

SOUČASNÝ STAV A PERSPEKTIVY SPOJENÍ LASEROVÉ ABLACE S HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIÍ S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM V GEOCHEMII

MONIKA JAROŠOVÁ^{a,b}, PETR SULOVSÝ^c
a DAVID MILDE^a

^a Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů, Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc, ^b Centrum regionu Haná pro biotechnologický a zemědělský výzkum, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, Šlechtitelů 27, 783 71 Olomouc, ^c Katedra geologie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc david.milde@upol.cz

Došlo 11.12.15, přepracováno 12.4.16, přijato 6.6.16.

Klíčová slova: laserová ablace, hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, referenční materiály, frakcionace, geologické materiály

Obsah

1. Úvod
2. Princip a instrumentace laserové ablace
3. Parametry ovlivňující ablační děj
4. Frakcionace
5. Kvantitativní analýza
6. Referenční materiály
7. Aplikace LA-ICP-MS v geochemii
8. Závěr

1. Úvod

Pojem laser vznikl jako zkratka z anglického názvu Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, což v překladu znamená zesílení světla s využitím stimulované emise záření. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem ve spojení s laserovou ablací (LA-ICP-MS) byla poprvé použita v roce 1985 Grayem¹ na stanovení prvkového složení a isotopů olova v žule. Od této doby se funkční princip této techniky téměř nezměnil, výjimkou je vlnová délka laseru, která je v současnosti kratší (obvykle 213 a 193 nm, případně 266 nm).

Dnes je známá jako účinná technika pro měření prostorové distribuce stopových prvků v mikrometrovém měřítku v rozličných pevných vzorcích, např. biologických, geologických, archeologických, forenzních, environmentálních²⁻⁴. Její schopnosti, výhody, principy a aplikace

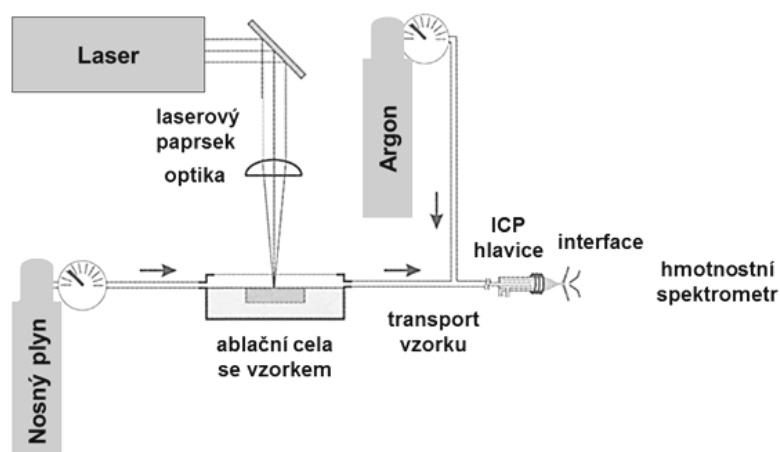
byly popsány v mnoha přehledových článcích⁵⁻⁹. Mezi největší přednosti této techniky patří možnost přímé stopové analýzy pevných vzorků, jejich lokální mikroanalýza, mapování a zjištění isotopových poměrů. Při použití většiny analytických technik prvkové analýzy je nutné získat část pevného vzorku, která je následně převedena do roztoku. Při použití tohoto postupu je velké riziko vnesení kontaminace nebo ztráty těkavějších složek během přípravy vzorku. Při použití laserové ablace není tedy vyžadována žádná příprava kompaktního vzorku a požadavky na množství vzorku (< mikrogramy) jsou menší než pro přípravu kapalných vzorků (miligramy). Navíc fokuse laserového paprsku umožňuje prostorovou charakterizaci heterogenního materiálu v mikroměřítku, a to jak laterálně, tak i hloubkově¹⁰. Zájem o LA-ICP-MS je dán její téměř nedestruktivní povahou a možností stanovení velkého množství prvků s nízkými detekčními limity (mg kg^{-1} – $\mu\text{g kg}^{-1}$) a její použití se rozšířilo jak do výzkumné, tak průmyslové oblasti.

Laserová ablace je dnes používána ve dvou významných oblastech: analýza celého vzorku s nižším prostorovým rozlišením (průměr laserového paprsku dopadajícího na vzorek o velikosti 80–350 μm)¹¹⁻¹⁵ a analýza konkrétního místa s vysokým prostorovým rozlišením (průměr laserového paprsku je 4–80 μm)¹⁶⁻¹⁹. Pro stopovou a ultrastopovou analýzu je nezbytná vysoká citlivost díky malému množství vzorku, které je odstraněno během ablace. Z tohoto důvodu je spojení laserové ablace s ICP-MS nejrozšířenějším a nejatraktivnějším řešením. V závislosti na zamýšleném použití jsou ve spojení s laserovou ablací využívány téměř všechny typy hmotnostních analyzátorů používaných v instrumentaci ICP-MS (jako analyzátor doby letu, kvadrupólový a sektorový analyzátor). Moderní hmotnostní analyzátoři dosahují nižších detekčních limitů, čímž zvyšují zájem o tuto techniku přímého zavádění pevných vzorků⁹.

2. Princip a instrumentace laserové ablace

Obecně se instrumentace pro laserovou ablací skládá ze čtyř částí (obr. 1): (i) laseru, který generuje jednosměrný paprsek fotonů o vysoké energii; (ii) systému, který pozměňuje energii laseru, tvar a průměr paprsku a usměrňuje jej na povrch vzorku; (iii) ablační cely, kde laserový paprsek interaguje s pevným vzorkem a produkuje aerosol; (iv) transportního systému pro přenos ablatovaného aerosolu do ICP-MS (cit.²⁰).

Laserová ablace využívá interakce svazku fotonů o vysoké intenzitě s pevným vzorkem. Vzorek je taven, odpařen a erodován během složitého procesu, který zahrnuje tvorbu a vypuzení atomů, iontů, molekul, roztave-

Obr. 1. Schématické znázornění laserové ablace ICP-MS (cit.²⁰)

ných kapek a pevných částic⁶. To je doprovázeno rázovou vlnou, expanzí a vznikem laserového mikroplazmatu. Při interakci laserového paprsku se vzorkem se nejčastěji uplatňují dva mechanismy: termický (odpařování) a netermický (ablace)²¹. Výsledkem termických procesů je tavení a odpařování materiálu díky přímé absorpci laserového záření elektrony a následnému přenosu energie na atomovou mřížku. Termické procesy dominují u laserů s nižší hustotou zářivého toku ($< 10^6 \text{ W cm}^{-2}$) a delším trváním pulsu (mikrosekundy a delší). Při vyšší hustotě zářivého toku ($> 10^9 \text{ W cm}^{-2}$) a kratším trváním pulsu (nanosekundy a kratší) převládají procesy netermické. U laserů s hustotou zářivého toku $10^6\text{--}10^9 \text{ W cm}^{-2}$ dochází současně k odpařování a ablaci.

Samotný laser je tvořen aktivním prostředím, rezonátorem a zdrojem energie. Zdrojem energie, kterým může být např. impulzní xenonová nebo rtuťová výbojka, je do aktivního média dodána energie. Tím dojde k excitaci, tj. k vybuzení elektronů aktivního prostředí ze základní energetické hladiny do hladiny vyšší. Takto je do vyšších energetických stavů vybuzena velká část elektronů aktivního prostředí a dochází tak ke vzniku tzv. inverzní populace. Při přechodu elektronu na nižší energetickou hladinu dojde k emisi energie ve formě fotonu. Tyto fotony interagují s dalšími elektrony a spouštějí tak stimulovanou emisi fotonů se stejnou frekvencí a fází. Aktivní prostředí je umístěno v rezonátoru, který je tvořen dvěma zrcadly (polopropustné a odrazné), díky kterým dochází k odrazu paprsku fotonů a jejich opětovnému průchodu aktivním prostředím, čímž podpoří stimulovanou emisi a dojde k exponenciálnímu zesílení toku fotonů. Výsledný světelný paprsek opouští rezonátor přes výstupní polopropustné zrcadlo.

