, polovodičového průmyslu, potravinářského, ale i medicínského a biologického výzkumu. Její význam ve farmaceutickém průmyslu se ještě zvýšil, když byla ICP-MS metoda zavedena do lékopisů pro analýzu elementárních nečistot (kontrola kvality farmaceutické výroby). ICP-MS může být také využívána ve spojení se separačními technikami (HPLC, GC, CE aj.), kde slouží jako specifický detektor nebo laserovou ablací, díky které lze získat informaci o prostorové distribuci prvků na povrchu pevného vzorku [1].

ICP-MS se skládá z indukčně vázaného plazmatu („*inductively coupled plasma*“ – ICP) a hmotnostního spektrometru („*mass spectrometer*“ – MS). Indukčně vázané plazma se skládá z části zavádění vzorku (zmlžovač a mlžná komora) a plazmové hlavičky. Hmotnostní spektrometr se skládá z rozhraní („*interface*“), iontové optiky, kolizně/reakční cely, hmotnostního analyzátoru a detektoru.



Obr. 1 Schéma hmotnostního spektrometru s kvadrupólovým analyzátozem [2]

Princip ICP-MS spočívá v zavádění nejčastěji kapalného vzorku pomocí peristaltické pumpy přes zmlžovač, mlžnou komoru, až do ICP. V ICP dochází k odpaření rozpouštědla, atomizaci a následné ionizaci atomů, za vzniku kladně nabitých iontů. Vzniklé kladně nabité ionty jsou poté transportovány skrze rozhraní do hmotnostního spektrometru, kde jsou ionty extrahovány a fokusovány pomocí iontové optiky do hmotnostního analyzátoru. V hmotnostním analyzátoru, nejčastěji kvadrupólu, jsou ionty separovány podle poměru m/z a následně dopadají na detektor, kde jsou převedeny na elektrický signál. Jednotlivé části ICP-MS budou podrobněji diskutovány v následujících kapitolách.

2.1.1 Zavádění vzorku

ICP-MS se nejčastěji používá na analýzu kapalných vzorků. Kapalina se nasává pomocí peristaltického čerpadla (zajištění plynulého zavádění vzorků bez ohledu na rozdíly ve viskozitě kalibračních standardů, slepých pokusů a vzorků) rychlostí 0,05–1,0 ml.min⁻¹ do zmlžovače, ve kterém se pomocí mechanické síly nosného plynu vytváří polydisperzní aerosol. Ten poté vstupuje do mlžné komory, kde dochází k separaci polydisperzního aerosolu na jemný aerosol s velikostí částic menší než 10 μm, který je veden do ICP.

Nejčastější typy pneumatických zmlžovačů jsou koncentrický, úhlový neboli „*cross-flow*“ a mikrokoncentrický. Pro analýzu „*čistých*“ vzorků je vhodné využít koncentrický zmlžovač, který dosahuje nižší meze detekce (LOD) a stanovitelnosti (LOQ). Naopak pro analýzu zasolených vzorků je vhodné využít úhlový zmlžovač, který je méně náchylný k ucpání. Dále existují i jiné typy zmlžovačů, jako je ultrazvukový, termosprej, Babingtonův, V-groove aj. používané pro speciální aplikace. Například Babingtonův zmlžovač se používá pro vysoce zasolené vzorky (s vysokým obsahem rozpuštěných látek).

Nejčastěji používané mlžné komory jsou Scottova a cyklonická mlžná komora. Princip mlžné komory spočívá v separaci velmi jemného aerosolu s velikostí menší než 10 μm a vyrovnání zmlžovacích pulzů. Větší částice se zachytí na stěně mlžné komory a jsou odváděny peristaltickým čerpadle do odpadu, zatímco jemný aerosol poté vstupuje do ICP. Mlžné komory jsou často vybaveny externím chlazením, díky kterému je dosaženo větší teplotní stability vzorku a snížení množství zejména organických rozpouštědel vstupujících do ICP vedoucí ke snížení zatížení plazmového výboje a zvýšení stability signálu.

2.1.2 Plazma

ICP-MS využívá, jak již vyplývá z názvu, indukčně vázané plazma (ICP). Mezi další typy plazmatu patří mikrovlně indukované plazma „*microwave induced plasma*“ (MIP) a stejnosměrně vázané plazma „*direct current plasma*“ (DCP).

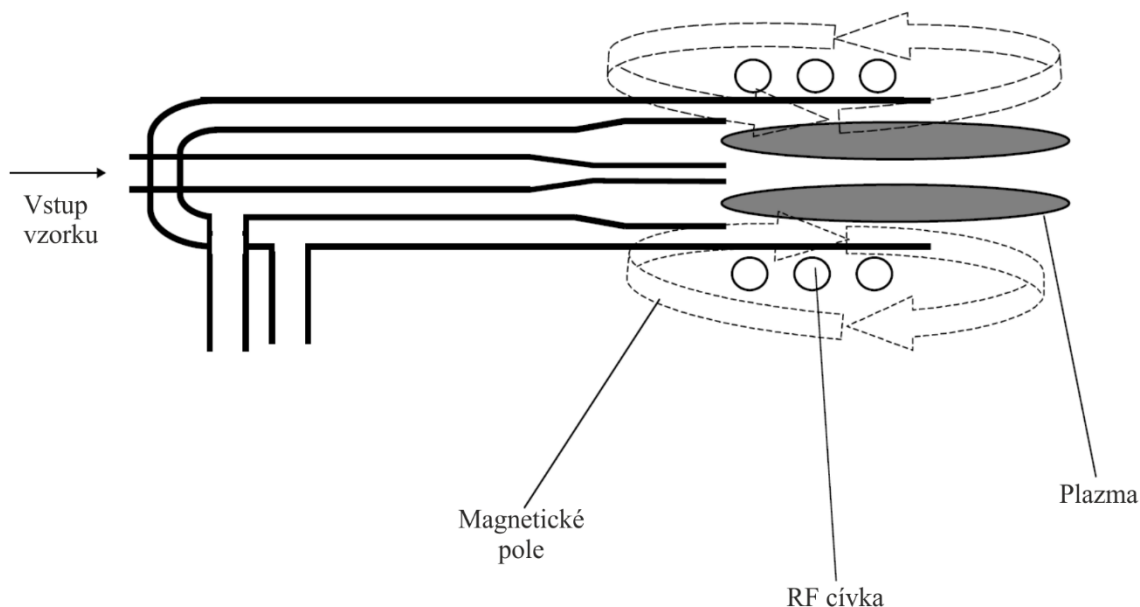
Indukčně vázané plazma

Pro iniciaci plazmatu se na tangenciální proud vnějšího plazmového plynu aplikuje silné elektromagnetické pole, vznikající vložení radiofrekvenčního příkonu na indukční cívku (750–1 500 W podle typu vzorku). Samotné plazma je poté iniciováno pomocí vysokonapěťového pulzu z Teslova generátoru. Ten způsobí vyražení elektronu z atomu Ar, který je poté urychlen elektromagnetickým polem a přichází o svou energii díky srážkám s ostatními atomy Ar, čímž jsou vyraženy další elektrony. Kolizí indukovaná ionizace postupně vede k tvorbě a udržování plazmatu, dokud je skrze indukční cívku dodávána radiofrekvenční energie. Vzniklé plazma se skládá z neutrálních atomů, kladně nabitých iontů a odtržených elektronů a má teplotu 6 000–10 000 K.

Plazmová hlavice

Plazmová hlavice se skládá ze 3 souběžných křemenných trubic, a to vnější, prostřední a injektoru. Průtok plynů skrz plazmovou hlavici je rozdělen na 3 části:

- 1) Vnější plazmový plyn (Ar) – nositel výboje (průtok 12–17 l.min⁻¹), prochází mezi vnější a prostřední trubicí
- 2) Střední plazmový plyn (Ar) – stabilizuje výboj a odděluje plazma od plazmové hlavice (průtok 1 l.min⁻¹), prochází mezi prostřední trubicí a injektorem
- 3) Nosný plyn (He nebo Ar) – transportuje jemný aerosol – tvorba analytického kanálu v plazmatu (průtok 1 l.min⁻¹), prochází injektorem



Obr. 2 Schéma plazmové hlavice [3]

Jemný aerosol vzorku vstupuje do plazmové hlavice skrze injektor a následně podléhá v plazmatu vypaření, atomizaci a ionizaci. K ionizaci může dojít následujícími způsoby [4]:

- | | |
|-----------------------------------|--|
| 1) Ionizace elektronem | $M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$ |
| 2) Ionizace pomocí přenosu náboje | $M + Ar^+ \rightarrow M^+ + Ar$ |
| 3) Penningova ionizace | $M + Ar^{m*} \rightarrow M^+ + Ar + e^-$ |

2.1.3 Rozhraní a iontová optika

Role rozhraní spočívá v účinném transportu analyzovaných iontů z ICP (atmosférický tlak) do hmotnostního analyzátoru (hluboké vakuum).

Rozhraní je tvořeno dvěma kovovými kónusy – „*sampler*“ a „*skimmer*“. Tyto kónusy mají ve svých vrcholech otvory (pro „*sampler*“ 0,8–1,2 mm a pro „*skimmer*“ 0,4–0,8 mm), kterými jsou ionty transportovány do MS [1]. Při transportu iontů dochází také k snížení okolního tlaku, z atmosférického (před prvním kónusem – ICP) přes přibližně 133 Pa (expanzní komora – prostor mezi kónusy) až na tlak 10^{-6} Pa (za druhým kónusem – iontová optika) [4].

Během analýzy jsou oba kónusy (vyrobené nejčastěji z niklu, mědi či platiny) chlazeny vodou, aby nedošlo k jejich poškození vlivem vysoké teploty plazmatu. Při analýze vzorků s větším množstvím rozpuštěných pevných látek, solí a uhlíku může docházet k jejich depozici na obou kónusech, což vede ke snížení citlivosti až k ucpání kónusů.

Iontová optika je tvořena několika elektrostaticky ovládanými čočkami, které mají podobu kovových destiček nebo válečků. Existují 3 základní typy konstrukcí iontových optik, které vychází z předpokladu, že neutrální částice a fotony nejsou ovlivňovány elektromagnetickým polem iontové optiky.

- 1) „*In line*“ – do dráhy fotonů a neutrálních částic se vloží uzemněná „*photon stop*“ bariéra. Ionty jsou díky elektromagnetickému poli iontových čoček vychýleny tak, aby se bariéře vyhnuly, zatímco fotony a neutrální částice (způsobující nestabilitu signálu a zvyšování signálu pozadí detektoru) do bariéry narazí. Vychýlené ionty jsou poté znovu zaostřeny do úzkého svazku iontů vstupujících do hmotnostního analyzátoru.
- 2) „*Off axis*“ – osa hmotnostního analyzátoru je otočena o úhel přibližně 45° vůči rozhraní.
- 3) „*90° ion optics design*“ – svazek iontů je vychýlen „*dutým iontovým zrcadlem*“ o úhel 90° do hmotnostního analyzátoru, který je umístěn „*off axis*“.

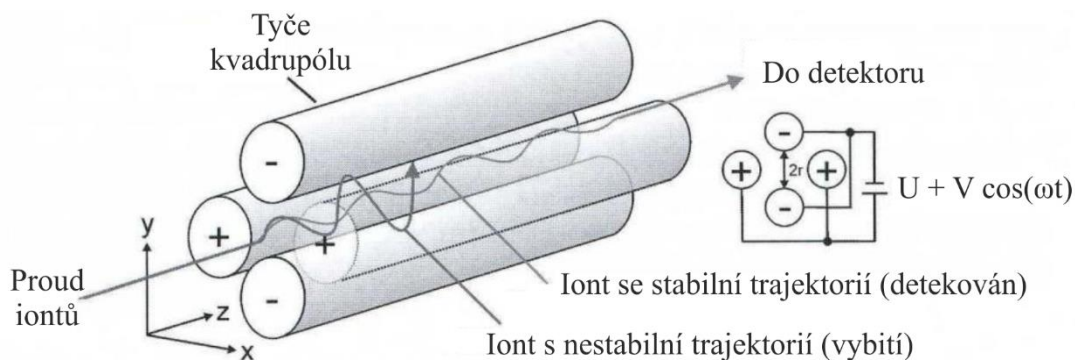
Někdy bývají iontové optiky doplněny o tzv. „*extrakční čočky*“, které se nacházejí těsně za „*skimmerem*“. Extrakční čočky podporují extrakci lehčích prvků z ICP do hmotnostního spektrometru. Lehčí ionty (nízké hodnoty m/z) jsou z iontového svazku vytlačovány vlivem efektu „*prostorového náboje*“ („*space charge effect*“). Díky tomu je zlepšen transport iontů do hmotnostního analyzátoru a tím i dosažení nižších mezí detekce pro lehké prvky [1, 3-5].

2.1.4 Hmotnostní analyzátory

V ICP-MS se pro separaci iontů podle poměru hmotnosti ku náboji (m/z) používají hmotnostní analyzátory, a to nejčastěji kvadrupólový, průletový a sektorový analyzátor.

Kvadrupólový hmotnostní analyzátor

Jedná se o nejpoužívanější hmotnostní analyzátor. Skládá se ze čtveřice válcových nebo hyperbolických kovových tyčí o délce 15–20 cm a průměru 1 cm. Tyče kvadrupólu jsou vytvořeny z nerezové oceli nebo molybdenu a někdy bývají potaženy vrstvou keramiky pro odolnost vůči korozi.



Obr. 3 Princip separace dvou iontů s rozdílným poměrem m/z pomocí kvadrupólového hmotnostního analyzátoru [6]

Princip separace iontů v kvadrupólovém analyzátoru spočívá v aplikaci stejnosměrného (U) a fázově posunutého vysokofrekvenčního ($V \cos \omega t$) napětí na protilehlé tyče se shodnou polaritou. Při určité hodnotě U a $V \cos \omega t$ bude v elektrickém poli kvadrupólu stabilní trajektorie pouze pro iont s vhodnou hodnotou m/z . Ostatní ionty mají nestabilní trajektorie a jsou zachyceny, vybity na tyčích kvadrupólu a odstraněny z analyzátoru. Plynulou změnou hodnot U a $V \cos \omega t$ se postupně proměří všechny m/z pro analyzované prvky.

Skenovací rychlost kvadrupólu je $2\ 500\ \text{Da}\cdot\text{s}^{-1}$ a pokrývá rozsah 0–300 Da přibližně v desetině sekundy. Reálná skenovací rychlost je však mnohem menší a stanovení např. 25 prvků trvá 1–2 minuty v závislosti na požadavcích analýzy. Kvadrupólový analyzátor dosahuje rozlišovací schopnosti (R přibližně 300). Rozlišovací schopnost je charakterizována dle následující rovnice (1):

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (1)$$

jako nejmenší rozdíl hmotností 2 píků, které jsou od sebe oddělené na základní linii. m je hmotnost prvního píku a Δm je rozdíl hmotností prvního a druhého píku [1, 5].

Sektorový analyzátor s dvojitou fokusací

Sektorový analyzátor s dvojitou fokusací se skládá z magnetického a elektrostatického sektoru. V magnetickém sektoru dochází k separaci iontů podle poměru m/z . Ionty s nižším poměrem m/z mají kratší trajektorii a ionty s vyšším poměrem m/z mají delší trajektorii.

Ve elektrostatickém sektoru dochází k separaci iontů podle kinetické energie. Ionty s nižší kinetickou energií mají kratší trajektorii a ionty s vyšší kinetickou energií mají delší trajektorii.

Separace jednotlivých iontů se odehrává dle následující rovnice (2):

$$\frac{mv^2}{R} = Ez \quad (2)$$

kde m je hmotnost sledovaného iontu, v je rychlost iontu, R je poloměr kruhové dráhy, kterou opíše iont, E je síla elektrostatického pole a z je náboj iontu [5].

V porovnání s kvadrupólovým analyzátozem dosahuje sektorový analyzátoz s dvojitou fokusací lepší rozlišovací schopnosti, které bývá u sektorových analyzátozů vyšší než 12 000 [1, 4, 5].

Průletový analyzátoz

Princip průletového analyzátozu je založen na velmi přesném měření času, za který urazí daný ion definovanou dráhu (danou délkou letové trubice). Jeho základní dělení je na průletový analyzátoz bez a s reflektorem. Použití reflektoru umožňuje prodloužit vzdálenost, kterou musí ion urazit a tím i zlepšuje rozlišovací schopnost.

Princip spočívá v ortogonálním urychlení iontů stejnou kinetickou energií do prostoru letové trubice, přičemž ionty s různou hmotností dosáhnou rozdílné rychlosti, a tudíž i doby za kterou dorazí na detektor. Samotný princip separace je popsán v následující rovnici (3):

$$\frac{m}{z} = 2qU \left(\frac{t}{L} \right)^2 \quad (3)$$

kde poměr m/z popisuje konkrétní iont, q je elementární náboj, U je elektrostatický potenciál použitý pro akceleraci iontu do analyzátozu, t je čas za který doputuje iont na detektor a L je délka letové trubice.

Při použití reflektoru dochází ke změně dráhy letu iontů o 180° vlivem elektrostatického pole iontového zrcadla. Díky použití reflektoru jsou také korigovány malé rozdíly v počáteční energii iontů. Dále bývá průletový analyzátoz vybaven tzv. „blankerem“, který umožňuje vypuzovat nežádoucí ionty z analyzátozu, například iont ^{40}Ar , který by mohl nenávratně poškodit detektor.

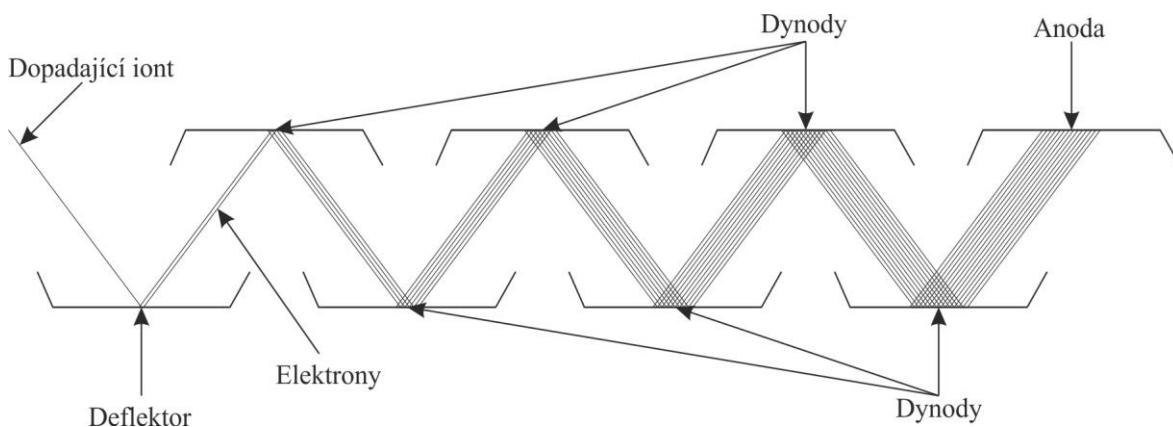
2.1.5 Detektory

Detektor slouží v ICP-MS k převodu proudu iontů na měřitelný elektrický signál. Dnes je nejpoužívanější elektronový násobič s oddělenými dynodami. Dříve používané byly elektronový násobič („*Chaneltron*“) a Faradayova klec.

