

地质全岩样品 LA-ICP-MS 整体分析的前处理方法

张晨西¹, 苗琦¹, 倪倩^{2*}

1. 中国地质大学(武汉), 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074;
2. 中国地质大学(武汉), 生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430074

摘要: LA-ICP-MS 已成为原位测量全岩样品主、微量元素的重要手段。本文主要介绍 LA-ICP-MS 样品前处理的几种方法: 粉末压片法、助熔剂熔融玻璃法以及无熔剂的熔融玻璃法, 总结了国内外近 30 年来不断改进样品制备流程的研究成果, 展望了 LA-ICP-MS 应用于全岩分析的发展前景。

关键词: LA-ICP-MS; 全岩分析; 粉末压片; 熔融玻璃

中图分类号: P599 文章编号: 1007-2802(2016)03-0479-08 doi: 10.3969/j.issn.1007-2802.2016.03.011

Sample Preparation Methods for Bulk Analysis of Geological Materials by Using LA-ICP-MS

ZHANG Chen-xi¹, MIAO Qi¹, NI Qian^{2*}

1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China;
2. State Key Laboratory of Biological Geology and Environmental Geology, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China

Abstract: Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) is a powerful technique for in situ measurement of major and trace elements of whole-rock samples. Three sample preparation methods, including pressed powder pellet, lithium-borate fusion glasses and flux-free fusion glasses, for LA-ICP-MS analysis have been introduced and their corresponding advantages and weaknesses have been commented in this paper. In addition, the developments for improving these three sample preparation methods over the past 30 years have been summarized and a perspective of the application of LA-ICP-MS on analyzing bulk rocks has been given in this paper.

Key words: LA-ICP-MS; whole-rock analysis; pressed powder pellet; fusion glasses

对全岩样品中元素含量的准确测定是多数地球化学研究的必需条件。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)可在单个样品溶液中进行多元素同时分析,其灵敏度高、线性范围宽和检出限低,已经成为地质样品中微量元素分析的重要方法(Beauchemin, 2004, 2008, 2010)。但是 ICP-MS 分析样品的消解过程繁琐,对含有锆石和其他难溶副矿物的样品无法完全消解或者消耗耗时过长。自从 Gray (1985) 首先把 ICP-MS 与激光剥蚀系统(LA)联用,应用于花岗岩的元素和 Pb 同位素分析以来,LA-ICP-MS 直接用于固体样品元素分析的方法就成为众多学者研究的热点(Rodushkin *et al.*, 2000; Fernández *et al.*, 2007; Koch and Günther, 2011; 刘勇胜等, 2013),

该方法避免了繁琐、冗长的湿化学消解过程,且具有低背景、低氧化物和氢氧化物干扰的特点。

为获得足够稳定、均匀、可直接用于 LA-ICP-MS 分析的样品靶,前人在全岩粉末样品的制备方法上不断进行了尝试与改进,主要有 3 类:①粉末压片法(Denoyer, 1992; Axelsson and Rodushkin, 2001; Boulyga and Heumann, 2005; Fernández *et al.*, 2008; Ito *et al.*, 2011; Duodu *et al.*, 2015); ②助熔剂熔融玻璃法(Perkins *et al.*, 1993; Becker and Dietze, 1999; Petrelli *et al.*, 2007; Malherbe *et al.*, 2013); ③无熔剂熔融玻璃法(Fedorowich *et al.*, 1993; Reid *et al.*,

收稿日期: 2016-02-16 收到, 2016-03-16 改回

基金项目: 国家自然科学基金项目(41403017)

第一作者简介: 张晨西(1993-), 女, 硕士研究生, 专业: 地球化学. E-mail: 13163348521@163.com.

* 通讯作者简介: 倪倩(1981-), 女, 讲师, 研究方向: 地球化学. E-mail: niq1981@163.com.

1999; Gumann *et al.*, 2003; Stoll *et al.*, 2008; Zhu *et al.*, 2013a; He *et al.*, 2016)。本文介绍了 LA-ICP-MS 应用于地质粉末样品全岩分析的前处理方法, 阐述了各种方法的优缺点, 总结了众多学者近 30 年来不断改进制备流程的研究成果。

1 粉末压片法

粉末压片法最为简单快速, 也是最早发展起来、最常用的方法。这一方法来源于 X 射线荧光光谱(XRF)测定主量元素的样品制备技术(Denoyer, 1992; Enzweiler and Webb, 1996; Shan *et al.*, 2008)。早期的研究中通常在压片之前加入黏合剂(Perkins *et al.*, 1993; Morrison *et al.*, 1995)[如聚氯乙烯粉末(PVC)、聚乙烯醇(PVA)、硼酸(H_3BO_3)等], 以达到增强压片机械稳定性的效果。Gray(1985)最早把固体聚氯乙烯和花岗岩粉末混合压片, 使用红宝石激光, 在低频率条件下对元素和同位素的定量分析进行了初步探索, 证实了此种方法的可行性。但黏合剂对样品的稀释作用可能会导致样品中某些元素含量低于检出限, 也有引入污染的风险。另外, 降低粉末样品的粒度同样可以制得结构较为致密的压片, 同时提高了采样代表性和分析精度, 有研究表明(Arroyo *et al.*, 2009), 当粉末的平均粒径小于 $1\ \mu m$ 时, 不使用黏合剂直接压片可以获得较好的结果。因此, 对如何获得超细粉末(甚至到 nm 级别)的探索也成为了最近研究的热点。

