

Posudek vedoucího na bakalářskou práci

Název bakalářské práce: Analýza vzorků kulturního dědictví

Autor: Adéla Mikulová

Studijní obor: Chemie

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

Oponent práce: doc. Ing. David Milde, Ph.D.

Bakalářská práce Adély Mikulové se zabývá chemickou analýzou reálných vzorků uměleckých děl pomocí multimodálního přístupu zahrnujícího Ramanovu spektroskopii, rentgenovou fluorescenci, laserovou ablaci ve spojení s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (LA-ICP-MS) a standardní roztokovou ICP-MS analýzu. Vypracovaná BP navazuje na diplomovou práci Mgr. Michaela Ručky, který vyvinul, validoval metody pro multimodální analýzu červených hlinek. Studentka k obhajobě předložila bakalářskou práci v rozsahu 57 číslovaných stran s klasickým členěním na úvod, teoretickou část, experimentální část, výsledky a diskusi a závěr. Práce je vhodně doplněna 19 obrázky, 10 tabulkami, seznamem zkratek a dvojicí příloh. Provedená kontrola plagiátorství odhalila podobnost 61 % s diplomovou prací kolegy Mgr. Michaela Ručky. I přes vysokou míru podobnosti se nejedná o plagiát způsobený překryvem témat a použitých vzorků, a to z toho důvodu, že podobnost popisovaných faktů byla diagnostikována převážně v teoretické části, a tedy po experimentální stránce je práce originálním dílem. Mimo to ani vyšší podobnost v teoretické části nemůže být považována za plagiátorství, a to z následujících důvodů: i) vzhledem k poněkud úžeji zaměřenému tématu (ICP-MS v oblasti uměleckých děl) jsou relevantní literární zdroje relativně omezené a logicky budou v silném překryvu s pracemi, které se tímto tématem také zabývají/zabývaly. Podobným tématem se ve své diplomové práci zabýval i Mgr. Michael Ručka. Použité literární zdroje, které ve své práci Mgr. Ručka použil jsou v předložené bakalářské práci adekvátně citovány, ii) diplomová práce Mgr. Michaela Ručky je v předložené práci rovněž řádně citována, iii) v žádné z označených částí se nejedná o plagiátorství ve smyslu tzv. Copy-Paste (viz příloha č. 1). Z uvedených skutečností vyplývá, že při vypracování BP se Adéla Mikulová inspirovala prací kolegy M. Ručky, ale ve všech případech kapitoly popisující princip, instrumentaci ICP-MS a LA řádně formulovala vlastní větnou stavbou a řazením literárních informací.

Teoretická část přináší detailní popis principu a instrumentace ICP-MS, laserové ablace, metod používaných pro kvantitativní analýzu v LA-ICP-MS, postupů pro mikrovlnný rozklad pevných vzorků a v neposlední řadě i rešerši pokrývající využití technik atomové spektrometrie v analýze předmětů/artefaktů kulturního dědictví. V experimentální části se studentka zaměřila na popis chemikálií, instrumentace, pracovních postupů a použitých instrumentálních metod pro multimodální analýzu mikrovzorků odebraných z obrazů datovaných do 17. – 18. století. Multimodální chemická analýza byla aplikována na sadu 10 vzorků. V kapitole „výsledky a diskuse“ studentka přehledně prezentuje dosažené výsledky z jednotlivých technik a porovnává

podobnost jednotlivých děl a kriticky hodnotí postavení/příspěvek technik k získání komplexního obrazu (chemického otisku) analyzovaných děl.

