

Zastosowanie spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej z mikropróbkowaniem laserowym do oznaczania składu pierwiastkowego pyłów

Marta Pakieła¹, Marcin Wojciechowski¹, Ewa Bulska¹



M. Pakieła

M. Wojciechowski

E. Bulska

Application of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in determinations of elemental composition of powders. *Prz. Geol.*, 57: 1084–1089.

A b s t a c t. In laser ablation (LA) a very little amount of solid material is transferred to the gas phase followed by its transport to the source of excitation. The coupling of laser ablation with inductively coupled plasma (ICP) and mass analyzer (MS) allows direct determination of elemental composition of solids. In the case of congested solid samples, LA ICP MS makes possible analysis of element distribution in surface and sub-surface domains of a sample. Unfortunately, not all solid substances appear in congested form as sometimes an analyst receives solid samples in a form of powder. The

number of papers related to the possibilities of quantitative analysis of disintegrated samples has been increasing during last years. However, direct analysis of powders, such as soils, sediments or dust, is not possible. Thus the initial step in preparation of such samples is their immobilization in support base, which enables analysis of material of interest without changing sample properties. In this article the possibilities of analysis of immobilized powder samples using ablation process are presented. Homogeneity of powder deposition, purity of material and quality of the ablation process are important parameters and may be used as criteria. Correctness of material selection has to be always confirmed with chosen reference materials. The procedure allowing uniform and reproducible immobilisation of bottom sediment as well as a calibration measurement system with the use of external standards with similar matrix as samples are presented.

Keywords: LA ICP MS, laser microsampling, powders

Pyły to ciała stałe o średnicy rzędu setnych części milimetra, występujące w powietrzu (np. pyły przemysłowe), w wodzie (również w osadach dennych) i na lądzie (są składnikami licznych skał osadowych i gleb). Powszechność występowania pyłów sprawia, że mogą one być przydatnym nośnikiem informacji o stanie środowiska. Analiza pyłów pod kątem składu pierwiastkowego może być również wykorzystywana do poznania historii tworzenia osadów czy gleb w danym rejonie.

W celu oznaczenia składu pierwiastków najczęściej wykorzystuje się metody spektrometrii atomowej, absorpcyjnej, emisyjnej lub spektrometrię mas. W klasycznym układzie pomiarowym próbka stała jest przeprowadzana do roztworu, który jest następnie wprowadzany do atomizera (płomienia, pieca grafitowego lub plazmy). Obecnie jedną z najczęściej wykorzystywanych metod badania składu pierwiastków na poziomie śladowym i ultraśladowym jest spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (*inductively coupled plasma mass spectrometry* — ICP MS). Metoda ta charakteryzuje się wysoką czułością, dużą selektywnością oraz niskimi granicami wykrywalności. Dodatkowym atutem ICP MS jest możliwość jednoczesnego oznaczania wielu pierwiastków oraz określania ich składu izotopowego.

Zastosowanie ICP MS jako bardzo czułego układu detekcji wymaga stosowania próbek ciekłych. W zależności od celu prowadzonych badań zwykle przeniesienie ciała stałego do roztworu uzyskuje się poprzez mineralizację bądź ekstrakcję w układzie ciecz – ciało stałe. Etap przygotowania próbki w dużym stopniu decyduje o poprawności wyniku, między innymi ze względu na możliwość zanie-

czyszczenia próbki lub straty oznaczanego pierwiastka. Biorąc pod uwagę trudności występujące podczas przeprowadzenia wielu próbek do roztworu oraz możliwość wprowadzania zanieczyszczeń (co w przypadku analiz śladowych ma kluczowe znaczenie), coraz popularniejsze stają się techniki umożliwiające wprowadzanie do układu pomiarowego próbek stałych, na przykład po odparowaniu elektrotermicznym i laserowym. W technice elektrotermicznego odparowania próbki (ang. *electrothermal vaporization* — ETV) materiał jest wprowadzany do pieca grafitowego w postaci stałej, a wraz ze wzrostem temperatury następuje odparowanie poszczególnych składników, które są przenoszone do plazmy (Belarra i in., 2002).

Najnowocześniejszą metodą wprowadzania próbek stałych do plazmy indukcyjnie sprzężonej w układzie ICP MS jest technika ablacji laserowej (ang. *laser ablation* — LA), pozwalająca na przeniesienie niewielkiej ilości materiału z powierzchni badanego obiektu do fazy gazowej, co jest często określane terminem mikropróbkowanie laserowe. Technika ta umożliwia badanie rozmieszczenia pierwiastków na powierzchni oraz w warstwach podpowierzchniowych, nie powodując jednocześnie zniszczenia badanego obiektu. Kluczowe znaczenie ma to wtedy, gdy interesuje nas przestrzenne rozmieszczenie pierwiastków, na przykład w kontekście migracji niektórych indywidualów do warstw podpowierzchniowych. Połączenie mikropróbkowania laserowego z bardzo czułym układem detekcji, jakim jest ICP MS, znajduje zastosowanie między innymi w analizie próbek geologicznych (Neal i in., 1995; Günther i in., 2001), biologicznych (Tanaka i in., 1998; Lobinski i in., 2006) i kryminalistycznych (Neufeldt, 2005; Scadding i in., 2005).

