

# **PŘÍPRAVA VZORKŮ PRO LASEROVOU ABLACI**



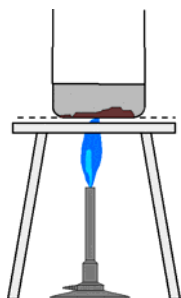
**Markéta Holá**

**LAS, MU Brno, [mhola@centrum.cz](mailto:mhola@centrum.cz)**

# Obsah přednášky

- **výhody a nevýhody LA oproti roztokovým analýzám;** rozklad vzorků vs přímá analýza pevných materiálů
- **příprava kompaktních materiálů nevyžadujících homogenizaci;** homogenní vzorky (kovy, oceli...) pro bulk analýzu, nehomogenní vzorky (geologické nebo biologické materiály) pro mikroanalýzu, analýzu inkluzí...
- **příprava práškových materiálů a kompaktních materiálů vyžadujících homogenizaci;** problém homogenizace vzorku, výběr vhodného pojiva a metody – přehled metod přípravy tablet (lisování, tavení, odlévání)
- **matrix efekt a frakcionace;** důležitost jednotné matrice, děje způsobující frakcionaci, používané standardy, anorganická a organická matrice, funkce porovnávacího prvku
- **aplikace a dosažené výsledky;** příklady využití LA pro analýzu metodou LIBS, popř. LA-ICP-OES/MS, limity detekce, přesnost, správnost

# Roztoková nebo přímá analýza?



- rozklad směsí kyselin při vysoké teplotě (popř. tlaku)
- časté problémy: neúplné nebo pomalé rozpouštění, vytékání některých složek, kontaminace
- velká spotřeba chemikálií



- minimální příprava vzorku
- eliminace použití chemikálií jako zdrojů kontaminace a látek zatěžujících životní prostředí
- problematická kalibrace

# Využití laserové ablace ve spojení s plazmovou spektrometrií

- ★ Stanovení průměrného složení (bulk analysis)
  - Materiály elektricky vodivé i nevodivé
  - Kompaktní materiály (ocel, slitiny, sklo, keramika)
  - Práškové materiály (lisované tablety nebo vytavená skla, např. s Li-boraxem)



- ★ Analýza povrchů a povlaků: lokální analýza, mikroanalýza, plošné mapování (analýza mineralogických výbrusů, nehomogenit v ocelích)
- ★ Pořizování hloubkových koncentračních profilů, analýza inkluzí v minerálech



# ICP-MS *VS* LA-ICP-MS

Figure of merit of ICP-MS and LA-ICP-MS in material science

	ICP-MS	LA-ICP-MS
Sample preparation	Often simple (expensive with matrix separation)	Small or no
Quantification possibility	Excellent	Difficult, SRM required
Detection limits	0.001–0.1 $\mu\text{g ml}^{-1}$ (solutions)	0.0001–0.1 $\mu\text{g g}^{-1}$ (solids)
Amount of analyte/sample	From nanogram to femtogram range	From milligram to microgram range
Precision of trace element determination	$\pm 1\text{--}5\%$	$\pm 2\text{--}10\%$
Spatially resolved analysis	No	Lateral resolution $> 10 \mu\text{m}$
Depth profiling of thick layers	No	Depth resolution $> 1 \mu\text{m}$
Time consuming step	Sample preparation	Quantification
Contamination risk	High	Low
Limitations	Interferences	Interferences, inhomogeneity

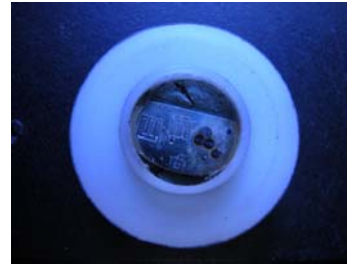
*J.S. Becker / Spectrochimica Acta Part B 57 (2002) 1805–1820*

# Příprava kompaktních vzorků nevyžadujících homogenizaci

Homogenní vzorky pro bulk analýzu (kovy, skla...)

Nehomogenní vzorky pro mikroanalýzu (biologické, geologické vzorky...)

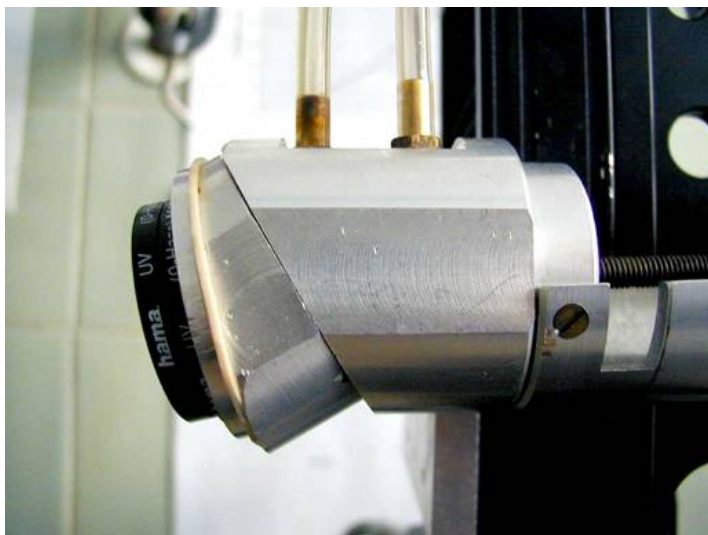
- Broušení, leštění, omývání vzorku
- Úprava velikosti a tvaru vzorku pro snadnější manipulaci
  - řezání
  - zalití do pryskyřice, upevnění do plastické gumy



# Ablační cela

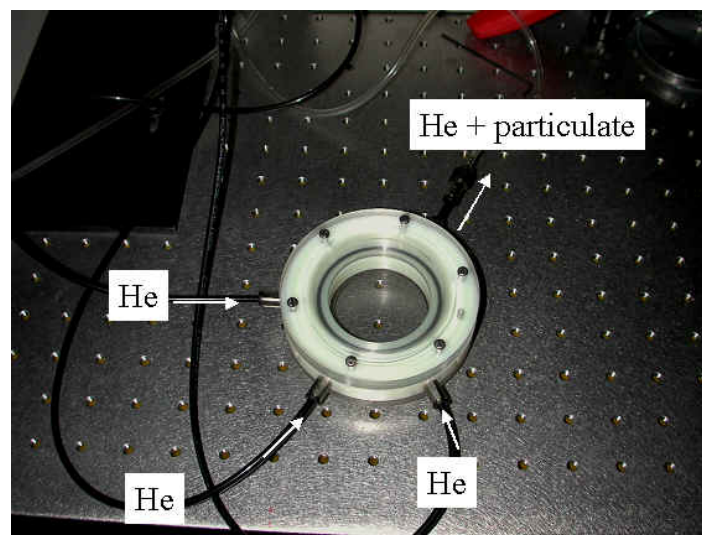
- objem (desetiny až desítky  $\text{cm}^3$ )
- způsob uchycení vzorku