Bakalářská práce Adély Mikulové obsahuje minimum překlepů, formálních nedostatků a jazykových a stylistických prohřešků což svědčí o pečlivosti autorky. Nicméně bych pro přípravu následné diplomové práce studentce doporučil citovat původní literaturu cíleněji, protože některé odstavce v BP nejsou zakončeny citací, i když je zjevné, že text byl přejet. Studentka se věnovala práci na své bakalářské práci velmi zodpovědně a s velkým zájmem o studovanou problematiku. V odborné literatuře vyhledávala a studovala současné trendy a poznatky o studiu chemického složení uměleckých děl pomocí technik atomové spektrometrie. V laboratoři zvládla na velmi dobré úrovni přípravu vzorků pro jednotlivé techniky, praktické měření na LA-ICP-MS a roztokové ICP-MS, ale i vyhodnocování, interpretaci a porovnávání získaných výsledků z multimodálního přístupu. Předložená bakalářská práce přináší velmi kvalitní výsledky poukazující na rozdílné chemické složení unikátních mikrovzorků odebraných z 10 historických maleb. Získané výsledky budou prezentovány ve formě odborné publikace.

K předkládané práci nemám připomínky a v diskusi bych studentku poprosil o zodpovězení následujících otázek:

Mohla byste se pokusit o porovnání získaných výsledků s literárními daty?

Bylo možné ze získaných výsledků vyslovit závěr o podobnosti děl z 17. či 18. století?

Na závěr lze konstatovat, že předkládaná bakalářská práce splňuje požadavky kladené na tento typ kvalifikačních prací, a proto ji **doporučuji** k obhajobě.

V Olomouci, 16.5.2022

RNDr. Tomáš Pluháček, Ph.D.

vedoucí bakalářské práce

Legenda: modrá – podobnost ze STAGu, žluté podbarvení skutečně shodně použitá slova	
Porovnání podobnosti	
BP Adéla Mikulová: Analýza předmětů kulturního dědictví	DP Michael Ručka: LA-ICP-MS v analýze uměleckých děl
Bakalářská práce se zabývá využitím multimodálního přístupu ke komplexní analýze 10 vzorků získaných z předmětů kulturního dědictví. Pro analýzu bylo využito Ramanovy spektroskopie, rentgenové fluorescence, laserové ablace ve spojení s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (LA-ICP-MS) a roztokové hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Teoretická část je zaměřena na popis principu a instrumentace hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a laserové ablace. Dále je součástí teoretické části rešerše, shrnující použití různých metod atomové spektrometrie, které byly publikovány v předchozích letech, pro analýzu uměleckých děl.	Tato diplomová práce se zabývá aplikací multimodálního přístupu k analýze vzorků hlinek pomocí Ramanovy spektroskopie, rentgenové fluorescence, laserové ablace ve spojení s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (LA-ICP-MS) a roztokovou hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). V teoretické části je popsán princip a instrumentace hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a laserové ablace. Součástí je také rešerše shrnující využití různých technik analýzy prvkového složení pro analýzu uměleckých děl, které byly publikovány.
Experimentální část uvádí multimodální analýzu reálných vzorků pomocí validované metody LA-ICP-MS a roztokové ICP-MS pro stanovení koncentrace Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Sr, Zr, Nb, Mo, Cd, Sb, Ba, La, Ce, Nd, Gd, Ta, W, Au, Hg, Pb, Th a U ve vzorcích odebraných z historických maleb ze 17. a 18. století. Dále byly vzorky měřeny pomocí Ramanovy spektrometrie a rentgenové fluorescence. Vzorky byly úspěšně popsány pomocí těchto metod a byly pozorovány podobnosti i rozdíly v jejich prvkových složeních, které by mohly pomoci určit původ hlinek použitých pro tvorbu uměleckých děl. Klíčová slova: hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, laserová ablace, Ramanova spektroskopie, rentgenová fluorescence, hlinky, analýza předmětů kulturního dědictví Počet stran: 49 Počet příloh: 0 Jazyk: český	Experimentální část zahrnuje vývoj, validaci roztokové ICP-MS metody a vývoj LA-ICP-MS metody pro stanovení koncentrace Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Sr, Zr, Nb, Mo, Cd, Sb, Ba, La, Ce, Nd, Gd, Ta, W, Au, Hg, Pb, Th a U ve vzorcích hlinek. Validace roztokové ICP-MS metody zahrnovala linearitu, pravdivost, preciznost, mez detekce a mez stanovitelnosti. Obě vyvinuté metody byly poté použity spolu s Ramanovou spektroskopií a rentgenovou fluorescencí na analýzu 3 reálných vzorků odebraných z historických maleb. Získané výsledky potvrdily, že se jedná o vzorky červených hlinek a pomocí metod rentgenové fluorescence, LA-ICP-MS a ICP-MS se potvrdil předpoklad, že vzorky jsou tvořeny různými vrstvami (maleb, podmaleb, podkladových materiálů atd.). Z výsledků vyplývá, že pro odlišení původu vzorků by mohlo být použito 12 prvků, jenž se lišily obsahem v reálných vzorcích historických maleb.

