

陈达辉, 曾显丽, 谢筠奕, 等. 氟化铵消解 LA-ICP-MS 法测定地质样品中的主微量元素[J]. 岩矿测试, 2023, 42(5): 1020-1030. doi: 10.15898/j.ykcs.202307310107.

CHEN Dahui, ZENG Xianli, XIE Junyi, et al. Determination of Major and Trace Elements in Geological Samples by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Ammonium Fluoride Digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(5): 1020-1030. doi: 10.15898/j.ykcs.202307310107.

氟化铵消解 LA-ICP-MS 法测定地质样品中的主微量元素

陈达辉, 曾显丽, 谢筠奕, 胡兆初, 刘勇胜, 罗涛, 何焘, 张文*

(中国地质大学(武汉), 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 准确测定岩石、土壤或矿物等地质样品中的关键金属元素含量, 是开展关键金属矿产基础理论研究、探讨关键金属元素超常富集成矿机制、开展找矿勘查和绿色利用的重要前提。由于激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)在整体元素分析方面具有高灵敏度、多原子离子干扰少、样品消耗少和前处理简单等优势, 被认为是一种具有较大潜力的绿色地质分析技术。然而, 天然地质样品的组成十分复杂多样, 在使用 LA-ICP-MS 进行元素整体分析之前通常需要将其消解均一化, 这些前处理流程不仅复杂、费时费力, 并且需要使用大量浓酸, 增加了样品丢失和污染的风险。本文提出了将氟化铵消解方法作为 LA-ICP-MS 整体元素分析前处理技术, 利用氟化铵具有高沸点, 能在常压条件下对难溶矿物进行化学分解的特点, 可实现岩石中不同类型矿物的物理结构均质化和化学成分均匀化, 形成超细粉末颗粒。氟化铵消解后的粉末可以直接进行粉末压片, 通过加入 In 内标结合岩石参考物质外标校正, 实现 LA-ICP-MS 快速多元素整体定量分析。通过重量法可以准确获得 Si 元素质量分数。通过对 5 个国际岩石标准物质的分析测试, 整体分析测试精度优于 5%, 45 个主微量元素(包括关键金属元素)分析准确度优于 10%, 表明了本方法的有效性和可靠性。本方法仅需要 2h 即可完成样品完全消解, 可批量操作。相比于传统酸消解流程, 新方法大幅降低无机酸的用量, 具有绿色环保的特点。

关键词: 氟化铵消解; LA-ICP-MS; 整体分析; 关键金属元素; 绿色地质分析

要点:

- (1) 氟化铵消解方法可快速实现岩石中不同类型矿物的物理结构均质化和化学成分均匀化。
- (2) 通过样品 Si 元素丢失和氟离子残余相结合方案, 建立 Si 元素的定量校正策略。
- (3) 获取 45 个主微量元素定量结果, 测试精度优于 5%, 降低了试剂用量, 提升分析效率。

中图分类号: O657.63; P599

文献标识码: A

准确测定岩石、土壤或矿物等地质样品中的关键金属元素含量, 是开展关键金属矿产基础理论研究, 探讨关键金属元素超常富集成矿机制, 开展找矿勘查和绿色利用的重要前提^[1-3]。近年来, 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)已经成为微量元素定量分析的主流仪器^[4-6]。但随着新的分析测试方法的发展, 除了对分析测试精密度和准确度的持续关注

外, 简化分析测定流程、建立安全的实验环境、低的实验成本也受到人们越来越多的重视^[7-10]。激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)可以对固体样品进行主微量元素定量分析, 具有高灵敏度、多原子离子干扰少、样品消耗少、样品前处理简单等优势^[11-16]。利用 LA-ICP-MS 开展快速高效地质样品全岩主微量元素分析被认为是一种绿色环保的地质

收稿日期: 2023-07-31; 修回日期: 2023-09-04; 接受日期: 2023-09-17

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”

第一作者: 陈达辉, 博士研究生, 研究方向: 分析地球化学。E-mail: balaanbu54@gmail.com。

通信作者: 张文, 博士, 副研究员, 研究方向: 分析地球化学。E-mail: tuyaken@hotmail.com。

样品分析测试技术。

LA-ICP-MS 微量元素整体分析方法主要受限于样品前处理。如何快速实现地质样品中不同类型矿物的均匀化,使激光小束斑取样策略能代表原始样品的元素组成是 LA-ICP-MS 整体分析的重要技术问题^[10,17]。在前人研究中,将岩石样品通过球磨机机械粉碎后,形成超细颗粒粉末,制成粉末压片样品是一种常见的预处理方法。Gray^[18]首先尝试了粉末压片法进行制样,他将 GN1 花岗岩粉末与固体聚乙烯黏合剂一同进行压饼处理,而后直接对其进行 LA-ICP-MS 定量分析。但由于地质样品中矿物基质的多样性和差异性导致测定的相对标准偏差较高(RSD 为 10%~20%)。其后 Mochizuki 等^[19]和 Jarvis 等^[20]对粉末压片技术进行了改进,使用液态聚乙烯作为黏合介质,从而使压饼样品的背景和均一性都得到了改善。迄今为止,为了提高样品靶的机械阻力和测试灵敏度采用了许多不同的黏合剂,如 PVA^[21-22]、硼酸(H_3BO_3)^[23-24]、银粉^[25]和香草酸^[26]。尽管存在由物质成分差异所导致的压饼剥蚀量变化(可高达 50%),但这些变化可以利用已知含量元素作为内标进行归一化处理予以校正^[22]。正是由于普通粉末压片法受到不同因素的限制,2010 年以来超细地质样品分析已成为科学家关注的热点,超细粉末($<5\mu m$)不需要黏合剂即可提供足够的样品颗粒之间的黏合力,简化了样品制备过程,避免了稀释效应的影响,并且产生的粉末可以实现样品间的基体匹配。Arroyo 等^[27]发现当粉末粒径 $<1\mu m$ 时,样品的均匀性和黏合力得到显著提高。超细粉碎技术主要采用气流粉碎技术和行星式粉碎机研磨技术。Mukherjee 等^[28]发现含有锆石等难熔副矿物的花岗质岩石需要进行额外研磨,晶粒尺寸才会达到 $5\mu m$ 以下,才更利于提高实验的精密度。Garbeschönberg 等^[17]通过使用高功率行星式玛瑙球磨机在水悬浮液中研磨岩石样品,获得的样品平均粒径 $d_{50}<1.5\mu m$,产生的纳米级粉末颗粒不添加黏合剂直接压片后,经 LA-ICP-MS 分析测试,获得的元素精密度(RSD)大部分在 2%~5% 范围内。Godfred 等^[29]用湿磨法研磨的沉积物粒径 $d_{50}<3\mu m$,并且大多数元素(包括挥发性元素 Hg)都获得了较好的准确度($<20\%$)和精密度($<10\%$)。