早期研究还发现, 激光对不同粉末压片的剥蚀量相差很大, 因此进行定量分析时必须对不同的剥蚀量进行校正。由于地质样品中几乎不含有 In 元素, 很多研究者选择在粉末中定量加入 In 作为内标元素(Perkins *et al.*, 1993; 姜劲锋等, 2007a; 汪奇等, 2011), Jarvis 和 Williams(1993)则是用 Mn 和 Ca 作为内标元素来校正剥蚀量的差异; 徐鸿志等(2005)在测定富钴结壳中痕量稀土元素时, 比较了用 ^{27}Al 和 ^{49}Ti 作为内标元素的分析结果, 发现 ^{27}Al 与稀土元素具有相似的激光剥蚀行为以及等离子体激发、电离特征, 加以 NIST610 标准玻璃为外标, 可有效校正基体效应和灵敏度漂移的影响。但是只有用与样品基体匹配的参考物质校正时才能得到更好的定量结果, 由于缺少基体完全匹配的参考物质, 同位素稀释法(ID)(Tibi and Heumann, 2003)作为一种可以克服基体效应的校正方法吸引了研究者的目光。

1.1 不同黏合剂的作用

随着对粉末压片法研究的深入, 黏合剂已经不

仅仅是用来增强样品的机械稳定性和凝聚力了。一些带有发色团的有机化合物(如曲拉通 X-100, 香草酸等), 可以影响样品和激光的相互作用, 达到提高分析灵敏度的作用(Boué-Bigne *et al.*, 1999)。Lee 等(2003)向样品中混入曲拉通 X-100 作为黏合剂和改性剂进行压片, 测定 2 种土壤标样中的 Cr、Cu、Zn、Cd 和 Pb 元素含量。实验比较了曲拉通 X-100、甘油、氢醌和龙胆酸对离子信号的影响, 发现这 4 种有机化合物均对信号有明显的增强作用, 其中 10%(V/V)的曲拉通 X-100 可以将测定各元素的信号强度增强 1~4 倍。O'Connor 等(2007)则选用了最大吸收波长(λ_{max})在 213 nm 附近的香草酸、吡嗪酸和烟酸作为黏合剂, 发现摩尔吸光系数最大的香草酸对信号灵敏度的增强作用最明显, 比使用常规黏合剂 PVA 的样品灵敏度 3 倍, 降低了方法检出限, 提高了数据质量。实验证实了这些黏合剂改变了压片对激光能量的吸收能力, 有助于形成更小颗粒的剥蚀气溶胶, 从而提高剥蚀产物的传输效率和离子化程度, 达到增强灵敏度和减小元素分馏的作用。

Holá 等(2010)把黏合剂——银粉同时作为基体统一剂, 测定硬质合金(WC/Co)中的 Ti、V、Co、Nb、Ta 和 W 元素。待测样品首先在球磨机中粉碎 5 min, 得到粒径不超过 $5\ \mu m$ 的粉末样品, 再以 1:1 的比例与银粉混匀压片, 制备一系列基体相似的样品。实验对剥蚀过程的颗粒成型进行了研究, 加入基体统一剂后不同待测样品形成颗粒浓度和剥蚀量的差别都大大降低, RSD 分别从 46% 降至 19% 和从 36% 降至 16%; 除了 W, 其他元素信号强度和浓度之间的相关系数也得到了改善(如 ^{48}Ti 从 0.9571 提高到 0.986)。但是由于 Ag 是易挥发组分, 冷凝之后容易附着在合金颗粒的表面, 随着黏合剂用量的增大, 剥蚀形成的较大颗粒($0.31\sim 1.2\ \mu m$)数目增多, 导致分馏现象严重, 因此, 基体统一剂必须根据样品分析和剥蚀条件的具体情况谨慎添加。

Zhu 等(2013b)首次提出用吸附了内标元素 Cs 的有机玻璃(聚甲基丙烯酸甲酯, PMMA)粉末作为黏合剂压片进行定量元素分析的方法。实验使用同样的压片方法制备基体匹配的标准物质和待测样品, 在压片的过程中对样品加热, 优化了温度、样品和黏合剂的质量比等参数, 以保证压片足够牢固的同时获得元素含量最高、最均匀的样品。在使用了 Cs 作为内标元素后, 对茶叶粉末标样(NMIJ CRM 7505-a)分析结果的重现性以及元素信号和浓度的线性相关系数进行了实验测定, 数据的重现性优于

2%, 11 种主微量元素 (^{27}Al 、 ^{31}P 、 ^{40}Ca 、 ^{55}Mn 、 ^{57}Fe 、 ^{60}Ni 、 ^{63}Cu 、 ^{66}Zn 、 ^{85}Rb 、 ^{88}Sr 和 ^{137}Ba) 的相关因子均优于 0.99。但是在将此方法用于测定其他样品元素含量时还存在着偏差和不确定度过大的问题,在测定准确度和精密度上还需要进一步的提高。

Klemm 和 Bombach (2001) 和 Pakielā 等 (2011) 采用了胶状和膏状的黏合剂,在不需要高压的条件下,样品自发固化成稳定的样品靶。Klemm 等 (2000) 将 10 g 有机玻璃溶解在 100 mL 的丙酮中制备胶液,再取 1 mL 的胶液与 0.5 g 待测样品混合,持续搅拌直至样品变为膏状物,塑形成为直径在 4~8 mm 的圆片,最后在室温下静置 2 h 得到机械稳定的样品靶。Pakiela 等 (2011) 采用氧化锌 (ZnO) 和 2-甲氧基-4-(2-丙烯基) 苯酚作为黏合剂,先将 ZnO 和样品混合,再加入有机化合物,利用 ZnO 和化合物之间的化学反应使整个靶中的样品粒子分布均匀,放入模具中固化并在室温下自然风干,同样避免了压片过程。在元素分析时扣除过程空白,选用河流沉积物 RM8704 和磷酸钙 RM1400 作为外标进行多点校正,元素 Al、Ba、Co、Cr、Fe、Mg、Mn、Pb、Sb、U 和 V 的线性相关系数均好于 0.99。未知样和标准物质基体相似时可以得到较好的结果,元素 Mn、Co 和 Pb 的回收率为 $100\% \pm 2\%$,但是在测定基体不完全匹配的未知样依然存在问题,元素 Mn、Co 和 Pb 的回收率仅为 90%、68% 和 72%。

