

高级变质岩中 Zr、Hf、Nb、Ta 的 ICP-MS 准确分析

刘勇胜¹, 胡圣虹¹, 柳小明², 高山^{1,2}

(1. 中国地质大学地球科学学院 ICP-MS 实验室, 湖北武汉 430074; 2. 西北大学地质系大陆动力学教育部开放研究实验室, 陕西西安 710069)

摘要: 采用高压密闭溶样 ICP-MS 研究了片麻岩、榴辉岩等高级变质岩中 Nb、Ta、Zr、Hf 准确分析方法。实验表明: 在温度为 190 °C 时, 溶样时间大于 36 h, Nb、Ta、Zr、Hf 可完全溶解, 而获得准确的分析结果。但 Nb、Ta 在稀硝酸介质中的不稳定性会导致分析结果的误差, 采用 0.1% HF 介质的“F⁻基体”匹配, 可保持 Nb、Ta 长时间的稳定性。所建立的高压密闭溶样 ICP-MS 分析方法用于苏鲁—大别地区片麻岩、榴辉岩等高级变质岩的分析, 经与 XRF 及碱熔融 ICP-MS 方法对比, 分析结果具有良好的一致性。

关键词: 高级变质岩; Nb、Ta、Zr、Hf; “F⁻基体”匹配; 等离子体质谱分析。

中图分类号: P57 **文献标识码:** A

文章编号: 1000-2383(2003)02-0151-06

作者简介: 刘勇胜(1971—), 男, 副教授, 地球化学专业博士, 目前主要从事 LA-ICP-MS 分析和微量元素地球化学研究。E-mail: yshliu@cug.edu.cn

0 引言

对于一般地质样品中的大多数元素, 利用常规酸溶法制样, 即可获得满意的 ICP-MS 分析结果。在高级变质岩(尤其是一些酸性岩, 如片麻岩)中, 由于 Nb、Ta、Zr、Hf 等高场强元素(HFSE)主要赋存在少量难溶的副矿物相(如锆石、金红石等)中, 加上这些元素在稀硝酸介质中不稳定, 导致分析准确度和精度差^[1], 与无需样品溶解的分析技术(如 SSMS、XRF、INAA)所得结果相比, 分析结果往往偏低^[2]。为了改善这些元素在稀硝酸介质中的稳定性, Münker^[3] 尝试在溶液中加入 HF 或 HCl 方法, 但 HCl 的加入会形成氯氧离子而引起多原子离子干扰(如 ³⁷Cl¹⁶O 对 ⁵³Cr 干扰, ³⁵Cl¹⁶O 对 ⁵¹V, ³⁵Cl⁴⁰Ar 对 ⁷⁵As), 限制了 ICP-MS 多元素同时准确分析的优势。为了使样品完全溶解, ICP-MS 工作者尝试了不同的制样方法, 如高压密闭(Bomb)溶样^[4]、微波消解溶样^[2]、高温碱熔融法^[2,5]及固体微区激光剥

蚀直接进样技术^[6]等。碱熔—酸溶法可以解决难溶地质样品的溶解问题, 但过程复杂、成本较高(一般需要铂金坩埚作熔样器)、LiBO₂(或 KHF₂)等试剂的加入导致空白增高、总盐度(TDS)增大, 而引起严重的基体干扰。目前, 高压密闭溶样技术在许多地质样品的溶解中得到了成功的应用^[7,8], 但这种溶样方法对古老高级变质岩仍存在局限性(如 Zr 和 Hf 的不完全溶解)^[9]。

