

Tomáš Vaculovič

LA-ICP-MS – technika pro zjištění prostorového rozložení prvků



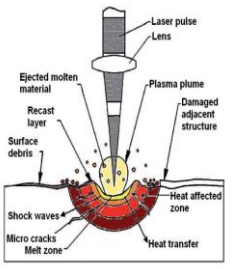


Co se dozvíme?

- co je to laserová ablace?
- popis plazmového zdroje
- proces zobrazování pomocí LA-ICP-MS
- začátky zobrazování
- co je in?
- co děláme my?

Laserová ablace I_{III} - princip

- explozivní interakce zaostrěného laserového záření s povrchem pevného materiálu
- 2 mechanismy
 - termický (odpařování) <math>< 10^9 \text{ W/cm}^2</math>
 - netermický (ablace) >



Laserová ablace II_{III}

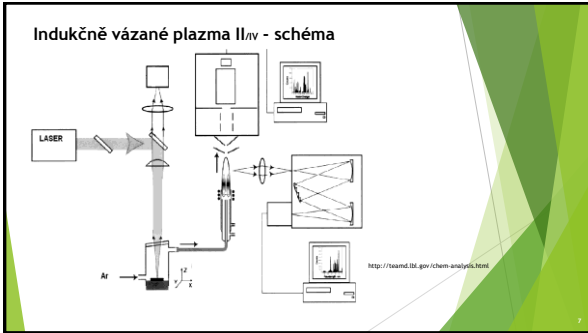


Laserová ablace III_{III} - princip

- vznik mikroplazmatu – teplota až 15000 K
 - excitace a ionizace částic => zdroj záření (metoda LIBS)
- tvorba částic – uvolnění atomů, iontů a fragmentů částic z povrchu – odnos tohoto materiálu do sekundárního ionizačního zdroje => ICP-MS/OES
- vznik kráteru
- vzorkovací metoda pro LIBS a LA-ICP (vodivé i nevodivé materiály)

Indukčně vázané plazma I_{IV} - princip

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

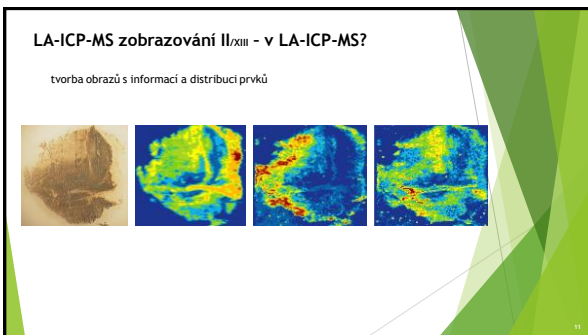


- ### Indukčně vázané plazma IV_{IV} - ionizace
- Ionizace v Ar ICP je v určována $E_{i1}(Ar)=15.76\text{ eV}$
 - Kromě F, Ne a He mají všechny prvky $E_{i1} < 16\text{ eV} \Rightarrow$ ICP produkuje ionty X^+ pro všechny zájmové prvky
 - 87 prvků ze 103 má $E_{i1} < 10\text{ eV}$ a tedy $\alpha > 50\%$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

LA-ICP-MS zobrazování I_{XIII} - Co je to zobrazení?

grafické znázornění informace

$y = \log_a x$ $0 < a < 1$ $y = \log_a x$ $a > 1$
 $0 < x < 1$ $x > 1$



LA-ICP-MS zobrazování III_{XIII} - typy vzorků?

Jaký typ vzorku můžeme zobrazovat?

Jakýkoliv pevný vzorek - vodivý, nevodivý;
kovy; geologický, archeologický, biologický
- bez omezení (tedy téměř)

Annika Feuss, Friedrichstrasse II

LA-ICP-MS zobrazování IV_{XIII} - postup

Jak dlouhá je cesta od vzorku k mapě?