Lasery lze dělit podle vlnových délek emise, časového režimu provozu (kontinuální, pulsní), typu buzení (lasery buzené opticky, elektrickým výbojem, chemicky, atd.), typu aktivního prostředí a délky generovaného pulsu (nanosekundové, pikosekundové, femtosekundové, atd.).

Nejčastěji uváděné dělení je podle použitého aktivního prostředí na pevnolátkové, kapalinové a plynové.

Nejrozšířenějšími lasery jsou pevnolátkové lasery, jejichž nosičem (matricí) jsou opticky průhledné a homogenní skla a krystaly, které lze uměle vyrobit (safír, granát, fluoridy, silikáty a další). Nejvíce využívaný je laser s isotropním krystalem granátu ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), dopovaného cca 1 % Nd^{3+} (Nd:YAG), dále pak rubín (Al_2O_3) dopovaný Cr^{3+} . Excitace je dosaženo světelným pulsem z vysoce intenzivní výbojky a emitované fotony oscilují mezi dvěma zrcadly, prochází aktivním médiem a aktivují vzdálenější emisi fotonů, dokud se tvoří inverzní populace. Účinnost těchto laserů je nízká, pohybuje se pod 1 %. Nízká účinnost je způsobena úzkými absorpčními pásy aktivního prostředí, které využívají pouze malou část zářivé energie výbojky, dále pak je ovlivněna kvalitou krystalu, jeho opracováním a homogenitou aktivních příměsí. Základní vlnová délka pro Nd:YAG laser je 1064 nm, která není vhodná pro většinu geologických vzorků, protože většina těchto materiálů silně absorbuje záření v UV oblasti. Průchodem laserového světla vhodnými opticky nelineárními krystaly lze jeho frekvenci zdvojnásobit (532 nm), ztrojnásobit (355 nm), zčtyřnásobit (266 nm) či zpětinásobit (213 nm). Nd:YAG lasery v laserové ablaci používají vlnovou délku 266 nm (cit.²²), která je kompromisem mezi snadností a ekonomičností užití a obecnou použitelností u velkého počtu materiálů, i když ne u všech. V oblasti geologických aplikací^{23–25} je čím dál častěji využívána vlnová délka 213 nm, a také 193 nm, která je základní vlnovou délkou ArF excimerového laseru. Kromě laseru Nd:YAG mezi pevnolátkové lasery řadíme i laser Nd:sklo, Ti:safír a rubínový laser. Pevnolátkové lasery jsou široce využívány díky jejich cenové dostupnosti a snadné údržbě.

Plynové lasery, které využívají jako aktivní látku plyn nebo směs plynů, jsou schopny generovat záření v širokém spektrálním rozsahu od měkkého rentgenového po vzdálenou infračervenou oblast a lze je rozdělit na lasery s výbojem v plynu, lasery s přímým čerpáním, dynamické

plynové lasery, fotodisociační lasery, chemické lasery a excimerové lasery. Nejčastěji používaný plynový laser v LA-ICP-MS je excimerový^{26,27}. Jeho princip je založen na elektronovém přenosu v dimerních molekulách vzácných plynů a halogenidů. Vzácné plyny, které normálně netvoří žádné chemické sloučeniny, mohou být ionizovány pomocí výboje nebo tokem elektronů v optickém rezonátoru, a po srážkách s halogenidy tvořit excitované molekuly, např. ArF*. Takto excitovaná molekula je velmi nestabilní a rozpadne se během několika nanosekund, přičemž vyzáří poměrně velkou energii, kterou bylo nejdříve nutno dodat, aby vzácný plyn mohl vytvořit chemickou sloučeninu. Nejdůležitější excitované dimery či excitované komplexy a jejich základní vlnové délky jsou F-F (157 nm), Ar-F (193 nm), Kr-F (248 nm), Xe-Cl (308 nm) a Xe-F (351 nm). Ale pouze Ar-F excimerový laser dávající pulsy dlouhé cca 4–20 ns je široce používán v LA-ICP-MS (cit.^{26,28}). Mezi výhody Ar-F laseru patří široký rozsah výstupní energie, vyzářovaná vlnová délka v UV oblasti a profil paprsku s plochým vrcholem.

Kapalinové lasery, které využívají velké organické molekuly barviv jako aktivní prostředí, nejsou v oblasti LA-ICP-MS využívány. Dále se můžeme setkat s polovodičovými lasery, které jsou občas také označovány jako diodové lasery. Bývají vyrobeny z materiálů, které jsou tvořeny prvky ze III.–V. skupiny (např. GaAs) a ze IV.–VI. skupiny (např. PbSeTe)²⁹.

Někteří autoři se v poslední době zmiňují o použití femtosekundového laseru pro geologické vzorky^{30–32}. Na rozdíl od nanosekundového laseru, ablace s femtosekundovým laserem minimalizuje zahřívání vzorku, což redukuje tavení a další tepelné reakce v místě ablace. Femtosekundové pulsy vnášejí (deponují) energii na cílový materiál rychleji, než tepelná difuze odvádí energii z ablatované oblasti. To umožňuje zahřátí materiálu na vyšší teploty než u nanosekundových pulsů. Výsledkem je homogennější distribuce velikosti částic, stabilnější signál a potlačení elementární a isotopické frakcionace. Má se za to, že kratší vlnová délka laseru a lasery s kratšími pulsy jsou vhodnější pro vysoce přesné měření pomocí ICP-MS, zejména pro isotopické datování geologických vzorků^{30,33,34}. Většímu rozšíření femtosekundového laseru brání i přes jeho výhody velmi vysoké pořizovací náklady.

Ablace může zahrnovat termické a/nebo netermické procesy v závislosti na použité vlnové délce laseru. Při termickém procesu elektrony přímo absorbují laserový paprsek, přenáší ho do elektronové mřížky a na určeném místě dochází k tání a odpařování materiálu. Vzhledem k rozdílům mezi výparnými teplotami jednotlivých prvků může tepelný mechanismus vyvolat silnou frakcionaci. Zvláště u nanosekundových pulsů tepelná ablace vede k prvkové frakcionaci, což je považováno za výrazné analytické omezení zvláště při aplikacích, jako je datování minerálů na základě isotopických poměrů U/Pb, a dalších geologických aplikacích. V případě, že je energie fotonu vyšší než energie vazby sousedních atomů v pevné látce (několik eV), pak elektromagnetické záření laseru může přímo zrušit krystalovou mřížku bez tradičního uvolnění tepla.

Další proces, který je silně závislý na vlnové délce laseru, je stínění plazmatem (plasma shielding). Stínění plazmatem může být ovlivněno kromě vlnové délky pulsu také intenzitou, typem použitého ablačního plynu a jeho tlakem. Laserový paprsek může interagovat s rozšiřujícím se oblakem plazmatu generovaným na začátku procesu ablace, v závislosti na době trvání pulsu. Energie laseru může být silně absorbována nebo odražena od plazmatu. Absorpční koeficient závisí na vlnové délce laseru; platí, že absorpce v plazmatu je tím větší, čím větší je vlnová délka^{9,35}; při vysokém výkonu ablatovaný materiál účinně zeslabuje laserové záření a snižuje ablační rychlost. Při vysoké energii fotonů krátkovlnné UV záření proniká do plazmatu efektivněji a přímo iniciuje rozbití vazby ve vzorku. Tyto dvě podmínky vedou k menší frakcionaci⁹.