Elektronový násobič s oddělenými dynodami

Elektronový násobič s oddělenými dynodami se skládá z 15–18 dynod [5], které jsou potaženy vrstvičkou oxidu kovu, který má vysokou emisi sekundárních elektronů.

První dynoda se nazývá deflektor a při dopadu iontů emituje sekundární elektrony směrem k další dynodě. Emitované elektrony jsou urychleny pomocí elektrického pole a vyráží z dynody více elektronů, než dopadlo (zesílení signálu). Tento postup se opakuje a vzniklý mnohonásobně zesílený elektrický pulz dopadá na anodu, kde je zaznamenán měřitelný elektrický signál.



Obr. 4 Schéma elektronového násobiče s oddělenými dynodami

S využitím 2 měřících módů dosahuje elektronový násobič s oddělenými dynodami širokého lineárního dynamického rozsahu až deset řádů. Jedná se o analogový a pulzní mód. Pro určení, který mód bude využit se sleduje, zda-li je signál v polovině elektronového násobiče dostatečně vysoký (použití analogového módu), pokud ne, tak se signál dále zesiluje (použití pulzního módu). Analogový mód využívá nižšího zesílení signálu (10^4 – 10^6 krát [3]) a využívá se při analýze vyšších koncentracích. Pulzní mód využívá vyšší zesílení signálu (10^6 – 10^8 krát [3]) a využívá se při analýze nižších koncentracích [1, 3-5].

2.2 Interference

Interference se dělí do 2 základních skupin, a to na spektrální a nespektrální interference.

2.2.1 Spektrální interference

Mezi spektrální interference patří polyatomické a izobarické interference. Polyatomické interference vznikají v důsledku kombinace plazmového plynu (Ar) s atomy rozpouštědla, matrice nebo jiných analytů za vzniku polyatomického iontu, který má velmi podobný poměr m/z jako izotopy analyzované prvků. Může se také jednat o interference způsobené dvojnásobně nabitými ionty, které mají velmi podobné m/z jako analyt [1, 4, 5].

Tab. I Možné polyatomické interference a interference vzniklé dvojnásobně nabitými ionty (pro odlišení označené tučně) [1]

Analyt	Matrice/rozpouštědlo	Interferující iont
$^{56}\text{Fe}^+$	H ₂ O	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$
$^{80}\text{Se}^+$	H ₂ O	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$
$^{75}\text{As}^+$	HCl	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$
$^{44}\text{Ca}^+$	HNO ₃	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$
$^{24}\text{Mg}^+$	Organické	$^{12}\text{C}^{12}\text{C}^+$
$^{69}\text{Ga}^+$		$^{138}\text{Ba}^{2+}$, $^{139}\text{La}^{2+}$
$^{70}\text{Ge}^+$, $^{70}\text{Zn}^+$		$^{140}\text{Ce}^{2+}$

Izobarické interference jsou způsobeny výskytem 2 nebo více izotopů různých prvků s velmi podobným poměrem m/z . Nejčastěji se izobarické interference eliminují volbou jiného vhodného izotopu analyzovaného prvku.

Například Ca má stabilní izotopy ^{40}Ca , ^{42}Ca , ^{43}Ca , ^{44}Ca , ^{46}Ca a ^{48}Ca z nichž v přírodě je nejzastoupenější izotop ^{40}Ca (96,9 %). Ten je ale zatížen izobarickou interferencí argonu, který má izotopy ^{36}Ar , ^{38}Ar a ^{40}Ar z nichž je nejzastoupenější izotop ^{40}Ar (99,6 %). Kvůli použití Ar jako plazmového plynu je prakticky nemožné měřit vápník s využitím izotopu ^{40}Ca , a proto se musí zvolit pro měření jiný izotop například ^{44}Ca . Podobné je to i u Nd, který má izotopy ^{142}Nd , ^{143}Nd , ^{144}Nd , ^{145}Nd , ^{146}Nd , ^{148}Nd a ^{150}Nd , z nichž jsou nejzastoupenější izotopy ^{142}Nd (27,2 %) a ^{144}Nd (23,8 %). Avšak tyto izotopy jsou zatíženy interferencí izotopů ^{142}Ce (11,1 %) a ^{144}Sm (3,1 %), pro měření je vhodné použít 3. nejzastoupenější izotop ^{146}Nd (17,2 %), který není zatížen žádným isobarickým překryvem [1].

Způsob korekce spektrálních interferencí

Existuje mnoho metod pro korekci spektrálních interferencí. Nejčastěji používané jsou volba vhodného izotopu, matematické korekční rovnice, použití metody „studeného plazmatu“ („cold/cool plasma“), použití kolizně/reakčních cel nebo použití ICP-MS s vysokým rozlišením (HI-RES ICP-MS).

Při volbě vhodného izotopu pro ICP-MS analýzu se vybírá ten, který je co nejméně zatížen spektrálními interferencemi. Matematické korekční rovnice zahrnující do výpočtu procentuální zastoupení jednotlivých izotopů jsou spíše vhodné pro eliminaci izobarických a méně závažných polyatomických interferencí. Například stanovení In, jehož jediný stabilní izotop ^{115}In je zatížen izobarickou interferencí iontem ^{115}Sn .

Metoda studeného plazmatu je založena na využití nižšího příkonu do plazmatu (500–800 W z původních 1 000–1 400 W [1]) a zvýšení průtoku nosného plynu (1,5–1,8 l/min z původních 0,8–1,0 l/min), čímž je dosaženo snížení vzniku polyatomických interferencí založených na argonu ($^{38}\text{ArH}^+$, $^{40}\text{Ar}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, ...) [1].

Kolizně/reakční cely se podle principu dělí na kolizní a reakční cely. Kolizní cely jsou většinou tvořeny hexapólem nebo oktapólem a jsou promývaným inertním plynem např. He. K potlačení interferencí dochází na základě diskriminace kinetické energie iontů založené na různé pravděpodobnosti několikanásobných srážek analytu a polyatomického iontu (vyšší srážkový průřez) s kolizním plynem a nastavení vhodného retardačního potenciálu na výstupu z kolizní cely. Reakční cely jsou tvořeny kvadrupólem promývaným reaktivním plynem např. H_2 , CH_4 atd. K potlačení interferencí dochází reakcí polyatomického iontu s reakčním plynem za vzniku neutrální částice anebo neinterferujícího iontu, který má odlišný poměr m/z než analyzovaný prvek. Výhodou kolizně/reakční cely je snížení polyatomických interferencí, avšak jeho nevýhodou je snížení intenzity analyzovaného iontu a vysoké nároky na čistotu kolizního/reakčního plynu. V případě „No Gas“ módu (kolizní/reakční celou neproudí žádný kolizně/reakční plyn), funguje cela jako iontová optika [1, 3-5].

2.2.2 Nespektrální interference

Nespektrální interference jsou způsobeny komplexní maticí vzorku, a to může ovlivnit transport a jeho zmlžování, ionizaci v ICP a zanášení, až ucpání otvorů v kónusech rozhraní. Komplexní matrice může být roztok s vyšší koncentrací kyselin, vyšším obsahem rozpuštěných látek a snadno ionizovatelných prvků ve vzorku [1, 3-5].

Způsob korekce nespektrálních interferencí

Nespektrální interference se nejčastěji korigují přidáním vhodného interního standardu v nízké koncentraci ke kalibračním standardům, slepému a reálným vzorkům. Přidaný interní standard nesmí být přirozeně obsažen ve vzorku, musí mít podobné chování v plazmatu, podobný ionizační potenciál a hodnotu m/z jako analyt (rozdíl nižší než 50 Da). Z tohoto důvodu se nejčastěji používá sada několik interních standardů, které pokrývají celý měřený rozsah prvků. Konkrétně se nejčastěji jedná o následující izotopy ${}^6\text{Li}$, ${}^{45}\text{Sc}$, ${}^{89}\text{Y}$, ${}^{115}\text{In}$ a ${}^{209}\text{Bi}$ [1, 3-5].

2.3 Laserová ablace

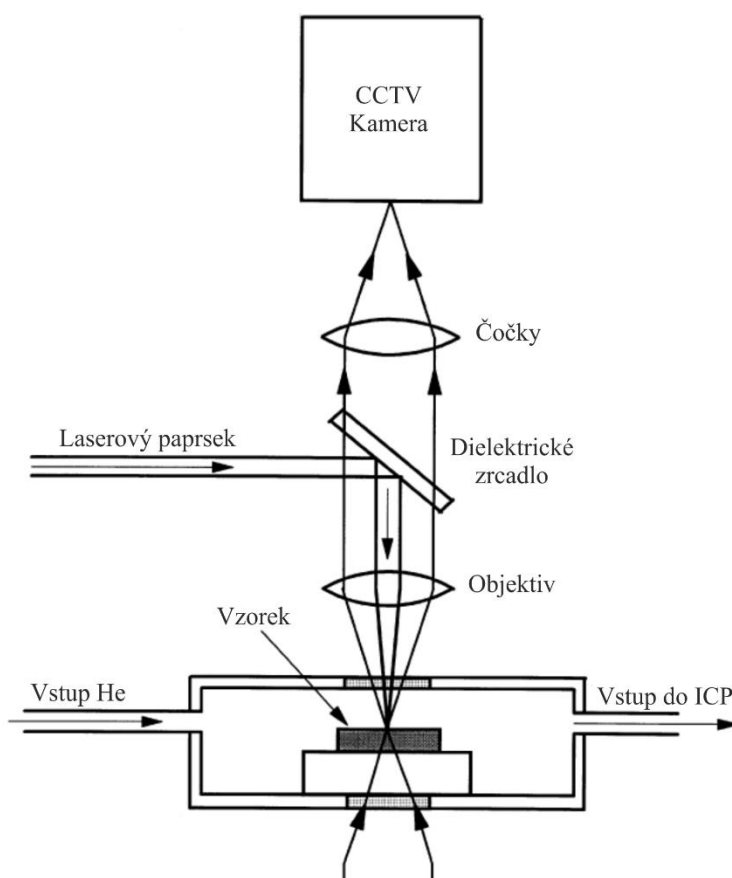
Laserová ablace je jedna z nejčastějších metod vnášení pevných vzorků do ICP-MS za účelem kvalitativní nebo kvantitativní prvkové analýzy s prostorovým rozlišení obvykle 5–200 μm . Laserová ablace se skládá z laseru, ablační komory, CCD kamery a transportního systému. Vzorek se umístí do ablační komory, která je vyplněna a promývána nosným plynem (nejčastěji He nebo Ar). Pomocí CCD kamery lze pozorovat povrch vzorku a vybrat vhodné ablační místo pro LA-ICP-MS analýzu. Výhody LA-ICP-MS jsou následující:

- Přímá analýza pevných vzorků bez nutnosti rozkladu vzorku
- Možnost analýzy jakéhokoliv pevného vzorku (kamenné, kovové, plastové, rostlinné a biologické vzorky)
- Možnost analýzy práškových materiálů (nutné slisování do pevné tabletky)
- Snížení možnosti kontaminace vzorku
- Hlubkové profilování vzorku
- Nižší výskyt polyatomických interferencí v porovnání s roztokovou analýzou
- Možnost analýzy distribuce prvků na povrchu vzorku (hmotnostně spektrometrické zobrazování)

Spojení laserové ablace s ICP-MS našlo velké uplatnění především v analýze geologických, archeologických, metalurgických, biologických, rostlinných vzorků. Další velké uplatnění je při analýze prostorové distribuce prvků na povrchu vzorku s cílem získat informace o biologické dostupnosti, akumulaci prvků, metalofarmak a lokalizaci kontrastních látek, imunochemicky značených intracelulárních a extracelulárních proteinů a nanočástic [1, 3, 4, 7].

2.3.1 Princip

Princip laserové ablace spočívá v interakci fokusovaného laserového paprsku emitovaného pevnolátkovým nebo excimerovým laserem s povrchem vzorku. V důsledku interakce fotonů laserového paprsku se vzorkem dojde k destrukci materiálu (ablaci) za současného vzniku mikroplazmatu, které je tvořeno částečně ionizovaným aerosolem ablatovaných částic (pevné částice, atomy, ionty a elektrony analytu a matrice). Vzniklý aerosol je poté unášen proudem nosného plynu (nejčastěji He) do ICP, kde dojde k atomizaci a ionizaci analytu a matrice za vzniku kladně nabitých iontů.



Obr. 5 Schéma systému laserové ablace [8]

Existují dva způsoby interakce laserového svazku se vzorkem, a to termický (odpařování) a netermický (ablace) proces. Termický proces se projevuje u laserů s nižší hustotou energie ($<10^6 \text{ W.cm}^{-2}$) a s delší dobou trvání pulzu (μs) [9]. Při termickém procesu se energie fotonu přenáší na elektrony a atomovou mřížku, a to má za důsledek tavení a následné odpařování vzorku. Netermický proces se projevuje u laserů s vyšší hustotou energie ($>10^9 \text{ W.cm}^{-2}$) a s kratší dobou trvání pulzu (fs) [9]. Při netermickém procesu dojde k narušení atomové mřížky a atomy se uvolní bez difúze tepla [1, 3-5, 9].

2.3.2 Lasery

„*Light amplification by stimulated emission of radiation*“ neboli laser je optické zařízení produkující monochromatické a koherentní záření o vysoké intenzitě, které je směřováno do jednoho bodu. Samotný laser se skládá ze tří částí, a to z aktivního prostředí, zdroje buzení a optického rezonátoru.

Principem laseru je excitace elektronů aktivního prostředí na metastabilní hladinu pomocí budícího zdroje jako například impulzní xenonová výbojka. Postupem času roste počet excitovaných elektronů až do dosažení tzv. inverzní populace (počet excitovaných elektronů je vyšší než počet neexcitovaných). Při relaxaci elektronů dochází k emisi fotonů, které interagují s dalšími elektrony. Tím se spustí stimulovaná emise fotonů o stejné frekvenci a fázi. Díky tomu, že je aktivní prostředí laseru umístěno mezi zrcadly (polopropustné a odrazné), tak dochází k opětovnému průchodu vzniklých fotonů aktivním prostředím, čímž se podpoří stimulovaná emise fotonů. Vzniklé záření poté opouští laser skrze polopropustné zrcadlo [1, 3, 5, 9].

Druhy laserů

Nejčastější dělení laserů je podle aktivního prostředí, které využívají. Další způsob dělení laseru může být podle vyzařované vlnové délky.

Pevnolátkové

Aktivní prostředí laseru je tvořeno opticky průhlednými a homogenními skly a krystaly, které jsou dopovány malým množstvím kovových iontů (Cr^{3+} , Nd^{3+}). Nejčastěji je používán krystal granátu dopovaný Nd^{3+} neboli Nd:YAG laser (laser s izotropním krystalem granátu ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) dopovaného přibližně 1 % Nd^{3+}). Dále se ještě může jednat o krystal rubínu, který je dopovaný Cr^{3+} neboli rubínový laser. Jako zdroj buzení se používají jiné lasery nebo výbojky. Účinnost těchto laserů se pohybuje okolo 1 %.

Nd:YAG laser je nejrozšířenější zástupce pevnolátkových laserů. Jeho základní vlnová délka je 1 064 nm, která je příliš vysoká pro potřeby laserové ablace. Pomocí optických součástek se podařilo jeho frekvenci zdvojnásobit (532 nm), ztrojnásobit (355 nm), zčtyřnásobit (266 nm) a zpětínásobit (213 nm). Pro systém laserové ablace jsou však vhodné pouze vlnové délky 266 a 213 nm (4. a 5. harmonická frekvence Nd:YAG laseru).

Mezi pevnolátkové lasery patří i Ti:safir laser, který má volitelnou vlnovou délku v rozsahu 670–1 070 nm [1, 3, 9].

Kapalinové

Aktivní prostředí laseru je tvořeno velkými organickými molekulami barviv (například Rhodamin 6G) rozpuštěných v organickém rozpouštědle. Jako zdroj buzení se používají jiné lasery (např. Nd:YAG) [1, 3, 9].

Plynné

Aktivní prostředí laseru je netečný plyn nebo směs plynů. Dělí se do čtyř základních skupin, a to He-Ne lasery, iontové lasery (ionty vzácných plynů), molekulárně-plynné lasery (CO, CO₂) a excimerové lasery (F₂, ArF, KrF, XeCl atd.). Jako zdroj buzení se používá doutnavý výboj. Nejčastěji používané lasery pro LA-ICP-MS jsou excimerové lasery.

Optické rezonátory excimerových laserů jsou naplněny vzácným plynem a halogenidem. Při buzení se ionizují dimerní molekuly vzácných plynů, které po srážce s halogenidem vytvoří metastabilní excitovanou molekulu (například ArF^{*}), která se během několika nanosekund rozpadne a emituje foton v UV oblasti (konkrétně 193 nm pro ArF laser) [1, 3, 9].

2.3.3 Parametry ovlivňující ablační proces

Účinnost laserové ablace ovlivňují parametry použitého laseru (vlnová délka, energie, frekvence, doba trvání pulzu, profil pulzu a velikost laserového svazku), použitý nosný plyn (tlak, rychlost průtoku a druh plynu) a také samotná matrice vzorku (absorpční vlastnosti, homogenita a morfologie povrchu vzorku).

Vlnová délka

Vlnová délka má zásadní vliv na průběh ablačního procesu. Pro laserovou ablací jsou především používány kratší vlnové délky (UV oblast) díky lepší absorpci záření maticí vzorku. Díky tomu se více uplatňuje netermický proces ablace, oproti laserům s delší vlnovou délkou, kde se uplatňuje spíše termický proces ablace [3, 9].