Cesta to je vskutku velmi dlouhá

LA-ICP-MS zobrazování V_{XIII} - postup

sample preparation

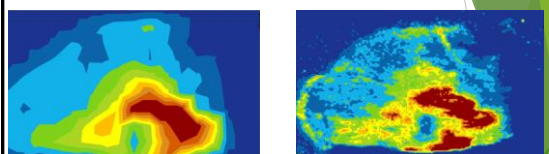


tumor resection
freezing in liquid N₂
cutting of
cryosections;
storing at -20 °C

measurement



LA-ICP-MS zobrazování VI_{XIII} - optimalizace rozlišení



Jsou stejné?
Jsou!
Co je tedy špatně?

LA-ICP-MS zobrazování VII_{XIII} - optimalizace rozlišení

Co ovlivňuje laterální rozlišení?
➤ ablační ceta



Van Malderen S.M., et al. JMS, 31, 423-439 (2016)
Ponero J., et al. JMS, 21, 922-931 (2006)

LA-ICP-MS zobrazování VIII_{XIII} - optimalizace rozlišení

Co ovlivňuje laterální rozlišení?
➤ parametry laserové ablace

- průměr laserového paprsku - LOD;
- doba analýzy; plošné rozlišení

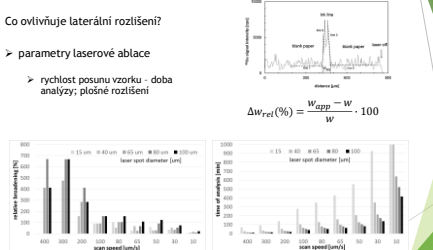
$$\Delta W_{rel}(\%) = \frac{W_{app} - W}{W} \cdot 100$$

laser beam diameter [μm]	LOD [mg/kg]	relative broadening [%]	time of analysis (min)
15	40	25	427
40	10	40	160
65	5	70	99
80	3	85	80
100	2	110	64

LA-ICP-MS zobrazování IX_{XIII} - optimalizace rozlišení

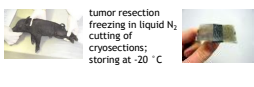
Co ovlivňuje laterální rozlišení?
➤ parametry laserové ablace

- rychlost posunu vzorku - doba analýzy; plošné rozlišení

$$\Delta W_{rel}(\%) = \frac{W_{app} - W}{W} \cdot 100$$


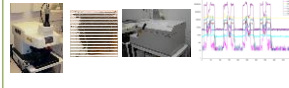
LA-ICP-MS zobrazování X_{IXIII} - postup

sample preparation




tumor resection
freezing in liquid N₂
cutting of
cryosections;
storing at -20 °C

measurement

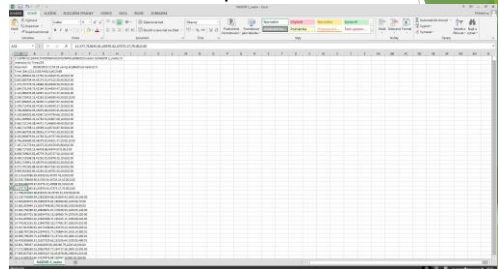


data processing



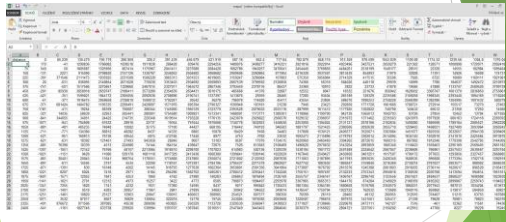
19

LA-ICP-MS zobrazování XI_{IXIII} - původní data



20

LA-ICP-MS zobrazování XII_{IXIII} - matice



21

LA-ICP-MS zobrazování XIII_{IXIII} - postup

sample preparation



tumor resection
freezing in liquid N₂
cutting of cryosections
storing at -20 °C

measurement



data processing



Laser
Ablation
Tool
(software)

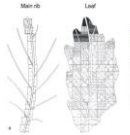
VOILA!



