



LOKÁLNÍ ANALÝZA SLITIN, POVRCHŮ A OBJEKTŮ KULTURNÍHO DĚDICTVÍ PLAZMOVOU SPEKTROMETRIÍ S VYUŽITÍM LASERU

**Viktor Kanický, Tomáš Vaculovič, Alice Staňková, Lubomír Prokeš
Veronika Možná, Karel Novotný**

Laboratoř atomové spektrochemie, Ústav chemie,
Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Kotlářská 2, 611 37 Brno

ABSTRAKT

Interakce laserového paprsku s materiálem je využívána pro lokální analýzu, mikroanalýzu, pořizování hloubkových profilů strukturovaných materiálů a prvkových map povrchů. Při interakce se využívá ablace (LA) pro generování aerosolu, který se zavádí do plazmového zdroje, obvykle indukčně vázaného plazmatu (ICP), jako zdroje emise fotonů pro optickou emisní spektrometrii (LA-ICP-OES) nebo jako zdroje iontů pro hmotnostní spektrometrii (LA-ICP-MS). Technika spektrometrie laserem buzeného plazmatu LIBS (laser induced breakdown spectrometry) je založena na měření optické emise excitovaných atomů a iontů vzorku z mikroplazmatu vznikajícího při interakci laserového paprsku nad povrchem vzorku. Obě techniky umožňují analyzovat plochy od průměru přibližně 5 mikrometrů do několika desetin milimetru. Hloubka kráterů se pohybuje podle charakteru materiálu a požadavku na analýzu od setin až desetin mikrometru do desítek až stovek mikrometrů. LA-ICP-MS dosahuje při lokální analýze v závislosti na velikosti ozářené plochy mezi detekce na úrovni desítek až stovek procent.

KLÍČOVÁ SLOVA: laserová ablace; hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem; optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, spektrometrie laserem indukovaného plazmatu, lokální analýza, mikroanalýza, hloubkové profily; mapování povrchů.

ÚVOD

Indukčně vázané plazma (ICP) je využíváno v chemické analýze již přes čtyřicet let; nejdříve jako budící zdroj pro optickou emisní spektrometrii (ICP-OES) [1, 2] a od počátku 80. let jako zdroj iontů pro anorganickou hmotnostní spektrometrii (ICP-MS) [3-5]. Do výboje ICP je vzorek vnášen v podobě vlhkého aerosolu generovaného buď z roztoku s využitím různých typů zmlžovačů, nebo suchého aerosolu uvolněného z pevného vzorku elektrickým výbojem, ohmickým ohřevem nebo laserovým paprskem [6, 7].

OPTICKÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM

Při teplotě přibližně 6000-8000 K (excitační a ionizační teplota) se v ICP atomizují všechny běžné známé sloučeniny a excitují se čárová atomová spektra neutrálních atomů a jedenkrát nabitých iontů. Optické emise lze využít ke stanovení přibližně 70 prvků periodické soustavy, zejména pak kovů a částečně některých nekovů a metaloidů (P, As, Se, Sb, Cl, Br, J). Spektrální pozadí výboje je tvořeno převážně spojeným rekombinačním zářením

argonu. V důsledku účinné excitace jsou generována bohatá spektra a izolace spektrálních čar prostých spektrálních překryvů s jinými čarami proto vyžaduje spektrometry s vysokou rozlišovací schopností ($\sim 10^5$). V současné době převažují simultánní spektrometry s mřížkou echelle a děličem řádů (zkřížená optika) a s detekcí plošnými polovodičovými detektory (CTD - charge transfer device). Meze detekce se pohybují v pevné fázi na úrovni desetitisícin až tisícín hmotnostního procenta; v roztocích na úrovni mikrogramů na litr a závisejí také na směru pozorování ICP výboje. Díky jedinečné geometrii výboje pokrývá lineární dynamický koncentrační rozsah OES-ICP pět až sedm řádů.

HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM

Ve výboji ICP je většina zájmových prvků ionizována nejméně z 90 %, a to převážně do prvního stupně, takže ICP slouží jako velmi účinný zdroj pro prvkovou a izotopovou analýzu. Kromě helia a fluoru lze stanovit všechny prvky. Z existujících konstrukcí hmotnostních spektrometrů se nejčastěji používá kvadrupólový hmotnostní filtr (QMS), analyzátor z doby letu (TOF), případně spektrometry s dvojitou fokusací (magnetickou a elektrickou) s vysokou rozlišovací schopností. Pozadí v MS je podstatně nižší než v případě OES, neboť se neuplatňuje širokospektrální vliv dominantní složky – argonu. Meze detekce proto nezávisějí na spektrálním pozadí pracovního plynu, ale jsou limitovány zejména čistotou přípravy vzorků (slepým pokusem). Při přípravě vzorku v čisté laboratoři jsou meze detekce v závislosti na prvku a jeho izotopu přibližně o 3 až 4 řády nižší ve srovnání s ICP-OES. Argon však svými ionty a polyatomickými ionty vznikajícími v kombinaci s dalšími prvky způsobuje řadu spektrálních interferencí. Rozlišení spektrometru, případně eliminace rušících iontů v kolizních či reakčních celách jsou dvě základní cesty pro dosažení potřebné selektivity signálů.

SPEKTROMETRIE ICP S LASEROVOU ABLACÍ

Ačkoli byl zdroj ICP původně konstruován zejména pro analýzu roztoků, brzy se staly jeho přednosti zajímavé i pro přímou analýzu pevné fáze. Analýza vzorku bez předchozího převodu do roztoku má řadu výhod. Eliminací chemického rozpouštění původního nebo vytaveného vzorku se vyhneme ztrátám analytů i kontaminaci vzorku, problematice nekompletních rozkladů a srážení produktů rozkladu. V případě analýzy strukturovaných materiálů lze při použití lokálního vzorkování získat informaci o prostorovém rozložení prvků v daném objemu hmoty. Ze všech využívaných možností (elektrotermická vaporizace, elektroabraze jiskrou, laserová ablace) je nejvíce využíváno odpaření vzorku fokusovaným laserovým paprskem. Nejčastěji se realizuje jako hmotnostní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu s laserovou ablací (LA-ICP-MS), ojediněle jako optická emisní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu s laserovou ablací (LA-ICP-OES).

Schéma kvadrupólového hmotnostního spektrometru se zdrojem ICP je uvedeno na obr.1, schéma spojení laserové ablace se zdrojem ICP je znázorněno na obr. 2. Vzorek je umístěn v ablační komůrce, kterou proudí hélium jako plynný nosič uvolněného aerosolu. Ve srovnání s argonem, který se používá pro pneumatické zmlžování roztoků, transport a vnášení vlhkého aerosolu do ICP, má hélium příznivější fyzikální vlastnosti, které se uplatňují pro ablací a transport suchého aerosolu. Povrch v okolí kráteru vykazuje při použití He jen minimální depozici ablatovaného materiálu. Hélium se před vstupem do plazmové hlavičky

obvykle směšuje s argonem. Ve výboji se aerosol vzorku odpaří, atomizuje a ionizuje. Ionty pak vstupují do hmotnostního analyzátoru přes dvojici clon vymezujících prostor s oblastí sníženého tlaku. Za nimi se nachází oblast vysokého vakua, v níž je umístěna iontová optika, kvadrupólový hmotnostní filtr a detektor. Pro ablaci se používají pulsní lasery obvykle pevnolátkové (Nd:YAG) s generováním vyšších harmonických frekvencí záření. Nejčastěji se používají vlnové délky v UV oblasti (266 nm, 213 nm a 193 nm). Laser je vybaven pro lokální analýzu a mikroanalýzu motorizovaným programovatelným posunem vzorku (xyz), umožňujícím vzorkování za pohybu (sken) a průběžné zaostřování paprsku. Rychlost pohybu lze měnit v rozsahu mikrometrů až milimetrů za vteřinu a lze programovat libovolnou dráhu skenu nebo systém bodových analýz.