Energie pulzu

Energie laseru ovlivňuje především množství ablatovaného materiálu. To se může projevit různě hlubokými krátery v závislosti na složení vzorku (tloušťka, tvrdost a optické vlastnosti vzorku) [3, 9].

Frekvence pulzu

Při velké frekvenci pulzu dochází k absorpci záření plazmatem vzniklým z předchozího pulzu, a to snižuje účinnost ablace [3, 9].

Doba trvání pulzu

Doba trvání pulzu má zásadní vliv na to, jaký proces ablace se bude uplatňovat. S delší dobou trvání pulzu se více uplatňuje termický proces ablace, zatímco s kratší dobou trvání pulzu se více uplatňuje netermický proces ablace. Pro laserovou ablaci jsou nejčastěji používány nanosekundové a femtosekundové lasery [3, 9].

Profil pulzu

Profil pulzu ovlivňuje geometrii vzniklého kráteru. Profil pulzu může být buď Gaussovský nebo s plochou horní částí. To může hrát roli, pokud jde o hloubkovou analýzu vzorku. Gaussovský profil poskytuje především Nd:YAG laser, zatímco plochý profil poskytují excimerové lasery [3, 9].

Velikost laserového svazku

Velikost laserového svazku ovlivňuje velikost vznikajícího kráteru. Při vyšší velikosti svazku je ablatováno více materiálu a dosahuje se nižších mezí detekce. Obecně je proto pro analýzu lepší větší velikost svazku, avšak menší velikost svazku může být vhodná pro analýzu distribuce prvků na povrchu vzorku. Velikost laserového svazku se pohybuje mezi 5 a 200 μm [3, 9].

2.3.4 Frakcionace

Frakcionace je jev vedoucí k rozdílnému složení aerosolu ablatovaného materiálu a původního vzorku, což se projeví zhoršením přesnosti kvantitativního stanovení. Může se jednat o prvkovou a izotopickou frakcionaci. U prvkové frakcionace je získán rozdílný poměr prvků, než je ve skutečnosti ve vzorku. U izotopické frakcionace je získán rozdílný poměr izotopů daného prvku, než je ve skutečnosti ve vzorku. K frakcionaci obvykle dochází při laserové ablaci, transportu ablatovaného materiálu, atomizaci a ionizaci v ICP. Parametry ovlivňující frakcionaci při samotné ablaci vzorku jsou například složení a morfologie vzorku, parametry laseru a použitý nosný plyn. Frakcionaci při transportu ablatovaného materiálu ovlivňuje skupenství ablatovaného materiálu (plynné nebo pevné), velikost a tvar

ablatovaných částic a rychlost průtoku nosného plynu. Frakcionaci při atomizaci a ionizaci ovlivňuje zatížení plazmatu, složení částic, velikost a tvar částic a rychlosti průtoků plynů. Pro prvkovou frakcionaci se sledují například poměry Pb/U, Pb/Th a U/Th. Například pro certifikované referenční materiály NIST SRM 610 a NIST SRM 612 je poměr U/Th roven přibližně 1,0 [3-5, 7, 9, 10].

2.3.5 Příprava vzorku pro ablaci

Pro samotnou laserovou ablaci je důležité, aby byl vzorek dostatečně homogenní a měl dostatečně hladký povrch. Vzorky oceli a jiných slitin nemusí být nijak upravovány, protože již jsou dostatečně homogenní. Nicméně vzorky hornin již musí být upraveny, z důvodů možné nehomogenity zejména stopových prvků, které často tvoří shluky.

Pro přípravu práškových materiálů pro laserovou ablaci se nejčastěji využívá jejich lisování, či tavení do tablet. Při lisování se z práškového vzorku vytvoří tabletky s dostatečně hladkým povrchem. Pro lepší lisování se také můžou použít pojiva (například vysokomolekulární alkoholy a pryskyřice), která ale mohou způsobit kontaminaci vzorku. Při tavení vzorku je zaručena vysoká homogenita vzorku. Pro usnadnění tavení vzorku lze použít tavidla (například borax), které snižují teplotu tání vzorku, avšak jejich použití vede k naředění vzorku a mohou být možným zdrojem kontaminace.

Další méně časté způsoby přípravy vzorku jsou zalití vzorku do polymeru (pryskyřice, parafín aj.) pro zachování jeho 3D struktury. Pro přípravu zejména biologických a rostlinných materiálů pro hmotnostně spektrometrické zobrazování se využívá zmrazení vzorku při $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a jejich následné nařezání na tenké řezy (tloušťka 10–30 μm) pomocí kryomikrotomu [4, 8].

2.3.6 Kalibrace pro LA-ICP-MS metodu

Použitím laserové ablace ve spojení s ICP-MS můžeme získat užitečné informace o profilu prvků v materiálu, prostorové distribuci jednotlivých prvků v materiálu. Avšak pro jejich kvantitativní analýzu však je potřeba zvolit vhodný postup kalibrace, který potlačí odchylky způsobené především různou interakcí laserového svazku s povrchem vzorku, tvorbou reprezentativního jemného aerosolu, transportem vzniklých částic aerosolu do ICP a následným odpařením, atomizací a ionizací prvků v ICP. Proto se pro kalibraci LA-ICP-MS měření se používají následující postupy (jejich výhody a nevýhody jsou popsány v tab. II):

- Kalibrace pomocí certifikovaného referenčního materiálu (CRM) a s přidavkem interního standardu (IS)
- Kalibrace pomocí standardů s přizpůsobenou maticí neboli „*matrix-matched*“ standard
- Inkoustový tisk standardů pomocí komerčních tiskáren
- Kalibrace pomocí ablace vzorku a současného přidávání zmlženého roztoku standardu
- Kalibrace pomocí želatinových a agarózových gelů
- Izotopické zředování
- Příprava „*dried droplet*“ standardů

Tab. II Výhody a nevýhody jednotlivých kalibračních postupů [11]

Kalibrační postup	Výhody	Nevýhody
Kalibrace pomocí CRM a s přidavkem IS	Nezávislost certifikované koncentrace, přizpůsobená matrice, rychlost,	Omezená dostupnost, omezená volba kalibračního rozsahu, jednobodová kalibrace, obvykle vysušené standardy
Kalibrace pomocí laboratorně připravených standardů s přizpůsobenou maticí	Volba koncentračního rozsahu, přizpůsobená matrice, ekvivalentní obsah vody	Zdlouhavá příprava, specifická aplikace
Kalibrace pomocí inkoustových tištěných standardů	Rychlost, možnost přizpůsobení matrice, snadná přizpůsobitelnost pro nové aplikace	Doposud popsáno omezené množství aplikací pro zobrazování
Kalibrace pomocí přimíchávání aerosolu kapalného standardu k ablatovanému aerosolu	Využití standardních vodních kalibračních roztoků, rychlost, vyšší počet analytů	Doposud popsáno omezené množství aplikací pro zobrazování

Při přidání interního standardu je důležitá jeho volba. IS by měl mít podobné chování při ablaci, transportu, v ICP a v MS jako analyt a neměl by být ve vzorku obsažen, případně obsažen v nízké koncentraci.

2.4 Aplikace technik atomové spektrometrie při analýze uměleckých děl

Analýza chemického složení jednotlivých vrstev uměleckých děl (nejčastěji zaschlé vrstvy směsi sacharidů, lipidů, bílkovin a kovů) může poskytnout unikátní informace o typu použitých podkladových materiálů a barev, které mohou napomoci jednak s určením původu, pravosti uměleckých děl nebo v případě porušených děl s navržením vhodného postupu restaurování. Pro systematickou analýzu děl historického a kulturního dědictví byly doposud používány především nedestruktivní spektroskopické techniky (UV-VIS, Ramanova spektroskopie a rentgenová fluorescenční spektroskopie (XRF)), mikroskopické techniky (optická mikroskopie, skenovací elektronová mikroskopie) a mikrodestruktivní techniky (spojení hmotnostní spektrometrie s chromatografickými technikami (GC-MS a LC-MS) a s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) a laserovou ablací (LA-ICP-MS)). V případě prvkové analýzy hraje unikátní roli ICP-MS, respektive LA-ICP-MS poskytují informace o prvkovém/izotopickém profilu jednotlivých vrstev/struktur podkladů, podmaleb a pigmentů, prostorové distribuci mikro a makro prvků/izotopů heterogenních mikrovzorků uměleckých děl [12].

Tab. III Aplikace technik atomové spektrometrie při analýze uměleckých děl

Vzorek	Metoda	Výsledky	Reference
Malba na dřevě	Mössbauerova spek., SEM-EDX, XRF	Pomocí Mössbauerova spektroskopie byla analyzována červená a hnědá barva. Červená barva byla určena jako α -Fe ₂ O ₃ a hnědá jako směs α -Fe ₂ O ₃ a α -FeO(OH). Pomocí XRF byla červená barva určena jako HgS a oxidy železa, bílá jako olovnatá běloba a ZnO, černá jako uhlíková čern, hnědá jako oxidy železa, zelená jako malachit, šedá jako uhlíková čern a olovnatá běloba, žlutá a růžová jako olovnatá běloba, HgS a oxidy železa. Pomocí SEM-EDX a XRF byla bílá barva určena jako TiO ₂ a místo s prasklinou jako CaSO ₄ .	[13]
Malba na plátně	EDXRF, NMR, Ramanova spek.	Pomocí EDXRF oranžová barva určena jako Pb ₃ O ₄ , červená jako HgS, zelená a modrá jako pigmenty mědi, žlutá jako Pb ₂ SnO ₄ a černá jako HgS. Pomocí Ramanovy spektroskopie byla potvrzena žlutá barva jako Pb ₂ SnO ₄ , bílá určena jako 2 PbCO ₃ .Pb(OH) ₂ a zelená a modrá jako Cu(CH ₃ COO) ₂ .Cu(OH) ₂ . Pomocí NMR bylo určeno použité pojivo jako „Benátský terpentýn“.	[14]
Malba na glazované keramice	ICP-OES, LA-ICP-MS, SEM-EDX	Pomocí dat z LA-ICP-MS analýzy byly vzorky rozděleny do 3 skupin podle toho kde vznikly (poblíž Španělských měst Teruel a Zaragoza). Vzorky 1. skupiny byly bohaté na Cu a Mn (poblíž města Teruel), 2. skupiny na As (poblíž města Zaragoza) a 3. skupiny na Mn (mezi městy Teruel a Zaragoza).	[15]

Malba na kameni	LA-ICP-MS, Ramanova spek., SEM-EDX	Pomocí SEM-EDX a Ramanovy spektroskopie složení vzorků (15–20 % vápníku, 15–20 % uhlíku a 60 % kyslíku) odpovídalo převážně CaCO ₃ , doprovázeno nižšími koncentracemi Al, Si, Fe, K a Mg. Přibližně 50 % vzorků mělo jako pigment α -Fe ₂ O ₃ . Pomocí LA-ICP-MS bylo potvrzeno, že pigmenty jsou převážně tvořeny Fe.	[16]
Malba na plátně	Mösbauerova spek., Ramanova spek., SEM-EDX, XRF	Pomocí Mösbauerovy spektrometrie byla určena červená a hnědá barva jako oxidy železa. Pomocí Ramanovy spektroskopie určila přítomnost HgS v červené, PbO v hnědé, CdS ve žluté a Cr ₂ O ₃ v zelené barvě. Pomocí SEM-EDX bylo určeno složení jednotlivých vrstev. Vrstvy byly z ZnO, PbS a HgS, TiO ₂ a 2 PbCO ₃ .Pb(OH) ₂ . Pomocí XRF byly objeveny stopy HgS na červené a Cu(CH ₃ COO) ₂ .3 Cu(AsO ₂) ₂ na zelené barvě. Černá barva byla určena jako grafit.	[17]
Malba na kůži	Ramanova spek., SWCSV, XRF	Pomocí Ramanovy spektroskopie a XRF byla určena modrá barva jako indigo. Pomocí square wave katodické rozpouštěcí voltametrie (SWCSV) byla žlutá barva určena jako soli As ^{III} a Fe ^{III} .	[18]
Malba na plátně	FT-IR, HPLC, LIBS, Ramanova spek.	Pomocí FT-IR byla určena zelená jako CaCO ₃ , Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ a BaSO ₄ , bílá jako TiO ₂ , červená jako CaCO ₃ a Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ , žlutá barva jako PbCrO ₄ a Pb ₂ SO ₄ . Pomocí Ramanovy spektroskopie byla zelená určena jako ftalocyaninová zeleň, bílá jako TiO ₂ , červená jako naftalová červeň, žlutá jako PbCrO ₄ a modrá barva jako ultramarin. Pomocí LIBS byla určena zelená jako CaCO ₃ a BaSO ₄ , bílá jako TiO ₂ a žlutá barva jako PbCrO ₄ . Pomocí HPLC byla určena jako červená barva naftalová červeň.	[19]

Malba na dřevě	n-LC-ESI-Q-TOF, MALDI-TOF, Ramanova spek., SEM-EDX	Pomocí SEM-EDX a Ramanovy spektroskopie vzorky obsahují 2 PbCO ₃ .Pb(OH) ₂ , Pb ₃ O ₄ , HgS, α-Fe ₂ O ₃ , PbO, ultramarin a indigo. MALDI-TOF a n-LC-ESI-Q-TOF detekovaly ve vzorcích převážně kolagen, keratin a vaječné proteiny.	[20]
Malba na kameni a dřevě	FT-IR, ICP-OES, SEM-EDX	Pomocí ICP-OES, SEM-EDX a FT-IR byla určena bílá barva jako PbSO ₄ a ZnO, zelená jako CuCO ₃ .Cu(OH) ₂ , modrá jako měďnatý pigment a ultramarin, červená jako HgS, Pb ₃ O ₄ a α-Fe ₂ O ₃ , černá barva jako CuCO ₃ .Cu(OH) ₂ a PbS a žlutá barva jako FeO(OH).	[21]
Malba na plátně	LA-ICP-MS, SEM-EDX	Pomocí LA-ICP-MS a SEM-EDX byla provedeny analýzy vrstev modré barvy, kde vrchní vrstva byla tvořena berlínskou modří a 2. vrstva ftalocyaninovou modří, červené barvy, kde vrchní vrstva byla tvořena α-Fe ₂ O ₃ a 2. vrstva karmínem. Jako podklad byl použit CaCO ₃ . Dále bylo zkoumáno složení vrstev dvou míst. První obsahovalo vrstvy z HgS, karmín a PbO a druhé z HgS, zelený pigment měďi a PbO.	[22]
Čisté pigmenty, malba na plátně	LA-ICP-MS	Tato práce studovala různé vlivy na finální koncentrace prvků ve vzorku. V případě vlivu výrobce na složení CdS se u jednotlivých výrobců lišily koncentrace Cr, Mn, Zr, Ba a W. V případě vlivu podkladu byla malba bohatá na Pb a papír na Ba. V případě vlivu pojiva na vodomalbu nebo olejomalbu byly zjištěny rozdílné koncentrace V, Cr, Ni, Sn, Ta a W.	[23]

Barevné sklo	LA-ICP-MS, SEM-EDX, XRD	Pomocí LA-ICP-MS, SEM-EDX a XRD byly vzorky rozděleny do dvou hlavních skupin a druhá skupina byla ještě rozdělena do 4 podskupin. 1. skupina byla barvená mědí, skupina 2a obsahovala vyšší koncentrace Co a nižší koncentrace Ni, skupina 2a1 stejně jako 2a, akorát s vyšší koncentrací Pb, skupina 2b obsahovala vyšší koncentrace Co, Ni a Pb a skupina 2b1 stejně jako skupina 2b, akorát s vyšší koncentrací As.	[24]
Galenit, keramika, bronz	LA-MC-ICP-MS, MC-ICP-MS	Pomocí LA-MC-ICP-MS a MC-ICP-MS byla provedena izotopová analýza Pb, konkrétně ^{206}Pb , ^{207}Pb a ^{208}Pb . Na základě izotopové analýzy Pb byly poté vzorky rozděleny do 6 skupin. Zjištěné skupiny odpovídaly původu vzorků (různé provincie v Číně).	[25]
Přírodní a syntetické pigmenty	PIXE, XRD	PIXE a XRD byly úspěšně použity pro charakterizaci prvkového složení vzorků pigmentů.	[26]
Malba na plátně	DPV, FT-IR, GC, SEM-EDX	Pomocí SEM-EDX a DPV byly úspěšně charakterizovány použité pigmenty (např. $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, PbCrO_4 , Pb_3O_4 a $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$). Pomocí FT-IR a GC byly charakterizovány použité pojiva jako želatina a kasein.	[27]
Čisté pigmenty	SEM-EDS	V této práci byla vyvinuta SEM-EDS metoda pro analýzu nevodivých vzorků. SEM-EDS metoda byla poté použita pro analýzu vzorku o známé koncentraci.	[28]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Chemikálie, přístroje a pomůcky

3.1.1 Chemikálie

- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Antimon; $c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ ve 5 % HNO_3 + 1 % HF, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Arsen; $c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ ve 2 % HNO_3 , Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Baryum; $c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ ve 2 % HNO_3 , Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Cer; $c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ ve 5 % HNO_3 , Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Draslík; $c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ ve 2 % HNO_3 , Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Gadolinium; $c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ ve 2 % HNO_3 , Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Galium; $c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ ve 2 % HNO_3 , Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Germanium; $c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ ve 5 % HNO_3 + 1 % HF, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Hliník; $c = 1\,000 \pm 2 \text{ mg.l}^{-1}$ ve 5 % HNO_3 , Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Hořčík; $c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ ve 2 % HNO_3 , Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Chrom; $c = 1\,000 \pm 2 \text{ mg.l}^{-1}$ ve 2 % HNO_3 , Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Kadmium; $c = 1\,000 \pm 2 \text{ mg.l}^{-1}$ ve 2 % HNO_3 , Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Kobalt; $c = 1\,000 \pm 2 \text{ mg.l}^{-1}$ ve 2 % HNO_3 , Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Lanthan; $c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ ve 2 % HNO_3 , Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Mangan; $c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ ve 2 % HNO_3 , Analytika spol. s.r.o., Praha.

- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Měď; $c = 1\,000 \pm 2 \text{ mg.l}^{-1}$ ve 2 % HNO_3 , Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Molybden; $c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ ve 2 % NH_4OH , Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Neodym; $c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ ve 2 % HNO_3 , Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Nikl; $c = 1\,000 \pm 2 \text{ mg.l}^{-1}$ ve 2 % HNO_3 , Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Niob; $c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ ve 5 % $\text{HNO}_3 + 1 \text{ % HF}$, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Olovo; $c = 1\,000 \pm 2 \text{ mg.l}^{-1}$ ve 2 % HNO_3 , Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Stroncium; $c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ ve 2 % HNO_3 , Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Tantal; $c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ ve 5 % $\text{HNO}_3 + 1 \text{ % HF}$, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Thorium; $c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ ve 5 % HNO_3 , Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Titan; $c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ ve 5 % $\text{HNO}_3 + 1 \text{ % HF}$, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Uran; $c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ ve 2 % HNO_3 , Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Vanad; $c = 1\,000 \pm 2 \text{ mg.l}^{-1}$ ve 2 % HNO_3 , Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Vápník; $c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ ve 2 % HNO_3 , Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Wolfram; $c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ ve 2 % NH_4OH , Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Zinek; $c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ ve 2 % HNO_3 , Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Zirkonium; $c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ ve 5 % $\text{HNO}_3 + 1 \text{ % HF}$, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Železo; $c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ ve 2 % HNO_3 , Analytika spol. s.r.o., Praha.

- Jednoprvkový CRM Certipur® Ruť ICP Standard; $c = 1\,000\text{ mg.l}^{-1}$ ($948 \pm 8\text{ mg.kg}^{-1}$) ve 10 % HCl, Merck s.r.o., Německo.
- Jednoprvkový CRM Certipur® Zlato ICP Standard; $c = 1\,000\text{ mg.l}^{-1}$ ($969 \pm 5\text{ mg.kg}^{-1}$) ve 7 % HCl, Merck s.r.o., Německo.
- Certifikovaný referenční materiál jezerní voda TM-25.6, šarže: 0918, Environment and Climate Change Canada, Kanada
- Certifikovaný referenční materiál jezerní voda TMDA-64.3, šarže: 0317, Environment and Climate Change Canada, Kanada
- Certifikovaný referenční materiál Metals in Soil, šarže: LRAA1722, Sigma-Aldrich, USA
- Certifikovaný referenční materiál BCR-2, U.S. Geological Survey, USA*
- Certifikovaný referenční materiál NIST SRM 610, National Institute of Standards & Technology, USA*
- Certifikovaný referenční materiál NCS DC 60102 (GBW03101a) „Clay“, NCS Testing Technology Co., Ltd., Čína*
- Certifikovaný referenční materiál NCS DC 60105 (GBW03103) „Clay“, NCS Testing Technology Co., Ltd., Čína*
- Ladicí roztok pro ICP-MS (7500 Series PA Tuning 1); As, Be, Cd, Zn; $c = 20\text{ mg.l}^{-1}$, Mg, Ni, Pb; $c = 10\text{ mg.l}^{-1}$, Al, Ba, Bi, Co, Cr, Cu, In, Li, Lu, Mn, Na, Sc, Sr, Th, Tl, U, V; $c = 5\text{ mg.l}^{-1}$, Y, Yb; $c = 2,5\text{ mg.l}^{-1}$, Agilent Technologies, USA.
- Ladicí roztok pro ICP-MS (7500 Series PA Tuning 2); Ge, Mo, Pd, Ru, Sb, Sn; $c = 10\text{ mg.l}^{-1}$, Ir, Ti; $c = 5\text{ mg.l}^{-1}$, Agilent Technologies, USA.
- Ladicí roztok pro ICP-MS; Ce, Co, Li, Tl, Y; $c = 10\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$, Agilent Technologies, USA.
- Kyselina dusičná Analpure®, 67 %, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Kyselina fluorovodíková Analpure®, 48 %, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Peroxid vodíku p.a.+, 30 %, Analytika spol. s.r.o., Praha.

* Certifikovaná hodnota včetně nejistoty měření byla pro prvky, které nejsou obsaženy v daných certifikátech o analýze, získána z databáze GeoReM (http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample_query_pref.asp) provozované Max-Planck-Institut für Chemie, Mohuč, Německo.

3.1.2 Přístroje

- DXR2 Ramanův mikroskop, Thermo Scientific, USA
- Agilent 7700x ORS-ICP-MS, Agilent Technologies, Japonsko
- Analyte G2 LA systém s ArF excimerovým laserem (193 nm), Photon Machines, USA
- Přenosný XRF Vanta, Olympus, USA
- Milestone MLS 1200 Mega mikrovlnný rozkladný systém, Milestone, Itálie
- Přístroj na přípravu deionizované vody, Milli-Q® Reference systém, Millipore, Francie
- Elektronické váhy Mettler Toledo New Classic MS, Mettler Toledo, Švýcarsko
- Hydraulický lis H-62, Trystom, Olomouc

3.1.3 Pomůcky

- Skleněné a plastové laboratorní nádobí
- Teflonové kelímky na rozklad s teflonovými víčky
- Automatické pipety, špičky na automatické pipety
- Sada na lisování tablet
- Achátová třecí miska
- Mikroskopická sklíčka

Veškeré skleněné i plastové nádobí použité k přípravě standardů a vzorků bylo před použitím ponecháno 24 hodin v 10 % kyselině dusičné. Následně bylo několikrát promyto deionizovanou vodou, vysušeno v sušárně a poté skladováno v uzavíratelných plastových sáčkách, a to z důvodů zabránění kontaminace z okolního prostředí.

3.1.4 Analyzované vzorky

Multimodální přístup byl aplikován na analýzu vzorku červené hlíny „*Bolo Armeno Zecchi*“ a 3 mikrovzorky červených hlinek odebrané z odlišných historických maleb na území České republiky:

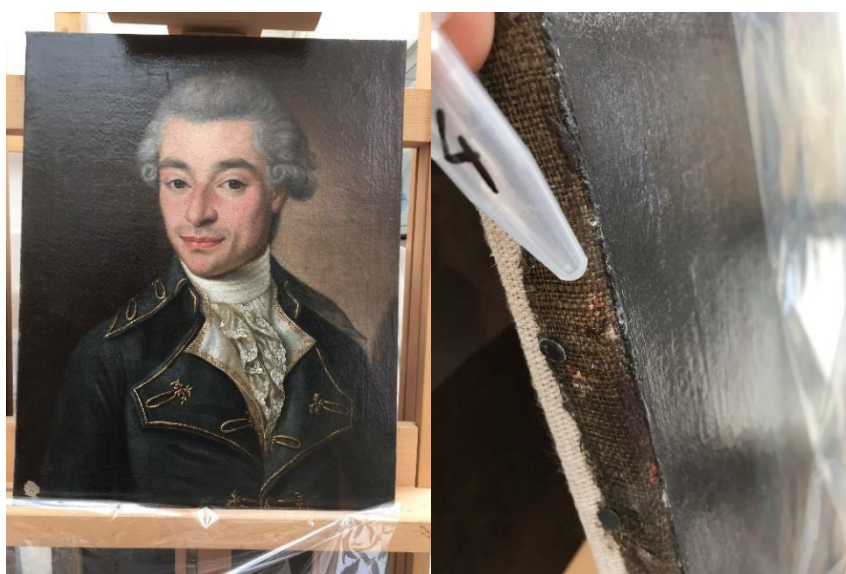
Vzorek červené hlíny „*Bolo Armeno Zecchi*“ – Hlína Arménskému typu „*Bolo Armeno Zecchi*“ byla získána z Katedry dějin umění Filozofické fakulty Univerzity Palackého v Olomouci a byla využita pro vývoj a optimalizaci jednotlivých metod (LA-ICP-MS, ICP-MS, XRF).

Vzorek č. 1: **název** – Panna Maria Křtinská, **autor** – neznámý, **datace** – 1725, **rozměry** – výška 135 cm, šířka 99 cm, **technika** – olejomalba na plátně, **majitel** – Arcibiskupství Olomoucké, **umístění** – obec Křtiny, okres Blansko



Obr. 6 Vzorek č. 1: Obraz (vlevo) a místo odběru vzorku (vpravo)

Vzorek č. 4: **název** – Portrét šlechtice v bílé paruce, **autor** – neznámý, **datace** – konec 18. století, **rozměry** – výška 54 cm, šířka 42,5 cm, **technika** – olejomalba na plátně, **majitel** – hrad Locket, **umístění** – hrad Locket, okres Sokolov



Obr. 7 Vzorek č. 4: Obraz (vlevo) a místo odběru vzorku (vpravo)

Vzorek č. 6: název – neznámý, autor – neznámý, datace – polovina 18. století, rozměry – výška 76 cm, šířka 51 cm, technika – olejomalba na plátně, majitel – hrad Locket, umístění – hrad Locket, okres Sokolov



Obr. 8 Vzorek č. 6: Obraz (vlevo) a místo odběru vzorku (vpravo)

3.1.5 LA-ICP-MS a ICP-MS

Pro LA-ICP-MS analýzy bylo využito laserového ablačního systému Analyte G2 vybaveného nanosekundovým ArF excimerovým laserem o vlnové délce 193 nm, dvou objemovou ablační komorou HelEx II a barevnou HD CCD kamerou. K propojení laserové ablace s 7700x ORS-ICP-MS vybaveného oktapólovou kolizně/reakční celou pracující v heliovém modu (eliminace spektrálních interferencí) byla využita Tygon® hadička (4 mm x 1,2 m). Před vlastní LA-ICP-MS analýzou byla provedena optimalizace parametrů laserové ablace (energie laseru a frekvence) a ORS-ICP-MS (optimalizace průtoku kolizního plynu přes kolizně/reakční celou) pro účely minimalizace frakcionace a zvýšení intenzity signálu (detailně popsáno v následujících odstavcích).

Pro získání celkových koncentrací prvků ve vzorcích hlinek bylo využito konvenční roztokové ICP-MS analýzy, která zahrnovala mikrovlnný rozklad v uzavřeném systému (MLS 1200 Mega). Optimalizované parametry pro LA-ICP-MS jsou shrnuty v tab. IV, zatímco pro ICP-MS jsou uvedeny v tab. V.

Optimalizace energie laseru

Energie laseru byla testována v rozmezí 0,53–8,47 J.cm⁻² (po 1,06 J.cm⁻² od hodnoty 1,06 J.cm⁻²). Optimalizace byla naměřena na CRM „*Metals in Soil*“. Optimalizace se prováděla s velikostí laserového svazku 150 μm, rychlostí posunu 150 μm.s⁻¹, frekvencí 20 Hz a průtokem He kolizně/reakční celou 2,0 ml.min⁻¹. Sběr LA-ICP-MS dat trval 70 sekund, z čehož prvních 10 sekund a posledních 20 sekund byla sbírána data pro pozadí.

Optimalizace průtoku He kolizně/reakční celou

Pro optimalizaci byl testován průtok He kolizně/reakční celou, a to v rozmezí 0,0–4,0 ml.min⁻¹ (po 0,5 ml.min⁻¹). Optimalizace byla naměřena na CRM „*Metals in Soil*“. Optimalizace se prováděla s velikostí laserového svazku 150 μm, rychlostí posunu 150 μm.s⁻¹, frekvencí 20 Hz a optimalizovanou energií laseru 3,71 J.cm⁻². Sběr LA-ICP-MS dat trval 70 sekund, z čehož prvních 10 sekund a posledních 20 sekund byla sbírána data pro pozadí.

Tab. IV Parametry nastavení LA-ICP-MS

Parametr	Metoda	
	A („No gas“)	B („He“)
Hustota zářivé energie laseru (J.cm ⁻²)	3,71	3,71
Frekvence (Hz)	20	20
Abláční mód	bodová analýza a liniový sken	bodová analýza a liniový sken
Průměr laserového paprsku (μm)	150	150
Rychlost pohybu vzorku (μm.s ⁻¹)	30 a 150	30 a 150
Vzdálenost mezi liniemi (μm)	170	170
Nosný plyn He (l.min ⁻¹)	0,65	0,65
Příkon RF generátoru (W)	1 200	1 200
Vnější plazmový plyn (l.min ⁻¹)	15,0	15,0
Střední plazmový plyn (l.min ⁻¹)	0,9	0,9
Pomocný plazmový plyn (l.min ⁻¹)	0,75	0,75
Integrační čas prvků (s)	0,05 (Mg, Al, Si, K)	0,05 (Al, Si, Ca, Ti V)
	0,1 (Nb, Cd, Sb, Ba, La, Ce, Nd Pb, Th, U)	0,1 (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Sr, Zr)
Měřené izotopy*	²⁴ Mg, ²⁷ Al, ²⁸ Si, ³⁹ K, ⁹³ Nb, ¹¹¹ Cd, ¹²¹ Sb, ¹³⁷ Ba, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴⁶ Nd, ²⁰⁸ Pb, ²³² Th, ²³⁸ U	²⁷ Al, ²⁸ Si, ⁴³ Ca, ⁴⁷ Ti, ⁵¹ V, ⁵² Cr, ⁵⁵ Mn, ⁵⁶ Fe, ⁵⁹ Co, ⁶⁰ Ni, ⁶³ Cu, ⁶⁶ Zn, ⁶⁹ Ga, ⁷² Ge, ⁷⁵ As, ⁸⁸ Sr, ⁹⁰ Zr
Průtok He kolizně/reakční celou (l.min ⁻¹)	0,0	2,0

*Všechny LA-ICP-MS výsledky byly korigovány na Si (interní standard).

Tab. V Parametry nastavení ICP-MS

Parametr	Metoda	
	A, B	C
Příkon RF generátoru (W)	1 550	1 550
Vnější plazmový plyn (l.min ⁻¹)	15,0	15,0
Střední plazmový plyn (l.min ⁻¹)	0,9	0,9
Nosný plazmový plyn (l.min ⁻¹)	1,05	1,03
Integrační čas prvků (s)	0,1	0,1
Integrační čas interních standardů (s)	0,1	0,1
Měřené izotopy*	²⁴ Mg, ⁴⁷ Ti, ⁵¹ V, ⁵² Cr, ⁵⁵ Mn, ⁶⁰ Ni, ⁶³ Cu, ⁶⁶ Zn, ⁶⁹ Ga, ⁷² Ge, ⁷⁵ As, ⁸⁸ Sr, ⁹⁰ Zr, ⁹³ Nb, ⁹⁵ Mo, ¹¹¹ Cd, ¹²¹ Sb, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁸¹ Ta, ¹⁸² W, ¹⁹⁷ Au, ²⁰² Hg, ²⁰⁸ Pb, ²³² Th, ²³⁸ U	²⁷ Al, ³⁹ K, ⁴³ Ca, ⁵⁶ Fe, ⁵⁹ Co, ¹³⁷ Ba
Interní standardy	⁴⁵ Sc, ⁸⁹ Y, ¹¹⁵ In, ¹⁵⁹ Tb, ²⁰⁹ Bi	⁴⁵ Sc, ⁸⁹ Y, ¹¹⁵ In, ¹⁵⁹ Tb
Průtok He kolizně/reakční celou (l.min ⁻¹)	5,0	4,3

* Pro korekci nespektrálních interferencí bylo využito pětice interních standardů pokrývajících celý hmotnostní rozsah analyzovaných prvků, a to skandium (Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As), ytrium (Sr, Zr, Nb a Mo), indium (Cd, Sb, Ba, La, Ce), terbium (Nd, Gd, Ta, W, Au) a bismut (Hg, Pb, Th, U)

3.2 Příprava vzorků pro Ramanovu spektroskopii a rentgenovou fluorescenci

Pro Ramanovu spektroskopii a rentgenovou fluorescenci bylo naváženo přesně asi 200 mg vzorku červené hlínky Arménského typu „*Bolo Armeno Zecchi*“ a homogenizováno v achátové třecí misce s tloučkem. Poté byly z homogenizovaného materiálu vylisovány tabletky o průměru 13 mm a výšce 2 mm při tlaku 70 kN po dobu 5 minut. Takto připravený vzorek byl následně použit pro měření pomocí Ramanovy spektroskopie a XRF. Reálné mikrovzorky č. 1,4 a 6 byly měřeny bez přípravy.

Vzorek pro Ramanovu spektroskopii se položil na mikroskopické sklíčko, které se vloží do Ramanova mikroskopu. Vzorek pro XRF se položil na měřící okénko přenosného XRF.

3.3 Příprava vzorků pro LA-ICP-MS metodu

Vzorku červené hlíny Arménského typu „*Bolo Armeno Zecchi*“ a CRM bylo pro LA-ICP-MS naváženo přesně asi 100 mg a homogenizováno v achátové třecí misce s tloučkem. Poté byly z homogenizovaného materiálu vylisovány tabletky o průměru 13 mm a výšce 2 mm při tlaku 70 kN po dobu 5 minut. Takto připravené vzorky byly následně nalepeny pomocí oboustranné lepicí pásky na sklíčko a poté byly analyzovány pomocí LA-ICP-MS. Reálné mikrovzorky č. 1, 4 a 6 byly pouze nalepeny pomocí oboustranné lepicí pásky na sklíčko a poté byly analyzovány pomocí LA-ICP-MS.

3.4 Příprava vzorků pro roztokovou ICP-MS metodu

Do teflonových nádobek bylo naváženo přesně asi 20 mg zhomogenizovaného vzorku a přidáno 3 ml 67 % kyseliny dusičné, 1 ml 30 % peroxidu vodíku a 125 µl 48 % kyseliny fluorovodíkové. Teflonové nádobky byly uzavřeny teflonovými víčky a umístěny do mikrovlnného rozkladného systému Milestone MLS 1200 Mega. Pro mineralizaci byl použit předem optimalizovaný program viz. tab. VI. Po mikrovlnné mineralizaci a vyhládnutí mineralizačních nádobek na laboratorní teplotu byl převeden vzniklý mineralizát do 25 ml odměrných baněk, které byly doplněny pomocí deionizované vody po rysku. Po převedení vzorku byly mineralizační teflonové nádobky několikrát promyty deionizovanou vodou a následně bylo do nich napipetovány 3 ml 67 % kyseliny dusičné a byl proveden kompletní proces mineralizace (čistící krok). Slepý vzorek byl připraven stejně jako reálné vzorky, kdy do mineralizačních teflonových kelímků byla napipetována jen rozkladná směs kyseliny dusičné, fluorovodíkové a peroxidu vodíku.

