

何焘, 张晨西, 张文, 等. 高空间分辨率 LA-ICP-MS 测定硅酸盐玻璃标准物质中 42 种微量元素[J]. 岩矿测试, 2023, 42(5): 983-995. doi: 10.15898/j.ykcs.202308090134.

HE Tao, ZHANG Chenxi, ZHANG Wen, et al. Determination of 42 Trace Elements in Silicate Glass Reference Materials by High Spatial Resolution LA-ICP-MS[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(5): 983-995. doi: 10.15898/j.ykcs.202308090134.

高空间分辨率 LA-ICP-MS 测定硅酸盐玻璃标准物质中 42 种微量元素

何焘¹, 张晨西², 张文¹, 冯彦同¹, 梁婷³, 邱晓云¹, 曹慧¹, 胡兆初¹

(1. 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 中国地质大学(武汉), 湖北 武汉 430074;

2. 自然资源部金成矿过程与资源利用重点实验室, 山东省地质科学研究所, 山东 济南 250013;

3. 中国科学技术大学地球与空间科学学院, 安徽 合肥 230026)

摘要: 近年来, 随着人们对关键金属(稀有金属、稀土金属、稀散金属和稀贵金属)的成矿机制、分布规律和绿色利用等研究日益加深, 建立原位测定地质样品中关键金属元素(如 REEs、Cr、Co、Ga、Ag、Cd、In、W、Tl 等)分析方法对于研究关键金属元素的地球化学行为、分布规律和成矿机制具有重要意义。由于关键金属在地壳中丰度极低(一般为 ng/g~ $\mu\text{g/g}$ 级别), 赋存矿物非常细小(粒径 μm 级别), 因此需要建立高空间分辨率微区原位分析技术实现低含量(ng/g~ $\mu\text{g/g}$)微量元素的定量。本文提出了高频剥蚀模式与 Ar-N₂ 等离子体技术相结合提升 LA-ICP-MS 对微量元素的检出能力, 使之能够满足地质样品中关键金属元素的检测需求。结果表明: 在 Ar-N₂ 等离子体条件下, 采用高频(20Hz)剥蚀模式, LA-ICP-MS 分析中大部分元素灵敏度提升了 1.5~9 倍。在使用高灵敏度 X 型截取锥时, 高频剥蚀模式与氮气增敏技术相结合可以显著减小氧化物产率和降低 U-Th 分馏, 获得更宽的载气流速区间(0.9~1.08L/min)以满足测试的仪器分析条件($\text{ThO}^+/\text{Th}^+ < 0.5\%$ 和 $\text{U}/\text{Th}=1$)。本研究开发的高空间分辨率 LA-ICP-MS 关键金属分析方法具有较低的检出限(在剥蚀束斑 24 μm 条件下, 30 种元素的检出限 $< 0.02\mu\text{g/g}$), 在高空间分辨率(10~24 μm)条件下, 通过对 8 种国际硅酸盐玻璃标准物质中 42 种微量元素进行定量分析, 34 种微量元素的测试结果的准确度优于 10%, 精密度优于 15%, 实现了在高空间分辨率条件下对微量元素的准确定量分析。

关键词: LA-ICP-MS; 高空间分辨率; 高频剥蚀; 氮气增敏; 关键金属

要点:

(1) 高频剥蚀模式可以提升 LA-ICP-MS 分析灵敏度, 有效地降低氧化物产率, 提高 LA-ICP-MS 的检出能力。

(2) 高频剥蚀模式能够实现在高空间分辨率下 MPI-DING 和 USGS 硅酸盐玻璃标准物质中微量元素的定量。

(3) 高频剥蚀模式和 Ar-N₂ 等离子体技术能满足硅酸盐矿物中含量为 ng/g~ $\mu\text{g/g}$ 的关键金属的定量需求。

中图分类号: O657.63; P599

文献标识码: A

关键金属是国际上提出的对战略性新兴产业的发展至关重要的一类金属元素总称, 主要涵盖稀有金属(Li、Be、Rb、Cs、Nb、Ta、Zr、Hf、W)、稀土金属(REEs)、稀散金属(Ga、Ge、Se、Cd、In、Te、Re、Tl)和稀贵金属(PGEs、Cr、Co)^[1-2]。近些年, 关键

金属在新材料、新能源、国防军工等新兴产业中展现出其他元素无法替代的经济特性, 对国民经济和科技发展具有重要的战略意义^[1-4]。关键金属的地球化学性质、超常富集条件及其与重大地质事件的关系等研究正在如火如荼地进行中^[3]。准确测定地

收稿日期: 2023-08-09; 修回日期: 2023-09-06; 接受日期: 2023-09-17

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC2903000)课题“战略性矿产微区原位分析技术及应用”

作者简介: 何焘, 博士, 助理研究员, 从事地球化学研究。E-mail: taohe1992@sina.com。

质样品中关键金属元素是开展关键金属相关重大研究的先决条件^[5-6]。常规的化学湿法消解法结合分离富集技术可以准确分析地质样品中关键金属元素,然而这类方法仅能够获取一个平均化学组成信息,缺失了元素的空间分布信息^[7-9]。微区原位分析技术可以省略繁琐的化学处理流程,避免大量酸碱的使用,直接分析矿物获得微米尺度的关键金属分布及组成变化,能够为研究关键金属相关地质事件提供独特的视野和证据^[10-11]。然而,关键金属在地壳中丰度很低(一般为 $\mu\text{g/g}$ 级别以下),赋存的载体通常是微米尺度的矿物(如铌钽铁矿物、稀土矿物)^[2],这些特征对微量元素高空间分辨率原位分析技术提出了新的挑战。

自 Gray 首次将激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)应用于固体样品直接分析以来,该技术以其样品制备简单等优势广泛应用于岩矿测试,如微量原位定量分析、同位素比值分析和 U-Pb 年代学等,已经成为地球科学领域微区分析的主要分析手段^[12-23]。但对矿物进行高空间分辨率分析时,由于受到 LA-ICP-MS 分析灵敏度的限制,很难获得较高稳定的信号强度,从而产生较大的分析误差。因此,对于开展高空间分辨率元素原位分析,提高 LA-ICP-MS 分析灵敏度是十分必要的。化学辅助增敏技术是目前 LA-ICP-MS 分析中常见的手段之一,不同种类的气体(如氮气、氢气、甲烷等)被引入 Ar 等离子体中,可以改变等离子体的性质,提高元素电离效率,抑制基体效应,降低多原子离子形成的质谱干扰,从而改善 LA-ICP-MS 的分析能力^[24-26]。其中,向等离子体中引入氮气提高 LA-ICP-MS 分析灵敏度和抑制多原子离子干扰应用最为广泛。例如, Hu 等^[25]详细地研究了在 LA-ICP-MS 分析中氮气的增敏作用,发现在剥蚀池后的载气中引入 5~10 mL/min 氮气可以显著提高 65 种元素的灵敏度 2~3 倍,并使氧化物产率(ThO/Th)降低一个数量级。随着仪器的发展,不同几何构型的采样锥与截取锥被应用于不同类型的 ICP-MS,以提高仪器分析灵敏度。以 Thermo Scientific Neptune MC-ICP-MS 为例,与 H 型截取锥对比,采用 X 型截取锥可以提高元素(如 Li、Mg、Sr、Nd、Hf、Pb 和 U)信号强度 2~26 倍;与 S 型采样锥相比,Jet 型采样锥的使用可以提高 B、Nd 和 Hf 等元素灵敏度 2~4 倍^[27]。当使用磁质谱时,化学辅助增敏与锥组合配合使用可以进一步提高仪器的分析灵敏度。He 等^[28]发现采用 H 型截取锥时,引入氮气后元素分析灵敏度并没

