

张晨西, 倪倩, 罗涛, 等. 基于激光的复杂地质样品绿色高效前处理技术研究[J]. 岩矿测试, 2023, 42(5): 1007-1019. doi: 10.15898/j.ykcs.202308140137.

ZHANG Chenxi, NI Qian, LUO Tao, et al. Laser-based Green and Efficient Sample Preparation Procurement for Geological Samples with Complex Matrices[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(5): 1007-1019. doi: 10.15898/j.ykcs.202308140137.

基于激光的复杂地质样品绿色高效前处理技术研究

张晨西^{1,2,3}, 倪倩^{1*}, 罗涛², 张文², 胡兆初²

1. 生物地质与环境地质国家重点实验室, 中国地质大学(武汉), 湖北 武汉 430074;
2. 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 中国地质大学(武汉), 湖北 武汉 430074;
3. 自然资源部金矿成矿过程与资源利用重点实验室, 山东省金属成矿地质过程与资源利用重点实验室, 山东省地质科学研究院, 山东 济南 250013)

摘要: 全岩地质样品主微量元素组成分析可为研究地球演化、矿床成因、矿产资源分布等地球科学问题提供重要的基础数据。激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)技术可以直接固体进样, 避免了传统分析技术繁琐的湿化学消解流程, 不仅低污染、低消耗, 而且分析速度快, 已经成为最有力的元素分析手段之一。但激光剥蚀进样量小, 采样无法代表复杂、不均一样品的化学组成, 阻碍了其在全岩主、微量元素分析中的应用。将复杂地质样品制备成均一、稳定的样品靶, 是开发 LA-ICP-MS 全岩地质样品分析的关键。本文建立了针对复杂地质样品 LA-ICP-MS 全岩分析的绿色、高效前处理技术。首先将样品在 1000~1100℃ 下煅烧去除挥发份, 压制成片后用高能量、宽脉宽红外激光照射熔融, 最终得到均一、稳定的样品玻璃。相比直接粉末压片的样品, 该技术将海洋沉积物标准物质 GBW07354 和 GBW07356 中各元素的平均分析精密度分别提高了 7.7 倍和 3.9 倍。优化后的前处理技术已应用于海洋沉积物、土壤和铝土矿标准物质中主微量元素的快速准确分析。海洋沉积物标准物质中大部分元素的测试值与参考值的相对偏差都在 10% 以内; 土壤成分标准物质中大部分主量元素、稀土元素(REEs)、其他微量元素的测试值与参考值的相对偏差分别在 5%、20% 和 15% 以内; 铝土矿标准样品中测试元素达到 40 个, 首次给出了 Sc 和 W 元素的参考值。本文建立的样品前处理技术可快速将海洋沉积物、土壤和铝土矿标准样品制备成均一稳定的玻璃, 使 LA-ICP-MS 技术可直接较好地应用于复杂地质全岩样品(海洋沉积物、土壤和铝土矿)元素分析中, 进一步提高了地质样品主微量元素的测试效率。

关键词: LA-ICP-MS; 样品前处理技术; 激光熔融玻璃; 复杂地质样品; 元素分析

要点:

- (1) 将激光熔融前处理技术用于沉积物、土壤和铝土矿等基体复杂的地质样品中, 方法无需使用化学试剂和熔融容器, 快速、高效且环境友好。
- (2) 相比粉末压片制备方法, 激光熔融玻璃更为均一、稳定, 元素的平均分析精密度提高达 7.7 倍。
- (3) 新的样品前处理技术实现了海洋沉积物、土壤和铝土矿标准物质中 40 个主微量元素的快速测定, 并首次给出铝土矿标准物质中 Sc 和 W 元素的参考值。

中图分类号: O657.63; P599 **文献标识码:** A

收稿日期: 2023-08-14; **修回日期:** 2023-08-24; **接受日期:** 2023-09-08

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC2903000)课题“战略性矿产微区原位分析技术及应用”; 自然资源部金属成矿地质过程与资源利用重点实验室和山东省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室开放基金(KFKT202118)

第一作者: 张晨西, 博士, 高级工程师, 从事地质样品中元素和同位素组成分析方法研究。

E-mail: ZhangCX_1993@163.com。

通信作者: 倪倩, 博士, 高级实验师, 从事激光微区元素和同位素分析、地质样品前处理等方面研究。

E-mail: niq1981@163.com。

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)作为直接固体进样分析技术,避免了繁琐的湿化学消解流程,是一种无污染或低污染的绿色分析技术^[1-2]。但是,地质样品通常基体复杂且元素分布非常不均^[3],而激光剥蚀分析进样量很少(一般小于1 μg),进样量能否代表样品的整体组成决定了分析结果的质量。因此,研发适用于LA-ICP-MS的复杂的地质样品粉末前处理技术尤为关键^[4-5]。

针对激光分析的样品前处理技术需要满足两点要求:一是足够均一,激光微区采样可以代表样品的整体组成;二是具有较好的机械稳定性,表面平整,使激光与固体样品间的相互作用具有较好的重现性^[6-7]。基于这两点要求,主要形成了粉末压片法^[8]、溶胶-凝胶等样品固化技术^[9-10]和熔融玻璃制备技术^[11]。目前粉末压片法的相关研究主要聚焦于超细粉末制备,减小粉末粒径不仅可以增强样品颗粒间的凝聚力,使样品更加均一,还使剥蚀产物更容易传输到等离子体中被充分离子化,从而降低检出限^[12]。Wu等^[13]通过湿磨法制备了一系列岩石标准样品的超细粉末,经过45min的研磨,花岗岩样品的粒径可以减小到 $d_{50}=1.2\mu\text{m}$ 、 $d_{90}=5.5\mu\text{m}$ 。不同于物理研磨的方式,合适的化学手段可以将地质样品彻底粉碎和均匀化。Zhang等^[8]发现不同的硅酸盐岩石样品经过氟化氢铵(NH_4HF_2)处理后可以得到晶粒形貌和尺寸一致、元素分布均一的超细粉末($d_{90}<8.5\mu\text{m}$),对超细粉末进行压片可以方便地实现内标元素的添加和不同样品、标样的批量处理,减小基体效应。溶胶-凝胶法是由金属醇盐、水、共溶剂或催化剂等形成胶体悬浮液,金属醇盐基团水解、连续聚合形成颗粒,这些颗粒继续聚集形成网状结构包裹住液体,干燥后可以获得均一的干凝胶样品^[14-16]。采用同样的制样方法对参考物质进行处理作为校正的标准样品,无需基体匹配。前人的研究中尝试了Zr、Al、Si等多种干凝胶,Zr干凝胶制备更快速、容易,且更为均一^[14]。在极高温下,粉末样品中的矿物颗粒被完全熔融,熔融态下各元素更容易混匀,因此熔融玻璃法无疑是获取均匀样品最有效的方法,同时玻璃的稳定和致密性使得激光采样的行为更具有重现性,从而提高LA-ICP-MS分析结果的准确性。熔融玻璃法包括添加助熔剂熔融玻璃和直接熔融玻璃两种,助熔剂(偏硼酸锂、硼酸锂、金属氧化物等)的加入可以改变熔体的组成,防止退火过程中析出矿物晶体、降低流纹岩和花岗岩熔体的黏度,使玻璃更加均匀^[17-19]。Zhang等^[17]

以人工合成的钠长石作为助熔剂与橄榄石样品混合,在1500~1550 $^{\circ}\text{C}$ 温度下熔融10~15min,可以准确地测定玻璃样品中的多种痕量元素。同时,助熔剂的加入使制得样品的基体组成更为相近,减弱了测试中的粒径效应和基体干扰^[20-21]。直接熔融玻璃使用更高的熔融温度条件,避免了添加助熔剂造成的元素稀释和可能引入的污染物。本项目组已经提出一种绿色、高效的激光熔融样品前处理技术,仅需要5s左右(5个脉冲)就可以将富含难熔副矿物的花岗闪长岩熔融成均一的玻璃^[22]。直接熔融玻璃法已经广泛应用于火成岩和变质岩样品的主微量元素分析中^[13,23-24],但是对于基体更为复杂的沉积物、土壤样品,以及金属组分过高的矿石样品(如铝土矿),通常还是采用粉末压片和助熔剂熔融玻璃法进行制备^[25-28]。