准确的分析数据是获得准确结论的前提, 建立 ICP-MS 准确分析高级变质岩中微量元素的可靠方法对于进行深入细致的研究具有非常重要的意义。但迄今为止, 由于没有高级变质岩类样品的国际标样, 因此对于高级变质岩中 Zr、Hf、Nb、Ta 等元素的准确分析, 一直是地球化学研究工作者和 ICP-MS 分析人员关注和研究的一个重点。高压、超高压变质岩的发现, 使大别—苏鲁地区的各类高级变质岩的研究成了世界许多地球科学家的一个研究焦点。本文选择苏鲁—大别山地区不同类型高级变质岩作为研究对象, 利用不同的测试方法、制样技术对这些代表性样品作了全面分析。在 Qi 等^[7]建立的适合于花岗岩 ICP-MS 分析的高压密闭溶样方法的基础上, 参照哈佛大学 LA-ICP-MS 实验室的高压密闭制样流程, 针对片麻岩、榴辉岩等高级变质

收稿日期: 2002-06-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(Nos. 40003004, 49973026, 41033020); 国家重点基础研究发展规划项目(G1999043202); 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项目; 西北大学地质系教育部大陆动力学重点开放研究实验室项目。

岩进行了系统的实验研究,以选择合适的溶样条件。建立了高压密闭溶样和“F⁻基体”匹配 ICP-MS 准确分析高级变质岩中 Nb、Ta、Zr 和 Hf 的方法,用于苏鲁—大别地区片麻岩、榴辉岩等高级变质岩的分析,并与 XRF 及碱熔融 ICP-MS 方法对比,分析结果具有良好的一致性。而且,“F⁻基体”的存在对 HFSE 以外的其他微量元素的准确分析无明显影响。

1 实验部分

1.1 样品

本文以大别山高压、超高压变质岩为研究对象,所选样品见表 1。

表 1 实验研究样品情况

Table 1 Studied samples

样品号	岩石名称	采样位置
D97-9	硬玉石英岩	大别山双河
D96-3	含榴片麻岩	大别山碧溪岭
HY98-20	TTG 片麻岩	山东海洋所
YK98-05	超高压花岗片麻岩	山东仰口
D96-17	含榴英云闪长片麻岩	山东双河
D95-39	麻粒岩	大别山五庙
MW98-2	石榴辉石岩	大别山毛屋
M2-7	石榴辉石岩	大别山毛屋
HXD98-7	富榴榴辉岩	大别山熊店

表 2 ICP-MS 仪器工作参数

Table 2 Operation parameters for ICP-MS

工作参数	设定值
功率/W	1 150
雾化气/(L·min ⁻¹)	0.86
辅助气/(L·min ⁻¹)	1.00
等离子气/(L·min ⁻¹)	14.0
采样深度/mm	10.0
采样锥/mm	1.00
截取锥/mm	0.70
检测器电压/V	3 000
抽吸量/(mL·min ⁻¹)	1.00
积分时间/s	2.00
每个质量数测定点数/个	16.00
质量采集方式	Pulse
扫描次数/个	10.00

1.2 仪器与试剂

等离子体质谱仪为美国 Thermo Jarrell Ash 公司生产的 POEMS III 等离子体光谱仪。ICP-MS 仪器工作参数见表 2。XRF 测定在西北大学大陆动

力学教育部开放实验室完成,所用仪器为日本 RIGAKU (理学)公司生产的 RIX 2100 型 X 射线荧光光谱仪。PTFE 高压密闭溶样器由中国科学院贵阳地球化学研究所加工而成。

ICP-MS 分析方法、内标元素的选择及多原子离子的干扰校正技术等均采用本实验室前期研究方法^[10]。元素标准由 1.0 g/L 单个元素标准溶液(国家钢铁材料测试中心)按实验要求逐级稀释,工作溶液介质为 2% HNO₃ + 0.1% HF。高纯 HF、HNO₃ 均由优级纯试剂经亚沸蒸馏而成。18 MΩ 高纯水由 4 Module E-Pure 超纯水器(美国 Barnstead 公司)制得。

