

激光诱导击穿光谱分析土壤样品中的 锆、钆和铈元素含量实验研究

张鹏鹏^{1,2}, 徐进力^{1,2*}, 胡梦颖^{1,2}, 张灵火^{1,2}, 白金峰^{1,2}, 张勤^{1,2*}

1. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000

2. 自然资源部地球化学探测重点实验室, 河北 廊坊 065000

摘要 锆、钆和铈是多目标地球化学样品分析的重要元素, 传统的湿法前处理很难将这些高场强元素完全消解, 致使测定的结果偏低, 且传统的湿法有消解用酸、碱量大, 前处理流程长, 污染环境等缺点。激光诱导击穿光谱(LIBS)在分析地球化学样品时有独特的优势, 尤其是对于那些常规条件下消解不完全的元素。采用激光诱导击穿光谱对土壤样品中的锆、钆和铈元素进行定量分析, 首先对激光的输出能量, 光谱仪采集延迟时间以及激光器的光斑直径等实验条件进行优化。对比激光输出能量从0.0~4.4 mJ的测定土壤样品中的锆、钆和铈元素的准确度, 当选用1.6 mJ时, 可得到最佳的实验结果。其次分析光谱仪采集延迟时间对测定土壤样品中的锆、钆和铈元素的影响, 结果显示0.5 μ s是最佳的采集延迟时间。最后, 对比激光不同的光斑直径得到测定结果, 发现50 μ m的光斑直径测定稳定性最好。还对测定模式和样品制备压力进行了对比研究, 结果表明利用激光诱导击穿光谱对土壤样品中锆、钆和铈测量时在制样压力2 000 kN, 采用动态模式, LIBS信号的稳定性和定量分析的精确度都是最好的。在最佳的实验条件(激光输出能量1.6 mJ、光谱仪采集延长时间0.5 μ s和激光光斑直径50 μ m)和制样压力2 000 kN采用动态模式对9个国家一级标准物质中的锆、钆和铈元素进行光谱检测, 其测定值与推荐值基本吻合, 3个国家一级标准物质精密密度不超过11%, 能满足地球化学样品的分析要求。综上, 建立了激光诱导击穿光谱分析土壤样品中的锆、钆和铈元素含量的方法, 解决了锆、钆和铈元素湿法消解不能完全消解和测定结果偏低的问题, 具有分析效率高, 操作简单, 无污染, 同时也为固体进样技术的发展提供了参考。

关键词 锆、钆和铈; 激光诱导击穿光谱; 土壤

中图分类号: O657.38 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)07-2163-06

引言

锆、钆和铈作为高新技术产业的关键元素, 是现代工业所需的重要短缺性资源, 因此也被称为“稀有金属”, 广泛应用于高强度合金、机械制造、新材料、电子工业等诸多领域, 是现代尖端电子科技、航空航天、医疗和军事装备等工业中不可缺少的重要金属原料, 多国都把其列为战略性矿产。同时锆、钆和铈作为高场元素, 也是多目标地球化学样品必测的元素, 其主要赋存在难溶的副矿物相中, 传统的湿法前处理很难将这些元素完全溶解, 致使测定的结果往往严重偏低; 因此, 如何快速准确的测定土壤样品中锆、钆和铈的含

量是分析测试的重要任务之一。如何消解土壤样品, 目前采用的有四酸消解(盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸)^[1], 密闭压力酸溶^[2], 碱熔^[3]等前处理消解方法。四酸消解法因溶矿时间短、效率高、设备成本低, 适合大多数常量和微量元素, 在地质实验室被广泛应用, 但是锆、钆和铈为高场强元素赋存于难溶的副矿物相(如锆石、金红石等)中, 同时铈、钽在溶液中易发生水解并且随着时间推移, 水解程度会加重^[4], 以上两方面的原因使得铈、钽的测试结果偏低; 采用防腐高效溶样罐加聚四氟乙烯内罐密闭酸溶法可以获得较好的消解效果, 但设备价格高, 前处理耗时长(一般消解48 h), 效率低, 不能满足大批量化探样品的分析需求; 碱熔法包括过氧化钠碱熔和偏硼酸锂碱熔^[5], 两种方法可使样品中锆、钆和铈完

收稿日期: 2021-06-09, 修订日期: 2021-08-11

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20190518), 基本科研业务费专项资金项目(AS2020J04, AS2020J07)资助