沉积物、土壤样品通常来源不一,化学成分复杂,元素含量变化范围大,是由矿物成分、有机质、生物体和水等组成的复杂基体^[29-32]。海洋沉积物与陆地沉积物相比更具有高盐特征^[33],而铝土矿样品通常含有大量难熔矿物(如锆石、锐钛矿/金红石、独居石、磷钇矿、榍石、硅酸钽矿和电气石等)^[18,34]。正是这些样品矿物成分的高度多样化,在制备超细粉末时,样品中硬矿物和软矿物混合在一起,使得颗粒内部的内聚力增强,从而阻碍了样品的进一步粉碎^[12,35],较难获得微区尺度均一的样品靶。同时,样品中元素含量变化大意味着很多微量元素的含量较低,助熔剂的添加会稀释待测元素,使检出限变高,这也是铝土矿样品的分析测试仅限于部分主量元素(Al、Fe、Si和Ti)的原因^[20]。本文针对沉积物、土壤和铝土矿这类基体复杂的地质样品,拟建立适用于LA-ICP-MS主微量元素分析的样品前处理技术。通过对比不同样品制备方法(粉末压片法、直接激光熔融法和煅烧后激光熔融法)所得样品的均一性和元素测定结果,优化样品前处理流程,并将方法应用于多个复杂基体地质参考物质中,进一步验证本实验方法的可靠性,拓宽该方法的适用范围。

1 实验部分

1.1 仪器设备

所有实验均在地质过程与矿产资源国家重点实验室完成。

样品前处理过程中使用的设备有:高温箱式炉(KSL-1800X-A1,合肥科晶材料技术有限公司,中国),手动液压制样机(TP40,Herzog,德国),高能量

红外激光器(JHM-1GY200E, 楚天激光集团股份有限公司); 主微量元素分析所用的仪器为四极杆电感耦合等离子体质谱仪(7500a, 美国 Agilent 公司), 193 nm ArF 纳秒准分子激光系统(GeoLas 2005, 德国 Lambda Physik 公司)。

1.2 实验样品

针对这些复杂地质样品, 本实验选取了一系列海洋沉积物、土壤和铝土矿标准参考物质作为待测样品, 用来验证方法的可靠性, 包括: 5 个海洋沉积物国家标准物质(GBW07352、GBW07353、GBW07354、GBW07355 和 GBW07356), 3 个土壤成分分析国家标准物质(GBW07408、GBW07454 和 GBW07455), 以及国内外 3 个铝土矿标准物质(NIST697、GBW07178 和 GBW07181)。

1.3 样品前处理流程

实验中用到的样品前处理方法有粉末压片、直接激光熔融和煅烧后激光熔融法, 流程图如图 1 所示。

1.3.1 粉末压片法

取大约 0.5g 粉末标准样品置于聚氯乙烯(PVC)样品环中, 填充入聚乙烯粉末, 用手动压样机将样品在 240MPa 的压力下压制 5min, 得到压片样品。如图 1a 所示。

1.3.2 直接激光熔融法

使用高能量红外激光器对压片样品照射熔融, 在高能量、长脉宽(16ms)和散焦模式下, 样品并未被熔融成光亮的玻璃样品, 而是形成了胶结状的物质, 部分表面的样品被激光剥蚀掉, 如图 1b 所示。可能是由于土壤和海洋沉积物类样品中含有较高组分的 CO_2 、 H_2O 等挥发份和有机质成分, 在高温的作用下,

挥发份吸收了激光的能量而挥发丢失, 导致激光能量无法被用于样品的熔融。

1.3.3 煅烧后激光熔融法

本文对样品前处理方法进行了改进, 先将样品中的挥发份去除, 再进行压片、熔融。具体如下。

(1) 去除样品挥发份, 测定烧失量。先将样品在 110°C 下烘干, 称取少量样品(准确称量, 记为 G_1), 在 $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ 下煅烧, 得到剩余样品并称重, 记为 G_2 。计算烧失量 $\text{LOI}=(G_1-G_2)/G_1 \times 100\%$ 。

(2) 压制成片。取大约 0.5g 煅烧过的样品置于样品环中, 填入聚乙烯粉末, 在 240MPa 条件下压制 5min, 得到粉末压片, 如图 1c 所示。

(3) 激光熔融。与 1.3.2 节中的描述一致, 使用红外激光的高能量、长脉宽(16ms)和散焦模式, 对样品进行照射熔融。熔融过程包含多个脉冲, 激光束与样品相互作用, 激光轰击样品产生的超声振荡过程, 使得呈液态状的样品被充分搅拌均匀^[22], 如图 1d 所示。样品迅速冷却, 得到光亮的玻璃样品, 如图 1e 所示。

1.4 实验测试方法和数据处理

所有的样品均采用激光单点剥蚀模式, 激光束斑为 $44\mu\text{m}$, 频率为 8Hz。样品载气为 He 气, 流量大约为 0.6L/min。激光剥蚀样品产生的气溶胶通过“Y”形三通管与 Ar 气混合进入质谱仪进行分析。每次实验测试开始之前, 先对仪器的各项参数进行调试优化, 包括矩管位置、载气流速和补偿气流速等。优化在单点低频率剥蚀标准物质 NIST610 的过程中进行, 通过调整各项参数, 保证 $^{238}\text{U}^+$ 的信号强度最高, 同时保持 ThO/Th 信号比值小于 0.3%, 且 $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$

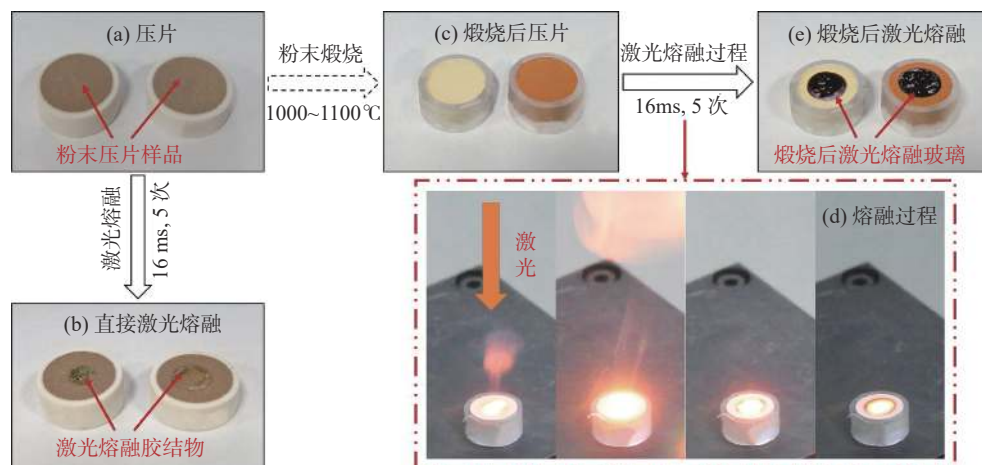


图1 样品前处理流程图

Fig. 1 Flow diagram of sample preparation procedures.

