

王辉, 汪方跃, 关炳庭, 等. 激光能量密度对 LA - ICP - MS 分析数据质量的影响研究[J]. 岩矿测试, 2019, 38(6): 609 - 619.
WANG Hui, WANG Fang - yue, GUAN Bing - ting, et al. Effect of Laser Energy Density on Data Quality during LA - ICP - MS Measurement[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(6): 609 - 619. 【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201903010029】

激光能量密度对 LA - ICP - MS 分析数据质量的影响研究

王辉^{1,2,3}, 汪方跃^{2,4*}, 关炳庭⁵, 盛兆秋^{2,3,6}

- (1. 岩石圈演化国家重点实验室, 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029;
2. 合肥工业大学资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009;
3. 中国科学院大学, 北京 100049;
4. 矿床成因与勘查技术研究中心, 合肥工业大学, 安徽 合肥 230009;
5. 云南金长江矿业有限公司, 广东 肇庆 526300;
6. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

摘要: LA - ICP - MS 分析矿物元素含量时激光能量密度会影响样品的剥蚀速率, 从而影响测试过程的信号强度。激光能量密度变化对测试数据精确度的影响, 以及不同天然矿物对激光能量密度的响应尚需进一步明确。本文测定了不同莫氏硬度天然矿物可稳定剥蚀的最小激光能量密度, 评估了 193nm ArF 准分子激光系统中能量密度对地质标准样品(NIST SRM614、USGS BCR - 2G、USGS GSC - 1G)和天然矿物测试数据质量的影响。研究表明: ①稳定剥蚀石英和萤石所需的最小激光能量密度为 4 ~ 5J/cm², 低于前人的报道值(10J/cm²), 而稳定剥蚀其他矿物(如滑石、磷灰石、刚玉等)所需的最小能量密度一般在 1 ~ 2J/cm²; ②不同激光能量密度剥蚀条件下, 标准样品中大部分微量元素测试结果与推荐值的相对误差小于 20%, 相对标准偏差(RSD)小于 10%, 而天然矿物中含量 > 1μg/g 的大部分微量元素测试数据的 RSD 小于 20%; ③在一定范围内, 激光能量密度越大, 数据平均相对误差越小, 整体质量更好。

关键词: LA - ICP - MS; 激光能量密度; 标准样品; 天然矿物; 数据质量

要点:

- (1) 测试了 LA - ICP - MS 稳定剥蚀不同莫氏硬度矿物的最小激光能量密度值。
- (2) 分析了不同激光能量密度对标准样品和天然矿物测试数据质量的影响。
- (3) 研究结果显示一定范围内激光能量密度越大, 数据平均相对误差越小。

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA - ICP - MS)应用已有几十年^[1-3], 自 Gray 于 20 世纪 80 年代率先将激光剥蚀系统与电感耦合等离子体质谱联用以来^[4], 该技术以微区、实时、快速、原位以及灵敏度高、检出限低、空间分辨率高^[5-6]、背景及氧化物/氢氧化物干扰低^[7]等优势, 被广泛地应用于

地质、环境、生物、医学、材料等各个领域^[2,8-12], 应用研究包括单颗粒锆石 U - Pb 定年^[13-14]、黄铁矿原位分析^[15]、橄榄石微区分析^[16]、流体包裹体检测^[17-19]、碳酸盐矿物分析^[20-21]以及岩石或矿物元素组成、分布分析^[22-24]。

目前 LA - ICP - MS 实验室中常见的纳秒紫外

收稿日期: 2019 - 03 - 01; 修回日期: 2019 - 05 - 24; 接受日期: 2019 - 07 - 16

基金项目: 国家重点研发计划“深地资源勘查开采”重点专项(2016YFC0600404, 2016YFC0600206); 国家自然科学基金项目(41873034, 41673021); 中央科研基本业务费项目(PA2018GDQT0020); 合肥工业大学国家级大学生创新创业训练计划项目(201610359059)

作者简介: 王辉, 硕士研究生, 地球化学专业。E - mail: wanghui187@mails.ucas.ac.cn。

通信作者: 汪方跃, 博士, 副教授, 主要从事 LA - ICP - MS 和岩石地球化学研究。E - mail: fywang@hfut.edu.cn。

激光光源的波长有 193nm、213nm、266nm 等,其光子能量较大,具有较高的空间分辨率,适合微米级尺度的微区研究^[25-26]。193nm 和 213nm 波长紫外激光在降低分馏效应、提高分析精度等方面优于 266nm 激光。此外,193nm 准分子深紫外激光系统在降低分馏效应、重现性等性能上更为优越,但需要更加稳定的光学系统和更加严格的操作和维护,与之相比 213nm 激光的成本较低,操作维护更简单^[8,27-29]。不同波长的激光对不同基体的剥蚀效果有所不同,Guillong 等^[30]通过实验对比发现了较短的激光波长会剥蚀产生更细的气溶胶颗粒,从而减弱分馏效应。

LA-ICP-MS 实验室中其激光波长大小一般是不可调整的,而调节其激光能量密度、频率、剥蚀时长等参数可以优化测试数据质量。能量密度是 LA-ICP-MS 的重要参数之一,合理范围内的激光能量密度可以有效降低元素分馏程度,减小基体效应^[31],提高分析信号灵敏度^[3,32],而且有助于仪器维护^[33]。Horn 等^[34]探究了不同能量密度的激光对 NIST SRM612 剥蚀行为的影响,发现随着激光能量密度的增大,产生的大颗粒(粒径 1~2 μm)剥蚀产物增多,而当激光能量密度低于 18J/cm² 时其剥蚀速率降低;Gaboardi 等^[31]通过对 SRM61x 系列人工玻璃的研究发现,增大激光能量可以减小因玻璃透明度而导致的元素分馏,其中对 NIST SRM612 的研究表明高能量密度(约 1.2mJ, RSD \leq 4%)相比低激光能量密度(约 0.3mJ, RSD \leq 7%)得到的测试数据精密度更高;Garcia 等^[35]研究发现激光能量密度远大于物质剥蚀阈值可以降低激光剥蚀过程中的元素分馏,但是能量密度过高则会导致挥发性元素蒸发和扩散从而使测试数据不准确。

激光能量密度和部分天然矿物的莫氏硬度大小可以显著影响测试过程中激光对样品的剥蚀速率^[36-37],进而影响剥蚀过程中所得到的信号谱线形态和测试数据质量。对于部分厚度较小的剥蚀对象,在合适的激光能量密度范围内选择较小的激光能量密度可产生较为平稳的信号,避免因激光能量密度过大而快速剥蚀甚至击穿矿物。目前对于标准样品 USGS BCR-2G 和 USGS GSC-1G 的分析尚少,USGS BCR-2G 是由玄武岩粉末标准物质高温熔融并快速冷却而成的玻璃标准物质,其化学组成与地质样品匹配,但部分元素(如 Cu 和 Sb)的不确定性达到了 20% 以上^[38],USGS GSC-1G 则是以玄武岩主量成分为基准定量合成的人工玻璃,其中微

