

范晨子, 孙冬阳, 赵令浩, 等. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法微区原位定量分析锂铍矿物化学成分[J]. 岩矿测试, 2024, 43(1): 87–100. DOI: [10.15898/j.ykcs.202305310072](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202305310072).

FAN Chenzi, SUN Dongyang, ZHAO Linghao, et al. *In situ* Quantitative Analysis of Chemical Composition of Lithium and Beryllium Minerals by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(1): 87–100. DOI: [10.15898/j.ykcs.202305310072](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202305310072).

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法微区原位定量分析锂铍矿物化学成分

范晨子^{1,2}, 孙冬阳¹, 赵令浩¹, 袁继海¹, 胡明月¹, 赵明²

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

2. 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 102628)

摘要: 锂、铍是当前全球战略性关键金属, 采用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)建立分析方法可以实现微区原位定量分析天然矿物样品中的锂、铍元素含量, 为锂铍资源高效利用以及赋存状态的研究提供分析技术支撑。锂辉石和绿柱石等矿物是提取锂、铍元素的主要原料, 微区分析常用的电子探针方法对于能量较低的轻元素难以准确定量, 而 LA-ICP-MS 方法亟待改进降低非基体匹配校准带来的基体效应提高分析的准确度和精密度。本文探讨了仪器工作条件(同位素选择及计数模式、载气 He 气流速、样品气 Ar 气流速、束斑直径、能量密度大小)和数据处理方法(外部标准物质、内标元素)对定量结果精密度和准确度的影响。实验结果表明: He 和 Ar 气体流速不仅会影响锂、铍信号强度, 而且适当降低载气 He 流速(0.6L/min)可以减小相对误差。增加束斑直径虽可以将数据精密度提高 10% 以上, 但是对于准确度影响不大; 对于绿柱石这类硬度高的透明矿物应提高能量密度(相对强度>75%, 通量>2.7J/cm²)以保证产生稳定剥蚀信号。测定⁷Li 时选择现有标准物质中含量较高的 GSE-1G 校准、⁹Be 选择 NIST610 校准, 以 Al 作为内标补偿元素, 计算结果相对误差较小。LA-ICP-MS 方法通过调整仪器工作条件和数据处理方法, 可以降低基体差异, 提高数据准确度, 解决微区原位准确定量分析锂、铍轻元素的难题, 为锂、铍资源的勘探开发和高效利用提供有力的技术支撑。但是也亟待开发高锂、铍含量的微区标准物质, 解决因现有标准物质与样品中含量差异造成的基体效应来进一步提高数据质量。

关键词: LA-ICP-MS; 锂矿物; 铍矿物; 气体流速; 束斑直径

要点:

- (1) He 气流速对于 LA-ICP-MS 定量分析锂辉石和绿柱石数据准确度影响较大。
- (2) 增加束斑直径有利于 LA-ICP-MS 定量分析锂辉石和绿柱石数据精密度。
- (3) 基体和含量匹配的校准物质更有利于 LA-ICP-MS 定量校准锂铍元素含量。

中图分类号: O657.63; P618.71; P618.72

文献标识码: A

锂、铍稀有金属是全球战略性的关键矿产资源, 因其特殊的性能在航空航天、核能、新能源汽车、光伏等高新产业中发挥着不可替代的作用^[1-3]。近年

来, 随着中国新一轮找矿战略行动的实施, 深入加强关键金属赋存规律研究及其开展有效开发利用具有重大的需求^[4]。锂、铍矿物是提取锂、铍元素的重

收稿日期: 2023-05-31; 修回日期: 2023-08-30; 接受日期: 2023-09-17

基金项目: 矿物加工科学与技术国家重点实验室开放基金(BGRIMM-KJSKL-2022-09); 中国地质调查局地质调查项目(DD20230265); 中国地质科学院基本科研业务费项目(JKYZD202324, CSJ-2022-01)

作者简介: 范晨子, 博士, 研究员, 从事矿物微区分析技术研究。E-mail: czfan2013@163.com。

要原料,常具有“稀”、“伴”和“细”的基本特征,开采利用上具有较大难度^[5]。因此,准确、原位定量分析锂、铍元素在各类矿物中的含量对于锂、铍关键金属资源赋存规律和加工利用工作的开展十分重要。

电子探针(EMPA)、二次电离质谱(SIMS)和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)是目前常用的微区原位成分分析方法。电子探针具备单个微米级微区、无损以及进行点、线、面分析等特点,是显微矿物鉴定的主要手段^[6]。但是电子探针分析锂、铍这种K线系特征X射线波长小于1.2nm、能量低于1keV的超轻元素,存在特征X射线容易被基体吸收、衰减程度大,峰位容易受干扰、易偏移等问题,难以准确定量^[7]。近年来,有学者通过配置针对超轻元素分析的大尺寸晶面间距的分光晶体以及兼具高灵敏度和高分辨率的约翰逊型全聚焦分光晶体,优化加速电压、束流、标样、峰位、上下背景等实验条件试图解决Be等超轻元素的分析问题,取得了一定的研究进展^[7-9]。二次电离质谱具有高空间分辨率(<50nm)、低检出限($10^{-6} \sim 10^{-9}$ 数量级)和高质量分辨率(>30000)的特征,能检出包括氢在内的所有元素和同位素^[10]。但是在定量分析中受到“基体效应”的严重阻碍,即各种因素影响了二次离子强度与元素浓度的直接比例^[11]。因此,SIMS分析中通常需要通过使用中高能离子和确定基体匹配校准物质上的相对离子产率来减小基体效应的影响,而目前由于缺乏适用于不同地质基体的校准物质,阻碍了二次离子质谱在轻元素分析检测中的应用^[12]。

LA-ICP-MS是20世纪90年代以来迅速发展起来的一种能对固体样品进行原位、微区元素和同位素定量分析和分布特征(面分布和深度分布)研究的显微技术,被广泛应用于矿床学、宝石学、生物学等方面的研究^[13-16]。目前报道的采用LA-ICP-MS方法对锂元素含量分析的研究更多地集中在锂电池、硼酸锂玻璃等材料研究方面^[17-18],仅有少量的研究对锂元素的LA-ICP-MS分析方法进行探讨。例如,Tiepolo等^[19]分析了一系列不同锂和铍含量的钙质角闪石,结果表明束斑大小为40 μm 时锂、铍在NIST612和NIST614中测量值和参考值之间的差距分别优于10%和20%,锂在2倍标准偏差水平上的重复率为10%,铍为20%,锂的检测限约为200ng/g,铍约为100ng/g。Tan等^[20]采用NIST610非基质匹配校准的LA-ICP-MS方法来确定锂辉石样品

的组成,研究结果表明载体气体流速对瞬时信号结构和LA-ICP-MS定量都有显著影响,通过设置参数Li₂O质量分数,可重复性可以提高到小于1%。报道的采用LA-ICP-MS方法对铍元素含量分析的研究目前主要集中在铍扩散处理红宝石、蓝宝石的研究上,用于对其中痕量的铍开展定量分析以及确定铍在红、蓝宝石中的赋存状态^[21-22]。尽管激光剥蚀过程中采样和电离过程是物理分离的,使得LA-ICP-MS相比SIMS的基体效应小,但是其定量的重复性和准确性仍然会受到基体相关元素分馏效应的影响,通常需要采用基体匹配的标样校准提高分析的准确性,而目前针对锂、铍等轻元素、高含量的微区标准物质匮乏^[17,23]。此外,LA-ICP-MS在检测低原子序数元素时也存在灵敏度低和背景值高的现象^[23]。

本文利用193nm ArF准分子剥蚀系统结合高分辨电感耦合磁质谱研究微区原位定量分析锂铍矿物化学成分的方法。通过评估不同激光剥蚀系统、激光能量密度、计数模式、同位素选择、束斑直径大小、气流流速、外部标准和内标元素对锂辉石和绿柱石样品定量分析实验结果的影响,并与其他整体检测分析方法以及理论标准值进行了比对,以期提供一种准确定量分析锂、铍元素含量的微区原位方法。

1 实验部分

1.1 实验样品

本文使用的样品包括电子探针分析用校准样品绿柱石C12、锂辉石K32,含量值由中国地质科学院矿产资源所电子探针微束分析实验室提供。另搜集了纯度较高、晶体较大的单矿物绿柱石B1、锂辉石L1用于实验分析。B1绿柱石采用X射线荧光光谱(XRF)、EMPA和碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)分别测定Si、Al、Be等化学成分;锂辉石L1采用XRF和大气压液体阴极辉光放电光谱仪分别测定Al、Si和Li等化学成分,上述4个样品的参考值见表1。分析选用外部标准物质为NIST610、GSE-1G和CGSG-4三个玻璃态标物。单矿物晶体样品通过环氧树脂固定在标准圆靶上并打磨抛光。

1.2 样品分析方法

LA-ICP-MS分析在国家地质实验测试中心完成。实验采用激光剥蚀系统为NewWave 193nm ArF准分子激光器和Element II电感耦合等离子体高分辨质谱仪。用于对比实验用激光剥蚀系统为UP-213型钕铝石榴石(Nd:YAG)固体激光器。等离子

表 1 锂辉石和绿柱石样品参考值

Table 1 Reference values of spodumene and beryl samples.