信号比值接近 1。仪器的操作参数汇总见表 1。

每一个测试点的数据都包括大约 20s 的背景信号和 50s 的样品信号, 冲洗时间约为 20s, 所有数据点的测试信号均采用时间分辨模式获取。每 8 个待测样品分析点前后间插一个 NIST610 玻璃作为监测标样, 用来校正仪器的时间漂移以及质量歧视效应。选用国际标准样品 NIST610 作为质量监测和外标样品。数据处理采用氧化物总量归一化法, 土壤和海洋沉积物样品选用元素 Si 作为归一化元素, 铝土矿样品选用 Al 作为归一化元素。煅烧后样品中的挥发份被去除, 因此在对经煅烧处理的样品进行归一化计算时扣除烧失量(LOI), 即样品的氧化物总量为 (100%-LOI)(表 2)。外标和所有样品的参考值均来自网站 <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>, 元素分析结果的准确性和精密性用“相对偏差”和“相对标准偏差(RSD)”两个参数来表征, “相对偏差”代表分析结果的准确性, 指的是测试值与参考值之间的偏差, 该值越接近于“0%”代表测试结果越准确; “相对标

准偏差(RSD)”代表分析结果的精密性, 指的是多点测试结果的离散性, 该值越小代表分析结果的精密性越高。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理方法对瞬时信号的影响

图 2 是三种样品前处理方法下, 海洋沉积物样品 GBW07354 和 GBW07356 中 ⁵⁷Fe、⁸⁸Sr、⁹¹Zr、¹³⁷Ba、¹³⁹La、¹⁴¹Nd 和 ¹⁶⁵Ho 元素的信号强度在单点剥蚀过程中随时间变化的情况。粉末压片制备所得样品中 Fe、Sr 在剥蚀开始时信号陡增, 可能是激光能量刚作用到样品表面时出现了不可控的剥蚀行为, 产生的样品颗粒较大, 说明即使是颗粒之间的黏合力较强的沉积物样品, 粉末压片制备所得样品仍然不够够紧实、稳定。Sr、Zr、Ba 和 La 等微量元素的信号均出现了较大的起伏, 说明 GBW07354 和 GBW07356 样品中的微量元素在激光微区分析的尺度上分布不均一。而直接激光照射熔融的样品和煅烧后激光熔融的样品中主微量元素的瞬时信号相对

表 1 仪器设备测试参数

Table 1 Instrumental operating conditions.

高能红外激光		激光剥蚀系统		ICP-MS	
工作条件	参数	工作条件	参数	工作条件	参数
激光类型	Nd:YAG	激光类型	ArF 准分子激光	射频功率	1350W
波长	1.064μm	波长	193nm	等离子体气流量	14.0L/min
脉冲宽度	0.1~20ms	脉冲宽度	15ns	辅助气流量	1.0L/min
激光频率	2Hz	能量密度	8.0J/cm ²	载气类型	氦气
操作电流	300A	束斑大小	44μm	载气气流	0.88L/min
控制系统	PCL	激光频率	8Hz	采样深度	5mm
电源	AC220V±10%, 50Hz	载气类型	氦气	同位素测定	⁷ Li, ²³ Na, ²⁵ Mg, ²⁷ Al, ²⁹ Si, ³¹ P, ³⁹ K, ⁴² Ca, ⁴⁵ Sc, ⁴⁹ Ti, ⁵¹ V, ⁵² Cr, ⁵⁵ Mn, ⁵⁷ Fe, ⁵⁹ Co, ⁶⁰ Ni, ⁶⁵ Cu, ⁶⁶ Zn, ⁷¹ Ga, ⁸⁵ Rb, ⁸⁸ Sr, ⁸⁹ Y, ⁹⁰ Zr, ⁹³ Nb, ¹³³ Cs, ¹³⁷ Ba, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴³ Nd, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁵¹ Eu, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁶³ Dy, ¹⁶⁵ Ho, ¹⁶⁶ Er, ¹⁶⁹ Tm, ¹⁷³ Yb, ¹⁷⁵ Lu, ¹⁷⁹ Hf, ¹⁸¹ Ta, ¹⁸² W, ¹⁹⁵ Pt, ¹⁹⁷ Au, ²⁰⁵ Tl, ²⁰⁸ Pb, ²⁰⁹ Bi, ²³² Th, ²³⁸ U
冷却系统	内部循环水	载气流量	0.63L/min	驻留时间/元素 检测器模式	10ms 双模式

表 2 待测标准物质的烧失量和氧化物总量

Table 2 Loss on ignition and total oxides of the standard materials to be measured.

标准物质类型	标准物质编号	烧失量 (%)	氧化物总量 (%)
海洋沉积物标准物质	GBW07352	16.98	83.02
	GBW07353	16.60	83.40
	GBW07354	8.37	91.63
	GBW07355	7.92	92.08
	GBW07356	16.30	83.70
土壤成分分析标准物质	GBW07408	9.25	90.75
	GBW07454	8.64	91.36
	GBW07455	6.85	93.15
铝土矿标准物质	NIST697	22.17	77.83
	GBW 07178	14.91	85.09
	GBW 07181	0.12	99.88

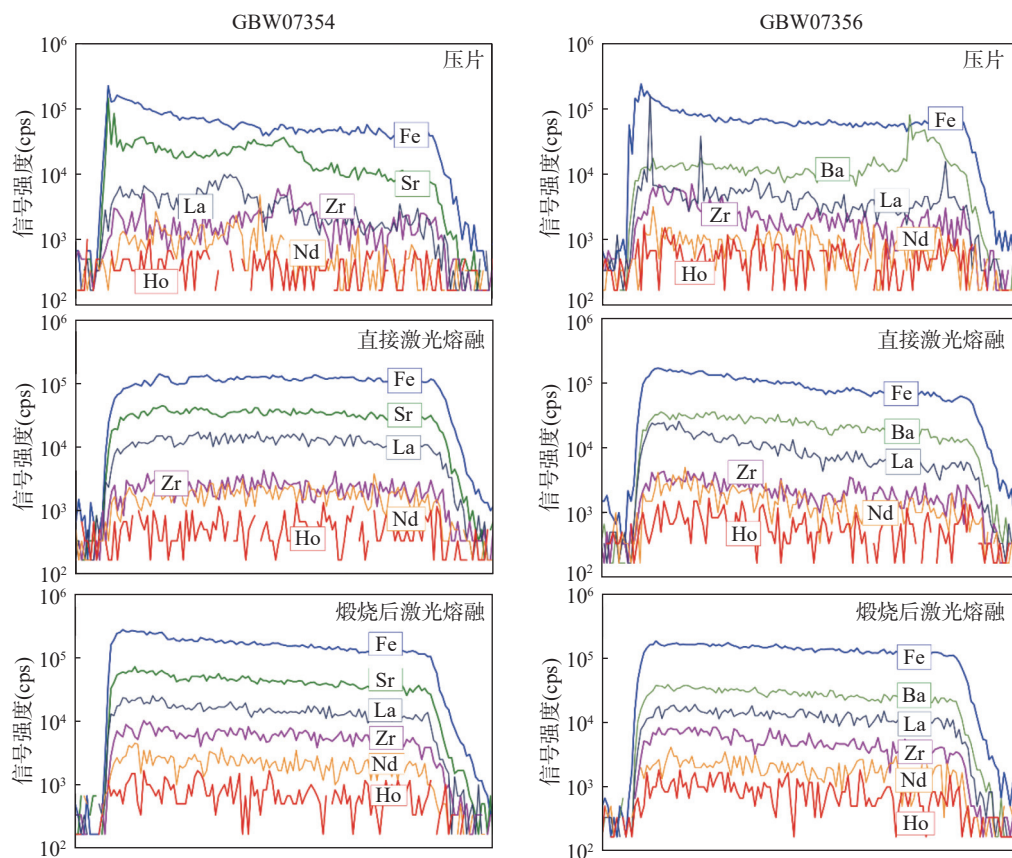


图2 三种样品前处理方法下(a)GBW07354 和(b)GBW07356 中 Fe、Sr、Zr、Ba、La、Nd 和 Ho 元素的单点瞬时信号图

Fig. 2 Single-point transient signal plots of elements Fe, Sr, Zr, Ba, La, Nd and Ho in (a) GBW07354 and (b) GBW07356 with three sample preparation procedures.