Niewątpliwymi zaletami metod bezpośredniego wprowadzania próbek stałych do plazmy w układzie ICP MS są: możliwość analizy pierwotnych równowag występujących

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

w próbce, możliwość dokładnego wyznaczenia stosunków izotopowych oraz możliwość prowadzenia analizy próbek o bardzo małych rozmiarach (np. analiza inkluzji geologicznych), bez konieczności przeprowadzenia ich do roztworu. W układzie LA ICP MS wiązka lasera o niewielkiej średnicy (10–200 μm) pada na powierzchnię próbki, a w wyniku oddziaływania wysokoenergetycznego promieniowania laserowego następuje termiczne wybitcie z powierzchni (ablacja) porcji materii. Niestety, rozpraszaniu próbki stałej towarzyszą procesy, które wpływają na efektywność przenoszenia jej materii do plazmy. Wśród trudności występujących podczas mikropróbkowania laserowego ciał stałych w literaturze są wymieniane:

- pólnościowy charakter oznaczeń, wynikający z braku wzorców o składzie identycznym do badanych próbek;
- zjawisko frakcjonowania, związane z nierównomiernym odparowaniem badanego materiału;
- często niezadawalające granice wykrywalności wielu pierwiastków (Günther i in., 1999; Günther, 2002; Günther & Hattendorf, 2005).

Mimo tych ograniczeń możliwości analityczne metody LA ICP MS sprawiają, że jest ona techniką coraz chętniej wykorzystywaną w analizie próbek stałych. Jednak nieznamość zjawisk towarzyszących odparowaniu próbki oraz ich wpływu na wydajny transport materiału do plazmy istotnie ogranicza możliwości prowadzenia ilościowej analizy składu materiału. Duży problem sprawia brak wzorców substancji stałych o składzie zbliżonym do składu analizowanych obiektów. Istotne są również badania poświęcone możliwości przygotowania próbek o dużym rozdrobieniu. Próbki rozdrobnione, takie jak gleby czy osady denne, nie mogą być analizowane bezpośrednio. Wstępnym etapem przygotowania tego typu materiału jest unieruchomienie go w takiej matrycy, która umożliwi analizę i nie zmieni jednocześnie właściwości badanego obiektu.

Wracając do problemu wzorcowania w metodzie LA ICP MS, w literaturze najczęściej są opisywane trzy strategie kalibracji (Neufeldt, 2005):

- z wykorzystaniem zewnętrznych materiałów odniesienia o zgodnej matrycy;
- przy użyciu zewnętrznych materiałów odniesienia z jednoczesnym stosowaniem wzorca wewnętrznego;
- z użyciem wzorców ciekłych wprowadzanych do plazmy przy jednoczesnym wprowadzaniu materiału stałego po jego ablacji.

Każdy z tych sposobów ma swoje zalety, jak również ograniczenia. Najczęściej stosowaną strategią jest wzorcowanie przy użyciu zewnętrznych materiałów odniesienia z jednoczesnym stosowaniem wzorca wewnętrznego. Jest ona stosunkowo prosta do zastosowania i jednocześnie eliminuje różnice w efektywności procesu ablacji laserowej, które wynikają z odmiennych właściwości fizykochemicznych próbek, czego nie da się uniknąć w metodzie kalibracji z użyciem zewnętrznych materiałów odniesienia o matrycy zbliżonej do próbki. Dostępne na rynku materiały odniesienia stosowane do wzorcowania w metodzie LA ICP MS to najczęściej substancje stałe w formie zwartej, na przykład szkło, stopy metali czy ceramika. Wraz ze wzrostem zainteresowania badaczy analizą ciał stałych występujących w formie rozproszonych z wykorzystaniem mikropróbkowania laserowego wzrasta zapotrzebowanie

na wzorce umożliwiające bezpośrednią analizę tego typu materiałów metodą LA ICP MS. W analizie próbek proszkowych o złożonej matrycy najlepszą metodą kalibracji jest stosowanie wzorców o zgodnej matrycy z jednoczesnym wykorzystaniem wzorca wewnętrznego.

Celem opisywanych badań było znalezienie materiału służącego jako matryca do unieruchomienia próbki rozdrobnionej. Kolejnym etapem przeprowadzonych badań było opracowanie metody kalibracji układu pomiarowego LA ICP MS na podstawie certyfikowanego materiału odniesienia NIST 8704 *Buffalo River Sediment*, która pozwoliłaby na oznaczenie zawartości wybranych pierwiastków w próbkach o dużym rozdrobieniu.