22

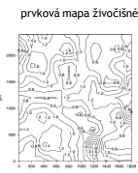
Zobrazování ve světě I_{III} - a tak to začalo...

prvková mapa biologického materiálu



distribution of
Mg in oak leaf
C. Höfmann, et. al.
Fresenius J Anal Chem,
347, 579 (2009)

prvková mapa živočišného materiálu

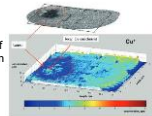


distribution of Cu
in sheep liver
A. Khandoo, C.N. Sekaran,
J. Feldman, Clinical
Chemistry, 49, 1916 (2003)

23

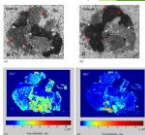
Zobrazování ve světě II_{III} - a tak to začalo...

prvková mapa mozku



distribution of
Cu in rat brain
J.S. Beckers, et. al.
JAAS, 20, 912 (2005)

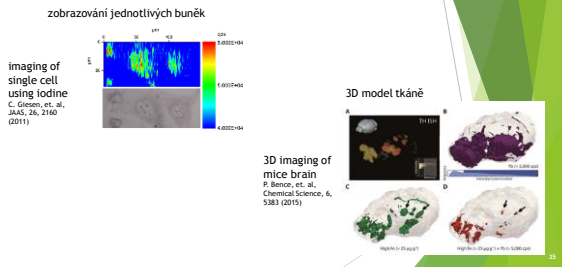
prvková mapa lidského mozku



distribution of
Cu, Zn in
human brain
M.V. Zorzy, et. al.,
Int. J. Mass. Spectrom.,
257, 27 (2006)

24

Zobrazování ve světě III/III - a takto to pokračuje...



Aplikace LA-ICP-MS

- Studium korozních procesů
- Studium distribuce v geologických materiálech
- Mapování biologických materiálů

Aplikace LA-ICP-MS

- Studium korozních procesů
- Studium distribuce v geologických materiálech
- Mapování biologických materiálů

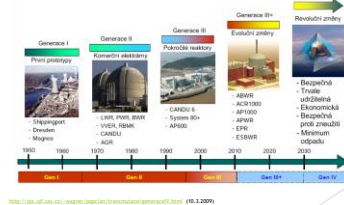
studium korozních procesů

studium povrchu oceli a slitin narušených působením LiF-NaF soli

proč LiF-NaF soli?

jaderné reaktory

Generace v jaderné energetice



jaderné reaktory

Generace IV

6 základních konceptů nových reaktorů

1. Reaktory s velmi vysokou teplotou (VHTR) - klasický reaktor s moderovanými neutrony, chladivo He, pracovní teplota 1000 °C, využití při produkci H₂ i pomocí termochemických metod, k dispozici v 2030
2. Reaktory využívající vodu v superkritické fázi (SCWR) - klasický reaktor s moderovanými neutrony, chladivo voda v superkritické fázi, teplota 510 °C, tlak 25 MPa, vyšší efektivita konverze tepelné energie
3. Reaktory založené na roztavených solích (MSR) - klasický reaktor s moderovanými neutrony může pracovat i jako rychlý reaktor, chladivo tavené fluoridové soli, teplota 700 °C, palivo ve formě UF₄ nebo ThF₄ nebo v keramické formě s grafitovou maticí
4. Rychlé reaktory chlazené plynem (GFR) - rychlý reaktor, chladivo He, pracovní teplota 850 °C, využití při produkci H₂, palivo uran příp. i transurany
5. Sodíkem chlazené rychlé reaktory (SFR) - rychlý reaktor, chladivo tekutý sodík, pracovní teplota 550 °C, reaktor Phoenix, Monju a BN-600, palivo směs Pu a U
6. Olovem chlazené rychlé reaktory (LFR) - rychlý reaktor, chladivo kapalné olovo příp. směs olovo bismut, pracovní teplota 550 °C, při 800 °C možná termochemická produkce H₂, fungují reaktory na ruských ponorkách, palivo kovový U nebo Pu, příp. ve formě nitridů

výzkum tavených fluoridových solí

tavené fluoridové soli – agresivní korozivní médium napadající i velmi odolné materiály → vývoj nových slitin pro potrubí chladicích okruhů

