

RESOLUTION 激光剥蚀系统在微量元素原位 微区分析中的应用

涂湘林¹, 张红^{1,2}, 邓文峰¹, 凌明星^{1,2},
梁华英³, 刘颖¹, 孙卫东^{1*}

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 同位素年代学和地球化学重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049; 3. 中国科学院 广州地球化学研究所 成矿动力学重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 采用美国 Resonetics 公司生产的 RESOLUTION M-50 激光剥蚀系统和 Agilent 7500a 型的 ICP-MS 联机, 对 7 个不同岩性的地质样品经过熔融制备的 MPI-DING 玻璃标样的 37 种微量元素进行了分析。RESOLUTION M-50 激光剥蚀系统包括一个 193 nm ArF 准分子(excimer)激光器, 一个双室(two-volume cell)样品室, 一个平滑激光剥蚀脉冲的 Squid 系统和电脑控制高精度 X-Y 样品台移动、定位系统。双室样品室的好处是降低样品交叉污染, 减少样品室吹洗所需时间。平滑激光剥蚀脉冲的 Squid 系统可以降低因激光脉冲带来的统计误差。样品定位系统的定位精度优于 0.1 μm 。本次实验使用的激光束斑直径为 31 μm 和 69 μm 。分析结果表明, 对于用地质样品制备的 MPI-DING 玻璃标样, 微量元素分析的相对标准偏差 RSD 一般优于 5%, 分析值与不同参考值之间的相对偏差(RD)一般优于 10%, 少数 RSD 和 RD 较大的元素主要出现在含量很低或不均匀样品中。稀土元素的 RSD 和 RD 均优于 5%。本研究证明, RESOLUTION M-50 激光剥蚀系统与 Agilent 7500a 型 ICP-MS 联机, 可准确测定从超基性岩到酸性岩的不同类型地质样品的微量元素, 其新式的双室样品室和平滑 Squid 系统对于测定含量在 0.1 $\mu\text{g/g}$ 以上的元素具有更好的分析精度和准确度。

关键词: RESOLUTION M-50; 双室样品室; Squid 信号平滑装置; 激光剥蚀; 电感耦合等离子体质谱仪; MPI-DING glass

中图分类号: P595; P597 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2011)01-0083-16

Application of RESOLUTION *in-situ* laser ablation ICP-MS in trace element analyses

TU Xiang-lin¹, ZHANG Hong^{1,2}, DENG Wen-feng¹, LING Ming-xing^{1,2}, LIANG Hua-ying³,
LIU Ying¹ and SUN Wei-dong^{1*}

1. Key Laboratory of Isotope Geochronology and Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Key Laboratory for Metallogenic Dynamics, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Abstract: In this study, an Agilent 7500a ICP-MS coupled with a Resonetics RESOLUTION M-50 laser-ablation system was used to analyze 37 trace elements for 7 MPI-DING glass standards. RESOLUTION M-50 laser-ablation system consists of an excimer (193 nm) laser, a two-volume laser-ablation cell, a Squid smoothing device and a computer controlled high precision X-Y stage. The two-volume laser-ablation cell is designed to avoid cross contamination and reduce background flushing time. The Squid smoothing device can reduce statistic error induced by laser-ablation pulses. The accuracy of the X-Y stage is better than 0.1 μm . Two spot sizes, with diameters of 31 and 69 μm respectively, were applied. The relative standard deviations (RSDs) are mostly less

收稿日期(Received): 2010-09-12; 改回日期(Revised): 2010-09-27; 接受日期(Accepted): 2010-10-25

基金项目: 国家自然科学基金(40525010)

作者简介: 涂湘林(1964-), 男, 硕士、高级工程师, 主要从事地球化学分析测试工作。E-mail: tuxl@gig.ac.cn

* 通讯作者(Corresponding author): SUN Wei-dong, E-mail: weidongsun@gig.ac.cn, Tel: +86-20-85290215

TU Xiang-lin et al.: Application of RESOLUTION *in-situ* laser ablation ICP-MS

than 5%, and relative deviations (RDs) of obtained average concentrations from reference values are mostly less than 10%, only a few elements have high RSD due to very low concentrations and/or heterogeneities. RSDs and RDs for rare earth element (REE) results are all better than 5%. This study demonstrates that an Agilent 7500a ICP-MS coupled with a RESOLUTION M-50 laser-ablation system can precisely determine trace element concentrations of geological samples ranging from ultramafic to granitic. The precision and accuracy for elements with concentrations higher than 0.1 $\mu\text{g/g}$, are better than other common laser ablation system, because of the two-volume laser-ablation cell and signal smoothing Squid device.

Key words: RESOLUTION M-50; two-volume laser-ablation cell; Squid smoothing device; laser-ablation; LA-ICPMS; MPI-DING glass

0 引言

自1990年以后,激光剥蚀电感耦合等离子质谱仪(LA-ICPMS)大量应用于分析测试固体地质样品,尤其聚焦在微区微量元素和同位素原位分析方面。在过去的10多年中,激光剥蚀系统有了很大的发展,激光波长从最初的1064 nm,到213 nm,到现在广泛应用的193 nm。最近,又出现了飞秒型激光器,可以使得样品的热效应大大降低,在生物样品分析上具有很好的应用前景。在激光采样过程中,样品室的大小、形状,样品带出的程度,对于仪器的灵敏度和样品的采集效率起着非常重要的作用,传统的采样样品室是一个圆形的采样量小的密闭系统,无法避免样品的相互污染和分馏加剧。因此样品室最为重要的问题就出现在,腔体是否能够容纳下各种大小形状不同的样品,以及将样品采集后能否快速高效地送入检测系统中。鉴于以上问题,中国科学院广州地球化学研究所最新引进了新式的RESOLUTION M-50型激光剥蚀系统。此系统是由美国Resonetics公司生产,包括193 nm的ArF准分子激光器和双室样品室构成。与其联接的ICP-MS是由美国Agilent公司生产的Agilent 7500a,该仪器独有的屏蔽炬(Shield Torch)可明显提高分析灵敏度。

由于ArF Excimer激光器的广泛应用,目前国内就有10多家地学单位采用193 nm ArF激光器与ICP-MS联用。中国科学院广州地球化学研究所同位素年代学和地球化学重点实验室采用了LA和ICP-MS连用,并且使LA和ICP-AES联接起来^[1],不仅可以做固体样品的原位测年,微量元素测定,并且可以做原位的主元素测定。本文报道了该实验室采用193 nm LA-ICPMS系统MPI-DING 7个岩石玻璃标准参考物质中37个微量元素的分析结果。

1 仪器与实验条件

实验中采用He作为剥蚀物质的载气,用美国国家标准技术研究院人工合成硅酸盐玻璃标准参考物质NIST SRM610进行仪器最佳化测试,使仪器达到好的灵敏度、小的氧化物产率($\text{CeO/Ce} < 3$)和低的背景值^[2-3](详细仪器状态见表1)。分析时激光束斑直径主要采用31 μm ,部分采用69 μm ,脉冲频率为10 Hz,采用单点剥蚀的方法。本次实验采用NIST612作为外标,⁴³Ca作为内标。数据分析处理采用澳大利亚国立大学微量元素处理流程^[4-5]。所有测定元素含量均在0.1~500 $\mu\text{g/g}$ 之间。

本实验室的激光传送系统和剥蚀系统具有以下优越性:(1)嵌套式的双室激光剥蚀腔,外部方形大

表1 实验仪器状态
Table 1 Operating Parameters of LA-ICPMS

ICP-MS conditions		Laser-ablation system RESOLUTION M-50	
RF power	1250 W	Laser wavelength	193 nm
Plasma gas	14 L/min Ar	Energy density	80 mJ
Auxiliary gas	0.9 L/min Ar	Laser frequency	10 Hz
Make gas	0.8 L/min Ar	Ablation spot size	31 μm , 69 μm
Sampling depth	7.2 mm	Signal measuring time	40 s
Scan model	Peak Hopping	Background measuring time	30 s
Dwell time	2 ms	He gas flow	0.6 L/min

样品室, 内部烟斗型的聚焦样品室使得采集样品迅速带离样品室送入检测系统, 减少了样品的分馏和交叉污染, 可以同时放入多个样品靶。(2) 3 个不同形状样品座可以适应不同形状和大小样品材料, 包括普通 1 英寸钻石定年靶和岩石薄片靶。(3) 由 10 根长短略有差异的传送管组成的独特的 Squid 匀化器, 使得脉冲激光剥蚀产生的样品信号得到平滑。(4) 精确至 $0.1\ \mu\text{m}$ 级的样品平台, 使得 X 和 Y 轴能够迅速准确地对样品进行全自动定位。(5) 全自动化的样品采集, 快速激光参数转换(包括测试点位、测试时间、频率、束斑、扫描方式), 可以适用不同的单点扫描、线扫描以及面扫描, 为不同需求的样品提供了良好的条件。

