周帆,李明,柴辛娜,等.非破坏性开放式激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法原位测定大尺寸陶瓷样品主微量元素组成[J]. 岩矿测试,2021,40(1):33-41.

ZHOU Fan, LI Ming, CHAI Xin – na, et al. In – situ Non – destructive Determination of Major and Trace Elements in Large Size Ceramic Samples by Open Laser Ablation Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(1):33-41.
(DOI: 10.15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 202005240075)

非破坏性开放式激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法原位测定 大尺寸陶瓷样品主微量元素组成

周帆1,2,李明1,柴辛娜1,2*,胡兆初1,罗涛1,胡圣虹3

(1. 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;

2. 中国地质大学(武汉)研究生院,湖北 武汉 430074;

3. 中国地质大学(武汉)地球科学学院,湖北 武汉 430074)

摘要:激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法(LA - ICP - MS)通常采用体积固定的封闭剥蚀池,大尺寸样品要经过切割或破碎,能够放入剥蚀池后才可以再进行 LA - ICP - MS 分析,因此,这种常规密闭式 LA - ICP - MS 难以应用于无法破碎的珍稀大尺寸样品分析。为实现大尺寸样品的非破坏性微区原位主微量元素分析,本文基于自行设计的开放式样品采集口,结合气体交换装置,建立了开放式 LA - ICP - MS 分析方法,以大尺 寸陶瓷圆盘样品为例,实现了其未经破碎即可直接在敞开的空气环境中进行微区原位主微量元素含量分析。最佳气流速下的氦气作为屏蔽气,在开放式样品采集口周围形成屏障,将激光剥蚀点与空气隔开,同时激光 剥蚀产生的分析物气溶胶被屏蔽气聚拢并携带,在样品采集口负压的作用下进入传输管路,通过气体交换装置,高纯氩气置换掉气溶胶中混入的空气,最后进入等离子体质谱被检测。为验证该方法的准确性,将大尺 寸陶瓷样品破碎后对开放式 LA - ICP - MS 分析点邻近区域进行常规密闭式 LA - ICP - MS 分析,两种方法 所检测的 51 个元素中大部分元素相对误差小于 10%,仅部分元素(如磷铍钪钇镧钐铕镝铪钨等)因含量极 低相对误差高于 20%,显示开放式 LA - ICP - MS 法具有较好的分析准确度,适用于对大尺寸样品的非破坏 性微区原位主微量元素分析。

关键词:开放式激光剥蚀;大尺寸陶瓷样品;非破坏性分析;微区原位

要点:

(1)采用开放式 LA-ICP-MS 法微区原位测定大尺寸陶瓷样品 51 个元素组成。

(2)测试过程无需对大尺寸样品进行破碎。

(3)制作开放式样品采集口,根据氧化物产率和灵敏度选择最佳屏蔽气流速。

中图分类号: 0657.63; TQ174.73 文献标识码: A

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法(LA - ICP - MS)以原位、快速、准确、多元素同时检测的分析 优势,以及较高灵敏度和空间分辨率已成为重要的 原位微区元素及同位素测试手段^[1-6],为地质、冶 金、环境、生物、材料、刑侦和考古等诸多领域的创新 研究提供了重要支撑^[7-14]。受常规密闭小体积剥 蚀池^[15-18]的限制,LA – ICP – MS 分析通常要求样 品厚度 ≤ 1 cm、直径 ≤ 4 cm, 大尺寸样品需要经过切

收稿日期: 2020-05-24; 修回日期: 2020-07-06; 接受日期: 2020-11-11

通讯作者:柴辛娜,博士,讲师,主要从事分析地球化学研究。E-mail: chaixinna2233@163.com。

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(41103014,41203007);地质过程与矿产资源国家重点实验室基金项目 (MSFGPMR02)

作者简介:周帆,硕士研究生,分析化学专业。E-mail: 1294757849@qq.com。

割或破碎后再置于剥蚀池内进行分析。在地质、环 境、材料等研究领域,样品通常被切割成小块,制备 成可放入剥蚀池的小体积样品。而对于不允许进行 破坏性处理的大尺寸陶瓷器物、古化石、文物等珍稀 样品,由于无法置于常规密闭剥蚀池,因而无法进行 常规密闭式 LA – ICP – MS 分析。