15  $\text{cm}^3$ , vertikální umístění



LAS, PřF MU Brno

27  $\text{cm}^3$ , horizontální umístění



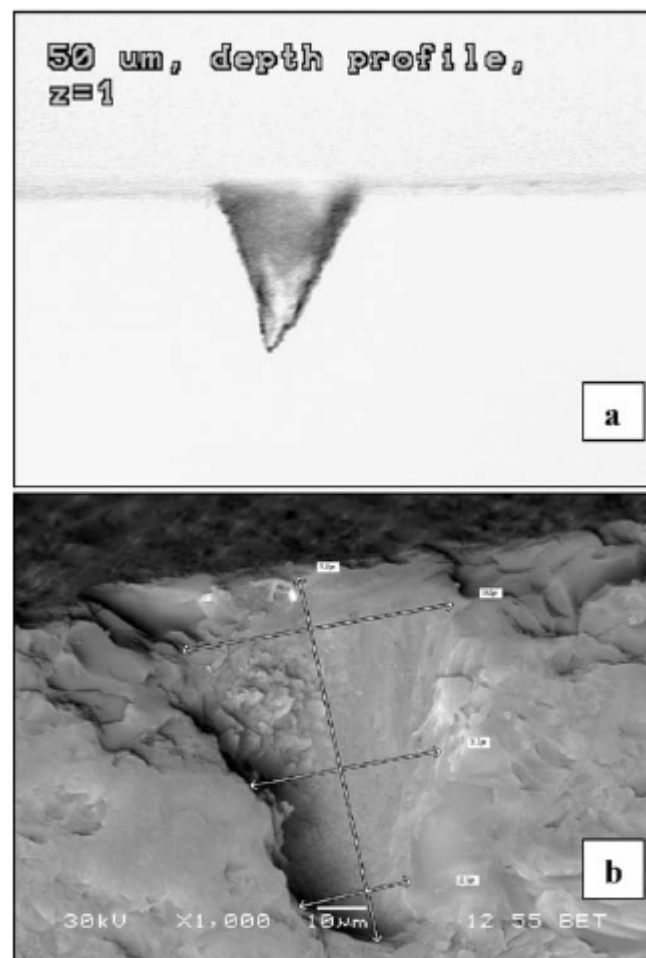
[http://www\\_crystal.unipv.it/cell.htm](http://www_crystal.unipv.it/cell.htm)



## Příprava skleněných vzorků pro LA-ICP-MS

- Jemné obroušení povrchu vzorku smirkovým papírem (3600 mesh), třikrát omytí deionizovanou vodou a následně 0.8M HNO<sub>3</sub> v ultrazvukové lázni.
- Omytí deionizovanou vodou a sušení vzorků přes noc.
- Umístění usušených fragmentů do plastické gumy.

*T. Trejos, S. Montero, J. R. Almirall:  
Anal Bioanal Chem (2003) 376 : 1255–1264*



**Fig. 4a,b** From top to bottom, a Light microscope side image of crater from ablation of SRM NIST 612 glass ( $\times 100$  magnification). b Scanning electron micrograph image (backscattered electron image, BEI) of crater from ablation of NIST 612 glass ( $\times 1000$  magnification)





## **Příprava karbidů wolframu pro ICP-OES**

- Zalití vzorku (1,5 cm<sup>2</sup>) do polymethylmetakrylátové pryskyřice
- Broušení a naleštění
- Použití pro XRF analýzu

stanovení Ti, Ta, Nb

LDQ setiny-desetiny w/w %

RSD < 5 %



Tloušťka 7 mm

Průměr 3,5 cm

*V. Kanický, V. Otruba. J.-M. Mermet: Fresenius J Anal Chem (2001) 371: 934–938*

## **Analýza kůry stromů**

*U. Narewski, G. Werner, H. Schulz, C. Vogt  
Fresenius J Anal Chem (2000) 366 :167–170*

Bulk analýza kůry skotské borovice

Analýza Al, Ca, Cd, Ce, Cr, Cu, Fe, Mn, P, Pb,  
S, Ti a Zn ( $\mu\text{g/kg}$  –  $\text{g/kg}$ )

Tloušťka vzorku – několik mm

RSD 20-30%



---

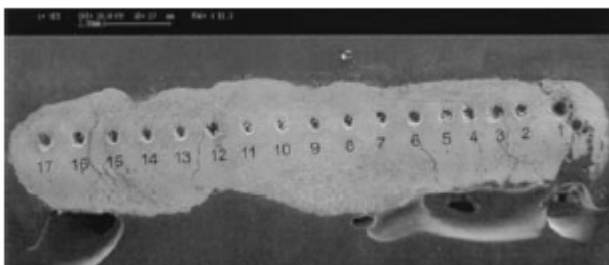
*LA-ICP-MS, 1064 nm Nd:YAG LA systém, energie: 50 mJ, frekvence 10 Hz*

# Bulk analýza

## Reprezentativní vzorkování

Ablace do bodu na více místech vzorku

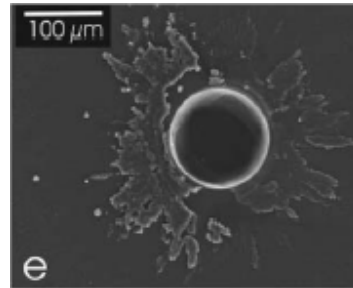
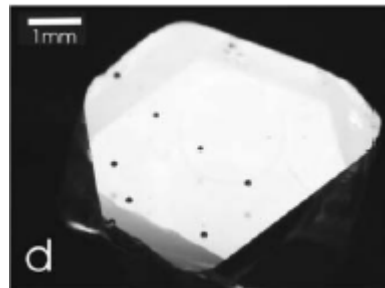
Pohyb vzorku během ablace (rastr, kružnice...)



# Mikroanalýza, lokální analýza, plošné mapování, analýza inkluzí, hloubkové profilování

Ablace do bodu, po přímce

Přesné zaměření laserového paprsku na analyzované místo vzorku (mikroskop, kamera, sledování povrchu vzorku na monitoru)

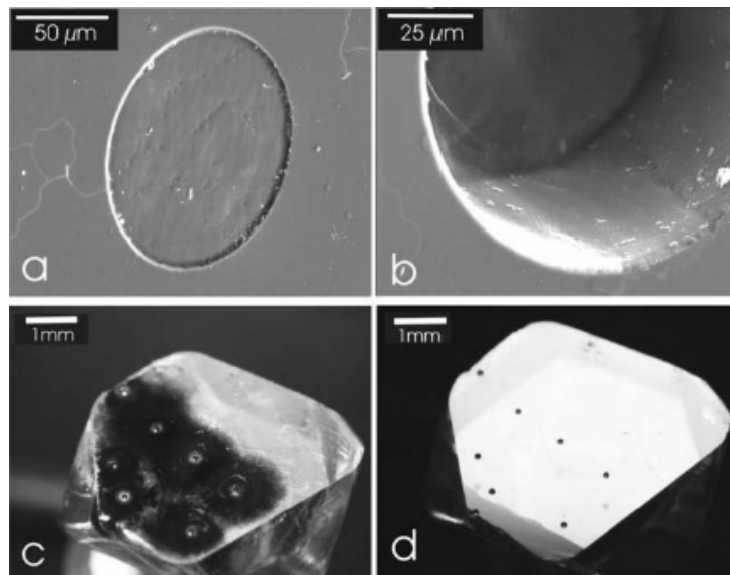


## Identifikace diamantů - fingerprinting

31 diamantů (Jižní Afrika, Botswana, Rusko, Kanada)