量元素含量约为 3~5 $\mu\text{g/g}$ ^[39-40]。目前在可得到稳定剥蚀信号的最小激光能量密度条件下,对天然矿物和标准样品实验数据的影响尚缺乏系统性研究。

本文利用 193nm ArF 准分子激光系统剥蚀不同莫氏硬度天然矿物和标准样品,分析天然矿物可产生稳定信号的最小激光能量密度及其与莫氏硬度的相关性。同时,评估了不同激光能量密度对天然矿物和标准样品实验结果的影响,探讨激光剥蚀不同莫氏硬度天然矿物的合理激光能量密度值,以进一步明确激光能量密度变化对测试数据精确度的影响,以及不同天然矿物对激光能量密度的响应。

1 实验部分

1.1 实验样品

本文搜集了 12 种单矿物晶体标本(石膏、方解石、刚玉、滑石、黄玉、磷灰石、绿泥石、石英、透闪石、钠铁闪石、萤石、钠长石)和 3 种标准样品(NIST SRM614、USGS BCR-2G、USGS GSC-1G)。

NIST SRM614 中微量元素含量足够高,易于精确分析,但与天然样品中的微量元素含量不同而可能具有较显著的基质效应且 K、P、Ti 等元素分布不均匀;USGS BCR-2G 与天然样品的元素含量近似,但部分元素(如 Cd、Pt、Re 等)含量过低而难以精确测定;USGS GSC-1G 通过人工调配微量元素浓度为 1~500 $\mu\text{g/g}$,尽可能接近天然样品组成且易于精确测定^[41]。被分析单矿物仅用于探讨激光能量对不同类型单矿物分析数据的影响,相关分析矿物的采样地质信息与讨论问题无内在联系,本文未搜集相关信息。

分析前,将单矿物晶体和标准样品通过环氧树脂系胶结剂固定在 1 英寸标准圆靶上,并打磨抛光至镜面。

1.2 实验仪器与方法

本次激光测试分析在合肥工业大学资源与环境工程学院矿床成因与勘查技术研究中心(OEDC)矿物微区分析实验室利用 LA-ICP-MS 完成。激光剥蚀系统为 CetacAnalyte HE,电感耦合等离子体质谱仪型号为 Agilent 7900(美国 Agilent 公司)。激光光源为德国相干公司 Compex102f 193nm 准分子激光器。详细的激光参数见表 1。激光剥蚀过程中采用氦气作载气、氩气作为补偿气以调节灵敏度,二者在进入 ICP 之前通过一个 T 形接头混合。每个时间分辨分析数据包括 40s 的空白信号和 40s 的样品信号。每隔约 13~15 个剥蚀点插入标样作为监控,测

试 NIST SRM614、USGS BCR-2G、USGS GSC-1G 时的外部校正标准采用 LA-ICP-MS 分析中最常用的 NIST SRM610 玻璃(含有 61 种含量为 $500\mu\text{g/g}$ 的微量元素)^[42],测试天然矿物时以 NIST SRM610、USGS GSD-1G、USGS BCR-2G 为外部校正标准,采用多外标-无内标法进行定量计算获得^[41]。对分析数据的离线处理(包括样品和空白信号的选择、仪器灵敏度漂移校正和元素含量)采用软件 ICPMSDataCal^[41]完成。详细的仪器操作条件和数据处理方法见宁思远等^[43]、汪方跃等^[44]。

表1 LA-ICP-MS 微量元素分析工作参数

Table 1 Equipment parameters for LA-ICP-MS trace elemental analysis

ICP-MS 工作参数	设定值	激光工作参数	设定值
射频功率	1350W	波长	193nm
等离子体流量	15L/min	能量密度	以实测为准
辅助气流量	0.92L/min	载气	He
检测器	Dual(脉冲和模拟计数)	剥蚀方式	点剥蚀
扫描模式	跳峰	剥蚀束斑大小	$60\mu\text{m}$
单位质量扫描时间	8ms	剥蚀频率	8Hz
获取模式	时间分辨率分析	脉冲数	320

标准玻璃中元素含量的推荐值据 GeoReM 数据库(<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>)。本次测试元素同位素分别为:⁷Li、⁹Be、¹¹B、²³Na、²⁴Mg、²⁷Al、²⁹Si、³¹P、³⁹K、⁴⁴Ca、⁴⁵Sc、⁴⁹Ti、⁵¹V、⁵²Cr、⁵⁵Mn、⁵⁷Fe、⁵⁹Co、⁶⁰Ni、⁶³Cu、⁶⁶Zn、⁷¹Ga、⁸⁵Rb、⁸⁸Sr、⁸⁹Y、⁹¹Zr、⁹³Nb、⁹⁵Mo、¹³³Cs、¹³⁷Ba、¹³⁹La、¹⁴⁰Ce、¹⁴¹Pr、¹⁴⁶Nd、¹⁴⁷Sm、¹⁵³Eu、¹⁵⁷Gd、¹⁵⁹Tb、¹⁶³Dy、¹⁶⁵Ho、¹⁶⁶Er、¹⁶⁹Tm、¹⁷²Yb、¹⁷⁵Lu、¹⁷⁸Hf、¹⁸¹Ta、¹⁸²W、²³²Th、²³⁸U。

因为激光在光路传输过程中可能有衰减,故采用 COHERENT FieldMaxII-TOP 激光功率和能量计测量到达样品表面的实际激光能量密度,以保证激光能量密度的真实性。

2 结果与讨论

2.1 不同莫氏硬度矿物可稳定剥蚀的最小激光能量密度

激光剥蚀实验过程中,以平直、稳定、可准确反映剥蚀对象元素组成的质谱信号为可稳定剥蚀的信号。本文以不能产生稳定剥蚀信号的激光能量密度为起点,保持相同的激光频率、剥蚀时长等其他激光参数,并在同一批次实验中完成所有测试工作以确保基本相同的剥蚀环境,通过逐渐增大激光能量密

度的方式,分别获得滑石、石膏、方解石、萤石、磷灰石、钠长石、石英、黄玉、刚玉、白云母、钠铁闪石、透闪石共 12 种天然矿物能够产生稳定剥蚀信号的最小激光能量密度值(表 2),测试不同矿物可产生稳定剥蚀信号的最小激光能量密度值与该矿物莫氏硬度的相关性(图 1)。

表2 不同莫氏硬度矿物可稳定剥蚀的最小激光能量密度

Table 2 Minimum laser energy density for stable ablation of different Mohs hardness minerals

矿物	莫氏硬度	可产生稳定信号的最小激光能量密度(J/cm^2)	矿物	莫氏硬度	可产生稳定信号的最小激光能量密度(J/cm^2)
石英	7	5	透闪石	5~6	2
萤石	4	4	磷灰石	5	2
刚玉	9	2	白云母	2.5~4	2
黄玉	8	2	方解石	3	1
钠长石	6	2	石膏	2	1
钠铁闪石	5.5~6	2	滑石	1	1