为摆脱封闭式剥蚀池对样品尺寸的限制,一些 研究开发了开放式剥蚀池[19-24],样品完全置于大气 环境下的开放空间,在分析时,开放式剥蚀池靠近激 光剥蚀点,激光剥蚀产生的分析物气溶胶被吸入开 放式剥蚀池,再经过传输管进入 ICP - MS 被检测。 这种方法被成功地应用于古董银器的真伪鉴定^[19]、 玻璃和陶瓷文物的元素含量分析^[22]、考古文物的元 素指纹分析^[23]等。但由于开放式剥蚀池的使用对 气流控制、样品表面平整度、样品与剥蚀池进气口的 距离等要求非常高,很容易出现空气混入而导致等 离子体不稳定或氧化物干扰过高,因此这种设计长 期未能得到广泛应用。日本 J-Science 实验室 Kohei Nishiguchi 研究员设计了一种气体交换装置, 该装置可以将空气置换为等离子体耐受的高纯氩 气,使 ICP - MS^[25-27]可以在线对大气颗粒物进行检 测,并与瑞士苏黎世联邦理工大学 Günther 教授研 究团队合作,将其应用于开放式 LA - ICP - MS 分 析^[28-30]。气体交换装置的引入,可以使开放式剥蚀 池的设计重点由如何隔绝空气转移到如何提高采样 效率、降低干扰等,使设计更为简便和实用。

陶瓷是我国传统的大宗出口商品,为了提高陶 瓷产品的经济附加值和艺术欣赏价值,陶瓷生产企 业大多利用陶瓷花纸对其进行内外装饰,陶瓷花纸 是以金属氧化物为主要原料的陶瓷颜料制成,因此, 往往给陶瓷产品带来潜在的重金属如铅、镉、钴等有 毒有害物质危害。许多发达国家或地区将陶瓷、玻 璃制品外部装饰面的铅、镉重金属含量作为新的技 术贸易壁垒来限制我国陶瓷、玻璃制品的出口,对我 国进出口企业要求出具此项目的检测报告。而我国 目前尚无此项目的成熟检测方法及检测标准,由于 陶瓷制品外部装饰画面难以用常规的前处理方法将 其全部处理下来,现有的物理刮切等方法也难以保 证取样的代表性,因而很难做到对陶瓷产品外饰面 中重金属含量的准确测定。为解决陶瓷样品表面重 金属含量的检测问题,本文设计了可以高效提取激 光剥蚀分析物气溶胶的开放式样品采集口,结合气 体交换装置,建立了对大尺寸陶瓷样品非破坏性的 LA-ICP-MS 微区原位主微量元素分析方法,应用 于准确、非破坏性地测定陶瓷产品外饰面中铅、镉、 钴等重金属含量。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

开放式 LA – ICP – MS 微区元素含量分析及相 关装置研究设计在中国地质大学(武汉)地质过程 与矿产资源国家重点实验室完成。设备包括: Agilent 7500a 四极杆电感耦合等离子体质谱仪 (美国Agilent Technologies 公司);193nm 准分子激 光剥蚀系统 GeoLas Plus (德国 Coherent Lambda Physik 公司);气体交换装置 Q – GED(日本 J – Science实验室),内部设有可透过气体的含氟聚 合物膜,来实现气体交换。

开放式样品采集口(自行设计加工),主体为双 层同心聚碳酸脂圆管,可套在激光镜头上,管内由一 块可透过激光的氟化钙玻璃阻挡镜头与分析物气溶 胶的直接接触;样品传输管与中空圆管内部相通,通 过薄膜泵产生负压提取由激光剥蚀产生的分析物气 溶胶:另一路氦气管通入同心圆管夹层,氦气从夹层 吹出至样品表面,外围氦气作为屏蔽气环绕剥蚀点, 使之与外界空气隔开,内层氦气聚拢分析物气溶胶, 并裹挟分析物气溶胶一并进入开放式样品采集口, 通过管路再进入气体交换装置,气溶胶中携带的空 气和氦气被置换为氩气,最后传输进入 ICP - MS 检 测(图1)。本文开放式样品采集口相比 Günther 教 授研究团队的气溶胶夹带装置(aerosol entrainment device, MANTA)^[29-30]设计更为简单, 便于加工, 通 用性更强,同样具备良好的气溶胶采集功能。开放 式 LA - ICP - MS 仪器工作参数见表 1。