*M. Resano, F. Vanhaecke, D. Hutsebaut, K. De Corte and L. Moens*

*J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, 18, 1238–1242



a 10 pulsů

c po analýze

b 600 pulsů

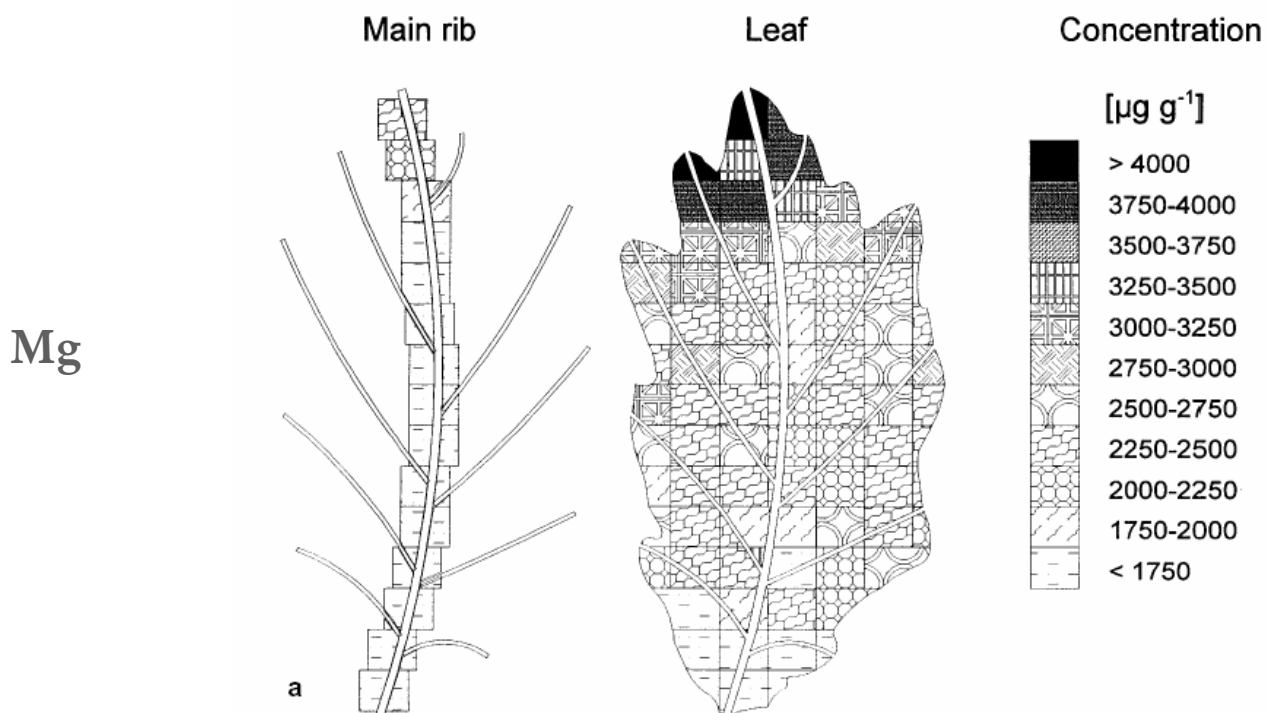
d po analýze a čištění

LA-ICP-MS, 193 nm excimer laser, 30 s (crater diameter: 120 μm; energy output: 200 mJ; repetition rate: 20 Hz), Al, Hg, Na, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti a Zn.

## Analýza dubového listí

plošné mapování: Mg, Ca, Cu, Ni, Ba, Al, Pb, Sr and Mn

*E. Hoffmann, C. Lüdke, J. Skole, H. Stephanowitz, E. Ullrich, D. Colditz  
Fresenius J Anal Chem (2000) 367 :579–585*

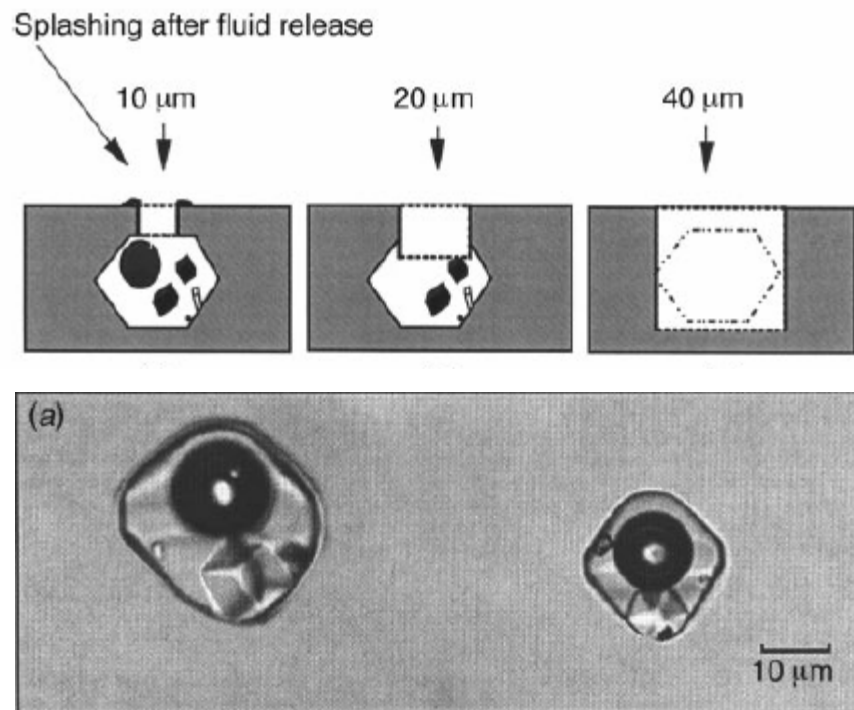


LA-ICP-MS, 355 nm Nd:YAG LA systém, energie: 50 mJ, frekvence 10 Hz

# Analýza inkluzí v minerálech

Detlef Gunther, Andreas Audétat, Rolf Frischknecht and Christoph A. Heinrich  
*J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, 13, 263–270

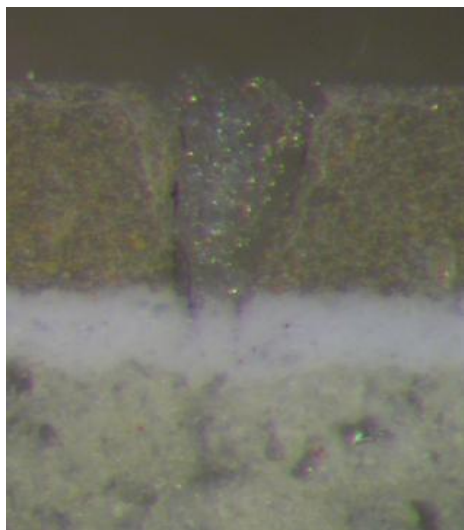
## Procedura otevírání inkluzí obsahující dceřiné krystaly



Inkluze v  
křemenu  
obsaženém v  
žule

LA-ICP-MS, 193 nm excimer laser, 30 s (energy output: 100 mJ; repetition rate: 15-30 Hz), Si, K, Cu, Bi, Na.