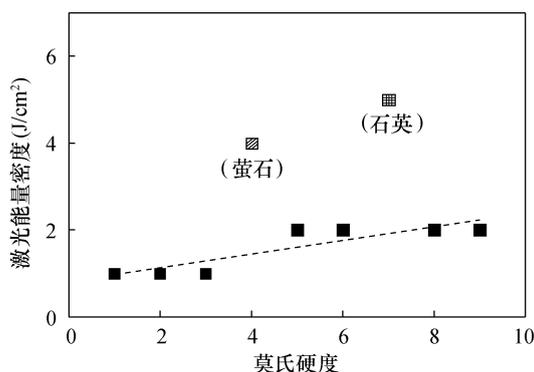


图1 不同矿物的最小稳定激光能量密度与莫氏硬度的相关性

Fig. 1 Correlation of minimum stable laser energy density and Mohs hardness for different minerals

测试结果(表 2)表明,萤石(莫氏硬度为 4)和石英(莫氏硬度为 7)可产生稳定剥蚀信号的最小激光能量密度值较其他矿物明显增大,分别为 $4\text{J}/\text{cm}^2$ 和 $5\text{J}/\text{cm}^2$,低于前人的报道值($10\text{J}/\text{cm}^2$)。可能是由于其具有高透明度^[23]、紫外光吸收率低^[7]等特征,从而具有较强透光性,对 193nm 波长激光能量吸收系数极小^[8,28]。除萤石、石英外,莫氏硬度为 1~3 的矿物和莫氏硬度为 4~9 的矿物,可产生稳定剥蚀信号的最小激光能量值为 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 和 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 。

前人研究表明,随着激光能量密度的增大,所得质谱信号强度(剥蚀深度)在前期快速增加,当激光

能量密度足够大时信号强度趋于稳定^[3,45-46],信号精密度的(相对标准偏差,RSD)随激光能量密度增大而逐渐增大直至相对稳定^[45]。结合本次实验,不同激光能量密度对信号精密度的影响在下一节详述。

2.2 不同能量密度对天然矿物测试数据质量的影响

地质学中主要研究对象是天然矿物,为进一步验证激光的不同能量密度对天然矿物测试数据质量的影响,本文以各天然矿物可产生稳定信号的最小激光能量值为起点,显微镜下选择位置相近且近乎一致的剥蚀点位确保同一矿物中在不同激光能量密度作用下的剥蚀点特征基本一致。激光以逐次增大 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 的方式依次剥蚀滑石、石膏、方解石、萤石、磷灰石、钠长石、石英、黄玉、刚玉、白云母、钠铁闪石、透闪石,得到各矿物的微量和主量元素含量,并分析含量足够高的元素(微量元素含量 $\geq 0.1\mu\text{g}/\text{g}$;主量元素含量 $\geq 0.01\%$,如 Liu 等^[41]选取了含量

$>0.1\%$ 的主量元素)的 RSD 以衡量数据精密度的(图 2)。

天然矿物的化学分子式组成体现了该矿物的主要组成元素,准确测定某一矿物的主要组成元素是 LA-ICP-MS 分析的基础。图 2a 方框中为本文所分析的各天然矿物的化学分子式组成元素,其测试结果 RSD 小于 5%,与标准样品测试结果(2.3 节中详述)及前人测试结果^[41]的精密度的(一致,表明可以准确测定天然矿物中主要的主量元素含量(化学分子式组成元素)。天然矿物中的次要主量元素(非化学分子式组成元素)在不同激光能量密度下的 RSD 基本分布在 1%~11%,大部分含量大于 $1\mu\text{g}/\text{g}$ 的微量元素的 RSD 小于 20%,而含量小于 $1\mu\text{g}/\text{g}$ 时大多数微量元素的 RSD 大于 20%(图 2b)。但是,少量次要主量元素如方解石中 P、Na 和石英中 Na 的 RSD 高达 150%~160%;部分含量大于 $1\mu\text{g}/\text{g}$ 的微量元素,如磷灰石中的 Zn、B、Pb,