作者简介: 张鹏鹏, 1994年生, 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所工程师 e-mail: zhangpengpeng@mail.cgs.gov.cn

* 通讯作者 e-mail: xjinli@mail.cgs.gov.cn; zqin@mail.cgs.gov.cn

全消解,但消解过程中会引入大量钠离子盐分,电感耦合等离子体质谱测定锆、铪和铌元素时,基体干扰严重,元素信号严重衰减;同时电感耦合等离子体质谱仪器锥孔处容易大量沉积盐分造成堵塞,严重降低仪器的使用寿命。

相比于上述分析方法,激光诱导击穿光谱技术在非破坏的条件下能够快速、原位分析出土壤样品中的多种元素含量,无需对土壤样品进行复杂的湿法前处理,分析速度快,样品制备简单,使用方便^[5-6],同时土壤样品在分析过程中再污染几率很小,对于一些难消解元素和以及消解过程中易挥发、水解的元素,几乎不受限制。因此利用激光诱导击穿光谱开展土壤样品中元素的测试尤为重要,符合绿色、环保、节能和高效的测试要求。

1 实验部分

1.1 仪器及主要材料

J200 主机系统:包含激光器系统(波长 213 nm、脉宽 <5 ns、频率 1~10 Hz、激光斑 5~250 μm 、最大输出能量 4 mJ)、光学系统、气体管路系统和样品成像系统等;等离子体光谱检测器:同步 4/6 通道 CCD 光谱仪检测器(AvaSpec-ULS2048CL);UHPS 型超高压制样机(瑞绅葆分析技术有限公司)。国家一级标准物质(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制);聚乙烯粉;聚乙烯样杯;分析天平,0.01 g。

1.2 样品制备

称取烘干的国家一级标准物质样品 4.0 g,用低压聚乙烯粉镶边垫底,采用高压制样技术在不同压力下保持 30 s,

压制成外直径 40 mm,内径 32 mm 的样片,放入干燥器中,待测。

2 结果与讨论

2.1 静态模式和动态模式的选择

以国家一级标准物质 GBW07407(GSS7)和 GBW07408(GSS8)为研究对象,采用静态模式(点扫面)和动态模式(线扫面)对同一样品进行分析。静态模式分析即激光对样品的同一个靶点位置连续剥蚀 11 次采集信号;动态模式分析即激光光源不动,样品沿着水平方向移动,同时激光连续剥蚀样品 11 次采集信号。测定结果均和标准值进行比对(归一法)。分析结果见图 1,从图中可知,在静态模式下,锆、铪和铌元素数据测定的稳定性出现了较大幅度的变化,准确度较差;究其原因,一方面,可能是由于激光脉冲轰击次数的不断增加,致使样品表面出现了剥蚀坑从而改变了激光焦斑处的状态,另一方面对于粉末状的土壤样品,由于表面致密度不高,随着轰击次数的增加,焦点处粉末会逐渐减少,导致数据出现了较大幅度的变化。而在动态模式下,电机匀速的转动,使得激光束每次都作用在土壤样品表面的新鲜点上,激光聚焦烧蚀效果得以保证,锆、铪和铌元素测定数据稳定性明显比静态模式好。因此在利用激光诱导击穿光谱对土壤样品中锆、铪和铌测量时应当采用动态模式,不断平行移动靶点位置,使激光剥蚀位置不重合,以减小样品表面含量不均对测定元素谱线强度带来的影响,这样才能提高 LIBS 信号的稳定性和定量分析的精确度。

