## 分析测试)

# LA – ICP – MS 硅酸盐矿物原位微区分析方法研究

陈 雪<sup>1,2</sup>,刘 烊<sup>2</sup>,谢 璐<sup>2</sup>,汤宇磊<sup>2</sup>

(1. 中国地质大学(北京),北京 100083;

(2. 中国人民武警部队黄金地质研究所,河北廊坊 065000)

[摘 要]建立了一种利用 New Wave UP 213 nm 激光和 ThermoFisher X Series2 四极杆等离子体质 谱法直接测定硅酸盐矿物中 54 种元素的分析方法。该方法以<sup>40</sup> Ca 为内标、玻璃标准参考物质 NIST SRM 610 为外标,通过调节载气流量、激光频率、激光能量、激光剥蚀斑径降低元素分馏效应,并对 NIST SRM 612 进行测定,测定结果满足分析要求,54 种元素的相对标准偏差大都低于 10%,可应用于地质学 分析研究。

[关键词] LA - ICP - MS 硅酸盐矿物 原位微区分析 分馏效应 [中图分类号]P617 [文献标识码]A [文章编号]0495 - 5331(2014) 增刊 - 1413 - 05

Chen Xue, Liu Yang, Xie Lu, Tang Yu-lei. In situ micro-analysis of silicate minerals by LA – ICP – MS. Geology and Exploration, 2014, 50 (Supp.): 1413 – 1417.

硅酸盐矿物是主要的造岩矿物,在自然界分布 极为广泛,该类矿物有 600 多种,约占全部已知矿物 种的 1/4。同时,硅酸盐矿物是重要的矿产资源,它 提供了工业上所需要的多种金属和非金属,许多硅 酸盐矿物在工业上也有重要的应用价值(Zhao et al,2004)。因此硅酸盐矿物的分析工作具有重要意 义。

分析硅酸盐矿物的仪器方法主要有 XRF, ICP - AES 和 ICP - MS,这三种方法都已经成熟,并各有 优势。随着地质学研究的逐步深入,利用 LA - ICP - MS 对硅酸盐矿物进行微区分析成为地质分析的 新领域(凌进中,2002)。LA - ICP - MS 作为一种 新的微区分析技术而倍受青睐,它是指将激光剥蚀 (LA)系统与等离子体质谱(ICP - MS)相结合,简称 LA - ICP - MS。该技术直接将固体样品导入 ICP 中,不仅避免了繁琐耗时的湿法化学消解过程,而且 消除了水和酸导致的多原子干扰,具有原位,实时, 快速的分析优势(Günther et al,2005)。LA - ICP -MS 在地质学领域,诸如锆石 U - Pb 定年(Liu et al, 2010; Yang et al,2013)、微量元素(Weiss et al,2008; Gaspar et al,2008)及包裹体测试(Wilkinson et al, 2009; Marchev et al, 2009) 方面得到了快速发展。

本文利用中国人民武装警察部队黄金地质研究 所配置的 New Wave UP 213 Nd:YAG 激光剥蚀系统 及与之配套的 ThermoFisher X Series 2 型四极杆等 离子体质谱仪,建立了硅酸盐矿物中 54 种元素的微 区分析方法,并通过调节载气流量、激光频率、激光 能量、激光剥蚀斑径等降低元素分馏效应结果,测试 结果令人满意。

## 1 分析方法

1.1 样品制备

样品的制备和相关文献报道的基本类似(宋彪 等,2002),将待测的硅酸盐样品用双面胶粘在载玻 片上,放上 PVC 环,然后将环氧树脂和固化剂进行 充分混合后注入 PVC 环中,待树脂充分固化后将样 品座从载玻片上剥离,并对其进行抛光,直到样品露 出一个光洁的平面。样品测定之前,用酒精轻擦样 品表面,以除去可能的污染。

1.2 仪器设备

激光剥蚀系统为美国 New Wave 公司的 UP 213 Nd:YAG 固体激光器;ICP - MS 为美国 ThermoFisher

<sup>[</sup>收稿日期]2014-03-28;[修订日期]2014-09-16;[责任编辑]郝情情。

<sup>[</sup>基金项目]中国人民武装警察部队黄金专项资助(HKY-2012-4)。

<sup>[</sup>第一作者]陈雪(1985年-),女,2007年毕业于河北科技大学,获学士学位,在读硕士生,武警黄金地质研究所化验室工程师,主要从事 LA-ICP-MS 微区分析,同位素地质年代学及地球化学研究工作。E-mail:377850218@qq.com。