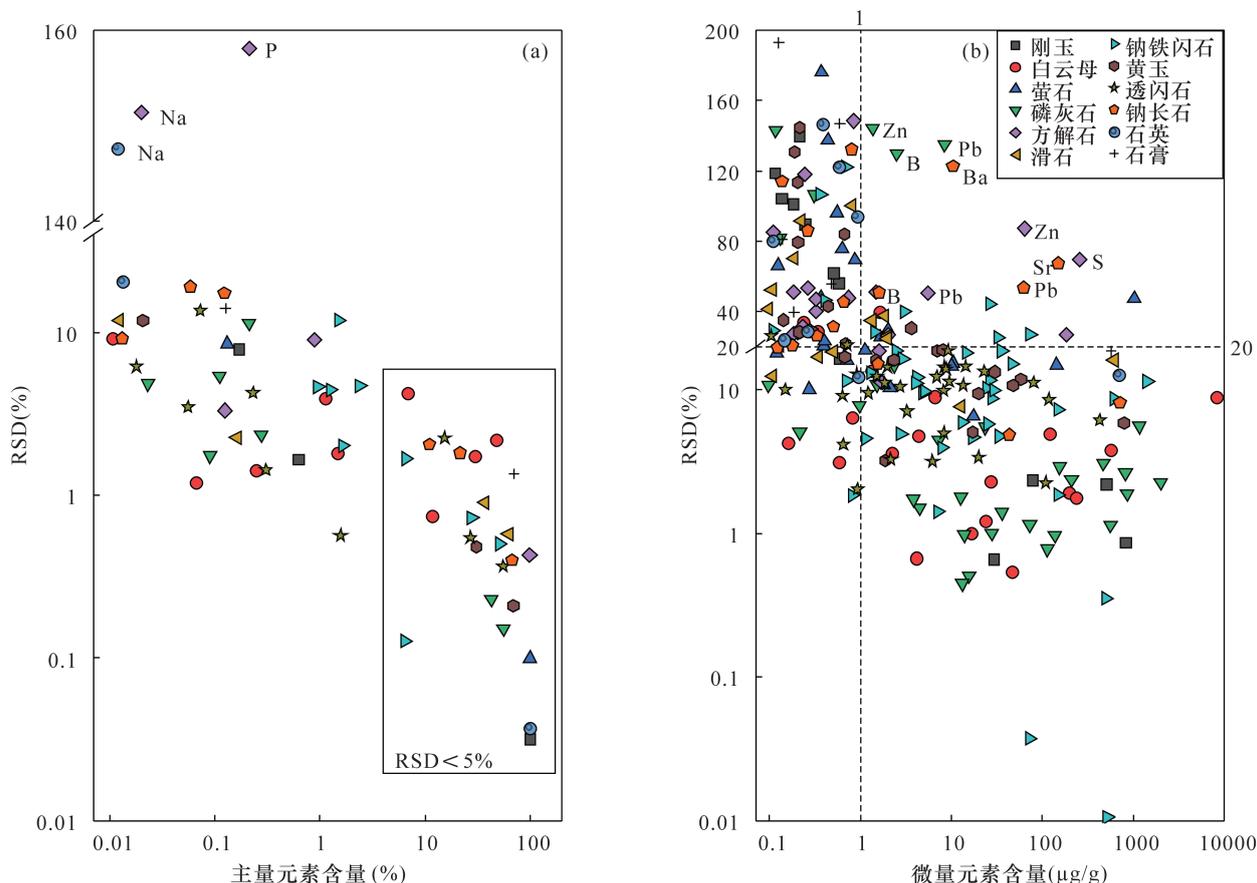


图 2 不同能量密度下天然矿物中部分主微量元素测试数据的相对标准偏差(RSD)与该元素含量的趋势图(主量元素的含量大于 0.01%,微量元素的含量大于 $0.1\mu\text{g}/\text{g}$)

Fig. 2 Trend chart of relative standard deviation (RSD) and the content of some major and trace elements in natural minerals under different energy densities (major elements content is greater than 0.01%, and trace elements content of is greater than $0.1\mu\text{g}/\text{g}$)

钠长石中的 Ba、Pb、Sr、B,方解石中的 Zn、S、Pb 等元素的 RSD 大于 20%,可能与矿物中该元素含量低、分布不均^[47-48] (如钠长石中的 Sr)、元素挥发性 (如 Na、Zn、Pb) 等因素有关^[49]。综上所述,天然矿物中各元素测试数据的 RSD 总体上与其含量呈负相关,即元素含量越高,RSD 值越小,主要量元素的 RSD $\leq 5\%$,大部分含量大于 $1\mu\text{g/g}$ 的微量元素的 RSD $\leq 20\%$ 。

2.3 不同激光能量密度对标准样品测试数据质量的影响

本文选择 USGS BCR-2G、USGS GSC-1G、NIST SRM614 三种标准样品为研究对象,研究不同激光能量密度对实验测试数据的影响。剥蚀 USGS BCR-2G 时,激光能量密度分别为 1.90、2.37、3.32、4.27、5.21J/cm²;剥蚀 USGS GSC-1G 和 NIST SRM614 时,激光能量密度分别为 1.90、2.84、3.79、4.74、5.21J/cm²。激光束斑径为 $60\mu\text{m}$,激光频率为 8Hz,激光剥蚀时间为 40s。

2.3.1 不同激光能量密度条件下标准样品测试数据的精度分析

测试了 USGS BCR-2G、USGS GSC-1G、NIST

SRM614 三种标准样品在不同激光能量密度下主微量元素含量。本文以相对误差(RE)表示各标样主微量元素的测试精度,即测试数据与参考值(<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>)之间的差异,详情见图3。实验结果显示,三种标样中大多数主量元素在不同激光能量密度下所测数据的相对误差在 $-8\% \sim 10\%$ 之间,少数主量元素的相对误差偏大,如 Ti、Mg、Fe 所测实验数据的相对误差多数在 $10\% \sim 20\%$ 之间,个别元素(如 P、K)高达 50%。前人对 NIST SRM610 中 Mg 和 P 的测试结果显示可能存在 10% 和 21% 的误差,且认为以 NIST SRM610 为外部标样可能导致所测 Mn 含量系统性偏高^[50-51],这可能对以 NIST SRM610 为外部标样的测试数据造成影响。同时,由于标准样品 NIST SRM610 中 P、K、Fe、Mg 含量较低,且 P、K、Fe 的信号背景较大,也可能导致上述标样的测试准确度较差。Liu 等^[41]对 USGS BCR-2G、NIST SRM614 等标样的测试结果显示 P、K、Fe、Ti、Mg 的相对误差约为 30%、20%、15%、20%、27%,认为是测试的系统误差(如基质效应)和标样不均一所致。Fe 是变价元素(Fe^{2+} 和 Fe^{3+}),其氧化状态可能会引起测试结果的变化,但

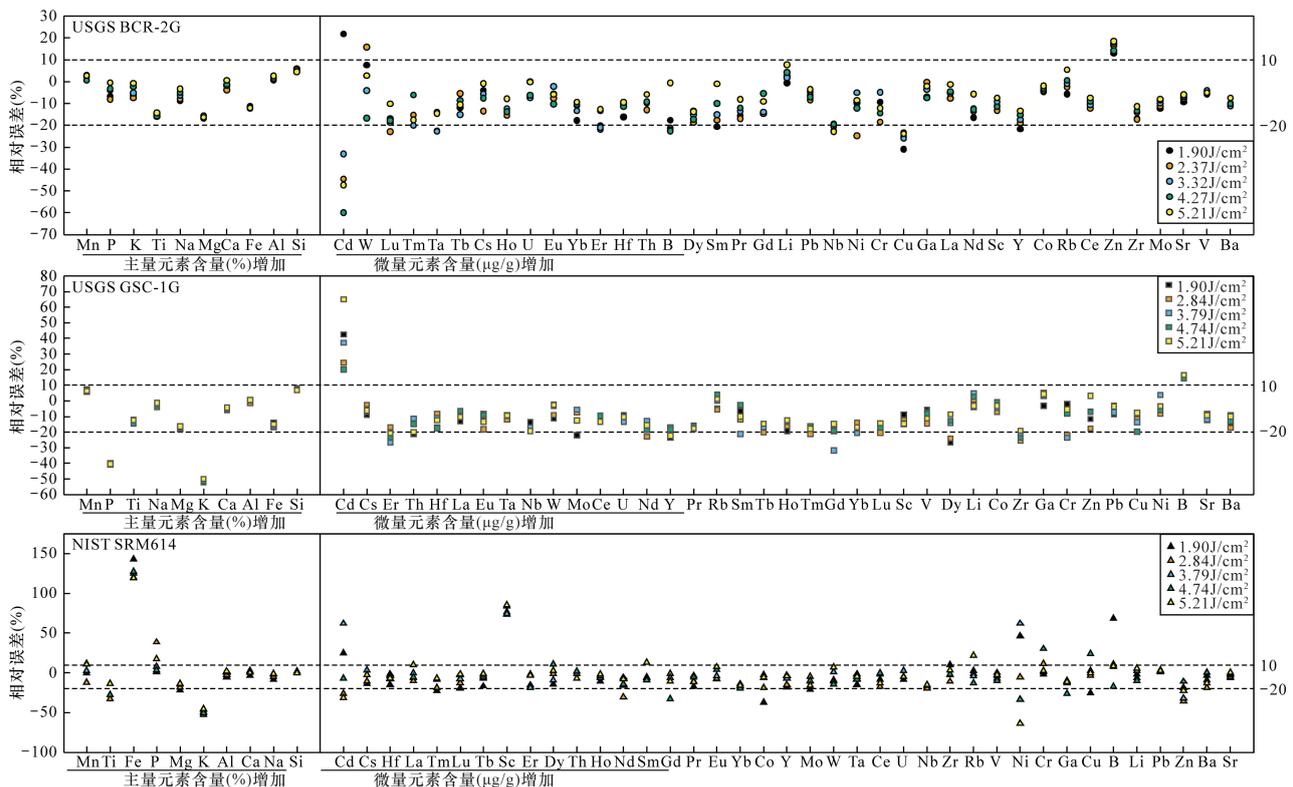


图3 不同激光能量密度下标准样品中主微量元素测试数据相对误差分布图(从左至右元素含量依次增大)