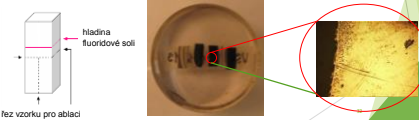


experimenty probíhají v ampulích naplněných směsí fluoridových solí při 700 °C

- doba působení - 1000 h
- směs LiF-NaF (40 % LiF, 60 % NaF)
- druh materiálu - čistý Ni, Fe s povlakem Ni, A071EV - slitina na bázi Ni)

příprava vzorků

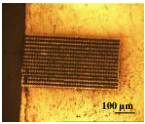
- analýza korozních produktů – odběr utužené soli, mletí, rozpuštění v HNO₃, analýza pomocí ICP-OES + titrační stanovení fluoridů
- prvkové mapování – rozřezání vzorku, zalití do pryskyřice, přešetření povrchu vzorku, LA-ICP-MS analýza



mapování – instrumentace

Laserová ablace:
UP213 (New Wave, USA) - Nd:YAG laser

laserové záření - 213 nm
frekvence - 20 Hz
velikost kráteru - 8 μm
způsob ablace - „bod vedle bodu“
hustota zář. energie - 25 J/cm²
průtok nosného plynu - 1 l/min He



ICP-MS
Agilent 7500CE (Agilent, Japonsko) - kvadrupólový analyzátor

iontová optika a parametry ICP nastaveny pro získání maximální citlivosti

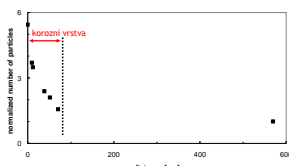
kvantifikace v LA-ICP-MS kalibrační přímka s IS

- nejčastěji používaná kvantifikační metoda
- použití certifikovaného materiálu; přepočít s použitím obsahu porovnávacího prvku (homogenní distribuce a hlavní prvek matrice)

$$w(X)_{norm} = \frac{w(X)_{meas} \times w(IS)_{EPMA}}{w(IS)_{meas}}$$

kvantifikace korozních vrstev kalibrační přímka s IS

- * Li, Na, F nejsou součástí kalibračních standardů
- * nehomogenní obsah IS ve vzorku (zkorodovaný/neovlivněný povrch)
- * různá rychlost ablace zkorodovaný/neovlivněný povrch



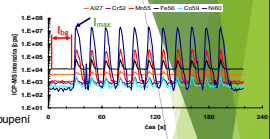
5 krát větší množství částic uvolněných při ablací zkorodovaného povrchu než neovlivněného povrchu!!!!!!!

(Aerosol Spectrometer Welas 2000 Series (Palas GmbH, Německo))

kvantifikace korozních vrstev normalizace na sumu iontů

3 kroky:

- Korekce signálu na pozadí -> „net“ signál
 $I_{net} = I_{max} - I_{bg}$
- Korekce „net“ signálu na procentuální zastoupení měřeného izotopu
 $I_{element} = I_{net} / A_{isotope}$
- Normalizace na sumu
 $obsah (\%) = (I_{element} / \sum I_{element}) * 100$



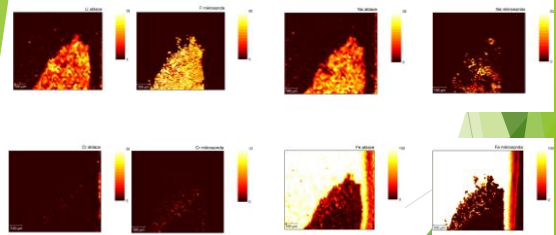
- bezkalibrační metoda
- potlačení kolísání výkonu laseru
- odstranění vlivu různé ablační rychlosti
- použití pro jednoduché matrice (slitiny, oceli, ...)