Tab. VI Program pro rozklad vzorků (vlevo) a čisticí krok (vpravo)

Krok č.	Doba trvání kroku (min)	Výkon (W)	Krok č.	Doba trvání kroku (min)	Výkon (W)
1	2	250	1	10	600
2	2	0	Ventilace	5 minut	
3	5	400			
4	2	0			
5	2	500			
6	2	0			
7	6	600			
Ventilace	5 minut				

3.5 Příprava kalibračních standardů, interního standardu a QC vzorků

Pro přípravu kalibračních roztoků pro roztokovou ICP-MS analýzu byly využity jednoprvkové CRM „vodné kalibrační roztoky“ ASTASOL® (Sb, As, Ba, Ce, K, Gd, Ga, Ge, Al, Mg, Cr, Cd, Co, La, Mn, Cu, Mo, Nd, Ni, Nb, Pb, Sr, Ta, Th, U, V, Ca, W, Zn, Zr a Fe) a jednoprvkové CRM Certipur® (Hg a Au) o koncentrací 1,000 g.l⁻¹. Pro přípravu kalibračních roztoků byly použity 10 a 25 ml skleněné odměrné baňky, pipetovací špičky a plastové kelímky předem předpřipravené pro stopovou analýzu prvků. Při přípravě bylo v jednom zředovacím kroku uplatněno maximálně 100násobné ředění a kalibrační standardy byly okyseleny kyselinou dusičnou tak, aby obsah kyseliny odpovídal připraveným vzorkům. Kalibrace pro ORS-ICP-MS stanovení se skládala z 9 kalibračních roztoků o koncentracích 0; 0,5; 1; 5; 10; 50; 100; 500 a 1 000 µg.l⁻¹ pro Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ge, Nb, Mo, Cd, Sb, La, Ce, Nd, Gd, Ta, W, Au, Hg, Pb, Th a U (Metoda A), 0; 5; 10; 50; 100; 500; 1 000; 5 000 a 10 000 µg.l⁻¹ pro Mg, Ti, V, Ga, As, Sr a Zr (Metoda B) a Al, K, Ca, Fe, Co a Ba (Metoda C).

Roztok interního standardu o koncentraci 100 µg.l⁻¹ (Sc, Y, In, Tb a Bi) byl připraven 100násobným ředěním zásobního roztoku interního standardu pro ICP-MS (INT MIX 1) o koncentraci 10 mg.l⁻¹.

Navíc pro zajištění kontroly kvality naměřených výsledků byly použity certifikované referenční materiály jezerní vody TM-25.6 (certifikované koncentrace v rozmezí 15,9 µg.l⁻¹ pro Ni a 76,0 µg.l⁻¹ pro Sr) a TMDA-64.3 (certifikované koncentrace v rozmezí 50,5 µg.l⁻¹

pro Ga a 628 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ pro Sr), které byly jakožto QC vzorky opakovaně měřeny v průběhu ICP-MS analýzy (každá 10. analýza).

3.6 Validace roztokové ICP-MS metody

Parametry linearita, pravdivost, preciznost, mez detekce a mez stanovitelnosti byly vybrány pro validaci roztokové ICP-MS metody. Z důvodu nedostupnosti CRM, který by měl certifikované hodnoty pro všechny měřené prvky a odpovídal složením a rozsahem koncentrací pro analyzované prvky ve vzorku, byly vybrány CRM „BCR-2“ a CRM „Metals in Soil“. V CRM „BCR-2“ byly měřeny prvky Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Zr, Nb, Mo, La, Ce, Nd, Gd, Pb, Th a U a v CRM „Metals in Soil“ prvky Zn, Ge, As, Sr, Cd, Sb, Ba, Ta, W, Au a Hg.

3.6.1 Linearita

9 kalibračních roztoků o koncentracích 0; 0,5; 1; 5; 10; 50; 100; 500 a 1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ pro prvky Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ge, Nb, Mo, Cd, Sb, La, Ce, Nd, Gd, Ta, W, Au, Hg, Pb, Th a U (Metoda A) a 0; 5; 10; 50; 100; 500; 1 000; 5 000 a 10 000 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ pro prvky Mg, Ti, V, Ga, As, Sr a Zr (Metoda B) a Al, K, Ca, Fe, Co a Ba (Metoda C) bylo využito pro vyhodnocení parametru linearita.

Akceptační kritérium: lineární závislost kalibrační křivky, $R \geq 0,99$.

3.6.2 Pravdivost

6 nezávisle připravených vzorků dvou CRM „BCR-2“ pro prvky Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Zr, Nb, Mo, La, Ce, Nd, Gd, Pb, Th a U a CRM „Metals in Soil“ pro prvky Zn, Ge, As, Sr, Cd, Sb, Ba, Ta, W, Au a Hg bylo použito pro vyhodnocení parametru pravdivost. Avšak pro prvky Ge, Ta, W a Au nebylo možné získat certifikované hodnoty včetně nejistoty měření, proto byla pravdivost získána na základě analýzy 6 nezávisle připravených vzorků CRM „Metals in Soil“ obohacených o koncentraci 12,5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pro uvedené kovy. Pravdivost je vyjádřena pomocí výtěžnosti (v procentech), která byla vypočítaná na základě následující rovnice (4):

$$\text{Výtěžnost (\%)} = \frac{c}{c_{cert.}} * 100 \quad (4)$$

kde c je naměřená koncentrace ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) a $c_{cert.}$ je certifikovaná hodnota koncentrace ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) získaná z certifikátu pro příslušný CRM.

Akceptační kritérium: výtěžnost 80–120 %.

3.6.3 Preciznost (opakovatelnost)

6 nezávisle připravených vzorků dvou CRM „BCR-2“ pro prvky prvky Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Zr, Nb, Mo, La, Ce, Nd, Gd, Pb, Th a U a CRM „Metals in Soil“ pro prvky Zn, Ge, As, Sr, Cd, Sb, Ba, Ta, W, Au a Hg bylo využito pro vyhodnocení parametru preciznost. Avšak pro prvky Ge, Ta, W a Au byla preciznost získána na základě analýzy 6 nezávisle připravených vzorků CRM „Metals in Soil“ obohacených o koncentraci $12,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pro uvedené kovy. Preciznost byla vyhodnocena za podmínek opakovatelnosti a byla vyjádřena pomocí relativní směrodatné odchylky (v procentech) vypočítané na základě následující rovnice (5):

$$RSD (\%) = \frac{\sigma}{\bar{x}} * 100 \quad (5)$$

kde σ je směrodatná odchylka a \bar{x} je průměr získaný ze šestice měření.

Akceptační kritérium: $RSD \leq 20 \%$.

3.6.4 Mez detekce a stanovitelnosti

6 nezávisle připravených slepých vzorků pro prvky Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Sr, Zr, Nb, Mo, Cd, Sb, Ba, La, Ce, Nd, Gd, Ta, W, Au, Hg, Pb, Th a U bylo využito pro vyhodnocení parametrů mez detekce a stanovitelnosti. Pro výpočet mezí detekce a stanovitelnosti byly použity následující rovnice (6) a (7):

$$LOD = \bar{x} + 3\sigma \quad (6)$$

$$LOQ = \bar{x} + 10\sigma \quad (7)$$

kde \bar{x} je průměrná naměřená koncentrace v 6 slepých vzorcích ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) a σ je směrodatná odchylka měření 6 slepých vzorků.

3.7 Ramanova spektroskopie

Jako první metoda v multimodálním přístupu k analýze reálných vzorků byla použita Ramanova spektroskopie pomocí DXR2 Ramanova mikroskopu. Parametry nastavení měření pomocí Ramanovy spektroskopie jsou uvedeny v tab. VII.

Tab. VII Parametry nastavení měření pomocí Ramanovy spektroskopie

Vlnová délka laseru (nm)	785
Energie laseru (mW)	1
Aparatura	50 μm Slit
Expozice (s)	2
Expozice vzorku (s)	10

3.8 XRF

Poté multimodální přístup k analýze reálných vzorků pokračoval pomocí přenosného XRF spektrometru. Parametry nastavení měření pomocí XRF spektrometrie jsou uvedeny v tab. VIII.

Tab. VIII Parametry nastavení měření pomocí XRF spektrometru

Excitační zdroj	Rh-W
Energie excitačního zdroje (kV)	8–40
Čas analýzy (s)	600
Kolimátor (mm)	9
Mód	Geochemický

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Roztoková analýza

4.1.1 Semikvantitativní analýza

První použitou metodou byla semikvantitativní roztoková ICP-MS analýza poskytující informace o přibližné koncentraci 250 prvků (od Li až po U) přítomných v neznámých vzorcích od stopových koncentrací v řádu ng/l. Na základě výsledků semikvantitativní analýzy hlínky Arménského typu bylo vybráno 34 prvků, které se nacházely ve vzorku o koncentraci vyšší než 1 ng/l, které byly kvantitativně stanoveny pomocí LA-ICP-MS a roztokové ICP-MS. Jedná se o prvky Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Sr, Zr, Nb, Mo, Cd, Sb, Ba, La, Ce, Nd, Gd, Ta, W, Au, Hg, Pb, Th a U.

4.2 Validace roztokové ICP-MS metody

Pro validaci metody byly vybrány parametry linearita, pravdivost, preciznost a mez detekce a stanovitelnosti.

4.2.1 Linearita

Měření bylo provedeno na 9 kalibračních roztocích o koncentracích 0; 0,5; 1; 5; 10; 50; 100; 500 a 1 000 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pro prvky Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ge, Nb, Mo, Cd, Sb, La, Ce, Nd, Gd, Ta, W, Au, Hg, Pb, Th a U (Metoda A) a 0; 5; 10; 50; 100; 500; 1 000; 5 000 a 10 000 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pro prvky Mg, Ti, V, Ga, As, Sr a Zr (Metoda B) a Al, K, Ca, Fe, Co a Ba (Metoda C).

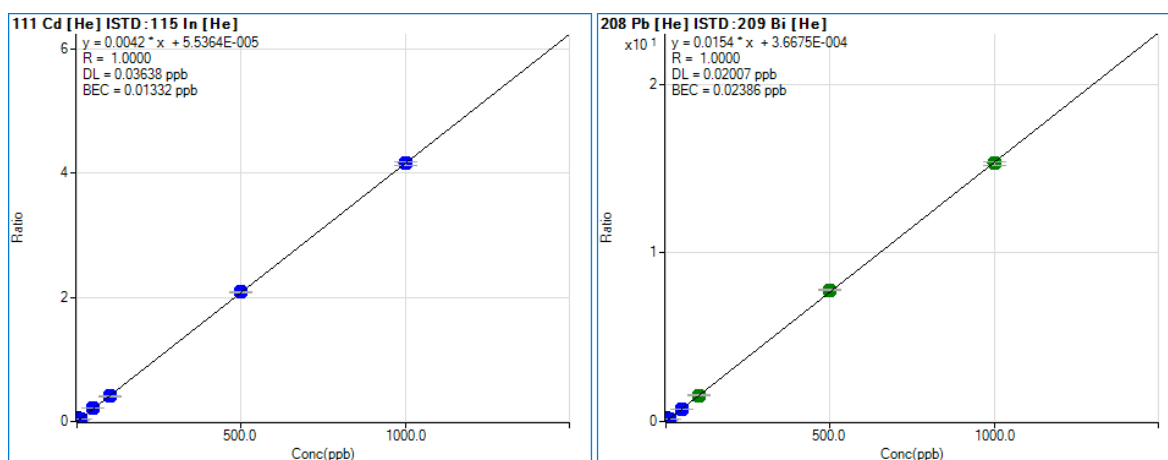
Hodnoty získaných korelačních koeficientů a splnění akceptačního kritéria pro analyzované prvky jsou prezentovány v tab. IX. Grafy kalibračních závislostí pro prvky pokrývající celou hmotnostní škálu analyzovaných prvků (metoda A, B, C) jsou prezentovány na obr. 9 až obr. 11.

Akceptační kritérium: lineární závislost kalibrační křivky, $R \geq 0,99$.

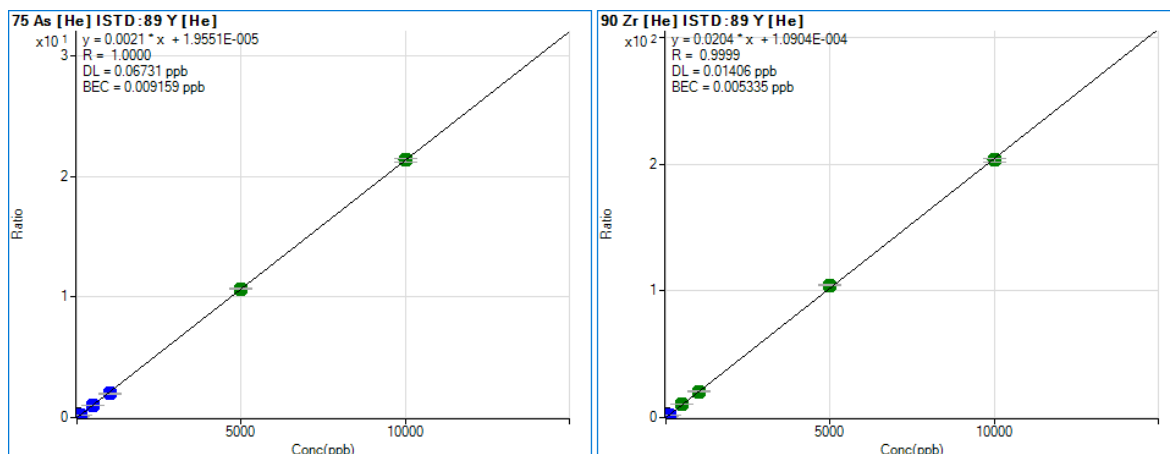
Tab. IX Linearita

Prvek	Korelační koeficient (R)	Akceptační kritérium	Prvek	Korelační koeficient (R)	Akceptační kritérium
Mg	1,0000	✓	Zr	1,0000	✓
Al	1,0000	✓	Nb	0,9999	✓
K	0,9997	✓	Mo	0,9998	✓
Ca	0,9999	✓	Cd	1,0000	✓
Ti	1,0000	✓	Sb	0,9995	✓
V	0,9999	✓	Ba	1,0000	✓
Cr	0,9999	✓	La	1,0000	✓
Mn	0,9999	✓	Ce	1,0000	✓
Fe	0,9998	✓	Nd	0,9996	✓
Co	0,9998	✓	Gd	0,9998	✓
Ni	0,9998	✓	Ta	0,9997	✓
Cu	0,9999	✓	W	1,0000	✓
Zn	1,0000	✓	Au	0,9997	✓
Ga	0,9996	✓	Hg	1,0000	✓
Ge	1,0000	✓	Pb	1,0000	✓
As	1,0000	✓	Th	1,0000	✓
Sr	0,9999	✓	U	1,0000	✓

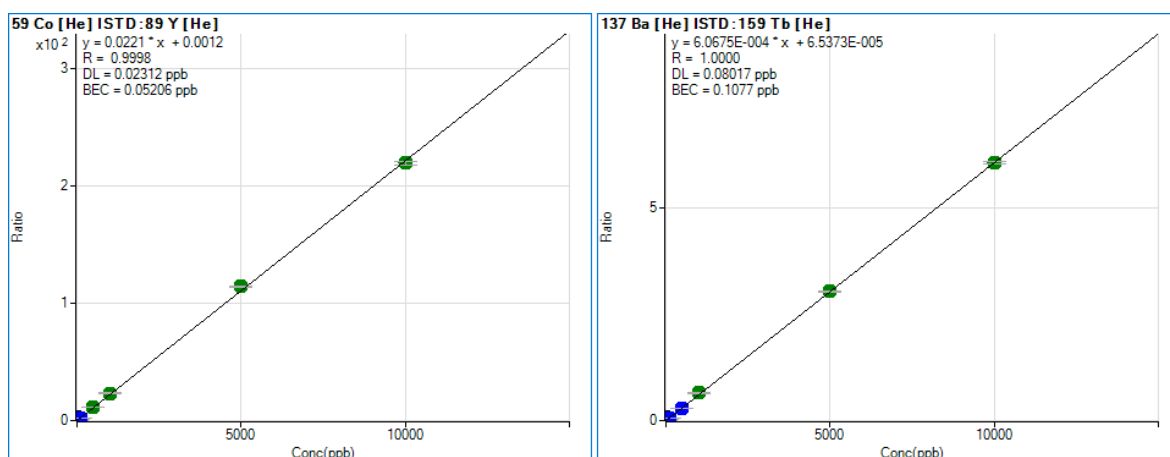
✓ - splněno



Obr. 9 Kalibrační závislost pro kadmium a olovo (Metoda A). Modře označené body kalibrační přímky byly změřené v pulzním módu detektoru, zatímco zelené v módu analogovém.



Obr. 10 Kalibrační závislost pro arsen a zirkon (Metoda B). Modře označené body kalibrační přímky byly změřené v pulzním módu detektoru, zatímco zelené v módu analogovém.



Obr. 11 Kalibrační závislost pro kobalt a baryum (Metoda C). Modře označené body kalibrační přímky byly změřené v pulzním módu detektoru, zatímco zelené v módu analogovém.

Závěr: Hodnoty korelačních koeficientů se pohybovaly od 0,9995 pro Sb do 1,0000 pro Mg, Al, Ti, Zn, Ge, As, Zr, Cd, Ba, La, Ce, W, Hg, Pb, Th a U. Akceptační kritéria pro linearitu byla splněna pro všechny prvky po celou dobu měření na přístroji ICP-MS.

4.2.2 Pravdivost

Parametr pravdivost byl vyhodnocen pomocí měření 6 nezávisle připravených vzorků dvou CRM „BCR-2“ pro prvky Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Zr, Nb, Mo, La, Ce, Nd, Gd, Pb, Th a U a CRM „Metals in Soil“ pro prvky Zn, Ge, As, Sr, Cd, Sb, Ba, Ta, W, Au a Hg. Avšak pro prvky Ge, Ta, W a Au nebylo možné získat certifikované hodnoty včetně nejistoty měření, proto byla pravdivost získána na základě analýzy

6 nezávisle připravených vzorků CRM „Metals in Soil“ obohacených o koncentraci 12,5 µg.g⁻¹ pro uvedené kovy. Hodnoty výtěžnosti jsou prezentovány v tab. X a tab. XI.

Akceptační kritérium: výtěžnost 80–120 %.