Wybór materiału do unieruchomienia próbek rozdrobnionych

Materiał wykorzystywany jako matryca do unieruchomienia próbki rozdrobnionej powinien spełniać kilka kryteriów. Najważniejsze z nich to: czystość pod względem chemicznym, jednorodność, wytrzymałość mechaniczna oraz podatność na ablację. W praktyce ważna jest również pracochłonność i czasochłonność przygotowania próbki do analizy. Warty podkreślenia jest fakt, że stosowanie metody LA ICP MS w analizie próbek stałych wymaga indywidualnego podejścia do badanego obiektu. Przyczyną jest przede wszystkim występowanie efektów frakcjonowania, czyli licznych zjawisk fizykochemicznych zachodzących na skutek oddziaływania wiązki lasera z powierzchnią próbki i prowadzących do nierównomiernego odparowania materiału. Zachowanie próbki pod wpływem działania wysokoenergetycznej, skoncentrowanej wiązki laserowej różni się w zależności od rodzaju materiału poddanego ablacji. W związku z tym bardzo ważnym elementem jest dobór odpowiednich parametrów stosowanej wiązki laserowej: energii, częstotliwości, jak również średnicy stosowanej wiązki (tab. 1). Materiałami najczęściej stosowanymi jako spoiwo próbek o dużym rozdrobieniu są związki nieorganiczne (takie jak: Zn, ZnO, CaCO₃, Li₂B₄O₇), polimery (PCW, akrylany) oraz woski (Neal i in., 1995).

Tab. 1. Parametry pracy lasera

Table 1. Laser beam parameters

Parametr Parameter	Wartość Value
Energia, <i>Energy</i> [mJ]	3,97
Częstotliwość pulsu, <i>Pulse frequency</i> [Hz]	10
Średnica wiązki, <i>Beam diameter</i> [μm]	100
Szybkość skanowania, <i>Scan rate</i> [μm]	50

W trakcie badań sprawdzono możliwość wykorzystania różnych spoiw, biorąc pod uwagę wymienione wcześniej kryteria. Jako matrycę do unieruchomienia próbek w formie proszku wybrano tlenek cynku w połączeniu z eugenolem.

Połączenie tlenku cynku z eugenolem — oleistą cieczą organiczną o charakterystycznym, ostrym zapachu, o działaniu bakteriobójczym i znieczulającym — wykorzystywane jest w stomatologii do szczelnego wypełniania ubytków i kanałów korzeniowych. Jest to materiał czysty pod



Ryc. 1. Próbką gotowa do oznaczenia składu pierwiastkowego z zastosowaniem spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej

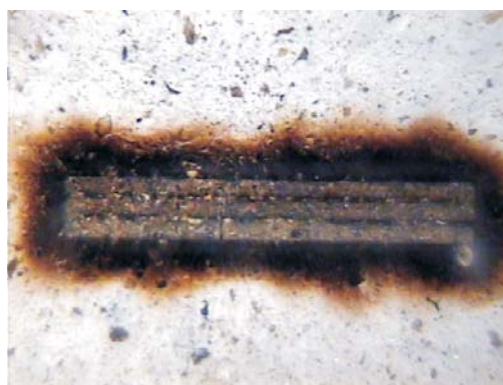
Fig. 1. Sample ready for inductively coupled plasma mass spectrometry

względem chemicznym, dzięki czemu uzyskujemy niski sygnał pochodzący od tła i możemy analizować interesujący nas materiał pod kątem zawartości wielu pierwiastków w próbce, nawet występujących w ilościach śladowych.

Przygotowanie mieszaniny tlenku cynku z eugenolem nie jest procesem pracochłonnym. Momentem krytycznym jest czas schnięcia mieszaniny, który zależy od stosunku tlenku cynku do eugenolu, jak również wilgotności i temperatury powietrza. Optymalny stosunek tlenku cynku do eugenolu to 3 : 1. Utworzona w ten sposób mieszanina schnie kilka godzin. Bardziej pracochłonne jest natomiast przygotowanie próbki do analizy. Obejmuje ono wstępne mielenie materiału próbki w młynie miksująco-homogenizującym, dokładne wymieszanie badanego materiału z tlenkiem cynku oraz połączenie otrzymanego proszku z eugenolem. Uzyskana w ten sposób pasta jest umieszczana w odpowiednio przygotowanej formie i pozostawiana do wyschnięcia. Wysuszone i wypolerowane próbki (ryc. 1) można poddać analizie.

Bardzo ważnym czynnikiem, mającym wpływ na jakość próbki oraz jakość procesu ablacji, jest jednorodność badanego materiału, gdyż od niej jest uzależniona stabilność sygnału. Jednorodność gleb i osadów dennych w dużej mierze zależy od matrycy próbki, ponieważ skład mineralny pyłu odpowiada za jego uziarnienie. Różnice w wielkości poszczególnych ziaren możemy zmniejszyć poprzez mielenie próbki. Z tego właśnie powodu zastosowano wstępne mielenie materiału przed połączeniem z tlenkiem cynku. W analizie z wykorzystaniem wysokorozdzielczego mikropróbkowania laserowego pewność co do reprezentatywności próbki uzyskujemy poprzez: zwiększenie średnicy wiązki lasera do 1–2 mm lub analizę punktową obejmującą około 30–100 punktów.