综上所述,对超细粉末进行压片分析,利用 LA-ICP-MS 快速测定岩石中主微量元素是一种受到广泛关注的新分析测试技术。但是大多数研究中超细粉末是采用球磨机机械研磨获得^[16-17,27]。高性能

球磨仪通常搭配 2~4 个研磨罐,单个样品研磨需要 30min 左右,效率上相对于批量处理的酸消解技术并无明显优势。而且不同样品之间研磨导致的交叉污染也是一个潜在的风险。本文提出利用氟化铵试剂(NH_4F)对样品进行化学分解,实现物质物理属性和化学元素分布双重均匀化。 NH_4F 试剂具有高沸点($260^\circ C$)和易提纯的优点,可以提高消解反应温度,在常压下可以有效分解难溶矿物,比传统密闭高压消解法更高效,且易于操作。前人研究已经表明将样品与氟化铵在高压密闭消解罐或者敞口聚四氟乙烯消解杯中消解,可对岩石样品中的多元素进行分析^[30-32]。但是这些研究聚焦于溶液进样 ICP-MS 测试方法。本文认为 NH_4F 的消解产物同样可以利用 LA-ICP-MS 进行分析,基于该研究思路,对国际硅酸盐岩石粉末样品开展了 NH_4F 消解结合 LA-ICP-MS 主微量元素同时测定的新方法开发。系统地探讨 NH_4F 消解时间、消解产物的形貌、元素组成、元素分布等特征。优化后的方法可以快速制备高均一性、无元素损失、适宜 LA-ICP-MS 分析的粉末压片样品,实现了地质样品化学组成的快速检测。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

本实验采用的 LA-ICP-MS、扫描电子显微镜(SEM)和样品前处理均是在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成。定量分析实验仪器为 193nm 准分子激光剥蚀系统(Geolas 2005, MicroLas Göttingen, 德国)与美国 Agilent 公司 Agilent 7900 质谱仪联用。实验过程中氦气作为样品载气通过剥蚀池,携带样品气溶胶的氦气通过一个“Y”形三通管与氩气(补偿气)混合后通入质谱仪矩管中心通道。实验采用标准样品 NIST SRM610 进行仪器调试,优化仪器参数(包括矩管位置、透镜参数设置等),以确保获取最大的 $^{238}U^+$ 信号,同时保持氧化物产率 ThO^+/Th^+ 低于 0.5%, U^+/Th^+ 接近于 1。激光剥蚀模式为单点剥蚀,激光束斑固定 $60\mu m$, 频率 6Hz, 能量密度约 $6J/cm^2$ 。信号采集时前 20s 采集空白,激光剥蚀采样时间 50s。

ICP-MS 的工作条件为射频发生器功率 1.3kW, 冷却气(Ar)流速 16L/min, 辅助气(Ar)流速 0.8L/min。共检测 45 个主微量元素,每个元素检测时间固定 6ms,每次实验前校正质谱计数模式和模拟模式转换系数(P/A 因子)。

样品分析流程:每次实验前分析硅酸盐玻璃标

准物质 NIST SRM610, 确认仪器状态无误后, 开始进行实际样品分析。每分析 8~10 个样品点插入 2 个 NIST SRM610, 为后期开展质量监控以及信号漂移校正。

铟元素标准溶液为浓度 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (铟离子国家标准溶液, 钢铁研究总院分析测试研究所)稀释至 10 ng/mL 作为内标元素。氟化铵纯度为 98%(美国 Sigma-Aldrich 公司), 采用亚沸蒸馏方式进行二次提纯。纯化后的氟化铵试剂元素本底研究请参考 Hu 等^[32], 经过纯化后的试剂可以满足常规元素分析测试的需要。样品前处理过程中使用 Milli-Q 纯化系统(美国 Millipore 公司)净化的去离子高纯水(电阻率 18.0 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.2 实验样品

实验选取了美国地质调查局(USGS)的 5 个粉末标准物质, 分别是: 玄武岩标准物质 BCR-2 和 BHVO-2、花岗岩标准物质 GSP-2、安山岩标准物质 AGV-2、流纹岩标准物质 RGM-2。美国国家标准与技术研究院(NIST)的微区玻璃标准物质 NIST SRM610 被用于仪器调试、数据监控和信号漂移校正。

以上样品的主微量元素参考值均来源于 GeoRem 数据网站(<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>)^[33]。

1.3 样品处理方法

氟化铵试剂能有效地分解岩石样品, 但是分解后样品残余物中的微量元素分布并不均匀, 不适用于激光分析。通过增加样品研磨步骤, 可以实现残余物中微量元素的均匀化。本文通过长期优化后, 获得以下前处理方案。

准确称取 900 mg 氟化铵(固体)放入 7 mL PFA 材料消解杯中, 然后加入 300 mg 标准样品, 再次加入 900 mg 氟化铵覆盖样品之上, 加入 0.5 mL 的 In 内标元素(10 ng/mL), 盖上盖子后轻微摇晃使试剂与样品混合, 然后拧紧盖子后置于烘箱中。在烘箱 250 $^{\circ}\text{C}$ 温度下加热 2 h , 待消解完毕, 冷却开盖。将样品转移至铂金坩埚中, 置于马弗炉中。在马弗炉 400 $^{\circ}\text{C}$ 消解半小时后取出(彻底蒸发残余氟化铵), 待冷却后, 加入 1 mL 超纯水在磁力搅拌器上搅拌 10 min 。将样品在 110 $^{\circ}\text{C}$ 蒸干, 再进行 10 min 磁搅拌。最后将样品残余物进行粉末压片, 待测。