Tab. X Hodnoty pro "Pravdivost" pro CRM "BCR-2"

Prvek	Certifikovaná hodnota	Naměřená hodnota	Výtěžnost (%)	Akceptační kritérium
	($\bar{X} \pm U$, µg.g ⁻¹)	($\bar{X} \pm 2s$, µg.g ⁻¹)		
Mg	21 600 ± 300	36 567 ± 3 512	169	✗
Al	71 400 ± 1 000	69 514 ± 13 612	97	✓
K	14 900 ± 400	11 480 ± 1 328	77	✗
Ca	50 900 ± 800	55 828 ± 1 963	110	✓
Ti	13 500 ± 300	13 312 ± 1 061	99	✓
V	416 ± 14	439 ± 8	106	✓
Cr	18 ± 2	16,2 ± 1,9	90	✓
Mn	1 520 ± 60	1 516 ± 112	100	✓
Fe	96 500 ± 1 500	93 472 ± 2 787	97	✓
Co	37 ± 3	33,7 ± 1,1	91	✓
Ni	12,57 ± 0,3	11,8 ± 1,2	94	✓
Cu	19 ± 2	17,7 ± 0,4	93	✓
Ga	23 ± 2	19,1 ± 7,0	83	✓
Zr	188 ± 16	199 ± 12	106	✓
Nb	12,44 ± 0,2	12,7 ± 0,7	101	✓
Mo	248 ± 17	267 ± 39	108	✓
La	25 ± 1	5,9 ± 0,4	24	✗
Ce	53 ± 2	25,3 ± 1,5	48	✗
Nd	28 ± 2	10,2 ± 0,3	36	✗
Gd	6,8 ± 0,3	2,6 ± 0,2	39	✗
Pb	11 ± 2	10,9 ± 1,5	99	✓
Th	6,2 ± 0,7	0,6 ± 0,1	10	✗
U	1,69 ± 0,19	1,7 ± 0,1	97	✓

✓ - splněno, ✗ - nesplněno, \bar{X} – průměr měření, U – rozšířená nejistota, s – směrodatná odchylka

Tab. XI Hodnoty pro "Pravdivost" pro CRM "Metals in Soil"

Prvek	Certifikovaná hodnota	Naměřená hodnota	Výtěžnost (%)	Akceptační kritérium
	$(\bar{X} \pm U, \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$(\bar{X} \pm 2s, \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		
Zn	173 ± 4,44	170 ± 7	98	✓
Ge	12,5 (spike)	11,5 ± 2,5	92	✓
As	161 ± 3,58	150 ± 6	93	✓
Sr	227 ± 13,6	229 ± 8	101	✓
Cd	190 ± 3,85	190 ± 7	100	✓
Sb	100,00 ± 11,5	155 ± 9	155	✗
Ba	351 ± 9,53	353 ± 88	101	✓
Ta	12,5 (spike)	12,4 ± 1,0	99	✓
W	12,5 (spike)	11,1 ± 1,0	89	✓
Au	12,5 (spike)	11,4 ± 1,1	91	✓
Hg	15,9 ± 0,468	15,6 ± 0,6	98	✓

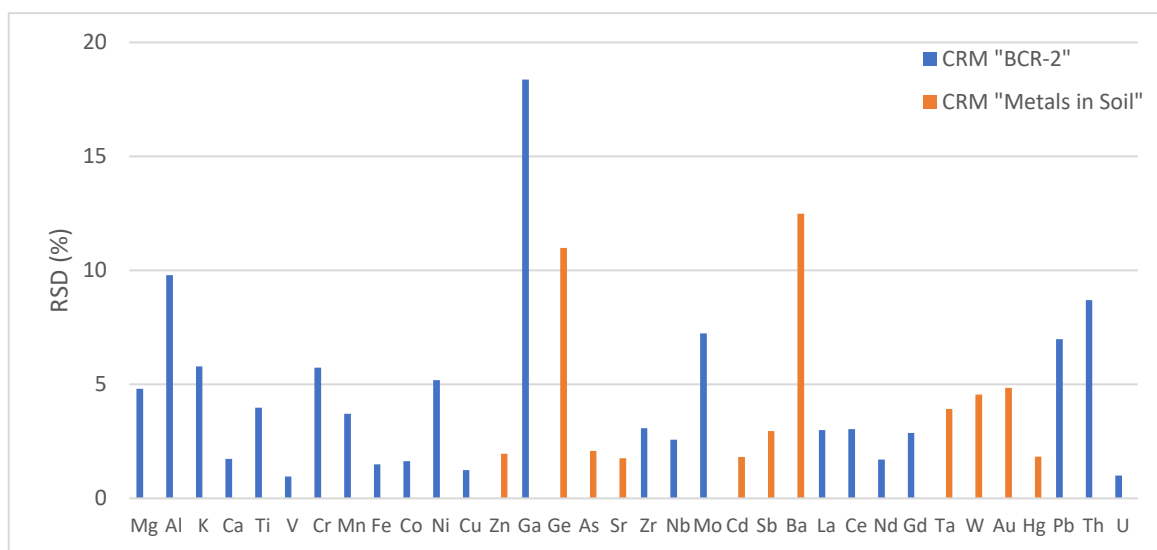
✓ - splněno, ✗ - nesplněno, \bar{X} – průměr měření, U – rozšířená nejistota, s – směrodatná odchylka

Závěr: Akceptační kritérium bylo splněno u 26 z 34 prvků. Prvky Mg, K, La, Ce, Nd, Gd a Th nesplňují akceptační kritérium pravděpodobně kvůli nízké navážce vzorku (20 mg) použité pro ICP-MS (La, Ce, Nd, Gd a Th) a/nebo nevhodnosti použitého mikrovlnného rozkladu a rozkladné směsi. ICP-MS metoda byla vyvíjena a validována pro účely multielementární analýzy mikrovzorků červených hlinek, proto nebyl dále optimalizován rozkladný krok a ani navážka vzorku (omezené množství reálných vzorků k analýze neumožňuje použít sadu různých mikrovlnných rozkladů a navíc La, Ce, Nd, Gd a Th se v reálných vzorcích nacházejí v nízkých koncentracích). Hodnoty certifikované v CRM „Metals in Soil“ jsou uvedeny pro extrakční postup, avšak při měření byl použit totální rozklad, proto je zde vyšší výtěžnost pro Sb. Rozdíly mezi výtěžnostmi pro vybrané prvky (např. Cr, As, Sb apod.) získanými pomocí extrakčního postupu využívajícího lučavku královskou a totálního rozkladu vzorku jsou popsány v literatuře [29, 30].

4.2.3 Preciznost (opakovatelnost)

Parametr preciznost byl vyhodnocen pomocí měření 6 nezávisle připravených vzorků dvou CRM „BCR-2“ pro prvky Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Zr, Nb, Mo, La, Ce, Nd, Gd, Pb, Th a U a CRM „Metals in Soil“ pro prvky Zn, As, Sr, Cd, Sb, Ba, a Hg a CRM „Metals in Soil“ obohacený o koncentraci $12,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pro prvky Ge, Ta, W a Au. Hodnoty RSD jsou prezentovány na obr. 12.

Akceptační kritérium: $\text{RSD} \leq 20 \%$.



Obr. 12 Hodnoty RSD pro parametr "Preciznost"

Závěr: Akceptační kritérium pro preciznost bylo splněno pro všechny analyzované prvky. Hodnoty RSD se pohybovaly v rozsahu od 1 % pro vanad a uran do 18 % pro galium, avšak pro většinu prvků byly pod 6 %.

4.2.4 Mez detekce a stanovitelnosti

Měření bylo provedeno na 6 slepých vzorcích pro prvky Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Sr, Zr, Nb, Mo, Cd, Sb, Ba, La, Ce, Nd, Gd, Ta, W, Au, Hg, Pb, Th a U. Hodnoty meze detekce, respektive stanovitelnosti jsou prezentovány v tab. XII. Pro přepočítání mezí detekce a stanovitelnosti byla použita následujících rovnic (8) a (9):

$$LOD_{přep.}(\mu g \cdot g^{-1}) = \frac{LOD_{org.} * 0,025}{0,02} \quad (8)$$

$$LOQ_{přep.}(\mu g \cdot g^{-1}) = \frac{LOQ_{org.} * 0,025}{0,02} \quad (9)$$

kde $LOD_{org.}$ je LOD v jednotkách $\mu g \cdot l^{-1}$, $LOQ_{org.}$ je LOQ v jednotkách $\mu g \cdot l^{-1}$, 0,025 l je objem odměrné baňky použité při přípravě vzorku a 0,02 g je navážka vzorku.

Tab. XII Hodnoty mezi detekce a stanovitelnosti pro roztokovou ICP-MS metodu v jednotkách $\mu\text{g.l}^{-1}$ a po přepočtu v $\mu\text{g.g}^{-1}$

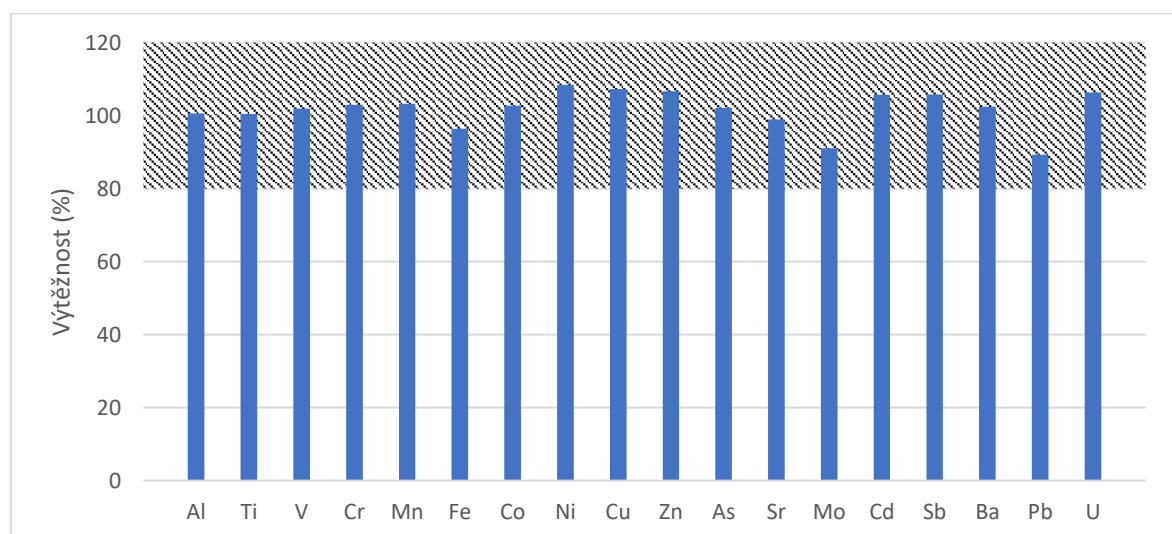
Prvek	LOD ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Prvek	LOD ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
Mg	5,7	11,5	7,1	14,4	Zr	11,9	19,6	14,8	24,5
Al	77,0	152,1	96,2	190,1	Nb	0,1	0,3	0,2	0,4
K	58,4	127,4	73,0	159,3	Mo	1,4	4,0	1,7	5,0
Ca	2,4	6,7	3,0	8,4	Cd	0,01	0,03	0,01	0,03
Ti	12,0	24,6	15,0	30,7	Sb	0,1	0,4	0,2	0,5
V	0,3	0,7	0,4	0,9	Ba	0,3	0,6	0,4	0,7
Cr	0,6	1,3	0,8	1,7	La	0,1	0,1	0,1	0,1
Mn	0,5	1,2	0,6	1,4	Ce	0,1	0,2	0,2	0,3
Fe	1,4	4,1	1,8	5,1	Nd	0,1	0,1	0,1	0,1
Co	0,1	0,2	0,1	0,3	Gd	0,01	0,03	0,02	0,04
Ni	0,3	0,7	0,3	0,9	Ta	0,4	0,9	0,5	1,2
Cu	0,6	1,3	0,7	1,6	W	2,5	5,1	3,1	6,4
Zn	3,3	9,4	4,2	11,7	Au	0,4	1,0	0,5	1,3
Ga	5,0	13,9	6,3	17,4	Hg	0,5	1,1	0,7	1,4
Ge	0,1	0,3	0,1	0,3	Pb	0,6	1,4	0,7	1,8
As	9,4	23,7	11,7	29,6	Th	0,2	0,4	0,2	0,5
Sr	0,3	0,8	0,3	0,9	U	0,01	0,01	0,01	0,01

Závěr: Hodnoty mezí detekce se pohybovaly od 0,01 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pro kadmium a uran do 15,0 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pro titan a pro matriční prvky (hliník a draslík) od 73,0 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pro draslík do 96,2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pro hliník. Hodnoty mezí stanovitelnosti se pohybovaly od 0,01 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pro uran do 30,7 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pro titan a pro matriční prvky (hliník a draslík) od 159,3 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pro draslík do 190,1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pro hliník. V případech, kdy by bylo potřeba dosáhnout nižších hodnot mezí detekce a stanovitelnosti (v jednotkách $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), tak by bylo možné použít pro přípravu vzorků menší objem odměrné baňky (5, 10 ml odměrné baňky) a/nebo popřípadě vyšší navážku reálného vzorku (v závislosti na jeho dostupnosti).

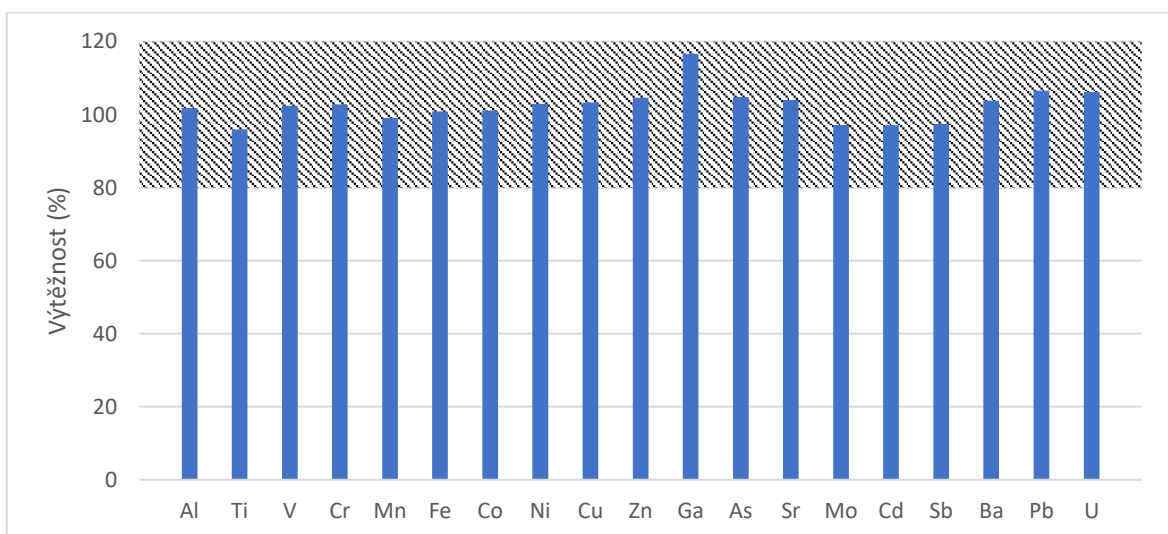
4.3 Kontrola kvality měření

Zajištění kontroly kvality naměřených dat bylo provedeno přidáním vzorků certifikované referenční minerální jezerní vody TM-25.6 (certifikované koncentrace v rozmezí 15,9 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ pro Ni a 76,0 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ pro Sr) a TMDA-64.3 (certifikované koncentrace v rozmezí 50,5 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ pro Ga a 628 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ pro Sr) do sekvence měřených vzorků. Ty byly použity jako QC vzorky a byly opakovaně měřeny v průběhu roztokové ICP-MS analýzy (každá 10. analýza). Oba QC vzorky byly měřeny celkem 13krát, TM-25.6 obsahoval certifikované hodnoty pro prvky Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Mo, Cd, Sb, Ba, Pb a U, zatímco TMDA-64.3 obsahoval navíc i Ga. Hodnoty výtěžnosti jsou prezentovány na obr. 13 pro QC vzorek TM-25.6 a na obr. 14 pro QC vzorek TMDA-64.3.

Akceptační kritérium: výtěžnost 80–120 %



Obr. 13 Výtěžnost pro certifikované prvky v CRM jezerní vody TM-25.6 (n = 13)

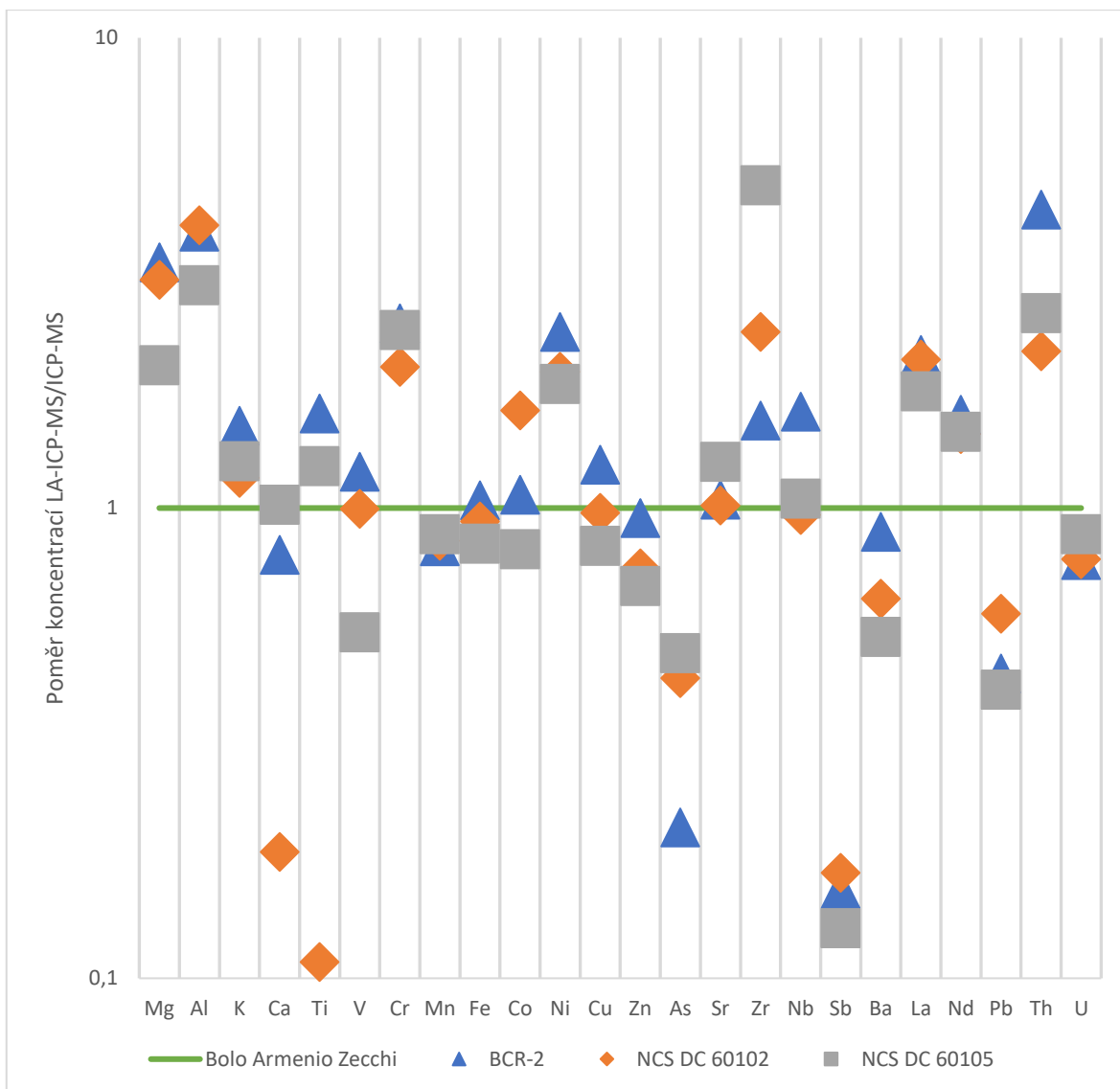


Obr. 14 Výtěžnost pro certifikované prvky v CRM jezerní vody TMDA-64.3 (n = 13)

Závěr: Akceptační kritérium pro výtěžnost QC vzorků bylo splněno pro všechny prvky v obou CRM jezerní vody. Hodnoty výtěžnosti QC vzorku TM-25.6 se pohybovaly v rozmezí od 89 % pro olovo do 108 % pro nikl. Hodnoty výtěžnosti QC vzorku TMDA-64.3 se pohybovaly v rozmezí od 96 % pro titan do 117 % pro galium.