样品	Li ₂ O (%)	BeO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	数据来源
锂辉石	8.06	—	64.52	27.42	理论值
锂辉石 L1	7.89	—	61.54	26.34	Li 采用大气压液体阴极辉光放电光谱仪测定; Si、Al 采用 XRF 测定 中国地质科学院矿产资源所电子探针微束分析实验室提供参考数值
锂辉石 K32	7.92	—	64.15	27.12	
绿柱石	—	13.97	67.04	18.99	理论值
绿柱石 B1	—	12.80	63.77	18.12	Be 采用碱熔结合 ICP-OES 测定; Si 采用 EMPA 测定; Al 采用 XRF 测定 中国地质科学院矿产资源所电子探针微束分析实验室提供参考数值
绿柱石 C12	—	13.85	64.32	18.65	

注: “—”表示无数据, 下表同。

体稳定后进行参数调节, 使⁷Li、¹³⁹La、²³²Th 信号达到最强, 同时氧化物产率²³²Th¹⁶O/²³²Th 低于 0.3%, 采用低分辨模式。激光剥蚀在氦气氛围下进行, 混合氦气一起进入 ICP。常规分析从⁷Li 至²³⁸U 分析 49 个同位素分别为: ⁷Li、⁹Be、¹¹B、²³Na、²⁵Mg、²⁷Al、²⁹Si、³¹P、³⁹K、⁴⁴Ca、⁴⁹Ti、⁵¹V、⁵²Cr、⁵⁵Mn、⁵⁷Fe、⁵⁹Co、⁶⁰Ni、⁶⁵Cu、⁶⁶Zn、⁷¹Ga、⁷⁴Ge、⁸⁵Rb、⁸⁸Sr、⁸⁹Y、⁹¹Zr、⁹³Nb、¹¹⁸Sn、¹³³Cs、¹³⁷Ba、¹³⁹La、¹⁴⁰Ce、¹⁴¹Pr、¹⁴⁶Nd、¹⁴⁷Sm、¹⁵¹Eu、¹⁵⁷Gd、¹⁵⁹Tb、¹⁶³Dy、¹⁶⁵Ho、¹⁶⁶Er、¹⁶⁹Tm、¹⁷²Yb、¹⁷⁵Lu、¹⁷⁸Hf、¹⁸¹Ta、¹⁸²W、²⁰⁸Pb、²³²Th 和²³⁸U。在该质量范围内共发生 10 次磁场变换, 磁扫和电扫的总空置时间为 0.701s。信号积分时间选择为峰宽的 20%, 元素的测量停留时间为 5ms, 总测量时间为 0.245s, 一次全扫描的总时间为 0.946s。ICP-MS 和激光系统的工作参数见表 2。

每个 LA-ICP-MS 测量包括 20s 气体背景信号、40s 剥蚀样品信号和 30s 洗脱气体信号时间。每 10 个样品点分析前后插入 2 个 NIST610、2 个 GSE-1G、2 个 CGSG-4 点进行测试, 用于校正仪器漂移。数据校正采用外标结合内标法(I.S.)以及外标结合内标基体归一法(M.N.)进行定量计算^[24-25]。

表 2 典型 LA-ICP-MS 仪器工作参数

Table 2 The typical operating conditions for LA-ICP-MS.

等离子体质谱系统		激光剥蚀系统	
冷却气(Ar)流速	16.25L/min	激光波长	193nm、213nm
辅助气(Ar)流速	0.93L/min	能量密度	50%、75%、100%
样品气(Ar)流速	0.7~0.9L/min	激光频率	8Hz
RF 功率	1300W	载气(He)流速	0.6~0.8L/min
分辨率	300(低分辨率)	束斑直径	30μm、60μm、90μm
检测模式	计数(Counting)、 模拟(Analog)		

2 结果与讨论

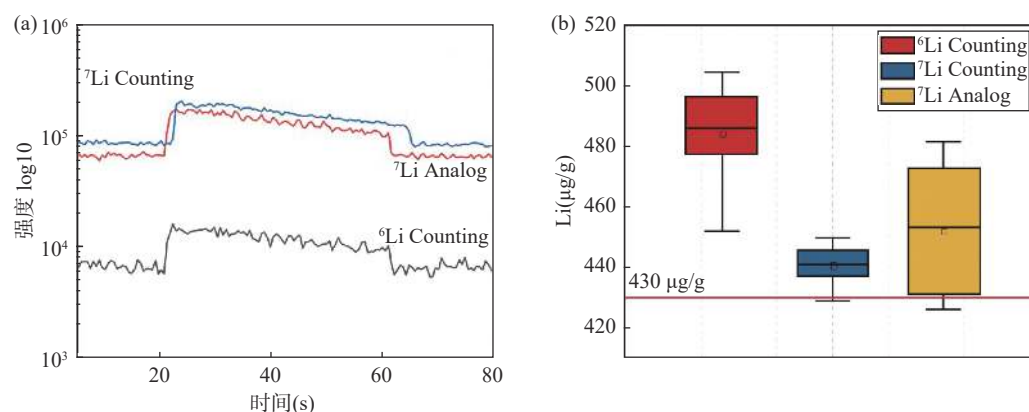
考虑到发生在激光剥蚀过程、传输过程和等离子体离子化过程中的基体效应与元素分馏效应是影响分析结果准确度的最主要因素^[26], 因此在本研究中主要探讨了同位素选择、激光参数、气体流速、标准物质对结果精密度和准确度的影响。

2.1 同位素选择及计数模式的影响

磁质谱在检测时通常在低信号强度时会采用计数模式(Counting), 在高信号强度时会采用模拟模式(Analog)。由于采用非基体匹配的外部标准包括 NIST610、GSE-1G、CGSG-4 中的 Li、Be 含量与实际锂、铍矿物中的含量具有数量级上的差别。因此, 为了避免由于计数模式转换带来的检测误差, 本实验首先考察了⁶Li、⁷Li 检测均采用 Counting 模式以及⁷Li 分别采用 Counting 或 Analog 模式下 NIST610 校准 GSE-1G 计算的结果。⁶Li 的自然界丰度为 7.53%, ⁷Li 为 92.47%, 因此⁷Li 的信号强度显著高于⁶Li, 图 1a 也显示出采用 Counting 和 Analog 模式对于⁷Li 计数的强度差别不显著。GSE-1G 中 Li 含量标准值为 430μg/g^[27], 对比 Counting 模式采用⁶Li 计算的平均值为 484.4μg/g, 精密度(相对标准偏差, RSD)为 3.89%, 准确度(相对误差, RE)为 12.65%; Counting 模式⁷Li 计算平均值为 440.7μg/g, RSD 为 1.52%, RE 为 2.50%; Analog 模式⁷Li 计算平均值为 452.2μg/g, RSD 为 4.99%, RE 为 4.91%。总体来说, 两种信号计算模式差别不显著, 但是采用丰度较高的⁷Li 对于测试信号的稳定性和强度更佳。

2.2 载气流速的影响

氦气是首选的剥蚀池内气体, 对于物质在激光剥蚀后的膨胀有着重要影响, 调整气流流速可以提高样品气溶胶的分散性以减少分析结果的误差^[28-29], 因此实验比较了 193nm 和 213nm 激光剥蚀系统中 He 气流速分别为 0.6、0.7 和 0.8L/min 情



a— ^6Li 、 ^7Li Counting 模式和 ^7Li Analog 模式下 NIST610 信号计数; b—三种模式下 NIST610 计算 GSE-1G 中 Li 含量值及偏差。

a—The intensity of ^6Li , ^7Li with Counting mode and ^7Li with Analog mode in NIST 610; b—The calculated Li content in GSE-1G with three modes using NIST610.

图1 同位素选择及计数模式对 Li 含量测试的影响

Fig. 1 Effects of isotope selection and detection mode on Li content measurement.

