

激光探针: 稳定同位素分析的新式“武器”

II. 不同类型激光探针的分析流程与优缺点比较*

肖 益 林 郑 永 飞

(中国科学技术大学地球与空间科学系, 合肥 230026)

关键词 激光探针 稳定同位素分析 分析流程 优缺点

1 不同激光探针分析流程的比较

1.1 CO₂ 激光探针的分析流程

样品在样品室中于较低的氧化剂气压($< 3 \times 10^4$ Pa)和室温下预氟化, 以除去吸附于样品或样品室壁上的水。某些特殊样品(如粘土)的预氟化应在非常低的氧化剂压力下和非常短的时间内进行, 或者只在真空中加热到几百度而不必进行预氟化。

氧化剂 BrF₅ 和 ClF₃ 均应经邻接的两个聚三氟氯乙烯(Kel-F)制成的蒸馏管的二次蒸馏, 纯化后以 $3 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ Pa 的压力导入样品室。氧化剂数量的多少并不非常重要。试验表明, BrF₅ 和 ClF₃ 均可作氧化剂。

激光束由 He-Ne 预定位激光引导至样品上方。粉末或小碎片样品应缓慢加热, 以避免反应剧烈和未反应物的溅射。为解决这一问题, 激光束只调到总功率的 20%, 并使用 1 kHz、脉冲长度为 100 ms 的脉冲激光。功率通过降低脉冲间隔和增加脉冲宽度而缓慢增加, 直到样品开始“白热”。“白热”消失表明样品反应完毕。对于石英, 样品会完全反应为 SiF₄ 和 O₂, 其他矿物则会留下不吸收 CO₂ 激光的固态氟化残留物。在作粉末样品时, 由于样品很可能占据一个比激光束大的范围, 故必须缓慢地来回移动激光束, 以使样品反应完全。一般总的反应时间为 30 ~ 240 s。

“原位”分析是在只使用 20% 总功率、高度聚焦的激光束下(100 μ m)历时 1 s(连续模式)完成的。此时采用脉冲式激光会使分析值高出很多(~7%)。引起这种分馏的原因尚不清楚。

将激光熔样后未反应完的氧化剂在冷阱中分离, 而 O₂ 则缓慢导入汞扩散泵以除去可能通过冷阱而残留下来的 F₂ 或卤氧化物。氧气通过炽热的碳棒转化为 CO₂, 然后送质谱测定。

在 O₂ 转化为 CO₂ 之后, 样品室中通入氧化剂即可对下一个样品进行分析, 几小时内可以完成 10 个样品。

1.2 Nd:YAG 激光探针的分析流程

将样品先修整成可安置进样品室的厘米级厚的板(< 10 cm²)或 250 ~ 800 μ m 的薄片。同

收稿日期: 1997-1-14

第一作者简介: 肖益林 男 1962 年生 博士研究生 同位素地球化学

* 国家自然科学基金和中国科学院专项基金资助项目

时留一个标准厚度的薄片(与前者有对应的表面)以作岩相学研究。样品的切面亦可进行抛光以供显微镜下观察。将样品板先后放在去离子水中中和丙酮中用超声波清洗,然后置入加热的(250 °C)的真空炉中($< 0.1333 \text{ Pa}$)直至气体释放停止。

样品室事前先抽成 0.0133 Pa 的真空以除去可能的残留物,再置入样品厚板于样品室底部(薄片则放置在不锈钢圆柱体上)。

在进行氧同位素分析前,样品必须先除去水和其他可能在低温下与氧化剂反应的物质。在20 °C时导入 $0.06666 \sim 0.07999 \text{ MPa}$ 的 BrF_5 ,以除去水。在激光加热前,必须保证样品在20 °C时的所有反应均已停止。对某些样品,如未蚀变的长石,在20 °C时与 BrF_5 的反应可以从几个小时到一周以上,新鲜的钠长石需要 $8 \sim 24 \text{ h}$ 的预处理。

在预处理之后,预定的分析目标应通过附加的 He-Ne 激光来确定。在激光照射时,样品室是与液氮冷阱相连通的。其整个真空系统包裹有加热用的金属丝以使温度维持在 $80 \sim 100 \text{ °C}$ 。加热时, Nd:YAG 激光器在36 A时打开 $1 \sim 3 \text{ s}$ (连续模式),这样样品会被烧出一个小洞。但当功率低于 $\sim 30 \text{ A}$ 时,只有很小或没有小洞产生。而当功率 $> 39 \text{ A}$ 时,分析效果也并不理想^[1]。加热燃烧后所产生的所有气体被冻结在冷阱中,然后根据所分析同位素的不同,采用不同的纯化方法,再进行质谱测定。