1.2 超细粉末压片

黏合剂的使用虽然增强了压片的机械稳定性,改善了样品的物理化学性能,但对样品的稀释作用有可能导致某些低含量元素的浓度低于检出限,不能保证样品有足够的均匀性,且易引入污染。减小样品粉末粒径不仅增强了颗粒间的凝聚力,使样品更加均一,还使剥蚀产物更容易被传输到等离子体中充分离子化,从而降低检出限 (Mukherjee *et al.*, 2014),因此,关于制备超细粉末压片的研究越来越多 (Arroyo, 2009; Garbe-Schönberg and Müller, 2014; Mukherjee, 2014; Tabersky *et al.*, 2014; Duodu, 2015)。

Arroyo 等 (2009) 指出,减小样品粒径至 1 μm 以下是不添加黏合剂的情况下提高样品凝聚力和微区全岩分析重现性的关键因素。在土壤和沉积物样品中混入 Ge 和 Y 作为内标,用碳化钨球磨机将混合物进一步细化至颗粒粒径小于 1 μm 后直接压片,获得了在微尺度上足够均一、可代表整体含量的样品,对所有测试样品的测定偏差和 RSD 分别 8%~15% 和 5% 以内,检出限低至 0.01 $\mu\text{g/g}$ 。

Garbe-Schönberg 等 (2014) 用高功率行星式球

磨机采用湿磨法细化岩石样品 (DR-N, BHVO-2, UB-N, JGb-1 等),将约 2 g 粒径为 200 目 ($<75 \mu\text{m}$) 的样品放入球磨机的玛瑙器皿中,加入 8 mL 超纯水,间歇性的研磨,将悬浮液冷冻干燥得到粉末样品,再手动用玛瑙研钵研磨 5 min 再次混匀样品,获得平均粒径 $d_{50} < 1.5 \mu\text{m}$ 的纳米级颗粒,直接压片。即使是对于富含锆石的花岗闪长岩 DR-N 的各元素 (如 La、Ce、Nd、Zr、Hf 等) 的信号也保持平稳,测定精度在 2%~5% RSD, 38 种微量元素的重现性大部分都在其不确定范围内。该技术克服了含难熔矿物地质样品全岩分析前处理的难题,同时也为基体匹配地质标样的制备提供了前景。但是制备超细粉末的过程比较耗时,也容易造成 Ni、Cu 和 Zn 等元素的损失。

Athanassiou 等 (2010) 提出的制备纳米颗粒的新技术,是将含有一定数量已知浓度的金属母体物进行火焰喷涂,然后收集纳米粉末颗粒,得到的颗粒大小为 10~25 nm。Tabersky 等 (2014) 将这种火焰喷涂制备纳米颗粒的技术应用在了制备 LA-ICP-MS 分析的地质标准物质上,标准物质中主量元素和稀土元素的均一性可达到与 NIST 玻璃相同的程度 ($<5\%$ RSD),但是铂族元素的均一性较差,在小于 7.5% RSD 范围。此种方法可以定量加入 NIST 玻璃中缺少或者含量过低的元素 (Ru、Rh、Pd、Au、Pt、Mg、Ti、和 Fe),实现了微区分析技术标准样品组分的自定义和基体匹配。

虽然超细粉末压片具有很好的致密性和均匀性,克服了剥蚀信号不稳定等问题,但是对粉末的进一步细化中难免会导致样品的污染和损失,如用于研磨的碳化钨中含有 Zn、Mo 和 W 等元素。

2 助熔剂熔融玻璃法

为改善样品的均一性和与标准样品的基体匹配程度,研究者们将目光转向了用熔融样品玻璃的制备技术。由于很多地质样品的熔点过高,高温熔融时易挥发组分损失严重,研究者们尝试通过加入助熔剂 (如偏硼酸锂和四硼酸锂) 的方法形成共熔体系,在保证样品完全熔融的同时降低了熔融温度 (偏硼酸锂: 四硼酸锂 = 4:1 时形成的 $\text{LiO}_2\text{-B}_3\text{O}_3$ 体系熔点为 $\sim 840^\circ\text{C}$) (Perkins, 1993; Lichte, 1995; 第五春荣等, 2007)。另外,助熔剂的加入改变了熔体的组成,防止科马提岩和橄榄岩在退火过程中形成橄榄石晶体,降低流纹岩和花岗岩熔体的黏度 (Sylvester, 2001),使玻璃更加均匀,同时使制得样品的化学组成和物理性质相近,减弱了基体效应 (Ødegård