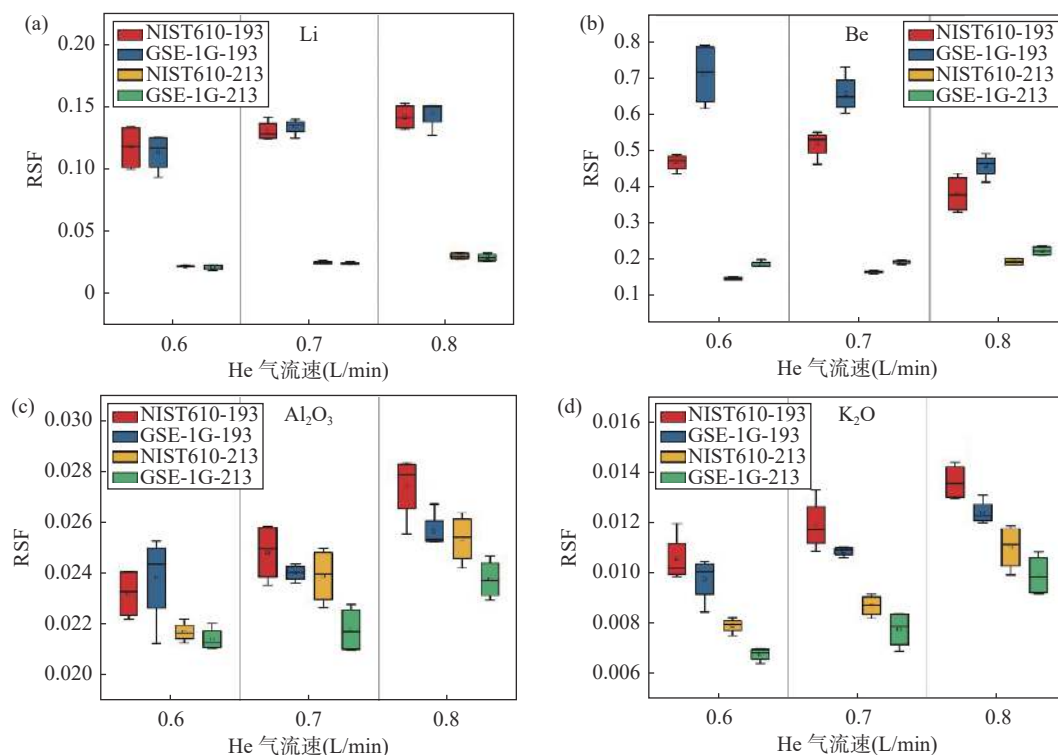


图2 He 流速对 Li(a)、Be(b)、 Al_2O_3 (c)、 K_2O (d)相对灵敏度因子(相对 SiO_2)的影响

Fig. 2 Effect of He on relative sensitivity factor (to SiO_2) of Li (a), Be (b), Al_2O_3 (c) and K_2O (d).

况下 NIST610 和 GSE-1G 中 Li(图 2a)、Be(图 2b)、 Al_2O_3 (图 2c)、 K_2O (图 2d)相对 SiO_2 灵敏度因子(RSF)和采用 NIST610 为外标、Si 为内标元素内标法和归一法计算的锂辉石、绿柱石元素含量(表 3)。随着同一条件下 He 气流速度的增加, Li、K、Al 等多个元素的相对灵敏度因子表现出增加的趋势, Be 元素受气流影响变化的趋势不显著。与此同时, Li、

Be 轻元素的含量随着气流增大出现增加, 特别是在采用 213nm 激光时相比 193nm 激光受气流影响更为显著, 在较大 He 流速下 Li、Be 含量呈现出显著的偏高, 锂辉石 K32 样品中 Li_2O 含量相对整体分析结果的误差从小于 1% 增加到 30%, 绿柱石 C12 中 BeO 含量相对误差从小于 5% 增加到 50% 以上。对比 Tan 等(2021)^[20] 的实验结果, 同样观察到较大

表 3 He 流速对锂辉石和绿柱石化学成分定量分析的影响

Table 3 Effect of He on quantitative analysis of spodumene and beryl chemical composition.

元素 (以氧化物计, %)	He 气流速 (L/min)	锂辉石 L1(<i>n</i> =6)激光波长 193nm				锂辉石 K32(<i>n</i> =10)激光波长 213nm			
		内标法 610 I.S.	1σ	归一法 610M.N.	1σ	内标法 610 I.S.	1σ	归一法 610M.N.	1σ
Li ₂ O	0.6	7.11	0.72	7.39	0.62	7.90	0.33	7.92	0.28
	0.7	7.10	0.27	7.76	0.86	10.34	0.37	9.67	0.38
	0.8	7.63	0.28	7.86	0.25	10.20	0.70	9.62	0.63
SiO ₂	0.6	61.54	—	64.09	1.48	64.15	—	64.28	0.96
	0.7	61.54	—	63.99	0.83	64.15	—	61.12	0.96
	0.8	61.54	—	63.43	0.41	64.15	—	61.15	0.88
Al ₂ O ₃	0.6	27.11	1.73	28.20	1.18	27.37	0.13	27.40	0.95
	0.7	26.68	0.88	27.90	0.69	29.33	1.41	28.80	0.85
	0.8	27.52	0.50	28.36	0.36	29.34	1.41	28.81	0.94

元素 (以氧化物计, %)	He 气流速 (L/min)	绿柱石 C12(<i>n</i> =6)激光波长 193nm				绿柱石 C12(<i>n</i> =8)激光波长 213nm			
		内标法 610 I.S.	1σ	归一法 610M.N.	1σ	内标法 610 I.S.	1σ	归一法 610M.N.	1σ
BeO	0.6	14.65	0.56	14.86	0.41	14.44	1.21	14.87	1.38
	0.7	15.45	0.74	15.35	0.57	15.11	0.44	15.71	0.97
	0.8	13.72	0.77	14.06	0.68	21.15	1.67	19.96	3.22
SiO ₂	0.6	63.77	—	64.76	0.79	63.77	—	62.55	1.32
	0.7	63.77	—	63.39	0.75	63.77	—	62.05	1.63
	0.8	63.77	—	65.14	0.90	63.77	—	58.93	2.97
Al ₂ O ₃	0.6	18.84	0.58	19.10	0.64	20.10	0.28	20.57	1.10
	0.7	19.07	0.72	19.79	0.41	19.11	0.88	20.27	0.79
	0.8	18.69	0.29	19.29	0.38	20.86	1.33	19.24	0.84

的 He 气流会引起 Li₂O/SiO₂ 质量比值的增加, 0.2L/min 的 He 气流可以达到最佳比值, 但在本工作中 He 气流应保持在 0.6L/min 以上以确保仪器信号的灵敏度和稳定性。

2.3 样品气(氦气)流速的影响

氦气常作为传输剥蚀离子的样品气, 对于剥蚀颗粒的传输特性有着重要影响^[30]。本工作比较了样品气流速分别为 0.7L/min、0.8L/min 和 0.9L/min 情况下 NIST610 和 GSE-1G 中 Li(图 3a)、Be(图 3b)、Al₂O₃(图 3c)、K₂O(图 3d)相对 SiO₂ 灵敏度因子和采用 NIST610 计算的锂辉石、绿柱石元素含量(表 4)。质谱仪在 Ar 流速 0.8L/min 条件下信号强度最佳, NIST610 中 ⁷Li 和 ⁹Be 信号强度分别约在 10⁶ 和 3×10⁵ 左右; 0.9L/min 强度次之, ThO/Th 的氧化物产率远大于日常优化值(0.2% ~ 0.3%), 达到 2% 左右; 0.7L/min 信号强度最弱, 但氧化物产率最低, 仅为 0.07%。可观察到几个标准物质中 Li、Al、K 元素相对 Si 的灵敏度因子在 0.8L/min 条件下最大, 0.9L/min 次之, 0.7L/min 最低; 而 Be 元素相对 Si 的灵敏度因子展现出随着气流增大降低的特征。然

而不同样品气流对于定量测定锂辉石和绿柱石的成分并未表现出显著的差别。

2.4 激光束斑直径的影响

本工作比较了 He 气流速均为 0.655L/min, 激光能量密度在 75%, 束斑直径分别为 30μm、60μm 和 90μm 条件下, 分析 Li(图 4a)、Be(图 4b)、K₂O(图 4c)和 Al₂O₃(图 4d)相对 SiO₂ 的灵敏度因子以及锂辉石 L1、绿柱石 B1 中定量分析含量的数据(表 5)。30μm 束斑直径条件下, NIST610、GSE-1G 和 CGSG-4 标样中 Li、Be、K₂O、Al₂O₃ 相对 SiO₂ 的灵敏度因子略大于 60μm 和 90μm, 并且展现出较大相对偏差; 随着束斑直径的增大, RSF 更加稳定, 精密度更高。束斑直径的增加主要增加了激光剥蚀时的剥蚀量^[31], 从 30μm 到 60μm 的情况下 ⁷Li、⁹Be 信号强度均呈现出数量级的上升, 在 30μm 条件下 NIST610 中 ⁷Li 信号强度约在 10³ ~ 10⁴ 之间, ⁹Be 信号强度约在 10³ 左右; 当束斑增大到 60μm 时 ⁷Li 和 ⁹Be 信号强度可分别增加到 10⁵ 和 10⁴ 左右, 当束斑增大到 90μm 时, ⁷Li 和 ⁹Be 信号强度持续增加, 但相比 60μm 条件下信号强度达不到数量级的增加。在

