

doi:10.3969/j.issn.2097-0013.2025.02.018

利用激光剥蚀 (LA) -ICP-MS 快速测定熔融玻璃片的稀土元素含量的方法以及华南木子店岩石样品的应用实例

路志伟, 高世新, 王 达*

LU Zhi-Wei, GAO Shi-Xin, WANG Da*

成都理工大学地球与行星科学学院, 行星科学国际研究中心, 四川 成都 610000
Research Center for Planetary Science, School of Earth and Planetary Sciences, Chengdu University of
Technology, Chengdu 610000, Sichuan, China

摘要: 传统溶液进样 SN-ICP-MS 技术测定微量元素存在耗时较长、交叉污染风险及难溶矿物是否完全溶解等问题, 本文针对 XRF(X 射线荧光光谱仪) 主量元素测试的玻璃片, 建立了一种利用 193 nm ArF 准分子激光剥蚀系统(LA)与 ICP-MS 联用快速分析样品微量元素丰度的方法。根据硼酸锂熔融玻璃片样品的特点, 优化了激光参数, 系统比较了选择不同内标元素和不同基质外部参考标准对分析结果的影响。实验结果表明, 采用 Ca 为内标、NIST612 为外标的校正策略, 可在 GSR 系列花岗岩、安山岩、玄武岩等 8 种标样中获得高精度稀土元素数据(相对偏差 SD<10%, 相对标准偏差 RSD<10%)。与前人利用飞秒激光系统的分析结果对比显示, 193 nm 准分子激光在稀土元素分析中具有相似的可靠性, 但在过渡金属元素(如 Sc)分析上存在局限性。将该方法应用于华南木子店地区基性-超基性岩样品, 其 LA-ICP-MS 与 SN-ICP-MS 的稀土数据相对偏差≤12%, 验证了方法的实用性。本研究提出的硼酸锂熔融玻璃制备结合准分子激光分析技术, 显著简化了前处理流程(样品总用量约 0.6 g), 规避了酸消解和稀释过程中的交叉污染风险, 为开展全岩稀土元素地球化学研究提供了一个高效手段。

关键词: 原位微区; 硅酸盐玻璃; LA-ICP-MS; 微量元素; REE

中图分类号: O657; P584

文献标识码: A

文章编号: 2097-0013(2025)-02-0462-10

Lu Z W, Gao S X and Wang D. 2025. Rapid Determination of Rare Earth Element Content in Molten Glass Sheets Using Laser Ablation (LA) - ICP-MS and an Application Example of Rock Samples from Muzidian, South China. *South China Geology*, 41(2): 462–471.

Abstract: Due to the limits of the conventional solution nebulization SN-ICP-MS method for trace element measurement such as relatively long data-return time, potential risk of contamination, and the difficulty of digesting refractory, this study developed a new method for the trace element measurement of XRF glass bead using a 193 nm ArF laser ablation (LA) system coupled with Q-ICP-MS. Based on the sample matrix of LiBrO₃ glass, we optimized the laser parameters and systematically evaluated the effects of different internal and external standards for data normalization. Our experimental results revealed that the use of Ca as the internal standard and NIST612 as the external standard yielded the best trace element data for eight reference materials of different lithologies including granite, andesite, and basalt (relative deviation <10%, RSD <10%).

收稿日期: 2025-04-02; 修回日期: 2025-04-23

第一作者: 路志伟(1995—), 男, 成都理工大学在读研究生, 主要从事同位素地球化学方面的研究, E-mail: 346465754@qq.com

通讯作者: 王达(1991—), 男, 研究员, 主要从事早期地球和同位素地球化学方面的研究, E-mail: da.wang@cdut.edu.cn

Compared with the results using femtosecond laser systems, our experiments show similar precision and accuracy for REE data, however, limitations persisted for transitional metals (e.g., Sc). We also presented a case study of mafic rocks in the Muzidian area of the South China Block, our data showed a $\leq 12\%$ relative deviation between LA-ICP-MS and SN-ICP-MS REE data, which confirmed the utility of this method. In summary, our proposed highly efficient trace element analytical protocol based on the XRF glass bead requires a relatively small amount of sample (approximately 0.6 g, depending on the size of the glass bead). Also avoids the risk of inter-sample contamination during conventional chemical procedures, which yielded comparable quality of whole-rock REE data with the conventional solution-based methods.