et al., 1998; Malherbe, 2013)。

早期的尝试 (Perkins, 1993; Lichte, 1995; Ødegård, 1998; Becker and Dietze, 1999) 验证了硼酸锂熔融玻璃的均匀性和 LA-ICP-MS 分析结果的准确性, Lichte 等 (1995) 采用内标校正和同位素稀释法测定了岩石样品中的 63 个元素, 除了铂族元素和 Cd、Te、Tl、Pb、Bi 等元素在玻璃样品中分布宏观上不均一之外, 其他 49 个元素被定量测定, 测定值与参考值的偏差小于 5%。Becker 和 Dietze (1999) 在制备玻璃样品时为了增强样品对 266 nm 波长处激光的吸收, 加入了少量的 Fe_2O_3 , 使玻璃中基体元素在微米尺度上分布均匀。罗彦等 (2001) 以 NIST 612 作外标、 ^{42}Ca 作内标, 对玄武岩 (BCR-2) 和花岗岩 (GSR-11) 中的稀土元素进行了测定, 结果表明, 绝大多数稀土元素测定值与参考值的偏差小于 15%, 测定精度 (RSD) 小于 10%。Norman 等 (2003) 把硼酸锂玻璃的 LA-ICP-MS 分析和 XRF、SN-ICP-MS 分析方法进行了对比, 发现此种方法对不同组分样品 (Pb-Zn 硫化物、Fe 硫化物、Cu-Mo 硫化物、硅酸盐岩石) 中主量、亲石元素和亲铜元素的分析均可以获得较好的准确度。

此外, Li 元素在熔融玻璃中的含量足够高, 其浓度可以通过四硼酸锂的化学计量组成计算, 所以 Li 元素可以被用作内标元素参与校正或者进行元素归一化计算。Günther 等 (2001) 发现在使用计算出的 Li 元素浓度作为内标时, 所有测定元素的结果均与标准值有 20% 的偏差, 说明需要先测定同样制备条件下一组样品中一个样品的 Li 含量, 而这个浓度值就可以用于整组样品的内标校正。姜劲锋等 (2007b) 则选用熔融玻璃中低同位素丰度的 ^6Li 作内标进行元素信号的归一化, 采用水系沉积物标准参考物质建立多元素标准校正曲线, 测定水系沉积物标准样品中的微量元素, 测定值与标准值或溶液雾化等离子体质谱结果比较, 具有较好的一致性。

但是, 助熔剂的加入不仅使待测样品大大稀释, 还引入了杂质 (Günther, 2001; Yu *et al.*, 2003; Leite *et al.*, 2011), 因此硼酸锂玻璃的熔剂空白和检出限是衡量此种方法优劣性的重要标准。Yu 等 (2003) 将不同基体的岩石样品以 1:3 的比率与硼酸锂助熔剂混合熔融进行整体分析, 测得的重质量元素的方法检出限范围从 U 元素的 $0.011 \mu\text{g/g}$ 到 La 元素的 $0.155 \mu\text{g/g}$, 其中元素 Rb、Sr、Ba 和 La 的检出限明显偏高, 正是由于助熔剂中含有这些元素, 污染了样品。Eggins (2003) 同样发现了 La、Pb 等元素的测量值和参考值存在着较大的偏差, 前者

是由于试剂的污染存在系统偏差, 而 Pb 元素则是因为其容易残留在用来制备熔融玻璃的铂金坩埚中, 造成了回收率降低以及不同样品间的交叉污染。Petrelli 等 (2007) 对玄武岩、流纹岩等样品中的 25 种元素 (Ga、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Ba、REEs、Hf、Ta、Pb、Th 和 U) 进行了测定, 检出限范围从 U 元素的 $0.0007 \mu\text{g/g}$ 到 Rb 元素的 $0.1 \mu\text{g/g}$, 含量在 $2 \mu\text{g/g}$ 左右的元素 (除了 Pb 挥发损失 ~15%) 分析精度优于 10%, 而含量在检出限附近的元素分析精度则达到 15%。Malherbe 等 (2013) 采用同位素稀释法, 比较了四极杆等离子体质谱和扇形磁场等离子体质谱测定硼酸锂玻璃的检出限, 指出对含量过低的元素可以通过使用更高灵敏度的磁质谱分析方法实现准确测定。

3 无熔剂的熔融玻璃法

在高熔点金属带 (如 W、Mo 和 Ir) 上直接熔融岩石粉末样品制备成均一的玻璃是电子微探针测定主量和部分微量元素时采用的方法 (Nicholls, 1974), 为了抑制由于过高的温度导致的元素挥发损失和氧化作用, 样品的熔融过程在充满氩气的高压密闭容器中进行 (Brown, 1977; Fedorowich, 1993; Kurosawa *et al.*, 2006)。因为没有助熔剂的稀释作用, 直接熔融玻璃中的元素检出限更低, 也避免了助熔剂中混入的元素污染。

对地质全岩样品进行高温熔融、快速冷却, 也是制备 LA-ICP-MS 元素微区分析标准物质的重要方法 (吴石头等, 2015)。包志安等 (2011a; 2011b) 对国家一级玄武岩、安山岩粉末标准物质 (GSR-3, GSR-2) 进行高温熔融、淬火实验研究, 讨论了熔融温度、时间、淬火方式等对安山岩玻璃均一性的影响。测得玄武岩玻璃中 46 个主、微量元素, 安山岩玻璃中 45 个主、微量元素的精密度 (RSD) 均优于 10%, 大部分元素的平均测定值可作为初步参考值 (Bao *et al.*, 2016)。

3.1 挥发性元素行为及污染

尽管熔融过程在密闭容器中、惰性气体环境下进行, 但是过高的熔融温度和较长的熔融时间 [Fedorowich 等 (1993) 指出在高于 1650°C 的高温下熔融 60~120 s 才能获得均一的玻璃样品] 导致了元素的挥发损失和熔融装置组件污染元素。