kvantifikace korozních vrstev normalizace na sumu iontů

analýza referenčního materiálu oceli

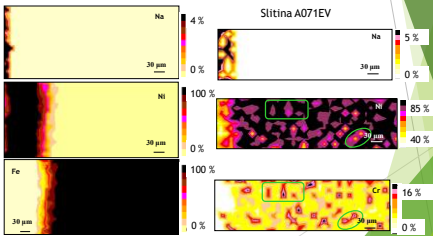
element	analyzed content (%)	reference content (%)
Cr	4.5 ± 0.4	4.3
Mn	0.8 ± 0.1	0.7
Fe	62 ± 2	62.7
Ni	28 ± 2	28.5

studium korozních procesů – srovnání s EPMA



studium korozních procesů

železo potažené vrstvou Ni



Slitina A071EV

Aplikace LA-ICP-MS

- Studium korozních procesů
- Studium distribuce v geologických materiálech
- Mapování biologických materiálů

Task:

- Geologist said: „I have granitoid sample which contain quartz, mica, feldspar and the other minerals. The mica has zones which could differ in elemental composition of minor and trace elements. Would it be possible to obtain elemental map of the mica grain?“
- My answer: „Yes, no problem.“

Measurement - experimental parameters

- laser ablation system UP213 (NewWave) coupled to ICP-MS - Agilent 7500ce (Agilent)
- ablation parameters:
 - line scan; 65µm; 40 µm/s; 12 J/cm²;
 - distance between lines - 70 µm
 - carrier gas - 1 l/min
- measured isotopes:
 - ⁷Li, ²³Na, ²⁴Mg, ²⁷Al, ²⁸Si, ³¹P, ³⁹K, ⁴³Ca, ⁴⁵Sc, ⁵⁵Mn,
 - ⁵⁶Fe, ⁸⁷Rb, ¹¹⁸Sn



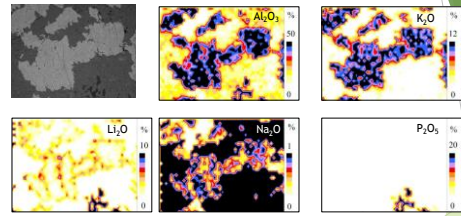
Quantification - calibration with internal standard (IS)

- > different ablation rate
- > widely used quantification procedure
- > calibration using certified reference material with consequent recalculation of content using internal standard (element with known content)

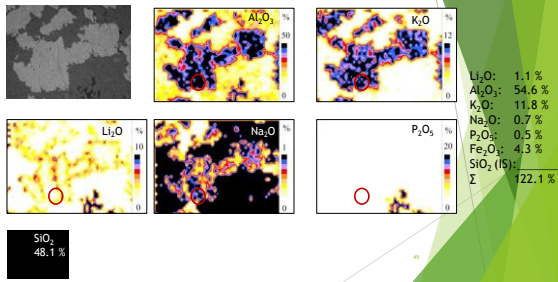
$$w(X)_{norm} = \frac{w(X)_{meas} \times w(IS)_{EPMA}}{w(IS)_{meas}}$$

- > 48.1 % SiO₂ = 22.4 % Si in our mica sample (EPMA analysis); calibration with CRM NIST 610

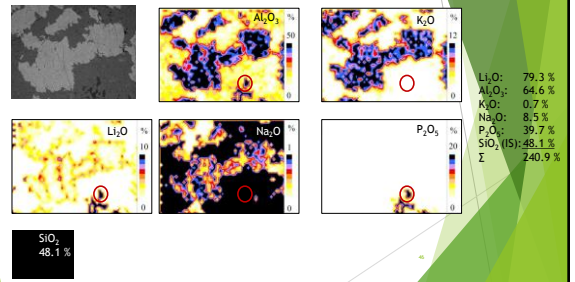
Elemental maps (IS)



Elemental maps (IS)



Elemental maps (IS)



What is wrong?