Key words: in situ microanalysis; Silicate glass; LA-ICP-MS; trace elements; REE

全岩主、微量元素特征在地球科学的研究中提供了丰富的地质和地球化学信息,尤其是稀土元素,因其相似的地球化学行为以及在不同地质过程中的分异特征,成为示踪岩石成因、构造背景、壳幔相互作用、成矿过程及古环境演变的重要工具(Gaspar et al., 2008; 柯于球等, 2017; Liao J L et al., 2019; 曾美云等, 2022; 吴波等, 2024)。目前全岩样品元素分析的常见方法主要有原子吸收光谱法(Yuan C G et al., 2011; Zou W W et al., 2018)、X射线荧光光谱法(XRF)(赵小刚等, 2021)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)(张志喜和黄惠琴, 2014; 龚仓等, 2021; 杨晶晶等, 2025)等。X射线荧光光谱法(XRF)具有测试速度快、准确度高以及非破坏性等特点,在地球化学研究中常用于主量元素的定性和定量分析(刘玉纯等, 2018; 李大勇等, 2020);而 ICP-OES 和 ICP-MS 具有检出限低、灵敏度高、精密度好、线性范围宽和分析速度快、可多元素同时测定等特点,已成为全岩样品中主、微量元素测定的常用方法,但该方法需要采用酸消解技术来对岩石粉末样品进行酸碱消解,之后再通过溶液雾化进样系统(SN)结合电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-OES)以及电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分别对样品溶液进行主、微量元素分析测试(Yu Z S et al., 2001; Beauchemin et al., 2002; Cotta and Enzweiler, 2012),该方法可以得到较为准确的分析结果,但同时也存在测试周期较长[通常测试周期在7-10天(马生凤等, 2018; 吴磊等, 2018)]、Si等元素

结果无法使用、难以保证一些矿物(如锆石、金红石等)完全溶解,以及一些微量元素(如 Ta)在 SN-ICP-MS 测定所需要的弱 HNO₃ 溶液中不稳定,样品在化学处理过程中有交叉污染风险等问题(Münker, 1998; Catlos et al., 2000; Liu Y H et al., 2024)。

近年来,激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)分析技术迅速发展,区别于传统的 SN 进样系统,激光剥蚀系统(LA)通过高能激光束剥离样品表面形成气溶胶,并随载气传送至 ICP-MS 中进行分析,该方法具有前处理简单、空间分辨率高(通常为 10~150 μm)、检出限低(在 10⁻⁹ 范围)以及多元素同时分析等优势(Rusk, 2009; Liu Y S et al., 2013; Vikentiev et al., 2016; Zhang S Y et al., 2019),使其成为一种具发展潜力的分析技术。但是制约 LA-ICP-MS 对地质样品元素含量准确分析的主要因素包括仪器硬件条件、样品的异质性、标准样品、基质效应和分馏效应等,尤其样品的异质性和仪器硬件条件极大地影响着分析结果。由于激光对不同矿物的选择性剥蚀,利用 LA-ICP-MS 对于岩石样品直接分析仅适用于隐晶质火山岩、火山玻璃或者均匀的泥质岩石。对于其他岩石样品,目前主要通过三种途径获取均匀、稳定的 LA-ICP-MS 分析样品,分别为粉末压片法(吴石头等, 2015; Peters and Pettke, 2017; Wu S T et al., 2018)、无助熔剂熔融法(Zhu L Y et al., 2013; Zhang C X et al., 2016; 张晨西等, 2016)和助熔剂熔融法(Günther et al., 2001; 张晨西等, 2016; He Z W et al., 2016)。其中助熔剂熔