1.3 激发式激光探针的分析流程

样品先切成 $1 \sim 3 \text{ mm}$ 厚的薄片并抛光,同时留有与之完全对应的另一标准薄片作岩相学研究用。样品放入样品室前,应加热到至少 300 °C 约 1 h ,以除去吸附水和有机碳,以免有机碳在氟化的过程中形成 CF_4 。在抽成真空的样品室中,再经 $5 \times 10^3 \text{ Pa}$ 的纯 F_2 处理以除去“粘结氧”和其他杂质。这个过程应重复到氟与整个样品表面反应时所产生的氧(空白氧)可忽略不计为止。

样品预处理必须使用纯化过的氟气为氧化剂。使用 ClF_3 在应用 ArF 及 XeCl 激发式激光探针时未获得成功^[2]。商业性的氟气由于含有 $1\% \sim 2\%$ 的杂质(主要是氮和氧)而不适合使用。商业性氟气的纯化应通入充满 K_3NiF_6 盐的镍制容器, K_3NiF_6 在200 °C时与氟气反应而生成 $\text{K}_2\text{NiF}_6 \cdot \text{KF}$,反应完成后,抽走多余的氟气和杂质。加热 $\text{K}_2\text{NiF}_6 \cdot \text{KF}$ 到 400 °C ,可取得纯净的氟气: $\text{K}_2\text{NiF}_6 \cdot \text{KF} \rightarrow \text{K}_3\text{NiF}_6 + 0.5 \text{ F}_2$ 。

在激光照射前,样品室抽成真空后再充满 $1 \times 10^3 \sim 2 \times 10^3 \text{ Pa}$ 的氟气。用脉冲式激光,脉冲长度为 14 ns (248 nm),脉冲能量为 650 mJ 进行激光加热。一般地,在约3000次的脉冲照射之后,样品所释放的氧气足够一次分析之用。此时样品室中的混合气体除了氧以外主要是 F_2 和少量的 SiF_4 。 F_2 在150 °C时与预先装在一特制容器中的 KCl 完全反应而释放出 Cl_2 , Cl_2 在冷阱中冻结。经此处理后余下的为纯氧气,此时可把它转化为 CO_2 。传统的做法是把氧气与红热的石墨柱反应。但此方法在样品量很少时会产生同位素分馏^[3]。因此,在该系统中用装满小金刚石的铂坩埚来代替石墨柱,可使氧气在转化为 CO_2 的过程中产生的氧同位素分馏的影响大为降低。

2 不同类型激光探针的优缺点比较

2.1 关于同位素分馏问题

在使用激光探针进行同位素分析时,一个令人困扰的问题是同位素分馏问题。尽管到目前

为止, 所报道的激光探针同位素分析数据有高于或等于传统方法的精度, 但 CO_2 激光探针和 Nd: YAG 激光探针在进行样品的“原位”分析时, 有时会由于“边界影响”而产生较大的同位素分馏现象^[4~7]。Sharp^[8]报道的大部分“原位”分析数据与传统方法结果是一致的, 但少数有明显较高的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。采用激光探针方法测定的橄榄石 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $+6.3\text{‰} \pm 1.2\text{‰}$ ($1\sigma, n=7$) (传统方法值为 $+5.7\text{‰}$); 磁铁矿为 $+3.3\text{‰} \pm 2.2\text{‰}$ ($1\sigma, n=5$) (传统方法值为 $+2.0\text{‰}$)。Sharp 认为这些较高值可能是激光加热后反应洞的边部与未反应的邻近基质间的分馏所致。Crowe^[1]也报道过硫同位素“原位”分析中有类似的分馏机制。他们展示了黄铜矿中反应点周边的元素亏损。背散射扫描电镜研究发现, 用 Nd: YAG 激光探针加热过的加热点周围有 3 个带: 中心硫缺失带、中间硫亏损带和未发生变化的外带。这说明加热点周围的基质对硫同位素的分析有影响。他们还认为存在一些其他的附加因素, 如激光束的直径和反应点的深度, 也会影响硫化物“原位”分析中的精确度和准确度。当然这些因素也同样会影响氧同位素的“原位”分析精度。

因此, 解决“原位”分析中的同位素分馏问题是提高激光探针同位素分析精度的首要问题。Elsenheimer 和 Valley^[6]为此使用了“锯片”技术: 先从样品上切下约 $750\text{ }\mu\text{m}$ 厚、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 宽的条带, 随后破碎成 $300\sim 750\text{ }\mu\text{m}$ 长的碎片。碎片经必要的预处理后分别在 BrF_5 氛围下加热以使其完全反应。这一方法由于排除了“边界影响”比“原位”分析更精确。但这些“小碎片”的制作非常困难和耗时, 有时甚至是不可能的(如较小的矿物单晶)。因此, 该法并未从根本上解决问题。