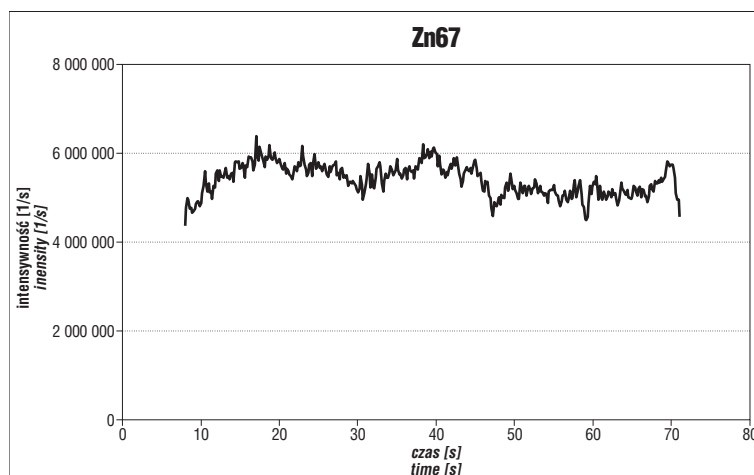
Uzyskanie średnicy wiązki lasera większej niż 200 μm w większości laserów UV nie jest możliwe. W układzie pomiarowym LA ICP MS możliwy jest wybór sposobu mikropróbkowania w zależności od tego, jakie chcemy uzyskać informacje. Jeśli interesuje nas reprezentatywne pobranie badanego materiału, zasadne może być zastosowanie mikropróbkowania punktowego lub skanowania powierzchni wiązką lasera wzdłuż zadanego szlaku. Analiza punktowa polega na wykonaniu serii pomiarów w kilku bądź kilkudziesięciu wybranych punktach na powierzchni próbki i umożliwia analizę warstw podpowierzchniowych. Analiza metodą skanowania powierzchni wzdłuż zadanego szlaku obejmuje od kilkudziesięciu do kilkuset punktów w zależności od długości zadanej linii (ryc. 2). Materiał pobrany w wyniku ablacji jest przenoszony z gazem nośnym do wzbudzonej indukcyjnie w układzie ICP MS plazmy. Otrzymany sygnał jest rejestrowany w czasie, a jego stabilność świadczy o jednorodności badanego obiektu (ryc. 3).



Ryc. 2. Zdjęcie z kamery CCD umieszczonej w komorze lasera, przedstawiające drogę, którą przesuwała się wiązka lasera podczas analizy próbki

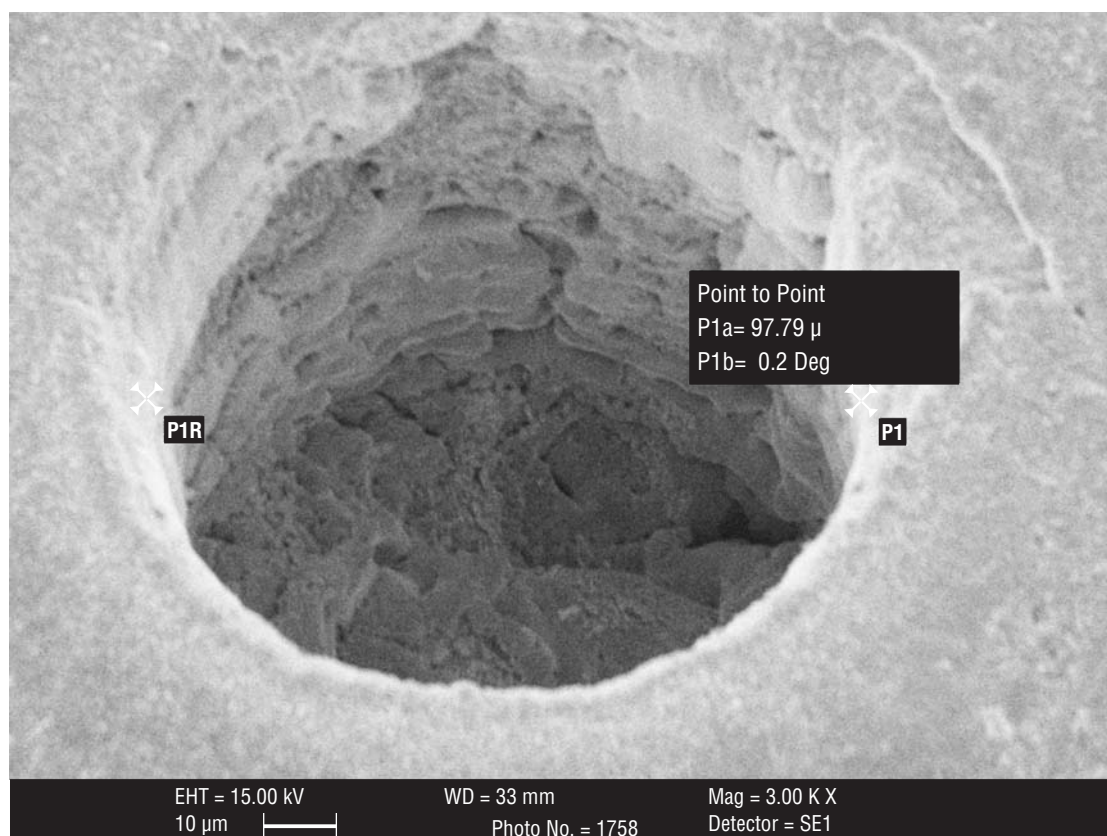
Fig. 2. CCD camera image with laser beam path raised during