1.3 制样方法

为了进行不同方法间的对比研究,分 3 种制样方法进行了 ICP-MS 分析:(1)常规的酸溶法,即利用 HNO₃ + HF 在 120~140 °C 常压下直接溶解样品;(2)碱熔融法,即在样品中加入偏硼酸锂置于 Pt 坩锅中,于马弗炉中 1 100 °C 熔融,冷却后在 120~140 °C 常压下直接溶解样品;(3)利用 HNO₃ + HF 在 PTFE 高压密闭溶样器中溶解样品,该方法具体制样流程如下:

称取 105 °C 烘干的样品约 50 mg 置于高压密闭溶样器中。分别加入 1.5 mL HF 和 1.5 mL HNO₃ 轻微振荡后,在敞口情况下置于电热板上缓慢蒸至小体积,以赶除大部分硅基体。再次加入 1.5 mL HF 和 1.5 mL HNO₃,拧紧溶样器钢套,置于烘箱中在 190 °C 加热 12~60 h。待溶样器冷却至室温后,开盖并置于电热板上缓慢蒸干至湿盐状。再次加入 1.5 mL HNO₃ 并蒸干至湿盐状。而后加入 3~4 mL 体积分数为 40% HNO₃,将钢套拧紧再次置于 190 °C 烘箱中加热约 12 h,以提取盐类。待溶样器冷却至室温,用 2% HNO₃ 稀释至干净的 PET(聚酯)瓶中(稀释因子为 1:2 000),待上机测定。

2 结果与讨论

2.1 “F⁻基体”匹配

Nb、Ta、Zr 和 Hf 在稀硝酸介质中的不稳定性,是制约利用 ICP-MS 准确分析的重要因素,改善其稳定性的主要方法是加入适量 HCl 或和 HF^[3]。氟离子是活性最强的元素,极易与 Zr、Nb 等形成氟络离子。在利用无 HF 介质匹配标准溶液进行标准化所完成的 Zr、Hf、Nb、Ta 等分析中,即使进行内

表 3 利用不同酸介质标准溶液对部分国际标样 Zr、Hf、Nb、Ta 直接测定结果与推荐值的比值

Table 3 Ratios of measured results to reference values for Zr, Hf, Nb and Ta of some international standards measured using different standard solutions with different acid conditions

	2% HNO ₃						2% HNO ₃ +0.1% HF						
	AGV-1	GSR-3	BHVO-2	GSR-1	G-2	平均值	AGV-1	GSR-3	BHVO-2	GSR-1	G-2	平均值	
Zr	1.32	1.26	1.25	1.47	1.54	1.36	Zr	1.01	1.06	0.98	0.96	0.95	0.99
Nb	1.34	1.42	1.44	1.56	1.54	1.45	Nb	1.01	1.08	1.00	1.04	1.05	1.03
Hf	0.99	0.95	1.19	0.93	0.92	0.99	Hf	0.97	1.14	1.16	1.03	0.90	1.03
Ta	1.88	1.81	2.00	1.82	1.75	1.85	Ta	0.97	1.20	0.95	0.85	0.90	0.96

$\omega_B/10^{-6}$

推荐值引用文献[11].