融法主要通过在样品熔融过程中加入助熔剂(如偏硼酸锂和四硼酸锂等)的方法形成共熔体系,可以降低熔融温度(Perkins et al., 1993; Lichte, 1995),减少了高温熔融时易挥发组分损失(Norman et al., 2003),而且助熔剂的加入改变了熔体的组成,使得烧制而成的玻璃各部分组成更加均匀(Ødegård et al., 1998; Norman et al., 2003),相较其他两种方法,该方法对样品粒度没有严格要求,且样品被熔剂稀释,减小了样品用量(只需零点几克),制备得到的样品易于保存、携带,制得的样品也可直接用于XRF来分析样品主量元素,极大地减少了工作量。

随着激光剥蚀系统的发展,激光波长趋于更短(红外~近紫外)(Kuhn and Günther, 2004),脉冲时间趋向更短(纳秒~飞秒)(Koch and Günther, 2007),得到的数据也更为准确。现阶段实验室使用的激光剥蚀装置主要为213 nm波长的Nd:YAG激光器和193 nm波长的ArF准分子激光器,这些激光器的脉冲持续时间大约在4~20 ns之间,因此可能会产生显著热效应导致的明显元素分馏和基质效应(Glaus et al., 2010; Jochum et al., 2012)。Koch and Günther (2007)的研究表明,当激光脉冲持续时间短于几百飞秒的热弛豫时间时,熔融热效应会非常轻微,从而减少甚至消除激光剥蚀过程中产生的元素间的分馏,因此,飞秒激光器在基质效应上具有很大优势。Liu Y H et al. (2024)首次利用具有更高脉冲功率密度和更短脉冲持续时间的飞秒(fs)激光同ICP-MS结合,对助熔剂熔融玻璃片样品进行微量元素分析,验证了该方法的可靠性,并且得到了较为精确的数据。

尽管前人的研究显示飞秒(fs)激光器可以提供更高质量的分析结果,但因其维护要求较高,目前多数实验室激光剥蚀系统仍主要以纳秒激光剥蚀系统为主。因此,本文提出了一种利用193 nm ArF 4 纳秒准分子激光直接分析 XRF 的熔融玻璃片微量元素的方法。本文对常用地质参考标准的 GSR-1(花岗岩)、GSR-2(安山岩)和 GSR-3(玄武岩)助熔剂熔融玻璃片(Liu Y H et al., 2024)以及其他常见标样的熔融玻璃片样品进行了微量元素的测定,评估了选取不同元素内标和不同基质

的外标对于测试结果的影响。此外,本研究还对华南木子店地区的基性、超基性岩样品进行了实例分析,进一步验证了此快速微量元素分析方法的可靠性。

1 实验

1.1 样品及试剂

本研究分析了共计8种参考物质,包括天然流纹岩黑曜石玻璃(OH-1)和天然安山岩玻璃(OJY-1)(Wu S T et al., 2022)、辉长岩标样熔融玻璃(GSR-10)、花岗岩标样熔融玻璃(GSR-1)、两种玄武岩标样熔融玻璃(GSJ JB-2 和 NRCG GSR-3)、安山岩标样熔融玻璃(GSR-2、GSJ JA-1),样品涵盖镁铁质到长英质岩石类型。使用NIST SRM 612标准玻璃(下文简称NIST612标准玻璃)对仪器状态进行校正。

全岩主、微量元素分析的样品前处理采用熔融法制作玻璃熔片,助熔剂为四硼酸锂-偏硼酸锂-氟化锂(三者配比45:10:5),氧化剂为硝酸铵,脱模剂为溴化锂。熔融温度1050 °C、熔样时长15 min,制作的玻璃熔片具体参数见表1。