Podmínky analýzy se optimalizují změnou parametrů laseru (energie pulsu, zaostření laseru, velikost stopy paprsku, frekvence pulsů), ICP (průtoky plynů, výkon, hloubka vzorkování iontů z ICP) a spektrometru (napětí na iontové optice, kolizní/reakční cela, časy vzorkování).

Spektrometrie laserem indukovaného plazmatu (LIBS)

Při ablaci vzniká nad ozářenou plochou mikroplazma, v něm se ablatovaný atomizovaný materiál vzorku excituje. Toho lze využít pro měření analytického signálu přímo v mikroplazmatu; bez použití tandemového budicího/ionizačního zdroje. Záření spektrálních čar se snímá do optického spektrometru vybaveného buď klíčovaným fotonásobičem pro snímání rychlých dějů nebo intenzifikovaným polovodičovým detektorem (iCCD) a měří se časově rozlišený signál řádově několik mikrosekund po laserovém pulsu. Tato technika se označuje jako spektrometrie laserem buzeného plazmatu (laser induced breakdown spectrometry – LIBS), obr. 3.

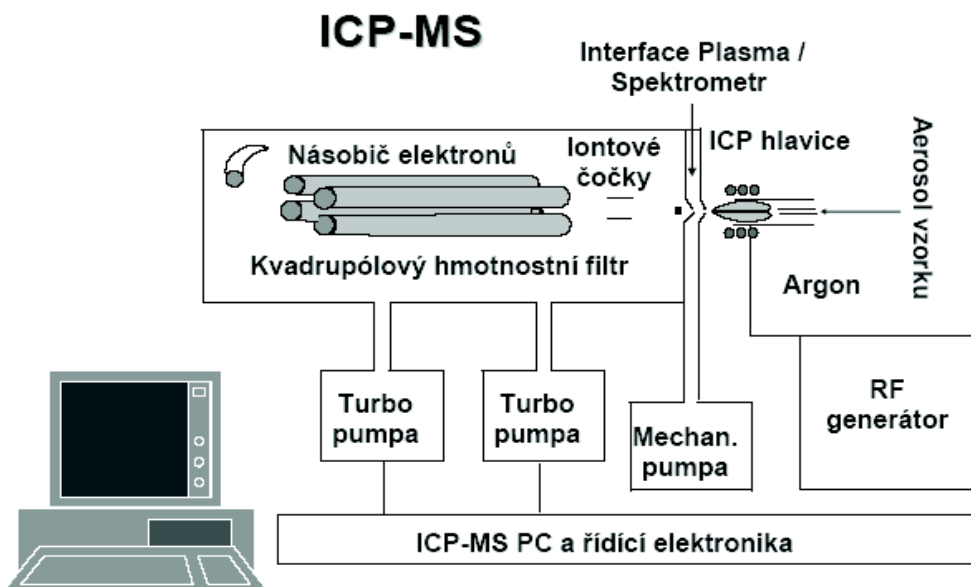
Použití LA-ICP-MS a LIBS pro kvazinedestruktivní lokální analýzu

Techniky LA-ICP-MS a LIBS umožňují analyzovat kvazinedestruktivním způsobem povrchy vzorků a vrstevnaté struktury s plošným rozlišením řádově jednotek až stovek mikrometrů a pořizovat (spíše kvalitativní) hloubkové profily. Uvedené techniky lze aplikovat při hodnocení povlaků na různých substrátech, (zinkovaný plech, keramické vrstvy vytvářené plazmovou chemickou či fyzikální depozicí). Použití nacházejí při chemickém mapování či chemickém zobrazování povrchů. Lokální analýza minerálních zrn v horninách, analýza archeologických objektů (keramika, šperky, kosterní pozůstatky) patří ke speciálním aplikacím. Technika LIBS navíc umožňuje analýzu „in situ“ při použití přenosných spektrometrů, což se využívá například pro zjišťování použitého stavebního kamene a obkladů na historických budovách.