1.4 数据处理

利用 ICPMSDataCal 软件, 选择背景信号区间和样品信号区间, 完成背景扣除。利用 NIST SRM610 数据完成信号漂移校正。元素定量采用内

标法完成, In 内标元素含量输入软件后可以完成自动定量校正^[34]。由于基体效应问题, 内标校正后的元素数据体现出系统性偏差, 因此, 岩石标准物质被用于建立外标校正曲线, 进行第二次外部校正, 详细内容见讨论部分。Si 元素定量采用总量归一化思路, 通过 100% 质量分数减去其他主量元素后获得。由于残余物中存在新形成的氟化物, 因此还考虑了新增氟离子对 Si 元素定量的影响, 具体定量方案见讨论部分。

2 结果与讨论

2.1 氟化铵消解产物特征研究

经过氟化铵消解, 并在马弗炉中 400 $^{\circ}\text{C}$ 加热后的样品消解产物被收集, 采用 SEM 开展微观形貌学研究。图 1 中 a~e 显示了 5 个不同岩石类型标准物质(BCR-2、BHVO-2、GSP-2、AGV-2 和 RGM-2)的消解产物微观特征。从图中可以看到, 消解产物粒径极细, 远小于 5 μm 尺度。而且颗粒物形貌均匀统一, 无明显的矿物结构, 这一特点有利于改善激光剥蚀过程中不同矿物颗粒对激光能量吸收差异导致的潜在基体效应。图 1f 显示了消解产物压片的表面形貌和激光剥蚀坑形貌。可见压片表面颗粒细、均匀, 且无明显裂隙。激光剥蚀坑形貌规整, 属于激光可控剥蚀。这些特点表明消解产物的超细颗粒特征有利于制备成为粉末压片样品, 无需添加额外的黏合剂, 适合激光剥蚀采样。如何快速实现地质样品中不同类型矿物的均匀化, 使激光小束斑取样策略能代表原始样品的元素组成是 LA-ICP-MS 整体分析的重要技术问题^[17]。前人研究多采用物理研磨方式解决样品均匀化问题^[27-29]。本研究采用的氟化铵消解实现化学方式的样品均匀化, 而且完全消除了矿物的物理结构不同导致的激光剥蚀行为不一致问题。

图 2 显示了典型的激光剥蚀消解产物压片的信号轮廓图。元素信号平稳, 无明显的信号抖动。结合 SEM 粉末压片表面形貌和激光剥蚀坑形貌观察, 本研究认为氟化铵消解后形成的超细粉末压片可以实现无黏合剂压片和激光可控剥蚀, 获得平稳的激光信号数据。

2.2 氟化铵消解时间优化

氟化铵试剂可以在 250 $^{\circ}\text{C}$ 温度条件下与样品反应, 其消解效率远超传统的氢氟酸结合其他混酸的消解效率^[8]。为了确保能完全消解岩石样品中的难溶矿物, 如锆石等, 本实验对氟化铵样品消解时间

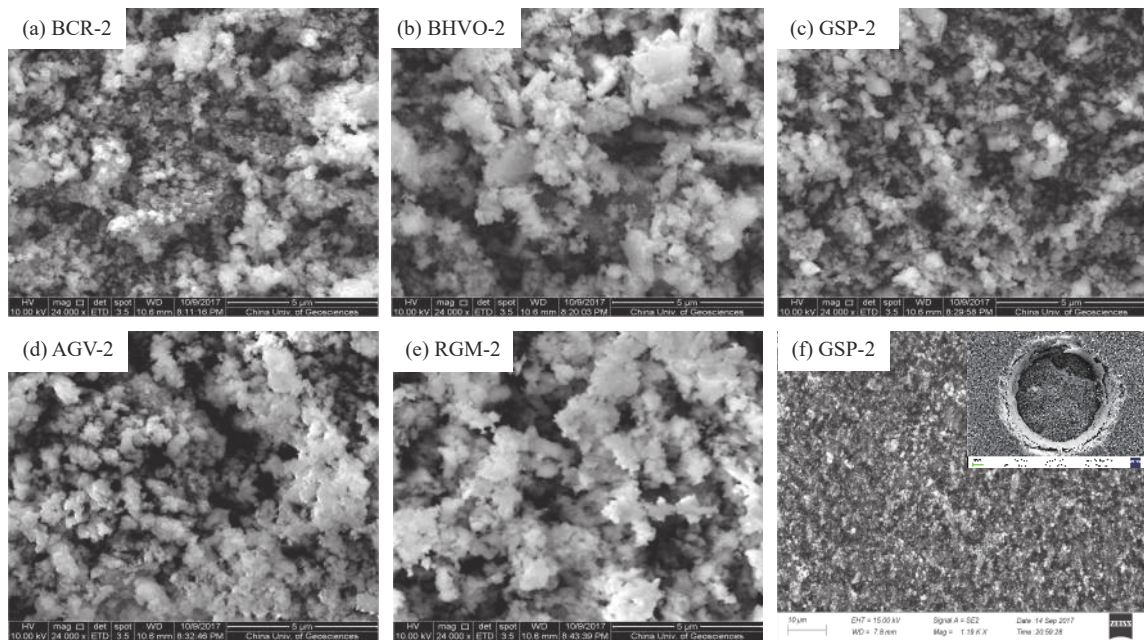


图1 不同岩石类型标准物质(BCR-2、BHVO-2、GSP-2、AGV-2 和 RGM-2)氟化铵消解产物的扫描电子显微镜(SEM)图像(a~e); GSP-2 消解产物的粉末压片表面微观特征和激光剥蚀坑图像(f)

Fig. 1 Scanning electron microscope (SEM) images of the NH_4F digested products (a-e). The size of the digested particles exhibits a highly reduced grain size, well below $5\mu\text{m}$. Furthermore, the morphology of these particles is remarkably uniform, with no apparent mineral structure. SEM images of the surfaces and ablation craters on the pressed pellets of GSP-2 (f). Observe the fine and uniform particles and well-defined ablation craters.

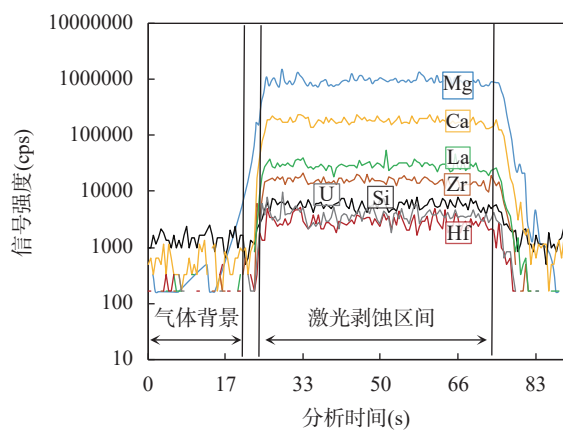


图2 GSP-2 消解产物的粉末压片激光剥蚀信号轮廓图 (Si、Mg、Ca、La、Zr、Hf、U 等 7 个元素)

Fig. 2 The laser ablation-generated transient signals from the pressed powder pellets of GSP-2 (Si, Mg, Ca, La, Zr, Hf and U). Elemental signals are stable with no notable fluctuations.