平稳, 未出现明显尖峰, 说明样品中的主微量元素经激光熔融后局部混匀。但是直接激光熔融法制得胶结状物质表面不够平整, 在实际测试时选点难度比较大, 而煅烧后激光熔融法所得玻璃表面光滑、平整, 适合开展微区测试。

值得注意的是, 对于 GBW07354 和 GBW07356 样品, 在仪器灵敏度相当条件下, 三种不同制备方法所得样品中同一元素的信号响应强度不一致, 这说明激光对于同一样品的不同物理状态和基体类型(粉末状、胶结质或玻璃状)的剥蚀效率不同^[36], 进而对剥蚀产生气溶胶颗粒的传输效率和在 ICP 中的电离程度的影响也不相同^[37]。即出现了基体效应, 这就有可能造成元素校正结果的不准确性。

2.2 样品前处理方法对分析结果精密度和准确度的影响

实验中使用 LA-ICP-MS 对三种前处理方法制备所得样品中主微量元素进行了测试, 三种前处理方法下获得 Fe、Sr、Zr、Ba、La、Nd 和 Ho 元素的测试结果如图 3 所示。正如 2.1 节中瞬时信号的差别,

粉末压片法单点测试精度和外部重现性都较差, 进一步验证了样品剥蚀过程中的不可控性和样品的不均一性。直接激光熔融法的单点内部精度均较好, 说明了样品在激光采样尺度下的均一性和稳定性, 但是外部测试精度较差, 可能是由于熔融的样品量过少, 元素宏观分布不均一。煅烧后激光熔融法的内部精度和外部重现性均较好, 并与参考值相对吻合。

另外, 本文将三种前处理方法测得海洋沉积物 GBW07354、GBW07356 样品中的主微量元素的相对偏差和相对标准偏差进行投图, 由于激光熔融的温度很高, Cu、Zn 和 Pb 元素均出现了不同程度的丢失^[22], 在图中并未展示这三种元素的测试结果。如图 4 所示, 粉末压片样品法 GBW07354 中的大部分轻质量元素的测试值与参考值相比偏高 10%~20% 以上, 大部分 REEs 的测试值比参考值偏低 30%~40%; GBW07356 中的大部分轻质量元素测试结果和参考值在 10% 以内吻合, 但是 REEs 同样比参考值偏低 30% 以上。这可能和 2.1 节中提到的不同样品基体中同一元素瞬时信号响应强度不一

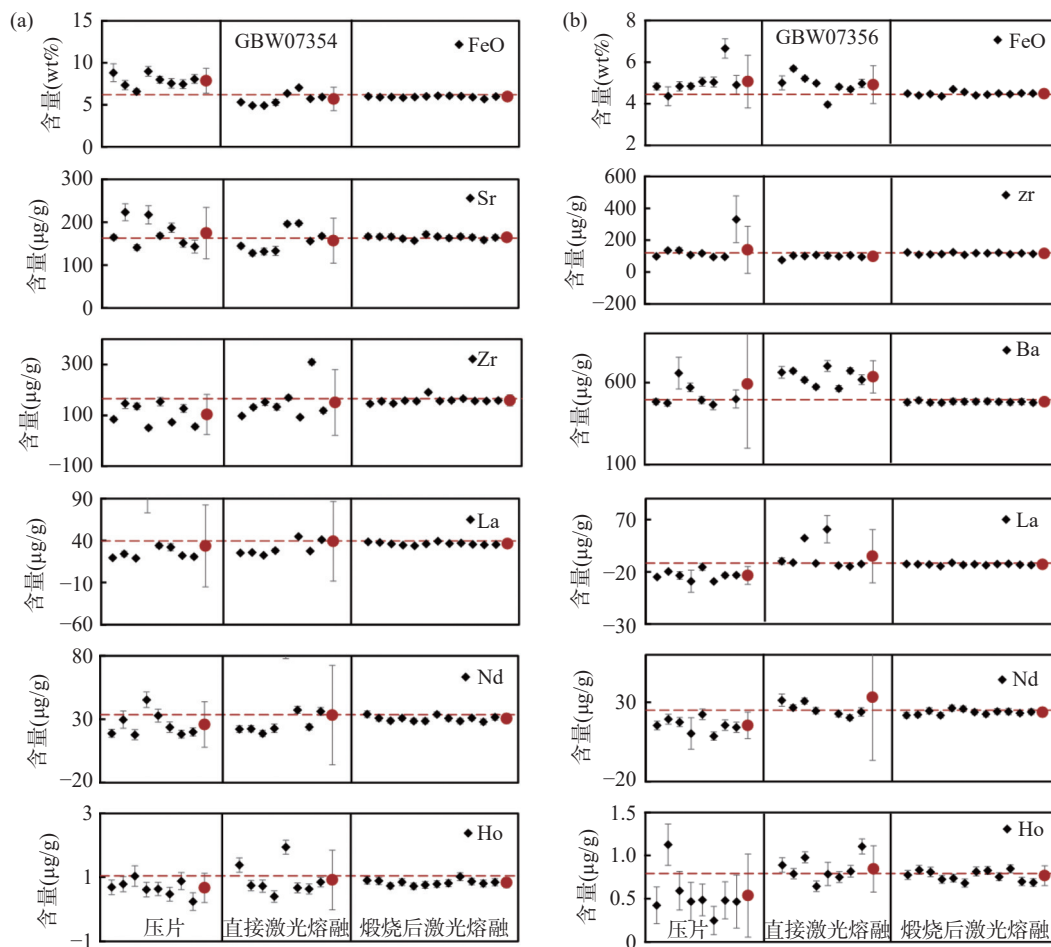


图3 三种前处理方法下海洋沉积物(a)GBW07354 和(b)GBW07356 中 Fe、Sr、Zr、Ba、La、Nd 和 Ho 元素的测试结果。黑色菱形图标代表各元素的单点分析结果, 误差棒代表单点内部分析精度; 红色圆形图标代表多点测试值的平均值, 误差棒代表外部分析精度; 红色虚线代表参考值。

Fig. 3 Results of Fe, Sr, Zr, Ba, La, Nd and Ho elements in marine sediments (a) GBW07354 and (b) GBW07356 under three sample preparation procedures. The black diamond icon represents the measured values of each element, and the error bar represents the internal analytical precision of each single point. The red circle icon represents the average of the test values of multiple points, and the error bar represents the external analytical precision. The red dashed line represents the reference values.

致相关, 由于激光对于粉末压片样品中元素的剥蚀效率和标准玻璃样品中不同, 富含稀土元素的矿物颗粒更不容易被剥蚀, 或者剥蚀粉末压片样品时产生的气溶胶颗粒较大, 更容易在传输中丢失、更难完全电离^[37-38]。正是因为不稳定的剥蚀进样量和传输、电离效率, 各样品中主微量元素的测试精度较差, GBW07354 样品中的主微量元素分析精度(RSD)高达 40%; GBW07356 样品中的主量元素分析精度在 20% 左右, REEs 的分析精度在 30%~40%。直接激光熔融法所得样品中大部分元素的测试值与参考值的相对偏差都在 20% 以内, GBW07354 中的 Ga 元素和 GBW07356 中 Cs 元素的测试值均偏低 40% 以上, 稀土元素与参考值相比普遍偏低 10%~20% 左

右; 重稀土元素分析精密度较差, RSD 在 30%~40% 左右。煅烧后激光熔融法样品中大部分元素的测试值与参考值的偏差均较小; 所有主量元素的分析精度都在 5% 以内, 大部分微量元素的分析精度在 10% 以内。GBW07356 中的 K 元素测试值比参考值偏低 29%, Rb 和 Cs 元素出现了丢失现象, 比参考值分别偏低 45% 和 76%; 主量元素的分析精度在 5% 以内, 大部分微量元素的分析精度在 10% 以内。对比粉末压片法和煅烧后激光熔融法所得样品的分析精度(RSD), 主微量元素的 RSD 均有不同程度地提高, 本实验中 GBW07354 和 GBW07356 各元素的分析精密度平均提高了 7.7 倍和 3.9 倍。