X Series 2 型四极杆等离子体质谱仪。仪器设备性能参数见王岚(2012)。

#### 1.3 实验方法

采用 He 气作为剥蚀物质的载气。用美国国家 标准技术研究院(NIST)研制的人工合成硅酸盐玻 璃标准参考物质 NIST SRM 610 进行最佳化仪器,使 仪器达到最大的灵敏度、最小的氧化物产率(ThO<sup>+</sup>/ Th<sup>+</sup> < 3%)和最低的背景值。激光剥蚀斑径为 40μm、频率为10Hz。数据采集选用一个质量峰采 集一点的跳峰方式(单点跳峰),120s 的数据采集过 程包括 30s 的仪器背景、60s 的样品数据采集及其后 的 30s 的气体空白。元素的浓度计算采用<sup>40</sup>Ca 作内 标、人工合成硅酸盐玻璃 NIST SRM 610 作外标, ICPMSDataCal(Liu *et al*,2008)软件进行计算。

### 2 结果与讨论

元素的分馏效应是影响 LA - ICP - MS 分析测 试准确度和精确度的主要的因素之一,它是指在激 光剥蚀过程中元素的蒸发、传输行为的不同所导致 的质谱行为的差异。研究表明,分馏效应是在激光 剥蚀过程中、剥蚀颗粒被传输到 ICP 的过程中和在 ICP 中激发产生的(林守麟等,2003)。影响元素分 馏效应的因素很多,到目前为止,研究者已研究了激 光波长、激光能量、激光聚焦状态、激光剥蚀孔径、激 光脉冲频率、剥蚀时间、元素电离能及样品本身的性 质等影响元素分馏效应的因素,并取得了一些成就 (陈玉红等,2008;胡净宇等,2009)。根据前人的研 究,我们分别对 ICP - MS 和 LA 两部分系统的参数 进行了条件实验研究,以降低元素的分馏效应,提高 分析结果的准确度和精确度。

2.1 ICP - MS 的参数选定

ICP - MS 仪器的运行状况直接影响激光剥蚀的 效果,因此在联机之前,首先要用调试液进行仪器最 佳化调整,使响应值最高且稳定。固体进样要求 Li、Co、In、U 的离子计数要高于溶液进样,分别达到 10000、40000、80000、80000;同时监控 ThO<sup>+</sup>/Th<sup>+</sup> < 3%。本实验采用 1ng/mL 的<sup>7</sup>Li、<sup>9</sup>Be、<sup>59</sup>Co、<sup>115</sup>In、<sup>138</sup> Ba、<sup>238</sup>U 混合标准,对仪器工作参数进行最佳化调 整。主要调节的仪器工作参数有:ICP 射频功率,雾 化器流速,辅助气流量,采样深度等。同时,离子透 镜的参数及峰位的校准也非常重要,遵循响应值高 和稳定性好的实验原则进行测试条件优化,得出仪 器的最佳工作参数见表1。

表 1 ICP - MS 系统主要工作参数表 Table 1 Operation Parameters of ICP - MS

仪器型号	ThermoFisher X Series 2	提取透镜电压	- 690 V
RF 射频功率	$1400\mathrm{W}$	聚焦透镜	16.9V
雾化气流速	0.89mL/min	偏转透镜 D1	-41.6V
辅助气流速	0.80mL/min	偏转透镜 D2	- 143 V
冷却气流速	13.0mL/min	偏转透镜 DA	-41.6V
锥	镍	六极杆偏压	-1.2V
灵敏度	<sup>115</sup> In 信号:7×10 <sup>7</sup> cps(µg/g)	四极杆偏压	-2.5V

#### 2.2 LA 系统的参数选定

#### 2.2.1 载气流量

Günther(1999)研究表明以 He 气作为载气可以 减少样品传输过程中在管壁上的沉积,提高运输效 率,从而提高灵敏度,降低检出限。本文选用 He 气 作为载气。在输送管直径固定情况下,高的 He 气 流量在降低样品气溶胶在传输管道上的沉积,提高 运输效率的同时也缩短了样品在等离子体中的停留 时间,使得样品离解不完全,降低了灵敏度;He 气流 量过低,则发生样品气溶胶在管壁沉积,引起了记忆 效应,检出限和灵敏度均变差。因此必须对 He 气 流速进行研究。采用单因素实验法确定载气流速为 0.65 L·min<sup>-1</sup>。