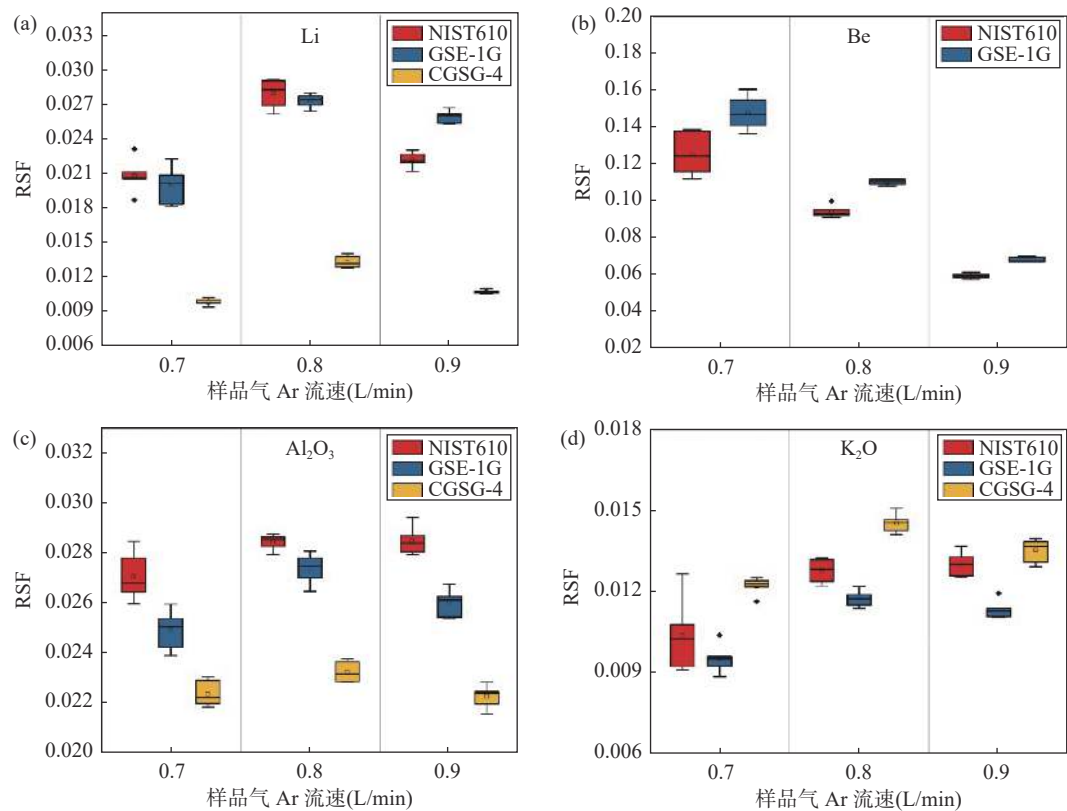


图3 样品气 Ar 流速对 Li(a)、Be(b)、Al₂O₃(c)、K₂O(d)相对灵敏度因子(相对 SiO₂)的影响
Fig. 3 Effect of sample gas Ar on relative sensitivity factor (to SiO₂) of Li (a), Be(b), Al₂O₃(c) and K₂O(d).

表 4 样品气 Ar 流速对锂辉石和绿柱石化学成分定量分析的影响

Table 4 Effect of sample gas Ar on quantitative analysis of spodumene and beryl chemical composition.

元素 (以氧化物计, %)	Ar 气流速 (L/min)	锂辉石 L1(n=6)				绿柱石 B1(n=6)			
		内标法 610 I.S.	1σ	归一法 610M.N.	1σ	内标法 610 I.S.	1σ	归一法 610M.N.	1σ
Li ₂ O	0.7	7.59	0.05	7.74	0.12	—	—	—	—
	0.8	8.01	0.10	8.20	0.23	—	—	—	—
	0.9	7.99	0.32	7.99	0.46	—	—	—	—
BeO	0.7	—	—	—	—	13.54	0.17	13.97	0.31
	0.8	—	—	—	—	13.69	0.14	13.91	0.28
	0.9	—	—	—	—	13.48	0.14	13.80	0.26
SiO ₂	0.7	61.54	—	62.83	0.51	63.77	—	65.77	0.73
	0.8	61.54	—	62.99	0.39	63.77	—	64.77	0.46
	0.9	61.54	—	61.64	1.72	63.77	—	65.29	0.59
Al ₂ O ₃	0.7	28.57	0.79	29.16	0.58	18.71	0.59	19.29	0.40
	0.8	27.64	0.36	28.30	0.24	19.39	0.38	19.69	0.26
	0.9	29.83	2.31	29.83	1.38	18.88	0.48	19.33	0.32

剥蚀锂辉石和绿柱石实际样品时, ⁷Li 和 ⁹Be 的信号强度变化也会表现出类似的现象。定量实测锂辉石 L1 和绿柱石 B1 含量与推荐含量的相对偏差并没有展现出与束斑直径大小的相关性, 但 Li、Be 的含量表现出在较小束斑时其测定值相对偏差较大的现象(表 5)。

2.5 激光能量密度的影响

采用 LA-ICP-MS 分析矿物元素含量时, 激光能量密度会影响样品的剥蚀速率, 从而影响测试过程的信号强度^[32]。本工作比较了 He 气流速均为 0.7L/min, 激光束斑在 30μm, 能量密度在 50%(通量约 1.60J/cm²), 75%(通量约 2.7J/cm²)和 100%(通量

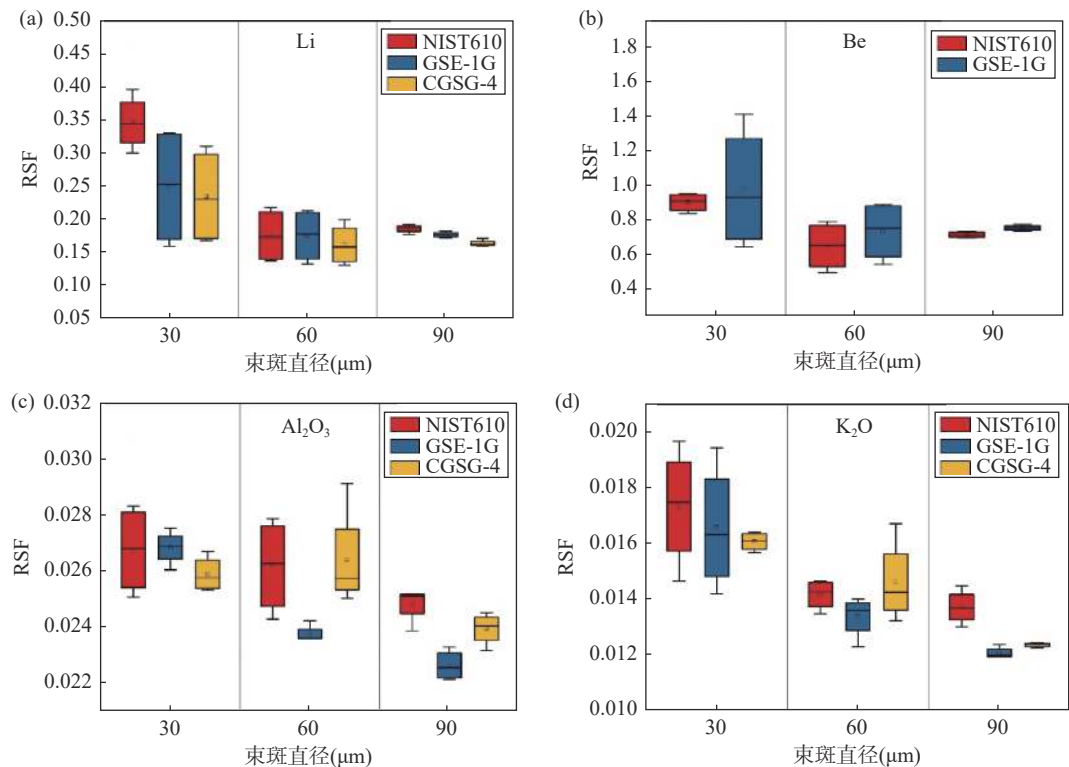


图4 不同束斑直径条件下 Li(a)、Be(b)、Al₂O₃(c)、K₂O(d)相对灵敏度因子(相对 SiO₂)

Fig. 4 Effect of spot size on relative sensitivity factor (to SiO₂) of Li(a), Be(b), Al₂O₃(c) and K₂O(d).