Ostatnim czynnikiem decydującym o wyborze spoiwa do unieruchomienia materiału w postaci proszku jest przebieg procesu ablacji, któremu towarzyszą różnorodne zjawiska związane z oddziaływaniem wiązki lasera z powierzchnią próbki. W zależności od energii wiązki lase-



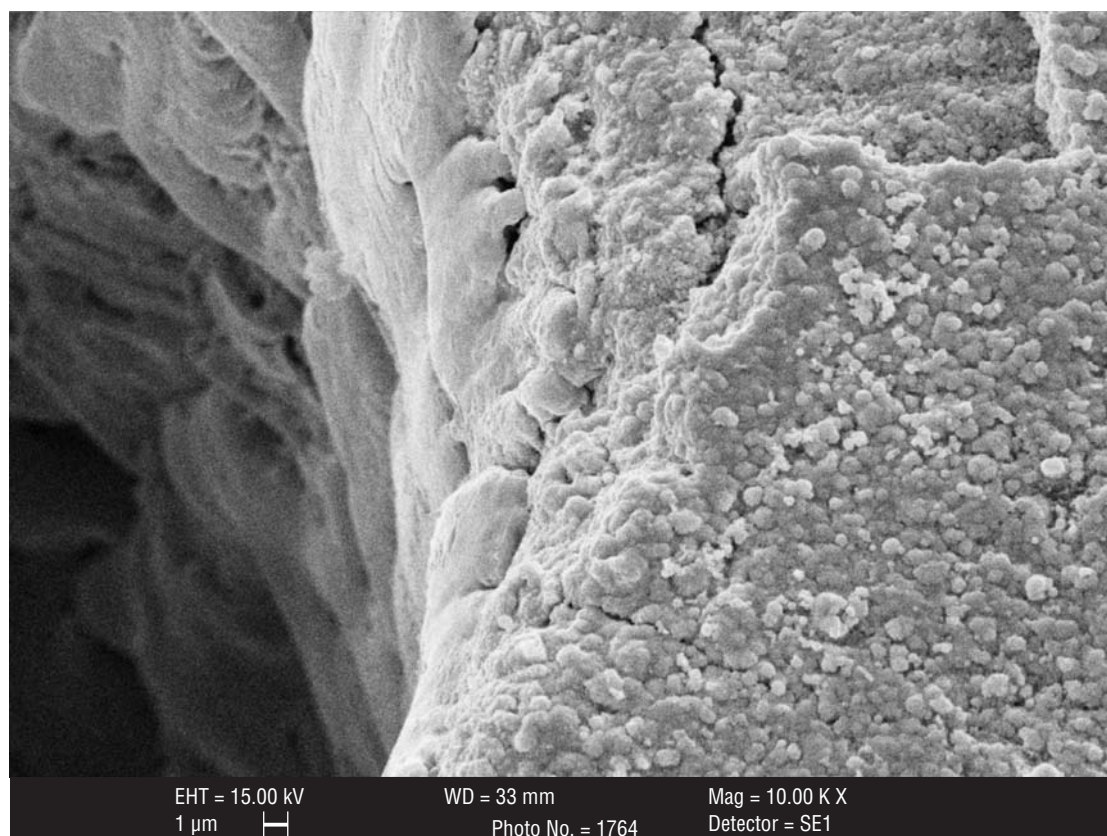
Ryc. 3. Sygnał zarejestrowany dla izotopu 67 cynku

Fig. 3. Signal registered for zinc-67 isotope



Ryc. 4. Pojedynczy krater powstały po punktowej analizie tabletki wykonanej z tlenku cynku z eugenolem, zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego

Fig. 4. Single crater after single point analysis of pellet made of zinc oxide and eugenol — scanning electron microscope image



Ryc. 5. Krawędź krateru powstałego podczas analizy punktowej ślepej próby, zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego

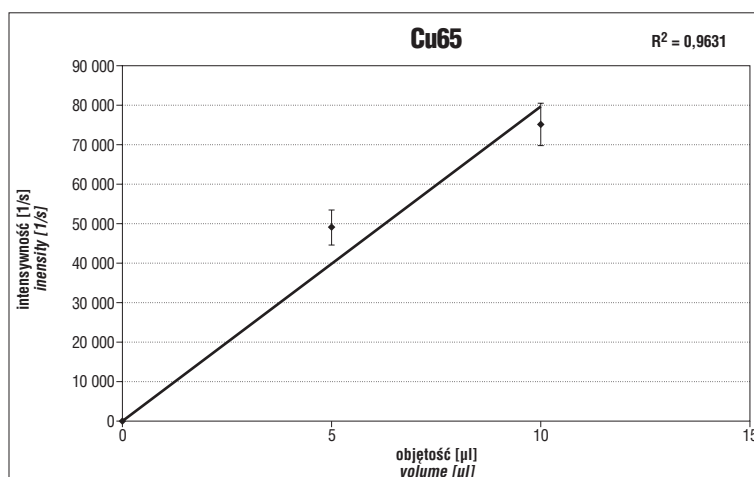
Fig. 5. Scanning electron microscope image of crater edge after single point analysis of blank sample

rowej obserwuje się zjawisko desorpcji lub ablacji laserowej. Desorpcja laserowa jest związana z emisją cząstek, zazwyczaj monomerów, z powierzchni ciała stałego. Natomiast ablacja laserowa to eksplozyjne przejście fazowe przegrzanego materiału w mieszaninę cząstek w fazie gazowej i cząsteczkowych klastrów. Ablacja laserowa prowadzi do powstania tuż nad powierzchnią próbki aerozolu. Ubytek materiału pobranego w trakcie ablacji powoduje powstanie krateru. Na podstawie obserwacji pod skaningowym mikroskopem elektronowym krawędzi krateru oraz jego średnicy można ocenić jakość procesu ablacji. Na przykład zmierzona pod mikroskopem średnica krateru widocznego na zdjęciu (ryc. 4) wynosi ok. 98 μm , a średnica zadanej wiązki laserowej wynosiła 100 μm . Brak powiększenia średnicy krateru świadczy o właściwie dobranych warunkach ablacji. Zdjęcie przedstawione na rysunku 5 potwierdza zaś, że w wybranych warunkach pomiarowych zachodzi proces ablacji laserowej, na co wskazują stopione krawędzie krateru. Dodatkowo dobrą jakość procesu ablacji potwierdza brak osadzania się materiału w pobliżu krawędzi krateru.

Kalibracja układu pomiarowego

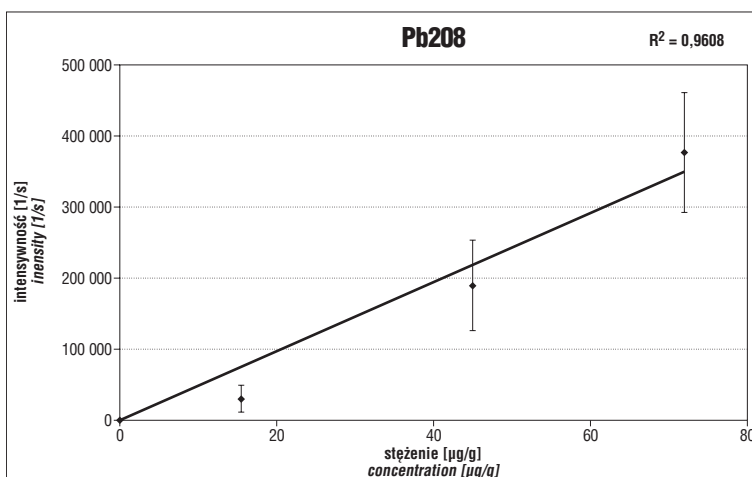
Ważnym wyzwaniem, jakie stawia przed analitykiem analiza pierwiastkowa metodą LA ICP MS, jest opracowanie procedury kalibracji. Jak już wspomniano, analiza z wykorzystaniem mikropróbki laserowej wymaga indywidualnego podejścia w zależności od rodzaju materiału. Często odpowiednio dobrane warunki pomiarowe i metoda kalibracji opracowana dla jednego rodzaju obiektu nie pozwalają na uzyskanie wiarygodnych wyników dla innego typu próbek. W związku z tym, że badany materiał występuje w formie pyłu i należy go unieruchomić, opracowano metodę kalibracji z zastosowaniem zewnętrznych materiałów odniesienia o zgodnej matrycy. Sprawdzono możliwości kalibracji układu pomiarowego z wykorzystaniem wzorców ciekłych i stałych. Wzorcowanie z zastosowaniem roztworów polegało na naniesieniu niewielkiej objętości roztworu wzorca o zadanym stężeniu wybranych analitów na uprzednio przygotowane tabletki wykonane z tlenku cynku i eugenolu. Niestety, dla większości pierwiastków nie udało się uzyskać zadowalającej zależności kalibracyjnej, w najlepszym przypadku — dla miedzi — otrzymano zależność o współczynniku korelacji liniowej 0,96 (ryc. 6).