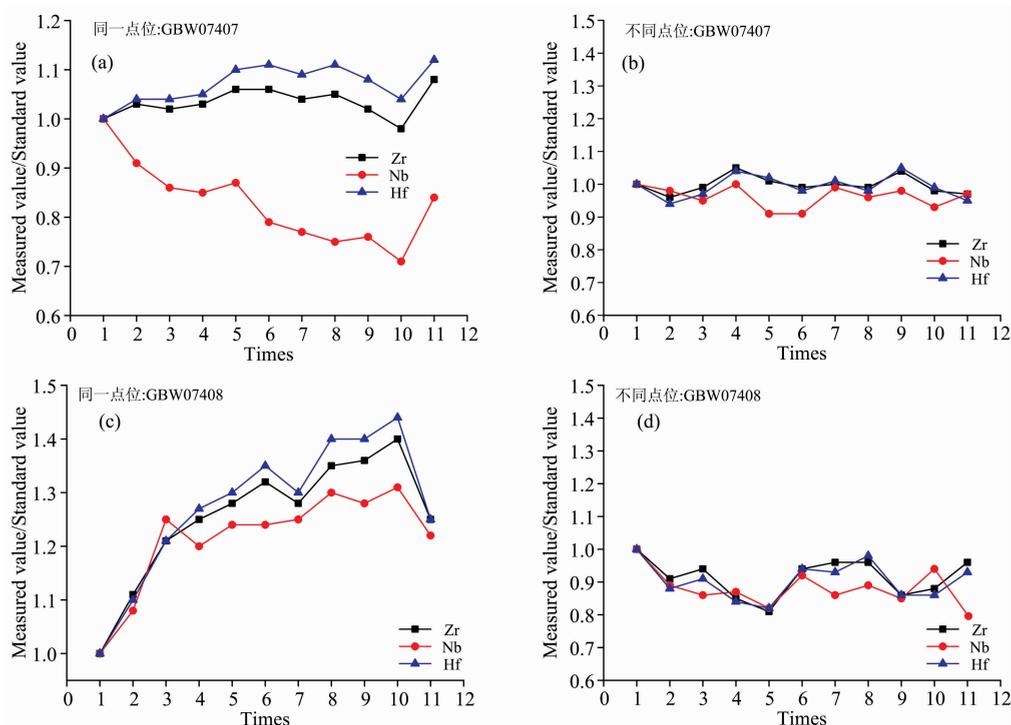
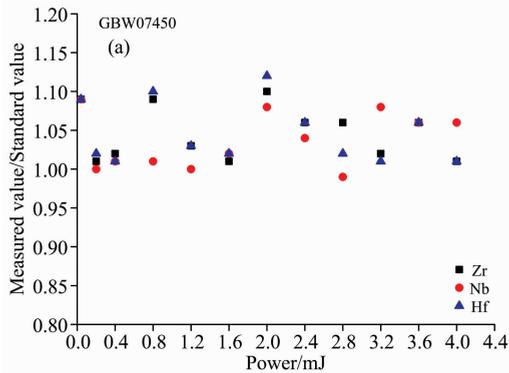


图 1 静态模式和动态模式下对测定准确度的影响

Fig. 1 The effects of static mode and dynamic mode on accuracies of measurement each sample

2.2 激光输出能量的选择

激光剥蚀的能量在 LIBS 技术中是一个非常重要的参数, 初始激光能量的高低直接影响到等离子体信号的强度, 因此选择合适的激光能量有助于提高 LIBS 检测样品的灵敏度和准确性。为了研究激光能量对测定结果的影响, 以国家一级标准物质 GBW07450 (GSS-21) 和 GBW07453 (GSS-24) 为样品, 选择动态模式, 在同一波长不同的激光能量下进行测定。结果见图 2, 从图中可知, 当激光输出能量过小时, 测得的锆钨铌元素含量并不十分稳定, 这可能是因为当能量较弱时, 难以电离足够的元素从而采集不到足够强的锆、钨和



铌元素的光谱信号。随着激光能量的增加, 超过一定的阈值时, 锆、钨和铌元素会被逐一激发出来, 当激光能量达到 1.6 mJ 时, 两个国家一级标准物质的锆钨铌元素准确度是最好的; 随着能量的继续增加, 对样品 GBW07453 的影响明显小于 GBW07450, GBW07450 测定数据变得越来越差, 这可能是由于激光能量过大时, 光谱产生等离子体屏蔽出现饱和。研究表明, 等离子体温度越高辐射的背景噪声信号(电路噪声、光路噪声和光源噪声等)也越大, 这就会大大影响部分含量较低元素的信号强度。综合考虑, 选取脉冲能量 1.6 mJ 为合理的实验条件。