进行优化。USGS 的 GSP-2 标准物质为花岗闪长岩, 具有较高的 Zr 含量($550\mu\text{g/g}$), 表明该样品具有一定量的副矿物锆石。而 BCR-2 标准物质为玄武岩, 通常认为不含锆石或仅含少量锆石。实验称取 300mg

样品和 1800mg 氟化铵在 250°C 下消解 0.5 ~ 5h。消解产物压片后利用 LA-ICP-MS 分析微量元素组成。图 3 显示了 Sr、Zr、Hf 的元素回收率与消解时间的关系。BCR-2 易消解, 消解时间在 0.5 ~ 5h 都可以获得接近 100% 的 Sr、Zr、Hf 回收率。而 GSP-2 由于含有一定的副矿物锆石, 消解时间 0.5h 和 1h 的 Zr 和 Hf 回收率仅为 60% ~ 70%。当消解时间超过 1.5h 后, Zr 和 Hf 的回收率才能达到 100%, 说明此时难溶副矿物锆石完全消解。因此, 为了保证难溶副矿物的完全消解, 本研究选取了 2h 为实验的消解时间。

2.3 元素定量策略研究

在氟化铵消解方法中, 可以添加 In 作为内标元素, 实现激光样品分析内标定量校正。图 4 中 a ~ d 分别显示了本次研究的 5 个硅酸盐标准物质中, Fe、Sr、Zr、La 这四个元素利用 In 作为内标元素的校正正值与参考值的相互关系。为了对比, 标准物质的 Ca 元素也被作为内标元素进行校正。从图中可以看出, 无论是添加的 In 元素, 还是样品自身的 Ca 元素作为内标, 其校正正值与参考值之间均有极好的相关性。但是内标校正正值和参考值数据未完全落在 1 : 1 的

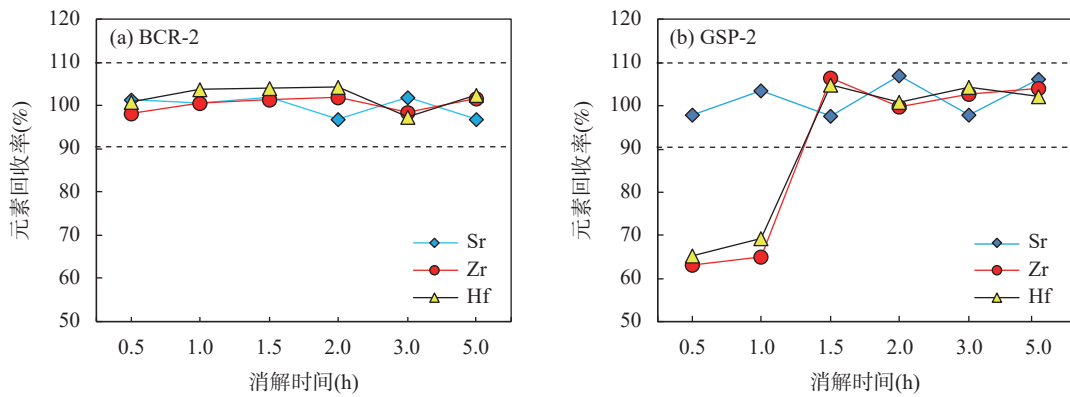


图3 利用氟化铵消解玄武岩标样 BCR-2(a)和花岗闪长岩标样 GSP-2(b), 不同消解时间对元素 Sr、Zr 和 Hf 的回收率影响

Fig. 3 Recoveries of Sr, Zr, Hf of BCR-2 (a) and GSP-2 (b), as a function of the digestion time at temperatures of 250°C. BCR-2 digests easily, with nearly 100% Sr, Zr, Hf recovery in 0-0.5h; But for GSP-2, 100% Zr and Hf recovery is achieved only after 1.5h of digestion.

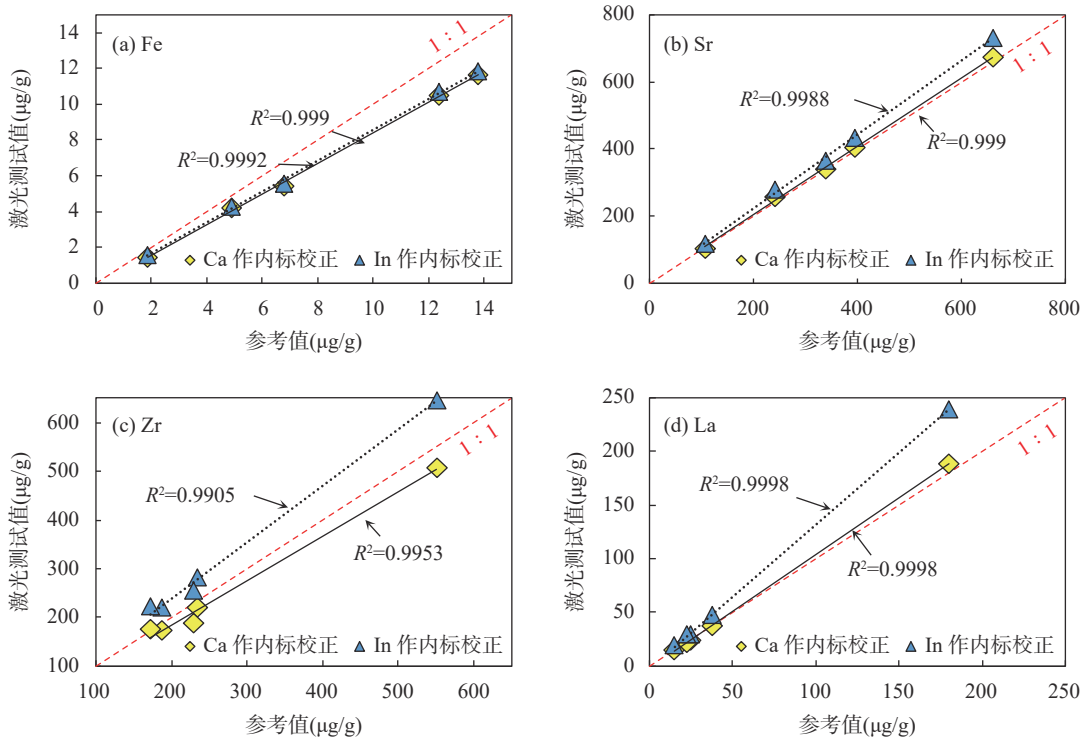


图4 Ca 或者 In 作内标元素校正后的测试值与推荐值之间的关系

Fig. 4 The relationship between the measured values and reference values when Ca or In was used as internal standard.