1.2 实验样品

美国地质调查局(USGS)玄武质玻璃(BCR – 2G、BHVO – 2G、BIR – 1G)和美国国家标准与技术研究院(NIST)人工合成玻璃 NIST610 是使用最为 广泛的 LA – ICP – MS 分析标准物质,本文用其分别 作为数据校正的外部标准物质,以及用于仪器调节 与监控测试过程的稳定性,各标准物质的元素推荐 值源于 GeoReM 标准物质网站(http://georem.mpch – mainz.gwdg.de/)。为获得与大尺寸样品相同的 开放式测试条件,原本被分割成小块、通常放置于密 闭剥蚀池内的标准物质碎块,用橡皮泥固定在 10cm ×10cm 的塑料平板上,在完全敞开的环境下进行 LA – ICP – MS 微区元素含量分析。

为验证方法的准确性和实用性,山东淄博出入 境检验检疫局提供了4片陶瓷圆盘样品,直径约 4cm,制备时在陶瓷表层釉彩中特别添加了Pb、Cd、 Co等重金属氧化物颜料。陶瓷样品分别为:无额外 元素添加的白色瓷片W-1;添加Pb、Co元素的黑

— 34 —



图 1 开放式 LA – ICP – MS 装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of open LA - ICP - MS

色瓷片 B – 1 和 B – 2;添加 Pb、Cd 元素的白底黄条 纹瓷片 C – 1(白底部分编号 C – 1 – w,黄条纹部分 编号C – 1 – y)。

1.3 分析策略

激光剥蚀包括单点和线扫描两种方式,激光采 用相同的激光参数(表1)。

单点剥蚀方式用于正式的样品微区 51 个主微

表1 开放式 LA - ICP - MS 仪器工作参数

Table 1 Working conditions of open LA – ICP – MS

ICP – MS 仪器参数	工作条件
仪器	Agilent 7500a
ICP 射频功率	1350W
雾化气(氩气)流速	0.89L/min
等离子体气(氩气)流速	14L/min
辅助气(氩气)流速	1 L/min
采样深度	5.0mm
检测器模式	脉冲、模拟自动切换
每个质量数停留时间	6ms
激光剥蚀系统	工作条件
仪器	GeoLas Plus, ArF 准分子激光
波长	193 nm
载气(氦气)流速	250mL/min
能量密度	$4.4 \mathrm{J/cm}^2$
激光脉冲频率	6Hz
剥蚀点直径	90µm
剥蚀方式	点剥蚀/线扫描
线扫描速率	20µm∕s
屏蔽气(氦气)流速	250mL/min
气体交换装置	工作条件
孔径	0.1µm
膜管规格	外径10mm,管壁厚0.6mm,长50mr
内管气(氩气)流速	0.25L/min
薄膜泵电压	DC 12V
外管气(氩气)流速	0.21L/min
吹扫气(氩气)流速	3.0L/min
辅助气(氩气)流速	1.0L/min

含量分析,数据采集时间为100s,在激光剥蚀前预留20s进行背景(气体空白)信号收集,激光剥蚀时间为50s,后30s记录信号冲洗至空白的情况。分析序列为:NIST610+3个USGS标准样品+(5个待测样品+3个USGS标准样品+NIST610)+…+5个待测样品+3个USGS标准样品+NIST610。NIST610用于监控和校正仪器灵敏度的漂移。分析数据采用激光数据软件ICPMSDataCal^[31-32]进行离线处理(包括对样品和空白信号的选择、仪器灵敏度漂移校正、元素含量计算),选用多外标、无内标法^[31-33]对样品元素含量进行定量计算。

线扫描剥蚀方式用于仪器参数调节,通过激光 匀速在均匀的标准样品表面进行直线扫描剥蚀,可 以产生持续稳定的分析物气溶胶,用来检验开放式 LA – ICP – MS 分析装置的稳定性,以及对仪器参数 进行最优化调节等。