Ablační cely bývají často umístěny na motorizované části mikroskopu. Laserový paprsek vstupuje do cely přes antireflexní vrstvu průhledného okénka, interaguje s povrchem vzorku a tvoří jemný aerosol ablatovaných částic. Účinný transport aerosolu z ablační cely je důležitý pro získání stabilní a vysoké intenzity signálu v ICP-MS. Z tohoto důvodu byly navrženy různé tvary ablačních cel a byly vyzkoušeny různé plyny (např. He, směs Ar-N₂ a směs Ar-He) pro vymytí ablační cely od vzorku. Bylo prokázáno, že ablace v plynech o nízké hustotě a viskozitě, vysoké tepelné vodivosti a ionizačním potenciálu, jako má např. He, snižuje elementární frakcionaci v ablační cele a zlepšuje účinnost transportu aerosolu^{36,37}. Na disperzi a hustotu vzorku v ICP-MS má vliv objem ablační cely a transportní trubice. Cely s menším objemem (pod 1 cm³) redukují čas potřebný k vymytí ablační cely. Vyšší rychlost nosného plynu ablační celou a transportní trubicí snižuje usazování materiálu v systému a paměťové efekty a zvyšuje účinnost transportu. Tzv. jet-cely, navrhované poslední dobou, usměrňují tok ablačního plynu přes kapiláry, čímž zlepšují stabilitu signálu⁹. Široká škála analyzovaných vzorků vyžaduje různé ablační cely optimalizované pro dané použití a většina laboratorů používajících tuto techniku pracuje s minimálně dvěma ablačními celami.

Ablatovaný vzorek je v plazmatu odpařen, atomizován a ionizován při teplotě 5000–8000 K a množství prvků a jednotlivých isotopů jsou následně detegováno hmotnostním spektrometrem. Bylo zjištěno, že distribuce velikosti částic, fázové a chemické složení aerosolu, čas strávený v plazmatu a teplota plazmatu mají vliv na výtěžnost různých prvků a elementární frakcionaci (viz dále)³⁸.

3. Parametry ovlivňující ablační děj

Získání reprezentativní části pevného vzorku za využití laserové ablace závisí na vlastnostech použitého laseru (délce pulsu, vlnové délce, intenzitě a profilu paprsku), na ablačním plynu (na druhu použitého plynu, jeho tlaku a rychlosti průtoku) a na matici (absorpčních vlastnostech, morfologii, homogenitě a orientaci povrchu). Toto jsou pouze základní podmínky, které je třeba optimalizovat a které jsou závislé na dalších faktorech. Tato skuteč-

nost komplikuje optimalizaci podmínek pro laserovou ablací.

Vlastnosti laseru

Lasery pracují v pulsním režimu. Lasery s kontinuálním modem se používají pouze ve strojírenství pro vrtání a svařování. Nejvíce využívané lasery mají nanosekundovou délku pulsu (jednotky – desítky ns).

Na vlnové délce závisí absorpce vzorku a přenos energie z laserového pole na volné elektrony v plazmatu. Obecně platí, že lasery s nižší vlnovou délkou v UV oblasti jsou preferovány.

Energie laserového pulsu je hlavním parametrem, kterým můžeme ovlivnit průběh ablace a velikost krátera. Velikost energie laserového paprsku má vliv na plošnou hustotu výkonu laseru ($0\text{--}12\text{ J cm}^{-2}$) a tudíž i na množství ablatovaného materiálu.

Dalším parametrem, který výrazně ovlivňuje ablační proces, je délka pulsu. Při nanosekundové délce pulsu převládají termické efekty, které mohou vést ke zhoršení prostorového a/nebo hloubkového rozlišení. V případě femtosekundové délky pulsu dochází k redukci termických efektů.

Nosný plyn

Plynům, které disociují na reaktivní atomy nebo radikály v plazmatu, např. H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 a vzduch, je lepší se vyhnout, protože mohou mít vliv na výsledek analýzy díky rozdílné preferenční elementární interakci. Nejlepší volbou jsou vzácné plyny, protože nereagují se vzorkem, atomy, ionty ani s klastry. Na výběru vzácného plynu závisí vlastnosti difuze částic a velikost plazmatu.

Změna tlaku plynu má vliv na teplotu, stínění plazmatu a difuzní vlastnosti. Například, pokud snížíme tlak plynu, můžeme použít vyšší intenzity laseru a ablace bude

stále účinná. Při použití Nd:YAG laseru, byl optimální tlak Ar pro ablací, vyhřívání plazmatu a účinnou atomizaci stanoven na 140 mbar (cit.³⁹).

Průtok plynu je důležitý pro transport ablatovaného materiálu z ablační cely do ICP a může ovlivnit ztráty aerosolu během tohoto transportu. Je důležité, aby před každým měřením byly odstraněny všechny částice z předchozích experimentů z ablační cely, protože částice, které zde zůstanou, mohou měnit výrazně podmínky ablace.

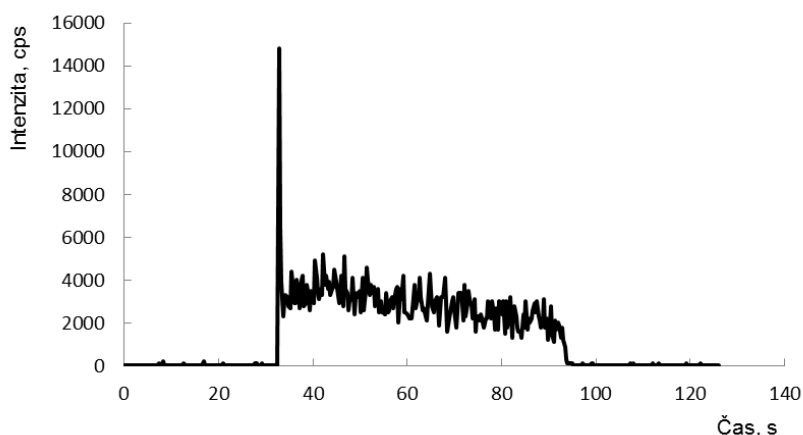
Matrice

Odchytky ve složení matrice mohou změnit absorpci, množství ablatovaného materiálu, geometrii krátera a velikost částic aerosolu. V závislosti na druhu matrice se množství ablatovaného materiálu může měnit až o desítky procent⁴⁰.

Nehomogenity ve vzorku ovlivňují absorpci laserového paprsku, množství ablatovaného materiálu a podmínky v plazmatu. Tyto nehomogenity se někdy také vyskytují v certifikovaných referenčních materiálech, čímž způsobují problémy během analýz. V některých případech se může stát, že jeden vzorek je homogenní a druhý vzorek ze stejné série obsahuje nehomogenity.

Na počátku ablace lze obvykle pozorovat pik před ustálením signálu, který je pravděpodobně způsoben vlastnostmi povrchu vzorku (obr. 2). Laserový paprsek reaguje na počátku ablace jiným způsobem díky odlišnému složení povrchu vzorku od průměrného složení vzorku⁴¹. Např. kovové materiály mají na svém povrchu tenkou vrstvu oxidu, která méně odráží laserové záření než kov a tudíž je při prvních pulsech absorbováno více energie a je tak uvolňováno větší množství materiálu. Z těchto důvodů se počáteční nárůst intenzity signálu nezahrnuje do dat sloužících k výpočtu průměrného složení vzorku.