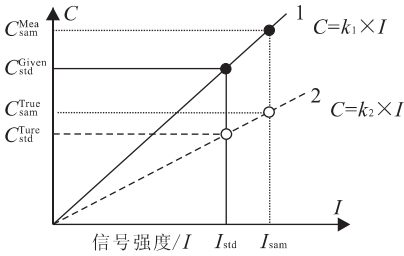


图 1 元素不稳定特性对测定结果影响示意图

Fig. 1 Effect of elemental instability on analysis results

标元素校正, 所获得的分析结果都存在系统偏差, 如 Zr 的直接测定值都系统高于推荐值或真值 1.25~1.54 倍, 而 Nb、Ta 则更高(表 3). 因此, 需要对测定结果进行外标校正(Zr 的校正系数大约为 0.74). 这种系统变化一方面与这些元素在稀硝酸介质中的不稳定有关(可能被容器壁所吸附^[3]), 容器壁的吸附作用使这些元素在标准溶液中的实际含量低于给定值. 上述因素对元素由 ICP-MS 测定结果的影响可以由图 1 反映出来. 由图 1 可以看出, 利用给定值建立的工作曲线(1)的斜率(k_1)高于真实工作曲线(2)的斜率(k_2). 因此, 利用工作曲线(1)能够获得高于真实含量的测定结果. 其中, C_{sam}^{true} 和 C_{sam}^{mea} 分别是样品的真实值和测定值, C_{std}^{true} 和 C_{std}^{given} 分别是标准中的真实含量和给定含量, I_{sam} 和 I_{std} 分别为样品和标准中某元素的信号强度.

另一方面, 在样品制备过程中尽管去除了多余的 HF 酸, 但少量 F^- 的存在使 Nb、Ta、Zr、Hf 等在“稀 HF 溶液”中以 $[NbF_7]^{2-}$ 、 $[ZrF_6]^{2-}$ 等形态存在并被引入 ICP. 这些元素的 F 络合物离子形态的存在使其稳定性显著改善、反应活性增大, 而导致 ICP 中这些元素的离子强度显著增加, 但标准溶液中无 F^- , 因此造成了测定结果的系统偏高. 本实验分别利用 2% HNO₃ 和 2% HNO₃+0.1% HF 介质的标准系列进行了分析测试. 结果表明, 在标准溶液中加入 0.1% HF 后, 氟离子与 Zr、Nb 等形成氟络离子

而改变了它们在标准溶液中存在形式; 标准溶液与样品溶液的酸介质趋于一致(即“F⁻ 基体”匹配)后, 这些元素的测定结果显著改善, 基本无需进行外标校正(表 3). 而且, 研究表明在常规稀硝酸介质的溶液标准中加入 0.1% HF 对仪器传输系统(如雾化器、雾室等)不会产生影响, 而且对其他微量元素的准确分析无明显影响.

2.2 溶样时间的影响

尽管高温可以提高样品溶解效率, 但所用溶样器皿所能承受的温度有限. 考虑到 PTFE 材料所能承受的最大温度以及本实验室所用溶样器的承受压力, 选用样品溶解温度为 190 °C. Qi 等^[7]的研究表明, 采用同样的溶样器皿, 在 190 °C、12 h 的溶样条件下, 对国际标准物质 G-2 等花岗岩即可获得满意的分析结果. 但笔者对片麻岩、麻粒岩和榴辉岩的研究表明, 在 190 °C 条件下, 12 h 的溶样时间并不能保证这些高级变质岩获得满意的分析结果(图 2), 这种不足主要体现在 Zr(和 Hf)的变化上, 在 36 h 以下, 随着溶样时间增长, 测定结果 Zr(和 Hf)逐渐增加. 除个别样品外, 36 h 以上溶样时间对最终分析结果不再有明显影响(如表 4, 图 2). 以 Zr 质量分数最高的样品 D97-9 为例, 溶样时间必须在 36 h 以上, 才能获得较满意的分析结果(与 XRF 结果相比). 对于低 Zr 的富榴榴辉岩样品 HXD98-7, 同样需要 36 h 以上的溶样时间. 除了 Zr 质量分数因素外, Zr 在岩石中的赋存状态可能是影响溶样时间对 Zr 测定结果的重要因素. D96-3 和 HY98-20 中的 Zr 质量分数大致相当, 但它们对溶样时间的响应完全不同. 但溶样时间及温度对 Nb 和 Ta 的影响并不明显(图 2). 因此, 最终选定的溶样条件为 190 °C、48 h(为了确保样品的彻底溶解, 采用较长的溶样时间).