参考线上,表明内标校正值与参考值之间存在系统性的偏差。因此提出当使用氟化铵消解结合 LA-ICP-MS 元素定量分析时,可同时制作多个岩石标准物质粉末压片,作为外部校正标样。将岩石标准物质压片与未知样品同时分析,利用岩石标准物质压片的元素数据构建新的外标校正曲线,对未知样品进行二次外标校正,这样可以获得更准确的微量元素数据。该校正方法可认为是单内标+多外标校正策略。

2.4 SiO₂ 含量定量策略

氟化铵消解岩石样品中, Si 元素与氟离子结合形成 SiF₄, 气态的 SiF₄ 在溶液蒸干过程中大量丢失。因此,传统的酸消解过程中, SiO₂ 含量是无法测定的。本次研究我们尝试两种方法计算 SiO₂ 含量。

(1)总量归一化法: 测定除 Si 以外的全部主量元素,用 100% 的总量减去这些主量元素氧化物的质量分数以及所测微量元素的质量分数,剩下的质量分数认为是 SiO₂ 含量。

$$Ab_{\text{final}}^{\text{SiO}_2} = 100\% - \Sigma Ab_{\text{final}}^{\text{major}} - \Sigma Ab_{\text{final}}^{\text{trace}} \quad (1)$$

公式(1)是假设所有分析得到的主量元素(包括 SiO_2)和微量元素含量总和为 100%, 其中 $\Sigma Ab_{\text{final}}^{\text{major}}$ 代表所测得的样品中除 SiO_2 之外所有主量元素丰度之和, $\Sigma Ab_{\text{final}}^{\text{trace}}$ 代表所测得的样品中所有微量元素丰度之和, $Ab_{\text{final}}^{\text{SiO}_2}$ 代表样品中 SiO_2 质量分数。该定量校正方式主要会受主量元素测试准确度的影响。

(2)重量法: 考虑 Si 在蒸干过程中完全丢失, 蒸干后样品质量与蒸干前样品质量之差为 SiO_2 的含量。但是在 F 离子反应过程中, 会与样品中主量元素形成氟化物, 因此要考虑新加入的 F 离子质量。

$$Ab_{\text{final}}^{\text{SiO}_2} = \frac{(MV_{\text{sample}} + MV_{\text{final}}^{\text{F}^-} - MV_{\text{final}}^{\text{sample}})}{MV_{\text{sample}}} \times 100 \quad (2)$$

公式(2)中: MV_{sample} 为初始样品质量, $MV_{\text{final}}^{\text{sample}}$ 为经氟化铵消解法消解后最终样品产物质量。这两个质量数据在样品称样过程和样品从马弗炉中经过脱 Si 步骤之后, 采用高精度天平准确称取。但是这两次称重获得的质量之差, 并不能反映真实的 Si 含量。因为在样品消解过程中 F 离子与样品中主量元素结合生成氟化物, 因此这部分加入的样品中残余的 F 的含量($MV_{\text{final}}^{\text{F}^-}$)需要采用合适的方法估算出来。

前人的研究表明, 最容易与氟离子结合形成氟化物的元素是 Al、Mg 和 Ca, 形成的氟化物类型也受到 Al、Mg、Ca 比例的影响^[8, 30]。本研究利用公式(2)和 5 个岩石标准物质, 可以计算出 $MV_{\text{final}}^{\text{F}^-}$ 质量。图 5 数据显示了样品中残余的 F 离子含量与样品 Al_2O_3 、MgO 和 CaO 质量分数之和有显著的相关性, 符合之前的推论 F 离子主要与 Al、Mg、Ca 反应形成氟化物。通过标准物质的 $MV_{\text{final}}^{\text{F}^-}$ 质量与 Al_2O_3 、MgO 和 CaO 质量分数之和, 可以构建残余 F 含量的工作曲线(图 5)。未知样品中的 Al_2O_3 、MgO 和 CaO 质量分数通过单内标+多外标策略获得校正值, 然后利用图 5 的工作曲线计算出 $MV_{\text{final}}^{\text{F}^-}$ 质量。将 $MV_{\text{final}}^{\text{F}^-}$ 质量代入公式(2)后可以解出 SiO_2 的质量分数。

对比总量归一化方法(方法一)和重量法(方法二)获得的 SiO_2 元素含量(表 1), 本研究发现方法一的校正值与推荐值的误差在 10% 的范围内。但是采用方法二获得的校正值与推荐值误差优于 2%。数据表明利用重量法, 结合残余的 F 离子估计方案, 可以准确获得岩石样品中的 SiO_2 质量分数。

2.5 方法精密度和准确度

对 5 个国际岩石粉末采用本方法优化流程进行

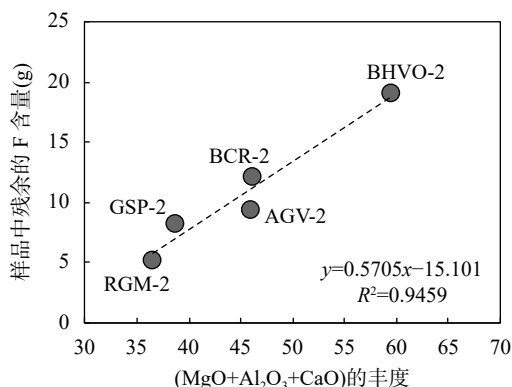


图5 不同岩石粉末标样经氟化铵消解和蒸干后, 残余的 F 离子与样品(MgO+Al₂O₃+CaO)丰度之和的相关性

Fig. 5 Relationship between the residual F ion and the sum of (MgO+Al₂O₃+CaO) contents in different rock reference materials which have been digested by NH₄F and evaporated to dryness. There is significant correlation between them.