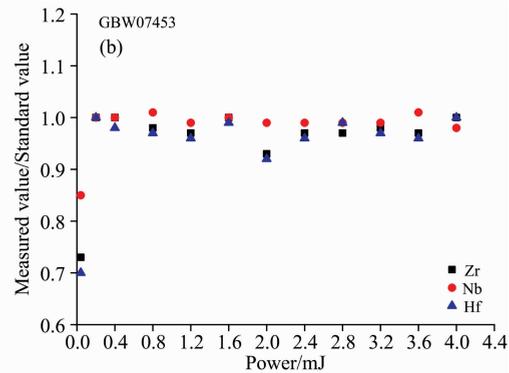


图 2 激光能量对测定准确度的影响

Fig. 2 The effect of laser energy on the accuracy

2.3 制样压力的选择

样品在压片制备过程中, 由于土壤样品本身的不均匀性会造成不同程度的分析误差。研究表明, 随着制样压力的增加, 对同量样品, 样片厚度减少, 密度增大, 表面的光洁度、致密性增加; 因而, 不仅可以消除低压制片造成的粉末脱落现象^[7-9], 同时也提高了测定结果的精密度和准确度。实验使用瑞绅葆分析技术(上海)有限公司生产的 UHPS 型超高压制样机, 选取 1 000, 1 500, 2 000 和 2 500 kN 的制样压

力, 把 200 目的土壤样品压制成饼状样本。测定结果见图 3, 从图中可看出, 制样压力在 1 000 kN 时, 锆、钨和铌元素的结果 RSD 比较大, 说明制样压力在 1 000 kN 时, 样本不够致密导致数据波动较大, 随着压力增加到 2 000 kN 时, 测定数据呈现稳定状态, 说明制样压力在 2 000 kN 时灵敏度较高, 基线较少, 信噪比得到提高。因此, 在制取样品时, 需保证制样压力 2 000 kN 就可以保证光谱数据的稳定可靠, 本文其他实验选取 2 000 kN 作为制样压力。

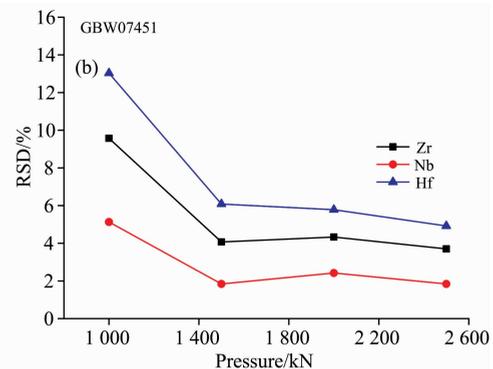
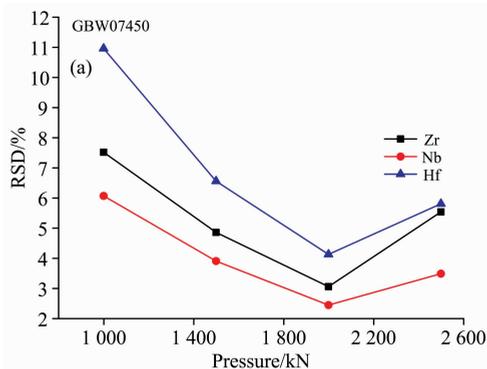


图 3 制样压力对测定精密度的影响

Fig. 3 The effect of pressure on precision of measurement

2.4 采集延迟时间

采集延迟时间的长短直接影响了等离子体的寿命, 合适的采集延迟时间不仅能够提高光谱有效信号, 而且还可以减弱背景噪声的干扰, 提高信噪比, 进而提高定量分析的精度与灵敏度。为了探究延迟时间对实验结果的影响, 以

GBW07450 (GSS-21) 和 GBW07453 (GSS-24) 为样品, 延迟时间选择 0.0~1.0 s, 测定结果的准确度见图 4。从图中可以得出, LIBS 在测锆、钨和铌元素时, 延迟时间在 0.2 和 0.5 μ s 时均取得较稳定信号, 测定值与标准值较接近。结合 LIBS 测常量元素的分析结果, 选取 0.5 μ s 作为最佳延迟时间。