2.3 不同制样技术及分析方法对比

对利用本文所建立方法与常规酸溶法及碱熔融

表 4 采用不同溶样方法、条件及分析方法获得的 Lu、Zr、Nb、Hf、Ta 结果对比

Table 4 Comparison of Lu, Zr, Nb, Hf and Ta obtained by different sample-digestion and analytical methods

样品号	温度/°C	时间/h	$w_B/10^{-6}$					样品号	温度/°C	时间/h	$w_B/10^{-6}$					
			Lu	Zr	Nb	Hf	Ta				Lu	Zr	Nb	Hf	Ta	
D97-9 硬玉石英岩	160	12	0.23	84	14.0	2.27	0.84	D96-17 含榴英云 闪长片麻岩	160	12	0.42	141	10.8	0.59	0.63	
	190	12	0.52	224	14.4	5.54	0.92		190	12	0.55	198	10.5	5.54	0.60	
	190	24	0.45	293	13.4	8.54	1.02		190	36	0.60	282	10.5	8.32	0.63	
	190	36	0.45	330	13.7	10.2	0.93		XRF							
	190	48	0.56	344	13.7	9.91	0.93		AK		0.68	294	9.91	7.67	0.44	
	XRF			295	12.0				normal		0.55	60.2	10.8		0.58	
	AK			0.60	330	11.4	10.2		0.68							
normal			0.48	34.0	13.1	0.94	0.68	D95-39 榴辉岩围岩 TTG 片麻岩	160	12	0.36	42.4	8.60	/	0.61	
D96-3 含榴片麻岩	160	12	0.54	11.7	5.67	0.18	0.35	190	36	0.49	131	8.51	3.76	0.71		
	190	12	0.61	53.6	5.66	1.51	0.31	AK		0.50	124	7.06	4.10	0.52		
	190	24	0.61	120	5.58	3.51	0.31	normal		0.43	7.29	8.06	0.29	0.45		
	190	36	0.60	138	6.06	3.70	0.37	160	12	0.44	17.0	2.82	0.33	0.33		
	190	48	0.57	165	6.03	4.22	0.35	190	12	0.43	34.4	2.73	0.86	0.37		
	190	60	0.60	178	6.19	4.92	0.38	190	24	0.43	53.1	2.84	1.41	0.41		
	XRF			151	5.00			190	36	0.44	70.8	2.76	1.89	0.37		
AK			0.58	177	4.30	4.90	0.22	190	48	0.42	68.4	3.20	2.03	0.31		
normal			0.48	20.4	6.04	/	0.35	XRF			69.0	2.00				
HY98-20 TTG 片麻岩	160	12	0.10	74.8	10.1	2.21	0.50	normal			0.07	19.8	5.00	0.45		
	190	12	0.14	149	9.97	2.82	0.52	160	12	0.59	40.2	5.28	/	0.62		
	190	24	0.14	155	9.90	2.62	0.51	190	12	0.53	54.0	5.28	0.90	0.57		
	190	36	0.10	161	10.8	5.04	0.40	190	36	0.55	69.6	5.82	1.54	0.53		
	190	48	0.11	169	10.0	5.72	0.49	190	48	0.52	82.1	5.45	2.45	0.53		
	190	60	0.10	164	9.90	5.62	0.49	190	60	0.45	75.4	5.80	1.88	0.49		
	XRF			143	9.00			XRF				86.0	4.80			
AK			0.10	156	8.88	4.60	0.41	normal			0.48	10.3	5.12	0.35	0.44	
normal			0.08	41.7	9.96	1.24	0.35	190	12	0.28	17.2	1.36	0.42	0.11		
YK98-5 超高压 花岗岩麻岩	160	12	0.05	26.3	11.5	/	0.07	190	24	0.30	18.8	1.38	0.45	0.11		
	190	12	0.50	72.8	11.1	1.50	0.91	190	36	0.27	19.8	1.39	0.50	0.10		
	190	36	0.46	117	11.0	2.77	0.89	190	48	0.26	21.5	1.34	0.52	0.07		
	190	48	0.49	167	11.1	4.37	0.95	190	60	0.27	22.1	1.31	0.57	0.08		
	190	60	0.49	136	11.6	3.64	0.98	XRF				23	<2			
	AK			0.47	176	9.77	4.50	0.89	normal			0.23	19.0	2.50	/	0.14
	normal			0.42	7.68	10.46	0.31	0.74	HXD98-7 富榴榴辉岩	160	12	0.15	11.5	1.50	0.07	