Výhodou laserové ablace je minimální potřeba úpravy vzorku, avšak někdy je nutné povrch vzorku zpracovat



Obr. 2. Záznam signálu bodové analýzy NIST 610

nebo vyleštit. Velmi často je mnoho laserových výstřelů vypalováno do vzorku beze změny polohy kvůli zlepšení statistických hodnot měření. Zde je třeba mít na paměti, že opakované výstřely do jednoho místa vedou ke vzniku kráteru s rostoucí hloubkou. Intenzita laseru na povrchu kráteru klesá díky rostoucí povrchové ploše, která má být ozářena. Kromě toho forma kráteru ovlivňuje tvar a charakteristiky rázové vlny, protože materiál vzorku rázovou vlnu vždy šíří v pravém úhlu od povrchu³⁹.

4. Frakcionace

Frakcionace je definována jako výskyt nestechiometrických jevů v přechodovém signálu a je jednou z nevýhod LA-ICP-MS. Jedná se o proces, při kterém dochází k oddělení jednotlivých složek homogenní směsi na základě jejich odlišných chemických či fyzikálních vlastností. V případě elementární frakcionace jde o změnu poměru měřených signálů prvků během jedné analýzy, zatímco při isotopické frakcionaci dochází ke změně poměrů měřených signálů isotopů jednoho prvku během jedné analýzy. Termín elementární frakcionace zavedl Fryer a spol.⁴² při popisu nestechiometrických účinků v LA-ICP-MS a spočítal relativní index frakcionace. Tento index umožňuje zařadit prvky do skupin podle podobného chování během ablace a ionizace a popisuje změnu signálu během tvorby kráteru. Index frakcionace (F_i) závisí na analytickém systému, typu vzorku a celkové době trvání ablace¹⁰. Pro jeho výpočet se používá vnitřní standardizace nejčastěji pomocí vápníku⁴³.

$$F_i = \frac{\left(\frac{I_e}{I_{Ca}}\right)_{t_2}}{\left(\frac{I_e}{I_{Ca}}\right)_{t_1}}$$

kde I_e a I_{Ca} odpovídají přechodovému signálu stanoveného prvku a vápníku a indexy t_1 a t_2 představují časový interval první a druhé části signálu^{44,45}.

K frakcionaci může dojít během procesu ablace, během přepravy ablatovaného materiálu do ICP a v samotném ICP (během odpařování, atomizace a ionizace)^{35,46–49}. Nicméně, nejčastěji elementární frakcionace nastává během fázové změny a je obecně známé, že těkavé prvky a sloučeniny jsou k frakcionaci náchylnější. K frakcionaci během transportu dojde v případě, že jeden nebo více prvků jsou transportovány převážně jako kondenzované páry, které se mohou usazovat na stěnách transportní trubice nebo v případě velkých částic, které jsou přepravovány s menší účinností než menší částice s odlišným složením. Průměrná velikost částic transportovaných do ICP se pohybuje mezi 2 nm a 5 μ m (cit.⁵⁰). Částice, které jsou menší než 2 nm, se mohou usazovat na stěnách ablační komory a transportní trubice, zatímco částice větší než 5 μ m se usazují vlivem gravitace. Proto významné rozdíly ve vlastnostech mezi standardem a vzorkem a/nebo v rozdílné

velikosti ablatovaných částic mohou mít za následek systematické chyby kalibrace⁵¹.

Bylo prokázáno, že významného snížení elementární frakcionace můžeme dosáhnout při přechodu z infračervených laserů na lasery s UV zářením. Toto zlepšení je připisováno především distribuci velikosti částic, které se mění s vlnovou délkou. Další možnost, jak omezit frakcionaci, může představovat použití kratšího ablačního času^{52,53}. Dále se ukázalo, že velikost ablatovaných částic má také významný vliv na odpařování, atomizaci a ionizaci v ICP (cit.^{54,55}). Z tohoto důvodu má závislost na velikosti složení a neúplném odpaření částic větších než 150 nm uvnitř ICP vliv na elementární frakcionaci. Lasery s vlnovou délkou pod 200 nm generují takovou velikost částic a aglomerátů, které jsou reprezentativní pro ablatovaný vzorek a jsou vhodnější pro úplné odpaření a ionizaci uvnitř ICP. Dále byl prokázán vliv poměru průměr kráteru k hloubce kráteru⁵⁶. V některých případech je uváděno, že ablační plyn nepatří mezi parametry, které by ovlivňovaly elementární frakcionaci⁴³, zatímco další uvádí, že ablaci v atmosféře helia snižuje elementární frakcionaci oproti ablaci v argonu³⁶.

Bylo zjištěno, že pro některé prvky, jako jsou např. Cu, Zn, Ag, Cd a Pb, se elementární frakcionace vzhledem k Ca zvyšuje při postupu ablaci hlouběji do vzorku⁵⁷. Dále bylo zjištěno, že prvky, které mají větší tendenci k oddělování během fázových přeměn, vykazují vyšší frakcionaci⁵¹. Velké rozdíly ve frakcionaci byly nalezeny u U a Pb a vzhledem k důležitosti těchto prvků pro geochronologické studie byly podrobněji studovány²⁶ a snížení frakcionačního rozdílu mezi těmito prvky bylo nalezeno při použití laseru s kratší vlnovou délkou, kdy dochází ke snížení tepelné změny ozařovaného materiálu během pulsu⁵⁸.

5. Kvantitativní analýza

Neexistuje žádná univerzální metoda kalibrace, která by byla vhodná pro všechny typy pevných vzorků. Pro kalibraci byly vyvinuty různé techniky, které byly také úspěšně použity v LA-ICP-MS^{26,40,51,59}. Intenzivně jsou studovány maticově nezávislé kalibrační postupy, používající externí referenční materiály a/nebo vnitřní standardizační postupy^{60,61}. Dále je také možné pro kalibraci v LA-ICP-MS využít standardní kalibrační roztoky⁶².

Externí kalibrace využívající ablaci pevných vzorků s přizpůsobenou maticí (matrix matching) je nejběžnější metodou pro LA-ICP-MS. Shoda s maticí (jak chemická, tak i fyzikální) je nezbytná, protože ablační rychlost se mění v závislosti na maticí vzorku. Signály standardu i vzorku jsou normalizovány pomocí interního standardu (majoritní prvek o známém množství stanovený před LA-ICP-MS analýzou komplementární technikou, např. rentgenofluorescenční spektrometrií nebo elektronovou mikroskopou), aby se minimalizoval vliv maticích efektů, driftu signálu a výkonu laserové ablaci. Pro některé typy pevných matic (sklo, keramika, kovy, cement) jsou

komerčně dostupné certifikované referenční materiály. Nicméně, tyto referenční materiály nepokrývají všechny typy pevných vzorků, se kterými se můžeme setkat. Z tohoto důvodu mnoho laboratoří připravuje standardy s přizpůsobenou maticí (matrix matching), které jsou složeny ze směsi vhodné matrice a analytů. Techniky používané k přípravě těchto standardů zahrnují přidání sloučenin k práškové matici, míchání a lisování s pojivem a nebo bez něj^{62,63}, přidání standardních roztoků do práškové matrice, sušení a lisování⁶ a tavení skla. Externí kalibrace se standardy s přizpůsobenou maticí byla úspěšně aplikována pro kvantifikaci^{64–66}. Externí kalibraci lze velmi jednoduše využít pro kovové vzorky. Existuje totiž mnoho kovových standardů, které mají podobné vlastnosti jako vzorek.