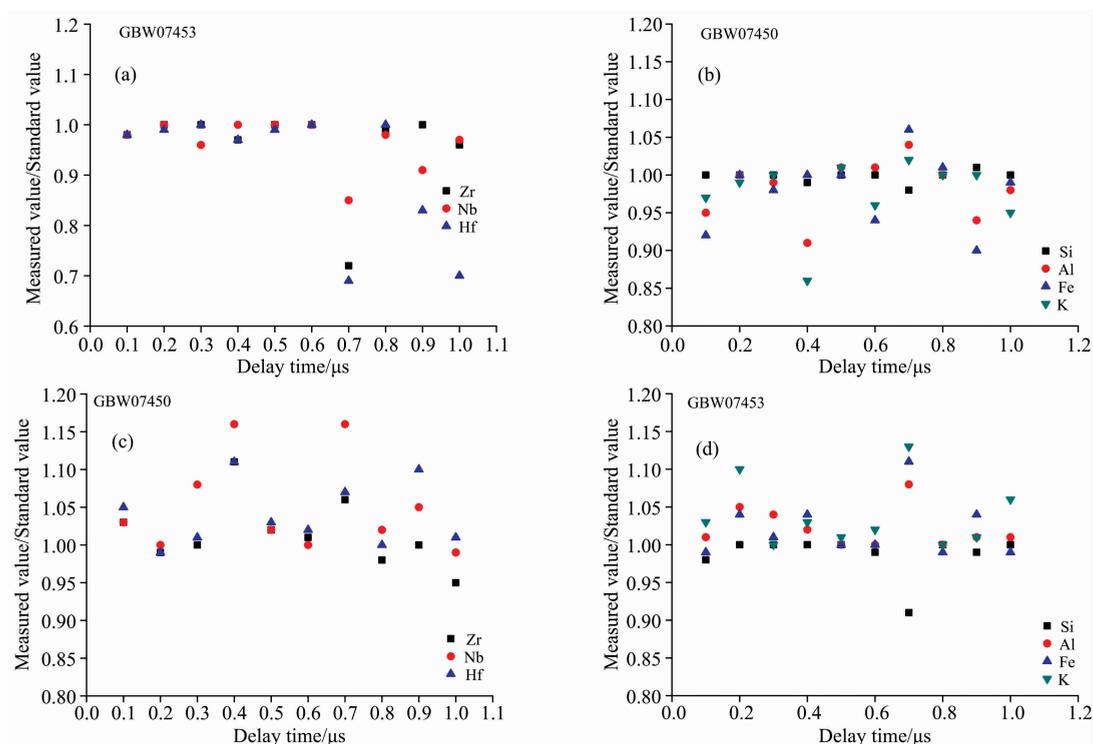


图 4 延迟时间对准确度的影响

Fig. 4 The effect of delay time on the accuracy

2.5 光斑大小的选择

同等条件下,激光光斑(到达样品表面的烧蚀光斑直径)越小,单位面积内的激光束能量越大,但是当能量越大时,激光产生的热效应也越大,选择合适的光斑直径,也是实验过程中重要的参考条件。研究表明,在其他条件相同的情况下,实验过程中激光产生的热效应会对烧蚀坑深度产生较大

的影响,特别是在激光能量很高的情况下。以 GBW07450 (GSS-21)和 GBW07453(GSS-24)为研究对象,改变激光光斑直径进行实验,结果表明,光斑直径过小,测定结果误差相对较大,光斑直径过大,其测定稳定性最差。综合考虑本次实验选择 $50\ \mu\text{m}$ 的光斑直径进行实验。

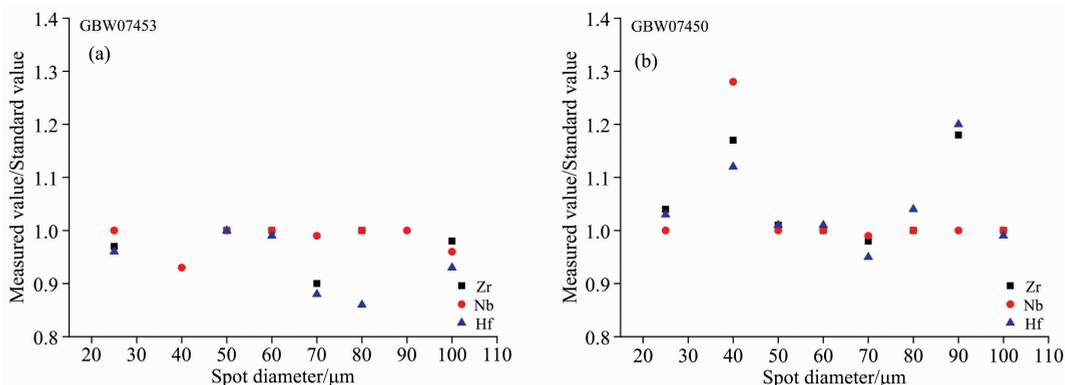


图 5 光斑大小对各样品测定准确度的影响

Fig. 5 The effect of spot size on the accuracy for each sample

2.6 方法质量评估

2.6.1 方法精密度

选择 3 个国家一级标准物质 GBW07447 (GSS-18), GBW07450(GSS-21)和 GBW07453 (GSS-24)进行精密度实验,以制样压力 $2\ 000\ \text{kN}$ 制备样片,按上述制定的样品分析方法方法和仪器选定的条件进行测试,每一个样片测定 10 次,统