表 5 激光束斑大小对锂辉石和绿柱石化学成分定量分析的影响

Table 5 Effect of spot size on the quantitative analysis of spodumene and beryl chemical composition.

元素 (以氧化物计, %)	束斑大小 (μm)	锂辉石 L1(n=6)				绿柱石 B1(n=6)			
		内标法 610 I.S.	1σ	归一法 610M.N.	1σ	内标法 610 I.S.	1σ	归一法 610M.N.	1σ
Li ₂ O	30	7.22	0.15	8.43	1.75	—	—	—	—
	60	9.72	0.19	9.65	0.40	—	—	—	—
	90	8.21	0.15	8.40	0.33	—	—	—	—
BeO	30	—	—	—	—	15.32	1.26	15.15	1.02
	60	—	—	—	—	12.86	0.13	13.23	0.28
	90	—	—	—	—	15.39	0.13	15.53	0.28
SiO ₂	30	61.54	—	62.78	0.44	63.77	—	63.12	1.04
	60	61.54	—	61.08	0.59	63.77	—	65.65	1.02
	90	61.54	—	63.02	0.41	63.77	—	64.37	0.37
Al ₂ O ₃	30	27.94	0.66	28.49	0.49	20.39	0.53	20.17	0.39
	60	29.20	0.98	28.97	0.73	19.10	1.26	19.65	1.01
	90	27.58	0.64	28.23	0.51	18.33	0.31	18.50	0.25

约 3.16J/cm²)条件下分析 Li(图 5a)、Be(图 5b)、K₂O(图 5c)和 Al₂O₃(图 5d)相对于 SiO₂ 的灵敏度因子以及锂辉石 K32、绿柱石 B1 定量分析元素含量的数据(表 6)。虽然提高能量密度可使得⁷Li 和⁹Be 的信号强度有一定程度的增加,但远不及增加束斑直径的效果显著,尚未出现信号强度数量级程度的变化。NIST610、GSE-1G 和 CGSG-4 标样中 Li、Be、

K₂O、Al₂O₃ 相对 SiO₂ 的灵敏度因子受激光能量密度影响不显著,但 50% 的能量密度由于能量较低导致了剥蚀信号不稳定,引入相对较大的数据偏差。绿柱石的莫氏硬度约在 7.5~8 之间,对比王辉等(2019) [32] 报道相近硬度矿物黄玉可稳定剥蚀所需的最小激光能量密度约为 2J/cm²。本文实验当能量密度设置为 50% 时,能量密度低于 2J/cm²,193nm 激光出现了透

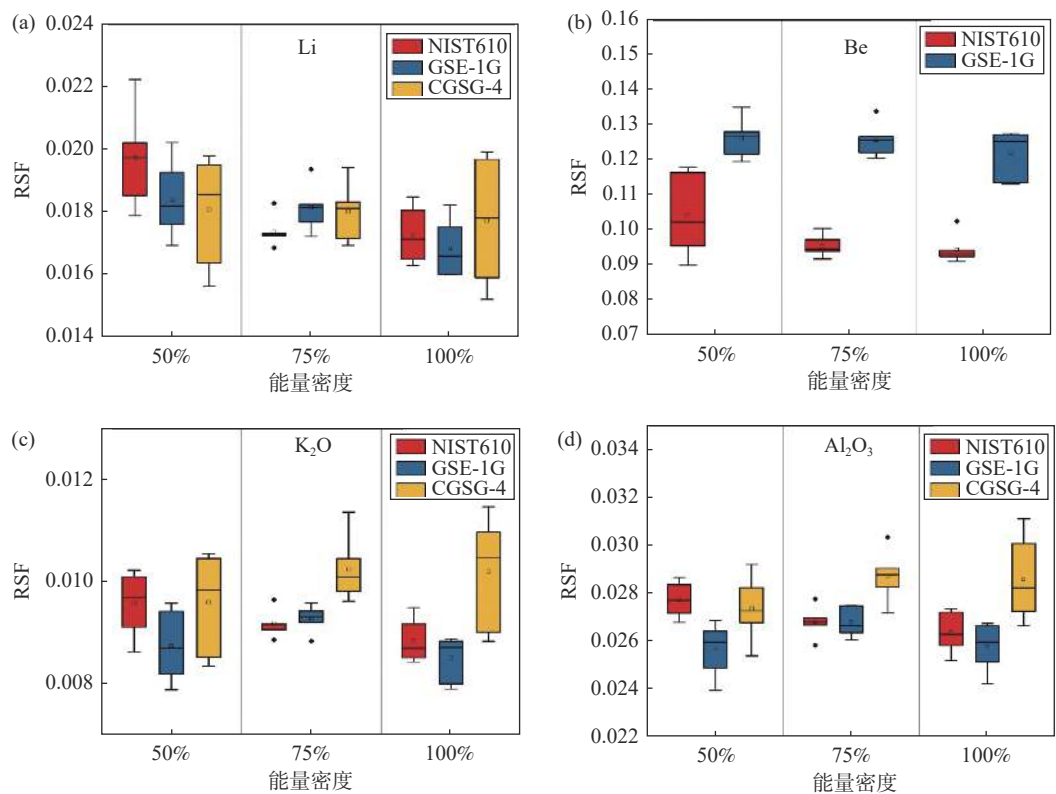


图5 不同激光能量密度条件下 Li(a)、Be(b)、Al₂O₃(c)、K₂O(d)相对灵敏度因子(相对 SiO₂)
Fig. 5 Effect of laser fluence on relative sensitivity factor (to SiO₂) of Li(a), Be(b), Al₂O₃(c) and K₂O(d).

表 6 激光能量密度对锂辉石和绿柱石化学成分定量分析的影响

Table 6 Effect of laser fluence on the quantitative analysis of spodumene and beryl chemical composition.

元素 (以氧化物计, %)	能量密度 (%)	锂辉石 K32(n=6)				绿柱石 B1(n=6)			
		内标法 610 I.S.	1σ	归一法 610M.N.	1σ	内标法 610 I.S.	1σ	归一法 610M.N.	1σ
Li ₂ O	50	7.04	0.20	6.67	0.68	—	—	—	—
	75	7.11	0.13	7.02	0.20	—	—	—	—
	100	7.14	0.05	7.15	0.14	—	—	—	—
BeO	50	—	—	—	—	—	—	—	—
	75	—	—	—	—	15.71	0.06	15.58	0.13
	100	—	—	—	—	13.45	0.15	13.85	0.40
SiO ₂	50	64.15	—	62.49	3.00	—	—	—	—
	75	64.15	—	63.39	0.42	63.77	—	63.21	0.37
	100	64.15	—	64.21	0.49	63.77	—	65.67	0.31
Al ₂ O ₃	50	30.91	3.08	30.42	2.31	—	—	—	—
	75	29.52	0.47	29.16	0.28	19.99	0.48	19.81	0.36
	100	28.27	0.87	28.29	0.65	18.40	0.34	18.95	0.32

明矿物绿柱石剥蚀不动的现象, 信号出现缺失以及波动剧烈的现象, 数据不可采用。提高激光能量数据的准确度和精密度会相对较好, 锂辉石 K32 中的 Li₂O 含量相对误差从 11% 左右提高到 9%, 绿柱石 B1 中的 BeO 含量相对误差可以从 20% 左右提高到 4%(表 6)。

2.6 外部标准样品和内标元素选择的影响

本工作比较了 He 气流速均为 0.7L/min、激光束斑在 30μm、能量密度在 100% 条件下, 采用 NIST610、GSE-1G、CGSG-4 外部标准分析锂辉石 K32 中 Li 元素, NIST610、GSE-1G 分析绿柱石 B1 中 Be 元素含量的数据。尽管 NIST610、GSE-1G 和 CGSG-4 是

目前本实验室 Li、Be 含量高的标准物质,但是与实际样品的含量存在数量级的差别,存在一定的基体效应并会展现出不同的元素分馏行为。分析锂辉石时采用 GSE-1G 标样多次测定的 Li_2O 含量更接近参考值,相对误差仅为 0.50%; NIST610 和 CGSG-4 测定的 Li_2O 含量的相对误差也处于可接受范围 ($\text{RE}<6\%$),但是采用 CGSG-4 测定的 Al_2O_3 含量值误差偏大。分析绿柱石 BeO 含量时采用 NIST610 标样更佳,与碱熔法 ICP-AES 测定值之间的相对误差约在 5% 左右,而采用 GSE-1G 分析误差较大(表 7)。