注: XRF. XRF 分析结果; AK. 高温碱熔融法制样 ICP-MS 分析结果; normal. 常规酸溶法制样 ICP-MS 分析结果; 其他均为利用“Bomb”在不同温度和溶样时间制样, 利用“F-基体”匹配 ICP-MS 分析结果。

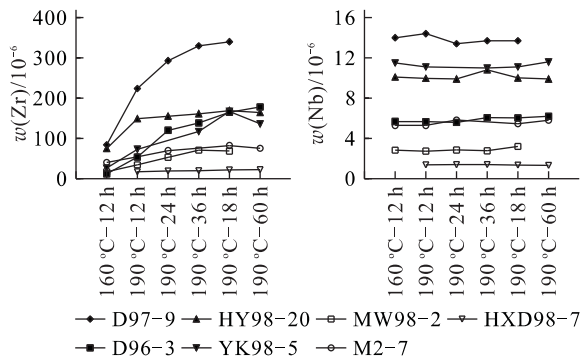


图 2 溶样时间对 Zr、Nb 测定结果的影响

Fig. 2 Effects of digesting time on analysis results of Zr and Nb

法 ICP-MS 分析结果和 XRF 分析结果的对比研究表明(表 4), 影响高级变质岩中 Zr 和 Hf 分析结果准确程度的最关键因素是样品难以完全溶解, 而导致获得偏低的分析结果. 锆石是中酸性高 Zr 岩石中 Zr 和 Hf 的最主要寄主矿物, 而锆石的抗溶蚀性非常强. 很显然, 由于常规酸溶法的温、压太低, 即使采用长溶样时间(大于 10 d)也很难完全溶解锆石, 以致获得的 Zr、Hf 结果显著偏低. 但对于低 Zr 样品, 锆石非常稀少, Zr 和 Hf 主要赋存在其他主矿物中(如 HXD98-7 中的辉石和石榴石). 因此, 溶样方法对低 Zr 样品的影响不明显(表 4). 利用本方法获得的高 Zr 样品($w(Zr) > 1.50 \times 10^{-4}$)中的 Zr 和

Hf 分析结果远远高于常规酸溶法制样的结果,而与 碱熔融法制样获得的 ICP-MS 结果及 XRF 分析

表 5 利用与 XRF、碱熔融法 ICP-MS 分析结果对比

Table 5 Method evaluation by comparing the analytical results by different methods

$\mu_B/10^{-6}$

	D96-3			D97-9				HY98-20				HXD98-7			
	XRF	AK	本方法	RSD	XRF	AK	本方法	RSD	XRF	AK	本方法	RSD	XRF	本方法	RSD
Lu		0.58	0.58	3.01		0.6	0.57	1.22		0.10	0.11	2.49		0.26	1.66
Zr	151	177	177	6.77	295	330	340	0.87	143	156	165	2.21	23	21.60	1.91
Nb	5.00	4.30	5.98	3.30	12.0	11.4	13.7	2.98	9.00	8.88	9.93	0.71	<2	1.35	0.88
Hf		4.90	4.93	9.28		10.2	9.91	4.25		4.60	5.68	1.06		0.53	5.85
Ta		0.22	0.34	8.30		0.68	0.93	2.68		0.41	0.49	1.38		0.09	4.21