表1 制作的玻璃熔片组成成分

Table 1 Composition of the produced glass melt

称量试剂	称量质量(g)
固体溶剂(45Li ₂ B ₄ O ₇ +10LiBO ₂ +5LiF)	6.0000±0.0002
硝酸铵(NH ₄ NO ₃)	0.30±0.01
样品	0.6000±0.0001

全岩主量元素分析仪器使用日本理学(Rigaku)生产的ZSX Primus II型波长色散X射线荧光光谱仪(XRF),4.0 kW端窗铑靶X射线光管,测试条件为:电压50 kV,电流60 mA,主量各元素分析谱线均为K α ,标准曲线使用国家标准物质岩石系列GBW07101-14建立。数据校正采用理论 α 系数法,测试相对标准偏差(RSD)<2%。

我们取XRF主量元素含量分析后的玻璃熔片样品,使用精密金刚线锯将其分割为小块,随机选择不同区域的玻璃碎片浇注在一英寸环氧树脂中并抛光,然后使用LA-ICP-MS对微量元素进行分析。

1.2 仪器

使用 193 nm ArF 准分子激光剥蚀系统(Telodyne Analyte Excite)与 ICAP-RQ 电感耦合等离子体质谱(Thermo Scientific)对样品熔融玻璃进行微量元素分析。对于每一次分析, 背景采集为 15 秒(其中包括 8 秒激光预热), 100 秒数据采集和 25 秒冲洗。在测试正式开始之前, 使用 NIST 612GRM 调谐仪器参数, 使之达到最佳的信号: 低分馏比例($U/Th = 0.95 - 1.05$)和低氧化物产率($ThO/Th < 0.3\%$)。激光测试选取 40 μm 直径的激光束斑, 3 J/cm^2 激光能量密度, 以及 2 $\mu m/s$ 的线扫描模式移动速度。**表 2** 列出了分析样品时仪器的操作条件和测量参数的详细信息。原始数据使用 ICPMSDataCal-Py V1.0 程序(Liu Y S et al., 2008, 2009)和 Iolite 4 进行处理。

表 2 本次实验激光剥蚀系统和 ICP-MS 的操作条件

Table 2 Operating conditions for laser denudation systems and ICP-MS in this experiment

激光剥蚀系统 (Telodyne Analyte Excite)	ICP-MS (Thermo Scientific)
激光类型 ArF准分子激光	射频功率 1550 W
激光波长 193 nm	冷却气(Ar)流速 14 L min ⁻¹
能量密度 5 J/cm ²	辅助气(Ar)流速 0.85 L min ⁻¹
束斑直径 150 μm	载气(Ar)流速 1 L min ⁻¹
频率 20 Hz	采样深度 5.5 mm
剥蚀模式 线扫模式	同位素驻留时间 10 ms
激光移动速度 10 $\mu m/s$	检测器模式 Dual
Cup gas (He) 0.3 L/min	
Cell gas (He) 0.35 L/min	

2 结果和讨论

2.1 元素内标的选取

在处理微量元素测试数据的过程中, 通常采用外标与内标相结合的方法进行校正(张德贤等, 2012; 刘勇胜等, 2013), 这种校正方法要求选择一个含量较高且已知的元素作为内标, 通常为主量元素; 对于硅酸岩样品的分析, 一般选取 Ca 或 Si 元素作为内标。对于同一个样品, 采用不同元素做内标有可能获得不同的分析结果(Eggins,

2003; 刘勇胜等, 2013; Wu S et al., 2022)。本文的研究对象为硼酸锂玻璃, 缺乏与之匹配的外标, 因此我们采用 NIST SRM 612 标准玻璃作为外标, 分别选取 Ca 和 Si 作为内标处理数据, 以花岗岩样品 GSR-1 为例, 其测试结果与标准参考值(Yang M et al., 2020)的相对偏差如**图 1** 所示。