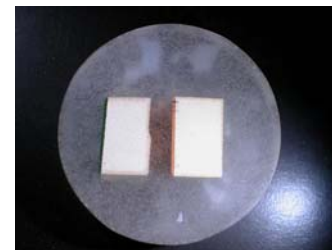
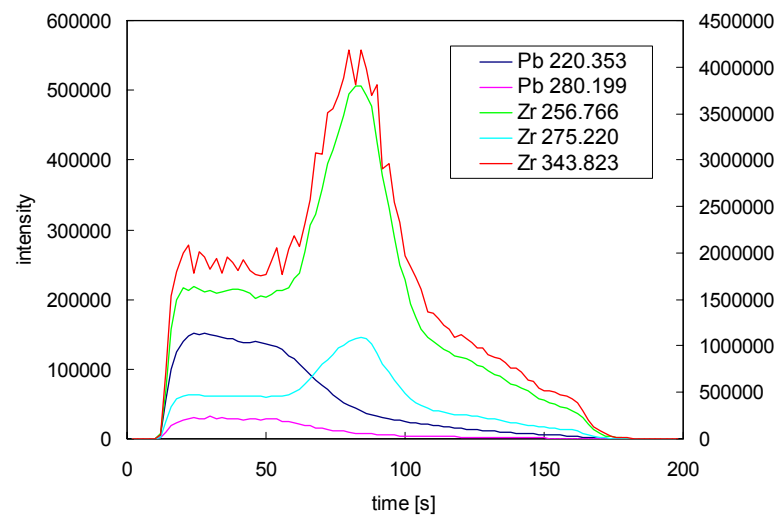
# Hloubkové profilování



glazura

engoba

substrát





# Příprava práškových materiálů

Práškové vzorky

Kompaktní vzorky vyžadující homogenizaci – geologické, biologické materiály...

- Mletí
- Homogenizace
- Příprava kompaktních tablet – tavení, lisování, odlévání



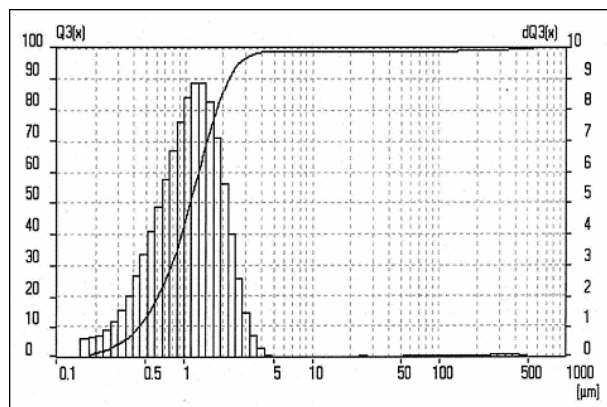
# Mletí a homogenizace

**Kulové mlýny** – středně tvrdé až tvrdé materiály

**Řezací mlýny** – měkké až středně tvrdé, vláknité a houževnaté materiály

**Úderové mlýny** – středně tvrdé a křehké vzorky

**Ostatní mlýny** (čelistový, diskový, hmoždířový..)



*Kulový mlýn Pulverisette 7(Fritsch)*

## Kulové mlýny

Nejběžněji používané



- pomletí středně tvrdých až tvrdých materiálů na mikronovou jemnost
- míchání a homogenizace vzorků

**Mlecí nástroje:** kelímek + mlecí koule z různých materiálů (achát, syalon,  $\text{ZnO}_2$ , ocel, wolframkarbid...)

**Možnost mletí v ochranné atmosféře, snímání změn tlaku a teploty**  
během mlecího procesu

**Mletí za sucha, za mokra** - vyšší účinnost mletí (isopropylalkohol),  
kryogenní mletí

# Kryogenní mletí

## Kryogenní mletí v oscilačním mlýnu MM 301

Teplotně citlivé a elastické materiály lze úspěšně zpracovávat při externím chlazení mlecích nádobek. Nádobky vyrobené z achátu nebo keramiky však nelze chladit v tekutém dusíku, protože by se při mletí mohly poškodit. Nádobky se šroubovaným víčkem jsou velmi vhodné pro kryogenní mletí, protože po dokončení mlecího procesu zůstávají perfektně hermeticky utěsněné až do té doby než opět získají pokojovou teplotu. Takto se zamezí kondenzaci vzdušné vlhkosti na chladném vzorku ve formě vody,

která může proniknout do vzorku a zkreslit vzorek a další analytické výsledky.

Pro vymražování mlecích nádobek a materiálu v tekutém dusíku je k dispozici speciální kryo sada, která se skládá z:

- 2 izolované nádobky (1 a 4 litry),
- 2 kleště na mlecí nádobky
- 1 bezpečnostní ochranné brýle.



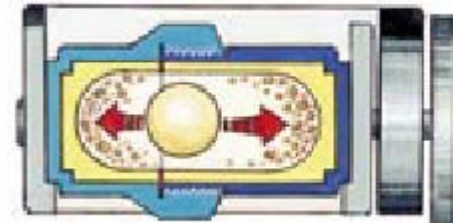
*Před mletím se mlecí nádobky potopí do kapalného dusíku (-196 °C) v kryoboxu na dobu zhruba 2 - 3 minuty.*

RETSCH

# Kulové mlýny

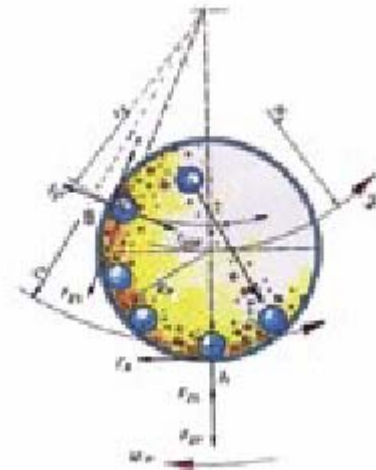
## oscilační

Radiální oscilace v horizontální poloze  
Malé objemy vzorku, buněčné materiály



## planetové

Planetový pohyb – mlecí kelímek se otáčí  
v opačném směru než unašeč mlecích nádob  
Geologické materiály



# Výroba tablet



Bez pojiva - lisování

Výhoda: rychlost, nezředění vzorku

Nevýhoda: nedostatečná soudržnost, rozdílné matrice vzorků

S pojivem – lisování, tavení, odlévání

Výhoda: unifikace matrice, pevnost a soudržnost

Nevýhoda: homogenizace vzorku a pojiva, ředění vzorku, kontaminace

# Lisované tablety

Ruční hydraulické lisy

Používaný tlak: Pa-GPa

Lisovací doba: s - min

Velikost tablet: jednotky až desítky mm

## Pojiva

Pevná: celulóza, práškové kovy (Ag, Al..),  
Teflon, PE, PVC, grafitový prášek,  
methylmetakrylát...