计 10 次测定结果,计算每一个标准物质 10 次平行测定的相对标准偏差(RSD),结果见表 1,结果显示,锆、钨和铌元素的相对标准偏差(RSD)大部分不超过 8.0% , GBW07450 (GSS-21)钨元素的精密度为 10.96% ,相对较高,但总体来说,精密度较好。

表1 方法精密度

Table 1 Precision of the method

编号	GBW07447(GSS18)			GBW07450(GSS21)			GBW07453(GSS24)		
	Zr	Hf	Nb	Zr	Hf	Nb	Zr	Hf	Nb
1	199	5.62	12.00	184	5.27	11.2	331	10.27	18.50
2	178	4.82	11.33	190	5.50	11.4	340	10.60	19.03
3	190	5.28	11.67	184	5.38	11.2	331	10.24	18.64
4	199	5.64	12.25	193	5.77	11.5	332	10.23	18.76
5	204	5.80	13.54	200	6.03	11.8	335	10.35	18.96
6	178	4.85	11.52	204	6.19	12.0	325	9.97	18.53
7	197	5.60	12.21	218	6.71	12.8	334	10.32	18.97
8	194	5.46	12.06	200	6.13	11.8	333	10.35	18.74
9	187	5.22	11.74	218	6.87	12.7	331	10.22	18.91
10	187	5.20	11.85	228	7.27	13.3	336	10.45	18.99
平均值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	191	5.35	11.92	202	6.11	11.98	333	10.30	18.81
标准值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	204	5.8	12.60	190	5.50	11.40	342	10.60	19.20
RSD/%	4.63	6.30	3.08	7.52	10.96	6.07	1.20	1.59	1.06

2.6.2 方法准确度

为了验证建立方法的准确性,选择9个国家一级标准物质,按照上述实验制备的方法和实验条件,每个标准物质样品平行制备3份,在选定的最佳仪器工作参数下进行测定,

计算出3次测定结果的平均值,并计算相对误差(RE),测定结果见表2,实验结果表明,总体来说测定值与推荐值基本吻合,能够满足地球化学样品的分析要求。

表2 方法准确度

Table 2 Accuracy test of the method

标准物质	Zr/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)			Hf/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)			Nb/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)		
	测定值	标准值	RE/%	测定值	标准值	RE/%	测定值	标准值	RE/%
GSS7	327	318	-2.83	7.2	7.7	6.49	67	64	-4.69
GSS8	251	229	-9.61	7.6	7.0	-8.57	16	15	-6.67
GSS18	200	204	1.96	5.7	5.8	1.72	12.3	12.6	2.38
GSS20	158	153	-3.27	4.4	4.3	-2.33	9.1	8.4	-8.33
GSS21	191	190	-0.53	5.4	5.5	1.82	11.2	11.4	1.75
GSS22	271	255	-6.27	7.8	7.2	-8.33	16.1	15.4	-4.55
GSS24	337	342	1.46	10.4	10.6	1.89	18.9	19.2	1.56
GSS25	280	254	-10.24	7.4	7.0	-5.71	15.1	14.2	-6.34
GSS34	199	180	-10.56	5.2	5.0	-4.00	15.5	14.3	-8.39

3 结论

建立了激光诱导击穿光谱技术分析土壤样品中的锆、铪和铌元素含量的方法。解决了湿法消解不能完全消解锆、铪

和铌等元素和测定结果偏低的问题,且分析效率高,操作简单,无污染。通过对国家标准物质的验证,激光诱导击穿光谱技术在分析土壤样品中的锆、铪和铌元素时具有较好的精密度和准确度,为高压制样和固体进样技术的发展提供了一个参考选择。