Fig.3 Relative error (RE) distribution maps of experimental data of main and trace elements in standard samples under different laser energy densities (the elements content increases from left to right)

前人认为因氧化状态而导致的 Fe 测试结果的最大相对误差约小于 5% ~ 10%^[39,41]。

对于微量元素,除 USGS BCR - 2G 中的 Cd、Nb、Cu、Zn, USGS GSC - 1G 中的 Cd^[39]、Zr、B, NIST SRM614 中的 Cd、Sc、Ni 等测试数据的相对误差较大外,其他微量元素所测数据的相对误差基本在 -20% ~ 10% 之间;少量元素,如 USGS BCR - 2G 中的 Lu、W、Ni, USGS GSC - 1G 中的 Er、Mo、Gd、Dy、Cr, NIST SRM614 中的 Gd、Cr、Ga、Cu、B、Zn 等,在某一激光能量密度剥蚀条件下所测数据的相对误差略大,但与激光能量密度大小无明显相关性,不排除个别实验的偶然误差较大。前人研究发现 NIST 玻璃中 Cu、Zn、Cd、Ni (RSD > 20%) 因其具有挥发性及亲铁性而分布不均匀^[50-53], Zn、Cu 等元素在测试过程中因不同基质间粒度分布不同而运输、电离效率不同而可能丢失^[40-41,49],以及 SRM 612 校正 Zr 和 Nb 时系统偏差较大^[7],可能是导致测试结果相对误差较大的部分原因。在测试过程中⁴⁵Sc 易受到²⁹Si¹⁶O、²⁸Si¹⁷O、²⁷Al¹⁸O 等离子团干扰^[40,54],且 NIST SRM614 中 Sc 含量很低,这可能造成 Sc 元素测试结果的相对误差较大。总体来看,本文数据的相对误差与 Liu 等^[41]采用同一方法所得数据质量相似,且整体上测试数据的相对误差大小与元素含量无明显相关性,但不排除部分元素因含量低而产生较大的相对误差。

为衡量实验数据的总体相对误差情况,在排除以上所述相对误差明显大于 -20% ~ 10% 的数据基础上,本文计算了剩余数据的相对误差绝对值的均值,即平均相对误差,并分析平均相对误差与激光能量密度之间的潜在关系。如图 4 所示,USGS BCR - 2G、USGS GSC - 1G、NIST SRM614 三种标准样品的平均相对误差总体上与激光能量密度呈负相关,可能是因为较大激光能量密度时剥蚀速度快,信号灵敏度更高^[39,45],其中相似激光能量密度下 USGS GSC - 1G 的平均相对误差更大,表现出不同的基质效应^[3]。在激光能量密度为 1.90J/cm²剥蚀条件下的 USGS BCR - 2G、USGS GSC - 1G 以及激光能量密度为 3.79J/cm²时 NIST SRM614 的实验数据的平均相对误差较右侧相邻数据偏小(图 4),尚需更多实验验证以排除可能存在的偶然误差。徐鸿志等^[45]研究认为当激光能量密度足够大时,剥蚀过程产生大颗粒喷溅物从而在运输过程中易发生沉淀或不能完全电离,从而导致信号稳定性降低,发生了明显的分馏作用^[55]。

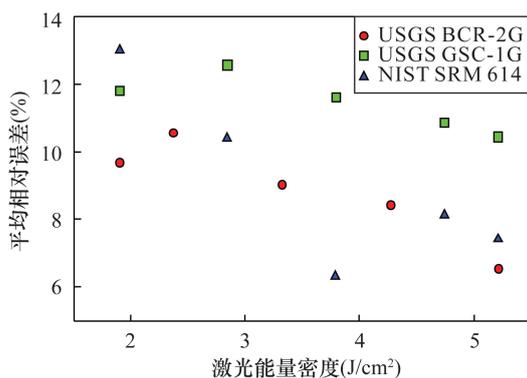


图 4 标准样品中部分主微量元素的平均相对误差与激光能量密度的趋势图(排除了图 3 中相对误差明显大于 -20% ~ 10% 的数据)

Fig. 4 Trend diagram of average relative error of some main and trace elements in standard samples and laser energy density (excluding the data whose relative error is obviously greater than -20% ~ 10% in Fig. 3)

2.3.2 不同激光能量密度条件下标准样品测试数据的精密度分析

本文采用相对标准偏差 (RSD) 表示不同激光能量密度剥蚀条件下 USGS BCR - 2G、USGS GSC - 1G、NIST SRM614 三种标准样品中主微量元素测试数据的精密度,结果如图 5 所示。三种标准样品中主量元素测试数据的 RSD 小于 4%,与前人将测试样品熔融成玻璃或直接测试等处理方法所得结果近似^[53,56-59];大多数微量元素的 RSD 小于 10%,基本在误差允许 (RSD 约小于 15%) 范围内^[52],即本文实验条件下激光能量密度变化并没有明显改变数据的精密度;个别微量元素的 RSD 大于 20%,如 USGS BCR - 2G 中的 Cd 和 NIST SRM614 中的 Ni、Cd、B,后者比 Jochum 等^[52]以均匀的 BAM - S005 - B 为外部标样所测数据 (RSD_{Ni} = 24%, RSD_{Cd} = 12%, RSD_B = 12.5%) 高,其精密度较低的主要原因可能是元素自身挥发性、标准样品不均一、含量过低等^[31,41,50,52,60]。统计结果表明,元素测试数据的 RSD 与其含量呈现负相关^[54],即含量低于 1μg/g 的元素,测试数据的 RSD 较大,而含量较高元素的 RSD 较小(图 5)。

3 结论

本文以石膏、方解石、刚玉、滑石、黄玉、磷灰石、绿泥石、石英、透闪石、钠铁闪石、萤石、钠长石共 12 种单矿物和 NIST SRM614、USGS BCR - 2G、USGS GSC - 1G 共 3 种标准样品为研究对象,分析了激光