处理。获得的粉末压片采用 LA-ICP-MS 进行分析, 每个样品分析 16 个点, 利用 ICPMSDataCal 软件计算 44 个主微量元素含量, 利用公式(2)获得样品的 SiO_2 含量。测试结果的相对标准偏差用于评估粉末样品中元素分布的均匀性和分析方法的精密度的。测试结果与参考值的相对误差用于评估分析方法的准确度。图 6a 可见 5 个样品绝大多数元素的相对标准偏差低于 5%, 代表了粉末压片中主微量元素分布均匀。图 6b 显示 5 个标准物质 45 个主微量元素的相对误差, 绝大多数元素测试结果与推荐值接近, 相对误差在 $\pm 10\%$ 之间, 表明本方法数据可靠, 准确性较好。

3 结论

本文建立了氟化铵消解结合 LA-ICP-MS 岩石样品主微量元素分析方法。与传统的岩石样品酸消解前处理相比, 氟化铵消解效率更高效。其消解产物为细粒均匀的粉末颗粒, 适合制作为粉末压片样品。研究还指出消解产物中 Si 基本完全丢失, 但是少量的氟离子与主量元素 Al、Ca、Mg 相结合, 通过消解前后质量扣除, 结合残余氟离子定量计算方案, 可以准确定量样品中的 Si 元素含量。新方法被应用于 5 个国际硅酸盐标准物质元素定量分析, 整体分析测试精度优于 5%, 表明方法的有效性和可靠性。该技术仅需使用氟化铵固体试剂, 减少了其他无机酸的消耗。而且氟化铵属于中性试剂, 降低了样品前处理过程中酸试剂损伤工作人员的潜在风险, 具

表 1 两种不同 SiO₂ 的定量计算方法所得到的平均值和相对误差

Table 1 The measured values and relative deviation (RD) of rock reference materials obtained from two different SiO₂ quantitative correction schemes.

岩石标准物质 编号	SiO ₂ 标准值 (%)	方法一		方法二	
		SiO ₂ 测试平均值 (%)	相对偏差 (%)	SiO ₂ 测试平均值 (%)	相对偏差 (%)
BCR-2	54.1	56.4	4.3	54.0	-0.2
BHVO-2	49.9	47.4	-5.0	48.9	-2.0
GSP-2	66.6	62.8	-5.7	67.6	1.5
AGV-2	59.3	53.8	-9.3	59.4	0.2
RGM-2	73.4	67.9	-7.5	74.2	1.1

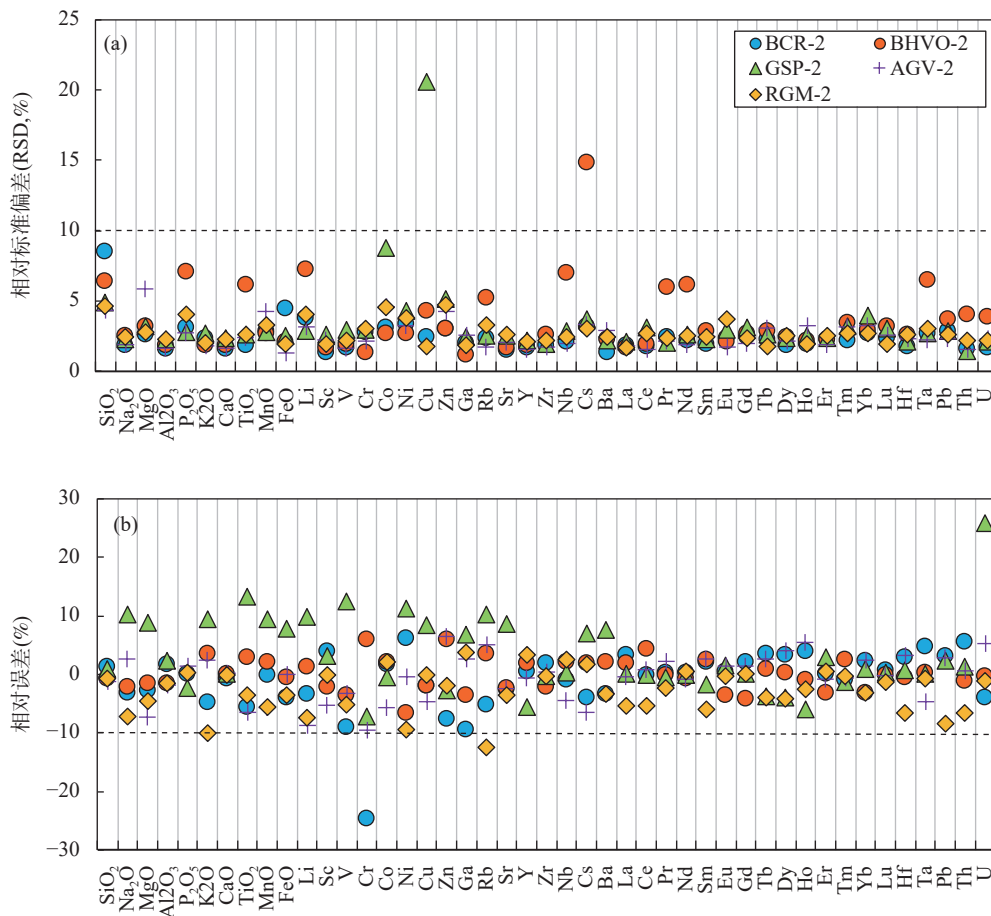


图6 五个 USGS 岩石标准物质 45 个主微量元素分析相对标准偏差(a)和相对误差(b)的测试结果

Fig. 6 Relative standard deviation (a, RSD) and relative deviation of average concentrations (b, RD%) of 45 elements for the five rock reference materials (USGS). Most elements have an RSD under 5% and a RD below 10%, indicating reliable data and uniform trace element distribution in the pellets.