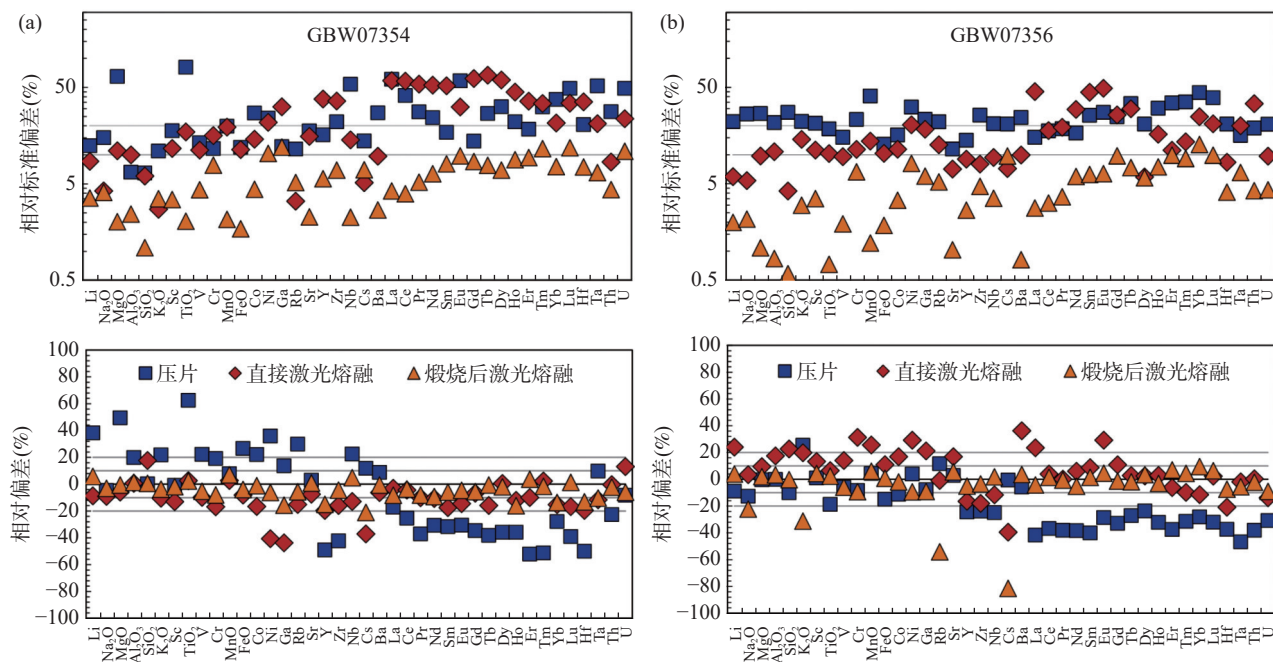


图4 不同样品前处理方法制备海洋沉积物(a)GBW07354 和(b)GBW07356 所得的测试分析精密度(相对标准偏差)和准确度(相对偏差)

Fig. 4 Effect of three sample preparation procedures on analytical precision (relative standard deviations) and accuracy (relative deviation) of marine sediments (a) GBW07354 and (b) GBW07356.

2.3 复杂基体地质标准样品的分析结果

上述实验结果表明, 煅烧去除挥发份后的样品经激光熔融可以得到稳定、均一的玻璃, 测试结果的准确度和精密度较粉末压片法和直接激光熔融法均有较大提升。为了进一步验证该方法的可靠性和对不同样品的普适性, 实验选取了 5 个海洋沉积物标准物质、3 个土壤成分分析标准物质和 3 个铝土矿标准物质, 使用 1.3.3 节中的样品前处理方法对样品进行制备, 测试了所得样品的主微量元素。

2.3.1 海洋沉积物标准物质

如图 5 所示, 海洋沉积物样品中大部分元素测试值与参考值^[39]的偏差都在 10% 以内; 主量元素的分析精度在 5% 以内, REEs 的分析精度在 15% 以内, 其他微量元素的分析精度通常在 10% 以内。对于主量元素, GBW07352、GBW07353 和 GBW07356 样品中的 K 元素与参考值出现了较大的差异, 分别偏低 39%、35% 和 31%。对于除挥发性元素之外的微量元素, 所有样品中的 Rb、Cs 元素出现了不同程度地丢失。GBW07354 中 Cs 元素偏低 20%, 另外四个样品中偏低 60%~90%; GBW07352、GBW07353 和 GBW07356 中的 Rb 元素比参考值偏低 50%~60%。在本研究中, 出现偏差的元素分析精度都较好, 然而前人对于这一系列样品中元素含量的报道值很

少, 这些样品中各元素的真实组成还需要通过更多分析方法的实验结果来验证。对于 GBW07352 和 GBW07355 中的 Zr 和 Hf 元素, 与参考值存在较大的偏差, 分析精密度在 17% 到 40% 之间, 可能是由于样品熔融取样量较小, 没能代表样品的真实元素组成。

2.3.2 土壤成分分析标准物质

如图 6 所示, 土壤成分标准物质中大部分主量元素的测试值与参考值^[40]相对偏差均在 5% 以内, 微量元素的测试值与参考值之间的相对偏差通常都在 15% 以内。GBW07454 和 GBW07455 中主量元素 Ti 的测试值与参考值出现了很大偏差, 分别比参考值偏高 65% 和 72%, 但是这些样品中 Ti 元素的分析精密度都很高, 可能是由于样品制备过程中出现污染。GBW07408 中稀土元素 Er 分析精密度较其他元素稍差, 为 16.7%。GBW07454 和 GBW07455 样品中主微量元素分析结果较 GBW07408 更好。GBW07454 中主量元素分析精密度在 5% 以内, 测试值与参考值相对偏差在 5% 以内; 大部分微量元素分析精密度和准确度都在 10% 以内, 部分低含量重稀土元素分析精密度(RSD)在 10%~15%。GBW07455 中大部分元素测试值与参考值相对偏差在 5% 以内, 部分重稀土元素的测试值与参考值相对偏差在 10%