1.1 双室样品室

打破常规的双室样品室(图 1), 完全区别于常用的单一的圆形样品室。其外部是一个方形的大腔体, 有效容积大约为 $148\ \text{cm}^3$ ($7.9\ \text{cm} \times 6.7\ \text{cm} \times 2.8\ \text{cm}$), 内部嵌套一个烟斗型的微型采样腔, 有效容积约为 $1\ \text{cm}^3$ 。外部方形大样品室可以容纳更多的样品, 减少换样时带来的干扰; 内部烟斗型采样腔能快速高效地将激光剥蚀出的样品气溶胶送入 ICP-MS 中检测。固定烟斗型小样品室的金属杆固定在与激光光

路同轴的转盘上, 使得其位置始终固定于激光成像反射镜下方, 始终置于样品点位之上, 距离样品位置小于 $1\ \text{mm}$, 而工作台则随着样品的移动而移动。工作台可精确定位, 定位精度达到 $0.1\ \mu\text{m}$, 双室样品室有机结合, 其利用大腔体内产生的气压, 使激光剥蚀下来的物质, 只能通过烟斗型采样腔小孔将样品高效率地收集起来送入检测系统, 从而大大提高采样效率, 降低样品间的交叉污染, 减少分馏效应^[6]。

1.2 多功能样品台

本激光系统采用了固定的样品座(图 2、图 3), 共有 3 种型号, A、B、C 分别对应标准的圆形样品、无定型样品和薄片型样品。圆形样品直径为标准的 1 英寸($25.4\ \text{mm}$), 与 SHRIMP 样品靶大小一致, 而薄片型样品座则要求样品长度小于 $75\ \text{mm}$, 宽度约 $28\ \text{mm}$, 厚度小于 $25\ \text{mm}$, 无规则型则可以放置一些小的样品靶和单面抛光、宽度较大的不规则样品。传统的样品台多为开放的样品台, 需要手动压平才能将样品固定于一个平面, 本样品座的优点在于能将样品归于同一水平面上, 使得标样和样品处于同一水平面上, 减少开放型样品剥蚀腔造成的样品高低不同带来的激光聚集以及相应的分馏效应。

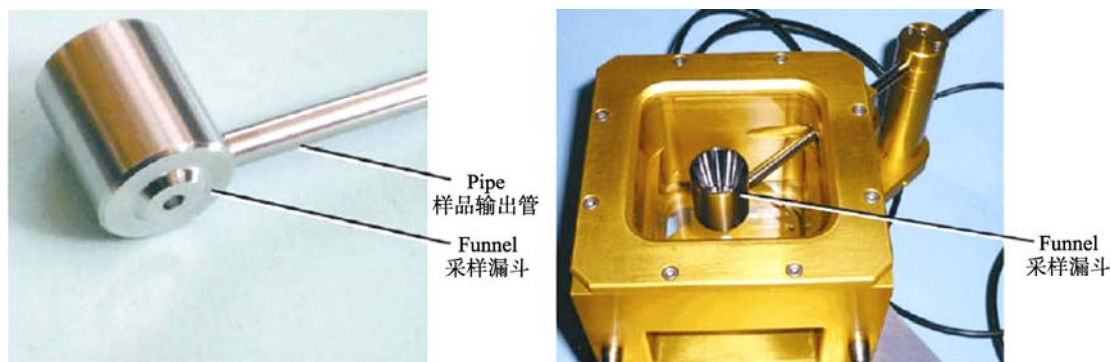


图 1 双室样品室

Fig.1 Two-volume laser-ablation sample cell



图 2 电脑控制样品台

Fig.2 Computer controlled sample stage



图 3 不同类型的样品座

Fig.3 Different sample holders

1.3 平滑激光剥蚀脉冲 Squid 系统

此脉冲平滑是由 10 根长度依次减小的软管组成(图 4), 当激光剥蚀产生粉末样品时, 通过平滑系统时, 因通过长短不同的管道所需的时间略有不同而使样品脉冲得到平滑, 降低激光脉冲产生的样品信号的波动。图 5 明显反映出使用匀化器带来的信号平滑作用, 图 5a 中数据图片全部未使用匀化器, 在 2 Hz 测试过程中, 当激光每剥蚀一次, 信号出现一个波峰, 等下一次脉冲时再出现波峰, 因此信号出现了明显的跳峰, 这种传输过程中呈现明显的不连贯性, 导致样品送入 ICP-MS 中, 检测器不能持续对样品进行分辨, 导致信号不稳定, 对测试结果的 RSD 造成影响。5 Hz 和 10 Hz 的信号, 也出现了明显的波峰波谷的跳跃。图 5b 中数据图片在使用了匀

化器之后, 从 2 Hz 到 10 Hz, 信号呈现平滑曲线, 较好地避免了跳峰。



图 4 信号平滑 Squid 装置
Fig.4 Squid smoothing device

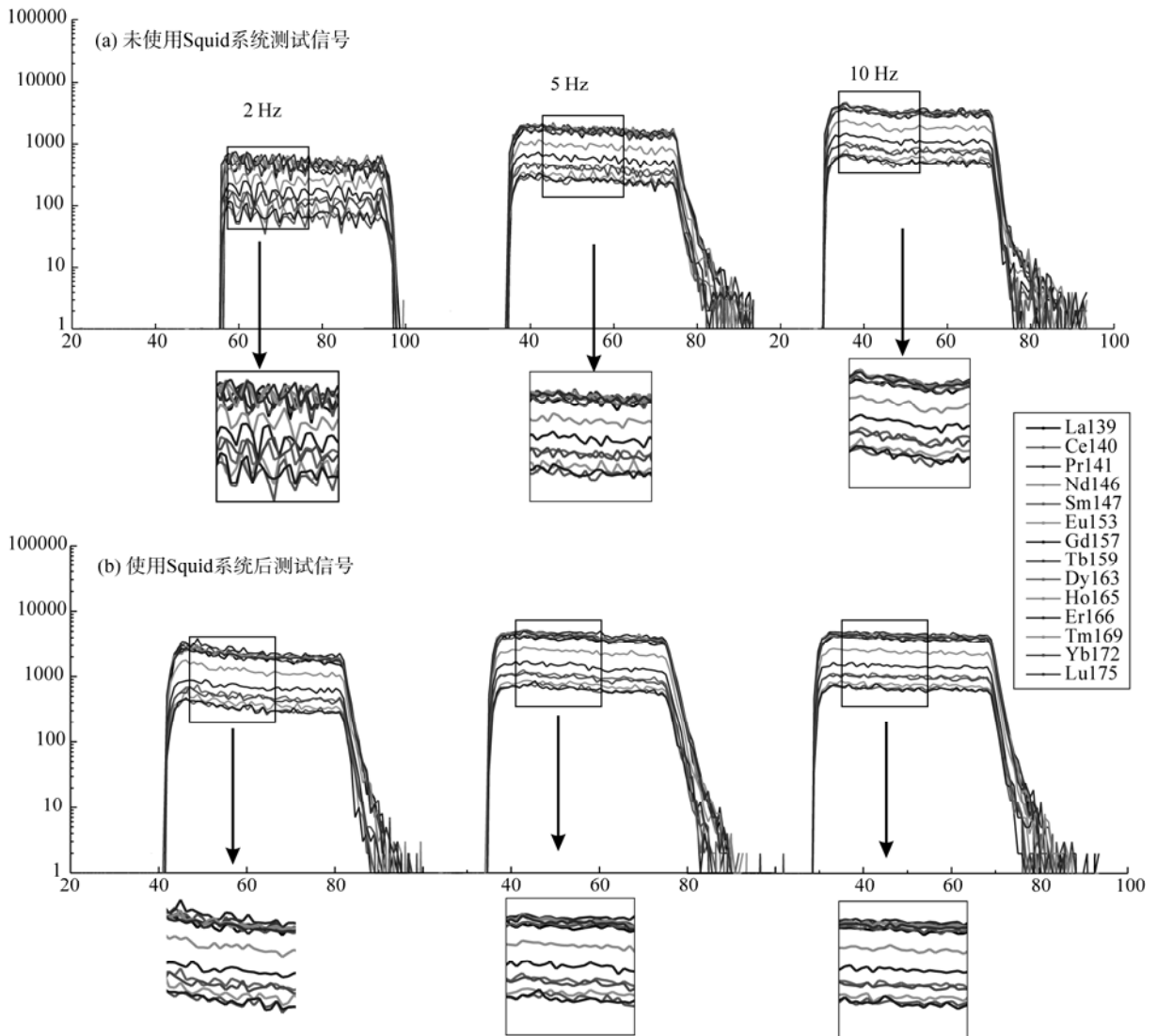


图 5 Squid 系统使用前后信号对比图
Fig.5 Comparison of signal with and without Squid device

1.4 自动找样

传统的激光器需要手动开始或者半手动来打开或者关闭激光, 利用本激光剥蚀系统的 GeoStar 应用软件可以在做样初期依次输入点位, 激光系统会在很短的时间内, 精确至微米级地将样品移至下一个测试点位。而且可以按照做样人要求迅速调整测点位置、频率、束斑、及其测试时间(图 6)。这使得做样期间不需要手动开关激光器来调整以上参数, 既节省了时间和人力, 又减少了激光器的损耗。做样期间不仅可以选点剥蚀, 并且可以对薄片等均质物质进行线扫描或面扫描。