References

- [1] MEN Qian-ni, SHEN Ping, GAN Li-ming, et al(门倩妮,沈平,甘黎明,等). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2020, 39(1): 59.
- [2] CHENG Yi, LI Zhi-wei, YU Ya-hui, et al(程祎,李志伟,于亚辉,等). Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis(理化检验·化学分册), 2020, 56(7): 782.
- [3] LIU Huan, KANG Jia-hong, WANG Yu-xue(刘环,康佳红,王玉学). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2019, 39(3): 26.
- [4] PAN Gang, YI Jian-chun(潘钢,易建春). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2012, 29(3): 1597.
- [5] ZHAO Nan-jing, GU Yan-hong, MENG De-shuo, et al(赵南京,谷艳红,孟德硕,等). Journal of Atmospheric and Environmental Optics(大气与环境光学学报), 2016, 11(5): 367.

- [6] SUN Lan-xiang, WANG Wei, TIAN Xue-yong, et al(孙兰香, 汪 为, 田雪咏, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2018, 46(10): 1518.
- [7] YU Zhao-shui, ZHANG Qin, LI Xiao-li, et al(于兆水, 张 勤, 李小莉, 等). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2014, 33(6): 844.
- [8] LI Xiao-li, AN Shu-qing, YU Zhao-shui, et al(李小莉, 安树清, 于兆水, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2014, 42(2): 283.
- [9] XU Jin-li, HU Meng-ying, ZHANG Peng-peng, et al(徐进力, 胡梦颖, 张鹏鹏, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2020, 40(12): 3806.

Determinations of Zr, Hf and Nb Contents in Soil Samples by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

ZHANG Peng-peng^{1,2}, XU Jin-li^{1,2*}, HU Meng-ying^{1,2}, ZHANG Ling-huo^{1,2}, BAI Jin-feng^{1,2}, ZHANG Qin^{1,2*}

1. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China

2. Key Laboratory of Geochemical Exploration, Ministry of Natural Resources, Langfang 065000, China

Abstract Zirconium, hafnium and niobium are important elements in analysing multi-objective geochemical samples. It is difficult to completely remove these high field strength elements in traditional wet pretreatment, resulting in low results. Moreover, traditional wet digestion has many disadvantages, such as high acid and alkali, long pretreatment process and environmental pollution. LIBS has a unique advantage in analysing geochemical samples, especially for those elements that are not completely digested under conventional conditions. In this study, the zirconium, hafnium and niobium elements in soil samples were quantitatively analyzed by laser-induced breakdown spectroscopy. Firstly, the output energy of the laser, the longer time of acquisition by the spectrometer and the diameter of the laser spot were optimized. Comparing the accuracy of the laser output energy from 0.0 to 4.4 mJ in determining zirconium, hafnium and niobium in soil samples, when 1.6 mJ is selected, the best experimental results can be obtained. Secondly, the influence of the extended collection time of the spectrometer on the determination of zirconium, hafnium and niobium in soil samples is analyzed, and the results show that 0.5 μ s is the best acquisition delay time condition. Finally, the measurement results are obtained by comparing different laser spot diameters, and 50 μ m is selected, the stability of the measurement is the best. At the same time, this experiment also carried out a comparative experimental study from the measurement mode and sample preparation pressure. The results show that the stability of the LIBS signal and the accuracy of quantitative analysis is the best when using laser-induced breakdown spectroscopy to measure Zr, Hf and Nb in soil samples under the sample preparation pressure of 2 000 kN and dynamic mode. Under the optimal experimental conditions (laser output energy 1.6 mJ, spectrometer acquisition time 0.5 ms and laser spot diameter 50 μ m). The dynamic model was used to detect Zr, Hf and Nb in 9 national first-class reference materials. The measured values are consistent with the recommended values. The precision of 3 national first-class reference materials is less than 11%, which can meet the analysis requirements of geochemical samples. Based on the above conditions, this paper established a laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) method to analyze the content of Zr, Hf and Nb in soil samples, which solved the problems of incomplete digestion and low determination results of Zr, Hf and Nb in wet digestion. It has high analysis efficiency, simple operation and no pollution. It also provides a choice for the development of solid sampling technology.

Keywords Zirconium; Hafnium and niobium; Laser-induced breakdown spectroscopy; Soil

(Received Jun. 9, 2021; accepted Aug. 11, 2021)

* Corresponding authors