Kapalná: polyvinylalkohol (PVA)



*Mobiko*



*Tablety o průměru 12 a 35 mm*

## **Analýza zemědělských půd metodou ICP-AES**

*Petr Musil, Vítězslav Otruba, Viktor Kanický, Jean-Michel Mermet  
Spectrochimica Acta Part B 55 2000 1747-1758*

- vzorky pomlety v kulovém mlýně a vysušeny do konstantní váhy
- vzorek + pojivo (kovový prášek – Ag 1:2 a Al 1:1),  
homogenizace v kulovém mlýně (40 min)
- slisování do tablet (7,5 t)





## **LA-ICP-MS geologických materiálů – kvantitativní stanovení makroprvků, stopových prvků a prvků vzácných zemin**

*Kym E. Jarvis and John G. Williams  
Chemical Geology, 106 (1993) 25 i -262*

Analýza referenčního materiálu křemenného prášku (<80 µm)

### **Příprava vzorku:**

- vysušení při 105°C po dobu 24 h
- 1-2 g vzorku + 200-300 µl 1% v/v PVA
- 2-3 min ruční homogenizace špachtlí
- lisování (forma 1 cm, 10 tun, 0,79.10<sup>6</sup> kPa)
- vysušení tablet při 105°C po dobu 12 h

LOD 0,05-13 µg/g

Výhody kapalného pojiva pro lisování:

- snadná homogenizace se vzorkem
- vysoká čistota roztoku
- minimální zředění vzorku

Kapalný PVA



Ruční homogenizace 2-3 min  
200 µl pojiva na 2 g vzorku



Pevný PVC

Intenzivní homogenizace  
20% v/v pojiva

*Kym E. Jarvis and John G. Williams  
Chemical Geology, 106 (1993) 25 i -262*

*Gray A.L.  
Analyst, 110 (1985) 551 -556*

# Tavená skla

Metoda používaná pro XRF analýzu

- Navážení tavidla ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) + vzorku do Pt/5%Au kelímku
- Přidání alkalického halogenidu
- Míchání, tavení při cca 1000°C
- Odlití tablety do Pt/5%Au formy



[video](#)

## Tavidla

- 100% lithium tetraborát  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  b.t.  $920^\circ\text{C}$
- 100% lithium metaborát  $\text{LiBO}_2$  b.t.  $845^\circ\text{C}$
- směs  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  a  $\text{LiBO}_2$

Použití 100% lithium tetraborátu = vzorek je nutno zahřát na teplotu  $1100^\circ\text{C}$  -  $1150^\circ\text{C}$ , což může vést ke ztrátě těkavých prvků.

- složitější směsi (např.  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{LiOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )

# Stanovení stopových prvků v zeolitech pomocí LA-ICP-MS

C. Pickhardt, I. B. Brenner, J. S. Becker, H.-J. Dietze: *Fresenius J Anal Chem* (2000) 368 :79–87



*Preparation of fused lithium borate targets.* To overcome differences due to crystallization of samples and reference materials, to improve matrix matching and to transform inhomogeneous samples into homogeneous targets fused lithium borate targets were prepared.

Homogeneous fused lithium borate targets of samples and reference materials were prepared, as described in [11], by mixing 100 mg of geological powder with 750 mg of a lithium borate mixture (90%  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 10%  $\text{LiBO}_2$ ) and 50 mg of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . The mixture was melted in a Pt-Au crucible (Pt/Au: 95/5; TI 2/4 PTAUS 12 ml, Heraeus, Germany) at 1050°C in a muffle furnace (Labotherm L 08/14, Nabertherm, Lilienthal/Bremen, Germany) for 7 min. The targets were inverted and re-fused for an additional period of 7 min to ensure homogeneity of the melt. Targets with a diameter of 18 mm and a height of 1–1.5 mm were obtained.

Limity detekce: <  $\mu\text{g/g}$

RSD: < 10%

Přesnost: 1-11%

**Table 5** Comparison of LA-ICP-MS results for trace elements in NIM-G granite reference material (correction of measured concentration using RSCs obtained with NIM-L lujavrite reference material) with reference values [35]

Element	Concentration [ $\mu\text{g/g}$ ]	
	LA-ICP-MS	Reference value
Co	4.9 $\pm$ 0.2	(4)
Cu	11 $\pm$ 2.2	12
Zn	50 $\pm$ 2.2	50
Rb	326 $\pm$ 5	320
Sr	9 $\pm$ 0.1	10
Y	144 $\pm$ 2.9	143
Zr	301 $\pm$ 8	300
Nb	53 $\pm$ 1.3	53
Cs	1.4 $\pm$ 0.04	(1)
La	149 $\pm$ 4.5	109
Ce	173 $\pm$ 3.3	195
Nd	70 $\pm$ 3.5	72
Sm	16.4 $\pm$ 0.4	15.8
Eu	0.39 $\pm$ 0.09	0.35
Tb	4 $\pm$ 0.1	3
Lu	2 $\pm$ 0.1	(2)
Ta	4.8 $\pm$ 0.1	(4.5)
Pb	39 $\pm$ 0.4	40
Th	55 $\pm$ 1.6	51
U	15 $\pm$ 0.3	(15)

# Odlévané tablety

- navážení pomletého vysušeného vzorku a pojiva (polyuretanová pryskyřice, epoxidová pryskyřice..)
- homogenizace ve vakuu – zamezení tvorby vzduchových bublin
- plnění směsi do formiček, tuhnutí směsi (1 h), vyloupnutí tablet

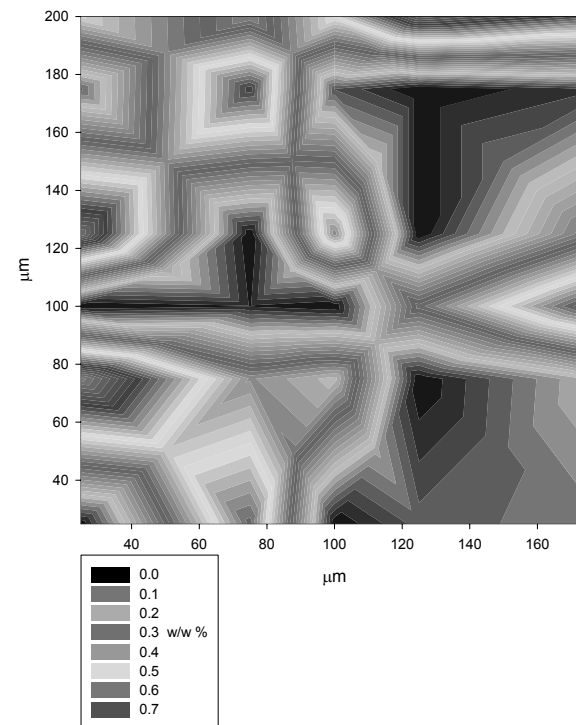
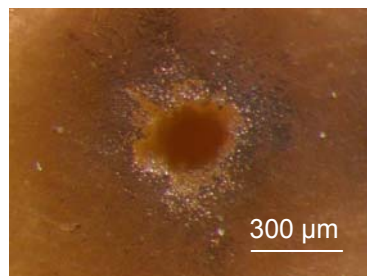