从**图 1** 中可以明显地看出, 在对 GSR-1 样品测试数据进行处理过程中, 选取 Ca 做内标的测试结果和 Si 相比与参考值更为一致, 尤其在中重稀土元素区域对比更加明显, 如: 以 Si 为内标得到的 Sm、Tm 的相对偏差分别为 12.56% 和 15.80%, 以 Ca 为内标得到的 Sm、Tm 相对偏差则分别为 5.18% 和 6.36%。因此本研究对其他样品的测试数据进行处理时均以 Ca 作为内标元素。

2.2 基质效应

获取准确的 LA-ICP-MS 分析结果需要合适的标准物质, 这些标准物质不仅用来监控分馏程度随时间的变化, 还可用作分析测试的浓度校准, 直接影响数据的质量(Ødegård and Hamester, 1997; 刘勇胜等, 2013)。采用基质不匹配的标准物质对样品进行校准可能存在较大的基质效应。考虑到天然硅酸盐玻璃、硼酸锂基质的熔融玻璃与 NIST 系列标准玻璃之间的显著基质差异, 我们需要验证这三种不同基质的标准物质作为校正标样时的基质效应。本研究选取了天然流纹岩玻璃 OH-1、NIST612 标准玻璃和相同制备方法制备的玄武岩 GSJ JB-2 熔融玻璃分别作为标样, 对玄武岩样品 GSR-3 硼酸锂熔融玻璃进行校正(**图 2**)。

理论上讲, 选取基质匹配的硼酸锂玻璃片作为外部标样校正将消除基质效应的影响。但是, 制作 XRF 主量元素分析的玻璃片时, 为了降低熔融温度会加入较多的助熔剂, 比如本研究加入了 10 倍样品重量的助熔剂。这样, 不仅会使原本含量就较低的元素在熔融玻璃片中的浓度更低, 还有可能被助熔剂中的杂质污染(Eggins, 2003)。我们的分析结果(**图 2**)也显示了这一点。使用基质匹配的硼酸锂玻璃片作为外标, 一些含量较高的微量元素(Ga、Y、Rb、Ba 等)和轻稀土元素都得到了较好的结果, 但是重稀土元素结果较差。

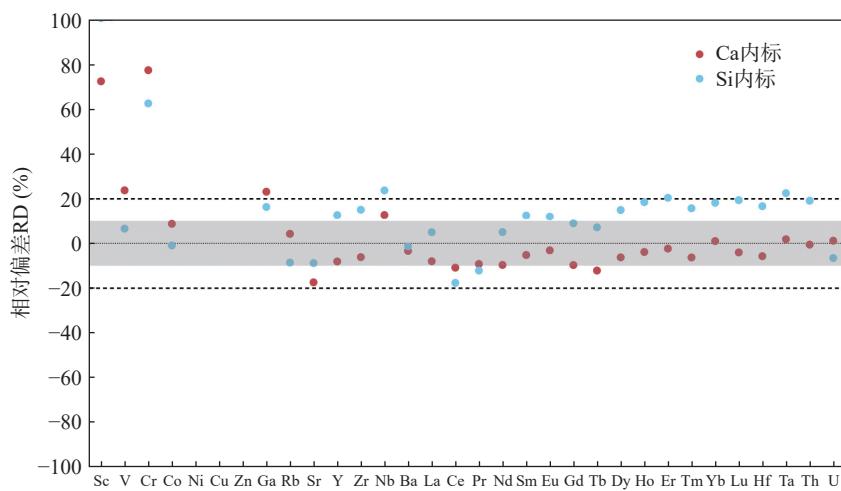


图 1 不同内标对样品 GSR-1 测试精度相对偏差 (RD) 的影响

Fig. 1 Influence of different internal standards on the relative deviation (RD) of the sample GSR-1 test accuracy