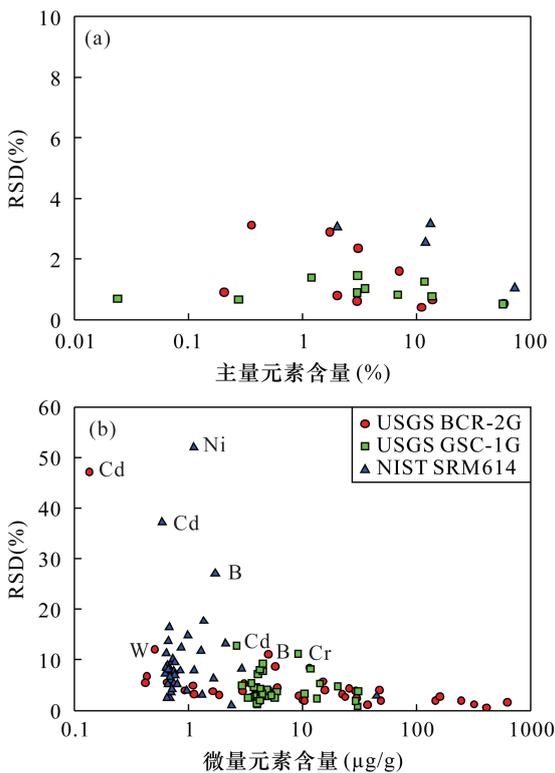


图5 不同激光能量密度下标准样品中部分主微量元素测试数据相对标准偏差(RSD)分布图(主量元素的含量大于0.01%,微量元素的含量大于0.1 $\mu\text{g/g}$)

Fig. 5 Relative standard deviation (RSD) distribution maps of experimental data of some main and trace elements in standard samples under different laser energy densities (major elements content is greater than 0.01%, and trace elements content is greater than 0.1 $\mu\text{g/g}$)

能量密度对实验数据质量的影响。结果显示除石英、萤石外,莫氏硬度为1~3的矿物和莫氏硬度为4~9的矿物可产生稳定剥蚀信号的最小激光能量值分别为1J/cm²和2J/cm²。标准样品中的主量和大部分微量元素测试数据的相对误差(RE)分别优于~8%和~20%,相对标准偏差(RSD)分别优于~4%和~10%,天然矿物中的主量和大部分微量元素测试数据的相对标准偏差(RSD)分别优于~5%和~20%,部分元素(如Fe、P、B、Ni、Zn、Cd、Sc)的相对误差或相对标准偏差较大,可能与氧化状态、元素含量低、挥发性、亲铁性、不均一、其他离子(团)干扰、剥蚀粒径大小等因素有关。总体来说,标准样品中元素含量的测试数据显示激光能量密度与数据的整体平均相对误差呈负相关,与相对误差和相对标准偏差无明显相关性,而后者与元素含量呈负相关,这表明在较高能量密度剥蚀的情况下,物质剥蚀速率增大,更多的气溶胶被剥蚀进入ICP-MS,从而

使得信号的稳定性增加。

实验确定了不同莫氏硬度天然矿物的可稳定剥蚀最小激光能量密度,在此基础上评估不同激光能量密度对天然矿物和地质标准样品测试数据质量的影响,为针对不同地质样品选择合适的激光能量密度及对某些特定元素测试结果的分析提供一定参考,提高测试结果及其分析结论的可靠性。

致谢:感谢合肥工业大学陈天虎教授提供的天然矿物样品。感谢审稿老师对本文提出的重要修改意见。

4 参考文献

- [1] Durrant S F. Feasibility of improvement in analytical performance in laser-ablation inductively-coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) by addition of nitrogen to the argon plasma [J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1994, 349(10-11): 768-771.
- [2] Kozono S, Haraguchi H. Determination of ultratrace impurity elements in high purity niobium materials by on-line matrix separation and direct injection/inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2007, 72(5): 1791-1799.
- [3] Zhang W, Hu Z, Liu Y, et al. Improved *in situ* Sr isotopic analysis by a 257nm femtosecond laser in combination with the addition of nitrogen for geological minerals [J]. *Chemical Geology*, 2018, 479(none): 10-21.
- [4] Gray A L. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source-mass spectrometry [J]. *Analyst*, 1985, 110(5): 551-556.
- [5] Miliszkiwicz N, Walas S, Tobiasz A. Current approaches to calibration of LA-ICP-MS analysis [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(2): 327-338.
- [6] 袁洪林,高山,戴梦宁,等. 流体包裹体中Sr同位素的激光剥蚀多接收等离子体质谱原位微区分析 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2009, 28(4): 313-317.
Yuan H L, Gao S, Dai M N, et al. *In situ* strontium isotope analysis of fluid inclusion using LA-MC-ICPMS [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2009, 28(4): 313-317.
- [7] Eggins S M. Laser ablation ICP-MS analysis of geological materials prepared as lithium borate glasses [J]. *Geostandards Newsletter*, 2003, 27(2): 147-162.
- [8] Liu Y S, Hu Z C, Li M, et al. Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(32): 3863-3878.