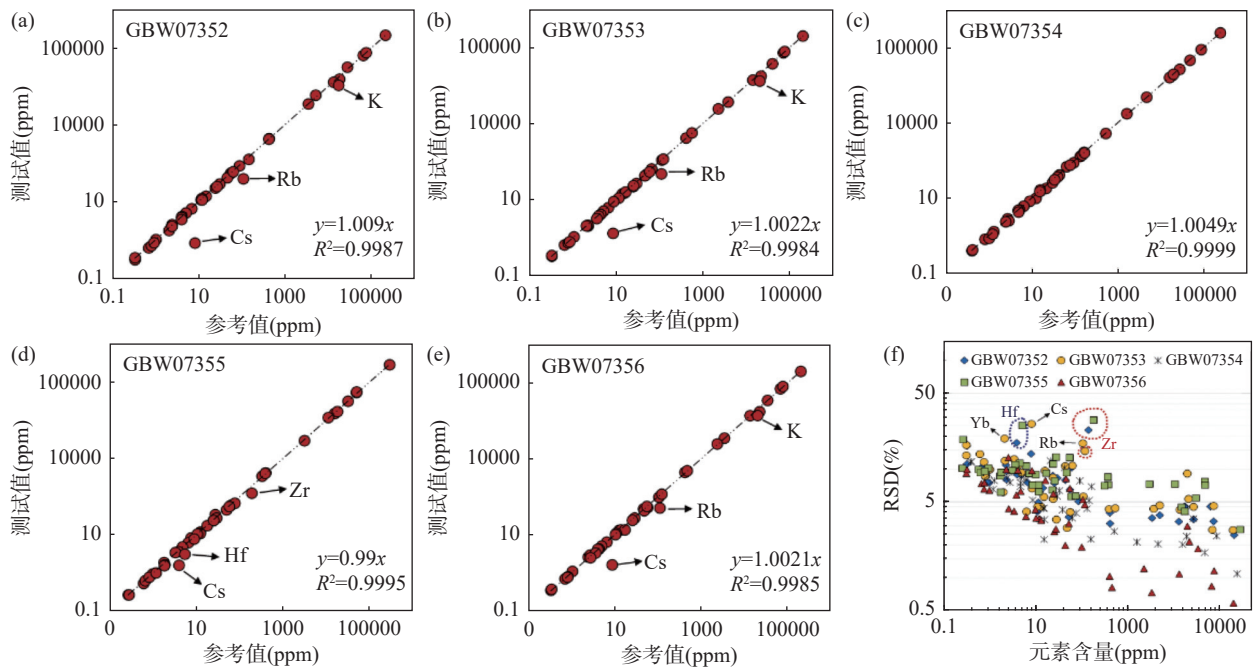


图5 煅烧后激光熔融方法制备所得海洋沉积物(a)GBW07352、(b)GBW07353、(c)GBW07354、(d)GBW07355 和 (e)GBW07356 的测试值和参考值投图, 以及(f)5 个样品测试精度与元素含量的关系

Fig. 5 Measured values and reference values projection plots of marine sediments standard reference materials (a) GBW07352, (b) GBW07353, (c) GBW07354, (d) GBW07355, (e) GBW07356, and (f) correlation between analytical precision and elemental contents for these 5 samples prepared by laser melting method after calcination.

以内; 主量元素和大部分微量元素的 RSD 分别在 5% 和 10% 以内, Ga、Tm、Yb 和 Lu 的 RSD 在 10% ~ 11%。

2.3.3 铝土矿标准物质

如图 7 所示, NIST697 和 GBW07178 样品中元素的分析精密度都在 15% 以内, 绝大部分元素的分析精度优于 10%; GBW07181 中各元素的测试精度较差, Li、Ni、Co 和 Gd 元素测试精度超过了 20%, 其他大部分元素测试精度优于 15%。样品中部分主量元素测试值与参考值偏差较大, K 元素的分析结果较参考值偏低 20% ~ 30%, GBW07181 中的 Na、Ca 和 Mn 分别偏低 24%、32% 和 57%。NIST697 和 GBW07178 样品中其他大部分元素测试值与参考值的相对偏差在 10% 以内, GBW07181 中大部分元素测试值与参考值的相对偏差在 20% 以内, 微量元素的测试结果优于主量元素。本次实验铝土矿中元素的测试个数达到了 40 种, 其中三个样品中元素 Sc 和 W 含量值为首次报道, 分析结果的精密度较好。目前对于铝土矿样品中各元素含量的测定报道较少, 还需要更多的实验和分析方法来测定各样品中主微量元素的准确含量^[18,41]。

3 结论

建立了针对沉积物、土壤和铝土矿多种复杂地质样品的激光熔融前处理技术, 先高温去除样品的挥发份, 再对样品进行照射熔融, 可以获得均一、稳定的玻璃样品。实验对比了粉末压片法、直接激光熔融法以及煅烧后激光熔融方法的实验结果, 相比粉末压片法, 煅烧后激光熔融法将 GBW07354 和 GBW07356 中各元素的平均分析精密度提高 7.7 倍和 3.9 倍。实验将新的样品制备技术应用在海洋沉积物样品、土壤成分标准物质和铝土矿标准物质中, 成功测定了样品中的主微量元素。铝土矿样品中元素分析数量达到 40 个, 首次给出了 Sc 和 W 元素的测试值。

激光熔融样品前处理技术绿色、高效, 相比传统的熔融玻璃方法, 不需要使用坩埚等容器, 更为方便、快捷, 可以提高地质样品整体分析的效率; 该方法适用于各类复杂基体的地质样品, 普适性高, 具有较强的市场应用前景。今后可以尝试更多的样品类型, 用于同位素分析领域, 并尝试解决挥发性元素丢失的问题, 进一步拓展该技术的应用范围。

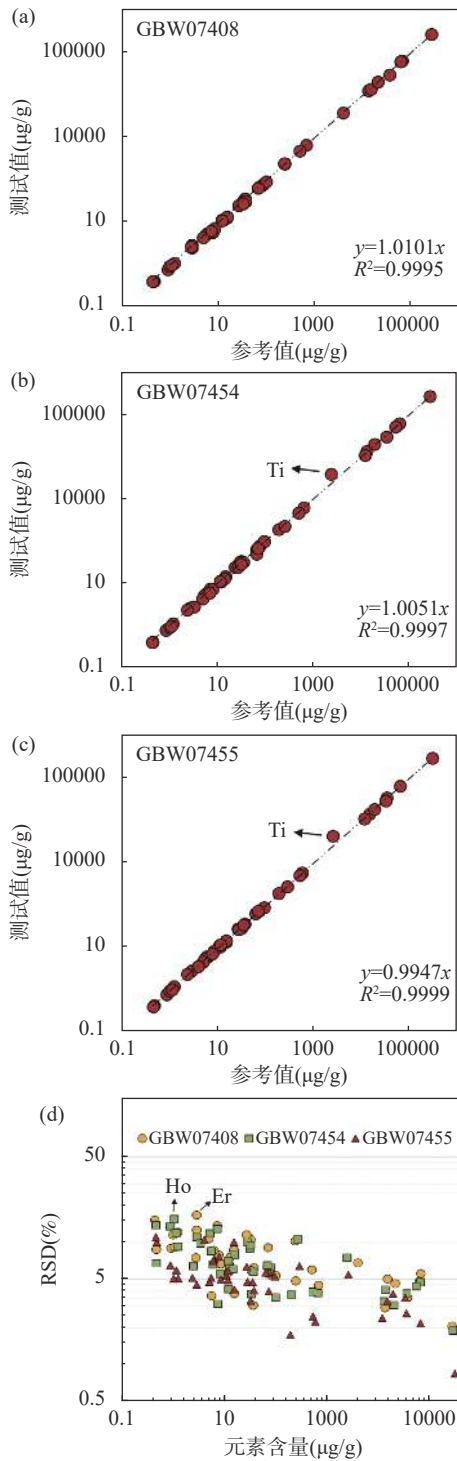


图6 煅烧后激光熔融方法制备所得土壤标准物质 (a)GBW07408、(b)GBW07454 和(c)GBW07455 的测试值和参考值投图, 以及(d)3 个样品测试精度与元素含量的关系

Fig. 6 Measured values and reference values projection plots of soils standard reference materials (a) GBW07408, (b) GBW07454 and (c) GBW07455, and (d) correlation between analytical precision and elemental contents for these 3 samples prepared by laser melting method after calcination.