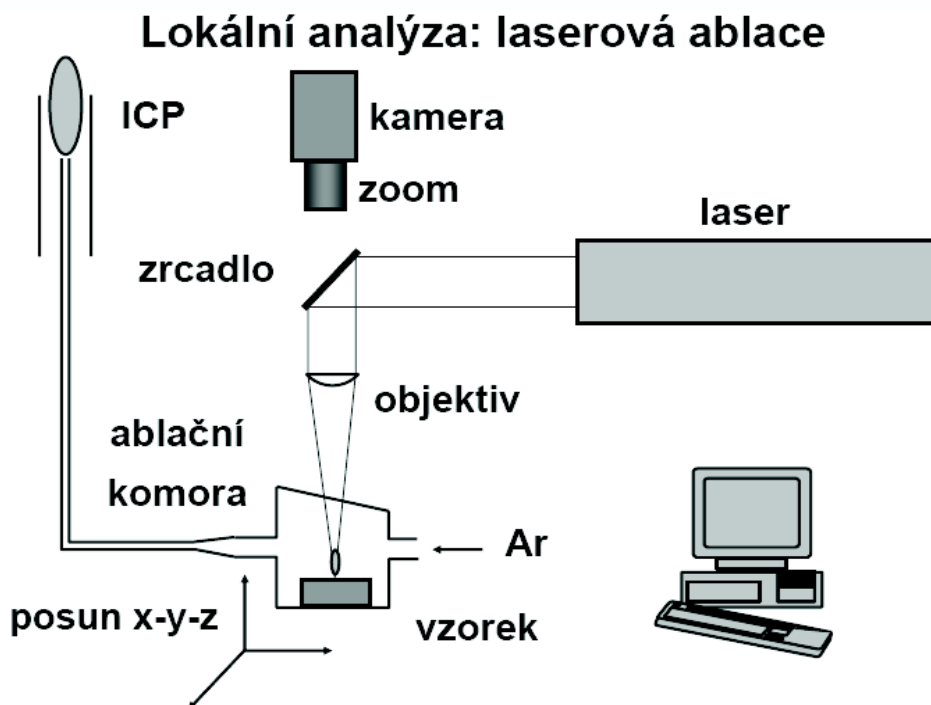
Použití analytických metod s LA-ICP-MS a LIBS je ukázáno na příkladech z oblasti technických materiálů, jako jsou povlaky Zn (obr. 4), ZrN, TiN, ZrTi, z oblasti archeologických materiálů (keramika a j.) a dále materiálů geologických (výbrusy horninových vzorků).

Poděkování

V.K. děkuje Ministerstvu průmyslu a obchodu ČR za podporu projektu 2A-1TP1/067 a dále MŠMT ČR za podporu výzkumného záměru MSM0021622410. T.V. a K.N. děkují MŠMT ČR za podporu výzkumného záměru MSM0021622411.