- > more detailed EPMA analysis of the sample:

mica core: 45.8 % SiO₂
 mica rim: 50.5 % SiO₂
 apatite: < 1 % SiO₂



- > IS (Si) heterogeneous content in sample

internal standardization is not applicable

Calibration with sum oxide normalization (SON)

- > calibration using certified reference materials with normalization on 100 %

$$w(XO)_{norm} = \frac{w(XO)_{meas} \times 100}{\sum w(XO)_{meas}}$$

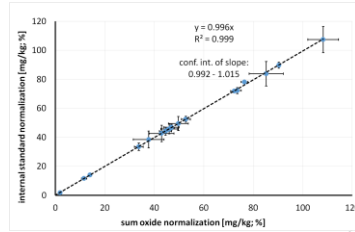
- > to measure all main elements
- > no complementary analysis

Does it work?

- > analysis of homogenous sample with easy matrix (CRM)
- > analysis of heterogenous sample with easy matrix (archaeological glass)
- > analysis of heterogeneous sample with more complex matrix (mica)

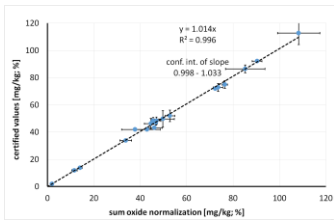
Analysis of homogenous sample with easy matrix

- > analysis of CRM NIST 612



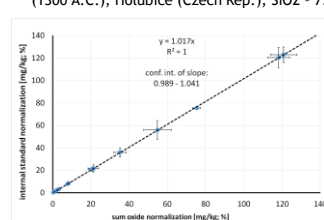
Analysis of homogenous sample with easy matrix

- > analysis of CRM NIST 612



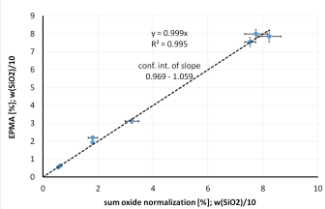
Analysis of homogenous sample with easy matrix

- > analysis of real sample - ancient glass - blue beads; Late Bronz Age (1300 A.C.); Holubice (Czech Rep.); SiO2 - 75.6 % (EPMA)



Analysis of homogenous sample with easy matrix

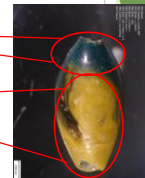
- > analysis of real sample - ancient glass - blue beads; Late Bronz Age (1300 A.C.); Holubice (Czech Rep.); SiO2 - 75.6 % (EPMA)

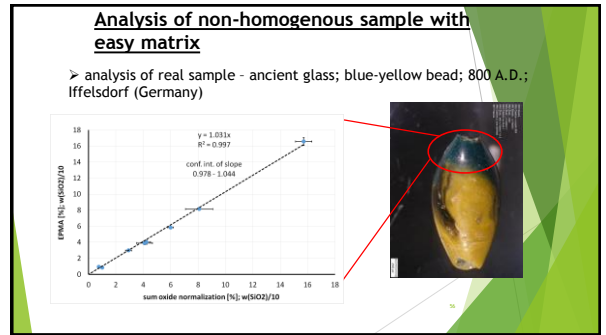
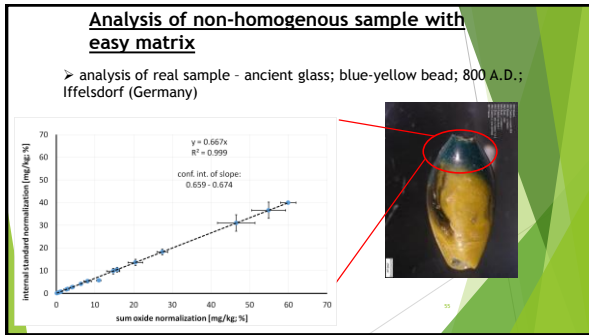