4.4 Výběr CRM pro kvantifikaci LA-ICP-MS

Výběr vhodného certifikovaného materiálu s přizpůsobenou maticí má zásadní vliv na kvalitu získaných LA-ICP-MS dat, a to zejména z důvodu potlačení frakcionace během LA-ICP-MS analýzy. CRM „BCR-2“, „NCS DC 60102“ („GBW03101a“) a „NCS DC 60105“ („GBW03103“) byly vybrány na základě podobnosti v maticím složení. Vhodný CRM byl vybrán na základě porovnání shody naměřených koncentrací prvků v homogenním vzorku „Bolo Armeno Zecchi“ získané LA-ICP-MS a roztokovou ICP-MS metodou. Výsledky porovnání CRM pro kvantifikaci LA-ICP-MS metody jsou prezentovány na obr. 15.



Obr. 15 Porovnání poměrů získaných koncentrací v červené hlině Arménského typu „Bolo Armeno Zecchi“ získané na základě využití sady různých CRM

Závěr: Ze získaných dat vykazuje nejlepší shodu s daty získanými roztokovou ICP-MS analýzou vzorku „Bolo Armeno Zecchi“ CRM „NCS DC 60105“. Avšak kvůli nedostatečnému počtu certifikovaných hodnot pro CRM „NCS DC 60105“ byl pro kvantifikaci LA-ICP-MS metody zvolen i CRM „BCR-2“, který má vyšší počet certifikovaných hodnot.

4.5 Multimodální přístup analýzy reálných vzorků

Pro chemickou analýzu reálných mikrovzorků červených hlinek odebrané z odlišných historických maleb jsme se rozhodli využít multimodálního postupu analýzy spočívající ve využití 4 instrumentálních technik, které byly postupně aplikovány v pořadí tak jak je uvedeno na obr. 16.



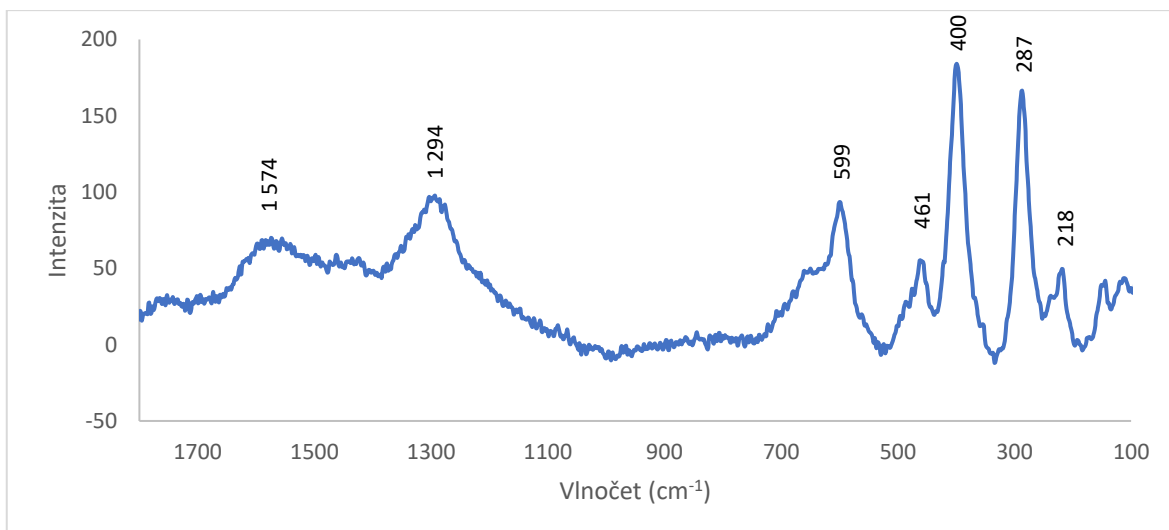
Obr. 16 Schéma multimodálního přístupu k analýze reálných vzorků

4.5.1 Ramanova spektroskopie

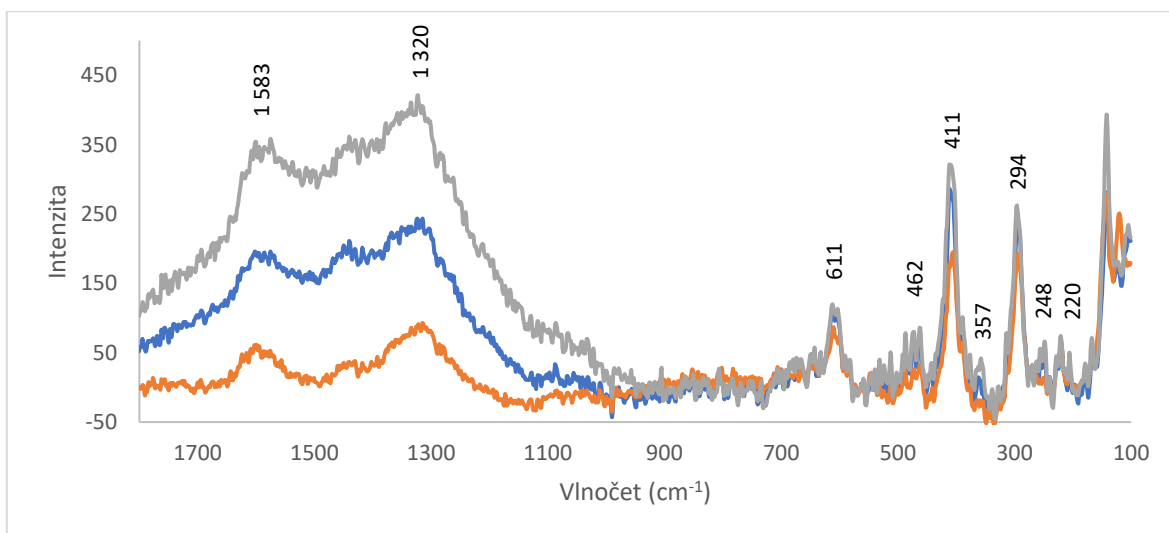
Ramanova spektroskopie byla použita pro ověření předpokladu, zda jsou reálné vzorky červené hlínky. Pro vyhodnocení byla vybrána oblast od 1 800 do 100 cm^{-1} . Pásky v Ramanových spektrech (RS) byly identifikovány pomocí literatury [31].

Vzorky červených hlinek obsahují především oxidy železa a křemíku. Železo je zde přítomné především ve formě hematitu a geothitu. Ty mají v RS charakteristické pásy na 225, 245, 295, 409, 610 a 1 315 cm^{-1} . Křemík se zde nejčastěji nachází ve formě křemene, který má v RS charakteristické pásy na 130, 208, 262, 354, 398 a 466 cm^{-1} [31].

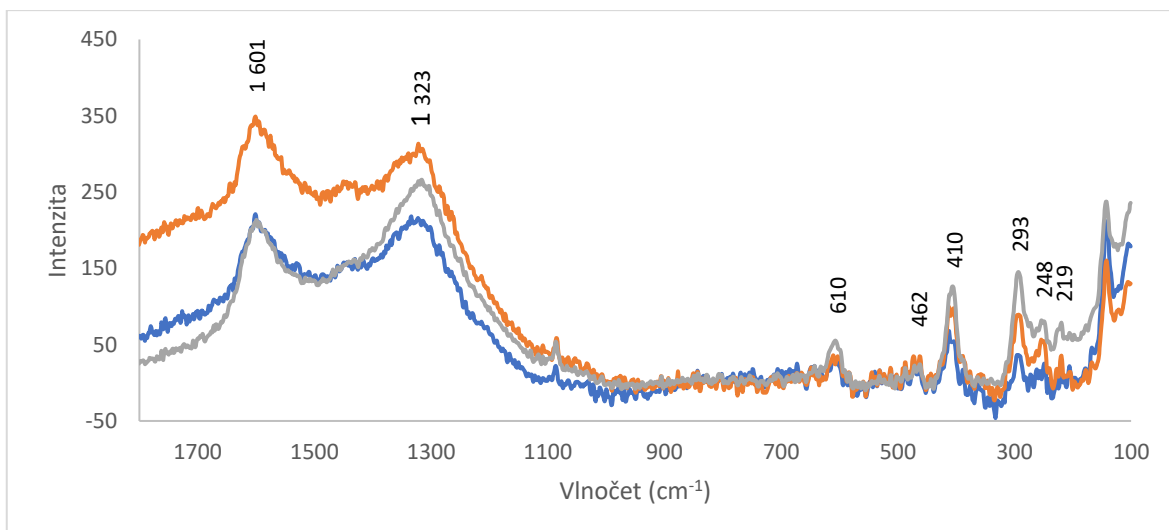
Ramanovy spektra pro jednotlivé vzorky se nachází na obr. 17 až obr. 20.



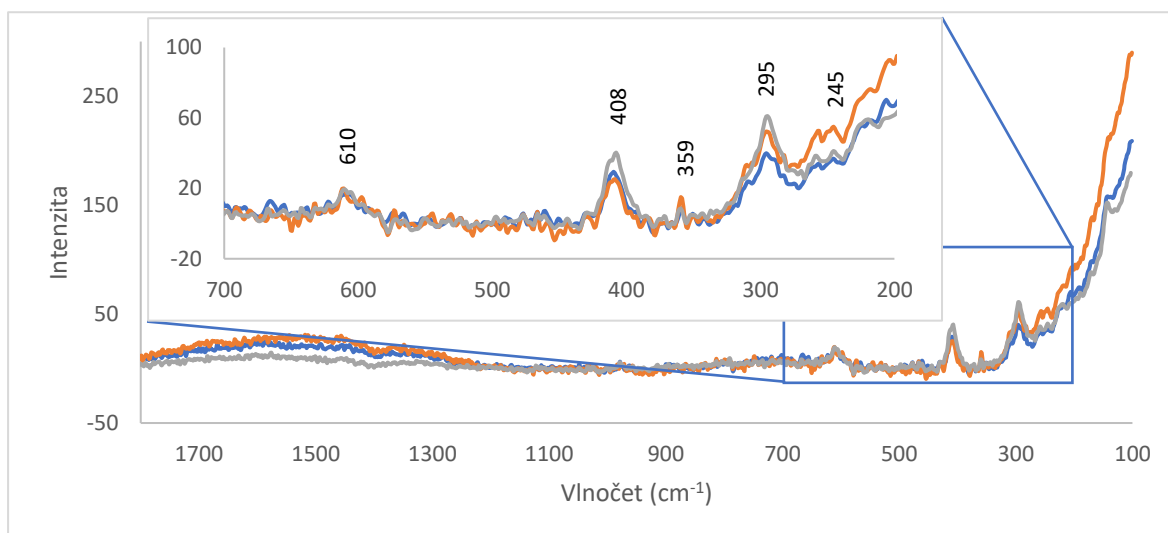
Obr. 17 RS vzorku červené hlíny Arménského typu "Bolo Armeno Zecchi", které obsahuje pásy na 218, 287, 400, 461, 599, 1 294, 1 574 cm⁻¹



Obr. 18 RS vzorku č. 1, které obsahuje pásy na 220, 248, 294, 357, 411, 462, 611, 1 320 a 1 583 cm⁻¹



Obr. 19 RS vzorku č. 4, které obsahuje pásy na 219, 248, 293, 410, 462, 610, 1 323 a 1 601 cm^{-1}



Obr. 20 RS vzorku č. 6, které obsahuje pásy na 245, 295, 359, 408 a 610 cm^{-1}

Závěr: Ve všech vzorcích se nachází charakteristické pásy pro železo ve formě hematitu a pro příměsí křemíku ve formě křemene. Všechny vzorky také obsahují značnou příměs amorfního uhlíku, který se projevuje jako intenzivní široké pásy 1 325–1 600 cm^{-1} . Pásy pod 200 cm^{-1} nebyly popsány z důvodu vysoké fluorescence vzorků. Pomocí Ramanovy spektroskopie bylo potvrzeno, že se vzorky jsou červené hlinky.

4.5.2 Rentgenová fluorescence

Rentgenové fluorescence bylo použito pro porovnání koncentrací matričních prvků v reálných vzorcích, především obsahu křemíku a hliníku, které byly vybrány jako

potenciální kandidáti na interní standard použitý pro kvantitativní LA-ICP-MS analýzu. Koncentrace získané pomocí rentgenové fluorescence jsou uvedeny v tab. XIII.

Tab. XIII Koncentrace matričních prvků v reálných vzorcích získané pomocí XRF

Prvek	Bolo Armeno Zecchi (mg.g ⁻¹)	Vzorek č. 1 (mg.g ⁻¹)	Vzorek č. 4 (mg.g ⁻¹)	Vzorek č. 6 (mg.g ⁻¹)
Al	44,5	92,2	83,1	102
Si	347	285	279	270
K		7,3	11,2	19,2
Ca	18,1		4,6	
Fe	82,2	49,8	35,3	27,5
Pb		16,5	17,4	9,3

Závěr: Pomocí XRF bylo zjištěno, že koncentrace hliníku a křemíku je v reálných vzorcích téměř totožná. Díky tomu mohl být křemík použit jako interní standard pro kvantitativní LA-ICP-MS analýzu. Dále bylo zjištěno, že oproti vzorku „*Bolo Armeno Zecchi*“ obsahují vzorky č.1, 4 a 6 vyšší koncentraci olova a draslíku a menší koncentraci železa. Z uvedených výsledků vyplývá, že i v případě matričních prvků můžeme pozorovat drobné rozdíly v jednotlivých reálných vzorcích.

4.5.3 LA-ICP-MS

LA-ICP-MS bylo využito pro porovnání koncentrací prvků v reálných vzorcích. Naměřené intenzity analytů byly korigovány pomocí signálu matričního prvku křemíku. Koncentrace prvků v reálných vzorcích získané pomocí LA-ICP-MS jsou uvedeny v tab. XIV. Koncentrace ve vzorcích byly poté vypočítány pomocí dvou CRM (CRM „*BCR-2*“ a „*NCS DC 60105*“) pomocí následující rovnice (10):

$$\text{Koncentrace } (\mu\text{g.g}^{-1}) = \frac{c_{\text{vzorek}}}{c_{\text{CRM}}} * c_{\text{cert.}} \quad (10)$$

kde c_{vzorek} je koncentrace naměřená ve vzorku, c_{CRM} je koncentrace naměřená ve vzorku CRM a $c_{\text{cert.}}$ je hodnota certifikovaná hodnota koncentrace získána z certifikátu ($\mu\text{g.g}^{-1}$).

Tab. XIV Koncentrace prvků v reálných vzorcích získané pomocí LA-ICP-MS metody

Prvek	Bolo Armeno Zecchi ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č. 1 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č. 4 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č. 6 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Mg	1 445	8 851	7 465	10 537
Al	33 844	129 890	140 438	102 631
K	ND	32 426	31 221	52 829
Ca	46 089	30 116	59 849	99 182
Ti	7 811	9 981	10 489	8 533
V	664	126	106	100
Cr	105	174	151	137
Mn	134	525	217	1 199
Fe	148 411	103 892	81 602	109 108
Co	23,5	ND	12,0	27,7
Ni	ND	40,4	33,8	110
Cu	42,8	310	117	1 368
Zn	89,2	204	216	2 528
Ga	62,8	48,6	44,6	1 535
Ge	ND	ND	ND	ND
As	ND	ND	433	683
Sr	3 035	331	217	1 486
Zr	314	408	429	795
Nb	12,8	29,5	39,6	28,1
Cd	ND	ND	ND	18,7
Sb	ND	66,6	1 000	209
Ba	1 921	765	884	23 073
La	41,0	84,6	108	68,9
Ce	38,8	110	154	106
Nd	13,7	61,3	101	65,3
Pb	8,3	98 979	104 097	180 483
Th	26,7	30,5	35,8	18,8
U	1,9	4,4	4,4	20,3

ND – nedetekováno

Závěr: Pomocí metody LA-ICP-MS byl potvrzen předpoklad, že vzorky jsou tvořeny různými vrstvami, které se liší obsahem prvků. Díky homogenizaci vzorku „*Bolo Armeno Zecchi*“ byly koncentrace prvků získaných metodou LA-ICP-MS srovnatelné s koncentracemi prvků získaných pomocí XRF. Vzorky č. 1, 4 a 6 nemohly být homogenizovány kvůli jejich malé velikosti (0,5–1 mm³) a vysoké pravděpodobnosti ztráty části vzorku při homogenizaci v achátové třecí misce. Ve všech vzorcích byly zjištěny vysoké koncentrace vápníku, železa a olova. Dále byly zjištěny drobné rozdíly v koncentraci prvků v reálných vzorcích, konkrétně vzorek č. 6 obsahuje vyšší koncentrace vápníku, manganu, mědi, zinku, gallia, stroncia a barya. Ve všech vzorcích nebyl detekován prvek germanium. Ve vzorku „*Bolo Armeno Zecchi*“ nebyl detekován draslík, nikl, arsen, kadmium a antimon. Ve vzorku č. 1 nebyl detekován kobalt, arsen a kadmium a ve vzorku č. 4 nebylo detekováno kadmium.