2 结果与讨论

2.1 开放式 LA - ICP - MS 的信号稳定性

开放式 LA – ICP – MS 在完全敞开的空间内进 行微区元素含量分析,该方法气路条件相比常规密 闭法更为复杂。通过对成分均匀的固体标准物质进 行不同位置的重复测试,可以直接观测分析信号的 稳定性并检验分析方法的精密度^[3,6,17]。合成熔融 玻璃 NIST610 微量元素含量均在 500μg/g 左右,是 使用最为广泛的微区元素和同位素分析标准样品之 一。通过对该样品表面长距离(每条约 2400μm)的 线扫描剥蚀所得元素信号来验证所设计的开放式 LA – ICP – MS是否可以获得稳定的微区原位分析 信号。如图 2 所示,主量代表元素 Si、Ca 和覆盖全 质量范围的微量代表元素 Li、Co、Y、Ce、Pb 的分析

— 35 —

信号平稳,原始信号平台的信号强度的相对标准偏差(RSD)在4%左右,Pb略高,但也未超过6%。开放式LA-ICP-MS线扫描分析均匀样品NIST610可以获得稳定的分析信号,表明该分析方法和装置的设计不会对分析信号稳定性产生影响。

2.2 屏蔽气流速对氧化物产率和灵敏度的影响

为避免开放式剥蚀过程中分析物气溶胶颗粒向 四周扩散,采用氦气作为屏蔽气,从开放式样品采集 口的圆管夹层中吹出至样品表面,在剥蚀点周围形 成气帘,汇聚分析物气溶胶,阻隔空气,同时氦气还 具有改善激光剥蚀效率,并作为分析物气溶胶载气 的作用^[34-37]。屏蔽气流速过小,将无法完全聚拢由 剥蚀点产生的分析物气溶胶,使灵敏度偏低,也会导 致更多的空气随分析物气溶胶进入检测系统,导致



图 2 均匀标准样品 NIST610 表面线扫描开放式 LA – ICP – MS 分析代表元素信号图

Fig. 2 Representative elemental signals of uniform standard NIST610 by line scanning open LA – ICP – MS analysis

— 36 —

氧化物产率升高;而屏蔽气流速过大,则会吹散分析 物气溶胶,不利于提高灵敏度。本文以 NIST610 为 测试对象,选择最佳的屏蔽气流速。

LA – ICP – MS 分析通常以²⁴⁸ ThO⁺/²³² Th⁺ 来反 映氧化物产率,常规密闭式剥蚀池 LA – ICP – MS 分 析氧化物产率通常低于0.3%^[37]。图3 所示为开放 式 LA – ICP – MS 中改变屏蔽气(氦气)流速导致氧 化物产率的变化,当流速为 0mL/min 时,进入过多 空气会使氧化物产率达到 10%,随着载气流速的增 加,在开放式样品采集口与样品表面之间的气帘逐 渐形成,阻隔了空气,氧化物产率逐步降低。当屏蔽 气(氦气)流速达到 200~250mL/min 时,氧化物产 率降至最低,在0.2% 以下;随着屏蔽气流速的进一 步增加,氧化物产率略有升高后稳定在0.4% 左右。



图 3 屏蔽气(氦气)流速对氧化物产率的影响 Fig. 3 Effect of protective gas (He) flow rate on oxide yield

激光剥蚀产生的分析物气溶胶会在剥蚀点向四周发散,屏蔽气(氦气)起到汇拢分析物气溶胶的作用,裹挟气溶胶一并进入传输管路。如图4所示,当 屏蔽气流速为0mL/min时,信号强度最低,显示分



图4 屏蔽气(氦气)流速对分析物信号强度的影响

Fig. 4 Effect of protective gas (He) flow rate on analyte signal intensity

析物并不能完全地进入传输管路。随着屏蔽气流速的提高,对分析物气溶胶的传输效率也在提高,当载 气流速达到 250mL/min 时,信号强度达到最大,但 载气流速继续增加,超过管路的气体传输量,反而会 吹散分析物气溶胶和稀释分析物气溶胶浓度,造成 分析物信号下降。

综合屏蔽气流速对氧化物产率和分析物信号强度的影响,选定最佳的屏蔽气流速为250mL/min。

2.3 开放式 LA - ICP - MS 分析方法的准确性

本文对在釉彩中掺杂了 Pb、Cd、Co 等重金属元 素颜料的陶瓷圆盘样品进行了非破坏性的开放式 LA – ICP – MS 微区原位主微量元素分析。为验证 分析结果的准确性,再将样品破碎,置于常规密闭剥 蚀池,选择在开放式 LA – ICP – MS 分析点临近区域 进行常规密闭式 LA – ICP – MS 分析测试。两种方 法分析结果对比如图 5 所示,对于多数元素两者相 对误差都小于 10%,仅部分低含量元素(如 P、Be、