有得到显著的提升,而在使用 X 型截取锥时,氮气引入后可以提升元素分析灵敏度 1.5~2.5 倍,灵敏度的提升程度与元素氧化物解离能呈正相关关系。尽管目前化学辅助增敏和锥组合配和可以极大程度上提升 LA-ICP-MS 的分析灵敏度,但对于低至 $\text{ng/g} \sim \mu\text{g/g}$ 级别的微量元素仍需要采用大束斑($90 \sim 200 \mu\text{m}$)才能准确地进行定量分析。例如, Hu 等^[29]通过在 LA-ICP-MS 中引入氮气,采用 $160 \mu\text{m}$ 剥蚀束斑能准确分析 MPI-DING 和 USGS 玻璃标准物质中 B、Ge、As、Mo、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、W、Re、Ir、Pt、Au、Tl 和 Bi。对于一些大颗粒矿物且含量高的关键金属,如黄铁矿、闪锌矿中的 Re、Cd、Te、Ga 等,采用化学辅助增敏结合大束斑剥蚀模式可以满足定量分析的要求。然而,针对含量低、粒径 $< 30 \mu\text{m}$ 的微小矿物且其中含量低于 $1 \mu\text{g/g}$ 的关键金属,仅通过化学辅助增敏以及采用高灵敏度锥组合仍然无法在保证高空间分辨率的同时实现低含量微量元素的准确测定。

LA-ICP-MS 分析中,往往采用低频率剥蚀($< 10 \text{Hz}$)模式获得分析时长足够且稳定的离子信号强度区间,提高 LA-ICP-MS 分析精度,有效地降低数据处理难度。但低频率剥蚀导致短时间内剥蚀量较低,质谱信号强度低,从而不利于低含量元素($< 1 \mu\text{g/g}$)的检测。针对一些低含量的疑难元素,采用高频剥蚀模式可以提高 LA-ICP-MS 的分析性能^[20,30-31]。例如, Caulfield 等^[15]通过将剥蚀频率提升到 25 Hz,提高卤素灵敏度及信号稳定性,可以将剥蚀束斑减小至 $38 \mu\text{m}$,该方法氯、溴和碘检出限分别为 $360 \mu\text{g/g}$ 、 $8 \mu\text{g/g}$ 和 $0.75 \mu\text{g/g}$ 。在高空间分辨率分析中,为了减少剥蚀深度分馏效应,严格控制剥蚀深度/束斑直径,需要采用短时间高频剥蚀模式。最近,冯彦同等^[31]采用短时间(5s)、高频率(20 Hz)、剥蚀束斑为 $10 \mu\text{m}$ 的激光剥蚀模式将 25 个微量元素的检出限降低至 $0.005 \sim 0.16 \mu\text{g/g}$ 。针对短时间高频剥蚀产生的峰形信号,冯彦同等^[31]提出一种线性回归校正策略,并在高空间分辨率($10 \mu\text{m}$)下,准确测定了 5 个硅酸盐玻璃国际参考物质中的 25 个微量元素。由此可见,高频剥蚀模式具有高灵敏度、分析快速等特点,在地质样品中痕量元素微区分析展现出良好的应用潜力。

本文采用 193 nm 准分子激光剥蚀系统和高分辨扇形磁场质谱仪分析系统,以美国国家标准与技术研究院的合成玻璃标准物质 NIST612 作为参考物

质,固定激光剥蚀束斑,改变激光剥蚀频率及电感耦合等离子体状态,系统地探讨不同等离子体状态下,低频率剥蚀模式和高频剥蚀模式对元素信号强度、分析灵敏度、氧化物(ThO^+/Th^+)产率、U/Th 值的影响。在此基础上建立了高空间分辨率微量元素原位分析方法,在高空间分辨率(10~24 μm)条件下,准确测定了德国马普研究所(MPI-DING)和美国地质调查局(USGS)的 8 个硅酸盐玻璃标准物质中 42 种微量元素的含量。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

本研究中所有实验在山东省地质科学研究院自然资源部金成矿过程与资源利用重点实验室完成。实验数据通过采用 193nm 准分子激光剥蚀系统(Geolas 2005, MicroLas Göttingen, 德国)和高分辨扇形磁场质谱仪(Element XR, ThermoScientific, 布莱梅, 德国)联用分析获取。激光剥蚀系统采用氦气作为传输载气,将剥蚀产生的样品气溶胶带出剥蚀池后与氮气和氩气混合进入高分辨扇形磁场质谱仪中检测。在前期仪器调谐过程中,对氮气流速、氦气流速进行了优化,当氮气流速提升至 500~580mL/min 时可以获得较高的信号强度;当氮气流速从 0mL/min 增加至 10mL/min 信号有显著的提升,之后持续增加氦气流量,信号增敏不显著。因此,本实验中将氮气和氦气流速分别设置为 10mL/min 和 540mL/min。激光输出能量密度为 14J/cm²,调谐时激光束斑 24 μm ,剥蚀频率 20Hz,定量分析时激光束斑 10~24 μm ,剥蚀频率 20Hz。样品分析采用激光单点剥蚀模式,气体背景采集时间 18s,激光剥蚀样品信

号采集时间 10s(每个元素可以获得 8 组数据),吹扫时间 20s。每分析 10 个样品点间插分析玻璃标准 NIST610 一次。本实验元素定量分析采用的标准物质为 NIST610、NIST612 和 NIST614。

本实验中高分辨扇形磁场质谱仪 Element XR 配备了 S+X 锥组合(标准采样锥+X 型截取锥)。在采用 S+X 锥组合条件下在低分辨模式进行信号采集,测试前采用 NIST612 进行仪器信号调试时,²³²Th 和 ²³⁸U 信号大于 1×10^6 cps, U/Th 值接近 1, ²³²Th¹⁶O⁺/²³²Th⁺ < 0.5%。由于被测元素含量变化较大,为了避免检测器分析模式不同引起误差,每日实验前进行 FCF 校正检测器分析模式转换系数。详细仪器和方法参数见表 1。

1.2 实验样品

本实验中所采用的样品包括:6 个德国马普研究所的 MPI-DING 玻璃标准物质(流纹岩 ATHO-G、科马提岩 GOR128-G、科马提岩 GOR132-G、玄武岩 KL2-G、安山岩 StHs6/80-G 和石英闪长岩 T1-G),2 个美国地质调查局研制的玻璃标准物质(玄武岩 BHVO-2G 和玄武岩 BCR-2G)和 3 个美国国家标准与技术研究院的 NIST 系列合成玻璃标准物质(NIST610、612 和 614)。其中在微量元素定量分析中 3 个 NIST 系列合成玻璃标准物质作为外标,NIST612 用于仪器调试,NIST610 进行数据监控和信号漂移校正。

以上样品的微量元素参考值均来源于 GeoRem 数据网站(<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>)。为了避免样品表面受到污染(如灰尘),每次实验前将上述标准物质置于超纯水中进行超声清洗,吹干后放置在剥蚀池内。

表 1 LA-ICP-MS 仪器参数

Table 1 Instrumental operating conditions

高分辨电感耦合等离子体质谱 (Thermo Scientific Element XR)		激光剥蚀系统 (Geolas 2005 准分子激光器)	
参数	工作条件	参数	工作条件
RF 功率	1200W	波长	193nm
冷却气(Ar)流速	16.00L/min	脉冲宽度	15ns
辅助气(Ar)流速	0.8L/min	能量密度	14J/cm ²
载气(Ar)流速	0.9~1.5L/min	剥蚀束斑(直径)	10 μm 、16 μm 、24 μm
采样锥和截取锥类型	标准采样锥+X 型截取锥	剥蚀频率	5Hz、20Hz
分辨率	M/ Δ M=300	载气(He)流速	0.54L/min
检测器模式	Triple		
同位素个数	79		
每个元素积分时间	0.010s		
总积分时间	1.2s		