有绿色环保、安全、高效的优势。

本研究选择的岩石标准物质主要为岩浆岩, 测试数据表明该技术可以应用于岩浆岩型矿床的关键金属元素含量准确测定。对于其他类型的岩石或矿

石样品, 如硫化物或碳酸盐为主的岩石, 主要考虑氟化铵试剂是否可以有效地分解硫化物或碳酸盐矿物, 是否需要加入其他强氧化性酸试剂增强其分解能力, 这些工作需要进一步的实验调查进行有效性验证。

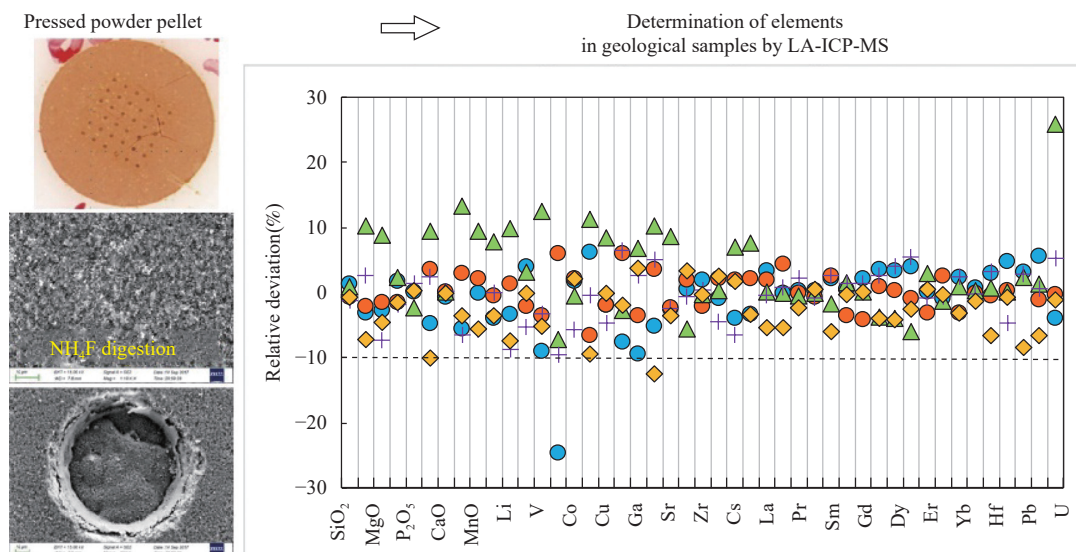
Determination of Major and Trace Elements in Geological Samples by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Ammonium Fluoride Digestion

CHEN Dahui, ZENG Xianli, XIE Junyi, HU Zhaochu, LIU Yongsheng, LUO Tao, HE Tao, ZHANG Wen*

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

HIGHLIGHTS

- (1) The ammonium fluoride digestion method can quickly homogenize the physical structure and chemical composition of different types of minerals in rocks.
- (2) The quantitative correction strategy of Si element was established by calculating the correlation between the loss of Si element and the composition of residual fluoride ion.
- (3) The new method not only allowed the determination of 45 major and trace elements with a precision of better than 5%, but also reduced reagent consumption and improved analytical efficiency.



ABSTRACT

BACKGROUND: The accurate determination of concentrations of key metal elements in geological samples (such as rocks, soils or ores) is an important foundation for the basic theory research of critical metal ores, supernormal enrichment mechanism of critical metal elements, mineral resource exploration and green utilization of mineral resources. Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) has advantages of providing adequate sensitivity, low interferences of polyatomic ions, small quantities of sample consumption and simple sample preparation. It is perceived as a green geological analytical technique with great potential in the whole elemental determination. However, the pretreatment of geological samples is the key factor limiting its pervasive application. The current bulk analysis of LA-ICP-MS is limited by the problem of sample homogenization. Most of the traditional pretreatment techniques are obtained by physical grinding, which has low efficiency and the risk of

cross contamination. Therefore, new pre-processing techniques for geological samples need to be proposed to meet the requirements of LA-ICP-MS analysis.

OBJECTIVES: To develop a new pre-treatment technology for geological samples and establish a rapid, efficient, green, and environment-friendly LA-ICP-MS elemental quantitative analysis technology.

METHODS: The ammonium fluoride (NH_4F) was used to digest five rock reference materials (BCR-2, BHVO-2, AGV-2, RGM-2, GSP-2). Ultrafine particulate powders obtained after evaporation and stirrer processes were directly pressed into tablets. The rapid whole elemental quantitative analysis of LA-ICP-MS can be achieved by adding the indium (In) internal standard and external standard correction of geological rock reference material. The digestion time of NH_4F , the morphology, element composition, element distribution and other characteristics were also investigated. The mass fraction of SiO_2 was evaluated to the total normalization 100% and gravimetric method.

RESULTS: The results show that 2h digestion time can completely decompose geological rock samples. Moreover, the digestion products have the characteristics of ultrafine powder with a typical grain size of smaller than $5\mu\text{m}$. Various silicate rocks after NH_4F digestion have a consistent grain morphology and size, allowing the production of pressed powder pellets that have excellent cohesion and homogeneity suitable for laser ablation micro-analysis without the addition of a binder. The mass fraction of SiO_2 in rock samples is obtained accurately using the gravimetric method. The analytical results of five reference materials generally agreed with the recommended values, with the analytical precision within 10% for 45 major and trace elements.

CONCLUSIONS: A NH_4F digestion method as sample preparation for the rapid determination of major and trace elements in silicate rock powders by LA-ICP-MS was introduced. The analytical results obtained for five rock reference materials generally agree with the recommended values within a relative deviation of <10%, confirming the usefulness of this method for quantitative elemental analysis of silicate rock samples. The applicability field of this method includes most common silicate rock samples. Furthermore, sediment, solid and ore can also be analyzed by the NH_4F digestion method. There are many innovations for the new technique, including reducing matrix effects between reference materials and samples, spiking the internal standard simply and feasibly and sample batch processing. The optimized method can be used to quickly prepare compact tablet samples with high uniformity and without elements loss, which are suitable for LA-ICP-MS. This method only needs the use of NH_4F solid reagent, which greatly reduces the consumption of other inorganics acids. Moreover, NH_4F is a neutral reagent, which decreases the potential risk of acid reagent harmful in the pretreatment process to laboratory personnel, and has the added advantage of greener environmental protection, safety, and high efficiency.

KEY WORDS: ammonium fluoride digestion; LA-ICP-MS; whole analysis; critical metal elements; greener geological analysis

参考文献

- [1] 李超, 王登红, 屈文俊, 等. 关键金属元素分析测试技术方法应用进展[J]. 岩矿测试, 2020, 39(5): 658-669.
Li C, Wang D H, Qu W J, et al. A review and perspective on analytical methods of critical metal elements[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(5): 658-669.
- [2] 刘勇胜, 屈文俊, 漆亮, 等. 中国岩矿分析测试研究进展与展望(2011—2020)[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2021, 40(3): 515-539.
Liu Y S, Qu W J, Qi L, et al. Advances and perspective of reasearches on rock and mineral analyses in China (2011—2020)[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2021, 40(3): 515-519.

