

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 测定岩石样品中稀土元素

罗彦¹, 刘勇胜¹, 胡圣虹¹, 高山^{1,2}

(1. 国土资源部壳幔体系组成、物质交换及动力学开放研究实验室, 湖北武汉 430074;
2. 西北大学地质系, 陕西西安 710069)

摘要: 以 NIST612 玻璃标准为外标校正物质, 采用⁴²Ca 为内标校正灵敏度漂移、基体效应、剥蚀效率及进样量的变化。将 LSX-200 激光剥蚀进样系统与 POEMSIII 电感耦合等离子体质谱仪联用, 对国际标准物质 BCR-2(玄武岩)及国内标准物质 GSR-11(花岗岩)玻璃熔饼进行了稀土元素的测定, 建立了 LA-ICP-MS 整体分析岩石样品中稀土元素的方法。结果表明, 绝大多数稀土元素准确度优于 15%, 测定精度(RSD)小于 10%。稀土元素的检出限(LOD)在 21.4×10^{-9} ~ 231.6×10^{-9} 之间, 样品分析速度为 20 样品/h。在 Excel 软件下用 VBA 语言编制宏, 实现了脱机数据处理的自动化, 极大提高了工作效率。

关键词: 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱; 岩石样品测定; 稀土元素; 数据处理。

中图分类号: P59 文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2001)05-0508-05

作者简介: 罗彦(1975-), 女, 现于中国地质大学(武汉)攻读地球化学博士学位。

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)微区分析技术具有空间分辨率好(5~10 μm)、灵敏度高、检出限低(低于 10⁻⁶级)、氧化物及多原子离子干扰少的优势^[1], 因此可对样品进行原位(in situ)、实时(real time)、快速测定, 并能提供同位素比值信息。近年来, 随着商品化紫外(UV)激光剥蚀系统的出现及其与 ICP-MS 联用技术的日臻完善, LA-ICP-MS 已作为一门新的微区定量分析技术而被广泛地应用于地质、冶金、环境、生物、化学等领域。

Perkins 等^[2] 尝试用红外激光 ICP-MS 以压片法及熔饼法分别对硅酸盐中的痕量和超痕量元素进行了测定, Fedorowich 等^[3] 等通过对全岩样品直接熔融, 利用 LA-ICP-MS 分析了熔融玻璃中的稀土元素(REE)和其他微量元素, Oedegaerd 等^[4] 则利用紫外激光与双聚焦磁质谱 LiB₄O₇ 熔融法对岩石样品中的稀土元素进行了测定。本文对国际标准物质 BCR-2(玄武岩)、GSR-11(花岗岩)熔饼及

实际样品采用⁴²Ca 为内标进行了稀土元素的测定, 建立了 LA-ICP-MS 整体分析岩石样品中稀土元素的方法。作为利用 LA-ICP-MS 进行微区原位微量元素分析方法研究的前期工作, 介绍了在中国地质大学壳幔体系组成、物质交换及动力学开放研究实验室利用 LSX-200 紫外激光剥蚀系统和 POEMS III ICP-MS 对地质样品进行的整体分析的结果。

1 实验部分

1.1 仪器

LSX-200 紫外激光剥蚀系统(美国 CETAC 公司) Nd-YAG 激光器(266 nm, 4 次倍频基础波长 1 064 nm)。

POEMS 等离子体光谱仪(Thermo Jarrell Ash - VG Elemental 公司)。图 1 为本实验室 LA-ICP-MS 仪器联用技术的结构简图(以紫外线激光剥蚀系统为图示重点); Nd: YAG 激光发生器最后产生的激光微束与偏光显微镜系统共轴聚焦于样品表面使之熔蚀气化, 由载气(Ar)将样品微粒送至等离子体中电离, 再经四极杆进行质量过滤, 最后由