W celu kalibracji układu pomiarowego na podstawie zewnętrznego materiału odniesienia o zgodnej matrycy i z wykorzystaniem wzorców stałych przygotowano tabletki z dodatkiem wzrastającej ilości certyfikowanego materiału odniesienia NIST 8704. W pierwszym etapie badań wzorce uzyskano przez dopełnienie odpowiednio 100, 300 oraz 500 mg materiału odniesienia do 1 g tlenkiem cynku. Otrzymany proszek, po wymieszaniu w młynie mik-



Ryc. 6. Zależność kalibracyjna dla wzorców zewnętrznych o zgodnej matrycy; nanoszenie na tabletkę zmiennej objętości roztworu wzorca o stężeniu miedzi 10 mg/kg

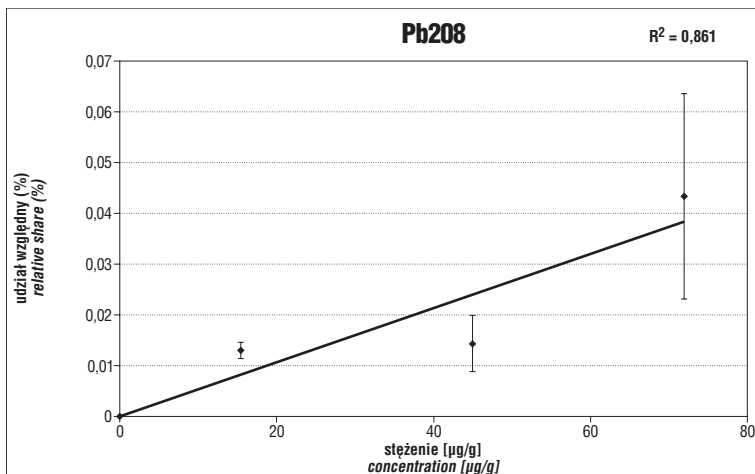
Fig. 6. Calibration curve of external standards with compatible matrix prepared from pellets with deposited different volume of liquid standard of copper (10 mg/kg)



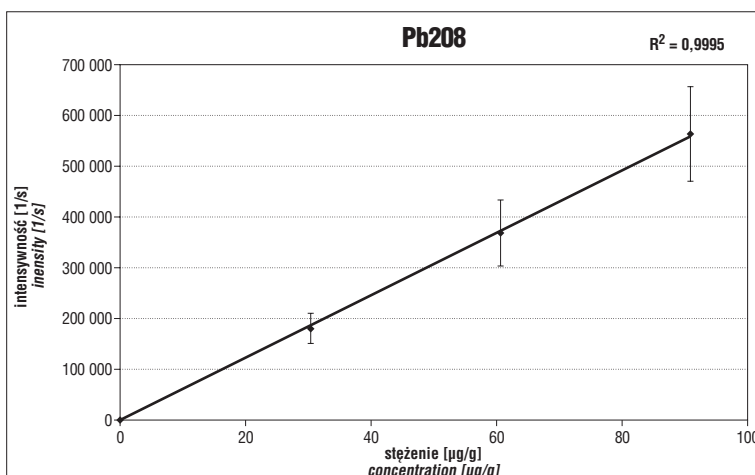
Ryc. 7. Zależność kalibracyjna dla izotopu 208 ołowiu z wykorzystaniem wzorców stałych metodą skanowania wzdłuż zadanej linii

Fig. 7. Calibration curve for lead-208 isotope prepared from solid standards with the application of scanning along defined line method

sująco-homogenizującym, połączono z eugenolem. Pastę umieszczono w odpowiednio przygotowanych formach, wysuszono i poddano ablacji. Ślepą próbę stanowiła tabletkę wykonana z tlenku cynku z eugenolem. Podczas analizy zastosowano dwa różne reżimy pracy lasera: analizę punktową oraz skaningową. Przedstawione wykresy (ryc. 7 i 8) obrazują wpływ sposobu mikropróbki na przebieg zależności kalibracyjnej. Jak widać, lepszym współczynnikiem korelacji liniowej charakteryzuje się wykres uzyskany podczas analizy z zastosowaniem skanowania próbki wiązką lasera wzdłuż zadanej linii, w związku z tym w dalszych analizach stosowano właśnie ten sposób mikropróbki. Poprawę jakości wyników (ryc. 9) uzyskano zmieniając proporcje między tlenkiem cynku a eugenolem. Zamiast 100, 300 i 500 mg materiału odważano odpowiednio 200, 400 i 600 mg, dopełniano do 1 g tlenkiem cynku, mieszało i łączono z eugenolem. Otrzymana zależność kalibracyjna charakteryzuje się lepszym współczynnikiem