Analysis of non-homogenous sample with easy matrix

- > analysis of real sample - ancient glass; blue-yellow bead; 800 A.D.; Iffelsdorf (Germany)

EPMA analysis:
blue part - 58.5 % SiO2
yellow part - 28.7 % SiO2
average: 43.6 % SiO2





Comparison of standardization methods

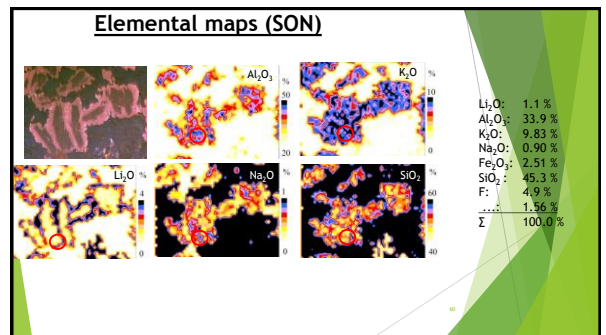
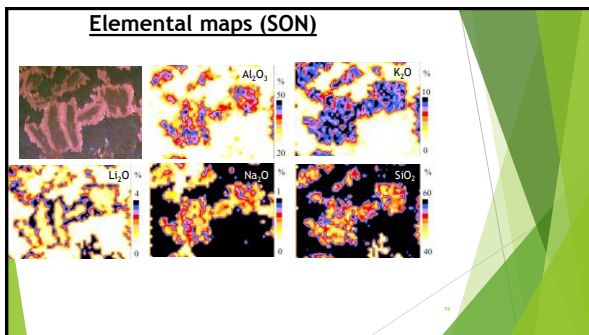
type of sample	internal standardization	sum oxide standardization
homogeneous CRM	+	+
homogeneous sample	+	+
non-homogeneous sample	-	+

Mica sample

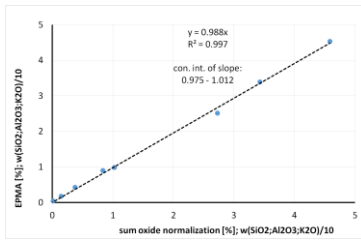
➤ Li-muskovite; Argemela (Portugal)

➤ EPMA analysis (core):
45.8 % SiO₂, 10.3 % K₂O, 34.3 % Al₂O₃, **4.95 % F**, ...

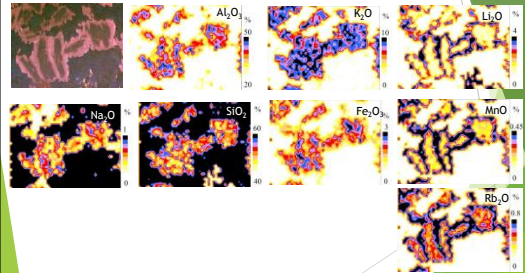
➤ EPMA analysis (rim):
50.5 % SiO₂, 9.9 % K₂O, 24.0 % Al₂O₃, **4.81 % F**, ...

$$w(XO)_{norm} = \frac{w(XO)_{meas}}{\sum w(XO)_{meas}} \cdot 95.1$$


Mica samples - comparison of results



Elemental maps (SON)



Aplikace LA-ICP-MS

- Studium korozních procesů
- Studium distribuce v geologických materiálech
- **Mapování biologických materiálů**

Zobrazování v LAS Ix - přehled

- a) distribuce Pt v prostatických nádorech
- b) změny distribuce Zn při procesu spontánní regrese kožních nádorů
- c) akumulace kovů v živočišných akumulátorech