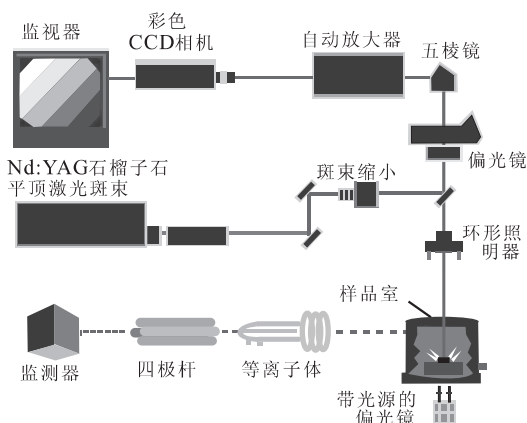


图 1 LA-ICP-MS 结构示意图

Fig. 1 LA-ICP-MS schematics

表 1 LA-ICP-MS 的工作参数

Table 1 Operation parameters for LA-ICP-MS

仪器	项目	参数	项目	参数
LSX-200 激光剥蚀系统	波长	266 nm	脉冲能量	3.6 mJ
	能量水平	15 mJ	剥蚀孔径	200 μm
	激光脉冲重复频率	10 Hz	剥蚀方式	单线扫描
	功率	1 350 V	抽取器	449 V
POE-MSIII 感耦等离子体质谱仪	等离子气	14 L/min	接收器	5.3 V
	辅助气	1.0 L/min	离子镜 2	3.3 V
	雾化气	1.12 L/min	离子镜 3	0 V
	采样锥	1.0 mm	离子镜 4	67.6 V
	截取锥	0.7 mm	停留时间	20 ms
	采样深度	12 mm	扫描次数	1
	检测器电压	3 400 V	扫描点数	1

检测器分别检测不同荷质比的离子,获得不同元素的强度信息。

1.2 仪器工作条件

用 NIST612 玻璃标准物质进行仪器最佳化调试,先由条件实验选择激光剥蚀系统最佳工作参数,在保证灵敏度且不使等离子体过载的前提下,通过调试 ICP-MS 各工作参数使得元素 Co,La 和 Th 信号灵敏度最大且变异系数最小,控制氧化物产率 $ThO^+/Th < 1\%$,以使整个分析中氧化物的干扰忽略不计^[5]。本次实验的 LA-ICP-MS 工作参数见表 1。

1.3 实验方法

所有样品均用 XRF 熔饼法制备成均匀的熔饼玻璃片。熔饼制备流程为:分别称取 0.5 g 岩石粉末,加入 3.6 g $Li_2B_4O_7$,0.4 g LiF 和 0.3 g $LiNO_3$ 及适量 LiBr 混匀,采用常规 XRF 制样法制成玻璃熔饼。根据样品特性和分析目的,本文选用扫线方式

完成样品分析。对国际岩石标准物质(BCR-2,GSR-11)及两个普通岩石样品在上述仪器工作条件下进行测定。分析每一个实际样品之前,先测定气体空白约 30 s 作为样品背景。样品分析中,在采集样品数据前先对样品表面在低能量状态下进行预剥蚀,以除去样品表面污染。样品信号采集时间约为 90 s,每次分析样品前、后用氩气清洗激光进样系统 60 s,以消除样品间可能存在的交叉粘污。整个样品分析流程为:NIST612,BCR-2,GSR-11,NIST612,样品...NIST612。样品分析速度约为 20 样品/h。

1.4 数据处理

在 Excel 下用 VBA 语言编制了两个宏,分别称为过滤器(filter)及计算器(calculator)。利用过滤器程序对原始数据进行筛选,以除去其中的冗余信息;计算器程序则利用上述公式直接对强度信息进行计算,获得样品中元素的真实含量,从而实现了脱机数据处理的自动化。另外,在数据处理过程中,程序还对数据进行了错误检测(如所需数据的个数不正确等),保证了计算结果的准确无误。利用程序对数据进行处理,大大缩短了人工数据处理时间,提高了工作效率。

2 结果与讨论

2.1 内标元素的选择

在 ICP-MS 分析中,灵敏度漂移及基体效应会严重影响分析的准确度和精密度,对此往往采用基体匹配外标校正及合适的内标校正予以补偿^[1]。由于地质样品的复杂多样性,在 LA-ICP-MS 分析中,要获得完全基体匹配的标准物质较为困难,因此,内标的补偿和校正作用就显得尤为重要。目前,一般采用美国国家标准局(NIST)提供的玻璃标样(如 SRM612,SRM610 等)直接作外标进行校正。LA-ICP-MS 定量分析公式^[5]如下:

$$C_{sam}^i = C_{std}^i (CPS_{sam}^i / CPS_{std}^i) \cdot [(CPS_{std}^{is} / CPS_{sam}^{is}) (C_{sam}^{is} / C_{std}^{is})]$$

其中, C_{sam}^i, C_{std}^i 分别为未知样品及外标标准样品中元素 i 的浓度, CPS_{sam}^i, CPS_{std}^i 分别为未知样品中元素 i 及内标元素的计数, CPS_{std}^{is} 及 CPS_{sam}^{is} 分别为外标标准样品中元素 i 及内标元素的计数, $C_{sam}^{is}, C_{std}^{is}$ 分别为未知样品及外标标准样品中内标元素的浓度值。从上式可以看出,在内标元素与被测元素剥蚀特性相似的前提下,基体效应、灵敏度漂移、激光进样