Wiechert 和 Hoefs^[9]在对引起同位素分馏的机制进行了详细的分析之后, 建立了 Kr-F 激发式激光探针。他们用激发态激光熔样, 仅仅有可忽略不计的对周围物质加热的痕迹。观察表明, CO_2 激光探针和 Nd: YAG 激光探针的熔样洞象“火山口”, 而激发式激光探针的熔样洞则更类似“钻孔”。这样, 在激发式激光探针的熔样中, “热”引起的同位素分馏基本排除。此外, 他们在 O_2 转化为 CO_2 的过程中, 用装满小金刚石的铂坩埚替代传统的石墨, 并对气体纯化过程中的装置作了一些改进。从而较好地解决了同位素分馏问题。

2.2 关于激光束的直径

聚焦激光束的斑点直径与所使用的激光射线的波长直接相关, 可以使用 Gaussian 的近似法评估^[10]:

$$W = \lambda f / \pi r$$

这里, W 为聚焦激光束的半径, λ 为激光射线的波长, f 为所用聚焦透镜的焦距长, r 为光束入射于透镜表面时的半径。

上述各种激光探针中, 按此计算的理论聚焦激光束照射斑点的最小直径分别为: CO_2 激光探针 $\sim 100\text{ }\mu\text{m}$, Nd: YAG 激光探针 $\sim 9\text{ }\mu\text{m}$, 而 Kr-F-激光的发射波长为 248 nm , 低于 Nd: YAG 激光的 1064 nm , 更低于 CO_2 激光的 10.6 或 $9.6\text{ }\mu\text{m}$ 。同时 Wiechert 和 Hoefs^[9]也认为, 他们的激光探针系统的可见分辨率只限于气体提取系统(主要是液氮冷阱)和 O_2 向 CO_2 转化过程中引起同位素分馏的最低量, 以及质谱分析中所需要气体的最小量。因此, 有理由认为 Kr-F 激发式激光的最小光束斑点直径小于 CO_2 和 Nd: YAG 激光探针的斑点直径。

当要求很高的可见分辨率时, 激光束的最小直径便成了一个非常重要的参数。为了充分利用现代动态质谱的小容量测试能力(最小样品量为 $\sim 0.05\text{ }\mu\text{mol}$)^[11], 其需要的气体量大致相

当于从 $\sim 10^6 \mu\text{m}$ 的石英中所提取的氧气量(边长为 $100 \mu\text{m}$ 的立方体)。按此计算出样品上照射洞的直径最小应为 $\sim 100 \mu\text{m}$ 。而在样品上照射洞的直径往往远大于光束的直径,因为照射洞的直径不仅与照射光束的直径有关,而且与激光照射的时间、所用氧化剂类型以及样品对照射激光的吸收性和活动性有关。因此,为达到 $100 \mu\text{m}$ 的空间分辨率,所用系统的激光束的直径必须 $< 100 \mu\text{m}$ (如 Nd YAG 激光的光束直径为 $\sim 9 \mu\text{m}$)。CO₂ 激光较低的空间分辨率的缺点会很快随新一代质谱计对样品量需求的减少而显示出来。动态质谱分析样品量小至 $0.05 \mu\text{mol}$ 的质谱计已存在了一段时间^[12],最新的静态质谱计^[11]和惰性气体系统动态质谱计^[13]已能分析小至 $1 \mu\text{mol}$ 的样品量。如能完全开发这种新质谱计的优点,那么对激光探针系统的光束直径将要求小至 $10 \sim 20 \mu\text{m}$,这对 CO₂ 激光较大的光束直径将成为其致命的弱点。

2.3 样品室问题

重要的是要有容许激光透过的窗口材料。Nd YAG 激光探针和激发式激光探针分别使用蓝宝石和 MgF₂ 制成窗口。二者(特别是蓝宝石)耐用且便宜,能容许 98% 以上的激光射线透过。相对而言,在 CO₂ 激光探针系统中所使用的 BaF₂(蓝宝石会吸收大量的 CO₂ 激光射线)相对脆弱且具完全的立方体解理,可吸收 10% ~ 20% 的 CO₂ 激光射线,使用时应特别小心以避免其破碎。