注:本文建立方法的分析结果为 3 次分析的平均值;AK 为碱熔融法制样 ICP-MS 分析结果。

表 6 方法检出限

Table 6 Limits of detection for the method

元素	¹⁷⁵ Lu	⁹³ Nb	¹⁸¹ Ta	¹⁷⁸ Hf	⁹¹ Zr
检出限/ 10^{-6}	0.001	0.023	0.024	0.013	0.022

结果基本一致,但本方法分析的最终结果往往略高于 XRF 结果,而且具有这种偏差样品中 Zr(和 Hf)的 ICP-MS 测定结果在 36~60 h 的溶样时间内,往往仍随溶样时间延长而轻微增加。由于锆石的抗熔/溶蚀能力非常强(如许多壳源花岗岩仍旧可以保留原岩中的古老锆石),笔者认为这种差别可能与 XRF 制样过程中存在极少量锆石的不完全熔融有关。而 ICP-MS 制样过程则可以通过延长溶样时间使锆石接近完全溶解。对于 Nb 和 Ta 而言,利用常规的酸溶法和长溶样时间(一般需 10 d 左右),或高压密闭溶样技术在较短的时间(190 °C、12 h)都可使这些元素的主要寄主矿物(如金红石)完全溶解,而获得较满意的分析结果(表 4)。因此,影响 Nb、Ta 最终分析精度和准确度的根本因素主要与它们在稀硝酸介质中的不稳定特性有关。本文的研究结果表明,采用标准溶液“F⁻ 基体”匹配可以解决该问题,而获得准确的 Nb 和 Ta 结果。个别样品 ICP-MS 分析结果与 XRF 分析结果之间的较大偏差(如 MW98-2、M2-7 中的 Nb),主要与样品元素含量低,而 XRF 分析中检出限较高有关,样品本身不均一也可能是造成这种差异的原因之一。

2.4 分析方法评价

由于缺乏同类岩石国际标样,因此采用碱熔融法 ICP-MS、XRF 分析结果与本文建立方法对部分样品分析结果的对比来评价方法的准确度。利用对同一样品 3 次称样分析结果的相对标准偏差值(RSD)来衡量分析方法的精密性。3 种不同方法对比分析结果如表 5 所示。利用本文建立方法对其中

3 个样品 3 次分析结果的 RSD 都小于 6%,一个样品(D96-3)的 RSD 小于 10%。本文建立的“Bomb”溶样“F⁻ 基体”匹配 ICP-MS 分析结果与碱熔融法结果(除 HY98-20 外)相当一致,表明该溶样条件能够保证样品完全溶解,而且分析结果与 XRF 分析结果基本一致,相对偏差为-6%~16%。

检出限以 HNO₃ 体积分数为 2% 的空白溶液 11 次测定值的 3 倍标准偏差对应的浓度值表示(表 6)。

3 结论

(1)利用高压密闭溶样器在 190 °C、12 h 可以使许多国际标样完全溶解^[8],但对于高压/超高压片麻岩、榴辉岩等,则需要更长的溶样时间(36~48 h)才能获得满意的 ICP-MS 分析结果。(2)影响高级变质岩中 Zr、Hf 准确分析的主要因素是样品难以完全溶解,导致分析结果偏低。同时,Zr、Hf 在稀硝酸介质中的不稳定性也是影响其分析结果精密性和准确度的重要因素。但对于 Nb、Ta 而言,在稀硝酸介质中的不稳定特征则是限制其准确分析的最重要因素。(3)利用 190 °C、48 h 条件下高压密闭溶样技术制样与“F⁻ 基体”匹配可以准确分析高级变质岩中的 Zr、Hf、Nb、Ta。0.1% HF 基体对仪器传输系统(如雾化器、雾室等)不会产生影响,而且对其他微量元素的分析无明显影响。

感谢中国科学院贵阳地球化学研究所漆亮博士及美国哈佛大学 M G Barth 博士在高压密闭溶样器的制备和溶样方法建立中所给予的帮助。

参考文献:

- [1] Xie Q, Jain J, Sun M, et al. ICP-MS analysis of basalt BIR-1 for trace elements [J]. Geostandards Newslett, 1994, 18: 53-63.