1.3 数据处理

本实验采集的数据应用 LA-MC-ICP-MS 同位素数据处理软件 IsoCompass 的升级版 Plume 数据处理软件进行处理。采用 Plume 数据处理软件内置的线性回归校正方法对微量元素进行定量分析,具体详情见参考冯彦同等^[31]。

2 结果与讨论

2.1 高频剥蚀模式和 Ar-N₂ 等离子体对元素灵敏度的影响

LA-ICP-MS 分析灵敏度是决定高空间分辨率微量元素分析成功与否的首要因素。图 1 对比了在不同剥蚀频率(5Hz 和 20Hz)和等离子体条件(N₂ 流速为 0 或 10mL/min)下,采用单点剥蚀 NIST612 产生的元素¹³⁹La 信号随载气(氩气)流速和剥蚀时间的变化情况。相对于低频剥蚀模式,高频剥蚀在短时间(10s)内可以引入大量的剥蚀物质进入 ICP-MS,可能会降低元素在等离子体中的电离效率。然而,如图 1a 所示,在氩等离子体状态下,激光剥蚀频率条件的变化不会改变¹³⁹La 信号(最大值)对应的氩气流速(1.5L/min),这说明在小束斑高频剥蚀条件下,元素 La 在等离子体中的电离效率未改变。如图 1b 所示,在 Ar 等离子体条件下,采用低频剥蚀(5Hz)时,NIST612 可产生¹³⁹La 信号较为稳定,但是¹³⁹La 的信号强度较低,其最大信号强度仅为 170000cps。在不改变激光剥蚀脉冲数的前提下,采用高频剥蚀(20Hz)时,¹³⁹La 的信号呈现出尖峰状。相对于 5Hz 低频剥蚀,采用高频剥蚀时¹³⁹La 最高信号强度(~530000cps)提高了 3 倍。在采用氮气辅助增敏技术(即向等离子体中引入 10mL/min 氮气)时,¹³⁹La 最大信号强度对应的载气流速降低至 1.15L/min(图 1a),这是由于引入氮气后拓宽等离子体中 La 的轴向分布,因此需要降低载气流速,使采样锥置于最佳采样区域。与低频剥蚀模式相对比,在氩-氮等离子体结合高频(20Hz)剥蚀模式,La 最高信号强度(~1180000cps)提升了约 7 倍(图 1b)。

图 2 展示了在不同剥蚀频率(5Hz 和 20Hz)和等离子体条件(N₂=0 或 10mL/min)下测量 62 种元素(Li~U)灵敏度的变化情况。为提升 LA-ICP-MS 的分析灵敏度, Kimura 等^[32]更换了 Element XR 抽速更大的接口泵,采用飞秒激光在剥蚀束斑 30 μ m 和剥蚀频率 10Hz 条件下将测量灵敏度提升至 1000~7000cps/(μ g/g)。He 等^[28]报道了在 Element XR 高分辨电感耦合等离子体质谱仪上使用 X 型截取锥可

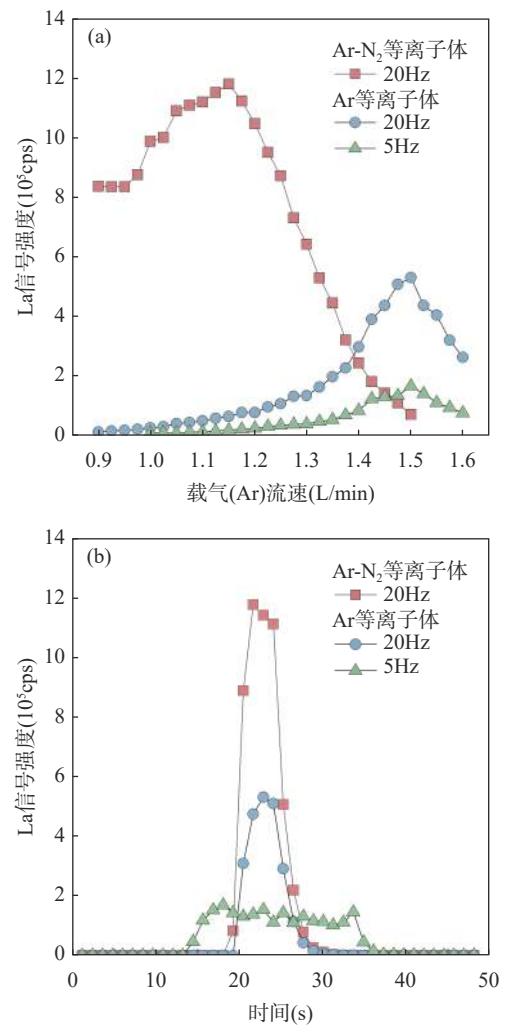


图1 不同剥蚀频率(5Hz 和 20Hz)和等离子体条件(N₂=0 或 10mL/min)单点剥蚀 NIST612 产生的元素¹³⁹La 信号随氩气流速(a)和剥蚀时间(b)的变化情况

Fig. 1 Signal intensity of ¹³⁹La as a function of sample gas (Ar) flow rate (a) and ablation time (b) at different laser frequency (5Hz and 20Hz) in normal plasma (without N₂) and Ar-N₂ mixed plasma (N₂=10mL/min).

以将灵敏度提升 1.5~9.7 倍。本实验中所使用的 ICP-MS Element XR 并未装配大抽速的接口泵,但可以使用高灵敏度 X 型截取锥。在更换高灵敏度 X 型截取锥后,采用氩等离子体、剥蚀束斑 24 μ m 和剥蚀频率 5Hz 条件下,各元素灵敏度变化范围为 111cps/(μ g/g)(Ca)~110911cps/(μ g/g)(K),大部分元素灵敏度与 Kimura 等^[32]获得的仪器灵敏度相当,进一步验证了 X 型截取锥可以显著地提高仪器分析灵敏度,但一些主量元素(如 Mg、Si 和 Ca)的灵敏度提升程度有限,可能受 X 锥的结构、激光类型、剥蚀条件等多因素影响,具体机制还需进一步探究。

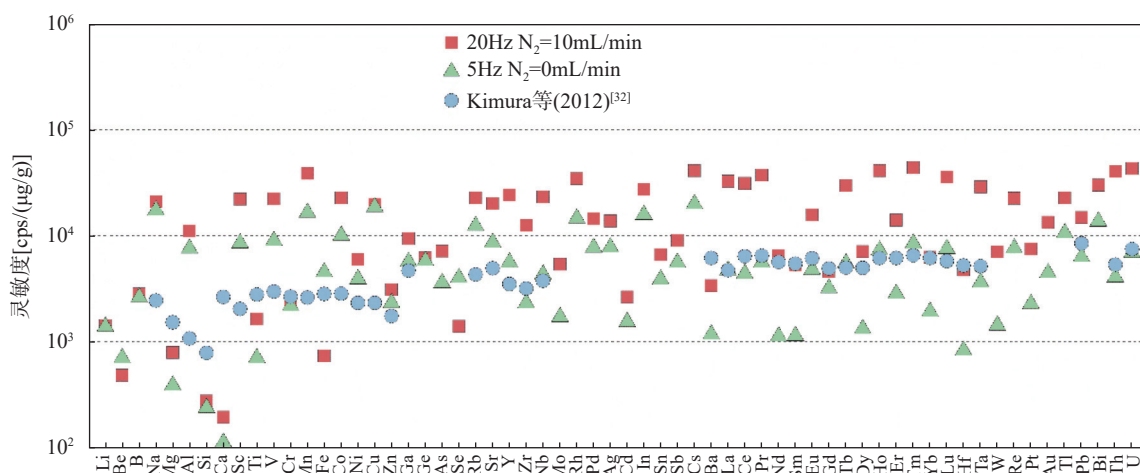


图2 在不同剥蚀频率(5Hz 和 20Hz)和等离子体条件($N_2=0$ 或 10mL/min)下 62 种元素(Li~U)灵敏度的变化

Fig. 2 Sensitivity of 62 investigated elements at different laser frequency (5Hz and 20Hz) in normal plasma (without N_2) and Ar- N_2 mixed plasma ($N_2=10\text{mL/min}$).