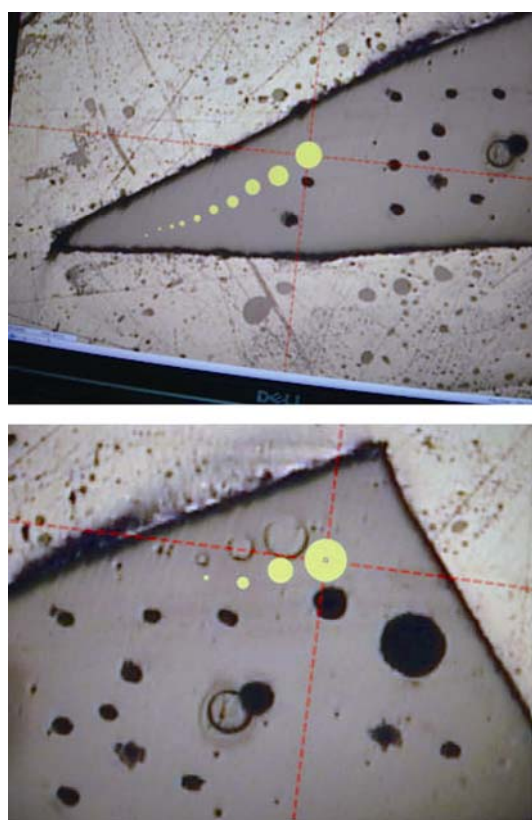


图 6 不同束斑激光剥蚀示意图

Fig. 6 Laser ablation diagram of different spots

2 样品制备

本研究采用 K-P Jochum 博士提供的 7 个 MPI-DING glass 标准参考物质 ATHO-G、GOR128-G、GOR132-G、KL2-G、ML3B-G、StHs6/80-G 和 T1-G^[7-11]。其中 KL2-G 和 ML3B-G 为玄武岩, StHs6/80-G 为安山岩, GOR128-G 和 GOR132-G 为科马提岩, ATHO-G 为流纹岩, 而 T1-G 则为石英闪长岩。CaO 在 ATHO-G、GOR128-G、GOR132-G、KL2-G、ML3B-G、StHs6/80-G 和 T1-G 中分别为 1.70%、6.24%、8.45%、10.9%、10.5%、5.28% 和 7.10%^[7-11]。将以上玻璃切取一小块, 制成标准的 1 英寸直径环氧树脂样品靶, 然后打磨、抛光, 使样品表面暴露。

标样被 60 多个国家实验室通过 16 种不同主微量元素测试方法, 超过 74 种元素取得了第一批可信值。近几年来, 又有大量的数据发表, 充填了新的数据库^[7,11,12-17], 这些所测得到的主微量元素的推荐值具有较好的可信度, 尤其以这些元素为代表, 主量元素及 Li、Sc、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Cs、Ba、REE、Hf、Ta、Pb、Th 和 U 运用本次实验方法取得 34 次较好的可信值。下文通过对 Jochum *et al.*^[11]所得可信值与本次实验的数据的对比, 来验证本实验室测试的准确性。

3 结果与讨论

在 3 个月的时间里, 对上述 7 个 MPI-DING glass 作为未知样进行了大量测定。ATHO-G、GOR128-G、GOR132-G、KL2-G、ML3B-G、StHs6/80-G 和 T1-G 的测定值与相应的参考值分别列于表 2-1、表 2-2、表 2-3、表 2-4、表 2-5、表 2-6 和表 2-7 中。

表 2-1 KL2-G 分析数据
Table 2-1 LA-ICPMS results of KL2-G

KL2-G	Average	SD	RSD (%)	Jochum's Preferred Value ^[11]	ID & BULK T. ^[11]	LA-ICPMS
CaO (%)		<i>n</i> =34		10.9		
Sc (μg/g)	32.1	1.3	4	31.8	31	31.7
TiO ₂ (%)	2.95	0	1.5	2.56	2.52	2.66
V (μg/g)	317	4	1.2	309	330	288

(续表 2-1)

KL2-G	Average	SD	RSD (%)	Jochum's Preferred Value ^[11]	ID & BULK T. ^[11]	LA-ICPMS
Cr (μg/g)	338	2	0.5	294	285	278
Co (μg/g)	46.9	1.7	3.5	41.2	42.2	41.1
Ni (μg/g)	119	5	4.4	112	120	110
Cu (μg/g)	103	6	5.4	87.9	91	86.4
Ga (μg/g)	21.9	1.4	6.3	20	19.5	20
Rb (μg/g)	9.38	0.65	7	8.7	8.69	8.47
Sr (μg/g)	340	6	1.7	356	366	346
Y (μg/g)	23.1	0.4	1.6	25.4	31.3	24.1
Zr (μg/g)	135	3	2.3	152	159	142
Nb (μg/g)	14	0.4	2.7	15	16.1	14.8
Mo (μg/g)	3.64	0.16	4.3	3.6	4.3	3.3
Sn (μg/g)	1.58	0.15	9.6	1.54	1.9	1.51
Cs (μg/g)	0.13	0.01	5.8	0.115	0.1	0.108
Ba (μg/g)	117.6	3.7	3.2	123	124	120
La (μg/g)	12.6	0.1	1	13.1	13.1	13
Ce (μg/g)	31.9	0.8	2.6	32.4	33.2	32.1
Pr (μg/g)	4.34	0.11	2.5	4.6	4.67	4.54
Nd (μg/g)	20.2	0.7	3.4	21.6	22	21.4
Sm (μg/g)	5.31	0.16	2.9	5.54	5.56	5.48
Eu (μg/g)	1.83	0.02	1.4	1.92	1.91	1.79
Gd (μg/g)	5.44	0.03	0.5	5.92	6.09	5.64
Tb (μg/g)	0.85	0.03	3	0.89	0.923	0.851
Dy (μg/g)	4.97	0.11	2.2	5.22	5.34	5.1
Ho (μg/g)	0.92	0	0.1	0.961	0.998	0.941
Er (μg/g)	2.43	0.06	2.3	2.54	2.67	2.46
Tm (μg/g)	0.31	0.01	3.7	0.331	0.32	0.325
Yb (μg/g)	1.87	0.08	4.3	2.1	2.09	2.07
Lu (μg/g)	0.28	0.01	5.1	0.285	0.286	0.279
Hf (μg/g)	3.44	0.07	2	3.93	4.03	3.7
Ta (μg/g)	0.91	0.04	4.6	0.961	0.917	0.963
Au (μg/g)	0.15	0.04	27.7	0.4	0.1	0.1
Pb (μg/g)	2.08	0.07	3.2	2.07	1.97	2.04
Th (μg/g)	0.99	0.03	3.3	1.02	0.971	1.01
U (μg/g)	0.54	0.03	6.3	0.548	0.525	0.551

注: Jochum's Preferred Value: Jochum *et al.* 推荐值^[11]; ID & BULK T.: 同位素稀释法及其他方法测定值^[11]; *n*: 测定点数; SD: *n* 点相对偏差; RSD(%): *n* 点测定值的相对标准偏差; Average: 34 个测定值的平均值。