	Klíčová slova: hlinky, hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, laserová ablace, Ramanova spektroskopie, rentgenová fluorescence Počet stran: 63 Počet příloh: 0 Jazyk: Český
Analýzou chemického složení různých vrstev uměleckých děl a předmětů kulturního dědictví lze získat užitečné informace o typu použitých barev a pigmentů a použitých podkladových materiálů. Tyto informace mohou být využity k určení původu a pravosti děl nebo k vytvoření metod pro restaurování narušených uměleckých děl. Pro systematickou analýzu předmětů kulturního dědictví jsou využívány především nedestruktivní techniky (UV-VIS, Ramanova spektroskopie, rentgenová fluorescence [XRF]), mikrodestruktivní techniky (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem [ICP-MS], laserová ablace ve spojení s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem [LA-ICP-MS], plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií [GC/MS]) a mikroskopické techniky (např. polarizovaná optická mikroskopie [POM]). Pro prvkovou a izotopovou analýzu děl hrají důležitou roli ICP-MS a LA-ICP-MS, jelikož lze zjistit prvkový/izotopový profil v jednotlivých vrstvách podkladů, podmaleb a pigmentů a prostorovou distribuci prvků/izotopů v nehomogenních mikrovzorcích uměleckých děl. LA-ICP-MS je především uplatňováno v analýze maleb, skel, keramiky, hlinek a omítky pro určení původu materiálů použitých pro tvorbu děl a původu děl samotných. Dále také pro klasifikaci technologie výroby a odlišení falzifikátů. Experimentální část je zaměřena na využití metody LA-ICP-MS a roztokové ICP-MS pro kvantitativní (semikvantitativní) prvkovou analýzu 10 mikrovzorků odebraných z historických maleb ze 17. a 18. století na území České republiky. Pro komplexní analýzu vzorků byl použit multimodální přístup, který zahrnoval XRF, Ramanovu spektroskopii, LA-ICP-MS a roztokovou ICP-MS metodu. Vzorky byly	Analýza chemického složení jednotlivých vrstev uměleckého díla, které nejčastěji tvoří zaschlé vrstvy směsí sacharidů, lipidů, bílkovin a kovů, může poskytnout unikátní informace o typu použitých podkladových materiálů a barev. Získané informace mohou napomoci s určením původu a pravosti uměleckých děl nebo v případě porušených děl s navržením vhodného postupu restaurování. Pro systematickou analýzu děl historického a kulturního dědictví byly doposud používány především nedestruktivní spektroskopické techniky (UV-VIS, Ramanova spektroskopie a rentgenová fluorescence), mikroskopické techniky (optická mikroskopie a skenovací elektronová mikroskopie) a mikrodestruktivní hmotnostně spektrometrické techniky (GC-MS, LC-MS a ICP-MS). V případě prvkové analýzy hraje unikátní roli ICP-MS, respektive LA-ICP-MS poskytující informace o prvkovém nebo izotopickém profilu jednotlivých vrstev nebo struktur heterogenních mikrovzorků uměleckých děl. LA-ICP-MS našla uplatnění v analýze historických maleb, skel, keramiky, hlinek a omítek pro účely určení geologického původu děl nebo použitých materiálů, klasifikace technologie výroby a odlišení falzifikátů. Experimentální část je zaměřena na vývoj metod LA-ICP-MS a roztokové ICP-MS pro kvantitativní prvkovou analýzu vzorků červených hlinek, roztoková ICP-MS metoda byla navíc validována v několika parametrech. Na základě výsledků ze semikvantitativní analýzy vzorku červené hlinky „Bolo Armeno Zecchi“ bylo vybráno několik prvků (Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Sr, Zr, Nb, Mo, Cd, Sb, Ba, La, Ce, Nd, Gd, Ta, W, Au, Hg, Pb, Th a U), které byly stanoveny v reálných vzorcích. Validace roztokové ICP-