Ryc. 8. Zależność kalibracyjna dla izotopu 208 ołowiu z wykorzystaniem wzorców stałych metodą analizy punktowej
Fig. 8. Application of point analysis method for preparation of calibration curve for lead-208 isotope prepared from solid standards



Ryc. 9. Zależność kalibracyjna dla izotopu 208 ołowiu z wykorzystaniem wzorców stałych metodą skanowania próbki wzdłuż zadanej linii
Fig. 9. Calibration curve for lead-208 isotope prepared from solid standards with the application of scanning along defined line method

Tab. 2. Zawartość ołowiu w badanych próbkach
 Tab. 2. Lead concentration in analyzed samples

Nr próbki No. of sample	Zawartość ołowiu [µg g ⁻¹] Lead concentration	
	Na podstawie krzywej On the basis of curve	Na podstawie certyfikatu On the basis of certificate
Próbka 1 Sample 1	55,51 ± 7,32	67,39 ± 7,64
Próbka 2 Sample 2	111,6 ± 14,9	97,5 ± 11,1

korelacji liniowej, a poszczególne punkty krzywej charakteryzuje mniejsze względne odchylenie standardowe. Podobne zależności uzyskano dla większości oznaczanych pierwiastków, w tym kadmu, kobaltu, miedzi, chromu, manganu, baru i talu.

W celu potwierdzenia skuteczności opracowanej metody kalibracji przygotowano dwie tabletki z materiału certyfikowanego i poddano je analizie metodą LA ICP MS. Na podstawie równania kalibracji oznaczono zawartość ołowiu w wykonanych tabletkach i porównano ją z warto-

ścią podaną w certyfikacie (tab. 2). Otrzymane wyniki są zgodne w zakresie ich niepewności, co potwierdza, że zaproponowana strategia kalibracji LA ICP MS pozwala na otrzymanie wiarygodnych wyników analizy pierwiastkowej pyłów.

Podsumowanie

Opracowana procedura unieruchamiania materiałów sypkich za pomocą tlenku cynku i eugenolu umożliwia analizę pyłów z wykorzystaniem mikropróbkowania laserowego w połączeniu ze spektrometrią mas z jonizacją w plazmie wzbudzonej indukcyjnie. Metoda ta może być w przyszłości wykorzystana do rutynowej analizy gleb, osadów dennych i innych materiałów o dużym rozdrobieniu, bez konieczności ich mineralizacji. Dodatkowym atutem zaprezentowanej metody unieruchamiania pyłów jest rozwiązanie problemu kalibracji układu pomiarowego przez zastosowanie wzorców o zgodnej matrycy, przygotowanych do analizy w taki sam sposób jak próbka.

Badania były realizowane w ramach projektu badawczego N N204 241734, finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura:

- BELARRA M.A., RESANO M., VANHAECKE F. & MOENS L. 2002 — Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how? Trends in Analytical Chemistry, 21: 828–839.
- GÜNTHER D. 2002 — Laser-ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 372: 31–32.
- GÜNTHER D. & HATTENDORF B. 2005 — Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. Trends in Analytical Chemistry, 24: 255–265.
- GÜNTHER D., JACKSON S.E. & LONGERICH H.P. 1999 — Laser ablation and arc spark solid sample introduction into inductively coupled plasma mass spectrometers. Spectrochimica Acta, Part B, 54: 381–409.
- GÜNTHER D., QUADT A., WIRZ R. & DIETRICH V.J. 2001 — Elemental analyses using laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) of geological samples fused with Li2B4O7 and calibrated without matrix-matched standards. Microchimica Acta, 136: 101–107.
- LOBINSKI R., MOULIN C. & ORTEGA R. 2006 — Imaging and speciation of trace elements in biological environment. Biochimie, 88: 1591–1604.
- NEAL C.R., DAVIDSON J.P. & McKEEGAN K.D. 1995 — Geochemical analysis of small samples: micro-analytical techniques for the nineties and beyond. Reviews of Geophysics, 33 Suppl.: 25–32.
- NEUFELDT L. 2005 — Application of laser ablation ICP MS to the analysis of forensic glass samples. Spectroscopy, 1: 6.
- SCADDING C.J., WATLING R.J. & THOMAS A.G. 2005 — The potential of using laser ablation inductively coupled plasma time of flight mass spectrometry (LA-ICP-TOF-MS) in the forensic analysis of micro debris. Talanta, 67: 414–424.
- TANAKA S., YASUSHI N., SATO N., FUKASAWA T., SANTOSA S.J., YAMANAKA K. & OOTOSHI T. 1998 — Rapid and simultaneous multi-element analysis of atmospheric particulate matter using inductively coupled plasma mass spectrometry with laser ablation sample introduction, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 13: 135–140.

Praca wpłynęła do redakcji 09.09.2009 r.

Po recenzji akceptowano do druku 20.10.2009 r.