当采用高频剥蚀模式与氮气辅助增敏技术时,大部分元素的灵敏度提升了 1.5 ~ 9 倍,灵敏度变化范围为 193cps/($\mu\text{g/g}$)(Ca) ~ 44000cps/($\mu\text{g/g}$)(Cs)。值得注意的是,部分元素的灵敏度提升并不显著,如 Li、Be、B、Na、Ca、Cr、Fe、Cu、Ge 等。He 等^[28]报道在 Ar- N_2 等离子体条件下,元素增敏与各元素的氧化物解离能相关,信号增强程度随着氧化物解离能增加而增大。对于具有较低氧化物解离能的元素,氮气的引入反而可能会降低其灵敏度^[28]。但对于绝大部分元素(尤其是稀土元素)而言,高频剥蚀模式与氮气辅助增敏技术的匹配使用将极大地提升 LA-ICP-MS 分析灵敏度。

2.2 高频剥蚀模式和 Ar- N_2 等离子体对氧化物(ThO^+/Th^+)产率和 U/Th 的影响

在 LA-ICP-MS 分析中,微量元素分析结果的准确性受到了氧化物产率和分馏效应的影响,一般认为氧化物的形成主要取决于等离子体状态和质谱接口状态。He 等^[28]发现在氦等离子体条件下,X 型截取锥的氧化物产率远高于 H 型截取锥的氧化物产率。本研究对比了在不同剥蚀频率(5Hz 和 20Hz)和等离子体条件($N_2=0$ 或 10mL/min)下 Th 信号强度、氧化物产率(ThO^+/Th^+)和分馏效应(U/Th)随着氦气流的变化(图 3)。在采用氦等离子体和 5Hz 剥蚀模式时,在²³²Th 的最高信号强度所对应的氦气流速(1.5L/min)下,氧化物(ThO^+/Th^+)产率为 54%,U/Th 为 1.68(图 3a)。为了满足 $\text{ThO}^+/\text{Th}^+ < 0.5\%$ 和 $U/Th \approx 1$ 的分析测试条件,需要降低氦气流速至 1.1L/min,而载气流速的降低直接导致了²³²Th 信号

强度急剧衰减,此时²³²Th 信号强度仅为最高信号强度的 20%。

当采用氦等离子体和高频(20Hz)剥蚀模式时,²³²Th 的最高信号强度所对应的载气流速、 ThO^+/Th^+ 和 U/Th 值没有显著变化。相对于低频剥蚀模式,高频剥蚀模式可以获得一个满足 $\text{ThO}^+/\text{Th}^+ < 0.5\%$ 和 $U/Th \approx 1$ 的较为稳定载气流速区间(0.9L/min ~ 1.2L/min)。但是在低载气流速下,相对于最高信号强度,²³²Th 信号强度依旧衰减了 80%。当采用氦-氮等离子体和高频(20Hz)剥蚀模式时,在²³²Th 的最高信号强度所对应的载气流速(1.15L/min)下,氧化物(ThO^+/Th^+)产率为 1.9%,U/Th 值为 1(图 3c),这说明引入氮气可以有效抑制氧化物的形成和 U-Th 分馏。与氦等离子体和低频剥蚀模式相比,在氦-氮等离子体和高频剥蚀模式下,能够满足 $\text{ThO}^+/\text{Th}^+ < 0.5\%$ 和 $U/Th \approx 1$ 的载气流速区间更宽(0.9 ~ 1.08L/min),同时大大减小了分析物信号强度的衰减。例如,当载气流速为 1.08L/min 时,²³²Th 信号强度相对于最高信号强度仅衰减了 20%。因此,在使用 X 型截取锥时,强烈建议引入氮气可以减小氧化物产率和降低 U-Th 分馏。

2.3 方法检出限

在评估 LA-ICP-MS 分析能力中,仪器背景信号与灵敏度是影响检出限的重要因素。前人报道,当使用氮气辅助增敏技术时,不可避免地会产生氮化物,从而引起新的质谱干扰^[25,28]。本实验中,在不同等离子体条件下,大部分元素的背景信号并未发生显著的变化。与常规氦等离子体对比,在氦-氮等

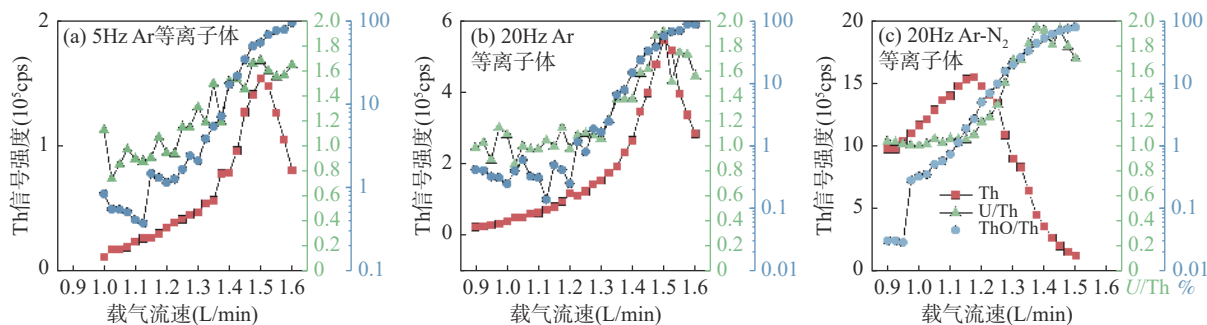


图3 不同剥蚀频率(5Hz 和 20Hz)和等离子体条件(N₂=0 或 10mL/min)下 Th 信号强度、氧化物产率(ThO⁺/Th⁺)和分馏效应(U/Th)随着载气气流的变化

Fig. 3 Th signal, ThO⁺/Th⁺ and U/Th as a function of sample gas (Ar) flow rate at different laser frequency (5Hz and 20Hz) in normal plasma (without N₂) and Ar-N₂ mixed plasma (N₂=10mL/min).

离子体中, V、Cr 和 Mn 的背景信号显著升高, 这是由于氮气与等离子体中氩气、氧气形成的氮化物引起的, 例如, ³⁶Ar¹⁵N 干扰⁵¹V。但在氩-氮等离子体中, Ti、Fe、Co、Ni、Cu 和 Se 的背景信号显著减低, 这可能是由于多原子离子(氧化物、氯化物、氢化物)形成过程中 N 与其他杂原子存在竞争关系, 降低了这些多原子离子产率, 从而降低了受多原子离子干扰元素的背景信号。由于高频剥蚀获得信号为峰形信号, 因此, 本文选择最高信号强度与元素含量比值作为元素灵敏度。仪器检出限的计算方法则是 3 倍的仪器背景信号标准偏差与元素灵敏度的比值。图 4 展示了在高频剥蚀模式和不同束斑(10~24μm)条件下, 剥蚀 NIST612 获得的 62 种元素的检出限。在不同剥蚀束斑(10μm、16μm 和 24μm)下, 当采用高频剥蚀模式时微量元素的检出限范围分别为在 0.002~8.5μg/g、0.002~5.7μg/g 和 0.0003~8.3μg/g。

其中在剥蚀束斑 24μm 条件下, 30 种元素的检出限 <0.02μg/g。在 10μm 和 16μm 条件, 分别有 21 种和 9 种元素的检出限 <0.02μg/g。与前人报道开展高空间分辨率(5~15μm)检出限对比^[30], 该方法的检出限在同一数量级, 已经满足绝大部分地质样品中微量元素(尤其是关键金属元素)的定量分析需求。