### 2.2.2 激光频率

激光频率的变化会引起激光剥蚀样品量的变 化,进而影响到元素分馏效应。频率过小,信号灵敏 度低,信号精密度变差;频率太大,激光对物质的剥 蚀深度会迅速增加,导致分馏效应。对不同频率进 行实验,最终选定激光频率为10Hz。

2.2.3 激光能量

如果分馏过大,激光剥蚀的信号就不一定代表 样品的原始组成。因此要通过增加激光能量,充分 保证所有元素都能够蒸发出来,以减弱分馏效应。 实验选定激光输出能量 75%,能量密度约为 12J/ cm<sup>2</sup>。图1为激光能量与信号强度对比图。

#### 2.2.4 激光剥蚀斑径

激光剥蚀斑径的大小对于信号的影响非常大, 随着激光剥蚀斑径的增大,被剥蚀出来的样品量就 会增多,从而使得 ICP - MS 产生的信号强度增大, 最终导致灵敏度大大增强并降低了检出限。斑径的 增大,使得激光剥蚀出来的样品气溶胶与剥蚀坑壁 减少了作用,降低了在冷壁上的沉积,所以也减少了 元素间的分馏效应。固定仪器其他条件,激光能量 为 12J/cm<sup>2</sup>,激光频率为 10Hz,载气流速为 0.65L·

1414





#### Fig. 1 comparison of laser energy and signal intensity

min<sup>-1</sup>,ICP – MS 的条件也保持不变,分别对 15、30、 55μm 的斑径进行了实验,得到图 2 的结果。综合 考虑,本文选用了 40μm 的斑径大小。

通过以上一系列条件实验研究,最终确定 LA 系统的最佳工作参数,见表 2。

表 2 LA 系统主要工作参数表 Table 2 Operation Parameters of LA

仪器型号	New Wave UP 213	积分时间	60s
载气及流速	He:0.65 L $\cdot$ min <sup>-1</sup>	激光频率	10Hz
能量密度	$12 \text{ J/cm}^2$	斑束直径	40 µ m

#### 2.3 内标选择

外标 - 内标结合校正是 LA - ICP - MS 技术最 常用的校正方法。内标元素用来校正仪器的漂移、 等离子体的稳定性及每次激光剥蚀产率的变化。在 LA - ICP - MS 分析中需选用与待测元素具有相近 剥蚀特征的元素作为内标元素,通常为主量元素。 内标元素的含量是用电子探针等其他方法预先测定 出来的,如果样品主量元素成分较为固定(如一些 单矿物,锆石 Zr [SiO<sub>4</sub>]中的 Si),也可根据其化学计 量式计算得出。每一个内标元素只能校正那些分馏 效应与之相近的元素。本次实验以 NIST SRM 612 为样品,选取 Al、Ca、Si、Mn、Mg 和 Na 为内标,研究 这6个内标元素对54种元素分馏因子的影响。分 馏因子的概念选用 Günther(1999)的定义。分馏因 子接近于1,说明该被测元素与内标元素的分馏行 为一致。实验结果表明,以40Ca为内标对硅酸盐的 分馏影响较小。