表 2-2 ML3B-G 分析数据
Table 2-2 LA-ICPMS results of ML3B-G

ML3B-G	Average	SD	RSD (%)	Jochum's Preferred Value ^[11]	ID & BULK T. ^[11]	LA-ICPMS
CaO (%)		<i>n</i> =34		10.5		
Sc (μg/g)	31.2	0.7	2.3	31.6	30.9	31.6
TiO ₂ (%)	2.65	0	10.5	2.13	2.02	2.33
V (μg/g)	300	11	3.6	268	188	277
Cr (μg/g)	195	4	1.9	177	152	179
Co (μg/g)	47.7	1	2.2	41.2	38.4	42
Ni (μg/g)	114	2	2	107	125	103
Cu (μg/g)	121	13	10.8	112	116	110
Ga (μg/g)	20.8	1	4.9	19.6	19	18.5
Rb (μg/g)	6.36	0.36	5.7	5.8	5.81	5.82
Sr (μg/g)	318	19	5.9	312	319	309
Y (μg/g)	22.4	0.6	2.7	23.9	27.6	23.3
Zr (μg/g)	117	11	9.6	122	137	117
Nb (μg/g)	8.26	0.26	3.2	8.61	9.03	8.43
Mo (μg/g)	17.7	0.3	1.8	16.7	18	16.1
Sn (μg/g)	1.27	0.1	8.1	1.14	1.12	1.15
Cs (μg/g)	0.15	0.01	9	0.14	0.12	0.137
Ba (μg/g)	78.3	1.9	2.5	80.1	80.8	79.2
La (μg/g)	8.73	0.12	1.3	8.99	9.04	9.04
Ce (μg/g)	23.1	0.5	2	23.1	23.4	23.2
Pr (μg/g)	3.52	0.56	15.8	3.43	3.37	3.42
Nd (μg/g)	17	2.2	12.7	16.7	16.8	16.9
Sm (μg/g)	4.67	0.32	6.9	4.75	4.78	4.74
Eu (μg/g)	1.65	0.11	6.9	1.67	1.65	1.67
Gd (μg/g)	5.09	0.28	5.5	5.26	5.1	5.1
Tb (μg/g)	0.77	0.05	6.5	0.797	0.823	0.783
Dy (μg/g)	4.78	0.27	5.6	4.84	4.83	4.84
Ho (μg/g)	0.89	0.03	3.6	0.906	0.916	0.901
Er (μg/g)	2.33	0.08	3.5	2.44	2.45	2.41
Tm (μg/g)	0.31	0.01	2.4	0.324	0.324	0.324
Yb (μg/g)	2	0.07	3.4	2.06	2.04	2.06
Lu (μg/g)	0.28	0.02	6	0.286	0.287	0.287
Hf (μg/g)	3.05	0.15	4.9	3.22	3.28	3.14
Ta (μg/g)	0.54	0.03	5.6	0.555	0.529	0.552
Au (μg/g)	0.13	0.06	42.5	0.065	0.067	0.064
Pb (μg/g)	1.38	0.03	2.1	1.38	1.32	1.4
Th (μg/g)	0.54	0.02	3	0.548	0.547	0.55
U (μg/g)	0.44	0.01	2.9	0.442	0.427	0.448

注: Jochum's Preferred Value: Jochum *et al.* 推荐值^[11]; ID & BULK T.: 同位素稀释法及其他方法测定值^[11]; *n*: 测定点数; SD: *n* 点相对偏差; RSD(%): *n* 点测定值的相对标准偏差; Average: 34 个测定值的平均值。

表 2-3 GOR128-G 分析数据
Table 2-3 LA-ICPMS results of GOR128-G

GOR128-G	Average	SD	RSD (%)	Jochum's Preferred Value ^[11]	ID & BULK T. ^[11]	LA-ICPMS
CaO (%)		<i>n</i> =34		6.24		
Sc (μg/g)	32.9	1.6	5	32.1	30.2	32.5
TiO ₂ (%)	0.327	0.008	2.4	0.288	0.283	0.302
V (μg/g)	186	6	3.1	189	170	191
Cr (μg/g)	2619	55	2.1	2272	2120	2364
Co (μg/g)	99.9	2.6	2.6	92.4	78.8	95.7
Ni (μg/g)	1220	44	3.6	1074	1070	1076
Cu (μg/g)	75.4	3.7	4.9	63.8	60.8	64.5
Ga (μg/g)	10.1	0.2	2.4	8.67	8.28	9.04
Rb (μg/g)	0.428	0.021	4.9	0.406	0.373	0.395
Sr (μg/g)	29.5	0.6	2	30	33.1	29.5
Y (μg/g)	11.3	0.1	1	11.8	10	11.8
Zr (μg/g)	9.21	0.26	2.8	10	10.1	9.8
Nb (μg/g)	0.09	0.01	11.7	0.099	0.101	0.096
Mo (μg/g)	0.68	0.11	16.9	0.71	0.66	0.73
Sn (μg/g)	0.27	0.07	25.4	0.224	0.223	0.225
Cs (μg/g)	0.25	0.01	4.8	0.24	0.253	0.237
Ba (μg/g)	1.01	0.05	5	1.06	1.09	1.06
La (μg/g)	0.11	0.02	19.3	0.121	0.11	0.118
Ce (μg/g)	0.44	0.01	1.9	0.45	0.53	0.446
Pr (μg/g)	0.09	0.01	10.5	0.1	0.104	0.098
Nd (μg/g)	0.74	0.05	6.9	0.784	0.789	0.783
Sm (μg/g)	0.49	0.03	5.5	0.525	0.558	0.514
Eu (μg/g)	0.26	0.02	7.1	0.264	0.245	0.263
Gd (μg/g)	1.13	0.03	2.9	1.17	1.2	1.15
Tb (μg/g)	0.24	0.02	8.8	0.25	0.235	0.247
Dy (μg/g)	1.96	0.08	4.1	1.98	1.93	1.97
Ho (μg/g)	0.44	0.04	9.8	0.443	0.434	0.443
Er (μg/g)	1.32	0.03	1.9	1.4	1.43	1.4
Tm (μg/g)	0.2	0.03	15.6	0.204	0.18	0.205
Yb (μg/g)	1.39	0.09	6.4	1.41	1.5	1.41
Lu (μg/g)	0.21	0.01	7	0.206	0.215	0.203
Hf (μg/g)	0.35	0.07	19.3	0.349	0.344	0.343
Ta (μg/g)	0.03	0.01	39.56	0.019	0.024	0.019
Au (μg/g)	0.08	0.07	93.6	0.024	0.028	0.021
Pb (μg/g)	0.32	0.04	11.2	0.345	0.34	0.332
Th (μg/g)	0.02	0.01	37.6	0.008	0.006	0.008
U (μg/g)	0.06	0.05	85.2	0.0123	0.014	0.0118

注: Jochum's Preferred Value: Jochum *et al.* 推荐值^[11]; ID & BULK T.: 同位素稀释法及其他方法测定值^[11]; *n*: 测定点数; SD: *n* 点相对偏差; RSD(%): *n* 点测定值的相对标准偏差; Average: 34 个测定值的平均值。

表 2-4 GOR132-G 分析数据
Table 2-4 LA-ICPMS results of GOR132-G

GOR132-G	Average	SD	RSD (%)	Jochum's Preferred Value ^[11]	ID & BULK T. ^[11]	LA-ICPMS
CaO (%)		$n=34$		8.45		
Sc ($\mu\text{g/g}$)	37.3	0.93	2.5	36.5	34.9	37.2
TiO ₂ (%)	0.35	0	1.1	0.306	0.309	0.326
V ($\mu\text{g/g}$)	223	7	3.1	214	188	219
Cr ($\mu\text{g/g}$)	2911	91	3.1	2528	2425	2640
Co ($\mu\text{g/g}$)	107.1	2.1	2	92.7	86.6	94.5
Ni ($\mu\text{g/g}$)	1343	66	4.9	1187	1168	1194
Cu ($\mu\text{g/g}$)	247	14	5.8	205	200	208
Ga ($\mu\text{g/g}$)	11.7	0.5	3.9	10.4	10.7	10.1
Rb ($\mu\text{g/g}$)	2.23	0.1	4.4	2.1	2.08	2.1
Sr ($\mu\text{g/g}$)	14.6	0.2	1.6	15.3	18	15.1
Y ($\mu\text{g/g}$)	12.4	0.3	2.3	12.9	10.6	13
Zr ($\mu\text{g/g}$)	9.16	0.28	3	9.9	10.2	9.7
Nb ($\mu\text{g/g}$)	0.06	0	3.4	0.073	0.072	0.069
Mo ($\mu\text{g/g}$)	30.5	2.7	9	30.5	31.1	29.9
Sn ($\mu\text{g/g}$)	0.35	0.08	23.5	0.34	0.3	0.34
Cs ($\mu\text{g/g}$)	8.04	0.42	5.3	7.45	8.56	7.12
Ba ($\mu\text{g/g}$)	0.78	0.03	3.6	0.815	0.86	0.816
La ($\mu\text{g/g}$)	0.08	0	2.1	0.0842	0.0769	0.0843
Ce ($\mu\text{g/g}$)	0.37	0	0.2	0.393	0.375	0.397
Pr ($\mu\text{g/g}$)	0.09	0	1.3	0.089	0.11	0.087
Nd ($\mu\text{g/g}$)	0.69	0.03	4.9	0.689	0.685	0.679
Sm ($\mu\text{g/g}$)	0.51	0.02	4.3	0.508	0.509	0.504
Eu ($\mu\text{g/g}$)	0.24	0.01	4.8	0.255	0.254	0.253
Gd ($\mu\text{g/g}$)	1.15	0.03	2.3	1.19	1.25	1.16
Tb ($\mu\text{g/g}$)	0.25	0	1.9	0.269	0.273	0.262
Dy ($\mu\text{g/g}$)	2.11	0.1	4.7	2.15	2.09	2.16
Ho ($\mu\text{g/g}$)	0.49	0.01	2.7	0.507	0.555	0.494
Er ($\mu\text{g/g}$)	1.52	0.03	2	1.56	1.68	1.53
Tm ($\mu\text{g/g}$)	0.23	0.01	6.1	0.234	0.24	0.233
Yb ($\mu\text{g/g}$)	1.53	0.03	1.8	1.61	1.64	1.6
Lu ($\mu\text{g/g}$)	0.23	0.01	2.4	0.237	0.223	0.237
Hf ($\mu\text{g/g}$)	0.34	0.02	4.5	0.357	0.352	0.349
Ta ($\mu\text{g/g}$)	0.03	0.01	28	0.031	0.033	0.03
Au ($\mu\text{g/g}$)	0.13	0.04	28.9	0.11	0.14	0.08
Pb ($\mu\text{g/g}$)	18.5	2	10.9	19.5	19	19.5
Th ($\mu\text{g/g}$)	0.03	0.02	72.3	0.009	0.016	0.006
U ($\mu\text{g/g}$)	0.05	0.02	35.6	0.048	0.044	0.049