Fedorowich 等 (1993) 采用钨带加热器在高于 1650°C 的温度下熔融岩石粉末, Li、B、K、Na 等元素损失明显, 过高的温度使钨带中的某些元素挥发, 污染了 Hf 和 Ta 元素。Norman 等 (1996) 对 Fedor-

owich 的装置进行了改进,用高纯铱带代替了钨带,准确测定了 Hf 和 Ta,并且使 Li、Rb 和 Sr 元素的损失明显降低,但是未能提供 Pb 和 Zn 元素的结果。Stoll 等(2008)使用了温度和熔融时间可自动化控制的铱带加热器,实现了熔融条件的重现,对岩石标样 KL-2、ML3B、BCR-2 和 BHVO-2 在不同的温度下(1 300~1 700℃)直接熔融 5~80 s,并用 LA-ICP-MS 定量分析。分析结果显示,在所有熔融条件下冷凝温度高于 900 K 的元素(Zr-Cu)都没有挥发损失,对于冷凝温度低于 900 K 的元素(Cs、Ge、Sn、Pb)高温长时间条件下损失严重(20%~90%),在较低温度下虽然没有明显挥发损失,但是得到的样品甚至宏观上都不均一。

Nehring 等(2008)观察单点剥蚀的时间瞬时信号发现,Pb 元素随着激光剥蚀深度的变化其含量呈现出上升的趋势。朱律运等(2011)对挥发性元素的丢失行为进一步进行了研究,通过分析 Pb 元素在熔饼中的三维分布特征,发现元素的丢失和不均一分布岩石粉末熔融过程中 Pb 通过扩散和挥发进入 Ar 气的程度不同有关,由于 Pb 从不同位置上的熔体扩散进入 Ar 气环境的距离存在差异,导致了不同区域 Pb 丢失的不同。实验利用改进后的双铱带加热器熔融了玄武岩样品,选取熔融玻璃中部约 3 mm 进行挥发性元素测试,获得相对误差小于 10%的结果。由于氮化硼(h-BN)材料具有极强的化学热稳定性和导电性(Paine and Narula, 1990),Zhu 等(2013a)使用密封的内含双 Mo 带加热器的 h-BN 坩埚熔融了 5 种硅酸盐岩石地质标样(BCR-2、BHVO-2、AGV-2、RGM-1 和 RGM-2),挥发性元素的损失得到了有效抑制,但是 BN 材料的强还原性造成了过渡金属 Cr、Ni 和 Cu 元素的损失。He 等(2016)则使用密封的石墨管在 Mo 腔中熔融,挥发性元素 Zn、Ga、Cs 和 Pb 在玄武岩(BIR-1、BHVO-2)、安山岩(AGV-1)、流纹岩(RGM-1)和花岗闪长岩(GSP-2)分布均匀,RSD<10%~20%;但是由于熔融时间过长,过渡金属元素 Cr、Co 和 Ni 与 Mo 腔发生反应造成了元素的损失,RSD>10%。

3.2 样品均一性

Reid 等(1999)为得到 Zr 和 Hf 的准确测定结果,使用高纯铱带在 1600℃ 温度下熔融岩石样品 2 min,将制得的熔融玻璃粉粹再次熔融获得更均一的玻璃样品,采用同位素稀释法测得 Zr 和 Hf 的精密密度分别小于 1%和 3.5%。Jochum 等(2000)在薄壁铂金坩埚中用钼带加热器直接熔融大量的硅酸盐岩石样品(MPI-DING 系列样品),为了得到更加

均匀的样品,也将制得的玻璃进行二次熔融。首先岩石粉末在 1400~1600℃ 温度下熔融 1 h,然后将制得的玻璃放入另一个熔炉中,边熔融边搅拌持续 12 h,实验测定了最终玻璃的均匀性,在微米到毫米范围内大部分元素都足够均匀。虽然制备过程中的搅拌会加剧挥发性元素的损失,增大搅拌棒对样品的污染,但是搅拌过程依然是实现大体积样品高均匀度的关键步骤。Shimizu 等(2011)采用了先在 1400~1600℃ 温度下熔融样品至无定型的玻璃状态,再用 HF-HClO₄ 消解的方法,此种方法对含有难熔矿物(如锆石和电气石)的长英质岩石样品尤其有效,除了 Zr 和 Hf 的分析精度在 6%以内,其他元素精度均小于 3%。

镁铁质成分(SiO₂ 含量低于 55%)的样品在 1200℃ 温度下就很容易熔融,常规分析精确度好于 10%(Jochum, 2000),使用常规的铱带、钨带直接熔融的方法即可。但是对于 SiO₂ 含量更高的样品则不适用,过高的黏度阻碍了样品的快速均一化。Gumann 等(2003)在用铱带熔融花岗岩样品并用电子探针测定主量元素时发现,把 MgO 和样品一起在玛瑙研钵里研磨混合之后再熔融可以获得很好的均一性,除 Mg 外的其他元素测定值与参考值的偏差小于 5%。Nehring 等(2008)在 SiO₂ 含量高于 55%的熔融样品中加入高纯 MgO 粉末,以降低玻璃熔体黏度,LA-ICP-MS 的分析结果显示, SiO₂ 含量为 59%~85%的天然岩石样品中的 REE 和 Y 元素的测量结果与溶液 ICP-MS 分析吻合度优于 10%;但是 Zr 和 Hf 的测定结果较差,需通过进一步优化熔融时间和温度来解决。

4 结论与展望

粉末压片法是最为简单快速、也是使用最多的方法,合适的粘合剂可以增强压片的机械稳定性,防止压片爆裂、改进基体、增强对特定波长激光的吸收、吸附内标元素等作用。但是黏合剂的加入也引入了污染,稀释了待测元素,为了避免这一问题,减小粉末样品的颗粒尺寸是最重要的手段。超细粉末压片的机械稳定性较强,激光剥蚀信号更平稳,分析结果更能代表样品的整体组成,是一种很有前景的前处理方法。但是制备超细粉末的过程比较耗时,也容易造成对过渡金属元素 Ni、Cu 和 Zn 的污染,在今后的研究中还需要进一步改善。