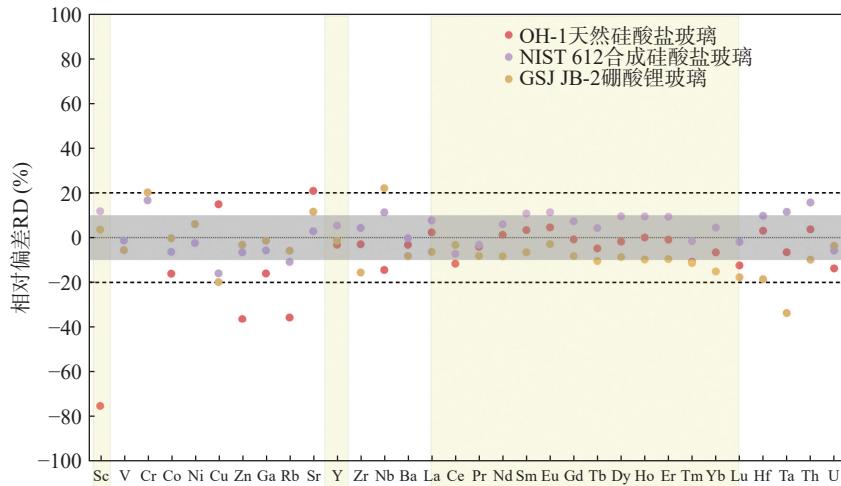
灰色阴影部分为 $\pm 10\%$ 的相对偏差范围

图 2 基质匹配和非基质匹配外标对玄武岩样品 GSR-3 分析准确度的影响

Fig. 2 Influence of matrix matched and non-matrix matched external markers on the accuracy of basalt sample GSR-3 analysis

整体考虑 Zn、Ga、Rb、Sr、Y、Nb、Ba、Hf 以及全部稀土元素的测试精度, 天然流纹岩玻璃 OH-1 与 NIST 612 标准玻璃校正得到的测试结果与标准值的相对偏差均在 $\pm 10\%$ 以内。这说明了, 与基质匹配的硼酸锂玻璃相比, 硅酸盐玻璃 OH-1 与 NIST 612 的效果反而更好。这一点与前人使用 BHVO-2 熔融玻璃的研究结果 (Liu Y H et al., 2024) 类似。尽管前人的研究使用了飞秒激光剥蚀系统已经尽可能地避免了元素分馏效应, 但稀土元素和过渡金属元素的校正效果仍然较差。我们对这个现象解释是: 硼酸锂熔融玻璃内的助熔剂与样品的高稀释比(约 10 倍)导致了基质匹配的外标中元素浓度过低, 因而校正的误差较大。

进一步评估天然流纹岩玻璃 OH-1 作为外标的分析结果, 过渡金属元素如 Sc、V、Cr、Co、Ni、Cu 和 Zn 等元素显示出了较大的偏差(尤其 V、Cr、Ni 元素的偏差大于 100%), 超出了一般认为的 LA-ICP-MS 方法的偏差范围(10%)。因此, 我们的对比结果显示了, 选取非基质匹配的标准物质 NIST 612 标准玻璃作为外标, Ca 为元素内标, 对于不容易受助熔剂杂质干扰的稀土元素和 Ga、Rb、Sr、Y、Nb、Ba、Hf 等微量元素可以达到最佳的结果。

2.3 参考标准品玻璃片样品的分析结果

为了进一步评估该方法在稀土元素分析应用中的可靠性, 对 GSR-1、GSR-2、GSR-3、GSR-10、

GSJ JB-2、GSJ JA-1、OH-1 以及 OJY-1 共计八种不同岩性的硅酸盐岩石熔融玻璃样品的稀土元素进行分析, 以 NIST612 作为外标, 以 Ca 作为内标