注: Jochum's Preferred Value: Jochum *et al.* 推荐值^[11]; ID & BULK T.: 同位素稀释法及其他方法测定值^[11]; n : 测定点数; SD: n 点相对偏差; RSD(%): n 点测定值的相对标准偏差; Average: 34 个测定值的平均值。

表 2-5 StHs-6/80G 分析数据
Table 2-5 LA-ICPMS results of StHs-6/80G

StHs-6/80G	Average	SD	RSD (%)	Jochum's Preferred Value ^[11]	ID & BULK T. ^[11]	LA-ICPMS
CaO (%)		$n=34$		5.28		
Sc ($\mu\text{g/g}$)	10.4	0.064	0.6	11.5	9.8	11.9
TiO ₂ (%)	0.822	0.013	1.5	0.703	0.688	0.746
V ($\mu\text{g/g}$)	86.2	0.4	0.5	90.3	92	88
Cr ($\mu\text{g/g}$)	15.1	0.4	3	16.9	19.7	15.5
Co ($\mu\text{g/g}$)	13.8	0.2	1.2	13.2	12.7	13.6
Ni ($\mu\text{g/g}$)	21.3	0.5	2.5	23.7	29.5	23.4
Cu ($\mu\text{g/g}$)	41.6	0.3	0.8	41.5	40.8	42
Ga ($\mu\text{g/g}$)	21.8	0.3	1.2	20.9	17.5	22
Rb ($\mu\text{g/g}$)	32.1	0.2	0.6	30.7	29.5	31.7
Sr ($\mu\text{g/g}$)	494	34	6.9	482	506	477
Y ($\mu\text{g/g}$)	11.1	0	0.4	11.4	11.4	11.4
Zr ($\mu\text{g/g}$)	111	1	0.5	118	125	115
Nb ($\mu\text{g/g}$)	6.41	0.05	0.8	6.94	8.1	6.9
Mo ($\mu\text{g/g}$)	1.6	0.06	3.8	2	2.4	1.8
Sn ($\mu\text{g/g}$)	1.17	0.08	0.3	1.1	1	1.1
Cs ($\mu\text{g/g}$)	1.67	0.06	3.4	1.75	1.96	1.75
Ba ($\mu\text{g/g}$)	300	6	2	298	310	298
La ($\mu\text{g/g}$)	11.8	0.2	1.7	12	12.5	12.1
Ce ($\mu\text{g/g}$)	25.8	0.6	2.4	26.1	26.5	26.3
Pr ($\mu\text{g/g}$)	3.07	0.07	2.3	3.2	3.04	3.21
Nd ($\mu\text{g/g}$)	12.7	0.1	1.1	13	12.8	13
Sm ($\mu\text{g/g}$)	2.76	0.05	1.8	2.78	2.81	2.79
Eu ($\mu\text{g/g}$)	0.935	0.02	2.1	0.953	0.963	0.954
Gd ($\mu\text{g/g}$)	2.48	0.06	2.4	2.59	2.73	2.55
Tb ($\mu\text{g/g}$)	0.361	0.01	2.7	0.371	0.37	0.367
Dy ($\mu\text{g/g}$)	2.21	0.12	5.4	2.22	2.32	2.22
Ho ($\mu\text{g/g}$)	0.428	0.024	5.5	0.42	0.395	0.421
Er ($\mu\text{g/g}$)	1.18	0.04	3.7	1.18	0.95	1.19
Tm ($\mu\text{g/g}$)	0.158	0.007	4.6	0.172	0.173	0.17
Yb ($\mu\text{g/g}$)	1.1	0.03	2.9	1.13	1.12	1.14
Lu ($\mu\text{g/g}$)	0.168	0.022	12.8	0.168	0.167	0.166
Hf ($\mu\text{g/g}$)	2.89	0.05	1.7	3.07	3.23	2.98
Ta ($\mu\text{g/g}$)	0.411	0.006	1.6	0.42	0.403	0.423
Au ($\mu\text{g/g}$)	0.073	0.008	10.7	0.048	0.042	0.053
Pb ($\mu\text{g/g}$)	11	0.2	1.8	10.3	10	10.4
Th ($\mu\text{g/g}$)	2.22	0.07	3.4	2.28	2.19	2.3
U ($\mu\text{g/g}$)	0.993	0.033	3.4	1.01	1.02	1.02

注: Jochum's Preferred Value: Jochum *et al.* 推荐值^[11]; ID & BULK T.: 同位素稀释法及其他方法测定值^[11]; n : 测定点数; SD: n 点相对偏差; RSD(%): n 点测定值的相对标准偏差; Average: 34 个测定值的平均值。

表 2-6 ATHO-G 分析数据
Table 2-6 LA-ICPMS results of ATHO-G

ATHO-G	Average	SD	RSD (%)	Jochum's Preferred Value ^[11]	ID & BULK T. ^[11]	LA-ICPMS
CaO (%)		<i>n</i> =34		1.7		
Sc (μg/g)	5.73	0.1	1.7	7	5.1	7.6
TiO ₂ (%)	0.29	0	1.1	0.255	0.24	0.282
V (μg/g)	3.38	0.09	2.5	3.91	4.08	3.8
Cr (μg/g)	5.35	0.62	11.6	6.1	11	6
Co (μg/g)	1.38	0.04	3.1	2.13	2.61	2.08
Ni (μg/g)	7	0.11	1.6	13	20	12
Cu (μg/g)	18.5	0.5	2.7	18.6	19	17.7
Ga (μg/g)	21.9	0.7	3	25.3	21.5	26.9
Rb (μg/g)	64.6	1.2	1.9	65.3	63.8	66.2
Sr (μg/g)	91.3	1.6	1.8	94.1	96	91.1
Y (μg/g)	88.4	1.4	1.6	94.5	94.1	93.7
Zr (μg/g)	489	35	7.1	512	519	497
Nb (μg/g)	56.3	1	1.7	62.4	61.9	62.5
Mo (μg/g)	3.74	0.16	4.3	4.8	7	4.1
Sn (μg/g)	5.69	0.11	1.9	5.41	5.08	5.54
Cs (μg/g)	0.9	0.02	2.1	1.08	1.4	0.97
Ba (μg/g)	550.6	36.8	6.7	547	559	529
La (μg/g)	54.22	0.86	1.6	55.6	56	55.9
Ce (μg/g)	120.5	1.5	1.3	121	123	123
Pr (μg/g)	14.3	0.2	1.5	14.6	13.8	14.7
Nd (μg/g)	58.8	1.4	2.3	60.9	62.9	60.8
Sm (μg/g)	13.4	0.1	0.8	14.2	14.6	14.3
Eu (μg/g)	2.55	0.06	2.3	2.76	2.84	2.74
Gd (μg/g)	14.2	0.3	1.9	15.3	15.3	14.9
Tb (μg/g)	2.36	0.05	2.3	2.51	2.67	2.49
Dy (μg/g)	16	0.4	2.6	16.2	15.5	16.8
Ho (μg/g)	3.4	0.11	3.1	3.43	3.42	3.48
Er (μg/g)	10.02	0.23	2.3	10.3	10	10.5
Tm (μg/g)	1.51	0.05	3.6	1.52	1.48	1.55
Yb (μg/g)	10.06	0.27	2.7	10.5	10.3	10.8
Lu (μg/g)	1.51	0.03	1.8	1.54	1.57	1.56
Hf (μg/g)	12.7	0.3	2.7	13.7	13.5	13.7
Ta (μg/g)	3.7	0.11	3.1	3.9	3.57	3.97
Au (μg/g)	0.04	0	8.2	0.03	0.02	0.04
Pb (μg/g)	5.44	0.05	0.8	5.67	5.57	5.64
Th (μg/g)	7.2	0.16	2.3	7.4	6.7	7.62
U (μg/g)	2.25	0.04	1.6	2.37	2.22	2.46

注: Jochum's Preferred Value: Jochum *et al.* 推荐值^[11]; ID & BULK T.: 同位素稀释法及其他方法测定值^[11]; *n*: 测定点数; SD: *n* 点相对偏差; RSD(%): *n* 点测定值的相对标准偏差; Average: 34 个测定值的平均值。