样品室的高度也是一个重要参数。CO₂ 激光由于其较长的发射波长,需要较长的聚焦长度,CO₂ 激光探针的样品室高 12.7 cm,而 Nd YAG 激光探针的样品室高仅 3.5 cm。缩短光束长度的好处是可以减少氧化物如 BrF₅ 等与激光射线间可能的反应。Sharp 的分析系统有激光射线诱发的、由 BrF₅ 分解出的 F₂^[8]。Elsenheimer 和 Valley^[5]认为这些 F₂ 有可能是由于 BrF₅ 吸收 CO₂ 激光射线产生的,也可能是氧化剂在加热样品表面的分解物。如果是前者,缩短光束的长度就可减少这种影响。当然,样品室较低也许会使窗口材料在激光熔样时受到污染。

2.4 各种激光探针的主要优缺点

现将各种激光探针的一些主要优缺点列表比较如下表。

表 各种激光探针的优缺点比较		
种 类	主 要 优 点	主 要 缺 点
CO ₂ 激光探针	(1) 激光器价格相对最为便宜;(2) 激光器尺寸和重量均较小,操作方便;(3) 真空系统安装相对简单;(4) 可以对几乎所有矿物进行分析;(5) “原位”分析和粉末样品或碎片样品均可分析	(1) 激光加热时有时会产生同位素分馏;(2) 空间分辨率相对较低;(3) 窗口材料容易破损;(4) 需附加汞扩散泵来清除由于激光诱发的由 BrF ₅ 分解而产生的 F ₂
Nd YAG 激光探针	(1) 较大地提高了激光探针的空间分辨率;(2) 窗口材料相对容易获得,且使用寿命较长;(3) “原位”分析和粉末样品或碎片样品均可分析	(1) 激光加热时有时会产生同位素分馏;(2) 价格相对较高;(3) 对透明矿物如长石和石英等的分析尚不令人满意
激发式激光探针	(1) 极好地解决了激光探针分析中的同位素分馏问题;(2) 由于所用激光功率更高,对难熔矿物如石榴石等相对其他类型有更好的分析结果。(3) 样品量不受样品材料物理提取的限制	(1) 价格较高;(2) 激光器重量大;(3) 不能用来分析石英(4) 不能分析粉末样品或小的碎片,因为过高的脉冲功率会将它们“吹走”

参 考 文 献

- 1 Crwe D E, Valley J W, Baker K. Micro-analysis of sulfur-isotope ratios and zonation by laser microprobe. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, 54 2075 ~ 2092
- 2 Wiechert U, Hoefs J. U V lasers for in situ oxygen isotope microanalysis. *Terra Abstracts*, 1993, 5 379
- 3 Matthey D, Macpherson C. High-precision oxygen isotope microanalysis of ferromagnesian minerals by laser-fluorination. *Chemical Geology*, 1993, 105 305 ~ 318
- 4 Sharp Z D. In situ laser microprobe techniques for stable isotope analysis. *Chemical Geology*, 1992, 101 3 ~ 20
- 5 Elsenheimer D, Valley J W. In situ oxygen isotope analysis of feldspar and quartz by Nd YAG laser microprobe. *Chemical Geology*, 1992, 101 21 ~ 42
- 6 Elsenheimer D, Valley J W. Submillimeter scale zonation of $\delta^{18}\text{O}$ in quartz and feldspar, Isle of Skye, Scotland. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 57 3669 ~ 3676
- 7 Rumble D I, Hoering T C. Analysis of oxygen and sulfide isotope ratios in oxide and sulfide minerals by spot heating with a carbon dioxide laser in a fluorine atmosphere. *Accounts Chem. Res.*, 1994, 27 237 ~ 241
- 8 Sharp Z D. A laser-based microanalytical method for the in situ determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, 54 1353 ~ 1357
- 9 Wiechert U, Hoefs J. An excimer laser-based microanalytical preparation technique for in-situ oxygen isotope analysis of silicate and oxide minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59 4093 ~ 4101
- 10 Siegman A E. An introduction to lasers and Masers. New York McGraw-Hill, 1971. 520
- 11 Carr R H, Wright I P, Joines A W et al. Measurement of carbon stable isotopes at the nanomole level: A static mass spectrometer and sample preparation technique. *J. Phys. E.*, 1986, 19 798 ~ 808
- 12 Wright I P, Pillinger C T. Carbon isotopic analysis of small samples by use of stepped-heating extraction and static mass spectrometry. *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 1989, 1890 9 ~ 34
- 13 Douthitt C B. Isotope ratio monitoring mass spectrometry A possible approach to a stable isotope microprobe. *Geol. Soc. Abstr. ICOG 7(7th Int. Conf. Geochronol. Cosmochronol. Isot. Geol.)*. Canberra, A. C. T. Sept. 24 ~ 29, 1990. 27