对样品稀土数据进行校正, 并与标准值或推荐值进行比较(图 3), 其中 OH-1 以及 OJY-1 天然玻璃样品用于监控仪器状态。

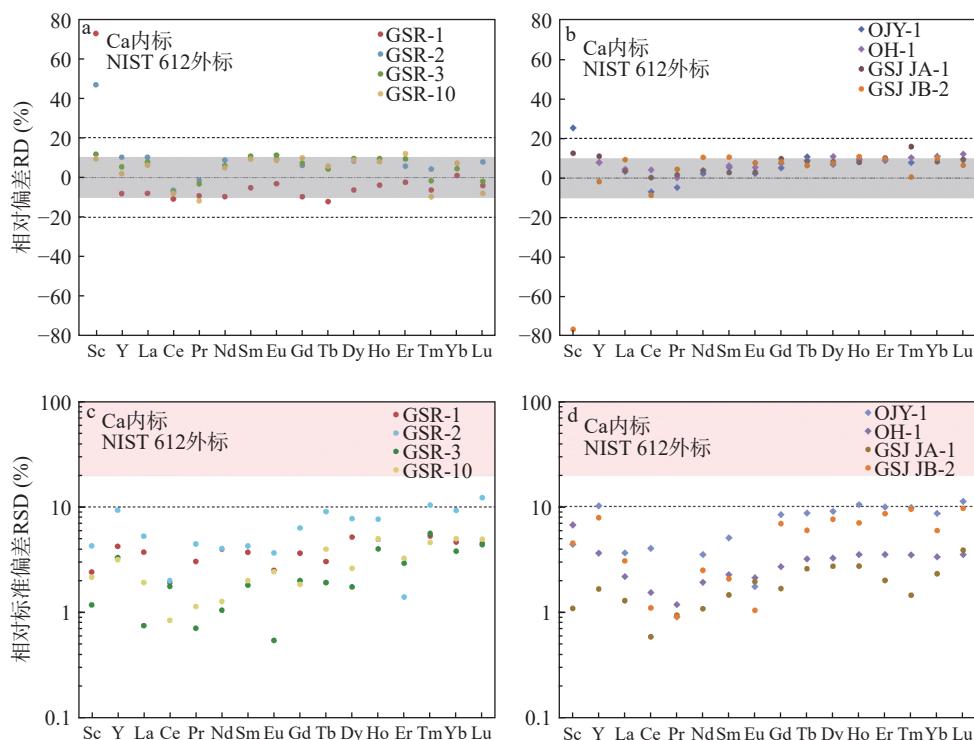


图 3 稀土元素测试平均值与参考值的相对偏差 (RD) (a、b) 及稀土元素分析相对标准偏差 (RSD) (c、d)

Fig. 3 The relative deviation (RD) (a, b) graph of the average value of rare earth element testing and the relative standard deviation (RSD) (c, d) of rare earth element analysis

$$RD = (\text{测试值} - \text{参考值}) / \text{参考值} \times 100\% (1)$$

结果显示, GSJ、GSR 系列熔融玻璃样品及两个天然玻璃样品中绝大多数稀土元素的测量值与参考值在误差范围内(10%)一致。且大多数样品的 RSD 均低于 10%, 仅 GSR-2 熔融玻璃中 Tm、Lu 元素和 OJY-1 天然玻璃中 Y、Ho、Lu 元素的 RSD 略高于 10%, 其原因是这些元素在对应样品中的浓度较低, 或经过助熔剂稀释之后样品中元素浓度过低。

同时我们也注意到, 除 GSR-10 熔融玻璃样品之外, 其他样品中的 Sc 元素 RD 均超出了 10% 的范围, 尤其 GSR-1、GSR-2、OH-1 以及 GSJ-JB-2 样品中 Sc 的误差甚至高于 50%。Whitty-Léveillé et al. (2016) 在 Sc 的测定过程中也发现, 使用 ICP-MS 测定 Sc 存在明显的干扰, 主要是 H、B、C、N、O、F 和 Si 等基质成分会形成复杂的分子

离子, 在 m/z 45 处产生信号, 妨碍了复杂基质中 Sc 的测定。因此我们在使用本方法进行稀土元素测试时, 需要非常谨慎考虑 Sc 的测试数据。

综上所述, 实验结果整体上与参考值在误差范围内一致, 可以证明本方法的可靠性, 且测试结果具有较低的 RSD 也能够证实本方法的再现性, 因此, 193 nmArF 激光剥蚀系统与 ICP-MS 联用可用于硅酸盐岩石熔融玻璃中稀土元素的分析。