### 2.4 分析结果

仪器最佳化后,对 NIST SRM 612 进行了分析测试(见表 3),从表中可看出,除了个别元素外,其余

元素的相对标准偏差都低于 10%, 完全满足测试的 需求。

表 3 NIST SRM 612 的分析结果

	Table 3         Element analyses for NIST SRM 612						
元素	本次 研究	参考 值	相对误 差(%)	元素	本次 研究	参考 值	相对误 差(%)
Li	43.8	42	4.3	Sn	34.1	38	- 10.3
Be	39.7	38	4.5	$\mathbf{Sb}$	30.4	38	- 20.0
В	36.0	35	2.9	Cs	40.5	42	-3.6
Mg	60.7	77	- 21.2	Ba	37.2	39.7	-6.3
$Al_2O_3$	2.07	2.11	-1.9	La	36.3	35.8	1.4
Р	62.3	51	22.2	Ce	37.1	38.7	-4.1
K	70.4	66.3	6.2	Pr	35.7	37.2	-4.0
$\mathbf{Sc}$	48.9	41	19.3	Nd	34.7	35.9	-3.3
Ti	38.6	44	- 12.3	Sm	36.3	38.1	-4.7
V	37.9	39	-2.8	Eu	35.8	35	2.3
Cr	36.9	-36	2.5	Gd	35.5	36.7	-3.3
Mn	41.3	38	8.7	Tb	35.4	36	-1.7
Fe	59.3	51	16.3	Dy	33.0	36	-8.3
Со	33.6	35	-4.0	Ho	35.6	38	-6.3
Ni	38.5	38.8	-0.8	Er	33.9	38	- 10.8
Cu	35.8	37	-3.2	Tm	33.3	38	- 12.4
Zn	33.4	38	- 12.1	Yb	35.6	39.2	-9.2
Ga	36.2	36	0.6	Lu	34.3	36.9	-7.0
Ge	36.4	35	4.0	Hf	34.9	35	-0.3
$\operatorname{Rb}$	31.4	31.4	0.0	Та	35.6	40	- 11.0
$\mathbf{Sr}$	77.0	78.4	-1.8	W	36.9	40	-7.8
Y	35.7	38	-6.1	Au	4.2	5.1	- 17.6
Zr	36.3	38	-4.5	Tl	14.1	15.1	-6.6
Nb	33.6	40	-16.0	Pb	35.5	38.6	-8.0
Mo	35.2	38	-7.4	Bi	29.1	30	-3.0
Ag	19.8	22	- 10.0	Th	35.6	37.8	-5.8
Cd	25.2	28.3	-11.0	U	36.1	37.4	-3.5

注:单位:µg/g,\*单位:%。

## 3 结论与展望

本文利用本实验室配置的 New Wave UP213 nm 激光剥蚀器和 ThermoFisher X Series 2 型四极杆等 离子体质谱结合,在深入探索多次实验基础上建立 了对硅酸盐矿物的原位微区分析方法。所测样品 NIST SRM 612,除了个别元素外,其余元素的相对标 准偏差都低于 10%,完全满足测试的需求。同时通 过 LA 系统和 ICP - MS 仪器的条件实验,降低了元 素分馏效应,获得了满意的测试结果。研究表明:本



图 2 不同剥蚀斑径对元素分馏效应的影响 Fig. 2 Influence of different spot size on the element fractionation effects

次建立的方法适用于硅酸盐矿物原位微区分析,测试数据精度可信,能够为地质科研工作提供了可靠的技术支持。

#### [References]

- Chen Yu-hong, Wang Hai-zhou. 2008. Influence factors and evaluation of elemental fractionation in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Metallurgical Analysis ,28(8):1-6(in Chinese with English abstract)
- Gaspar M, Knaack C, Meinert L D, Moretti R. 2008. REE in skarn systems: A LA – ICP – MS study of garnets from the Crown Jewel gold deposit[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72:185 – 205
- Günther D, Hattendorf B. 2005. Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Trends in Analytical Chemistry, 24(3):255 - 263
- Günther D, Heinrich C A. 1999. Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 14:1363 - 1368
- Günther D, Jackson S E, Longerich H P. 1999. Laser ablation and arc/ spark solid sample introduction into inductively coupled plasma mass spectrometers[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy,54:381-409
- Hu Jing-yu, Wang Hai-zhou. 2009. Study on fractionation effects in superalloy trace analysis by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 28(3):277 – 282(in Chinese with English abstract)
- Marchev P, Georgiev S, Zajacz Z, Manetti P, Raicheva R, Quadt A, Tommasini S. 2009. High-K ankaramitic melt inclusions and lavas in the Upper Cretaceous Eastern Srednogorie continental arc, Bulgaria: Implications for the genesis of arc shoshonites[J]. Lithos, 113(1-2): 228 - 245
- Lin Shou-lin, Hu Sheng-hong, Liu Yong-sheng, Yuan Hong-lin, Luo Yan. 2003. Principles and applications of laser-ablation-ICPMS in the

earth sciences [M]. Beijing: Geological Publishing House: 76 - 81 (in Chinese with English abstract)