图 5 开放式 LA – ICP – MS 分析陶瓷样品结果与常规 LA – ICP – MS 分析结果对比

Fig. 5 Open LA - ICP - MS analyses of ceramic samples and comparison of results obtained from open and traditional LA - ICP - MS

— 37 —

Sc、Y、La、Sm、Eu、Dy、Hf、W 等)的相对误差超过 20%,显示所建立的开放式LA – ICP – MS 方法适合 应用于大尺寸陶瓷样品的非破坏性微区原位主微量 元素分析。分析结果显示陶瓷圆盘样品表层釉彩的 微区原位主微量元素含量特征非常相似,其中黑色 瓷片 B – 1 和 B – 2 主微量元素含量特征与作为空 白对照的无额外元素添加的白色瓷片 W – 1 几乎一 致,仅人为加入的 Pb、Co 元素含量更高,显示这三 片陶瓷圆盘釉彩可能采用相同原料;添加 Pb、Cd 元 素的 白底 黄条纹瓷片 C – 1 (白底部分编号 C – 1 – w,黄条纹部分编号 C – 1 – y)稀土元素含量 略低,显示其可能采用另一种釉彩原料烧制,而且 Pb、Cd 元素主要添加在黄条纹部分。

3 结论

采用开放式 LA – ICP – MS 方法测试大尺寸的 陶瓷样品微区原位主微量元素组成,可以有效避免 样品被破碎,其分析结果准确性与常规密闭式 LA – ICP – MS法相一致,由于不需要对样品进行切 割打磨等处理,测试效率也更高。与常规密闭式 LA – ICP – MS 法相比,该方法的最大优点是避免了测试 过程对样品的破坏,这对于获取文物、化石等珍稀样 品微区原位元素乃至同位素组成信息来说至关重要。

本研究中,为建立开放式 LA – ICP – MS 方法所 设计的开放式气溶胶样品采集口,是根据所使用的 激光系统尺寸,在实验室自行加工制备,结构简单, 而气体交换装置目前也成为成熟的商品化设备。因 此,本文建立的开放式LA – ICP – MS方法具有很好 的可推广性,能在其他同类 LA – ICP – MS 实验室实 现对大尺寸样品微区原位元素及同位素组成的快 速、非破坏性分析,具有较高的应用前景。

4 参考文献

— 38 —

- Detlef G, Hattendorf B. Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled mass spectrometry [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2005, 24 (3): 255 - 265.
- [2] Sylvester P J, Jackson S E. A brief history of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA ICP MS) [J]. Elements, 2016, 12 (5): 307 310.
- Liu Y S, Hu Z C, Li M, et al. Applications of LA ICP MS in the elemental analyses of geological samples [J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(32):3863 – 3878.
- [4] 杨文武,史光宇,商琦,等.飞秒激光剥蚀电感耦合等

离子体质谱在地球科学中的应用进展[J].光谱学与 光谱分析,2017,37(7):208-214.

Yang W W, Shi G Y, Shang Q, et al. Application of femtosecond (fs) laser ablation – inductively coupled plasma – mass spectrometry in Earth sciences [J]. Apectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37 (7): 208–214.