表 2-7 T1-G 分析数据
Table 2-7 LA-ICPMS results of T1-G

T1-G	Average	SD	RSD (%)	Jochum's Preferred Value ^[11]	ID & BULK T. ^[11]	LA-ICPMS
CaO (%)		n=34		7.1		
Sc (μg/g)	25.98	0.65	2.5	26.9	26	27.1
TiO ₂ (%)	0.89	0.05	5.8	0.755	0.721	0.784
V (μg/g)	196	2.88	1.5	190	190	190
Cr (μg/g)	23.99	0.78	3.3	20.9	22.3	20.3
Co (μg/g)	20.5	0.1	0.5	18.9	19.6	19.1
Ni (μg/g)	11.12	0.17	1.5	10.6	8	10.7
Cu (μg/g)	19.94	0.58	2.9	18.8	19.5	18.5
Ga (μg/g)	20.25	1.07	5.3	19.4	18	19.8
Rb (μg/g)	86.41	4.99	5.8	79.7	70.1	80.5
Sr (μg/g)	283.9	5.3	1.9	284	292	283
Y (μg/g)	23.05	0.14	0.6	23.9	21.9	24.1
Zr (μg/g)	132.5	1.24	0.9	144	154	141
Nb (μg/g)	8.53	0.15	1.7	8.87	11.6	8.92
Mo (μg/g)	2.38	0.07	3.1	4.2	5.4	3.6
Sn (μg/g)	1.89	0.13	6.8	2	2.3	1.8
Cs (μg/g)	2.82	0.15	5.2	2.69	3.21	2.58
Ba (μg/g)	399.3	7.82	2	388	413	393
La (μg/g)	71.19	0.84	1.2	70.4	70.4	72.1
Ce (μg/g)	129.8	2.4	1.9	127	126	129
Pr (μg/g)	12.33	0.36	2.9	12.4	12.6	12.5
Nd (μg/g)	40.96	1.16	2.8	41.4	42.5	42
Sm (μg/g)	6.42	0.1	1.5	6.57	6.75	6.58
Eu (μg/g)	1.18	0.03	2.3	1.21	1.23	1.2
Gd (μg/g)	5.16	0.01	0.2	5.31	5.28	5.32
Tb (μg/g)	0.72	0.01	1.3	0.773	0.855	0.74
Dy (μg/g)	4.31	0.15	3.4	4.5	4.62	4.49
Ho (μg/g)	0.88	0.02	2	0.86	0.843	0.867
Er (μg/g)	2.44	0.02	0.8	2.49	2.28	2.51
Tm (μg/g)	0.35	0	1.2	0.354	0.358	0.352
Yb (μg/g)	2.41	0.13	5.6	2.38	2.41	2.39
Lu (μg/g)	0.34	0	0.9	0.354	0.356	0.353
Hf (μg/g)	3.53	0.15	4.3	3.88	4.09	3.8
Ta (μg/g)	0.45	0.01	2.3	0.464	0.485	0.464
Au (μg/g)	0.06	0.01	11.7	0.1	0.09	0.11
Pb (μg/g)	14.26	0.36	2.5	11.6	11.4	12
Th (μg/g)	31.57	0.5	1.6	31.3	30.7	31.2
U (μg/g)	1.9	0.06	3.4	1.71	1.67	1.72

注: Jochum's Preferred Value: Jochum *et al.*推荐值^[11]; ID & BULK T.: 同位素稀释法及其他方法测定值^[11]; n: 测定点数; SD: n 点相对偏差; RSD(%): n 点测定值的相对标准偏差; Average: 34 个测定值的平均值。

在测试过程中, 不同测试束斑和能量对应的检出限和灵敏度不同, 在表 3 中给出了详细的检出限和灵敏度。检出限是指在测试过程中, 样品仓处于真空状态, 选择连续 10 次以上全流程气空

白之标准偏差的 3 倍所对应的浓度值, 代表仪器本身的检测能力, 本方法对上述 37 种元素的理论检出限值范围为 $n \times 10^{-9}$ 到 $n \times 10^{-6}$ 之间, 31 μm 对应的灵敏度为 $n \times 10^3$, 69 μm 对应的灵敏度达到

$n \times 10^4$ 。对比 31 μm 和 69 μm 的检出限和灵敏度发现, 69 μm 比 31 μm 具有更低的检出限和较好的灵敏度。

仪器的检出限符合一般 ICP-MS 检出范围(表 3), 对于 31 μm 束斑, 其中 Co、Ga、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Sn、Cs、Ba、REE、Hf、Ta、Pb、Th 和 U 这些元素的检出限低于 0.1 $\mu\text{g/g}$, 而 Sc、V、Ti、

Cr 和 Ni 等元素的检出限低于 1 $\mu\text{g/g}$ 。对于 69 μm 束斑, 个别元素低于 0.01 $\mu\text{g/g}$, 只有 Ti、Cr、Ni 和 Cu 在 0.1~0.4 $\mu\text{g/g}$ 范围之内, 多数元素低于 0.1 $\mu\text{g/g}$ 。Au 元素检出限为 0.1 $\mu\text{g/g}$, 但是在所测的 7 个 MPI DING glass 中 Au 含量多数低于 0.01 $\mu\text{g/g}$, 并且 Au 在标样中分布不均匀, 因此 Au 在本次标样测试过程中不能给出精确值。

表 3 RESOLUTION M-50 型激光剥蚀系统 ICP-MS 检出限、气体空白以及灵敏度分布范围

Table 3 The detection limit, gas blank and sensitivity of RESOLUTION M-50 laser ablation system ICP-MS

元素	质量数	检出限($\mu\text{g/g}$)		气体空白(cps)		灵敏度(cps/ $\mu\text{g/g}$)	
		束斑 (μm)		束斑 (μm)		束斑 (μm)	
		31 μm	69 μm	31 μm	69 μm	31 μm	69 μm
Sc	45	0.173	0.028	197	86	2399	13860
Ti	47	0.900	0.224	26	27	181	822
V	51	0.115	0.022	82	42	3930	13719
Cr	53	0.630	0.280	35	61	396	1038
Co	59	0.049	0.011	19	8	4585	11252
Ni	60	0.273	0.119	28	20	817	2332
Cu	65	3.491	0.293	9648	417	1207	2593
Ga	71	0.049	0.022	9	15	2895	7407
Rb	85	0.042	0.013	22	17	6728	14950
Sr	88	0.014	0.479	1	177	3095	10208
Y	89	0.016	0.005	6	8	5903	20034
Zr	90	0.020	0.011	4	8	2905	9740
Nb	93	0.014	0.005	5	6	5478	16453
Mo	95	0.078	0.049	5	9	1111	2617
Sn	118	0.060	0.067	5	23	1731	5259
Cs	133	0.032	0.016	9	20	4087	13521
Ba	138	0.024	0.004	5	3	4088	14402
La	139	0.014	0.005	5	8	5637	19974
Ce	140	0.012	0.003	5	3	5944	19845
Pr	141	0.010	0.004	4	5	6293	25100
Nd	146	0.049	0.019	3	5	1067	4260
Sm	147	0.094	0.018	8	3	857	3627
Eu	153	0.021	0.005	5	5	3540	14166
Gd	157	0.080	0.044	3	11	928	3470
Tb	159	0.014	0.003	8	3	6218	24910
Dy	163	0.034	0.012	3	3	1582	5863
Ho	165	0.012	0.003	4	3	6767	23286
Er	166	0.053	0.011	9	5	2290	7596
Tm	169	0.016	0.004	5	8	6617	23811
Yb	172	0.041	0.019	3	6	1431	4957
Lu	175	0.006	0.006	1	8	7242	22969
Hf	178	0.034	0.017	4	6	2447	7022
Ta	181	0.015	0.006	6	4	7272	21312
Au	197	0.101	0.039	6	5	1140	2194
Pb	208	0.029	0.016	5	8	4708	8590
Th	232	0.007	0.005	1	8	7245	17534
U	238	0.010	0.004	5	6	10914	20234

整体来讲,在 MPI-DING glass 的 7 个标样测试中,所测的 37 种元素,中质量数的元素测试偏高,例如 Cr、Ti、V、Co、Ni、Cu 和 Ga 等均比推荐值高一些,但变化范围较小,相对偏差多数分布在 10% 以内。而稀土元素系列,则因为没有其他元素的干扰,测试值较准确。

为了验证本实验室测定值的准确程度,笔者选用了本实验室的近 35 次平均值与不同实验方法结果作对比,2006 年 Jochum *et al.*^[11]对 MPI-DING glass 用多种测试方法给出了不同的推荐值,这些方法各有优缺点,其中包含 ID(同位素稀释法)、ICP-MS(等离子体质谱仪溶液法)、BULK T.(主要包括 XRF、SSMS、MIC-SSMS、MS、INAA 和 ICP-AES)、LA-ICPMS(激光剥蚀等离子体质谱仪原位分析法)、MICRO T.(主要包括 EPMA、SIMS、LIMS、SR-XRF 和 PIXE)和 Preferred Value(推荐值),其中 Preferred Value 是 Jochum 综合多种方法给出的较为理想的可信值。由于同位素稀释法(ID)测试元素有限(仅包括 Rb、Sr、Zr、Y、REE、Pb、Tu 和 U),因此本文选取 Preferred Value、LA-ICPMS 和 BULK T.(Rb、Sr 和 REE 等采用同位素稀释法数据)与本次测试平均值作相对偏差对比。