úspěšně popsány pomocí těchto metod a byly pozorovány podobnosti i rozdíly v jejich prvkových složeních, které by mohly pomoci určit původ hlinek použitých pro přípravu uměleckých děl.	MS metody zahrnovala validační parametry linearita, pravdivost, preciznost a mez detekce a stanovitelnosti. Pro analýzu reálných vzorků červených hlinek, které byly odebraných z 3 odlišných historických maleb na území České republiky, byl použit multimodální přístup, který zahrnuje Ramanovou spektroskopii, XRF, LA-ICP-MS metodu a roztokovou ICP-MS metodu. Pomocí těchto metod byly analyzované vzorky úspěšně popsány a byly pozorovány rozdíly v jejich prvkových profilech, které by mohly napomoci s určením jejich původu.
Vzorek pro ICP-MS, nejčastěji kapalina, se nasává peristaltickou pumpou (která plynule zavádí vzorek, nehledě na rozdílnou viskozitu slepých pokusů, kalibračních standardů a vzorků) rychlostí 1 ml/min do zmlžovače, do nějž vyústí pomocí pneumatického působení nosného plynu (Venturiho efekt) jako polydisperzní aerosol. Aerosol vzorku je poté unášen do mlžné komory. Zde jsou částice disperze separovány na základě velikosti (separace velkých částic) a jemný aerosol o velikosti částic menší než 10 µm pokračuje dále do plazmového výboje. Nejčastěji používanými konstrukcemi pneumatického zmlžovače v ICP-MS jsou koncentrická, mikrokoncentrická a „cross-flow“ (úhlová). Pneumatické zmlžovače využívají mechanické síly proudícího nosného plynu pro tvorbu aerosolu vzorku. Často jsou vyrobeny ze skla či polymerních materiálů (analýza vzorků s kyselinou fluorovodíkovou). Koncentrický typ je nejvíce používán pro pravé analytické roztoky kvůli dosažení nízkých mezí detekce (LOD) a stanovitelnosti (LOQ). Nicméně tento typ není vhodný pro zasolené vzorky, protože má tendenci se ucpávat. Typ „cross-flow“ toleruje i „nečisté“ vzorky s vyšším obsahem rozpuštěných solí. Další speciální typy zmlžovačů zahrnují zmlžovače kuželové, Babington a V-groove, které jsou	ICP-MS se nejčastěji používá na analýzu kapalných vzorků. Kapalina se nasává pomocí peristaltického čerpadla (zajištění plynulého zavádění vzorků bez ohledu na rozdíly ve viskozitě kalibračních standardů, slepých pokusů a vzorků) rychlostí 0,05–1,0 ml.min⁻¹ do zmlžovače, ve kterém se pomocí mechanické síly nosného plynu vytváří polydisperzní aerosol. Ten poté vstupuje do mlžné komory, kde dochází k separaci polydisperzního aerosolu na jemný aerosol s velikostí částic menší než 10 µm, který je veden do ICP. Nejčastější typy pneumatických zmlžovačů jsou koncentrický, úhlový neboli „cross-flow“ a mikrokoncentrický. Pro analýzu „čistých“ vzorků je vhodné využít koncentrický zmlžovač, který dosahuje nižší meze detekce (LOD) a stanovitelnosti (LOQ). Naopak pro analýzu zasolených vzorků je vhodné využít úhlový zmlžovač, který je méně náchylný k ucpání. Dále existují i jiné typy zmlžovačů, jako je ultrazvukový, termosprej, Babingtonův, V-groove aj. používané pro speciální aplikace. Například Babingtonův zmlžovač se používá pro vysoce zasolené vzorky (s vysokým obsahem rozpuštěných látek).