- [2] Totland M, Jarvis I, Jarvis K E. An assessment of dissolution techniques for the analysis of geological samples by plasma spectrometry [J]. *Chem Geol*, 1992, 95: 35–62.
- [3] Münker C. Nb/Ta fractionation in a Cambrian arc/back arc system, New Zealand; source constraints and application of refined ICPMS techniques [J]. *Chem Geol*, 1998, 144: 23–45.
- [4] Eggins S M, Woodhead J D, Kinsley L P J, et al. A simple method for the precise determination of ≥ 40 trace elements in geological samples by ICPMS using enriched isotope internal standardisation [J]. *Chem Geol*, 1997, 134: 311–326.
- [5] 胡圣虹, 陈爱芳, 林守麟, 等. 地质样品中 40 个微量、痕量、超痕量元素的 ICP-MS 分析研究 [J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2000, 25(2): 186–190.
HU S H, CHEN A F, LIN S L, et al. ICP-MS analytical research into 40 trace elements and ultra-trace elements in geological samples [J]. *Earth Science — Journal of China University of Geosciences*, 2000, 25(2): 186–190.
- [6] Fryer B J, Jackson S E, Longerich H P. The design, operation and role of the laser-ablation microprobe coupled with an inductively coupled plasma-mass spectrometer (LAM-ICP-MS) in the earth sciences [J]. *Canadian Mineralogist*, 1995, 33: 303–312.
- [7] Qi L, Hu J, Gregoire D C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2000, 51: 507–513.
- [8] Barth M G, McDonough W F, Rudnick R L. Tracking the budget of Nb and Ta in the continental crust [J]. *Chem Geol*, 2000, 165 (3–4): 197–213.
- [9] 何红蓼, 李冰, 韩丽荣, 等. 封闭压力酸溶-ICP-MS 法分析地质样品中 47 个元素的评价 [J]. *分析实验室*, 2002, 21(5): 8–12.
HE H L, LI B, HAN L R, et al. Evaluation of determining 47 elements in geological samples by pressurized acid digestion-ICP-MS [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2002, 21(5): 8–12.
- [10] 胡圣虹, 林守麟, 刘勇胜, 等. 等离子体质谱法测定地质样品中痕量稀土元素的基体效应及多原子离子干扰的校正研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2000, 21(3): 368–372.
HU S H, LIN S L, LIU Y S, et al. Studies on the calibration of matrix effects and polyatomic ion for rare earth elements in geochemical samples by ICP-MS [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2000, 21(3): 368–372.
- [11] Govindaraju G. Compilation of working values and sample description for 383 geostandards [J]. *Geostandards Newslett*, 1994, 18: 1–158.

Accurate Analysis of Zr, Hf, Nb and Ta in High-Grade Metamorphic Rocks with ICP-MS

LIU Yong-sheng¹, HU Sheng-hong¹, LIU Xiao-ming², GAO Shan^{1,2}

(1. ICP-MS Laboratory, Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. Open Laboratory of Continental Dynamics, Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: This study indicates that to obtain the accurate contents of Zr and Hf in the high-grade metamorphic rocks (e. g. , gneiss, granulite and eclogite) with ICP-MS, the rock-digesting time must be >36 h at $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ in closed Teflon Bomb. Unlike Zr and Hf, the most important factor limiting the analytical precision and accuracy of Nb and Ta in ICP-MS analysis is their instability in the medium of diluted HNO_3 . Our technique of rock-digesting at $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 48 h in high-pressure sealed Teflon Bomb incorporating with "F⁻ matrix" match effectively solve the problem of accurate analysis of Zr, Hf, Nb and Ta with ICP-MS.

Key words: high-grade metamorphic rock; Nb, Ta, Zr and Hf "F⁻ matrix" match; ICP-MS analysis.