熔融玻璃的均一性和稳定性比粉末压片更好。助熔剂的使用降低了玻璃制备的温度,防止了易挥发性元素(Pb、Zn 等)的损失,改变了熔体的组成,

防止科马提岩和橄榄岩在退火过程中形成橄榄石晶体,降低流纹岩和花岗岩熔体的黏度,使玻璃更加均匀。但是助熔剂中 Li、B 元素含量高、仪器清洗困难,同时,助熔剂的大量加入稀释了待测元素,含有的杂质对 La 等元素造成了污染。因此,获得纯度更高的助熔剂是硼酸锂熔融玻璃分析方法今后的发展方向。

直接熔融避免了大量助熔剂的加入,分析结果具有很高的准确度,已经成功地应用到基性岩石的整体分析中。但是此种方法需要非常高的温度才能实现地质样品的完全熔融和元素的均匀分布,容易造成挥发性元素的损失,以及高温下加热组件对待测样品造成的元素污染。采取密闭的坩埚熔融可降低挥发性元素的损失。对 SiO_2 含量过高的岩石样品,由于熔体的黏度过大易造成元素分布不均匀。如何克服熔融样品黏度对元素分布均匀性的影响是直接熔融玻璃法当前面临的一个重要问题。

参考文献 (References):

- Arroyo L, Trejos T, Gardinali P R, Almirall J R. 2009. Optimization and validation of a laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry method for the routine analysis of soils and sediments. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64(1): 16-25
- Athanassiou E K, Grass R N, Stark W J. 2010. Chemical aerosol engineering as a novel tool for material science: From oxides to salt and metal nanoparticles. *Aerosol Science and Technology*, 44(2): 161-172
- Axelsson M D, Rodushkin I. 2001. Determination of major and trace elements in sphalerite using laser ablation double focusing sector field ICP-MS. *Journal of Geochemical Exploration*, 72(2): 81-89
- Bao Z A, Yuan H L, Zong C L, Liu Y, Chen K Y, Zhang Y L. 2016. Simultaneous determination of trace elements and lead isotopes in fused silicate rock powders using a boron nitride vessel and fsLA-(MC) - ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, doi: 10.1039/C5JA00410A
- Beauchemin D. 2004. Inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 76(12): 3395-3416
- Beauchemin D. 2008. Inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 80(12): 4455-4486
- Beauchemin D. 2010. Inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 82(12): 4786-4810
- Becker J S, Dietze H J. 1999. Determination of trace elements in geological samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 365(5): 429-434
- Boué-Bigne F, Masters B J, Crighton J S, Sharp B L. 1999. A calibration strategy for LA-ICP-MS analysis employing aqueous standards having modified absorption coefficients. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14(11): 1665-1672
- Boulyga S F, Heumann K G. 2005. Direct determination of halogens in powdered geological and environmental samples using isotope dilution laser ablation ICP-MS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 242(2-3): 291-296
- Brown R W. 1977. A sample fusion technique for whole rock analysis with the electron microprobe. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(3): 435-438
- Denoyer E R. 1992. Semiquantitative analysis of environmental materials by laser sampling inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 7(8): 1187-1193
- Duodu G O, Goonetilleke A, Allen C, Ayoko G A. 2015. Determination of refractive and volatile elements in sediment using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 898: 19-27
- Eggins S M. 2003. Laser ablation ICP-MS analysis of geological materials prepared as lithium borate glasses. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 27(2): 147-162
- Enzweiler J, Webb P C. 1996. Determination of trace elements in silicate rocks by X-ray fluorescence spectrometry on 1:5 glass discs: Comparison of accuracy and precision with pressed powder pellet analysis. *Chemical Geology*, 130(3-4): 195-202
- Fedorowich J S, Richards J P, Jain J C, Kerrich R, Fan J. 1993. A rapid method for REE and trace-element analysis using laser sampling ICP-MS on direct fusion whole-rock glasses. *Chemical Geology*, 106(3-4): 229-249
- Fernández B, Claverie F, Pécheyran C, Donard O F X, Claverie F. 2007. Direct analysis of solid samples by fs-LA-ICP-MS. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26(10): 951-966
- Fernández B, Claverie F, Pécheyran C, Alexis J, Donard O F X. 2008. Direct determination of trace elements in powdered samples by in-cell isotope dilution femtosecond laser ablation ICPMS. *Analytical Chemistry*, 80(18): 6981-6994
- Garbe-Schönberg D, Müller S. 2014. Nano-particulate pressed powder tablets for LA-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(6): 990-1000
- Gray A L. 1985. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry. *The Analyst*, 110(5): 551-556
- Gumann S, Lahaye Y, Brey G. 2003. Iridium strip-rhyolithe enthüllen ihre details. *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beiheft zum European Journal of Mineralogy*, 15(1): 72
- Günther D, Quadt A V, Wirz R, Cousin H, Dietrich V J. 2001. Elemental analyses using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) of geological samples fused with $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and calibrated without matrix-matched standards. *Microchimica Acta*, 136(3-4): 101-107
- He Z W, Huang F, Yu H M, Xiao Y L, Wang F Y, Li Q L, Xia Y, Zhang X C. 2016. A flux-free fusion technique for rapid determination of major and trace elements in silicate rocks by LA-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(1): 5-21
- Holá M, Mikuška P, Hanzlíková R, Kaiser J, Kanický V. 2010. Tungsten carbide precursors as an example for influence of a binder on the particle formation in the nanosecond laser ablation of