- [3] 翟明国, 吴福元, 胡瑞忠, 等. 战略性关键金属矿产资源: 现状与问题[J]. 中国科学基金, 2019, 33(2): 106–111.
Zhai M G, Wu F Y, Hu R Z, et al. Critical metal mineral resources: Current research status and scientific issues[J]. Sciences Foundation in China, 2019, 33(2): 106–111.
- [4] 曾江萍, 王家松, 朱悦, 等. 敞开酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定铀矿石中 15 种稀土元素[J]. 岩矿测试, 2022, 41(5): 789–797.
Zeng J P, Wang J S, Zhu Y, et al. Determination of 15 rare earth elements in uranium ore by open acid dissolution-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(5): 789–797.
- [5] 龚仓, 丁洋, 陆海川, 等. 五酸溶样-电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中的稀土等 28 种金属元素[J]. 岩矿测试, 2021, 40(3): 340–348.
Gong C, Ding Y, Lu H C, et al. Simultaneous determination of 28 elements including rare earth elements by ICP-MS with five-acid dissolution[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(3): 340–348.
- [6] 张元, 王文东, 卢兵, 等. 碱熔-阳离子交换树脂分离 ICP-MS 法测定厚覆盖区地球化学调查样品中硼锆镉钨锡钨[J]. 岩矿测试, 2022, 41(1): 99–108.
Zhang Y, Wang W D, Lu B, et al. Determination of boron, germanium, bromine, molybdenum, tin, iodine and tungsten in geochemical survey samples by ICP-MS with alkali fusion-cation exchange resin separation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(1): 99–108.
- [7] 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.
- [8] Hu Z C, Qi L. Sample digestion methods, Volume 15: Analytical geochemistry/Inorganic INSTR. Analysis[J]. Treatise on Geochemistry (Second Edition), 2014: 87–109.
- [9] 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*, 2015, 40(1): 5–21.
- [10] 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.
- [11] 胡靓, 张德贤, 娄威, 等. 含膏盐建造铁矿床中磁铁矿 LA-ICP-MS 微量元素测定与地球化学特征研究[J]. 岩矿测试, 2022, 41(4): 564–574.
Hu L, Zhang D X, Lou W, et al. *In situ* LA-ICP-MS determination of trace elements in magnetite from a gypsum-salt bearing iron deposit and geochemical characteristics[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(4): 564–574.
- [12] Lv N, Chen K Y, Bao Z A, et al. Non-matrix-matched 9 μ m U-Pb dating of zircon using excimer laser ablation ICP-MS[J]. *Atomic Spectroscopy*, 2021, 42(2): 51–61.
- [13] Xiao Y T, Yang J, Deng J, et al. Influence of spot size on LA-ICP-MS ablation behavior for synthetic calcium tungstate and silicate glass reference material NIST SRM610[J]. *Atomic Spectroscopy*, 2021, 42(1): 36–42.
- [14] Zhang W, Hu Z C, Feng L P, et al. Accurate determination of Zr isotopic ratio in zircons by femtosecond laser ablation MC-ICP-MS with “wet” plasma technique[J]. *Journal of Earth Science*, 2022, 33(1): 67–75.
- [15] Li Z Q, Li F J, Chen Z A, et al. Provenance of late Mesozoic Strata and tectonic implications for the Southwestern Ordos Basin, North China: Evidence from detrital zircon U-Pb geochronology and Hf isotopes[J]. *Journal of Earth Science*, 2022, 33(2): 373–394.
- [16] Wu S, 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.
- [17] Garbeschönberg D, Müller S. Nano-particulate pressed powder tablets for LA-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(6): 990–1000.
- [18] Gray A L. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry[J]. *Analyst*, 1985, 110(5): 551–556.
- [19] Mochizuki T, Sakashita A, Iwata H, et al. Laser ablation for direct elemental analysis of solid samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Bulletin of the Japan Institute of Metals*, 1988, 33(4): 403–409.
- [20] Jarvis K E, Williams J G. Laser-ablation inductively-coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS)—A rapid technique for the direct, quantitative-determination of major, trace and rare-earth elements in geological samples[J]. *Chemical Geology*, 1993, 106(3–4): 251–262.
- [21] Perkins W T, Fuge R, Pearce N J G. Quantitative

- analysis of trace elements in carbonates using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1991, 6(6): 445–449.
- [22] Perkins W T, Pearce N J G, Jeffries T E. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: A new technique for the determination of trace and ultra-trace elements in silicates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(2): 475–482.
- [23] Denoyer E R. Semiquantitative analysis of environmental materials by laser sampling inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1992, 7(8): 1187–1193.
- [24] Morrison C A, Lambert D D, Morrison R J S, et al. Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry: An investigation of elemental responses and matrix effects in the analysis of geostandard materials[J]. *Chemical Geology*, 1995, 119(1-4): 13–29.
- [25] Holá M, Mikuška P, Hanzlíková R, et al. Tungsten carbide precursors as an example for influence of a binder on the particle formation in the nanosecond laser ablation of powdered materials[J]. *Talanta*, 2010, 80(5): 1862–1867.
- [26] O'Connor C, Landon M R, Sharp B L. Absorption coefficient modified pressed powders for calibration of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2007, 22(3): 273–282.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] Godfred O D, Ashantha G, Charlotte A, 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.
- [30] Zhang W, Hu Z C. Recent advances in sample preparation methods for elemental and isotopic analysis of geological samples[J]. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2019, 160: 105690–105706.
- [31] Hu Z C, Gao S, Liu Y S, et al. NH_4F assisted high pressure digestion of geological samples for multi-element analysis by ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25(3): 408–413.
- [32] Hu Z C, Zhang W, Liu Y S, et al. Rapid bulk rock decomposition by ammonium fluoride (NH_4F) in open vessels at an elevated digestion temperature[J]. *Chemical Geology*, 2013, 355: 144–152.
- [33] Jochum K P, Nohl U, Herwig K, et al. GeoReM: A new geochemical database for reference materials and isotopic standards[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2005, 29(3): 333–338.
- [34] Liu Y S, Hu Z C, Gao S, et al. *In situ* analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard[J]. *Chemical Geology*, 2008, 257(1-2): 34–43.