- Ling Jin-zhong. 2002. Silicate rock analysis over the last fifty years[J].
  Rock and mineral analysis,21(2):129 142(in Chinese with English abstract)
- Liu Yong-sheng, Hu Zhao-chu, Cao Shan, Günther D, Xu Juan, Gao Chang-gui, Chen Hai-hong. 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA – ICP – MS without applying an internal [J]. Chemical Geology, 257 (1 – 2):34 – 43
- Liu Yong-sheng, Hu Zhao-chu, Zong Ke-qing, Gao Chang-gui, Gao Shan, Xu Juan, Chen Hai-hong. 2010. Reappraisement and refinement of zircon U – Pb isotope and trace element analyses by LA – ICP – MS[J]. Geochemistry, 55(15):1535 – 1546
- Song Biao, Zhang Yu-hai, Wan Yu-sheng, Jian Ping. 2002. Mount making and procedure of the SHRIMP dating [J]. Geological Review, 5 (S1):26-30(in Chinese with English abstract)
- Wang Lan, Yang Li-qin, Wang Ya-ping, Zhang Yong, Chen Xue, Feng Liang, Chen Zhan-sheng. 2012. In situ U – Pb dating and trace element simultaneity determination of zircon by LA – ICP – MS [J]. Acta Geoscientica Sinica, 33(5):763 – 772(in Chinese with English abstract)
- Weiss Y, Griffin W L, Elhlou S, Navon O. 2008. Comparison between LA – ICP – MS and EPMA analysis of trace elements in diamonds [J]. Chemical Geology, 252:158 – 168
- Wilkinson J J, Stoffell B, Wilkinson C C, Jeffries T E, Appold M S. 2009. Anomalously metal rich fluids form hydrothermal ore deposits [J]. Science, 323:764 - 767
- Yang De-bin, Xu Wen-liang, Xu Yi-gang, Pei Fu-ping, Wang Feng. 2013.
   Provenance of sediments from Mesozoic basins in western Shandong: Implications for the evolution of the eastern North China Block [J].
   Journal of Asian Earth Sciences, 76:12 - 29
- Zhao Shan-rong, Bian Qiu-juan, Ling Qi-cong. 2004. Crystallography and Mineralogy [M]. Beijing: Higher Education Press: 313 - 406 (in Chi-

1416

nese with English abstract)

#### [附中文参考文献]

- 陈玉红,王海周.2008.激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法中元素 分馏效应的影响因素及其评价[J].冶金分析,28(8):1-6
- 胡净宇,王海周.2009.高温合金痕量分析中激光剥蚀电感耦合等离 子体质谱的分馏效应机理研究[J].分析测试学报,28(3):277

- 282

凌进中.2002. 硅酸盐岩石分析 50 年[J]. 岩矿测试,21(2):129-142

- 宋 彪,张玉海,万俞生,简 平.2002. 锆石 SHRIMP 样品靶制作、年 龄测定及有关现象讨论[J]. 地质论评,5(增刊):26-30
- 王 岚,杨理勤,王亚平,张 勇,陈 雪,冯 亮,陈占生.2012. 锆石 LA - ICP - MS 原位微区 U - Pb 定年及微量元素的同时测定 [J]. 地球学报,33(5):763 - 772
- 赵珊茸,边秋娟,凌其聪.2004.结晶学及矿物学[M].北京:高等教育 出版社:313-406

#### Study on In Situ Micro-Analysis of Silicate Minerals by LA - ICP - MS

CHEN Xue<sup>1,2</sup>, LIU Yang<sup>2</sup>, XIE Lu<sup>2</sup>, TANG Yu-lei<sup>2</sup>

(1. China University of Geoscience, Beijing 100083;

2. Gold Geological Institute of CAPF, Langfang, Hebei 065000)

Abstract: This paper has made a method to analyze 54 elements for silicate minerals using New Wave 213 nm laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA - ICP - MS). Using  $^{40}$ Ca as the internal calibrate and NIST SRM 610 as the reference material, reduceing the fractionation effects by changing carrier gas flow, laser f requency, laser energy and ablation spot size, the authors have analyzed NIST SRM 612. The analysis results met the requirements, and the relative errors of most of the 54 elements result are <10%. This method can be used to geological investigation.

Key words: LA - ICP - MS, silicate minerals, in situ micro-analysis, fractionation effects