2.4 MPI-DING 和 USGS 硅酸盐玻璃标准物质中 42 种微量元素的分析结果

在常规的 LA-ICP-MS 分析中, 由于检出限的限制, 一般采用较大的剥蚀束斑(30~160μm)进行微量元素的定量分析。上述实验证明, 采用高频剥蚀模式结合 Ar-N₂ 等离子体可以有效地降低 LA-ICP-MS 的检出限, 并使之能够进行高空间分辨率微量元素分析。本实验以 Si 作为内标, 选取 NIST610、NIST612 和 NIST614 作为外标建立校准曲线, 采用

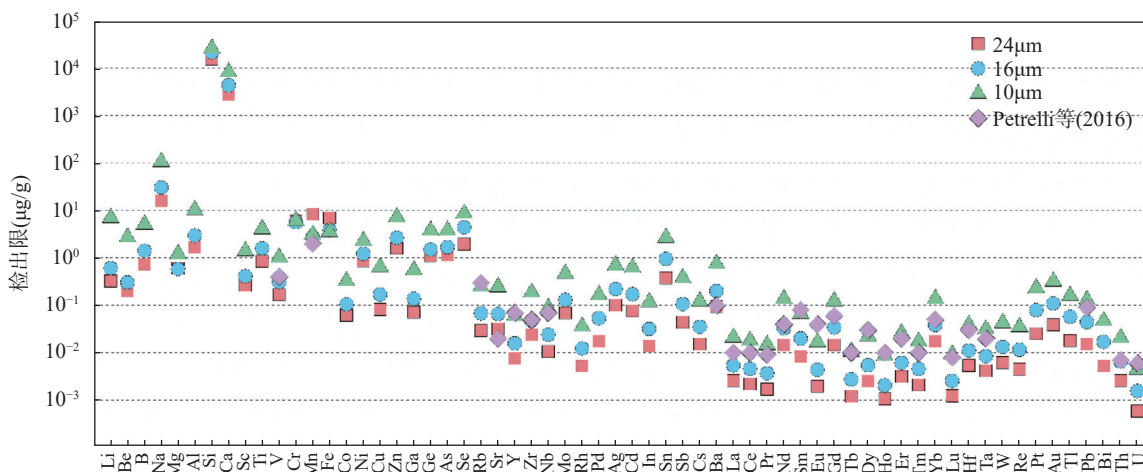


图4 高频剥蚀模式和不同束斑(10~24μm)条件下 62 种元素的检出限

Fig. 4 Limits of detection of 62 elements for a 10-24μm single-hole ablation at laser frequency 20Hz.

高频剥蚀模式(剥蚀束斑为 10~24 μm , 剥蚀频率为 20Hz)结合 Ar-N₂ 等离子体对 MPI-DING 和 USGS 硅酸盐玻璃标准物质中微量元素进行定量分析, 其中校正方法采用线性回归校正。由于部分元素(如 Li、B、Se、Te 等)信号与 Si 信号不满足线性关系, 因

此无法准确校正这类元素。MPI-DING 和 USGS 硅酸盐玻璃标准物质中 42 种微量元素分析结果($n=15$) 如图 5 和图 6, 其中 MPI-DING 和 USGS 硅酸盐玻璃标准物质中的微量元素参考值均来源于 GeoRem 数据网站(<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>)。

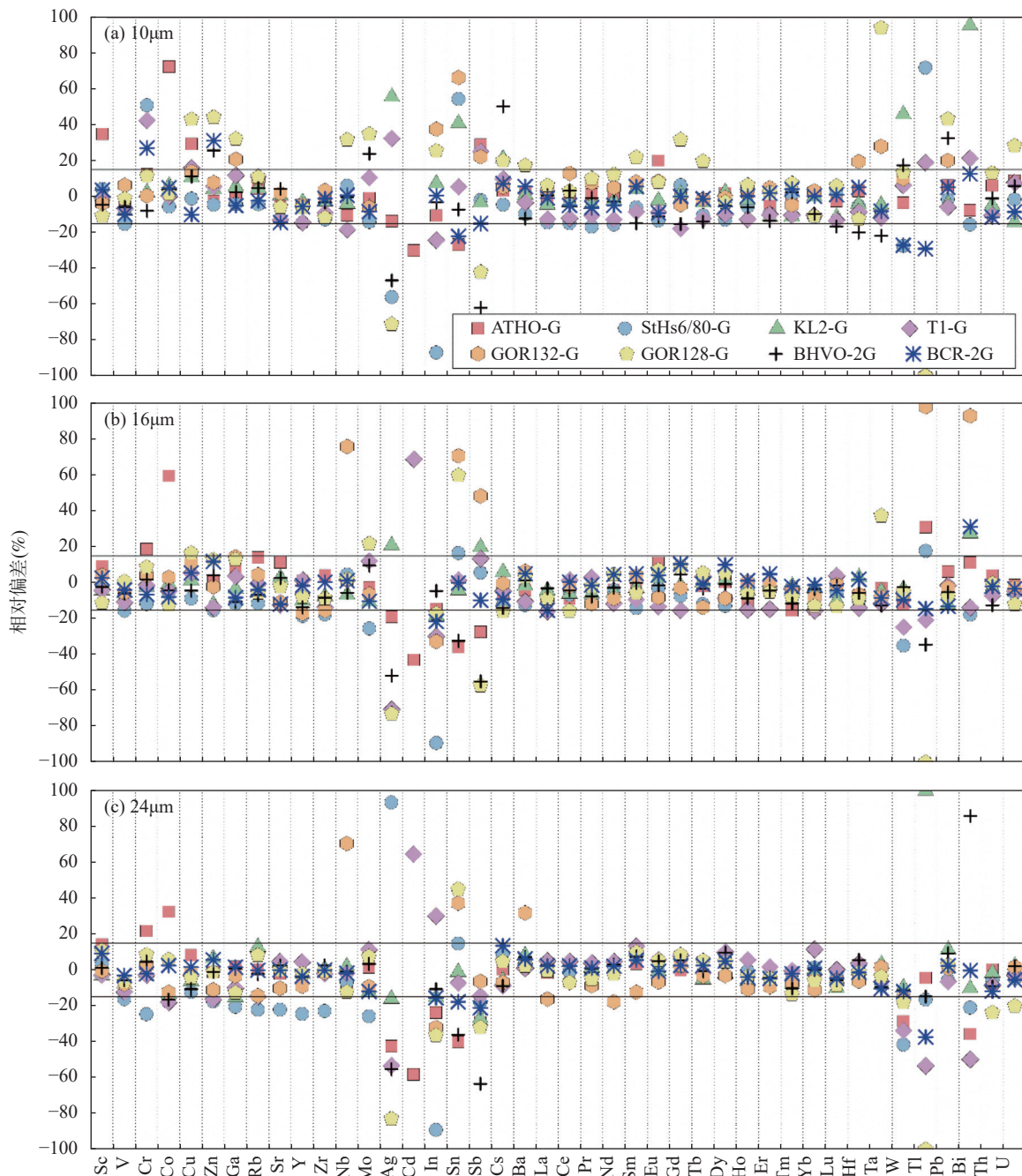


图5 在剥蚀束斑为 10 μm (a)、16 μm (b)和 24 μm (c)条件下采用高频剥蚀(20Hz)模式结合 Ar-N₂ 等离子体分析获得硅酸盐玻璃标准物质 MPI-DING 和 USGS 中 42 种微量元素分析结果的相对偏差($n=15$)

Fig. 5 The relative deviation ($n=15$) of results of 42 trace elements in MPI-DING and USGS silicate glass reference materials obtained by LA-ICP-MS with a single-hole ablation 10 μm (a), 16 μm (b) and 24 μm (c) and laser frequency 20Hz at Ar-N₂ plasma condition.