本实验也比较了载气流速均为 0.7L/min、激光束斑在 30 μm 、能量密度 100% 条件下,采用 NIST610 标样分别使用 Si 和 Al 作为内标元素计算实际样品中 Li 和 Be 元素含量的数据。选择 Al 作为内标元素计算的 Li 和 Be 含量较 Si 内标低,在本次工作中以 Al 计算的锂辉石 Li_2O 含量相对误差小于 2%,绿柱石 BeO 含量相对误差小于 6%(表 7)。但是由于标准物质中 Al 与 Si 以及其他部分元素含量具有一定的差距,若仪器信号不稳定时容易发生较大的波动继而导致数据结果的偏差。

2.7 分析条件与方法作用讨论

采用 LA-ICP-MS 方法分析锂、铍矿物最主要的问题是来源于基体效应。激光固体相互作用过程中涉及的所有过程都可能导致基体效应,包括激光参数、基体的物理化学性质、ICP 中的离子化条件等。

Kimura 等^[33]提出质量荷载是造成高频率和大束斑直径条件下轻同位素分馏提升的主要原因,当大量气溶胶进入 ICP 时,等离子体温度降低,导致气溶胶中轻同位素优先汽化,使得测量的同位素比值趋于轻同位素富集。Tan 等^[20]认为锂辉石相对标准物质中具有更高含量的易电离元素 Li,继而使得 Si 容易受到相对电离抑制,较高的电子数密度可能会降低样品中 Si 的灵敏度增益,并且增加气体流速会使得等离子体温度继续降低,导致在样品中的 Li/Si 分馏效应更为显著。但是 Míková 等^[34]认为空间电荷效应会使得动能较低的离子更容易散焦,轻质量同位素比重质量同位素更容易被排斥到离子束的外围,导致测得的同位素比值中重同位素更富集。

2.7.1 仪器工作条件作用讨论

在本工作中载气 He 气流对于锂辉石中 Li 的测定具有较显著的影响,与 Tan 的研究类似, Li 的电离能(Li 第一电离能 520.2 kJ/mol)较 Si 元素(Si 第一电离能 786.5kJ/mol)低,可能受质量荷载效应的影响使得 Li/Si 灵敏度因子在标准物质与样品中因含量差异随着气流变化的程度存在不一致的现象。但气流对于绿柱石中 Be 测定的影响并不具有线性关系,可能受 Be 高电离能的影响(Be 第一电离能 899.5kJ/mol);但相比 193nm 激光,在 213nm 条件下 Be 同位素在高载气流速下富集较为显著。由于 213nm 激光产生的剥蚀坑热效应通常比 193nm 激光

表 7 不同外部标准物质和内标元素对锂辉石和绿柱石化学成分定量分析的影响

Table 7 Effects of external standards and internal standard element on the quantitative analysis of spodumene and beryl chemical composition.

元素 (以氧化物计, %)	外部标准	锂辉石 K32(<i>n</i> =6)		绿柱石 B1(<i>n</i> =6)	
		内标法 I.S.	相对误差 (%)	内标法 I.S.	相对误差 (%)
Li ₂ O	NIST610	8.16	3.03	—	—
	GSE-1G	7.96	0.50	—	—
	CGSG-4	8.38	5.81	—	—
BeO	NIST610	—	—	13.45	5.01
	GSE-1G	—	—	17.38	35.78
Al ₂ O ₃	NIST610	28.27	4.24	18.40	1.65
	GSE-1G	27.65	1.96	18.01	0.61
	CGSG-4	30.65	13.02	—	—

元素 (以氧化物计, %)	内标元素	锂辉石 K32(<i>n</i> =6)				绿柱石 B1(<i>n</i> =6)			
		内标法 610 I.S.	相对误差 (%)	归一法 610M.N.	相对误差 (%)	内标法 610 I.S.	相对误差 (%)	归一法 610M.N.	相对误差 (%)
Li ₂ O	Si	8.19	3.41	8.11	2.39	—	—	—	—
	Al	7.88	0.50	8.07	1.89	—	—	—	—
BeO	Si	—	—	—	—	13.08	2.19	13.54	5.78
	Al	—	—	—	—	13.07	2.11	13.53	5.70

强,气流增大可能对等离子体温度降低的影响较大,可能趋于向轻同位素富集。束斑直径大小通常会影响到气溶胶颗粒的均匀性以及引入 ICP 中的样品量^[35-36], 30 μm 束斑直径增加到 60 μm ,标准物质中 Li/Si 和 Be/Si 相对灵敏度因子降低,而从 60 μm 束斑直径增加到 90 μm , Li/Si 和 Be/Si 相对灵敏度因子变化不大。考虑到束斑直径大小对于锂辉石和绿柱石化学成分定量分析的影响没有显著的关联,本研究认为标准物质中 Li/Si 和 Be/Si 相对灵敏度因子的变化可能受到元素分馏和仪器漂移的影响,较大的进样量可能可以减小这些作用。对于类似绿柱石这类硬度大、浅色透明的矿物需要高的激光能量密度进行剥蚀,当激光能量密度能够有效地剥蚀样品时,数据的整体质量差距接近。

2.7.2 数据处理方法作用讨论

通常采用基体匹配的参考材料作为外部标准物质能够更好地解决基体效应,然而在实际工作锂、铍天然矿物尚没有很好的基体匹配参考物质校准。元素含量和不同的矿物晶体结构,都可能导致矿物与激光或离子束相互作用的不同,产生强烈的基体效应。本实验室现有玻璃态标准物质 GSE-1G、NIST610 和 CGSG-4 中 Li 含量分别为 $430\pm 60\mu\text{g/g}$ 、 $468\pm 24\mu\text{g/g}$ 和 $1120\pm 70\mu\text{g/g}$; GSE-1G 和 NIST610 中 Be 含量分别为 $490\pm 80\mu\text{g/g}$ 和 $476\pm 31\mu\text{g/g}$ ^[27],与天然锂、铍矿物样品均有数量级上的差异。多次实验的结果表明,采用 GSE-1G 校准 Li、NIST610 校准 Be 数据的准确度相对较好。在计算方法上本工作采用相对灵敏度因子来降低基体效应,相对灵敏度因子经过了内标的标准化补偿可以更好地减小标样与未知样之间的差异^[37]。Al 也是锂、铍矿物中重要的主量元素,采用²⁷Al 作为内标元素比采用²⁹Si 计算 Li、Be 的数据准确度更好,可能是由于 Al 的电离能较低(Al 第一电离能为 577.5kJ/mol),Al 的离子化程度比 Si 会更好。Al 在几个标样中含量不及 Si,例如 NIST610 中 SiO₂ 含量 69.7%, Al₂O₃ 含量 1.95%,当仪器稳定状态不佳的时候以 Al 作为内标补偿引起的其他数据波动会大于 Si,因此需要在仪器稳定的时候才能采用 Al 作为内标。此外,由于目前没有符合规范的锂、铍矿物微区用标准物质,本工作中用于验证的样品存在一定的不均匀性,在采用 X 射线荧光光谱、溶液 ICP-AES 或阴极辉光放电光谱测定给出的成分含量代表了整体的分析信息,与微区分析

结果存在一定的偏差。通过相对灵敏度因子可以将外标和样品结合起来,采用总量基体归一方法可以避免因内标元素参考值不均匀或不准确造成的分析误差,并且校准整体的因基体造成的系统偏差,但是总量基体归一方法不适用于锂云母等测定元素含量加和达不到 100% 的含水矿物。

3 结论

采用 LA-ICP-MS 对以锂辉石、绿柱石为代表的天然矿物中锂、铍元素开展了仪器工作条件探索和微区定量方法开发。仪器工作条件探讨了同位素选择及计数模式、载气(He 气)流速、样品气(Ar 气)流速、束斑直径大小、激光能量密度,数据处理方法探讨了外部标准物质、内标元素选择以及定量方法对数据质量的影响,并与整体分析方法的测定数值以及理论值等进行了比对。结果显示,检测时采用计数模式和模拟模式不会对数据质量造成影响;载气和样品气流速均会影响 Li/Si 和 Be/Si 的相对灵敏度因子,He 气流速较低的情况下测定天然矿物中的锂、铍含量准确度更高,213nm 激光条件相比 193nm 激光受载气流速影响更为显著。束斑直径从 30 μm 增加到 60 μm 显著增加了 Li、Be 检测信号强度,但对于数据的准确度无相关性。激光能量密度 50%(通量约 1.60J/cm²)时,绿柱石出现了剥蚀不动的现象,因此对于硬度高的透明矿物需提高能量密度(>75%,通量约 2.7J/cm²)以确保稳定性。测定 Li 时分析丰度较高的⁷Li 同位素、采用 GSE-1G 标样以及 Al 作为内标元素数据准确度更高;测定 Be 时分析⁹Be 同位素、采用 NIST610 标样以及 Al 作为内标元素数据准确度更高,但是采用 Al 作为内标元素仅适用于仪器信号稳定的情况。