Jackson a spol.⁶⁷ jako první poukázali na vhodnost použití skleněného referenčního materiálu (NIST 61x) pro kvantitativní analýzu vzácných zemin v minerálech a využití Ca jako vnitřního standardu, čímž způsobili průlom pro přijetí LA-ICP-MS v geologických aplikacích. Od této doby jsou geochemické analýzy oblastí, kde je LA-ICP-MS nejrozsáhlejší metodou.

Pro kalibraci slitin (např. mosazi) mohou být úspěšně použity dva normalizační postupy: použití Cu jako vnitřního standardu nebo externí standardizace pomocí známého množství ablatovaného materiálu stanoveného z objemu krátery po ablací⁶⁸.

Pokud je matrice standardu a vzorku velmi odlišná, pak se použije kalibrační metoda se standardy s rozdílnou maticí. Jako vnitřní standard se opět nejčastěji používá Ca díky jeho homogenitě, vysokému obsahu a podobnému chování se studovanými prvky, např. prvky vzácných zemin. Dále lze jako vnitřní standard využít např. Si nebo Li (cit.⁶⁹). Tento kalibrační postup je vhodný pro případy, kdy ablační proces není závislý nebo je jen velmi málo závislý na matici.

Dalším kalibračním postupem je metoda absolutní kvantifikace. Tato méně standardní metoda přímo srovnává poměr signálu prvků k celkovému signálu a slouží k získání informace o relativním složení kovových vzorků. Metoda vyžaduje simultánní měření koncentrace všech prvků z přechodných signálů a předpokládá, že suma všech prvků je shodná s celkovou ablatovanou hmotou. V situacích, kdy analyzovaný materiál obsahuje např. oxidy, uhličitánové nebo dusíkaté složky, kterou nejsou v ICP detegovány, nemůže být tato metoda použita.

V případech, kdy není dostupný vhodný CRM nebo určité prvky nejsou v komerčně dostupných CRM certifikovány, lze využít kalibrační metody využívající kapalného standardu. Metody jsou založeny na zavádění laserem ablatovaného materiálu společně se zmlženým standardním roztokem do ICP. Používají se dva způsoby, roztok může být zaváděn před nebo za ablační celou^{62,70}. Při použití toho postupu může být využito externí standardizace, standardního přídatku nebo technik isotopického ředění. Získání přizpůsobené matrice (matrix matching) je zajištěno ablační maticí bez přítomnosti analytu, zatímco je simultánně nasáván kalibrační roztok přes membránovou

desolvatační jednotku. Výhodou je, že takto můžeme analyzovat jakoukoliv kombinaci prvků o rozdílných koncentracích. V případě, že nemáme pevný materiál bez přítomnosti analytu, je využito metody standardního přídatku. Zde je opět standardní roztok obsahující rozdílné koncentrace analyzovaných prvků přiváděn přes membránovou desolvatační jednotku, ale dochází ke kontinuální ablací materiálu a částice vzniklé laserovou ablací jsou smíchány se standardem⁷¹.

6. Referenční materiály

Referenční materiály hrají významnou roli při analýze pomocí LA-ICP-MS. Používají se pro kvantitativní stanovení a při vývoji metod. Spolehlivý referenční materiál je nezbytný k získání přesných údajů z LA-ICP-MS. Referenční materiály můžeme rozdělit do pěti skupin: (i) syntetická referenční skla; (ii) geologická referenční skla s přírodním složením; (iii) syntetické minerály, (iv) přírodní minerály⁴⁴ a (v) referenční slitiny.

Syntetická referenční skla jsou tvořena převážně standardními referenčními materiály (SRM) řady 600 (SRM 610–617) Národního institutu pro standardy a technologie (NIST) a GS referenčními skly (GSC-1G, GSD-1G a GSE-1G) z United State Geological Survey (USGS). Složení NIST SRM 61x se liší od přírodních hornin a minerálů. Obsahují 61 stopových prvků a čtyři hlavní prvky ve formě oxidů (SiO₂, Al₂O₃, CaO a Na₂O)^{72,73}. Jejich výhodou je, že koncentrace všech stopových prvků je podobná a vysoká (např. 400–500 ppm pro SRM NIST 610). USGS GS referenční skla mají hlavní prvkové složení odpovídající čediči a řada stopových prvků se nachází na podobné koncentrační hladině⁷⁴.

Referenční skla s přírodním složením jsou připravována přímým tavením přírodních hornin a prášku z půdy. Zahrnují v sobě především referenční skla od USGS, z Max Planck institutu (MPI-DING) a referenční materiály od čínského výrobce (Chinese Geological Standard Glasses). USGS referenční skla mají přírodní čedičové složení, zatímco MPI-DING mají složení odpovídající čediči, andezitu, komatiitu, perioditu, ryolitu, syenitu a křemenného dioritu⁴⁴.

Až na referenční materiály se silikátovou maticí, jsou zde velmi omezené možnosti pro nalezení vhodného referenčního materiálu o sulfidovém, uhličitánovém a fosfátovém složení. Z tohoto důvodu jsou často připravovány „in-house“ referenční materiály.

7. Aplikace LA-ICP-MS v geochemii

Ve srovnání se zaváděním kapalných vzorků do ICP-MS má LA-ICP-MS v oblasti analýzy geologických vzorků řadu výhod, mezi něž patří nižší pozadí, nižší interference způsobené oxidy a hydroxidy, jednoduchost přípravy vzorků a rychlost analýzy⁴⁴. Oproti dalším technikám, které taktéž analyzují přímo pevný vzorek, vyniká

LA-ICP-MS především dobrým prostorovým rozlišením a vysokou citlivostí, která umožňuje stanovení stopových prvků v mikrometrovém měříku⁷⁵.

Nd:YAG laser s vlnovou délkou 266 nm se nejčastěji používá pro analýzu celkového složení hornin, kde překonává problém rozkladu obtížně rozložitelných minerálů, ale použití lisovaných tablet má své problémy v zrnitosti horninového prášku; při použití tavených pelet⁷⁶ zase hrozí nebezpečí úniku těkavých prvků.

Nd:YAG laser s kratší vlnovou délkou (213 nm) je lepší pro UV-transparentnější materiály, jako jsou například silikáty, fluorit a karbonáty a je také vhodnější pro studium kapalných inkluzí díky lepší kontrole ablačního procesu. Avšak nejlepší ablační vlastnosti má ArF excimerový laser o vlnové délce 193 nm a vyniká především při analýze opticky složitějších materiálů. Také je využíván pro správné a přesné stanovení hloubkových profilů. Nevýhodou ArF excimerového laseru je jeho optická složitost, nutnost použití toxického plynu a skutečnost, že k jeho údržbě a provozu je zapotřebí školené obsluhy⁷⁷.