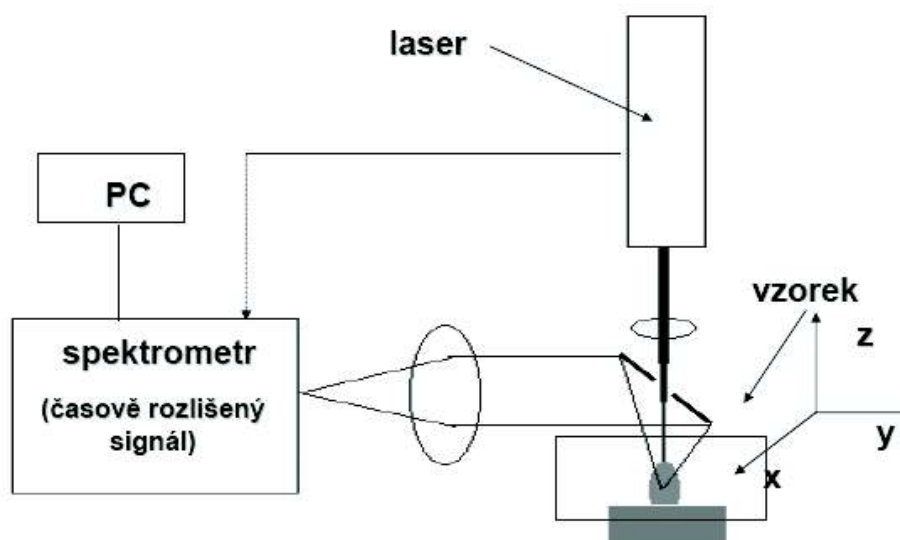


Obr. 1 Schéma hmotnostního spektrometru se zdrojem indukčně vázaného plazmatu

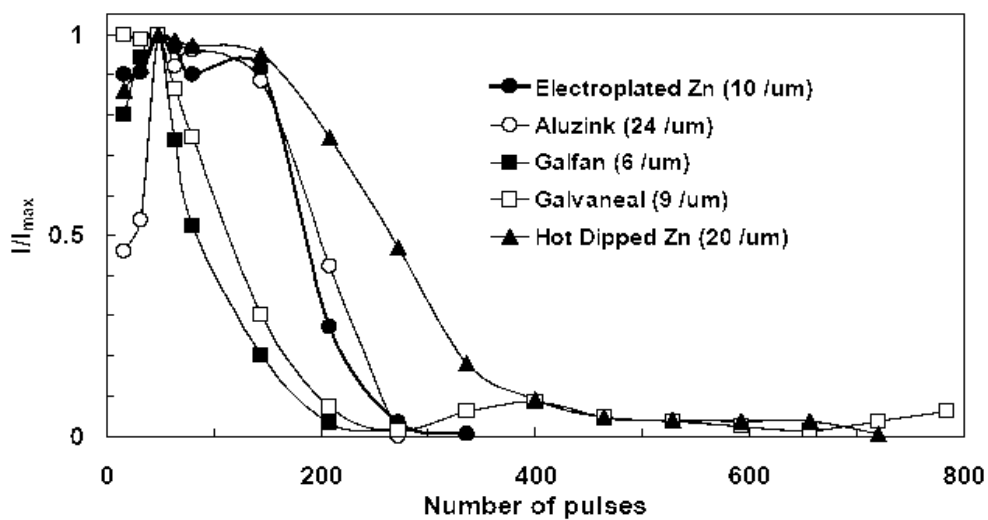


Obr. 2 Schéma uspořádání laserového ablačního systému se zdrojem ICP.

LIBS – spektroskopie laserem buzeného plazmatu



Obr.3 Schéma uspořádání LIBS



Obr. 4 Hloubkové profily zinkových povlaků různé tloušťky pořízené metodou LIBS

LITERATURA

- [1] Boumans, P.W.J.M.: Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry, New York John Wiley & Sons 1987.
- [2] Montaser A., Golightly D.W.: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry, 2nd Edition, Wiley-VCH, 1992.
- [3] Date A.R., Gray A.L.: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Blackie, 1989.
- [4] Jarvis K.E., Gray A.L., Houk R.S.: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Blackie, 1992.
- [5] Montaser A.: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Wiley-VCH, 1998.
- [6] Abercrombie F. N., Silvester M. D., Stoute G. J.: ICP Information Newslett. 2, 309 (1977).
- [7] Thompson M. T., Goulter J. E., Sieper F. S.: Analyst 106, 32 (1981).