采用 LA-ICP-MS 方法可以解决目前电子探针等其他微区方法难以准确定量分析锂、铍矿物化学成分难题,为开展战略性锂、铍资源赋存状态、成矿富集机理等方面的研究提供强有力的技术支撑。然而现有微区标准物质与实际天然样品中含量的显著差距是造成 LA-ICP-MS 微区定量分析 Li、Be 元素的主要问题。尽管通过调节仪器工作参数和采用减小基体效应的内标元素补偿计算方法可以有效地提高数据的精密度和准确度,但是开发高锂、铍含量的微区标准物质是下一步亟待开展的必要工作。

In situ Quantitative Analysis of Chemical Composition of Lithium and Beryllium Minerals by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

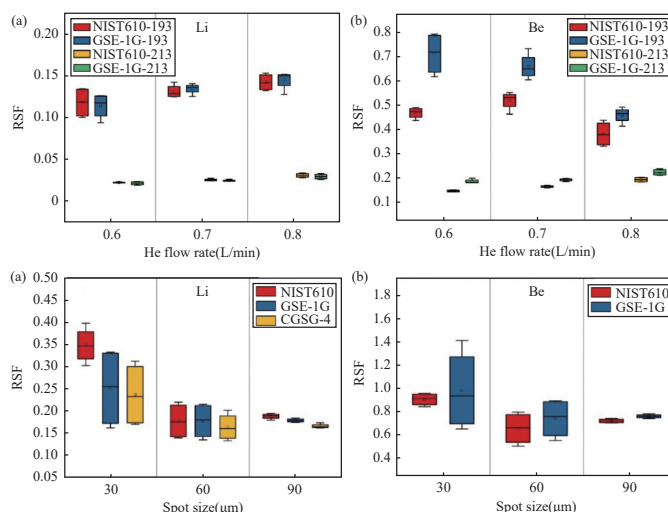
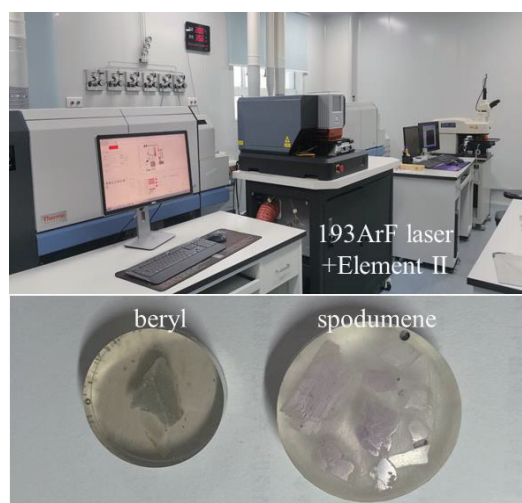
FAN Chenzi^{1,2}, SUN Dongyang¹, ZHAO Linghao¹, YUAN Jihai¹, HU Mingyue¹, ZHAO Ming²

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing 102628, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Helium gas flow rate has great influence on the accuracy of quantitative analysis of spodumene and beryl chemical composition by LA-ICP-MS.
- (2) The increase of beam spot diameter is helpful for the precision of quantitative analysis of spodumene and beryl chemical composition by LA-ICP-MS.
- (3) The matrix and content matching calibration materials are more conducive to quantitative calibration of lithium and beryllium by LA-ICP-MS.



ABSTRACT: Lithium and beryllium are the strategic key metals and the minerals such as spodumene and beryl are the main raw materials for extracting lithium and beryllium elements. In order to accurately analyze the minerals by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS), the quantitative analytical procedure needs to be improved to reduce the matrix effect caused by non-matrix matching calibration. In the research, a New Wave 193nm ArF excimer laser and an Element II high resolution inductively coupled plasma-mass spectrometer were used and the working parameters of the instrument optimized. The analytical results show that Li and Be light elements can quantitatively be determined by the suggested method. The BRIEF REPORT is available for this paper at <http://www.ykcs.ac.cn/en/article/doi/10.15898/j.ykcs.202305310072>.

KEY WORDS: LA-ICP-MS; lithium mineral; beryllium mineral; gas flow; laser spot size

BRIEF REPORT

Significance: Lithium and beryllium are strategic key metals worldwide. Minerals such as spodumene and beryl are the main raw materials containing lithium and beryllium elements. The electron probe method commonly used in micro-areas cannot accurately quantify light elements with low energy. Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) needs to be improved to reduce the matrix effect caused by non-matrix matching calibration and improve the accuracy and precision of analysis. We developed an *in situ* quantitative analysis method of lithium and beryllium elements in natural mineral samples by LA-ICP-MS in order to give analytical technical support for the efficient utilization of lithium and beryllium resources. Our results indicate that LA-ICP-MS can be used to determine Li and Be light elements quantitatively in minerals by optimizing the working parameters of the instrument, especially the flow rate of He and the quantitative calibration method. It provides strong technical support for the study of the occurrence state and metallogenic enrichment mechanism of strategic lithium and beryllium resources.

Methods: A New Wave 193nm ArF excimer laser and an Element II inductively coupled plasma high resolution mass spectrometer were used. The laser ablation system used in the comparison experiment was UP213 Nd:YAG garnet solid laser. The samples used here included beryl C12 and spodumene K32 calibration samples, the content values of which were provided by the Electron Probe Microbeam Analysis Laboratory of Mineral Resources Institute, Chinese Academy of Geological Sciences. In addition, the minerals beryl B1 and spodumene L1 with high purity and large crystal size were collected for experimental analysis. The chemical constituents Si, Al and Be of beryl B1 were determined by X-ray fluorescence spectrometry (XRF), electron probe microanalysis (EPMA) and alkali fusion inductively coupled plasma-optical mass spectrometry (ICP-OES), respectively. The chemical composition of Li, Si and Al in spodumene L1 were determined by XRF and atmospheric pressure liquid cathode glow discharge spectrometer. The external reference materials used for LA-ICP-MS were NIST610, GSE-1G and CGSG-4.

Data and Results: The effects of LA-ICP-MS instrument working conditions (isotope selection and counting mode, He flow rate, Ar flow rate, beam spot diameter, energy density) and data processing methods (external reference material, internal standard element) on the precision and accuracy of Li and Be quantitative analysis results were discussed. The experimental results show that the flow rate of He and Ar gas not only affects the signal intensity of Li and Be, but also the relative error can be reduced by appropriately reducing the flow rate of He (0.6L/min). The ionization energy of Li (first ionization energy of Li 520.2kJ/mol) is lower than that of Si (786.5kJ/mol). The effect of mass loading would make the relative sensitivity factor of Li/Si in the standard material and samples vary, with the airflow inconsistent due to different contents. Although increasing the beam spot diameter can increase the data precision by more than 10%, it has little effect on the accuracy. However, the size of the beam spot diameter often affects the uniformity of aerosol particles and the amount of sample introduced into the ICP, which may reduce the effects of elemental fractionation and instrument drift. For transparent minerals with high hardness such as beryl, the energy density (relative strength >75%, fluence >2.7J/cm²) should be increased to ensure effective ablation. GSE-1G, which has a higher content in existing standards, was selected for calibration of ⁷Li, and NIST610 was selected for calibration of ⁹Be, and Al was used as the internal standard compensation element. However, the content of Al is less than Si in these standard samples. So, it is necessary to use Al as the internal standard element when the instrument is running stably.

参考文献

[1] 张苏江, 张彦文, 张立伟, 等. 中国锂矿资源现状及其可持续发展策略[J]. 无机盐工业, 2020, 52(7): 1-7.

Zhang S J, Zhang Y W, Zhang L W, et al. Present

situation and sustainable development strategy of China's lithium resources[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(7): 1-7.