- [9] Garcia de Madinabeitia S, Sanchez Lorda M E, Ibarra J I. Simultaneous determination of major to ultratrace elements in geological samples by fusion – dissolution and inductively coupled plasma mass spectrometry techniques[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 625 (2): 117 – 130.
- [10] Upadhyay N, Majestic B J, Prapaipong P, et al. Evaluation of polyurethane foam, polypropylene, quartz fiber, and cellulose substrates for multi – element analysis of atmospheric particulate matter by ICP – MS [J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2009, 394 (1): 255 – 266.
- [11] 汪奇, 张文, 王立云, 等. 激光剥蚀 – 电感耦合等离子体质谱测定植物样品中的元素[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(12): 3379 – 3383.
Wang Q, Zhang W, Wang L Y, et al. Quantitative determination of elements in plant samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(12): 3379 – 3383.
- [12] Löhr K, Traub H, Wanka A J, et al. Quantification of metals in single cells by LA – ICP – MS: Comparison of single spot analysis and imaging [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33 (9): 1579 – 1587.
- [13] Ren H D, Wang T, Zhang L, et al. Ages, sources and tectonic settings of the triassic igneous rocks in the easternmost segment of the East Kunlun Orogen, Central China [J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2016, 90(2): 641 – 668.
- [14] Li W, Liu Y Q, Dong Y P, et al. The geochemical characteristics, geochronology and tectonic significance of the Carboniferous volcanic rocks of the Santanghu area in Northeastern Xinjiang, China [J]. *Science China (Earth Sciences)*, 2013, 56(8): 1318 – 1333.
- [15] Xiao X, Zhou T F, Fan Y, et al. LA – ICP – MS *in situ* trace elements and FE – SEM analysis of pyrite from the Xinqiao Cu – Au – S deposit in Tongling, Anhui and its constraints on the ore genesis [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2016, 32(2): 369 – 376.
- [16] Zhang L Y, Li N, Prelevic D. The research status of olivine trace elements *in – situ* analysis and perspectives of its application [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2016, 32 (6): 1877 – 1890.
- [17] Pettke T, Oberli F, Audetat A, et al. Recent developments in element concentration and isotope ratio analysis of individual fluid inclusions by laser ablation single and multiple collector ICP – MS [J]. *Ore Geology Reviews*, 2012, 44: 10 – 38.
- [18] Li C Y, Jiang Y H, Zhao Y, et al. Trace element analyses of fluid inclusions using laser ablation ICP – MS [J]. *Solid Earth Sciences*, 2018, 3(1): 8 – 15.
- [19] Fusswinkel T, Giehl C, Beermann O, et al. Combined LA – ICP – MS microanalysis of iodine, bromine and chlorine in fluid inclusions [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(5): 768 – 783.
- [20] 范晨子, 詹秀春, 曾普胜, 等. 白云鄂博稀土氟碳酸盐矿物的 LA – ICP – MS 多元素基体归一定量分析方法研究 [J]. *岩矿测试*, 2015, 34(6): 609 – 616.
Fan C Z, Zhan X C, Zeng P S, et al. Multi – element content analysis of rare earth fluorocarbonates from Bayan Obo deposit by laser ablation – inductively coupled plasma – mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 34(6): 609 – 616.
- [21] Drost K, Chew D, Petrus J A, et al. An image mapping approach to U – Pb LA – ICP – MS carbonate dating and applications to direct dating of carbonate sedimentation [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2018, 19 (12): 4631 – 4648.
- [22] Peng S, Hu Q, Ewing R P, et al. Quantitative 3 – D elemental mapping by LA – ICP – MS of a basaltic clast from the Hanford 300 Area, Washington, USA [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46 (4): 2025 – 2032.
- [23] Norman M D, Pearson N J, Sharma A, et al. Quantitative analysis of trace elements in geological materials by laser ablation ICPMS: Instrumental operating conditions and calibration values of NIST glasses [J]. *Geostandards Newsletter*, 1996, 20(2): 247 – 261.
- [24] 周文喜, 王华建, 付勇, 等. 基于 LA – ICP – MS 多元素成像技术的早寒武世磷结核成因研究 [J]. *岩矿测试*, 2017, 36(2): 97 – 106.
Zhou W X, Wang H J, Fu Y, et al. Study on the formation mechanism of phosphate nodules in the Early Cambrian period using LA – ICP – MS multi – element imaging technology [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36 (2): 97 – 106.
- [25] Chen Y T, Naessens K, Baets R, et al. Ablation of transparent materials using excimer lasers for photonic applications [J]. *Optical Review*, 2005, 12 (6): 427 – 441.
- [26] 何飞, 程亚. 飞秒激光微加工: 激光精密加工领域的新前沿 [J]. *中国激光*, 2007, 34(5): 595 – 622.
He F, Cheng Y. Femtosecond laser micromachining: Frontier in laser precision micromachining [J]. *Chinese Journal of Laser*, 2007, 34(5): 595 – 622.

- [27] 罗彦,胡圣虹,刘勇胜,等.激光剥蚀电感耦合等离子体质谱微区分析新进展[J].分析化学,2001,29(11):1345-1352.
Luo Y, Hu S H, Liu Y S, et al. Recent trends in laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometric microanalysis [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2001, 29(11):1345-1352.
- [28] Günther D, Heinrich C A. Comparison of the ablation behaviour of 266nm Nd:YAG and 193nm ArF excimer lasers for LA-ICP-MS analysis [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1999, 14(9):1369-1374.
- [29] Günther D, Frischknecht R, Heinrich C A, et al. Capabilities of an argon fluoride 193nm excimer laser for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry microanalysis of geological materials [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1997, 12(9):939-944.
- [30] Güllong M, Horn I, Günther D. A comparison of 266nm, 213nm and 193nm produced from a single solid state Nd:YAG laser for laser ablation ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003, 18(10):1224-1230.
- [31] Gaboardi M, Humayun M. Elemental fractionation during LA-ICP-MS analysis of silicate glasses: Implications for matrix-independent standardization [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009, 24(9):1188-1197.
- [32] Russo R E, Mao X L, Borisov O V, et al. Influence of wavelength on fractionation in laser ablation ICP-MS [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2000, 15(9):1115-1120.
- [33] 柯于球,张路远,郑洪涛,等.硫化物矿物 LA-ICP-MS 微区分析激光剥蚀行为研究[J].冶金分析,2010,30(增刊):417-419.
Ke Y Q, Zhang L Y, Zheng H T, et al. An investigation on laser ablation behavior of sulfide mineral in LA-ICP-MS microanalysis [J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(Supplement):417-419.
- [34] Horn I, Günther D. The influence of ablation carrier gasses Ar, He and Ne on the particle size distribution and transport efficiencies of laser ablation-induced aerosols: Implications for LA-ICP-MS [J]. Applied Surface Science, 2003, 207(1-4):144-157.
- [35] Garcia C C, Lindner H, Niemax K. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry—Current shortcomings, practical suggestions for improving performance, and experiments to guide future development [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009, 24(1):14-26.
- [36] 吴石头,许春雪, Klaus S, 等. 193nm ArF 准分子激光系统对 LA-ICP-MS 分析中不同基体的剥蚀行为和剥蚀速率探究 [J]. 岩矿测试, 2017, 36(5):451-459.
Wu S T, Xu C X, Klaus S, et al. Study on ablation behaviors and ablation rates of a 193nm ArF excimer laser system for selected substrates in LA-ICP-MS analysis [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(5):451-459.
- [37] 王辉,汪方跃,盛兆秋. LA-ICP-MS 分析中不同莫氏硬度矿物激光剥蚀行为及剥蚀速率研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 2019, 38(1):113-120.
Wang H, Wang F Y, Sheng Z Q. The laser ablation behavior and rate of minerals with different Mohs hardnesses in LA-ICP-MS analysis [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2019, 38(1):113-120.
- [38] 吴石头,王亚平,许春雪.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 [J]. 岩矿测试, 2015, 34(5):503-511.
Wu S T, Wang Y P, Xu C X. Research progress on reference materials for *in situ* elemental analysis by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(5):503-511.
- [39] Marcel G, Kathrin H, Eric R, et al. Preliminary characterisation of new glass reference materials (GSA-1G, GSC-1G, GSD-1G and GSE-1G) by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry using 193nm, 213nm and 266nm wavelengths [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2005, 29(3):315-331.
- [40] Regnery J, Stoll B, Jochum K P. High-resolution LA-ICP-MS for accurate determination of low abundances of K, Sc and other trace elements in geological samples [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2010, 34(1):19-38.
- [41] Liu Y S, Hu Z C, Gao S, et al. *In situ* analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard [J]. Chemical Geology, 2008, 257(1-2):34-43.
- [42] Bulska E, Wagner B. Quantitative aspects of inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2016, 374(2079):20150369.
- [43] 宁思远,汪方跃,薛维栋,等.长江中下游铜陵地区宝山岩体地球化学研究 [J]. 地球化学, 2017, 46(5):397-412.