schopné zpracovat vzorky až s 20 % (w/w) rozpuštěných látek.	
V rozhraní dochází k extrakci analyzovaných iontů z ICP (atmosférická část) do hmotnostního spektrometru s hlubokým vakuem (10^{-6} Pa). Rozhraní se skládá ze dvou kovových kuželů („sampler“ a „skimmer“) nejčastěji vyrobených z niklu, mědi nebo platiny. Oba kužely mají ve svém vrcholu kruhový otvor (respektive 0,8-1,2 mm a 0,4-0,8 mm), jímž jsou kladně nabitě ionty vedeny do MS. Rozhraní je při analýze chlazeno vodou, aby nebylo poškozeno v důsledku kontaktu s plazmovým výbojem (10 000 K). Účinnost extrakce (přenosu) iontů skrze rozhraní může být během ICP-MS analýzy negativně ovlivněna vlivem rozpuštěných pevných látek, solí a uhlíku, pokud jsou ve vzorku přítomny ve větší koncentraci. Jejich depozice na povrchu kónusů vede ke snížení citlivosti či ucpání kruhových otvorů v jejich vrcholech. Po extrakci iontů skrze rozhraní jsou ionty fokusovány do hmotnostního analyzátoru, zatímco fotonům a neutrálním částicím je zabráněno vstoupit sérií elektrostaticky řízených kovových čoček, kterým se říká iontová optika. Hlavní rolí iontové optiky je extrahovat co nejvíce iontů analytu z rozhraní a zamezit vstup co nejvíce neutrálních částic a fotonů do hmotnostního analyzátoru. Čočky iontové optiky jsou tvořeny kovovými 12 plíšky a válečky. Konstrukce iontové optiky vychází z předpokladu, že fotony a neutrální částice, které zvyšují signál pozadí na detektoru a činí ho nestabilním, nejsou ovlivňovány elektromagnetickým polem iontové optiky a jsou tak z dráhy kladných iontů efektivně odstraněny. Existují 3 způsoby konstrukce. 1. In line - Uzemněná kovová bariéra se vloží do dráhy fotonů a neutrálních částic, ionty jsou elektromagnetickým polem vychýleny kolem	Role rozhraní spočívá v účinném transportu analyzovaných iontů z ICP (atmosférický tlak) do hmotnostního analyzátoru (hluboké vakuum). Rozhraní je tvořeno dvěma kovovými kónusy – „sampler“ a „skimmer“. Tyto kónusy mají ve svých vrcholech otvory (pro „sampler“ 0,8–1,2 mm a pro „skimmer“ 0,4–0,8 mm), kterými jsou ionty transportovány do MS [1]. Při transportu iontů dochází také k snížení okolního tlaku, z atmosférického (před prvním kónusem – ICP) přes přibližně 133 Pa (expanzní komora – prostor mezi kónusy) až na tlak 10^{-6} Pa (za druhým kónusem – iontová optika) [4]. Během analýzy jsou oba kónusy (vyrobené nejčastěji z niklu, mědi či platiny) chlazeny vodou, aby nedošlo k jejich poškození vlivem vysoké teploty plazmatu. Při analýze vzorků s větším množstvím rozpuštěných pevných látek, solí a uhlíku může docházet k jejich depozici na obou kónusech, což vede ke snížení citlivosti až k ucpání kónusů. 6 Iontová optika je tvořena několika elektrostaticky ovládanými čočkami, které mají podobu kovových destiček nebo válečků. Existují 3 základní typy konstrukcí iontových optik, které vychází z předpokladu, že neutrální částice a fotony nejsou ovlivňovány elektromagnetickým polem iontové optiky. 1) „In line“ – do dráhy fotonů a neutrálních částic se vloží uzemněná „photon stop“ bariéra. Ionty jsou díky elektromagnetickému poli iontových čoček vychýleny tak, aby se bariéry vyhnuly, zatímco fotony a neutrální částice (způsobující nestabilitu signálu a zvyšování signálu pozadí detektoru) do bariéry narazí. Vychýlené ionty jsou poté znovu zaostřeny do úzkého svazku iontů vstupujících do hmotnostního analyzátoru. 2) „Off axis“ – osa hmotnostního analyzátoru je otočena o úhel přibližně 45° vůči rozhraní.