由于 MPI-DING glass 覆盖了从超基性岩到酸性岩的变化范围,因此元素含量有差异。GOR128-G 和 GOR132-G 为科马提岩,微量元素含量普遍较低,稀土元素含量普遍小于 1 $\mu\text{g/g}$, RSD 和相对偏差都小于 5%,Nb、Ta 和 U 等元素含量都小于 0.1 $\mu\text{g/g}$,尽管 RSD 偏大,但相对偏差依然小于 10%,元素 Th 本身在标样中含量小于 0.01 $\mu\text{g/g}$,结果偏差较大,在图中没有给出。

KL2-G 和 ML3B-G 为玄武岩,微量元素含量分布在 0.1~330 $\mu\text{g/g}$ 之间,测试结果较好,所有元素测试的 RSD 都分布在 5% 范围之内,大多数元素与推荐值的相对偏差值在 10% 范围之内,Ti、Cr、Co、Ni 和 Mo 等元素的测试结果与推荐值相比稍大,而 Au 元素则因为分布不均匀,无法给出可靠的值。

StHs6/80-G 为安山岩,除 Sr (506 $\mu\text{g/g}$)和 Ba (310 $\mu\text{g/g}$)外,其他微量元素含量分布在 0.1~90 $\mu\text{g/g}$ 之间,在多次测试过程中,信号稳定,所有元素的 RSD 都分布在 5% 范围之内,除去 Mo (-11%) 之外,其余元素的相对偏差都分布在 10% 范围之内,在本样品中 Au 推荐值为(0.048±0.032) $\mu\text{g/g}$,接近于检出限,本实验测定平均值为 0.072 $\mu\text{g/g}$,在推荐值变化

范围之内,但与其差别较明显。

ATHO-G 为流纹岩,除 Zr (497 $\mu\text{g/g}$)和 Ba (529 $\mu\text{g/g}$)元素外,其余微量元素含量分布在 0.2~95 $\mu\text{g/g}$ 之间,除 Cr (11%)之外,所有元素测试的 RSD 都分布在 5% 范围之内,V、Cr、Co、Ni、Cu、Mo 和 Cs 等元素本次所测结果比推荐值略低,在其余样品之中,这些元素测试平均值比推荐值都略高一些,但是在样品 ATHO-G 中这些元素却略微偏低,并且推荐值用不同方法所测结果变化范围较大,例如 Cr,用 LA-ICPMS 测试结果为 6.0 $\mu\text{g/g}$,所有方法平均值为 7.4 $\mu\text{g/g}$,用 BULK T. 方法则为 11 $\mu\text{g/g}$,Preferred Value 推荐值为 6.1 $\mu\text{g/g}$,而本实验室测试平均值为 5.6 $\mu\text{g/g}$,与 Preferred Value 相对较为相近。除去不同方法造成的结果变化范围之外,ATHO-G 流纹岩本身来讲,标样在制作过程中,亲铜和亲铁元素与亲石元素相比,分配系数变化范围更大,熔融程度更难以控制。

T1-G 则为石英闪长岩,其中 V (190 $\mu\text{g/g}$)、Zr (144 $\mu\text{g/g}$)、Sr (284 $\mu\text{g/g}$)和 Ba (388 $\mu\text{g/g}$)大于 80 $\mu\text{g/g}$ 之外,其余元素都分布在 0.3~80 $\mu\text{g/g}$ 之间,除 Au 外,所有元素测试的 RSD 都分布在 5% 范围之内,在本样品中 Au 推荐值为(0.10±0.11) $\mu\text{g/g}$,本实验测定平均值为 0.065 $\mu\text{g/g}$,在推荐值变化范围之内,但与其差别较明显。

图 7 给出了本次测试平均值分别与 2006 年 Jochum MPI-DING 推荐值(Preferred Value)、ID & BULK T. 参考值和 LA-ICPMS 参考值之间的相对偏差图。其中灰色区域表示相对偏差在±10% 范围之内。3 幅图中,以 BULK T. 与测试平均值的相对偏差值误差最为明显,上下浮动范围较大,尤其以中质量数 Sc、Ti、V、Cr、Co、Ni、Cu 和 Ga 的变化范围最为明显,测试平均值大于 BULK T. 的现象较为严重。而与推荐值和 LA-ICPMS 的相对偏差图上则显示出良好的一致性,尤其与 LA-ICPMS 参考值最为接近。由两图可见,所研究的 7 个 MPI-DING glass 玻璃标准参考物质的测定平均值和推荐值的微量元素和稀土元素值十分吻合。

综上所述,本次研究采用美国 Resonetics 公司生产的 RESOLUTION M-50 激光剥蚀系统和 Agilent 7500a 型的 ICP-MS 联机,对 7 个用不同成因地质样品经均匀化制备的 MPI-DING 玻璃标样的 37 种微量元素进行了分析,定量分析了从超基性岩到酸性岩的所有地质样品的微量元素。结果表明,对于含量

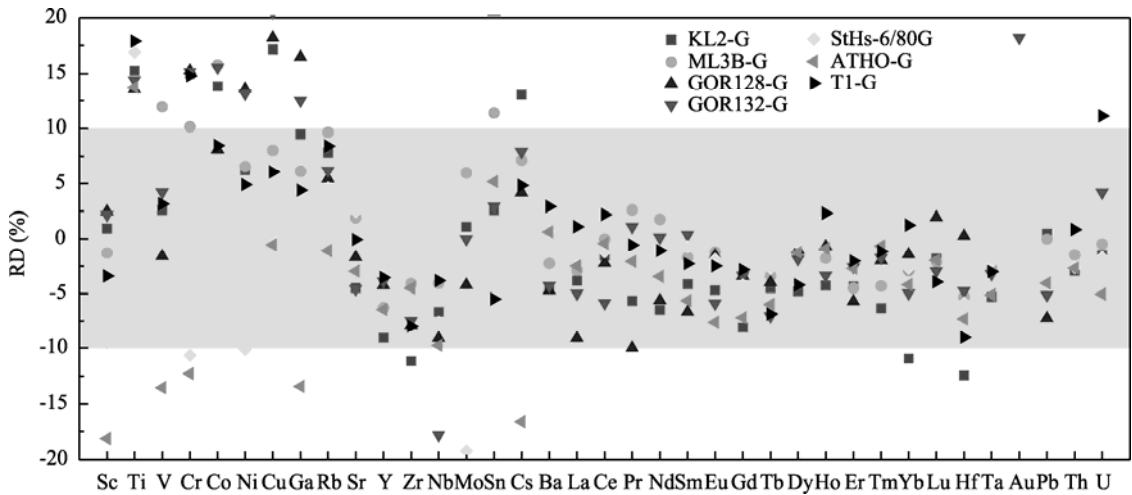


图 7-1 本次测定平均值与 Jochum MPI-DING 推荐值^[11] (Preferred Value)的相对偏差

Fig.7-1 Relative deviations of average concentrations in this study versus Preferred Values^[11]
The gray area indicates the RD ±10% band .

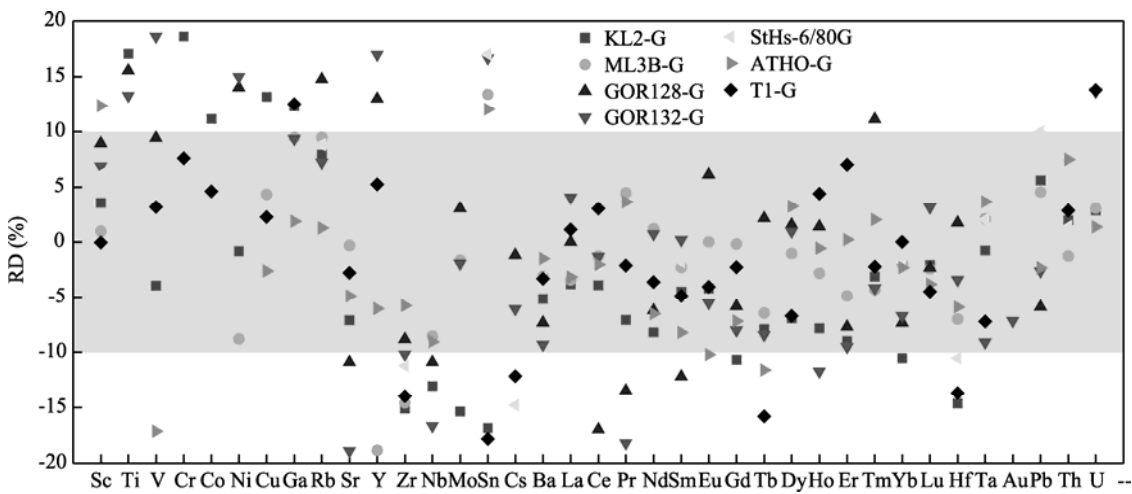


图 7-2 本次测定平均值与 2006 年 Jochum MPI-DING 同位素稀释法及 BULK T.参考值^[11]的相对偏差

Fig.7-2 Relative deviations of average concentrations in this study versus preference values^[11] of ID & BULK T. in MPI-DING glasses
The gray area indicates the RD ±10% band .