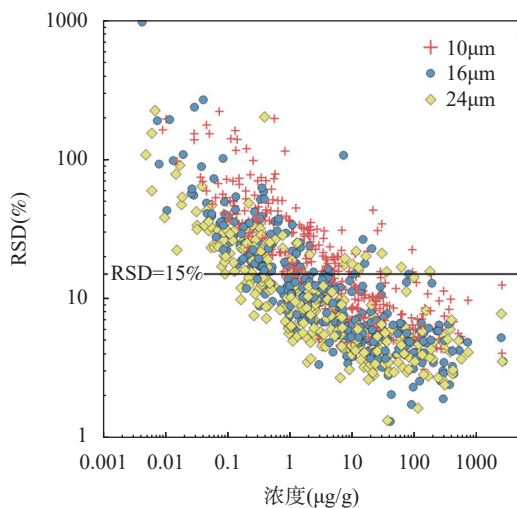


图6 I-DING 和 USGS 硅酸盐玻璃标准物质中 42 种微量元素分析结果的 RSD 与元素浓度关系

Fig. 6 The relation between concentration and RSD of 42 trace elements in MPI-DING and USGS silicate glass reference materials.

分析结果的准确度以相对偏差表示,即(实测值/参考值-1)×100%,分析精度以相对标准偏差(RSD)表示。如图5所示,在剥蚀束斑为10~24µm条件下获得的8种硅酸盐玻璃标准物质中34种元素(Sc~Mo、Cs~Ta、Pb、Th和U)测试结果的RSD大多数都优于15%。当剥蚀束斑为10µm时,硅酸盐玻璃标准物质中部分微量元素的测试结果的RSD大于15%,如ATHO-G中Sc、GOR128-G中Cu、Zn、Ga、Nb、Mo、Cs、Ba、Gd、Tb、Ta和U,但随着剥蚀束斑的增大到16µm或24µm时,这些元素的测试结果的RSD低于15%。这说明这类元素在10µm空间尺度上,其在硅酸盐玻璃标准物质分布可能不均一。如图6所示,在10~24µm条件下总体上分析结果的精度(RSD)与元素的浓度都呈正相关关系,随着剥蚀束斑的增大,分析结果的RSD逐渐降低,大部分元素的分析精度(RSD)优于15%。但也存在一些元素的分析结果分析精度RSD>20%。甚至RSD高于100%,如Ag、Cd、In、Sn、Sb、W、Tl和Bi,这类元素的分析结果与参考值之间相对偏差也远大于15%。造成这类元素分析结果不理想的可能原因是:①这类元素在样品中含量低(ng/g级别)接近其检出限;

②MPI-DING和USGS硅酸盐玻璃标准物质是由天然岩石为基础材料制备而成,这些元素在硅酸盐岩中分布本来就不均一,可能还存在块金效应^[33-34]。此外,所分析的标准物质中这些分散元素仅提供了信息值,也限制了对测试结果的准确度和精密度的评估^[29]。对于这些分析结果不理想的元素,之后可能需要结合多种其他分析手段(增大剥蚀束斑^[35]、采用同位素稀释法^[36]等)进一步确认其分析结果的准确性。

3 结论

本研究对高频剥蚀(20Hz)结合Ar-N₂等离子体技术在LA-ICP-MS分析过程中元素信号强度、分析灵敏度、氧化物(ThO⁺/Th⁺)产率、U/Th影响进行了系统评估,结果表明,与传统低频剥蚀模式,采用高频剥蚀模式结合Ar-N₂等离子体技术可以将分析灵敏度提升1.5~9倍,将检出限降低至0.003µg/g。与常规的Ar等离子体相比,Ar-N₂等离子体技术可以显著降低氧化物产率和U/Th分馏。与常规的LA-ICP-MS分析对比,高频剥蚀模式突破剥蚀束斑的限制,实现了高空间分辨率微量元素定量分析。本研究以NIST610、NIST612和NIST614为标准样品,在剥蚀束斑为10µm、16µm和24µm条件下,直接测定了MPI-DING和USGS硅酸盐玻璃标准物质中42种微量元素,其中34种微量元素与推荐值在误差范围内一致,分析精度(RSD)优于15%。上述结果表明本文建立的高空间分辨率LA-ICP-MS微量元素分析方法的有效性和准确性。

相对于传统的低频剥蚀模式,高频剥蚀模式具有灵敏度高、空间分辨率高等优点可以适用于一些微小矿物中微量元素分析和复杂的矿物内部化学组分分析(如单矿物生长环带中微量元素变化)。且高频剥蚀模式整体的分析时长很短,可以提高LA-ICP-MS的分析效率。这种高频剥蚀模式可能还可以拓展应用于原位同位素分析、副矿物定年等原位分析方法开发。需要指出的是,在剥蚀过程中,可能存在一些元素的信号与内标元素信号无法保持线性关系,从而无法采用线性回归校正获得准确结果,需要在数据处理过程中仔细甄别。

Determination of 42 Trace Elements in Silicate Glass Reference Materials by High Spatial Resolution LA-ICP-MS

HE Tao¹, ZHANG Chenxi², ZHANG Wen¹, FENG Yantong¹, LIANG Ting³, QIU Xiaoyun¹, CAO Hui¹, HU Zhaochu¹

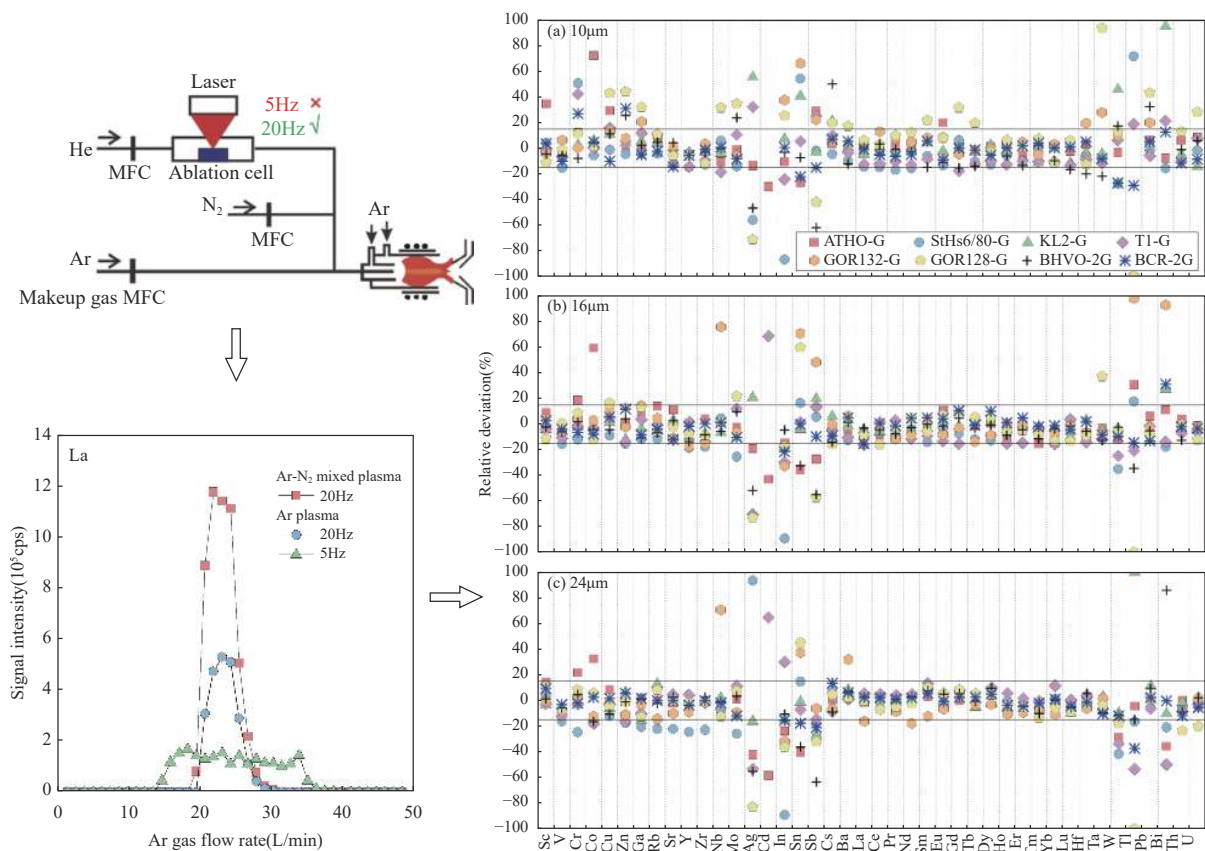
(1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China;