bariéry a jsou opět zaostřeny do svazku, který vstupuje do hmotnostního analyzátoru. Neutrální částice a fotony se o bariéru zastaví. 2. Off axis - Osa vstupu iontů do hmotnostního analyzátoru je vychýlena v úhlu cca 45° vůči rozhraní, ionty jsou ze svazku částic vychýleny směrem do hmotnostního analyzátoru. 3. 90° ion optics design - „Duté“ iontové zrcadlo vychyluje ionty o 90° do hmotnostního analyzátoru, jehož osa je vychýlena v úhlu 90° vůči rozhraní. Některé systémy čoček také ve své konstrukci mají obsaženy extrakční čočky umístěné těsně za „skimmerem“. Jejich rolí je zvýšení extrakce iontů z rozhraní. Výhodou extrakčních čoček je zlepšení mezi detekce prvků s nízkou hodnotou m/z. Tyto prvky jsou často vytlačeny ze svazku iontů těžšími prvky vlivem „prostorového náboje“. [1 , 3]	3) „<i>90° ion optics design</i>“ – svazek iontů je vychýlen „<i>dutým iontovým zrcadlem</i>“ o úhel 90° do hmotnostního analyzátoru, který je umístěn „<i>off axis</i>“. Někdy bývají iontové optiky doplněny o tzv. „<i>extrakční čočky</i>“, které se nacházejí těsně za „<i>skimmerem</i>“. Extrakční čočky podporují extrakci lehčích prvků z ICP do hmotnostního spektrometru. Lehčí ionty (nízké hodnoty m/z) jsou z iontového svazku vytlačovány vlivem efektu „<i>prostorového náboje</i>“ („<i>space charge effect</i>“). Díky tomu je zlepšen transport iontů do hmotnostního analyzátoru a tím i dosažení nižších mezí detekce pro lehké prvky [1, 3-5].
Existuje mnoho způsobů korekce spektrálních interferencí. Nejčastěji se využívá výběru vhodných izotopů a matematických korekčních rovnic, metody „cool plasma“ (studeného plazmatu), reakčních/kolizních cel nebo ICP-MS s vysokým rozlišením (HI-RES ICP-MS, „high resolution ICP-MS“). Volba vhodného izotopu pro analýzu je nejlehčím způsobem eliminace interference. Vybírá se ten izotop, který je nejméně zatížen izobarickými a méně závažnými polyatomickými interferencemi. Matematické korekční rovnice v sobě zahrnují procentuální zastoupení užitých izotopů, nicméně pomáhají pouze s izobarickými interferencemi. Studeného plazmatu je využito, pokud je intenzita interference relativně velká vůči intenzitě analytu. Používá se nižšího příkonu plazmatu a vyššího průtoku plazmového plynu (500-800 W, 1,5-1,8 l.min⁻¹) oproti normálním podmínkám plazmatu (1 000-1 400 W, 0,8-	Existuje mnoho metod pro korekci spektrálních interferencí. Nejčastěji používané jsou volba vhodného izotopu, matematické korekční rovnice, použití metody „<i>studeného plazmatu</i>“ („<i>cold/cool plasma</i>“), použití kolizně/reakčních cel nebo použití ICP-MS s vysokým rozlišením (HI-RES ICP-MS). Při volbě vhodného izotopu pro ICP-MS analýzu se vybírá ten, který je co nejméně zatížen spektrálními interferencemi. Matematické korekční rovnice zahrnující do výpočtu procentuální zastoupení jednotlivých izotopů jsou spíše vhodné pro eliminaci izobarických a méně závažných polyatomických interferencí. Například stanovení In, jehož jediný stabilní izotop ¹¹⁵In je zatížen izobarickou interferencí iontem ¹¹⁵Sn. Metoda studeného plazmatu je založena na využití nižšího příkonu do plazmatu (500–800 W z původních 1 000–1 400 W [1]) a zvýšení průtoku nosného plynu (1,5–1,8 l/min z původních 0,8–1,0 l/min), čímž je dosaženo snížení vzniku polyatomických