- powdered materials. *Talanta*, 80(5): 1862–1867
- Ito K, Hasebe N, Hasebe A, Arai S. 2011. The matrix effect on ^{238}U and ^{232}Th measurements using pressed powder pellets by LA-ICP-MS. *Geochemical Journal*, 45(5): 375–385
- Jarvis K E, Williams J G. 1993. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS): A rapid technique for the direct, quantitative determination of major, trace and rare-earth elements in geological samples. *Chemical Geology*, 106(3–4): 251–262
- Jochum K P, Dingwell D B, Rocholl A, Stoll B, Hofmann A W, Becker S, Besmehn A, Bessette D, Dietze H J, Dulski P, Erzinger J, Helbrand E, Hoppe P, Horn I, Janssens K, Jenner G A, Klein M, McDonough W F, Maetz M, Mezger K, Münker C, Nikogosian I K, Pickhardt C, Raczek I, Rhede D, Seufert H M, Simakin S G, Sobolev A V, Spettel B, Straub S, Vincze L, Wallianos A, Weckwerth G, Weyer S, Wolf D, Zimmer M. 2000. The preparation and preliminary characterisation of eight geological MPI-DING reference glasses for in-situ microanalysis. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 24(1): 87–133
- Klemm W, Bombach G. 2001. A simple method of target preparation for the bulk analysis of powder samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 370(5): 641–646
- Koch J, Günther D. 2011. Review of the state-of-the-art of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 65(5): 155A–162A
- Kurosawa M, Shima K, Ishii S, Sasa K. 2006. Trace element analysis of fused whole-rock glasses by laser ablation-ICP-MS and PIXE. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 30(1): 17–30
- Lee Y L, Chang C C, Jiang S J. 2003. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of trace elements in soil. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58(3): 523–530
- Leite T D F, Escalfoni Jr R, da Fonseca T C O, Mieleky N. 2011. Determination of major, minor and trace elements in rock samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: Progress in the utilization of borate glasses as targets. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 66(5): 314–320
- Lichte F E. 1995. Determination of elemental content of rocks by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 67(14): 2479–2485
- Malherbe J, Clavier F, Alvarez A, Fernandez B, Pereiro R, Molloy J L. 2013. Elemental analyses of soil and sediment fused with lithium borate using isotope dilution laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 793: 72–78
- Morrison C A, Lambert D D, Morrison R J S, Ahlers W W, Nicholls I A. 1995. Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry: An investigation of elemental responses and matrix effects in the analysis of geostandard materials. *Chemical Geology*, 119(1–4): 13–29
- Mukherjee P K, Khanna P P, Saini N K. 2014. Rapid determination of trace and ultra trace level elements in diverse silicate rocks in pressed powder pellet targets by LA-ICP-MS using a matrix-independent protocol. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 38(3): 363–379
- Nehring F, Jacob D E, Barth M G, Foley S F. 2008. Laser-ablation ICP-MS analysis of siliceous rock glasses fused on an iridium strip heater using MgO dilution. *Microchimica Acta*, 160(1–2): 153–163
- Nicholls I A. 1974. A direct fusion method of preparing silicate rock glasses for energy-dispersive electron microprobe analysis. *Chemical Geology*, 14(3): 151–157
- Norman M, Robinson P, Clark D. 2003. Major-and trace-element analysis of sulfide ores by laser-ablation ICP-MS, solution ICP-MS, and XRF: New data on international reference materials. *The Canadian Mineralogist*, 41(2): 293–305
- Norman M D, Pearson N J, Sharma A, Griffin W L. 1996. Quantitative analysis of trace elements in geological materials by laser ablation ICP-MS: Instrumental operating conditions and calibration values of NIST glasses. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 20(2): 247–261
- O'Connor C, Landon M R, Sharp B L. 2007. Absorption coefficient modified pressed powders for calibration of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22(3): 273–282
- Ødegård M, Dundas S H, Flem B, Grimstedt A. 1998. 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 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 362(5): 477–482
- Paine R T, Narula C K. 1990. Synthetic routes to boron nitride. *Chemical Reviews*, 90(1): 73–91
- Pakieła M, Wojciechowski M, Wagner B, Bulska E. 2011. A novel procedure of powdered samples immobilization and multi-point calibration of LA ICP MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(7): 1539–1543
- Perkins W T, Pearce N J G, Jeffries T E. 1993. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: A new technique for the determination of trace and ultra-trace elements in silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(2): 475–482
- Petrelli M, Perugini D, Poli G, Peccerillo A. 2007. Graphite electrode lithium tetraborate fusion for trace element determination in bulk geological samples by laser ablation ICP-MS. *Microchimica Acta*, 158(3–4): 275–282
- Reid J E, Horn I, Longerich H P, Forsythe L, Jenner G A. 1999. Determination of Zr and Hf in a flux-free fusion of whole rock samples using laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) with isotope dilution calibration. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 23(2): 149–155
- Rodushkin I, Axelsson M D, Burman E. 2000. Multielement analysis of coal by ICP techniques using solution nebulization and laser ablation. *Talanta*, 51(4): 743–759
- Shan H Z, Zhuo S J, Shen R X, Sheng C. 2008. Mineralogical effect correction in wavelength dispersive X-ray fluorescence analysis of pressed powder pellets. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63(5): 612–616
- Shimizu K, Chang Q, Nakamura K. 2011. Flux-free fusion of silicate

rock preceding acid digestion for ICP-MS bulk analysis. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35(1): 45–55

Stoll B, Jochum K P, Herwig K, Amini M, Flanz M, Kreuzburg B, Kuzmin D, Willbold M, Enzweiler J. 2008. An automated iridium-strip heater for LA-ICP-MS bulk analysis of geological samples. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 32(1): 5–26