# Analýza sušeného kojeneckého mléka a půd metodou LA-ICP-OES

*LAS, PřF MU, Brno*

- 2 g pomletého a vysušeného vzorku + s 10 g epoxidové pryskyřice (Kittfort Praha, Co. Ltd.)
- 2 min míchání ve vakuové komůrce
- naplnění směsi do lukoprenových formiček o průměru 25 mm
- 1 h tuhnutí směsi při 70°C

RSD < 10 %



## Stanovení stopových prvků LA-ICP-MS v geologických materiálech

ZHONGXING CHEN, WILL DOHERTY AND D. CONRAD GRE GOIRE  
*Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, June 1997, Vol. 12 (653–659)

**Minerály** (apatit, monazit, olivín) – ablace bez přípravy vzorků



**Práškové vzorky** (křemen) – tavená  $\text{LiBO}_2$  skla

0,2 g vzorku + 0,4 g  $\text{LiBO}_2$ , tavení 20 min, odlití



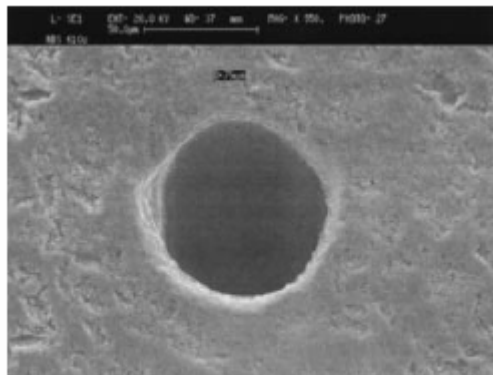
**Standardy** – křemenná skla NIST 610 a NIST 612

ve formě tavených perel – zalití do epoxidu a naleštění povrchu



## Reálne vzorky

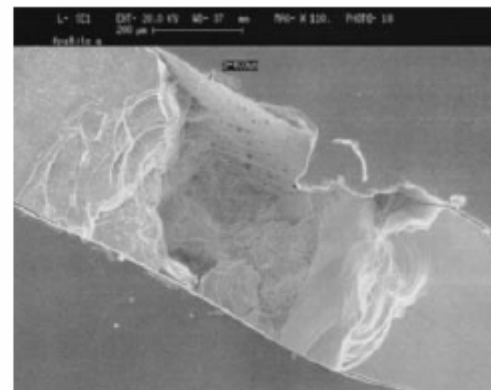
### Kalibrační standard



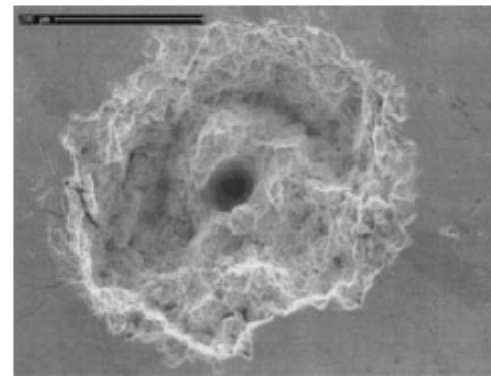
**Fig. 2** Scanning electron micrograph of laser sampling craters of NIST 610, 70–80  $\mu\text{m}$  in diameter.

### Porovnávací prvek:

### Ca stanovený EPMA



(a)

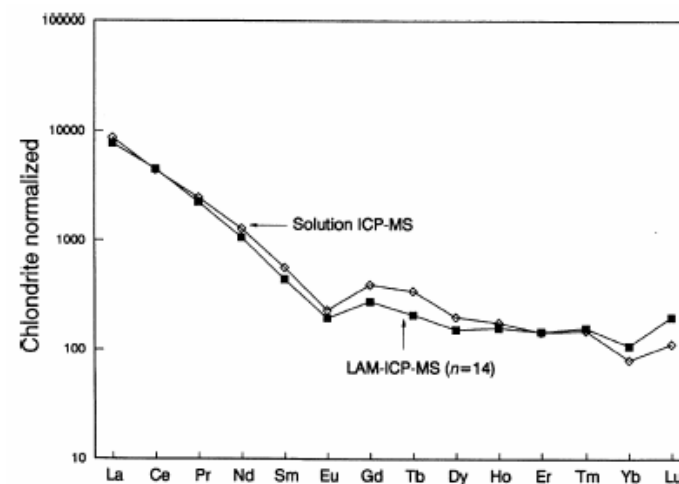


(b)

**Fig. 3** Scanning electron micrograph of laser sampling craters of (a) apatite (upper) and (b) monazite (lower).

**Table 3** Comparison of LAM-ICP-MS and solution nebulization (SN) ICP-MS analysis of apatite (concentrations in  $\mu\text{g g}^{-1}$ )

Element	LAM-ICP-MS ( <i>n</i> = 14)	RSD (%)	SN ( <i>n</i> = 3)
Y	332	30	460
La	2838	19	3200
Ce	4310	7	4200
Pr	310	7	340
Nd	822	19	990
Sm	101	28	130
Eu	17	39	20
Gd	84	37	120
Tb	12	47	20
Dy	58	39	76
Ho	14	58	15
Er	37	62	36
Tm	5.6	66	5.3
Yb	27	67	20
Lu	7.6	93	4.3



**Fig. 4** Comparison of mean chondrite-normalized data for the geological material apatite using LAM-ICP-MS and solution ICP-MS.