表 2 熔饼样品分析结果

Table 2 Results of fused rock samples

元素	BCR-2(玄武岩)			GSR-11(花岗岩)			LQ2(26)(麻粒岩)		WTB-8(麻粒岩)			
	测定值 (n=6)	RSD/%	推荐值	测定值 (n=3)	RSD/%	推荐值	测定值 LA(n=3)	RSD/%	测定值 SN	测定值 LA(n=3)	RSD/%	测定值 SN
Y	33.74	2.22	32.51	39.47	9.92	42.50	5.56	2.41		56.31	0.80	
La	27.49	1.95	25.30	71.41	5.29	82.70	32.66	6.52	20.21	7.12	1.76	9.39
Ce	42.66	3.55	53.60	152.75	5.57	136.00	29.12	8.83	36.11	0.90	5.57	1.35
Pr	6.48	2.50	6.83	16.07	7.46	18.40	3.23	3.27	3.96	6.26	3.27	6.15
Nd	29.32	1.84	28.63	53.89	12.30	64.50	13.69	9.24	14.99	0.42	2.98	1.41
Sm	7.33	3.74	6.67	10.50	3.27	11.70	2.25	4.90	2.39	0.44	3.64	0.38
Eu	2.03	0.93	2.00	0.95	0.68	1.18	0.88	10.53	0.78		0.68	1.10
Gd	6.47	3.79	6.80	7.24	1.98	9.47			2.15			0.10
Tb	1.03	3.23	1.04	1.15	0.29	1.51			0.20			0.60
Dy	6.53	0.70	6.38	6.13	12.74	8.19	1.54	2.89	1.09			0.10
Ho	1.37	1.99	1.29	1.26	3.76	1.64	0.11		0.17			0.29
Er	3.71	6.40	3.66	3.43	1.96	4.31	0.14	5.92	0.51	0.06		0.04
Tm	0.54	4.67	0.54	0.64	6.70	0.73	0.32	4.38	0.08		3.47	0.29
Yb	3.50	5.78	3.34	4.87	7.30	4.51			0.59			0.04
Lu	0.47	4.06	0.51	0.66	6.32	0.67			0.08	1.81		2.98

注:测定值及推荐值单位为 10^{-6} ; n 为样品测定次数; RSD 为 LA-ICP-MS 测定精度; LA 为 LA-ICP-MS 测定值; SN 为溶液雾化 ICP-MS 测定值. BCR-2 推荐值引自 McDonough 未发表数据.

表 3 LA-ICP-MS 测定稀土元素的检出限

Table 3 Limits of detection for REEs by LA-ICP-MS

元素	⁸⁹ Y	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁵³ Eu	¹⁵⁷ Gd
LOD	105.2	26.0	23.4	25.3	117.4	185.0	53.7	231.6
元素	¹⁵⁹ Tb	¹⁶³ Dy	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷³ Yb	¹⁷⁵ Lu	
LOD	26.1	126.3	36.7	91.2	38.5	153.3	21.4	

量及剥蚀效率的变化对测试结果的影响可以通过待测元素与内标元素的行为比值加以抑制. 根据 Longerich 等^[6]获得的元素对激光剥蚀行为相对分馏的聚类图,本工作利用 XRF 测得的 Ca 浓度值为内标(因 Ca 在许多造岩矿物中广泛存在且有合适的低丰度同位素,如⁴²Ca),对地球化学研究中广泛关注的不同类型岩石样品中稀土元素含量测定得出

了较好的结果.

2.2 标准参考物质分析结果

表 2 为两个不同岩性地质标准参考物质的分析结果、相对标准偏差及相对误差. 按照所建立的分析方法,在不同的时间进行 2 个不同岩性的地质标准参考物质的重复测定,绝大部分元素分析结果的相对标准偏差均优于 15%,分析结果的相对误差优于 15%. 对从图 2 所示的 GSR-11(花岗岩)、BCR-2(玄武岩)两个不同岩性地质标准参考物质的推荐值与测定值的稀土元素球粒陨石归一化曲线(图 2)可以看出,LA-ICP-MS 对岩石样品的 REE 分析可以得出较满意的结果. LA-ICP-MS 分析未能获得样品 LQ2(26)(麻粒岩)和 WTB-8(麻粒岩)中某些稀土元素结果的原因,是由于溶剂的加入使样品稀释约 10 倍,以致原本在岩石样品中含量很低的