2. Key Laboratory of Gold Mineralization Processes and Resources Utilization, Ministry of Natural Resources; Shandong Institute of Geological Sciences, Jinan 250013, China;

3. School of Earth and Space Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

HIGHLIGHTS

- (1) High-frequency ablation mode applied in LA-ICP-MS can improve the analytical sensitivity, effectively reduce oxide yield, and improve the detection capability of LA-ICP-MS.
- (2) The trace elemental quantitative analysis for MPI-DING and USGS silicate glass reference materials with high spatial resolution can be achieved by LA-ICP-MS combined with high-frequency ablation mode.
- (3) The requirement of determination of critical metal elements (ng/g-μg/g level) in silicate minerals when using high-frequency ablation mode combined with Ar-N₂ mixed plasma technique in LA-ICP-MS is satisfied.



ABSTRACT

BACKGROUND: Critical metal elements are a group of metal elements including rare metal elements (e.g., Li, Be, Rb, Cs, Nb, Ta, Zr, Hf, W), rare earth elements (REEs), rare disperse elements (e.g., Ga, Ge, Se, Cd, In, Te, Re, Tl) and rare precious elements (e.g., PGE, Cr and Co), which are important for the development of emerging industries. In recent years, the critical metal elements have shown great economic characteristics in emerging industries such as advanced materials, new energy resources and national defense and military industry uses, which is important strategic significance for the development of the national economy and technology. Therefore, it is necessary to investigate the geochemical properties and metallogenic mechanism of critical metal elements. How to accurately determine trace elements in geological materials is a prerequisite for these investigations. Critical metal elements in geological materials can be determined by conventional chemical wet digestion methods. However, chemical wet digestion methods can only obtain an average chemical composition without spatial distribution information of critical metal elements. Compared to digestion methods, *in situ* microanalysis technology can obtain micrometer scale elemental distribution in silicate minerals, omit tedious chemical processing processes and avoid the use of a large amount of chemical reagents. However, the abundance of critical metal elements in the crust is low ($\mu\text{g/g}$ level) and the carrier minerals containing critical metal elements are at the micrometer scale. Therefore, it is necessary to establish a high spatial resolution *in situ* analysis technique to determine trace elements in geological materials.

OBJECTIVES: To improve sensitivity of LA-ICP-MS for the determination of critical metal elements (ng/g - $\mu\text{g/g}$ level) in silicate minerals by high-frequency ablation mode combined with Ar-N₂ mixed plasma technique.

METHODS: Experiments were carried out using a single collector ICP-MS (Element XR Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany) in combination with a 193nm excimer laser ablation system (GeoLas 2005, Lambda Physik, Göttingen, Germany) at the Ministry of Natural Resources Key Laboratory of Gold Mineralization Processes and Resources Utilization. The X skimmer cone was used to improve sensitivity of ICP-MS. To obtain high sensitivity and reduce oxide interference, a small amount (0-10mL/min) of nitrogen was added into the carried gas, downstream from the ablation cell by a T junction. The ablation frequency was 5Hz or 20Hz. The ablation spot size was 10-24 μm . Each measurement consisted of 18s of acquisition of the background signal, followed by 10s ablation signal acquisition. The washing time was 20s between each measurement. The standard reference materials NIST 610, NIST612 and NIST614 were used as calibration standards. The comparison of signal intensity, sensitivity, oxide yield and U/Th ratio in LA-ICP-MS were investigated at low and high frequency ablation modes in Ar plasma or Ar-N₂ mixed plasma. Before testing, the signal of ²³²Th and ²³⁸U were higher than 1×10^6 cps when ablating NIST 612 at 24 μm . Moreover, U/Th was close to 1 and ThO⁺/Th⁺ was lower than 0.5%. At optimum condition, an *in situ* elemental quantitative method with high spatial resolution (10-24 μm) was established to determine 42 trace elements in MPI-DING and USGS silicate glass reference materials.

RESULTS: Sensitivity in LA-ICP-MS is the primary factor for the elemental quantitative analysis with high spatial resolution. Compared to Ar plasma, sensitivities of most elements were improved by a factor of 1.5-9 when using Ar-N₂ mixed plasma at high-frequency (20Hz) ablation mode. In LA-ICP-MS analysis, analytical results can be influenced by oxide yield and elemental fractionation. When using X skimmer cone in SF-ICP-MS, the oxide yield and elemental fractionation was significantly reduced in Ar-N₂ mixed plasma at high-frequency (20Hz) ablation mode. There was a wide range of carrier flow rate (0.9-1.075L/min) for obtaining good analysis conditions (ThO⁺/Th⁺<0.5% and U/Th=1). The limits of detection for 30 trace elements were lower than 0.02 $\mu\text{g/g}$ when

ablation spot and ablation frequency were at 24 μ m and 20Hz, respectively. At optimum conditions (ablation spot 10-24 μ m and ablation frequency 20Hz), 42 trace elements in MPI-DING and USGS silicate glass reference materials were analyzed by LA-ICP-MS in Ar-N₂ mixed plasma. The accuracy of analytical results for 34 trace elements was better than 10% and the precision was better than 15%, which suggested high-frequency ablation mode combined with Ar-N₂ mixed plasma technique can be used to achieve the determination of critical metal elements (ng/g- μ g/g level) in silicate minerals with high spatial resolution.

CONCLUSIONS: Compared to low-frequency ablation mode, high-frequency ablation mode combined with Ar-N₂ mixed plasma technique can improve sensitivity and reduce oxide yield and elemental fractionation. Moreover, the analysis time of high-frequency ablation mode is very short, which can improve the analysis efficiency of LA-ICP-MS. Due to the high sensitivity and high spatial resolution of LA-ICP-MS at high-frequency ablation mode, LA-ICP-MS can be applied to quantify trace elements and complex internal chemical compositions in micrometer level minerals, such as distribution of trace elements in mineral growth zones. Furthermore, this high-frequency ablation mode may also be applied to the development of *in situ* accessory mineral dating and isotope ratio analysis.