Jednou z oblastí geochemie, kde je LA-ICP-MS hojně využíváno, jsou geochronologické aplikace. První zmínka o využití LA-ICP-MS pro isotopové datování v zirkonu byla od Fryera⁷⁸ a Fenga⁷⁹. Toto stanovení však nebylo přesné díky nekontrolovatelné elementární frakcionaci Pb a U během laserové ablace a díky proměnlivé diskriminaci hmot v dřívějších ICP-MS přístrojích. První úspěšné datování zirkonu pomocí U-Pb LA-ICP-MS bylo provedeno Hiratou s Nesbitem⁸⁰. Zatímco U-Pb datování zirkonu je v dnešní době rutinní záležitostí, spolehlivé a přesné datování pro další minerály – allanit⁸¹, monazit⁸², kolumbitantalit⁸³, baddeleyit²⁶ a apatit⁸⁴ je stále ve vývoji, zejména pokud jde o kalibraci se standardy s rozdílnou maticí⁸⁵. Ze zmíněných minerálů má spolu se zirkonem největší význam datování monazitu; oproti datování pomocí elektronové mikrosondy je výhodou LA-ICP-MS vyšší přesnost a možnost datování i relativně mladých hornin a metamorfních událostí. Největším problémem je zde stanovení počáteční koncentrace neradiogenního olova (tzv. běžné olovo – common lead). Na výpočet poměru běžného a radiogenního olova v akcesorických minerálech bylo navrženo několik algoritmů⁸⁶. Konvenční technika vyžaduje měření nejméně hojného neradiogenního isotopu ²⁰⁴Pb. Tento isotope je často obtížné stanovit metodou ICP-MS přesně kvůli silné izobarické interferenci ²⁰⁴Hg. K vysoce přesnému měření běžného olova, založeného na měření ²⁰⁴Pb je potřeba multikolektorového ICP-MS. Korekce založené na měření poměru U/Th v akcesorických minerálech představují alternativní přístup k metodě založené na měření ²⁰⁴Pb metodou^{87,76}.

Mikrochemismus zirkonu, zvláště prvků vzácných zemin umožňuje interpretovat význam provedeného datování. Laserovou ablací lze analyzovat odděleně různé části krystalů zirkonu a odlišit jejich původ (charakter zdrojové horniny u tzv. zděděných jader, změny v chemismu taveniny v průběhu růstu krystalu), a to současně s datováním. Aby se minimalizovala frakcionace U a Pb, která narůstá s hloubkou kráteru⁸⁸, provádí se ablace dvoustupňově –

nejprve U, Th a Pb ke stanovení stáří, poté po doostření na stejném místě pro stanovení ostatních stopových prvků (zejména prvků vzácných zemin (REE)). Jelikož se REE chovají při ablací podobně, je jejich hloubkově závislá frakcionace i v tomto kroku minimální. Významná je kombinace určení stáří a mikrochemismu u zjišťování původu detritického zirkonu ze sedimentů⁸⁹.

Dalšími isotopickými systémy, které byly využity k absolutnímu datování geologických objektů s pomocí LA-ICP-MS, jsou Lu-Hf. V provenienčních sedimentologických studiích umožňují isotope hafnia vymezení původu detritických zirkonů a následně zdrojových hornin. Spektrum isotopů hafnia umožňuje charakterizovat různé magmatické nebo vysokoteplotní metamorfní události během vývoje zdrojových oblastí. V kombinaci s U-Pb datováním umožňuje isotopické datování Lu-Hf určit i tepelnou historii zirkonu.

Hoskin a Black⁹⁰ ukázali, že zatímco zirkon může ztrácet během metamorfózy U, Th a radiogenní olovo, původní koncentrace Lu a Hf zůstanou zachovány. To znamená, že zatímco U-Pb isotope jsou náchylné k resetování stáří, Lu-Hf nejsou. Tato inherentní odolnost zirkonu k narušení isotopického složení je významnou předností oproti celohorninovému datování isotope Sm-Nd, o nichž je známo, že mohou být narušeny během metamorfózy⁹¹. K dosažení žádoucí přesnosti a správnosti je ovšem u isotopů Lu a Hf potřebné kompenzovat nestabilitu plazmatu použitím pole vícerých Faradayových komůrek (Faraday Cup)⁹². Metoda datování Sm-Nd je rovněž používána s pomocí LA-ICP-MS (cit.⁹²).

K určování stáří hornin pomocí tzv. stop spontánního štěpení (fission-track dating) lze výhodně použít LA-ICP-MS ke stanovení obsahu uranu místo jeho stanovení pomocí ozáření tepelnými neutrony v experimentálním jaderném reaktoru^{93,94}.

LA-ICP-MS je dále dominantní technikou při elementární analýze kapalných inkluzí v minerálech. Maličké množství původní kapaliny, ze které minerál vznikl, je uzavřeno ve velmi malé dutině, typicky pod 100 μm. Znalost prvkového a isotopového složení kapaliny uložené v těchto geologických „časových kapslích“ tak může být nesmírným přínosem pro geochemiky a geology k rozuzlení složitosti kapalino-horninových interakcí, konkrétně procesu, ve kterém jsou kovy koncentrovány do ekonomicky významných rudných ložisek. Typickým příkladem je kvantitativní stanovení prvků ve fluidních inkluzích v křemeni^{88,95}. Metoda analýzy fluidních inkluzí metodou LA-ICP-MS umožňuje u krystalů křemene, rostoucích postupně z hydrotermálních fluid, sledovat časový vývoj P-T-X podmínek (teplota-tlak-složení). Při zkoumání fluidních inkluzí v nerudných minerálech hydrotermálních žil (křemen, karbonáty, baryt) je možné koncentrace rudných prvků ve fluidních inkluzích normalizovat na Na, který je běžným prvkem fluidních inkluzí a jehož koncentrace v nich lze určit mikrotermometricky na základě stanovení teploty homogenizace obsahu inkluze. Jako kalibrační prvek je zde využíván sodík, přičemž salinita fluidní inkluze je stanovenena mikrotermometricky

před laserovou ablací. U inkluzí v křemeni pegmatitů a greisenů, které obsahují zvýšené koncentrace Li, F a B, je vhodnějším normalizačním prvkem bór, jenž se v inkluzích nezávisle stanoví jinou metodou – Ramanovou spektrometrií⁹⁶.

LA-ICP-MS je v geochemii použitelná také k geotermometrii vyšších teplot, než jaké jsou zachycovány fluidními inkluzemi, tj. teplot magmatických a metamorfických procesů; využívá se např. stanovení obsahů yttria a niklu v granátu⁹⁷ a také studia makro- i mikrochemismu taveninových inkluzí („melt inclusions“)⁹⁸.

Dalším okruhem geochemických problémů je možnost sledování procesů probíhajících na rozhraní pevná fáze – fluidum⁹⁹. Laserová ablace s ICP-MS umožňuje sledovat procesy fluidy zprostředkovaného látkového přenosu během metamorfózy a metasomatózy.

Významné možnosti pro sledování geologických procesů spjatých s transportem hmoty, jako jsou difuze, krystalizace z taveniny aj. poskytuje mapování distribuce stopových prvků⁹⁸.

Technika LA-ICP-MS se spolu s elektronovou mikrosondou, infračervenou spektrometrií, katodoluminiscencí, Mössbauerovou spektrometrií, rentgenovou fluorescencí a jinými technikami využívá také ke kompozičním studiím např. granátu^{100–102}, turmalínu¹⁰³ a pegmatitu¹⁰⁴.

8. Závěr

LA-ICP-MS je nejsilnější technikou pro přímou kvantitativní analýzu pevných vzorků při vysokém prostorovém rozlišení. Rostoucí pochopení procesu ablace, transportu aerosolu, odpařování, atomizace a ionizace v ICP výrazně rozšiřuje možnost aplikací a dělá z LA-ICP-MS nejdůležitější alternativní techniku k ICP-OES, rentgenové fluorescenci, elektronové mikrosondě, hmotnostní spektrometrii sekundárních iontů pro analýzu hlavních a vedlejších složek i stopových prvků.

I přestože možnosti nalezení vhodnějších vlnových délek pro LA již byly téměř vyčerpány, je tu možnost použití femtosekundových laserů s kratšími pulsy, které mohou pomoci s překonáním elementární frakcionace vyvolané působením laseru. Interakce vzorek-laser není jediným zdrojem elementární frakcionace, protože na ni se podílí také procesy uvnitř ICP. Avšak procesy v ICP nejsou zatím dost podrobně prozkoumány, a to zejména co se týče stanovení pevných vzorků, a proto je vyžadována pečlivá optimalizace iontového zdroje. Dále musí být optimalizováno i složení aerosolu, protože také hraje významnou roli při frakcionaci. Aerosol s významným podílem velkých a žáruvzdorných částic pravděpodobně povede k frakcionaci v ICP i dokonce za optimalizovaných podmínek.