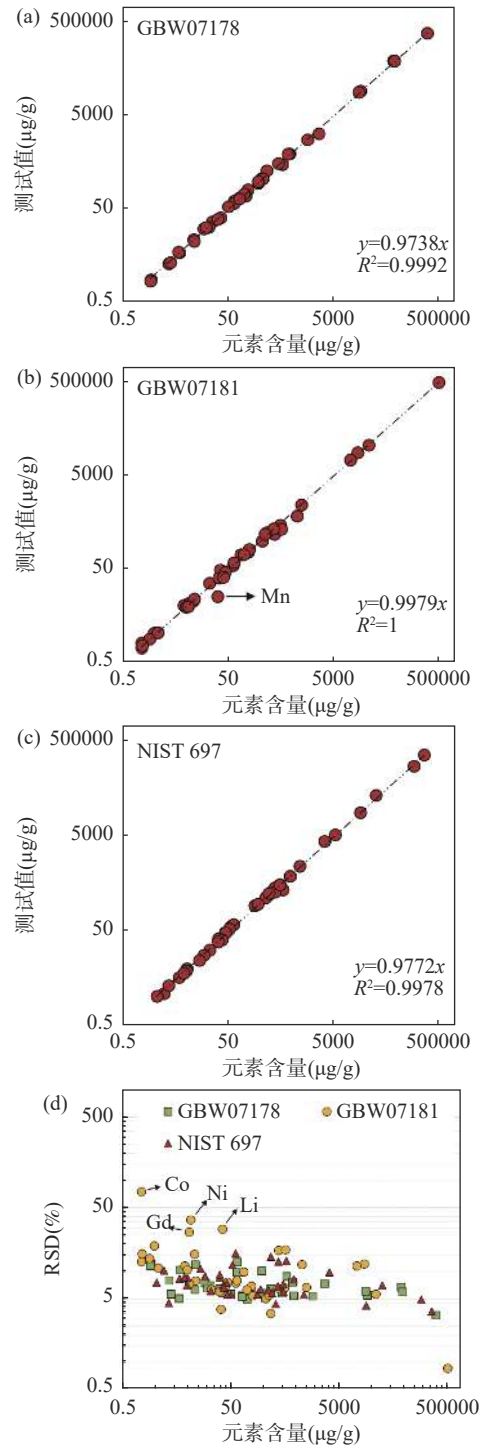


图7 煅烧后激光熔融方法制备所得铝土矿标准物质 (a)GBW07178、(b)GBW07181 和(c)NIST697 的测试值和参考值投图, 以及(d)3 个样品测试精度与元素含量的关系

Fig. 7 Measured values and reference values projection plots of bauxites standard reference materials (a) GBW07178, (b) GBW07181, (c) NIST697, and (d) correlation between analytical precision and elemental contents for these 3 samples prepared by laser melting method after calcination.

Laser-based Green and Efficient Sample Preparation Procurement for Geological Samples with Complex Matrices

ZHANG Chenxi^{1,2,3}, NI Qian^{1*}, LUO Tao², ZHANG Wen², HU Zhaochu²

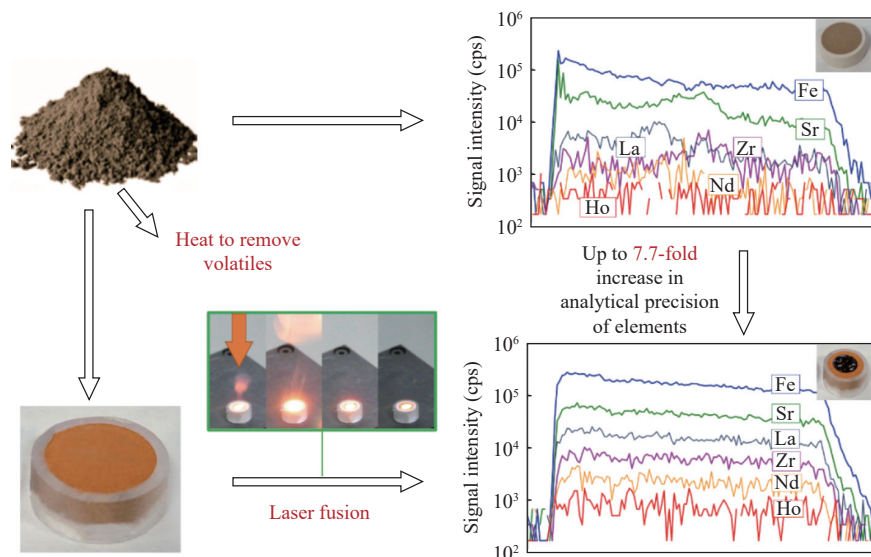
(1. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China;

2. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China;

3. Key Laboratory of Gold Mineralization Processes and Resource Utilization, Ministry of Natural Resources; Shandong Provincial Key Laboratory of Metallogenic Geological Process and Resource Utilization, Shandong Institute of Geological Sciences, Jinan 250013, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Laser fusion technology is successfully applied to geological samples with complex matrices such as sediments, soil and bauxite. The method is efficient and environmentally friendly without the use of chemical reagents and melting vessels.
- (2) Compared with the powder pressed pellet, the laser fused glass is more homogeneous and stable, and the average analytical precision of elements was improved up to 7.7 times.
- (3) The new sample pretreatment technique is used for the rapid determination of 40 major trace elements in marine sediments, soils and bauxite reference materials, and the compositions of Sc and W elements are reported for the first time in bauxite reference materials.



ABSTRACT

BACKGROUND: Knowledge of the chemical composition of whole-rock geological samples is the basic work of geochemical research. Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) has become the most powerful tools of elemental analysis as its advantages of direct solid sampling, avoiding the cumbersome wet chemical digestion process of traditional analytical techniques, low-pollution and low-consumption and high-

efficiency. However, the small sample volume of laser ablation cannot represent the chemical composition of complex and inhomogeneous samples, resulting in poor analytical precision and accuracy, which hinders its application in whole-rock bulk analysis. It is critical to prepare complex whole-rock geological samples into homogeneous and stable sample targets.

OBJECTIVES: To establish a green and efficient pretreatment technique for LA-ICP-MS whole rock analysis of complex geological samples.

METHODS: The samples were first calcined at 1000-1100°C to remove volatiles, pressed into pellets, and then melted by high-energy wide pulse width infrared laser irradiation to finally obtain a homogeneous and stable sample glass.

RESULTS: Compared with pressed powder pellets, the new sample preparation procurement improved the analytical precision of each element in marine sediments GBW07354 and GBW07356 by an average of 7.7 times and 3.9 times, respectively. The deviation between the measured values and reference values of most elements in marine sediment samples was within 10%; the deviation between the measured values and reference values of most major elements, REEs, and other trace elements in soil composition standards was within 5%, 20%, and 15%, respectively; the number of elements measured in bauxite samples reached 40, and the compositions of Sc and W elements were given for the first time.

CONCLUSIONS: Rapid and accurate analysis of major and trace elements in marine sediment, soil, and bauxite standard samples has been determined through the optimized pretreatment technique. The sample preparation procurement established in this paper allows the LA-ICP-MS technique to be directly and better applied to the elemental analysis of complex geological whole rock samples, further improving the efficiency of major and trace element analysis in geological samples.

KEY WORDS: LA-ICP-MS; sample preparation technology; laser fused glass; geological samples with complex matrices; elemental analysis

参考文献

- [1] Moreda P A, Barciela A D C, Dominguez G R, et al. Alternative solid sample pretreatment methods in green analytical atomic spectrometry[J]. *Spectroscopy Letters*, 2009, 42(6-7): 394-417.
- [2] Arroyo L, Trejos T, Hosick T, et al. Analysis of soils and sediments by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS): An innovative tool for environmental forensics[J]. *Environmental Forensics*, 2010, 11(4): 315-327.
- [3] Vannoorenberghe M, van Acker T, Belza J, et al. Multi-element LA-ICP-MS analysis of the clay fraction of archaeological pottery in provenance studies: A methodological investigation[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(11): 26810-2696.
- [4] Jantzi S C, Dutton C L, Saha A, et al. Novel "filter pellet" sample preparation strategy for quantitative LA-ICP-MS analysis of filter-bound sediments: A "green chemistry" alternative to sediment fingerprinting in Tanzania's Ruvu River Basin[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2019, 19(1): 478-490.
- [5] Susset M, Leduc-Gauthier A, Humbert A C, et al. Comparison of the fluctuations of the signals measured by ICP-MS after laser ablation of powdered geological materials prepared by four methods[J]. *Analytical Sciences*, 2023, 39(6): 999-1014.
- [6] Hu Z C, Qi L. *Sample Digestion Methods*[M]//Treatise on Geochemistry (Second Edition), 2014: 87-109.
- [7] 张晨西, 苗琦, 倪倩. 地质全岩样品 LA-ICP-MS 整体分析的前处理方法[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2016, 35(3): 479-486.
- Zhang C X, Miao Q, Ni Q. Sample preparation methods