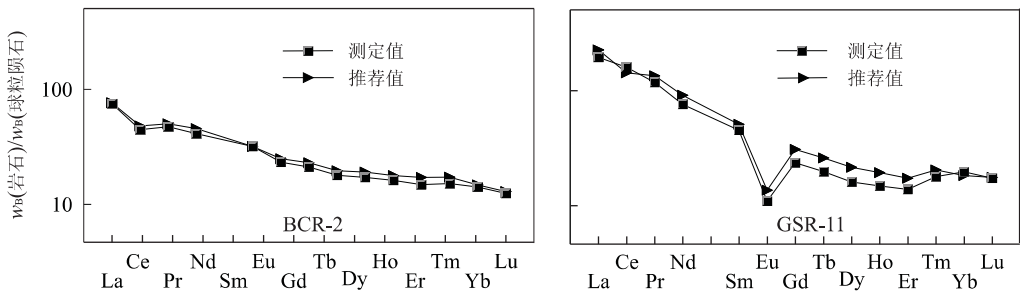


图 2 岩石样品稀土元素球粒陨石归一化曲线

Fig. 2 Chondrite normalized REE curves of rock sample

某些稀土元素在 XRF 熔饼中的浓度已小于或等于目前仪器状态的检出限. 对岩石粉末样品直接高温熔融成玻璃或采用较低的熔剂与样品配方熔融成饼进行分析,可能是解决此问题的有效方案.

2.3 检出限

通过对气体空白连续测定 10 次结果的 3 倍标准偏差所对应的 NIST612 的浓度值计算检出限,结果表明本次实验中在上述仪器条件下各元素的检出限(LOD)在 $21.40 \times 10^{-9} \sim 231.6 \times 10^{-9}$ 之间,大部分稀土元素 LOD 低于 100×10^{-9} .

3 结论

采用美国国家标准局(NIST)提供的合成玻璃标准物质 SRM612 作外标,Ca 为内标较有效地校正了灵敏度漂移、基体效应、激光剥蚀进样量及剥蚀效率的变化,建立了 LSX-200 紫外激光剥蚀系统与 POEMS III 感耦等离子体联用的 LA-ICP-MS 分析地质样品中稀土元素的分析方法,对岩石样品整体分析获得了较满意的稀土元素分析结果. 这种分析方法以其简便快速及较高准确度、精密度等特点,显示了其在地球科学研究中的潜力及重要意义.

本文得到林守麟教授的指导,袁洪林博士及柳小明博士的技术支持,数据处理部分宏的编写工作得到湖北省邮电科学研究所高志刚同志的帮助和指导,谨致诚挚谢意!

参考文献:

- [1] Güther D, Jackson S E, Longerich H P. Laser ablation and arc/spark solid sample introduction into inductively coupled plasma mass spectrometers [J]. Spectrochim Acta Part B, 1999, (54): 381-409.
- [2] 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]. Geochim Cosmochim Acta, 1993, (57): 475-482.
- [3] Fedorowich J S, Richards J P, Jain J C, et al. A rapid method for REE and trace-element analysis using laser sampling ICP-MS on direct fusion whole-rock glasses [J]. Chemical Geology, 1993, 106: 229-249.
- [4] Oedegaerd M, Dundas S H, Grimstvedt B, et al. Application of a double-focusing magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometer with laser ablation for the bulk analysis of rare earth elements in rocks fused with $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1998, 362(5): 477-482.
- [5] Norman M D, Pearson N J, Sharma A, et al. Quantitative analysis of trace element in geological materials by laser ablation ICPMS: instrumental operating conditions and calibration values of NIST glass [J]. J Geostand Newsletter, 1996, 20(2): 247-261.
- [6] Longerich H P, Günther D, Jackson S E. Elemental fractionation in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1996, 355: 538-542.

RARE EARTH ELEMENTS ANALYSIS OF GEOLOGICAL SAMPLES BY LA-ICP-MS

Luo Yan¹, Liu Yongsheng¹, Hu Shenghong¹, Gao Shan^{1,2}

(1. *Open Laboratory of Constitution, Interaction and Dynamics of the Crust-Mantle System, the Ministry of Land and Resources, Wuhan 430074, China*; 2. *Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, China*)

Abstract: This paper describes recent work in applying a laser ablation system (LSX-200) hyphenated with POEMSIII inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for the in situ analysis of solid geological materials. It demonstrates the potential of LA-ICP-MS for the determination of geochemically important trace and ultra-trace elements (REE for instance) following XRF routine sample preparation. NIST SRM 612 was employed as external calibration standard and Ca as internal standard to correct for signal drift, difference in transport efficiency and sampling yield. Results agree well with the certified value with accuracy better than 15%, RSD less than 15% for most determined rare earth

elements. LOD from 21.4×10^{-9} to 231.6×10^{-9} and less than 100×10^{-9} for majority trace elements determined. In addition, Home-made macro function by VBA language under Excel software greatly enhanced off-line data reduction efficiency.