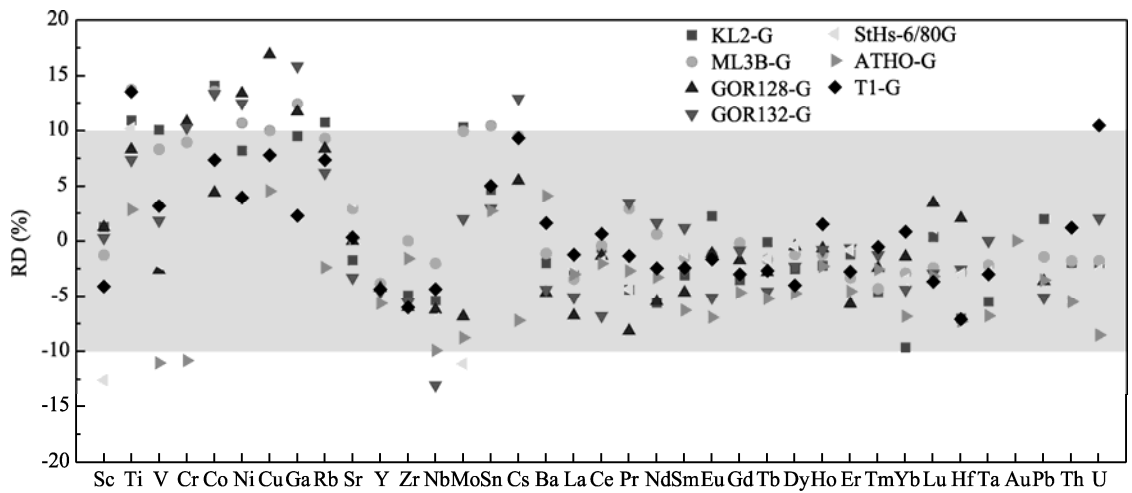


图 7-3 本次测定平均值与 Jochum MPI-DING LA-ICPMS 参考值^[11]的相对偏差

Fig.7-3 Relative deviations of average concentrations in this study versus reference values^[11] of LA-ICPMS in MPI-DING glasses
The gray area indicates the RD ±10% band .

TU Xiang-lin et al.: Application of RESolution in-situ laser ablation ICP-MS

在 0.1 $\mu\text{g/g}$ 以上的所有元素, 在分析精密度和准确度方面, 新式的双室样品室和平滑 Squid 系统具有较好的分析结果。

参考文献(References):

- [1] Deng Wenfeng, Liu Ying, Wei Gangjian, Li Xianhua, Tu Xianglin, Xie Luhua, Zhang Hong, Sun Weidong. High-precision analysis of Sr/Ca and Mg/Ca ratios in corals by laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. JAAS, 2010, 25(1): 84–87.
- [2] 柳小明, 高山, 袁洪林, Hattendorf B, Günther D, 陈亮, 胡圣红. 193 nm LA-ICPMS 对国际地质标准参考物质中 42 种主量和微量元素的分析[J]. 岩石学报, 2002, 18(3): 408–418. Liu Xiao-ming, Gao Shan, Yuan Hong-lin L, Hattendorf B, Günther D, Chen Liang, Hu Sheng-hong. Analysis of 42 major and trace elements in glass standard reference materials by 193nm LA-ICPMS[J]. Acta Petrol Sinica, 2002, 18(3): 408–418 (in Chinese with English abstract).
- [3] 柳小明, 高山, 第五春容, 袁洪林, 胡兆初. 单颗粒锆石的 20 μm 小斑束原位微区 LA-ICP-MSU-Pb 年龄和微量元素的同时测定[J]. 科学通报, 2007, 52(2): 228–235. Liu Xiaoming, Gao Shan, Diwu Chunrong, Yuan Honglin, Hu Zhaochu. Simultaneous in-situ determination of U-Pb age and trace elements in zircon by LA-ICP-MS in 20 μm spot size[J]. Chinese Sci Bull, 2007, 52(2): 1257–1264.
- [4] Liu X, O'Neill H S C. Partial melting of spinel lherzolite in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-K₂O at 1.1 GPa[J]. J Petrol, 2004, 45(7): 1339–1368.
- [5] Pearce N J G, Perkins W T, Westgate J A, Gorton M P, Jackson S E, Neal C R, Chenery S P. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials[J]. Geostand Newsl, 1997, 21(1): 115–144.
- [6] Muller W, Shelley M, Miller P, Broude S. Initial performance metrics of a new custom-designed ArF excimer LA-ICPMS system coupled to a two-volume laser-ablation cell[J]. JAAS, 2009, 24(2): 209–214.
- [7] Jochum K P, Ding well D B, Rocholl A, Stoll B, Hofmann A W and thirty one others, The preparation and preliminary characterisation of eight geological MPI-DING reference glasses for in-situ microanalysis [J]. Geostand Newsl, 2000, 24(1): 87–133.
- [8] Jochum K P, Stoll B, Herwig K, Amini M, Abouchami W, Hofmann A W. Lead isotope ratio measurements in geological glasses by laser ablation–sector field–ICP mass spectrometry (LA-SF-ICPMS) [J]. Int J Mass Spectrom, 2005, 242(2/3): 281–289.
- [9] Jochum K P, Pfander J, Woodhead J D, Willbold M, Stoll B, Herwig K, Amini M, Abouchami W, Hofmann A W. MPI-DING glasses: New geological reference materials for in situ Pb isotope analysis [J]. Geochem Geophys Geosyst, 2005, 6, Q10008, doi: 10.1029/2005GC000995.
- [10] Jochum K P, Willbold M, Raczek I, Stoll B, Herwig K. Chemical characterisation of the USGS reference glasses GSA-1G, GSC-1G, GSD-1G, GSE-1G, BCR-2G, BHVO-2G and BIR-1G using EPMA, ID-TIMS, ID-ICPMS and LA-ICPMS[J]. Geostand Geoanal Res, 2005, 29(3): 285–302.
- [11] Jochum K P, Stoll B, Herwig K, Willbold M, Hofmann A W, Amini M, Aarburg S, Abouchami W, Hellebrand E, Mocek B, Raczek I, Stracke A, Alard O, Bouman C, Becker S, Ducking M, Bratz H, Klemd R, de Bruin D, Canil D, Cornell D, de Hoog C J, Dalpe C, Danyushevsky L, Eisenhauer A, Gao Y J, Snow J E, Goschopf N, Gunther D, Latkoczy C, Guillon M, Hauri E H, Hofer H E, Lahaye Y, Horz K, Jacob D E, Kasemann S A, Kent A J R, Ludwig T, Zack T, Mason P R D, Meixner A, Rosner M, Misawa K J, Nash B P, Pfander J, Premo W R, Sun W D, Tiepolo M, Vannucci R, Vennemann T, Wayne D, Woodhead J D. MPI-DING reference glasses for *in situ* microanalysis: New reference values for element concentrations and isotope ratios. Geochemistry Geophysics Geosystems, 2006, 7, Q02008, doi:10.1029/2005GC001060.
- [12] Raczek I, Jochum K P, Hofmann A W. Neodymium and strontium isotope data for USGS reference materials BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO-2, AGV-1, AGV-2, GSP-1, GSP-2 and eight MPI-DING reference glasses[J]. Geostand Newsl, 2003, 27(2): 173–179.
- [13] Rosner M, Meixner A. Boron isotopic composition and concentration of ten geological reference materials [J]. Geostand Geoanal Res, 2004, 28(3): 431–441.
- [14] Straub S M, Layne G D, Schmidt A, Langmuir C H. Volcanic glasses at the Izu arc volcanic front: New perspectives on fluid and sediment melt recycling in subduction zones [J]. Geochem Geophys Geosyst, 2004, 5, Q01007, doi: 10.1029/2002GC000408.
- [15] Villaseca C, Romera C M, J. De la Rosa, Barbero L. Residence and redistribution of REE, Y, Zr, Th and U during granulite-facies metamorphism: Behaviour of accessory and major phases in peraluminous granulites of central Spain [J]. Chem Geol, 2003, 200(3/4): 293–323.
- [16] Weyer S, Munker C, Rehkamper M, Mezger K. Determination of ultra-low Nb, Ta, Zr and Hf concentrations and the chondritic Zr/Hf and Nb/Ta ratios by isotope dilution analyses with multiple collector ICP-MS[J]. Chem Geol, 2002, 187(3/4): 295–313.
- [17] Willbold M, Jochum K P. Multi-element isotope dilution sector field ICPMS: A precise technique for the analysis of geological materials and its application to geological reference materials[J]. Geostand Geoanal Res, 2005, 29(1): 63–82.