- for bulk analysis of geological materials by using LA-ICP-MS[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2016, 35(3): 479–486.
- [8] Zhang W, Hu Z C, Liu Y, et al. Quantitative analysis of major and trace elements in NH_4HF_2 -modified silicate rock powders by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 983: 149–159.
- [9] Pakielka M, Wojciechowski M, Wagner B, et al. A novel procedure of powdered samples immobilization and multi-point calibration of LA-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(7): 1539–1543.
- [10] Zhu Y B, Hioki A, Chiba K. Quantitative analysis of the elements in powder samples by LA-ICP-MS with PMMA powder as the binder and Cs as the internal standard[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28(2): 301–306.
- [11] Bao Z A, Zhang H F, Yuan H L, et al. Flux-free fusion technique using a boron nitride vessel and rapid acid digestion for determination of trace elements by ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(11): 2261–2271.
- [12] Mukherjee P K, Khanna P P, Saini N K. Rapid determination of trace and ultra trace level elements in diverse silicate rocks in pressed powder pellet targets by LA-ICP-MS using a matrix-independent protocol[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2014, 38(3): 363–379.
- [13] Wu S T, Karius V, Schmidt B C, et al. Comparison of ultrafine powder pellet and flux-free fusion glass for bulk analysis of granitoids by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2018, 42(4): 575–591.
- [14] Horner N S, Beauchemin D. The use of sol-gels as solid calibration standards for the analysis of soil samples by laser ablation coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(4): 715–720.
- [15] Klemm W, Bombach G. A simple method of target preparation for the bulk analysis of powder samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS)[J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2001, 370(5): 641–646.
- [16] Hubová I, Holá M, Pinkas J, et al. Examination of sol-gel technique applicability for preparation of pellets for soil analysis by laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2007, 22(10): 1238–1243.
- [17] Zhang S Y, Zhang H L, Hou Z, et al. Rapid determination of trace element compositions in peridotites by LA - ICP - MS using an albite fusion method[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2018, 43(1): 93–111.
- [18] Monsels D A, van Bergen M J, Mason P R D. Determination of trace elements in bauxite using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry on lithium borate glass beads[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2018, 42(2): 239–251.
- [19] Malherbe J, Claverie F, Alvarez A, et al. Elemental analyses of soil and sediment fused with lithium borate using isotope dilution laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 793: 72–78.
- [20] Carvalho A A C, Alves V C, Silvestre D M, et al. Comparison of fused glass beads and pressed powder pellets for the quantitative measurement of Al, Fe, Si and Ti in bauxite by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2017, 41(4): 585–592.
- [21] Aguilera J A, Aragon C. Analysis of rocks by CSigma laser-induced breakdown spectroscopy with fused glass sample preparation[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32(1): 144–152.
- [22] Zhang C X, Hu Z C, Zhang W, et al. Green and fast laser fusion technique for bulk silicate rock analysis by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(20): 10088–10094.
- [23] He Z W, Huang F, Yu H M, et al. A flux-free fusion technique for rapid determination of major and trace elements in silicate rocks by LA-ICP-MS[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2016, 40(1): 5–21.
- [24] Zhu L Y, Liu Y S, Hu Z C, et al. Simultaneous determination of major and trace elements in fused volcanic rock powders using a hermetic vessel heater and LA-ICP-MS[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2013, 37(2): 207–229.
- [25] Arroyo L, Trejos T, Gardinali P R, et al. Optimization and validation of a laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry method for the routine analysis of soils and sediments[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(1): 16–25.
- [26] Zeng L W, Wu M F, Chen S, et al. Direct and sensitive

- determination of Cu, Pb, Cr and Ag in soil by laser ablation microwave plasma torch optical emission spectrometry[J]. *Talanta*, 2022, 246: 123516.
- [27] 王佳翰, 李正鹤, 杨峰, 等. 偏硼酸锂碱熔-电感耦合等离子体质谱法同时测定海洋沉积物中48种元素[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(2): 306-315.
Wang J H, Li Z H, Yang F, et al. Simultaneous determination of 48 elements in marine sediments by ICP-MS with lithium metaborate fusion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(2): 306-315.
- [28] 李迎春, 张磊, 尚文郁. 粉末压片-X射线荧光光谱法分析富硒土壤样品中的硒及主次量元素[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(1): 145-152.
Li Y C, Zhang L, Shang W Y. Determination of selenium, major and minor elements in selenium-rich soil samples by X-ray fluorescence spectrometry with powder pellet preparation[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(1): 145-152.
- [29] Shaheen M E, Fryer B J. A simple solution to expanding available reference materials for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry analysis: Applications to sedimentary materials[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2011, 66(8): 627-636.
- [30] Duodu G O, Goonetilleke A, Allen C, et al. Determination of refractive and volatile elements in sediment using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 898: 19-27.
- [31] Byers H L, Mchenry L J, Grundl T J. Forty-nine major and trace element concentrations measured in soil reference materials NISTSRM2586, 2587, 2709a, 2710a and 2711a using ICP-MS and wavelength dispersive-XRF[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2016, 40(3): 433-445.
- [32] 王娜, 徐铁民, 魏双, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定超细粒度岩石和土壤样品中的稀土元素[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(1): 68-76.
Wang N, Xu T M, Wei S, et al. Determination of rare earth elements in ultra-fine rock and soil samples by ICP-MS using microwave digestion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(1): 68-76.
- [33] 张颖, 汪虹敏, 王小静, 等. 深海沉积物元素现场测定及方法对比研究[J]. *分析化学*, 2018, 46(4): 570-577.
Zhang Y, Wang H M, Wang X J, et al. On-site determination of element concentrations in marine sediments and comparative study of analytical methods[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(4): 570-577.
- [34] Prasad A D, Rastogi L, Thangavel S, et al. A single step acid assisted microwave digestion method for the complete dissolution of bauxite and quantitation of its composition (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , MgO , MnO and V_2O_5) by ICP-AES[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2023, 47(2): 403-413.
- [35] Maslennikova A V, Artemyev D A, Shtenberg M V, et al. Express multi - element determination in lake sediments by laser ablation mass - spectrometry (LA - ICP - MS)[J]. *Limnol Oceanogr Methods*, 2020, 18(8): 411-243.
- [36] Hattendorf B, Latkoczy C, Günther D. Peer reviewed: Laser ablation-ICPMS[J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(15): 341A-347A.
- [37] Košler J, Wiedenbeck M, Wirth R, et al. Chemical and phase composition of particles produced by laser ablation of silicate glass and zircon-implications for elemental fractionation during ICP-MS analysis[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2005, 20(5): 402-409.
- [38] Luo T, Wang Y, Hu Z C, et al. Further investigation into ICP-induced elemental fractionation in LA-ICP-MS using a local aerosol extraction strategy[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(4): 941-949.
- [39] 王毅民, 王晓红, 高玉淑, 等. 中国海及大陆架沉积物标准物质系列评介[J]. *中国地质*, 2009, 36(5): 1145-1153.
Wang Y M, Wang X H, Gao Y S, et al. A review on the reference material series for China Sea and continental shelf sediments[J]. *Geology in China*, 2009, 36(5): 1145-1153.
- [40] 王毅民, 高玉淑, 韩慧明, 等. 实用地质分析标准物质手册(中-英文对照版)[M]. 北京: 地质出版社, 2003: 206.
Wang Y M, Gao Y S, Han H M, et al. Practical reference material for geoanalysis (Chinese-English)[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2003: 206.
- [41] Zhang W, Qi L, Hu Z C, et al. An investigation of digestion methods for trace elements in bauxite and their determination in ten bauxite reference materials using inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2016, 40(2): 195-216.