1,0 l.min⁻¹). Tímto se dramaticky sníží výskyt problematických interferencí odvozených od argonu ($38\text{Ar}^+1\text{H}^+$, $40\text{Ar}^+16\text{O}^+$, $40\text{Ar}^+4\text{O}^+$), což má dopad na meze detekce několika izotopů, např. 39K, 40Ca a 56Fe. Metoda studeného plazmatu je zatížena i nevýhodami – studené plazma není vhodné pro víceprvkové stanovení prvků s vysokými ionizačními potenciály. Pomocí kolizí či reakcí s vhodnými plyny v kolizní cele, umístěné před hmotnostním analyzátozem, je možné účinně eliminovat polyatomické interference. Kolizní cely jsou promývány inertním plynem (např. He) a jsou sestaveny z hexapólu nebo oktapólu. Jsou založeny na principu diskriminace kinetické energie iontů na základě rozdílné pravděpodobnosti několikanásobných srážek iontů analytu a interferujícího polyatomického iontu s kolizním plynem. Reakční cely využívají reaktivní plyny (např. H_2 nebo CH_4) v kombinaci s kvadrupóly. Potlačení interferencí je dosaženo reakcí interferujícího polyatomického iontu s reakčním plynem za vzniku neinterferujícího molekulárního iontu (s jiným m/z) či neutrální částice. Oba typy cel mají vysoké nároky na čistotu promývacího plynu. Pokud celou neproudí žádný kolizní/reakční plyn (mód „No Gas“), je cela využívána jako iontová optika k zaostření proudu iontů před vstupem do kvadrupólového analyzátoru [3].	interferencí založených na argonu (38Ar^+, 40Ar^+, $40\text{Ar}^+16\text{O}^+$, ...) [1]. Kolizně/reakční cely se podle principu dělí na kolizní a reakční cely. Kolizní cely jsou většinou tvořeny hexapólem nebo oktapólem a jsou promývány inertním plynem např. He. K potlačení interferencí dochází na základě diskriminace kinetické energie iontů založené na různé pravděpodobnosti několikanásobných srážek analytu a polyatomického iontu (vyšší srážkový průřez) s kolizním plynem a nastavení vhodného retardačního potenciálu na výstupu z kolizní cely. Reakční cely jsou tvořeny kvadrupólem promývaným reaktivním plynem např. H_2, CH_4 atd. K potlačení interferencí dochází reakcí polyatomického iontu s reakčním plynem za vzniku neutrální částice anebo neinterferujícího iontu, který má odlišný poměr m/z než analyzovaný prvek. Výhodou kolizně/reakční cely je snížení polyatomických interferencí, avšak jeho nevýhodou je snížení intenzity analyzovaného iontu a vysoké nároky na čistotu kolizního/reakčního plynu. V případě „No Gas“ módu (kolizní/reakční celou neproudí žádný kolizně/reakční plyn), funguje cela jako iontová optika [1, 3-5].
Frakcionace je jevem, kdy při laserové ablaci dojde k tvorbě aerosolu o rozdílném složení, než je původní vzorek. Tento jev vede ke zhoršení přesnosti kvantitativního stanovení. Existují dva typy - prvková a izotopová frakcionace. Při prvkové frakcionaci neodpovídá naměřený signál poměru prvků obsažených v původním vzorku. Při izotopové frakcionaci neodpovídá naměřený signál poměru izotopů prvku obsaženém v měřeném vzorku. K jevu frakcionace může	Frakcionace je jev vedoucí k rozdílnému složení aerosolu ablatovaného materiálu a původního vzorku, což se projeví zhoršením přesnosti kvantitativního stanovení. Může se jednat o prvkovou a izotopickou frakcionaci. U prvkové frakcionace je získán rozdílný poměr prvků, než je ve skutečnosti ve vzorku. U izotopické frakcionace je získán rozdílný poměr izotopů daného prvku, než je ve skutečnosti ve vzorku. K frakcionaci obvykle dochází při laserové ablaci, transportu ablatovaného materiálu, atomizaci a ionizaci