KEY WORDS: LA-ICP-MS; high spatial resolution; high-frequency ablation; signal enhancements by nitrogen; critical metals

参考文献

- [1] 蒋少涌,温汉捷,许成,等.关键金属元素的多圈层循环与富集机理:主要科学问题及未来研究方向[J].中国科学基金,2019,33(2):111-118.
Jiang S Y, Wen H J, Xu C, et al. Earth sphere cycling and enrichment mechanism of critical metals: Major scientific issues for future research[J]. Bulletin of National Natural Science Foundation of China, 2019, 33(2): 111-118.
- [2] 翟明国,王汝成,吴福元,等.战略性关键金属矿产资源:现状与问题[J].中国科学基金,2019,33(2):106-111.
Zhai M G, Wang R C, Wu F Y, et al. Critical metal mineral resources: Current research status and scientific issues[J]. Bulletin of National Natural Science Foundation of China, 2019, 33(2): 106-111.
- [3] Cobelo-Garcia A, Filella M, Croot P, et al. COST action TD1407: Network on technology-critical elements (NOTICE)—From environmental processes to human health threats[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(19): 15188-15194.
- [4] Watari T, Nansai K, Nakajima K. Review of critical metal dynamics to 2050 for 48 elements[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2020, 155: 104669.
- [5] 李超,王登红,屈文俊,等.关键金属元素分析测试技术方法应用进展[J].*岩矿测试*, 2020, 39(5): 658-669.
Li C, Wang D H, Qu W J, et al. A review and perspective on analytical methods of critical metal elements[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(5): 658-669.
- [6] 刘勇胜,屈文俊,漆亮,等.中国岩矿分析测试研究进展与展望(2011—2020)[J].*矿物岩石地球化学通报*, 2021, 40(3): 515-539.
Liu Y S, Qu W J, Qi L, et al. Advances and perspectives of researches on rock and mineral analyses in China (2011—2020)[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2021, 40(3): 515-539.
- [7] Chu Z. Analytical methods for Os isotope ratios and Re-PGE mass fractions in geological samples[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 615839.
- [8] Braukmüller N, Wombacher F, Bragagni A, et al. Determination of Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn and Tl in geological reference materials and chondrites by isotope dilution ICP - MS[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2020, 44(4): 733-752.
- [9] Wang W, Ma L, Evans R D, et al. Quantification of Re and four other trace elements (Ag, Cd, Pd, Zn) in certified reference materials and natural waters[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2022, 37(7): 1471-1483.
- [10] Albrecht M, Derrey I T, Horn I, et al. Quantification of trace element contents in frozen fluid inclusions by UV-fs-LA-ICP-MS analysis[J]. *Journal of Analytical Atomic*

- Spectrometry*, 2014, 29(6): 1034–1041.
- [11] Michaliszyn L, Ren T, Röthke A, et al. A new method for the SI-traceable quantification of element contents in solid samples using LA-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(1): 126–135.
- [12] 赵令浩, 詹秀春, 曾令森, 等. 磷灰石 LA-ICP-MS U-Pb 定年直接校准方法研究[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(5): 744–753.
- Zhao L H, Zhan X C, Zeng L S, et al. Direct calibration method for LA-HR-ICP-MS apatite U-Pb dating[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(5): 744–753.
- [13] 张雅, 李全忠, 闫峻, 等. LA-ICP-MS 独居石 U-Th-Pb 测年方法研究[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(5): 637–649.
- Zhang Y, Li Q Z, Yan J, et al. Analytical conditions for U-Th-Pb dating of monazite by LA-ICP-MS[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(5): 637–649.
- [14] 谭细娟, 郭超, 凤永刚, 等. 激光剥蚀系统气体流速变化对 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 定年精度的影响[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(4): 554–563.
- Tan X J, Guo C, Feng Y G, et al. Effect of gas flow rates in laser ablation system on accuracy and precision of zircon U-Pb dating analysis by LA-ICP-MS[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(4): 554–563.
- [15] Caulfield J T, Tomlinson E L, Chew D M, et al. Microanalysis of Cl, Br and I in apatite, scapolite and silicate glass by LA-ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 2020, 557: 119854.
- [16] Jenner F E, Arevalo R D. Major and trace element analysis of natural and experimental igneous systems using LA-ICP-MS[J]. *Elements*, 2016, 12(5): 311–316.
- [17] Jochum K P, Stoll B, Weis U, et al. Non-matrix-matched calibration for the multi-element analysis of geological and environmental samples using 200nm femtosecond LA-ICP-MS: A comparison with nanosecond lasers[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2014, 38(3): 265–292.
- [18] Bao Z A, Yuan H L, Zong C L, et al. Simultaneous determination of trace elements and lead isotopes in fused silicate rock powders using a boron nitride vessel and fsLA-(MC)-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(4): 1012–1022.
- [19] Zhang L, Han B F, Gu L B, et al. A comparison of zircon Hf isotope analyses by MC-ICP-MS and LA-MC-ICP-MS[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2006, 22(2): 510–512.
- [20] Zhang W, Hu Z C, Günther D, et al. Direct lead isotope analysis in Hg-rich sulfides by LA-MC-ICP-MS with a gas exchange device and matrix-matched calibration[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 948: 9–18.
- [21] Martin C, Ponzevera E, Harlow G. *In situ* lithium and boron isotope determinations in mica, pyroxene, and serpentine by LA-MC-ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 2015, 412: 107–116.
- [22] Tong X R, Liu Y S, Hu Z C, et al. Accurate determination of Sr isotopic compositions in clinopyroxene and silicate glasses by LA-MC-ICP-MS[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2016, 40(1): 85–99.
- [23] Gray A L. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source-mass spectrometry[J]. *Analyst*, 1985, 110(5): 551–556.
- [24] Scheffler G L, Pozebon D. Advantages, drawbacks and applications of mixed Ar-N₂ sources in inductively coupled plasma-based techniques: An overview[J]. *Analytical Methods*, 2014, 6(16): 6170–6182.
- [25] Hu Z C, Gao S, Liu Y S, et al. Signal enhancement in laser ablation ICP-MS by addition of nitrogen in the central channel gas[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23(8): 1093–1101.
- [26] Guillong M, Heinrich C A. Sensitivity enhancement in laser ablation ICP-MS using small amounts of hydrogen in the carrier gas[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2007, 22(12): 1488–1494.
- [27] Newman K. Effects of the sampling interface in MC-ICP-MS: Relative elemental sensitivities and non-linear mass dependent fractionation of Nd isotopes[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, 27(1): 63–70.
- [28] He T, Ni Q, Miao Q, et al. Effects of cone combinations on the signal enhancement by nitrogen in LA-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(6): 1021–1030.
- [29] Hu Z C, Liu Y S, Li M, et al. Results for rarely determined elements in MPI-DING, USGS and NIST SRM glasses using laser ablation ICP-MS[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2009, 33(3): 319–335.
- [30] Petrelli M, Laeger K, Perugini D. High spatial resolution trace element determination of geological samples by laser ablation quadrupole plasma mass spectrometry: Implications for glass analysis in volcanic products[J]. *Geosciences Journal*, 2016, 20: 851–863.

- [31] 冯彦同, 张文, 胡兆初, 等. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪新分析模式及其在地球科学中的应用[J]. 中国科学:地球科学, 2022, 52(1): 98–121.
Feng Y T, Zhang W, Hu Z C, et al. A new analytical mode and application of the laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometer in the Earth sciences[J]. *Science China: Earth Science*, 2022, 52(1): 98–121.
- [32] Kimura J I, Chang Q. Origin of the suppressed matrix effect for improved analytical performance in determination of major and trace elements in anhydrous silicate samples using 200nm femtosecond laser ablation sector-field inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, 27(9): 1549–1559.
- [33] Zou Z Q, Wang Z C, Cheng H, et al. Comparative determination of mass fractions of elements with variable chalcophile affinities in geological reference materials with and without HF-desilicification[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2020, 44(3): 501–521.
- [34] Gaschnig R M, Rudnick R L, McDonough W F. Determination of Ga, Ge, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, W, Tl and Bi in USGS whole-rock reference materials by standard addition ICP-MS[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2015, 39(3): 371–379.
- [35] Belgrano T M, Milton J A, Teagle D A H. Determination of ultra-trace Au, Ag, As, Pt and Re mass fractions in volcanic glasses and rock powders by LA-ICP-MS[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2022, 46(4): 621–644.
- [36] Wang Z, Becker H, Wombacher F. Mass fractions of S, Cu, Se, Mo, Ag, Cd, In, Te, Ba, Sm, W, Tl and Bi in geological reference materials and selected carbonaceous chondrites determined by isotope dilution ICP-MS[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2014, 39(2): 185–208.