- Ning S Y, Wang F Y, Xue W D, et al. Geochemistry of the Baoshan Pluton in the Tongling region of the Lower Yangtze River Belt [J]. *Geochemical*, 2017, 46 (5): 397 - 412.
- [44] 汪方跃,葛繁,宁思远,等. 一个新的矿物面扫描分析方法开发和地质学应用[J]. *岩石学报*, 2017, 33 (11): 3422 - 3436.
- Wang F Y, Ge C, Ning S Y, et al. A new approach to LA - ICP - MS mapping and application in geology [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2017, 33 (11): 3422 - 3436.
- [45] 徐鸿志,靳兰兰,李爱荣,等. 激光剥蚀等离子体质谱分析中激光剥蚀参数对信号响应的影响[J]. *岩矿测试*, 2005, 24 (3): 171 - 175.
- Xu H Z, Jin L L, Li A R, et al. The effects of laser ablation operating parameters on signal response in LA - ICP - MS microanalysis [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2005, 24 (3): 171 - 175.
- [46] Russo R E, Mao X L, Liu C, et al. Laser assisted plasma spectrochemistry: Laser ablation [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19 (9): 1084 - 1089.
- [47] 陈玉红,王海舟. 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*, 2008, 28 (8): 1 - 6.
- Chen Y H, Wang H Z. Influence factors and evaluation of elemental fractionation in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2008, 28 (8): 1 - 6.
- [48] Nadoll P, Koenig A E. LA - ICP - MS of magnetite: Methods and reference materials [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26 (9): 1872 - 1877.
- [49] Kuhn H R, Günther D. Laser ablation - ICP - MS: Particle size dependent elemental composition studies on filter - collected and online measured aerosols from glass [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19 (9): 1158 - 1164.
- [50] Eggins S M, Shelley J M G. Compositional heterogeneity in NIST SRM610 - 617 glasses [J]. *Geostandards Newsletter*, 2002, 26 (3): 269 - 286.
- [51] Pearce N J, Perkins W T, Westgate J A, et al. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM610 and NIST SRM612 glass reference materials [J]. *Geostandards Newsletter*, 1997, 21 (1): 115 - 144.
- [52] Jochum K P, Weis U, Stoll B, et al. Determination of reference values for NIST SRM610 - 617 glasses following ISO guidelines [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2011, 35 (4): 397 - 429.
- [53] Rocholl A B, Simon K, Jochum K P, et al. Chemical characterisation of NIST silicate glass certified reference material SRM610 by ICP - MS, TIMS, LIMS, SSMS, INAA, AAS and PIXE [J]. *Geostandards Newsletter*, 1997, 21 (1): 101 - 114.
- [54] Jochum K P, Stoll B, Herwig K, et al. MPI - DING reference glasses for *in situ* microanalysis: New reference values for element concentrations and isotope ratios [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2006, 7 (2): 1 - 44.
- [55] 周亮亮,魏均启,王芳,等. LA - ICP - MS 工作参数优化及在锆石 U - Pb 定年分析中的应用 [J]. *岩矿测试*, 2017, 36 (4): 350 - 359.
- Zhou L L, Wei J Q, Wang F, et al. Optimization of the working parameters of LA - ICP - MS and its application to zircon U - Pb dating [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36 (4): 350 - 359.
- [56] Bao Z, Zhang H, Yuan H, et al. Flux - free fusion technique using a boron nitride vessel and rapid acid digestion for determination of trace elements by ICP - MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31 (11): 2261 - 2271.
- [57] He Z, Huang F, Yu H, et al. A flux - free fusion technique for rapid determination of major and trace elements in silicate rocks by LA - ICP - MS [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2016, 40 (1): 5 - 21.
- [58] Chen L, Liu Y, Hu Z, et al. Accurate determinations of fifty - four major and trace elements in carbonate by LA - ICP - MS using normalization strategy of bulk components as 100% [J]. *Chemical Geology*, 2011, 284 (3 - 4): 283 - 295.
- [59] Hou Z H, Wang C X. Determination of 35 trace elements in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of University of Science and Technology of China*, 2007, 37 (8): 940 - 944.
- [60] Wagner B, Nowak A, Bulska E, et al. Complementary analysis of historical glass by scanning electron microscopy with energy dispersive X - ray spectroscopy and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Microchimica Acta*, 2007, 162 (3 - 4): 415 - 424.

Effect of Laser Energy Density on Data Quality during LA – ICP – MS Measurement

WANG Hui^{1,2,3}, WANG Fang-yue^{2,4*}, GUAN Bing-ting⁵, SHENG Zhao-qiu^{2,3,6}

(1. State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;

2. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

3. University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China;

4. Ore Deposit and Exploration Centre, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

5. Yunnan Jinchangjiang Mine Industry Co., LTD, Zhaoqing 526300, China;

6. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

HIGHLIGHTS

(1) The minimum laser energy density for stable denudating minerals of different Mohs hardness was determined during LA – ICP – MS measurement.

(2) The effects of various laser energy densities on the data quality for standard samples and natural minerals were evaluated.

(3) The greater the laser energy density in the appropriate range, the smaller the average relative error of the data.

ABSTRACT

BACKGROUND: Laser ablation – inductively coupled plasma – mass spectrometry (LA – ICP – MS) is a frequent instrument for the analysis of trace element content. When LA – ICP – MS is used to analyze the element content of minerals, the laser energy density will affect the denudation rate of the sample and thus affect the signal intensity during the analysis.

OBJECTIVES: To further clarify the impact of laser energy density changes on the quality of test data and the response of different natural minerals to laser energy density.

METHODS: The element content data of standard samples and nature minerals with different Mohs hardness under different laser energy densities were determined using LA – ICP – MS. Then authors analyzed the relative error (RE) between the test data and the reference values of the standard samples, average of the relative error of elements with RE within the limits of –20% – 10% in the same standard sample, and the relative standard deviation of the standard samples and nature minerals test results to evaluate the effect of laser energy density on the test results.

RESULTS: The minimum laser energy density required to stabilize ablated quartz and fluorite was 4 – 5J/cm², which was lower than the previously reported value (10J/cm²), whereas stable denudation of other minerals such as talc, apatite, and corundum require the minimum energy density of generally 1 – 2J/cm². Under the different condition of laser energy density, the relative error of most trace elements in standard samples between analytical results and recommended values was less than 20% and the relative standard deviation was less than 10%. The relative standard deviation of most trace element test data was less than 20% for natural minerals with most element contents >1μg/g. Within a certain range, the greater the laser energy density, the smaller the average relative error of the data, and the better the overall quality.

CONCLUSIONS: Quartz and fluorite require higher laser energy density for stable ablation than other minerals. Within the appropriate range, laser energy density has little effect on the quality of the individual element data, but it affects the overall quality of the data.

KEY WORDS: LA – ICP – MS; laser energy density; standard samples; natural minerals; data quality