dojít během ablace, transportu aerosolu do ICP či v samotném ICP. Míru frakcionace ovlivňuje zejména složení, skupenství a morfologie vzorku. Dalšími kritérii ovlivňujícími frakcionaci jsou parametry laseru (vedoucí k rozdílné velikosti částic aerosolu) a typ nosného plynu. Frakcionace v indukčně vázaném plazmatu je ovlivňována složením, velikostí a tvarem částic, zatížením plazmatu a rychlostí průtoků plynů. Nejčastěji sledovanými poměry bývají Pb/U. [5]	v ICP. Parametry ovlivňující frakcionaci při samotné ablaci vzorku jsou například složení a morfologie vzorku, parametry laseru a použitý nosný plyn. Frakcionaci při transportu ablatovaného materiálu ovlivňuje skupenství ablatovaného materiálu (plynné nebo pevné), velikost a tvar ablatovaných částic a rychlost průtoku nosného plynu. Frakcionaci při atomizaci a ionizaci ovlivňuje zatížení plazmatu, složení částic, velikost a tvar částic a rychlosti průtoků plynů. Pro prvkovou frakcionaci se sledují například poměry Pb/U, Pb/Th a U/Th. Například pro certifikované referenční materiály NIST SRM 610 a NIST SRM 612 je poměr U/Th roven přibližně 1,0 [3-5, 7, 9, 10].
Metodou LA-ICP-MS byla potvrzena přítomnost různých vrstev ve vzorcích, které se od sebe lišily koncentrací prvků. Homogenizace vzorků č. 1, 3, 4, 6, 7, 8, 9 a 10 byla nemožná kvůli malým rozměrům vzorků (vysoká pravděpodobnost ztráty velké části vzorku při homogenizaci v achátové třecí misce). Ve všech vzorcích byly naměřeny relativně vysoké koncentrace hliníku, draslíku, vápníku a železa ve svrchních vrstvách vzorků. Ve vzorcích č. 1, 4, 6, 8 a 9 byla zjištěna velmi vysoká koncentrace olova a vyšší koncentrace antimonu oproti ostatním vzorkům. Tato shoda byla částečně potvrzena i roztokovou ICP-MS a pomocí XRF, zejména pro vzorky č. 1, 4 a 6. U vzorků č. 4 a 9 byl detekován zvýšený obsah uranu. Ve vzorcích 3, 7, 8, 9 a 10 nebyly detekovány prvky galium a germanium, jelikož použitý CRM tyto prvky neobsahoval. Ve vzorcích č. 1, 4 a 6 nebylo též nebylo detekováno germanium. Dále nebyly detekovány ve vzorku č. 1 kobalt, arsen a kadmium a ve vzorku č. 4 kadmium.	Pomocí metody LA-ICP-MS byl potvrzen předpoklad, že vzorky jsou tvořeny různými vrstvami, které se liší obsahem prvků. Díky homogenizaci vzorku „Bolo Armeno Zecchi“ byly koncentrace prvků získaných metodou LA-ICP-MS srovnatelné s koncentracemi prvků získaných pomocí XRF. Vzorky č. 1, 4 a 6 nemohly být homogenizovány kvůli jejich malé velikosti (0,5–1 mm³) a vysoké pravděpodobnosti ztráty části vzorku při homogenizaci v achátové třecí misce. Ve všech vzorcích byly zjištěny vysoké koncentrace vápníku, železa a olova. Dále byly zjištěny drobné rozdíly v koncentraci prvků v reálných vzorcích, konkrétně vzorek č. 6 obsahuje vyšší koncentrace vápníku, manganu, mědi, zinku, gallia, stroncia a barya. Ve všech vzorcích nebyl detekován prvek germanium. Ve vzorku „Bolo Armeno Zecchi“ nebyl detekován draslík, nikl, arsen, kadmium a antimon. Ve vzorku č. 1 nebyl detekován kobalt, arsen a kadmium a ve vzorku č. 4 nebylo detekováno kadmium.