Key words: laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry; analysis of rock samples; rare earth elements; data reduction.

甘肃永靖县盐锅峡早白垩世恐龙足迹 1 号点的最新发现

李大庆^{1,3}, 杜远生², 彭冰霞², 雷汝林², 白仲才¹

(1. 甘肃省地勘局古生物研究中心, 甘肃兰州 730050; 2. 中国地质大学地球科学学院, 湖北武汉 430074; 3. 西北师范大学古脊椎动物研究所, 甘肃兰州 730050)

自 2000 年报道了甘肃省永靖县发现早白垩世恐龙足迹之后^[1], 在国家自然科学基金和甘肃省省长基金的支持下, 笔者进一步组织了恐龙足迹的发掘、调查和研究. 目前盐锅峡一带约 2 km² 的区域内, 发现 10 个恐龙足迹化石点, 并对其中 3 个化石点进行了发掘, 发现 268 个足印. 其中恐龙足迹保存

最好、发掘面积最大的是 1 号点, 发掘面积约 600 m², 保留恐龙足迹 17 组, 足印 187 个(图 1a). 2 号化石点发掘面积约 70 m², 发现恐龙足迹 17 组, 足印化石 51 个. 3 号化石点发掘面积约 50 m², 发现足迹化石 2 组, 足印 4 个. 其他 7 个点未发掘, 保存化石 1~12 个不等.

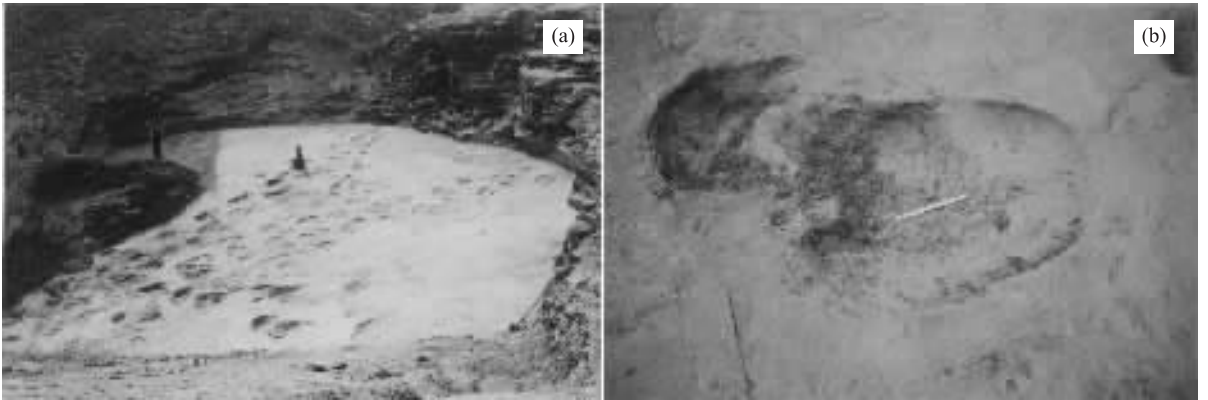


图 1 1 号化石点恐龙足迹

Fig. 1 Dinosaur footprints in site 1, Yanguoxia, Gansu Province

a. 恐龙足迹远景; b. 蜥脚类恐龙足印

在 1 号化石点, 保存了 7 组大型蜥脚类足迹化石, 最大的一组足印前脚长 69 cm, 宽 112 cm; 后脚长 150 cm, 宽 142 cm. 赵进喜研究员在现场考察时认为这是目前世界上发现的规模最大的恐龙足迹(图 1b). 蜥脚类恐龙足迹化石有 4 种类型, 第 1 类

足迹前脚脚印为新月型、后脚脚印呈椭圆型, 其最大脚印前脚 69 cm×112 cm; 后脚 150 cm×142 cm. 第 2 类足迹前脚脚印为半圆型、后脚脚印为椭圆型, 其后脚脚印最大达 110 cm×85 cm, 前脚脚印 80 cm×

(下转 528 页)