Pro dosažení vysoké citlivosti a snížení elementární frakcionace se musí výzkum analytické instrumentace soustředit na laserové systémy produkující částice malé velikosti nezávislé na vlastnostech matrice; robustní iontový zdroj schopný úplného odpaření, atomizace a ionizace částic nezávisle na jejich složení; a vyšší účinnost trans-

portu aerosolu pro úplný přenos vzorku. Zlepšení v těchto třech oblastech povede k minimalizaci matričních efektů a ke zlepšení kvantifikace.

Autoři děkují Univerzitě Palackého za finanční podporu v rámci projektu PrF_2016_016.

LITERATURA

1. Gray A. L.: *Analyst* 110, 551 (1985).
2. Bellis D. J., Hetter K. M., Jones J., Amarasiriwardena D., Parsons P. J.: *J. Anal. At. Spectrom.* 21, 948 (2006).
3. Aeschliman D. B., Bajic S. J., Baldwin D. P., Houk R. S.: *Anal. Chem.* 76, 3119 (2004).
4. Becker J. S., Zoriy M., Matusch A., Wu B., Salber D., Palm C., Becker J. S.: *Mass Spectrom. Rev.* 29, 156 (2010).
5. Russo R. E., Mao X. L., Borisov O. V.: *TrAC, Trends Anal. Chem.* 17, 461 (1998).
6. Durrant S. F.: *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 1385 (1999).
7. Günther D., Jackson S. E., Longrich H. P.: *Spectrochim. Acta, Part B* 54, 381 (1999).
8. Winefordner J. D., Gornushkin I. B., Pappas D., Matveev O. I., Smith B. W.: *J. Anal. At. Spectrom.* 15, 1161 (2000).
9. Günther D., Horn I., Hattendorf B.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 368, 4 (2000).
10. Gonzalez J., Mao X. L., Roy J., Mao S. S., Russo R. E.: *J. Anal. At. Spectrom.* 17, 1108 (2002).
11. Günther D., Heinrich C. A.: *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 1363 (1999).
12. Reid J. E., Horn I., Longrich H. P., Forsythe L., Jenner G. A.: *Geostand. Newsl.* 23, 149 (1999).
13. Bedard L. P., Baker D. R., Machado N.: *Chem. Geol.* 138, 1 (1997).
14. Li M., Hu Z., Gao S., Liu Y.: *Geostand. Geoanal. Res.* 35, 7 (2011).
15. Stoll B., Jochum K. P., Herwig K., Amini M., Flanz M., Kreuzburg B., Kuzmin D., Willbold M., Enzweiler J.: *Geostand. Geoanal. Res.* 32, 5 (2008).
16. Ulrich T., Günther D., Heinrich C. A.: *Nature* 399, 676 (1999).
17. Günther D., Audetat A., Frischknecht R., Heinrich C. A.: *J. Anal. At. Spectrom.* 13, 263 (1998).
18. Shepherd T. J., Chenery S. R.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 3997 (1995).
19. Guillong M., Latkoczy C., Seo J. H., Günther D., Heinrich C. A.: *J. Anal. At. Spectrom.* 23, 1581 (2008).
20. Košler J.: *Proc. Geol. Assoc.* 118, 19 (2007).
21. Carr J. W., Horlick G.: *Spectrochim. Acta, Part B* 37, 1 (1982).
22. Guillong M., Horn I., Günther D.: *J. Anal. At. Spectrom.* 17, 8 (2002).
23. Storey C. D., Jeffries T. E., Smith M.: *Chem. Geol.* 227, 37 (2006).

24. Tiepolo M.: *Chem. Geol.* 199, 159 (2003).
25. Darling J. R., Storey C. D., Engi M.: *Chem. Geol.* 292, 103 (2012).
26. Horn I., Rudnick R. L., McDonough W. F.: *Chem. Geol.* 164, 281 (2000).
27. Günther D., Frischknecht R., Heinrich C. A., Kahlert H. J.: *J. Anal. At. Spectrom.* 12, 939 (1997).
28. Sylvester P. J., Ghaderi M.: *Chem. Geol.* 141, 49 (1997).
29. Dohnal M.: *Lasery a jejich aplikace v polygrafii*. Učební text. Univerzita Pardubice, Pardubice 2008.
30. Shaheen M. E., Gagnon J. E., Fryer B. J.: *Chem. Geol.* 330, 260 (2012).
31. Margetic V., Niemax K., Hergenroder R.: *Anal. Chem.* 75, 3435 (2003).
32. Pisonero J., Günther D.: *Mass Spectrom. Rev.* 27, 609 (2008).
33. Fernandez B., Claverie F., Pecheyran C., Donard O. F. X.: *TrAC, Trends Anal. Chem.* 26, 951 (2007).
34. Horn I.: *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. Mineralogical Association of Canada, Vancouver 2008.
35. Eggins S. M., Kinsley L. P. J., Shelley J. M. G.: *Appl. Surf. Sci.* 127, 278 (1998).
36. Mank A. J. G., Mason P. R. D.: *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 1143 (1999).
37. Horn I., Günther D.: *Appl. Surf. Sci.* 207, 144 (2003).
38. Guillong M., Günther D.: *J. Anal. At. Spectrom.* 17, 831 (2002).
39. Niemax K.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 370, 332 (2001).
40. Leach J. J., Allen L. A., Aeschliman D. B., Houk R. S.: *Anal. Chem.* 71, 440 (1999).
41. Günther D., Frischknecht R., Muschenborn H. J., Heinrich C. A.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 359, 390 (1997).
42. Fryer B. J., Jackson S. E., Longerich H. P.: *Can. Mineral.* 33, 303 (1995).
43. Günther D., Heinrich C. A.: *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 1369 (1999).
44. Liu Y., Hu Z., Li M., Gao S.: *Chin. Sci. Bull.* 58, 3863 (2013).
45. Koch J., Waelle M., Pisonero J., Guenther D.: *J. Anal. At. Spectrom.* 21, 932 (2006).
46. Hu Z., Liu Y., Chen L., Zhou L., Li M., Zong K., Zhu L., Gao S.: *J. Anal. At. Spectrom.* 26, 425 (2011).
47. Míková J., Košler J., Longerich H. P., Wiedenbeck M., Hanchar J. M.: *J. Anal. At. Spectrom.* 24, 1244 (2009).
48. Košler J., Wiedenbeck M., Wirth R., Hovorka J., Sylvester P., Míková J.: *J. Anal. At. Spectrom.* 20, 402 (2005).
49. Gaboardi M., Humayun M.: *J. Anal. At. Spectrom.* 24, 1188 (2009).
50. Jeffries T. E., Pearce N. J. G., Perkins W. T., Raith A.: *Anal. Commun.* 33, 35 (1996).
51. Cromwell E. F., Arrowsmith P.: *Anal. Chem.* 67, 131 (1995).
52. Poitrasson F., Chenery S., Bland D. J.: *Earth Planet. Sci. Lett.* 145, 79 (1996).
53. Poitrasson F., Chenery S., Shepherd T. J.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 3283 (2000).
54. Kuhn H. R., Günther D.: *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 1158 (2004).
55. Aeschliman D. B., Bajic S. J., Baldwin D. P., Houk R. S.: *J. Anal. At. Spectrom.* 18, 872 (2003).
56. Borisov O. V., Mao X. L., Russo R. E.: *Spectrochim. Acta, Part B* 55, 1693 (2000).
57. Kroslovakova I., Günther D.: *J. Anal. At. Spectrom.* 22, 51 (2007).
58. Outridge P. M., Doherty W., Gregoire D. C.: *Spectrochim. Acta, Part B* 52, 2093 (1997).
59. Russo R. E., Mao X. L., Liu H. C., Gonzalez J., Mao S. S.: *Talanta* 57, 425 (2002).
60. Horn I., Hinton R. W., Jackson S. E., Longerich H. P.: *Geostand. Newsl.* 21, 191 (1997).
61. Chen Z. X., Doherty W., Gregoire D. C.: *J. Anal. At. Spectrom.* 12, 653 (1997).
62. Günther D., Cousin H., Magyar B., Leopold I.: *J. Anal. At. Spectrom.* 12, 165 (1997).
63. Kanický V., Mermet J. M.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 363, 294 (1999).
64. Watmough S. A., Hutchinson T. C., Evans R. D.: *Environ. Sci. Technol.* 32, 2185 (1998).
65. Norman M. D., Griffin W. L., Pearson N. J., Garcia M. O., O'Reilly S. Y.: *J. Anal. At. Spectrom.* 13, 477 (1998).
66. Chen Z. X.: *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 1823 (1999).
67. Jackson S. E., Longerich H. P., Dunning G. R., Fryer B. J.: *Can. Mineral.* 30, 1049 (1992).
68. Borisov O. V., Mao X. L., Fernandez A., Caetano M., Russo R. E.: *Spectrochim. Acta, Part B* 54, 1351 (1999).
69. Günther D., von Quadt A., Wirz R., Cousin H., Dietrich V. J.: *Microchim. Acta* 136, 101 (2001).
70. Becker J. S., Pickhardt C., Dietze H. J.: *J. Anal. At. Spectrom.* 16, 603 (2001).
71. Nelms S. M.: *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook*. Wiley, New York 2005.
72. Jochum K. P., Weis U., Stoll B., Kuzmin D., Yang Q., Raczek I., Jacob D. E., Stracke A., Birbaum K., D. A. Frick, Günther D.,ENZWEILER J.: *Geostand. Geoanal. Res.* 35, 397 (2011).
73. Pearce N. J. G., Perkins W. T., Westgate J. A., Gorton M. P., Jackson S. E., Neal C. R., Chenery S. P.: *Geostand. Newsl.* 21, 115 (1997).
74. Guillong M., Hametner K., Reusser E., Wilson S. A., Günther D.: *Geostand. Geoanal. Res.* 29, 315 (2005).
75. Günther D., Hattendorf B.: *TrAC, Trends Anal. Chem.* 24, 255 (2005).
76. Andersen T.: *Chem. Geol.* 192, 59 (2002).
77. Thomas R.: *Practical Guide to ICP-MS*. Marcel Dekker, New York 2008.
78. Fryer B. J., Jackson S. E., Longerich H. P.: *Chem. Geol.* 109, 1 (1993).
79. Feng R., Machado N., Ludden J.: *Geochim. Cos-*