- [5] 吴石头,许春雪, Klaus S,等. 193nm ArF 准分子激光 系统对 LA - ICP - MS 分析中不同基体的剥蚀行为和 剥蚀速率探究[J]. 岩矿测试,2017,36(5):451-459.
 Wu S T, Xu C X, Klaus S, et al. Study on ablation behaviors and ablation rates of a 193nm ArF excimer laser system for selected substrates in LA - ICP - MS analysis[J]. Rock and Mineral Analysis,2017,36(5): 451-459.
- [6] 王辉,汪方跃,关炳庭,等.激光能量密度对 LA ICP MS 分析数据质量的影响研究[J]. 岩矿测试,2019, 38(6):609-619.
 Wang H, Wang F Y, Guan B T, et al. Effect of laser energy density on data quality during LA ICP MS measurement[J]. Rock and Mineral Analysis,2019,38 (6):609-619.
- [7] Zhang W, Hu Z C, Liu Y S, et al. In situ calcium isotopic ratio determination in calcium carbonate materials and calcium phosphate materials using laser ablation – multiple collector – inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chemical Geology, 2019, 522:16 – 25.
- [8] 宗克清,陈金勇,胡兆初,等. 铀矿 fs LA ICP MS 原位微区 U - Pb 定年[J]. 中国科学(地球科学), 2015,45(9):1304 - 1315.
 Zong K Q, Chen J Y, Hu Z C, et al. *In - situ* U - Pb dating of uraninite by fs - LA - ICP - MS[J]. Science China (Earth Sciences),2015,45(9):1304 - 1315.
- [9] Liao X H, Luo T, Zhang S H, et al. Direct and rapid multi – element analysis of wine samples in their natural liquid state by laser ablation ICPMS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020, 35:1071 – 1079.
- [10] Pozebon D, Scheffler G L, Dressler V L, et al. Review of the applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA - ICP - MS) to the analysis of biological samples [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2014, 29(12):2204 - 2228.
- [11] Limbeck A, Bonta M, Nischkauer W. Improvements in the direct analysis of advanced materials using ICP – based measurement techniques[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32(2):212-232.
- [12] Orellana F A, Gálvez C G, Roldán M T, et al. Applications of laser – ablation inductively – coupled

plasma – mass spectrometry in chemical analysis of forensic evidence [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2013,42:1-34.

- [13] Mueller W, Fietzke J. The role of LA ICP MS in palaeoclimate research [J]. Elements, 2016, 12 (5): 329 – 334.
- [14] Degryse P, Vanhaecke F. Status and prospects for quasi
 non destructive analysis of ancient artefacts via LA
 ICP MS[J]. Elements, 2016, 12(5):341 346.
- Bi M, Ruiz A M, Gornushkin I, et al. Profiling of patterned metal layers by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA ICP MS)
 [J]. Applied Surface Science, 2000, 158 (3 4): 197 204.
- [16] Feldmann I, Koehler C U, Roos P H, et al. Optimisation of a laser ablation cell for detection of hetero – elements in proteins blotted onto membranes by use of inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2006, 21 (10): 1006 – 1015.
- [17] Liu Y S, Hu Z C, Yuan H L, et al. Volume optional and low – memory (VOLM) chamber for laser ablation – ICP – MS: Application to fiber analyses [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2007, 22 (5): 582 – 585.
- [18] Li M, Hu Z C, Gao S, et al. Direct quantitative determin ations of trace elements in fine – grained whole rocks by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2011, 35:7 – 22.
- [19] Devos W, Moor C, Lienemann P. Determination of impurities in antique silver objects for authentication by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA - ICP - MS) [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1999, 14(4):621-626.
- [20] Asogan D, Sharp B L, O' Connor C J P, et al. An open, non – contact cell for laser ablation – inductively coupled plasma – mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009, 24(7):917 – 923.
- [21] Asogan D, Sharp B L, O' Connor C J P, et al. Numerical simulations of gas flows through an open, non – contact cell for LA – ICP – MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, 26(3):631–634.
- [22] Wagner B, Wojciech J. Open ablation cell for LA ICP
 MS investigations of historic objects [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, 26 (10): 2058 – 2063.
- [23] Glaus R, Koch J, Günther D. Portable laser ablation sampling

device for elemental fingerprinting of objects outside the laboratory with laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2012, 84 (12):5358 - 5364.

- [24] Kantor T, Kiraly E, Bertalan E, et al. Gas flow optimization studies on brass samples using closed and open types of laser ablation cells in inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2012, 68:46 – 57.
- [25] Nishiguchi K, Utani K, Fujimori E. Real time multielement monitoring of airborne particulate matter using ICP – MS instrument equipped with gas converter apparatus [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2008, 23 (8):1125 – 1129.
- [26] Ohata M, Nishiguchi K. Direct analysis of gaseous mercury in ambient air by gas to particle conversion – gas exchange ICPMS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017,32(4):717 – 722.
- [27] Ohata M, Nishiguchi K. Research progress on gas to particle conversion – gas exchange ICP – MS for direct analysis of ultra – trace metallic compound gas [J]. Analytical Sciences, 2018, 34(6):657 – 666.
- [28] Kovacs R, Nishiguchi K, Utani K, et al. Development of direct atmospheric sampling for laser ablation – inductively coupled plasma – mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010, 25 (2):142 – 147.
- [29] Tabersky D, Nishiguchi K, Utani K, et al. Aerosol entrain