Sylvester P. 2001. Trace element analysis of fused whole rock glasses by laser ablation ICPMS. *Laser Ablation-ICPMS in the Earth Sciences: Principle and Application. Short Course Series. Mineralogical Association of Canada*, 29: 147–162

Tabersky D, Luechinger N A, Rossier M, Reusser E, Hametner K, Aeschlimann B, Frick D A, Halim S C, Thompson J, Danyushevsky L, Günther D. 2014. Development and characterization of custom-engineered and compacted nanoparticles as calibration materials for quantification using LA-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(6): 955–962

Tibi M, Heumann K G. 2003. Isotope dilution mass spectrometry as a calibration method for the analysis of trace elements in powder samples by LA-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18(9): 1076–1081

Yu Z S, Norman M D, Robinson P. 2003. Major and trace element analysis of silicate rocks by XRF and laser ablation ICP-MS using lithium borate fused glasses: Matrix effects, instrument response and results for international reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 27(1): 67–89

Zhu L Y, Liu Y S, Hu Z C, Hu Q H, Tong X R, Zong K Q, Chen H H, Gao S. 2013a. Simultaneous determination of major and trace elements in fused volcanic rock powders using a hermetic vessel heater and LA-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37(2): 207–229

Zhu Y B, Hioki A, Chiba K. 2013b. Quantitative analysis of the elements in powder samples by LA-ICP-MS with PMMA powder as the binder and Cs as the internal standard. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28(2): 301–306

包志安, 贺国芬, 陈开运, 宋佳瑶, 袁洪林, 柳小明. 2011a. 高温熔融研制岩石标准玻璃方法初步研究：以玄武岩为例. *地球化学*, 40(3): 223–236

包志安, 袁洪林, 陈开运, 宋佳瑶, 戴梦宁, 宗春蕾. 2011b. 高温熔融研制安山岩玻璃标准物质初探. *岩矿测试*, 30(5): 521–527

第五春荣, 柳小明, 袁洪林, 林慈奎, 王建其. 2007. 193 nm ArF 准分子激光剥蚀等离子体质谱法测定熔融玻璃中微量铈和钽. *岩矿测试*, 26(1): 1–3

姜劲锋, 徐鸿志, 郭伟, 刘先国, 胡圣虹. 2007a. 粉末压饼 LA-ICP-MS 测定土壤样品中微量元素. *分析试验室*, 26(11): 20–24

姜劲锋, 徐鸿志, 郭伟, 柳小明, 胡圣虹. 2007b. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 熔融玻璃-激光剥蚀等离子体质谱法测定水系沉积物国家标准定值样品中微量元素. *岩矿测试*, 26(3): 171–175

刘勇胜, 胡兆初, 李明, 高山. 2013. LA-ICP-MS 在地质样品元素分析中的应用. *科学通报*, 58(36): 3753–3769

罗彦, 刘勇胜, 胡圣虹, 高山. 2001. 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. *地球科学：中国地质大学学报*, 26(5): 508–512

汪奇, 张文, 王立云, 刘勇胜, 胡圣虹, 胡兆初. 2011. 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱测定植物样品中的元素. *光谱学与光谱分析*, 31(12): 3379–3383

吴石头, 王亚平, 许春雪. 2015. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱元素微区分析标准物质研究进展. *岩矿测试*, 34(5): 503–511

徐鸿志, 胡圣虹, 胡兆初, 柳小明, 袁洪林, 王晓红. 2005. 193 nm ArF 准分子激光剥蚀-等离子体质谱测定富钴结壳中的稀土元素. *分析科学学报*, 21(2): 119–122

朱律运, 刘勇胜, 胡兆初, 高山, 王晓红, 田滔. 2011. 玄武岩全岩元素含量快速、准确分析新技术：双铍带高温炉与 LA-ICP-MS 联用法. *地球化学*, 40(5): 407–417

(本文责任编辑：刘莹)

• 亮点速读 •

西伯利亚南部和劳伦大陆北部在元古代长期相连

哥伦比亚超大陆 (Nuna-Columbia, 17~13 亿年) 和罗的尼亚超大陆 (Rodinia, 11~7 亿年) 的重建一直是地球科学家极感兴趣, 也是多年来存在很多争论的科学问题。大火成岩省的分布和特征是古大陆重建的有效途径之一。

加拿大卡尔顿大学的 Ernst 博士等人通过新的 U-Pb 和 Ar-Ar 年龄数据与文献中发表数据的综合比较, 发现

在 19~7.2 亿年间, 西伯利亚南部和劳伦大陆北部有 9 次大火成岩省事件是可以一一对应的, 这表明, 2 个大陆在长达 12 亿年的时间里都是紧密相连在一起的。

这个工作为整合西伯利亚南部和劳伦大陆北部在 19~7.2 亿年间的地质和构造记录提供了框架性的建议。它预测目前已经确认相互对应的和尚

未确认对应的大火成岩省事件在西伯利亚南部和劳伦大陆北部都广泛存在, 这需要进一步精确年代学的限制。未来的古地磁工作需要关注本文中新增确认的事件。另外, 目前的数据暗示, 散布在西伯利亚南部和劳伦大陆北部的元古代金属矿床可能都直接或间接地与形成大火成岩省的岩浆活动有关。

[以上成果发表在国际著名期刊《自然-地球科学》上: Ernst R E, Hamilton M A, Soderlund U, Hanes J A, Gladkochub D P, Okrugin A V, Kolotilina T, Mekhonoshin A S, Bleeker W, LeCheminant A N, Buchan K L, Chamberlain K R, Didenko A N. 2016. Long-lived connection between southern Siberia and northern Laurentia in the Proterozoic. *Nature geoscience*, doi: 10.1038/NGE02700.]

(夏群科 供稿)