[2] 邓伟, 颜世强, 谭洪旗, 等. 我国铍矿资源概况及选矿

- 技术研究现状[J]. 矿产综合利用, 2023(1): 148–154.
- Deng W, Yan S Q, Tan H Q, et al. General situation of beryllium ore resources and research status of mineral processing technology in China[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023(1): 148–154.
- [3] 李晓峰, 韦星林. 稀有金属锂铍矿床研究中的几个关键科学问题——代序[J]. 岩石学报, 2022, 38(7): 1843–1847.
- Li X F, Wei X L. The key scientific problems for the research on the rare metal lithium-beryllium deposits[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2022, 38(7): 1843–1847.
- [4] 陈振宇, 李建康, 周振华, 等. 硬岩型锂-铍-铌-钽资源工艺矿物学评价指标体系[J]. 岩石学报, 2023, 39(7): 1887–1907.
- Chen Z Y, Li J K, Zhou Z H, et al. Study on process mineralogical evaluation index system of hard rock lithium-beryllium-niobium-tantalum mineral resources [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2023, 39(7): 1887–1907.
- [5] 肖仪武, 叶小璐, 冯凯, 等. “四稀”金属矿工艺矿物学研究技术现状与展望[J]. 矿冶, 2022, 31(3): 6–13.
- Xiao Y W, Ye X L, Feng K, et al. Current situation and prospect of “Four Rare” process mineralogy research technology[J]. *Mining and Metallurgy*, 2022, 31(3): 6–13.
- [6] 张凤英, 黄巧燕. 电子探针在工艺矿物学研究中的应用[J]. 地质论评, 2023, 69(S1): 457–460.
- Zhang F Y, Huang Q Y. Application of electron probe in technological mineralogy[J]. *Geological Review*, 2023, 69(S1): 457–460.
- [7] 张文兰, 车旭东, 王汝成, 等. 超轻元素铍的电子探针定量分析最佳条件探索: 以绿柱石为例[J]. 科学通报, 2020, 65(28–29): 3205–3216.
- Zhang W L, Che X D, Wang R C, et al. Optimum conditions for quantitative analysis of beryllium by electron probe microanalysis: A case study of beryl[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2020, 65(28–29): 3205–3216.
- [8] 吴润秋, 饶灿, 王琪, 等. 关键金属铍的电子探针分析[J]. 科学通报, 2020, 65(20): 2161–2168.
- Wu R Q, Rao C, Wang Q, et al. Electron probe microanalysis of the key metal beryllium[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2020, 65(20): 2161–2168.
- [9] 赵同新, 陈文迪, 殷婷, 等. 电子探针对含 Be 矿物绿柱石的定量分析[J]. 矿物学报, 2020, 40(2): 169–175.
- Zhao T X, Chen W D, Yin T, et al. EMPA quantitative analysis of beryllium mineral beryl[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2020, 40(2): 169–175.
- [10] 王梦琴, 蔡克大, 李展平. 飞行时间二次离子质谱 (TOF-SIMS) 在矿物包裹体研究中的应用[J]. 岩石矿物学杂志, 2023, 42(3): 451–464.
- Wang M Q, Cai K D, Li Z P. Application of time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) in the study of mineral inclusions[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2023, 42(3): 451–464.
- [11] Otto S K, Moryson Y, Krauskopf T, et al. In-depth characterization of lithium-metal surfaces with XPS and TOF-SIMS: Toward better understanding of the passivation layer[J]. *Chemistry of Materials*, 2021, 33(3): 859–867.
- [12] Ottolini L, Cámara F, Hawthorne F C, et al. SIMS matrix effects in the analysis of light elements in silicate minerals: Comparison with SREF and EMPA data[J]. *American Mineralogist*, 2002, 87: 1477–1485.
- [13] Zhou C, Yang Z, Sun H, et al. LA-ICP-MS trace element analysis of sphalerite and pyrite from the Beishan Pb-Zn ore district, South China: Implications for ore genesis[J]. *Ore Geology Reviews*, 2022, 150: 105128.
- [14] Abmadjan A, Kitawaki H. Applications of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) to gemology[J]. *Gems and Gemology*, 2006, 42(2): 98–118.
- [15] Chew D, Drost K, Marsh J H, et al. LA-ICP-MS imaging in the geosciences and its applications to geochronology[J]. *Chemical Geology*, 2021, 559: 119917.
- [16] Chen J, Wang R, Ma M, et al. Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS)-based strategies applied for the analysis of metal-binding protein in biological samples: An update on recent advances[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2022, 414(24): 7023–7033.
- [17] Harte P, Evertz M, Schwieters T, et al. Adaptation and improvement of an elemental mapping method for lithium ion battery electrodes and separators by means of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2019, 411: 581–589.
- [18] Conrey R M, Bailey D G, Singer J W, et al. Combined use of multiple external and internal standards in LA-ICP-MS analysis of bulk geological samples using lithium borate fused glass[J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2023, 23(2): geochem2023-001.
- [19] Tiepolo M, Zanetti A, Vannucci R. Determination of lithium, beryllium and boron at trace levels by laser ablation-inductively coupled plasma-sector field mass spectrometry[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2005, 29(2): 211–224.
- [20] Tan X, Koch J, Günther D, et al. *In situ* element analysis of spodumenes by fs-LA-ICPMS with non-matrix-matched calibration: Signal beat and accuracy[J].

- Chemical Geology*, 2021, 583: 120463.
- [21] Monarumit N, Lhuamporn T, Sakkaravej S, et al. The color center of beryllium-treated yellow sapphires[J]. *Journal of Physics Communications*, 2020, 4(10): 105018.
- [22] Monarumit N, Lhuamporn T, Satitkune S, et al. Effect of beryllium heat treatment in synthetic ruby[J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2019, 86: 486–492.
- [23] Kent A, Ungerer C. Analysis of light lithophile elements (Li, Be, B) by laser ablation ICP-MS: Comparison between magnetic sector and quadrupole ICP-MS[J]. *American Mineralogist*, 2006, 91(8-9): 1401–1411.
- [24] 胡明月, 何红蓼, 詹秀春, 等. 基体归一定量技术在激光烧蚀-等离子体质谱法锆石原位多元素分析中的应用[J]. *分析化学*, 2008, 36(7): 947–953.
- Hu M Y, He H L, Zhan X C, et al. Matrix normalization for *in-situ* multi-element quantitative analysis of zircon in laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2008, 36(7): 947–953.
- [25] 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.
- [26] 孟久灵. 纳秒激光剥蚀行为影响剥蚀过程中基体效应和元素分馏效应物理机制[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2023: 1-8.
- Meng J L. Nanosecond laser ablation behavior affecting the physical mechanism of matrix effect and element fractionation effect during ablation[D]. Wuhan: China University of Geoscience (Wuhan), 2023: 1-8.
- [27] 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.
- [28] 谭细娟, 郭超, 凤永刚, 等. 激光剥蚀系统气体流速变化对 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 定年精度的影响[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(4): 554–563.
- Tan X J, Guo C, Feng Y G, et al. Effect of gas flow rates in laser ablation system on accuracy and precision of zircon U-Pb dating analysis by LA-ICP-MS[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(4): 554–563.
- [29] 周亮亮, 魏均启, 王芳, 等. LA-ICP-MS 工作参数优化及在锆石 U-Pb 定年分析中的应用[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(4): 350–359.
- Zhou L L, Wei J Q, Wang F, et al. Optimization of the working parameters of LA-ICP-MS and its application to zircon U-Pb dating[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(4): 350–359.
- [30] Luo T, Hu Z, Zhang W, et al. Reassessment of the influence of carrier gases He and Ar on signal intensities in 193 nm excimer LA-ICP-MS analysis[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(10): 1655–1663.
- [31] 吴石头, 许春雪, Klaus Simon, 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, Simon K, 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.
- [32] 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.
- [33] Kimura J I, Chang Q, Ishikawa T, et al. Influence of laser parameters on isotope fractionation and optimisation of lithium and boron isotope ratio measurements using laser ablation-multiple Faraday collector-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(11): 2305–2320.
- [34] Míková J, Košler J, Wiedenbeck M. Matrix effects during laser ablation MC-ICP-MS analysis of boron isotopes in tourmaline[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(5): 903–914.
- [35] Diwakar P K, Gonzalez J J, Harilal S S, et al. Ultrafast laser ablation ICP-MS: Role of spot size, laser fluence, and repetition rate in signal intensity and elemental fractionation[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(2): 339–346.
- [36] 胡子奇, 张德贤, 刘磊. 束斑直径和能量密度对锆石 U-Pb 定年准确度的影响研究[J]. *现代地质*, 2023, 37(3): 722–732.
- Hu Z Q, Zhang D X, Liu L. Discussion on spot size and energy density affecting zircon U-Pb dating precision[J]. *Geoscience*, 2023, 37(3): 722–732.
- [37] 袁继海, 詹秀春, 孙冬阳, 等. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱分析硅酸盐矿物基体效应的研究[J]. *分析化学*, 2011, 39(10): 1582–1588.
- Yuan J H, Zhan X C, Sun D Y, et al. Investigation on matrix effects in silicate minerals by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 39(10): 1582–1588.