- mochim. Acta 57, 3479 (1993).
80. Hirata T., Nesbitt R. W.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 2491 (1995).
 81. Cox R.A., Wilton D.H.C., Košler J.: *Can. Mineral.* 41, 273(2003).
 82. Poitrasson F., Mao X., Mao S. S., Freydier R., Russo R. E.: *Anal. Chem.* 75, 6184 (2003).
 83. Smith S. R., Foster G. L., Romer R. L., Tindle A. G., Kelley S. P., Noble S. R., Horstwood M., Breaks F. W.: *Contrib. Mineral. Petrol.* 147, 549 (2004).
 84. Thomson S. N., Gehrels G. E., Ruiz J., Buchwaldt R.: *Geochem., Geophys., Geosyst.* 13, 23 (2012).
 85. El Korh A.: *Chem. Geol.* 371, 46 (2014).
 86. Williams I. S.: *Applications of Microanalytical Techniques to Understanding Mineralizing Processes.* Society of Economic Geologist, Littleton 1997.
 87. Hirata T.: *J. Anal. At. Spectrom.* 17, 204 (2002).
 88. Paton C., Woodhead J. D., Hellstrom J. C., Hergt J. M., Greig A., Maas R.: *Geochem., Geophys., Geosyst.* 11, Q0AA06 (2010).
 89. Belousova E. A., Griffin W. L., O'Reilly S. Y., Fisher N. I.: *Contrib. Mineral. Petrol.* 143, 602 (2002).
 90. Hoskin P. W. O., Black L. P.: *J. Metamorph. Geol.* 18, 423 (2000).
 91. Gruau G., Rosing M., Bridgwater D., Gill R. C. O.: *Chem. Geol.* 133, 225 (1996).
 92. Kinny P. D., Maas R., Hanchar J. M., Hoskin P. W. O.: *Rev. Mineral. Geochem.* 53, 327 (2003).
 93. Hadler J. C., Iunes P. J., Tello C. A., Chemale Jr. F., Kawashita K., Curvo E. A. C., Santos F. G. S., Gasparini T. E., Moreira P. A. F. P., Guedes S.: *Radiat. Meas.* 44, 955 (2009).
 94. Hasebe N., Barbarand J., Jarvis K., Carter A., Hurford A.: *Chem. Geol.* 207, 135 (2004).
 95. Kotzeva B. G., Guillong M., Stefanova E., Piperov N. B.: *J. Geochem. Explor.* 108, 163 (2011).
 96. Sirbescu M.-L. C., Krukowski E. G., Schmidt C., Thomas R., Samson I. M., Bodnar R. J.: *Chem. Geol.* 342, 138 (2013).
 97. Gratz R., Heinrich W.: *Am. Mineral.* 82, 772 (1997).
 98. Werner E., Halter W. E., Pettke T., Heinrich C. A., Rothen-Rutishauser B.: *Chem. Geol.* 183, 63 (2002).
 99. Frei D., Hollis J.A., Gerdes A., Harlov D., Karlsson C., Vasquez P., Franz G., Johansson L., Knudsen C.: *Geological Survey of Denmark and Greenland Bulletin* 10, 25 (2005).
 100. Gadas P., Novák M., Talla D., Vašinová-Galiová M.: *Mineral. Petrol.* 107, 311 (2013).
 101. Hönig S., Čopjaková R., Škoda R., Novák M., Dolejš D., Leichmann J., Vašinová-Galiová M.: *Am. Mineral.* 99, 1922 (2014).
 102. Čopjaková R., Sulovský P., Paterson B. A.: *Lithos* 82, 51 (2005).
 103. Novák M., Škoda R., Filip J., Macek I., Vaculovič T.: *Can. Mineral.* 49, 359 (2011).
 104. Příkryl J., Novák M., Filip J., Gadas P., Vašinová-Galiová M.: *Can. Mineral.* 52, 271 (2014).

M. Jarošová^{a,b}, P. Sulovský^c, and D. Milde^a
^aRegional Centre of Advanced Technologies and Materials, Department of Analytical Chemistry, ^bCentre of the Region Haná for Biotechnological and Agricultural Research, ^cDepartment of Geology, Faculty of Science, Palacký University, Olomouc): **Current Status and Prospects of Coupling Laser Ablation with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in Geochemistry**

This review focuses on characteristics of laser ablation and its application in geochemistry. The principle and instrumentation of laser ablation together with parameters that influence ablation process are presented. Possibilities of quantification and use of certified reference materials are explained on examples of analyses of geological samples. Further, various applications in geochemistry are described and limitations caused by fractionation are also shown.