4.5.4 Roztoková ICP-MS

Roztoková ICP-MS metoda byla použita pro získání celkové koncentrace prvků v reálných vzorcích. Získané koncentrace prvků v reálných vzorcích jsou uvedeny v tab. XV.

Tab. XV Koncentrace prvků v reálných vzorcích získané pomocí roztokové ICP-MS metody

Bolo Armeno Zecchi					Bolo Armeno Zecchi				
Prvek	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č. 1 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č. 4 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č. 6 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Prvek	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č. 1 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č. 4 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č. 6 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Mg	719	2 311	2 662	1 815	Zr	205	367	729	2 095
Al	10 808	56 112	73 893	111 087	Nb	12,2	14,7	15,0	15,1
K	908	13 097	21 162	32 263	Mo	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Ca	45 419	1 190	2 758	1 561	Cd	0,06	0,34	1,2	1,4
Ti	6 364	3 301	3 656	3 569	Sb	2,9	42,2	845	336
V	556	81,5	83,5	76,6	Ba	2 160	229	241	5 574
Cr	44,1	78,3	84,3	84,7	La	23,2	23,9	27,7	26,4
Mn	152	267	109	120	Ce	< LOD	45,8	67,5	96,9
Fe	142 938	43 198	41 774	41 694	Nd	9,4	18,0	23,4	19,2
Co	22,1	8,4	22,8	29,2	Gd	0,71	2,7	3,5	2,9
Ni	4,3	31,1	29,0	46,6	Ta	< LOD	1 805	6,4	7,2
Cu	51,5	266	103	642	W	< LOD	88,6	15,7	33,2
Zn	93,7	242	608	2 150	Au	< LOD	40,1	9,7	< LOD
Ga	1 528	65,7	73,9	1 399	Hg	< LOD	297	1 352	87,5
Ge	5,1	4,1	5,3	8,2	Pb	18,6	41 733	57 011	41 958
As	178	195	397	620	Th	10,3	7,9	8,8	8,9
Sr	2 914	64,3	70,9	183	U	2,2	1,4	1,7	2,3

< LOD – pod mezí detekce

Závěr: Pomocí roztokové ICP-MS byly získány celkové koncentrace prvků ve vzorcích. Reálné vzorky č. 1, 4 a 6 obsahují přibližně stejnou koncentraci většiny prvků, vyjímá rozdílné koncentrace zejména pro hliník, draslík, měď, zinek, gallium, arsen, zirkon, antimon, baryum, tantal a rtuť. Reálné vzorky č. 1, 4 a 6 obsahují přibližně stejný obsah železa a olova. Molybden nemohl být stanoven v žádném ze vzorků, protože se nacházel pod mezí detekce. Ve vzorku „*Bolo Armeno Zecchi*“ dále nebyl stanoven cer, tantal, wolfram, zlato a rtuť, protože byly pod mezí detekce. Ve vzorku č. 6 nebylo stanoveno zlato, protože bylo pod mezí detekce.

Výsledky získané roztokovou ICP-MS poskytují informaci o celkovém obsahu kovu ve vzorku oproti XRF kvůli nemožnosti homogenizace malých reálných vzorků. Ve vzorcích č. 4 a 6 byla zjištěna podobná koncentrace hliníku mezi měřením pomocí XRF a roztokové ICP-MS.

Výsledky získané roztokovou ICP-MS se oproti výsledkům získaným pomocí LA-ICP-MS liší, především z důvodu vrstevnaté struktury reálných vzorků. Horní vrstvy maleb, která byly měřeny pomocí LA-ICP-MS, byly tvořena především hliníkem, vápníkem, železem a olovem a ve vzorku č. 6 ještě baryem. Vrstva obsahující olovo se zřejmě nachází těsně pod svrchní vrstvou vzorku, protože v RS nejsou vidět charakteristické pásy pro olovo. Dále bylo zjištěno, že vzorek „*Bolo Armeno Zecchi*“ byl dostatečně homogenní a poskytoval srovnatelné výsledky získané pomocí LA-ICP-MS a roztokové ICP-MS.

5 ZÁVĚR

Pro stanovení koncentrace prvků v reálných vzorcích červených hlinek odebraných z odlišných historických maleb byla použity metody Ramanovy spektroskopie, rentgenové fluorescence, LA-ICP-MS a nakonec roztoková ICP-MS. Pro tyto účely byly vyvinuty LA-ICP-MS a roztoková ICP-MS metoda, která byla validována v rozsahu linearitu, pravdivosti, preciznosti, meze detekce a meze stanovitelnosti.

V rámci validace roztokové ICP-MS metody byla u parametru linearita prokázána lineární závislost kalibračních křivek a korelační koeficienty se pohybovaly v rozmezí 0,9995–1,0000 pro všechny analyzované prvky. U parametru pravdivost bylo akceptační kritérium splněno u 26 z 34 prvků. Výtěžnost se pohybovala v rozmezí 83–110 % pro prvky splňující akceptační kritérium. U parametru preciznost bylo akceptační kritérium splněno u všech prvků a RSD se pohybovala v rozmezí 1–18 %. Mez detekce se pohybovala v rozmezí 0,01–96,2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, zatímco mez stanovitelnosti v rozmezí 0,01–190,1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Pro zajištění kvality ICP-MS výsledků byly opakovaně analyzovány dva CRM jezerní vody (QC vzorky), kdy se výtěžnost pro všechny prvky pohybovala pro TM-25.6 v rozmezí 89–108 % a pro TMDA-64.3 v rozmezí 96–117 %.

Následně byla analyzována trojice reálných vzorků pomocí Ramanovy spektroskopie, rentgenové fluorescence, LA-ICP-MS a roztokové ICP-MS. Ramanovy spektroskopie potvrdila ve všech vzorcích přítomnost pásů charakteristických pro hlinky, a to pro železo ve formě hematitu a křemíku ve formě křemene. Následné měření pomocí XRF odhalilo ve všech reálných vzorcích přibližně stejný obsah hliníku a křemíku. Avšak díky vyššímu obsahu a homogenní distribuci křemíku ve vzorcích byl vybrán jako interní standard pro kvantitativní LA-ICP-MS analýzu. V reálných vzorcích 1, 4 a 6 byl také zjištěn přibližně stejný obsah draslíku a olova. Pomocí LA-ICP-MS měření byly získány vysoké koncentrace vápníku, železa a olova v reálných vzorcích. Dále byly zjištěny drobné rozdíly v koncentraci prvků v reálných vzorcích, konkrétně vzorek č. 6 obsahuje vyšší koncentrace vápníku, manganu, mědi, zinku, gallia, stroncia a barya. Následné měření pomocí roztokové ICP-MS byly získány celkové koncentrace prvků v reálných vzorcích. Díky porovnání koncentrací získaných ze měření pomocí LA-ICP-MS a roztokové ICP-MS byl potvrzen předpoklad, že vzorky jsou tvořeny vrstvami s různým obsahem prvků. Měření pomocí roztokové ICP-MS metody prokázalo, že se koncentrace prvků v reálných vzorcích příliš od sebe neliší. Výjimkou jsou prvky hliník, vápník, mangan, měď, zinek, galium, arsen, zirkon, antimon, baryum, tantal a rtuť. Rozdíly v koncentracích těchto prvků mohou být v další práci použity pro určení naleziště jednotlivých vzorků hlinek.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

CCD	Zařízení s vázanými náboji (<i>Charged-coupled device</i>)
CE	Kapilární elektroforéza (<i>Capillary electrophoresis</i>)
CRM	Certifikovaný referenční materiál (<i>Certified reference material</i>)
DCP	Stejnoseměrně vázané plazma (<i>Direct current plasma</i>)
DPV	Diferenční pulzní voltametrie (<i>Differential pulse voltammetry</i>)
FT-IR	Infračervená spektroskopie s fourierovou transformací (<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>)
GC	Plynová chromatografie (<i>Gas chromatography</i>)
GC-MS	Plynová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií (<i>Gas chromatography mass spectrometry</i>)
HD	Vysoké rozlišení (<i>High definition</i>)
HI-RES ICP-MS	Hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem s vysokým rozlišením (<i>High resolution inductively coupled plasma mass spectrometer</i>)
HPLC	Vysoce účinná kapalinová chromatografie (<i>High performance liquid chromatography</i>)
ICP	Indukčně vázané plazma (<i>Inductively coupled plasma</i>)
ICP-MS	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (<i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
IS	Interní standard (<i>Internal standard</i>)
LA	Laserová ablace (<i>Laser ablation</i>)
LA-ICP-MS	Laserová ablace ve spojení s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (<i>Laser ablation inductively coupled mass spectrometry</i>)
LA-MC-ICP-MS	Laserová ablace ve spojení s hmotnostním spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem využívající sektorové pole a multikolektor (<i>Laser ablation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
LC-MS	Kapalinová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií (<i>Liquid chromatography mass spectrometry</i>)

LIBS	Spektrometrie laserem buzeného plazmatu (<i>Laser induced breakdown spectroscopy</i>)
LOD	Mez detekce (<i>Limit of detection</i>)
LOQ	Mez stanovitelnosti (<i>Limit of quantification</i>)
MALDI-TOF	Hmotnostní spektrometrie s laserovou desorpcí a ionizací za účasti matrice s průletovým analyzátozem (<i>Matrix-assisted laser desorption/ionization time of flight mass spectrometry</i>)
MC-ICP-MS	Hmotnostním spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem využívající sektorové pole a multikolektor (<i>Multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
MIP	Mikrovlně indukované plazma (<i>Microwave induced plasma</i>)
MS	Hmotnostní spektrometrie (<i>Mass spectrometry</i>)
Nd:YAG	Yttrium-aluminiový granát dopovaný neodymem (<i>Neodymium-doped yttrium aluminium garnet</i>)
n-LC-ESI-Q-TOF	Nano kapalinová chromatografie s hmotnostní spektrometrií s elektrosprejem a kvadrupólovým analyzátozem a průletovým analyzátozem (<i>Nano liquid chromatography with electrospray-ionisation quadrupole time-of-flight mass spectrometry</i>)
NMR	Nukleární magnetická rezonance (<i>Nuclear magnetic resonance</i>)
ORS-ICP-MS	ICP-MS s oktapólovým reakčním systémem (<i>ICP-MS with octopole reaction system</i>)
PIXE	Částicově indukovaná rentgenová emisní spektrometrie (<i>Particle induced X-ray spectrometry</i>)
QC	Kontrola kvality (<i>Quality control</i>)
R	Korelační koeficient (<i>Correlation coefficient</i>)
RS	Ramanovy spektrum (<i>Raman spectrum</i>)
RSD	Relativní směrodatná odchylka (<i>Relative standard deviation</i>)
SEM-EDX, SEM-EDS	Skenovací elektronová mikroskopie s rentgenovou energiově disperzní spektroskopii (<i>Scanning electron microscopy/ energy dispersive X-ray spectrometry</i>)

SWCSV	Square wave katodická rozpouštěcí voltametrie (<i>Square wave cathodic stripping voltammetry</i>)
UV	UV záření (<i>Ultraviolet radiation</i>)
UV-VIS	Spektroskopie viditelného a UV oblasti záření (<i>UV and visible spectroscopy</i>)
XRD	Rentgenová difrakce (<i>X-ray diffraction</i>)
XRF	Rentgenová fluorescence (<i>X-Ray fluorescence</i>)

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] R. Thomas, *Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners*, third ed., CRC Press, Boca Raton, 2013.
- [2] M. Mihaljevič, L. Strnad, O. Šebek, Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii, *Chem. Listy*, 89 (2004) 123-130.
- [3] S.M. Nelms, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook*, Blackwell Publishing Ltd., Oxford, 2005.
- [4] J.S. Becker, *Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 2008.
- [5] S.J. Hill, *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*, second ed., Blackwell Publishing Ltd., Oxford, 2007.
- [6] C.A. Schalley, *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry*, first ed., Wiley VCH, Weinheim, 2007.
- [7] T. Witte, *Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry: Examinations of the origins of polyatomic ions and advances in the sampling of particulates*, disertační práce, Iowa State University, 2011.
- [8] D. Günther, S.E. Jackson, H.P. Longerich, Laser ablation and arc/spark solid sample introduction into inductively coupled plasma mass spectrometers, *Spectrochim. Acta Part B*, 54 (1999) 381-409.
- [9] M. Jarošová, P. Sulovský, D. Milde, Současný stav a perspektivy spojení laserové ablace s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem v geochemii, *Chem. Listy*, 110 (2016) 769-778.
- [10] P.J. Sylvester, *Laser Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences: Current practices and outstanding issues*, Mineralogical Association of Canada, Québec, 2008.
- [11] A. Becue, S. Moret, C. Champod, P. Margot, Use of stains to detect fingerprints, *Biotech. Histochem.*, 86 (2011) 140-160.
- [12] V.P. Howell E., *Analytical Archaeometry: Selected Topics*, Royal Society of Chemistry, London, 2012.
- [13] R. Lehmann, H.J. Schmidt, B.F.O. Costa, M. Blumers, A. Sansano, F. Rull, D. Wengerowsky, F. Nürnberger, H.J. Maier, G. Klingelhöfer, F. Renz, ⁵⁷Fe Mössbauer, SEM/EDX, p-XRF and μ -XRF studies on a Dutch painting, *Hyperfine Interact.*, 237 (2016).

- [14] M.L. Saladino, S. Ridolfi, I. Carocci, D.C. Martino, R. Lombardo, A. Spinella, G. Traina, E. Caponetti, A multi-analytical non-invasive and micro-invasive approach to canvas oil paintings. General considerations from a specific case, *Microchem. J.*, 133 (2017) 607-613.
- [15] M. Resano, J. Pérez-Arantegui, E. Garcia-Ruiz, F. Vanhaecke, Laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry for the fast and direct characterization of antique glazed ceramics, *J. Anal. At. Spectrom.*, 20 (2005) 508-514.
- [16] M. Resano, E. García-Ruiz, R. Alloza, M.P. Marzo, P. Vandenabeele, F. Vanhaecke, Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the Characterization of Pigments in Prehistoric Rock Art, *Anal. Chem.*, 79 (2007) 8947-8955.
- [17] B.F. O. Costa, R. Lehmann, D. Wengerowsky, M. Blumers, A. Sansano, F. Rull, H.J. Schmidt, F. Dencker, A. Niebur, G. Klingelhöfer, R. Sindelar, F. Renz, Klimt artwork (Part II): material investigation by backscattering Fe-57 Mössbauer- and Raman- spectroscopy, SEM and p-XRF, *Hyperfine Interact.*, 237 (2016).
- [18] F. Valentini, M. Bicchieri, A. Calcaterra, M. Talamo, Raman, X-Ray Fluorescence Spectroscopies and Graphene Oxide Modified Screen Printed Electrodes to Identify the Pigments and Earth Present in Ancient Leather Samples, *Electroanalysis*, 29 (2017) 2873-2881.
- [19] S. Carlesi, G. Bartolozzi, C. Cucci, V. Marchiafava, M. Picollo, J. La Nasa, F. Di Girolamo, M. Dilillo, F. Modugno, I. Degano, M.P. Colombini, S. Legnaioli, G. Lorenzetti, V. Palleschi, Discovering “The Italian Flag” by Fernando Melani (1907–1985), *Spectrochim. Acta Part A*, 168 (2016) 52-59.
- [20] S. Kuckova, I.C.A. Sandu, M. Crhova, R. Hynek, I. Fogas, V.S. Muralha, A.V. Sandu, Complementary cross-section based protocol of investigation of polychrome samples of a 16th century Moravian Sculpture by optical, vibrational and mass spectrometric techniques, *Microchem. J.*, 110 (2013) 538-544.
- [21] S. Sultan, K. Kareem, L. He, S. Simon, Identification of the authenticity of pigments in ancient polychromed artworks of China, *Anal. Methods*, 9 (2017) 814-825.
- [22] E. Marin, A. Padró, A. Miquel, J.F. Garcia, Characterization of Paintings by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry, *Anal. Lett.*, 48 (2015) 167-179.
- [23] K. Smith, K. Horton, R.J. Watling, N. Scoullar, Detecting art forgeries using LA-ICP-MS incorporating the in situ application of laser-based collection technology, *Talanta*, 67 (2005) 402-413.

- [24] M. Walton, K. Eremin, A. Shortland, P. Degryse, S. Kirk, Analysis of Late Bronze Age Glass Axes from Nippur-a New Cobalt Colourant, *Archaeometry*, 54 (2012) 835-852.
- [25] R. Glaus, L. Dorta, Z. Zhang, Q. Ma, H. Berke, D. Günther, Isotope ratio determination of objects in the field by portable laser ablation sampling and subsequent multicollector ICPMS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 28 (2013) 801-809.
- [26] P. Nel, P.A. Lynch, J.S. Laird, H.M. Casey, L.J. Goodall, C.G. Ryan, R.J. Sloggett, Elemental and mineralogical study of earth-based pigments using particle induced X-ray emission and X-ray diffraction, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 619 (2010) 306-310.
- [27] M.T. Doménech-Carbó, M.J. Casas-Catalán, A. Doménech-Carbó, R. Mateo-Castro, J.V. Gimeno-Adelantado, F. Bosch-Reig, Analytical study of canvas painting collection from the Basilica de la Virgen de los Desamparados using SEM/EDX, FT-IR, GC and electrochemical techniques, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 369 (2001) 571-575.
- [28] V. Galván Josa, G. Castellano, S.R. Bertolino, Quantification by SEM-EDS in uncoated non-conducting samples, *Radiat. Phys. Chem.*, 88 (2013) 32-37.
- [29] A. Santoro, A. Held, T.P.J. Linsinger, A. Perez, M. Ricci, Comparison of total and aqua regia extractability of heavy metals in sewage sludge: The case study of a certified reference material, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 89 (2017) 34-40.
- [30] O.T. Butler, W.R.L. Cairns, J.M. Cook, C.M. Davidson, Atomic spectrometry update. Environmental analysis, *J. Anal. At. Spectrom.*, 28 (2013) 177.
- [31] V. Košarová, Charakterizace jílových a železitých pigmentů v malířských vrstvách difrakčními a spektroskopickými metodami, diplomová práce, Masarykova univerzita, Brno, 2011.