 ment and a large capacity gas exchange device (Q
 GED) for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in atmospheric pressure air [J].
 Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2013, 28
 (6):831-842.
- [30] Wu C C, Burger M, Günther D, et al. Highly sensitive open – cell LA – ICPMS approaches for the quantification of rare earth elements in natural carbonates at parts – per – billion levels [J]. Analytica Chimica Acta, 2018, 1018:54 – 61.
- [31] 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, 257:34 – 43.
- [32] Liu Y S, Gao S, Hu Z C, et al. Continental and oceanic crust recycling induced melt peridotite interactions in the Trans North China Orogen: U Pb dating, Hf isotopes and trace elements in zircons of mantle xenoliths
 [J]. Journal of Petrology, 2010, 51:537 571.
- [33] 孟郁苗,黄小文,高剑峰,等.无内标-多外标校正激

光剥蚀等离子体质谱法测定磁铁矿微量元素组成 [J]. 岩矿测试,2016,35(6):585-594.

Meng Y M, Huang X W, Gao J F, et al. Determination of trace elements in magnetite by laser ablation – inductively coupled plasma – mass spectrometry using multiple external standards without an internal standard calibration [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35 (6):585 – 594.

- [34] Eggins S M, Kinsley L P J, Shelley J M G. Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP - MS[J]. Applied Surface Science, 1998, 127 - 129:278 - 286.
- [35] Günther D, Heinrich C A. Enhanced sensitivity in laser

ablation – ICP mass spectrometry using helium – argon mixtures as aerosol carrier [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1999, 14(9):1363–1368.

- [36] Horn I, Günther D. The influence of ablation carrier gasses Ar, He and Ne on the particle size distribution and transport efficiencies of laser ablation – induced aerosols: Implications for LA – ICP – MS [J]. Applied Surface Science, 2003, 207(1-4):144-157.
- [37] Luo T, Hu Z C, Zhang W, et al. Reassessment of the influence of carrier gases he and ar on signal intensities in 193nm excimer LA – ICP – MS analysis [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2018, 33 (10): 1655 – 1663.

In – situ Non – destructive Determination of Major and Trace Elements in Large Size Ceramic Samples by Open Laser Ablation Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry

ZHOU Fan^{1,2}, LI Ming¹, CHAI Xin – na^{1,2*}, HU Zhao – chu¹, LUO Tao¹, HU Sheng – hong³

- State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China;
- 2. Graduate School, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China;
- 3. School of Earth Sciences, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China)

HIGHLIGHTS

- The contents of 51 elements in the large size ceramic samples were determined *in situ* by an open LA ICP MS method.
- (2) There was no need to crush the large size samples during the detection.
- (3) An open sample collector was designed, and the flow rate of shielding gas was optimized.



ABSTRACT

BACKGROUND: Usually, laser ablation inductively coupled plasma – mass spectrometry (LA – ICP – MS) analysis is equipped with a closed ablation cell. It cannot be used for non – destructive analysis of the large – size samples which exceeds the size of the cell.

OBJECTIVES: To realize directly *in situ* non – destructive analysis of major and trace elements in the large – size samples.

METHODS: Based on the self – designed open sample collection port, combined with the gas exchange device, an open LA – ICP – MS analysis method was established. Taking the large – size ceramic disc sample as an example, samples can be directly determined for major and trace elements in an air environment without being broken.

RESULTS: Analyte aerosols produced by laser ablation were collected and sucked by open sample collector. The air in the aerosols was replaced *via* transfer tube by high purity argon in a gas exchange device, the analyte aerosols were then transferred into ICP – MS for detection. After non – destructive analyses by this method, large – size ceramic samples were broken and analyzed by traditional LA – ICP – MS. Relative deviations of most of 51 elements detected by the two methods were less than 10%. Only part of elements (such as P, Be, Sc, Y, La, Sm, Eu, Dy, Hf, W, etc.) had relative deviations higher than 20%, because of the extremely low contents.

CONCLUSIONS: The open LA – ICP – MS method is suitable for *in situ* non – destructive determination of major and trace elements in the large – size samples.

KEY WORDS: open laser ablation; large - size ceramic samples; non - destructive analysis; in situ