Přesnost: RSD 7-93 %

Správnost: chyba 3-75%

## LA-ICP-MS pro stanovení stopových prvků v půdách

Yi-Ling Lee, Chao-Chiang Chang, Shiu-Jen Jiang  
*Spectrochimica Acta Part B* 58 (2003) 523–530

Analýza referenčních materiálů NIST SRM 2711 Montana a NIST SRM 2709 San Joaquin (<74 µm)

- vysušení do konstantní váhy (2 h) při 110°C
- 0,5 g vzorku do kádinky + 1 ml 10% v/v Tritonu X-100 (**modifikátor**) obohaceným o dané množství stanovovaných prvků (Cr, Cu, Zn, Cd a Pb)
- suspenze byla promíchána a vysušena při 100°C
- slisování do tablet Ø1,3 cm (40 MPa)

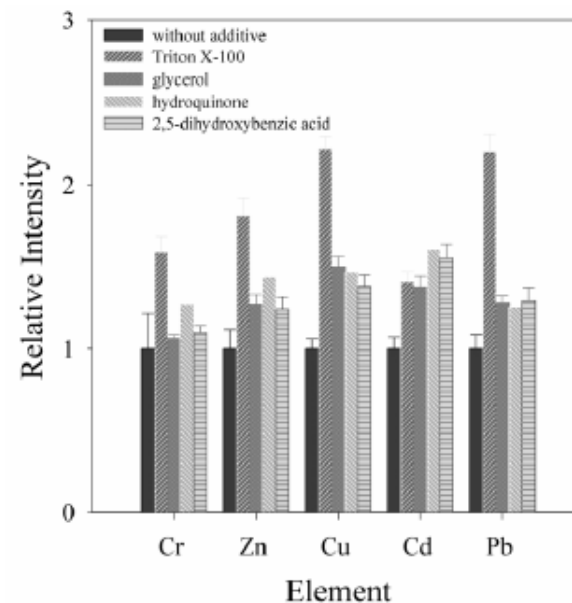


Fig. 4. Effect of the addition of various modifiers on the ion signal. One milliliter of 10% m/v or v/v of various modifiers was added. Values are means of three measurements  $\pm$  S.D.

# Kalibrační metody

Kvantitativní analýza vyžaduje přesný výběr kalibračního standardu pro konkrétní vzorek. Není vytvořena univerzální metoda pro kalibraci všech materiálů.

- **ablace pevných standardů s přizpůsobenou maticí** (matrix matching)

nejrozšířenější metoda

- **dvojí vzorkování** (dual introduction)

zmlžování kapalného standardu, odlišná odezva pro suchý a mokrý aerosol (=> vysušování aerosolu před vstupem do plazmatu)

- **přímá ablace kapalin**

rozdílný ablační mechanismus pevných látek a kapalin => modifikátory pro dosažení většího stupně ablace kapalin

standard s obnovitelným povrchem pro každý laserový puls

## Matrix-matched kalibrace

Ablační rychlost závisí na složení matrice

Důležitost unifikace matrice vzorků dochází-li k frakcionaci (poměr zastoupení analytů se mění a liší se od původního složení vzorku)

### Kalibrační standardy

- certifikované referenční materiály – dostupné pouze pro některé druhy pevných matric (sklo, keramika, kovy...), vysoká cena
- vlastní příprava kalibračních standardů v laboratoři –  
přídavek pevných komponent nebo standardního roztoku do  
práškové matrice a příprava tablet

tavení skla

výroba sintrovaných kompakťů



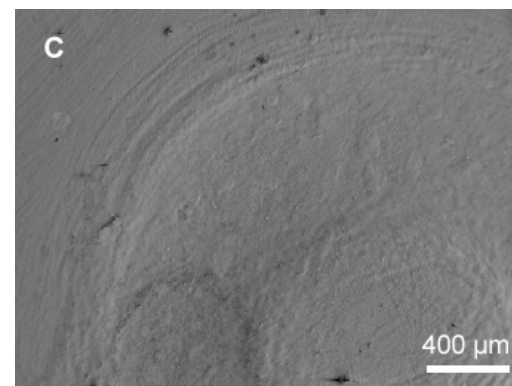
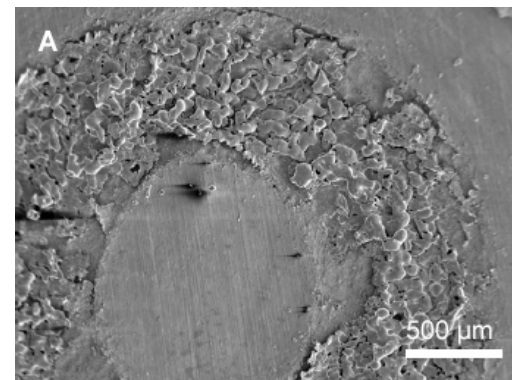
# Analýza práškových karbidů wolframu

M. Holá, V. Otruba, V. Kanický  
*Spectrochimica Acta B, accepted*

## EPXMA

Binderless pellet 5055 GH20					
element	Co	Nb	Ta	Ti	W
Declared value	22,69	0,00	0,00	0,04	72,14
Intact surface	23,47	0,00	0,00	0,06	71,23
Crater centre	21,21	0,00	0,00	0,04	84,72
Deposit	51,25	0,00	0,00	0,02	48,70

Binderless pellet 5078 HF3					
element	Co	Nb	Ta	Ti	W
Declared value	3,09	0,57	1,30	0,05	88,265
Intact surface	2,96	0,63	1,56	0,05	88,56
Crater centre	3,05	0,48	1,16	0,04	87,15
Deposit	3,98	0,32	0,67	0,04	87,41



## Matrix-matched kalibrace

Ablační rychlost závisí na složení matrice

Důležitost unifikace matrice vzorků dochází-li k frakcionaci (poměr zastoupení analytů se mění a liší se od původního složení vzorku)

### Kalibrační standardy

- certifikované referenční materiály – dostupné pouze pro některé druhy pevných matric (sklo, keramika, kovy...), vysoká cena
- vlastní příprava kalibračních standardů v laboratoři –  
přídavek pevných komponent nebo standardního roztoku do  
práškové matrice a příprava tablet

tavení skla

výroba sintrovaných kompakťů



# Porovnávací prvek

- Pomáhá smazat rozdíly mezi vzorky s odlišnou matricí (jiný průběh ablace, ablační rychlost)
- Vyhlazuje fluktuace signálu

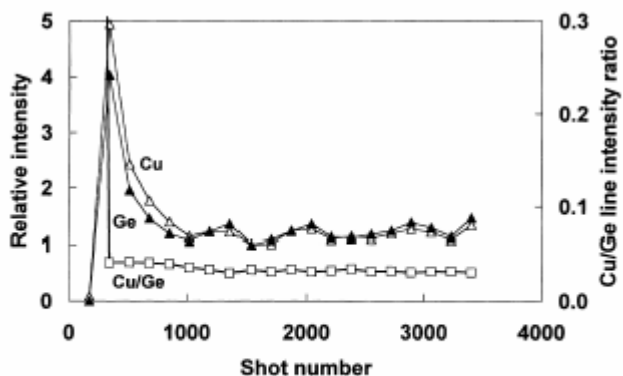
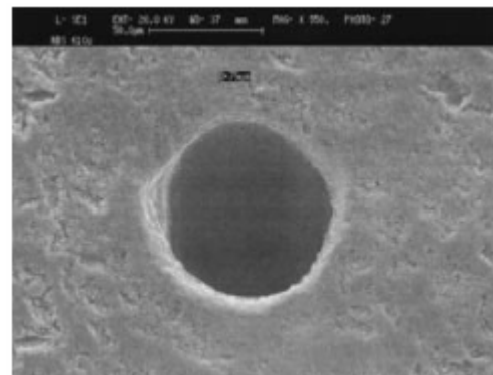
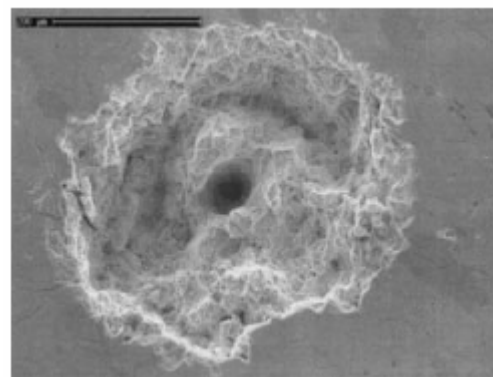


Fig. 4. Correlation of transient emission signal of the Cu 324 line and Ge 265 used for internal standardization. Germanium in powder form was utilized.

standard NIST 610



reálný vzorek monazit



Z. CHEN, W. DOHERTY, D.C. GRE GOIRE  
*Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, June  
1997, Vol. 12 (653–659)



# Porovnávací prvek

## Práškové materiály



Prvek, který se nevyskytuje ve vzorku (Ge, Au, Sc, Pd, In...)

**Pevná látka** – prášek (oxidy -  $\text{GeO}_2$ ...)

problémy: vážení, homogenizace

**Kapalina** (jednoprvkové standardy)

problémy: kalibrace mikropipet

## Kompaktní materiály

?

Není možný přídavek por. prvku ke vzorku

Makrokomponenta o známém složení (geologické materiály - Ca...) – stanovení jinou metodou (EPMA..)

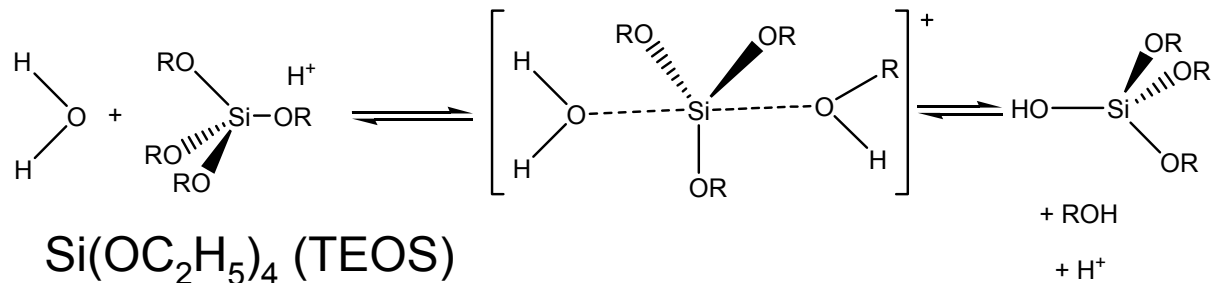
# Příprava tablet metodou sol-gel

Homogenní rozptýlení porovnávacího prvku ve vzorku (lepší reprodukovatelnost signálu => nižší RSD, vyšší přesnost stanovení)

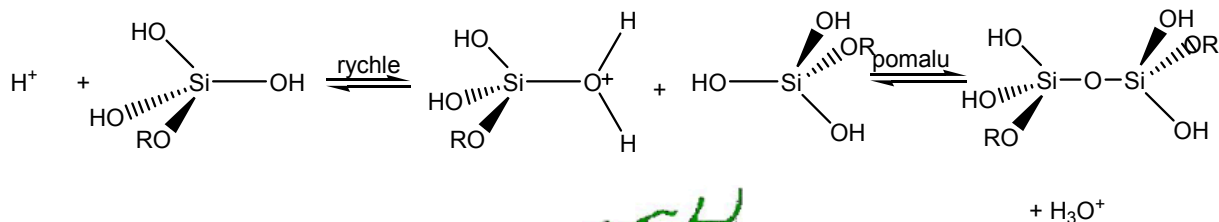
- Porovnávací prvek je zakomponován do vzorku při procesu gelovatění.
- Práškový vzorek + kapalná činidla + roztok porovnávacího prvku
- Možnost jednoduché přípravy kalibračních standardů přidavkem analytů ve formě roztoku

# Mechanismus reakce tvorby sol-gelu

## Vodná hydrolyza alkokysilanů na silanoly



## Kondenzační reakce alkokysilanů se silanoly



## **Použití sol-gelu jako pevné matrice pro LA stopovou analýzou**

*Mathieu L. Viger, Jean-Francois Y. Gravel, Danny Brouard, Diane Beauchemin, Denis Boudreau*  
*Anal. Chem.* 2005, 77, 706-710

Stanovení Pb v referenčním materiálu živočišného uhlí NIST 1632c

Porovnávací prvek: In, přidávaný ve formě roztoku

Příprava dvou druhů tablet:

Grafitové

Sol-gel

TRITON X-100 (<3% poly(ethylene glycol))



## Postup přípravy tablet

### Grafitové tablety

**kalibrační standardy:** 0.75 g grafitového prášku  
20 ml deio vody  
pár kapek TRITONU X-100  
roztok In a Pb

Petriho miska

- promíchání
- vysušení (12 h)
- lisování s parafínem

**vzorek:** lisování CRM s parafínem bez předešlé úpravy

### Sol-gel tablety

**kalibrační standardy:** methanol/voda/TMOS/HNO<sub>3</sub>  
4,3 ml (mol poměr 8:4:1:0,002)  
0,75 ml grafitu + In + Pb  
30 µl TRITONU X-100

**vzorek:** 0,75 ml CRM + In  
30 µl TRITONU X-100

Vialka

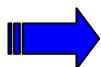
- 2 h v ultrazvukové lázni při 75°C
- sušení, mletí, lisování s parafínem

*Mathieu L. Viger, Jean-Francois Y. Gravel, Danny Brouard, Diane Beauchemin, Denis Boudreau*  
*Anal. Chem. 2005, 77, 706-710*

opakovatelnost:

grafit 9-21% RSD

sol-gel 5-8 % RSD



zvýšení přesnosti analýzy

**Table 1. Signal RSD for Pb and In in Calibration Standards and NIST 1632c Coal Bituminous CRM Samples Using Silicon Xerogel, Zirconium Xerogel, and High-Purity Graphite-Based Matrixes**

	silicon xerogel		zirconium xerogel		high-purity graphite <sup>15</sup>	
	calibration standards	NIST samples	calibration standards	NIST samples	calibration standards	NIST samples
Pb RSD (%)	5	5	5	5	17	21
In RSD (%)	5	8	5	8	17	9
Pb/In RSD (%)	3	5	2	5	4	11

# Obecný postup přípravy vzorků pro LA

- bulk analýza nebo lokální analýza?
- kompaktní nebo práškový vzorek?
- u kompaktních vzorků přizpůsobení velikosti ablační cely (řezání, zalévání do pryskyřice, uchycení do plastické gumy), zbroušení a naleštění povrchu
- práškové materiály – mletí, homogenizace, smíchání s vhodným pojivem, přidání porovnávacího prvku. Příprava tablet (lisování, tavení, odlévání)
- kalibrační standardy – CRM



příprava (přizpůsobení matrice, výroba tablet)

---

**Hodně úspěchu při přípravě vašich  
vzorků**



**Děkuji za pozornost**