3 华南木子店地区地质样品的应用实例

华南木子店地区位于北大别造山带, 秦岭-大别造山带的中北部, 主要为高温超高压麻粒岩带(邱啸飞等, 2022)。北大别构造带被认为是扬子

克拉通北缘卷入造山带的部分,可能代表了扬子克拉通下地壳岩石及其部分熔融的产物(邱啸飞,2022;邱啸飞等,2024)。已有研究对该地区出露的TTG片麻岩开展了锆石U-Pb定年和Hf同位素测试以及全岩主、微量元素分析,结果显示锆石的U-Pb年龄为~2.5-2.4 Ga,相应的锆石 $\varepsilon_{\text{Hf}}(t)$ 值为-25.2~-19.9,且两阶段Hf模式年龄为4.25~3.98 Ga,表明了北大别山木子店片麻岩的原岩是由冥古宙地壳改造形成的。此外,Wang D et al.(2023)也对该地区出露的TTG片麻岩展开了系统的研究,结果显示最古老锆石的U-Pb年龄分别为 3806 ± 28 Ma和 3772 ± 25 Ma,相应的锆石的 $\varepsilon_{\text{Hf}}(t)$ 值分别为 -2.6 ± 1.0 (2SD)和 -3.2 ± 1.3 ,此外,全岩 $\mu^{142}\text{Nd} = -8.3 \pm 2.3$ 和 -6.3 ± 2.4 { $\mu^{142}\text{Nd} = 10^6 \times (\frac{\text{样品}}{(\text{Nd}^{142}/\text{Nd}^{144})_{\text{标样}}} - 1)$ },表明该地区~3.8 Ga的TTG片麻岩是由43~42亿年的玄

武质原始地壳的部分熔融形成。因此,高效、系统地研究该地区古老岩石成分对于了解地球早期形成与演化以及该地区的演化历史均有重要价值,尤其对于稀土元素的分析可以为该地区岩石的物质来源进行约束,并且可以从元素分配和迁移来认识地质构造的形成和发展历史,并有助于地质界限的划分。同时,也进一步验证本实验建立的利用193 nm ArF准分子LA-ICP-MS测定熔融玻璃片样品进行微量元素分析的测试方法在地质样品中的可靠性及适用性。本研究选取了木子店地区三个代表性的岩石样品为研究对象(其中M2-14、M2-68为基性斜长角闪岩样品,M2-75为超基性岩,表3),将岩石样品通过上述方法进行处理分析,再选取相同样品SN-ICP-MS溶液法的分析结果作为对照,讨论本测试方法的可靠性。

从表4可以看出,本实验建立的方法与SN-

表3 木子店样品熔融玻璃主量元素XRF测定结果(%)

Table 3 Results of XRF determination of the main element of molten glass from Muzidian samples (mass %)

样品号	岩性	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	烧失量	总量
M2-14	基性斜长角闪岩	46.68	3.748	13.14	17.31	0.28	5.26	8.47	2.90	1.176	0.380	0.20	99.55
M2-68	基性斜长角闪岩	47.42	0.618	8.43	13.12	0.21	16.13	9.03	0.98	1.994	0.169	1.33	99.42
M2-75	超基性岩	44.87	0.415	9.00	10.29	0.14	20.83	5.64	0.45	4.831	0.191	1.82	98.48

表4 采用本研究建立的方法和SN-ICP-MS法测试的木子店样品稀土元素组成($\times 10^{-6}$)

Table 4 REE composition of Muzidian samples measured by the method established in this study and SN-ICP-MS method ($\times 10^{-6}$)

元素	M2-14				M2-68				M2-75			
	LA-ICP-MS法	SN-ICP-MS法	相对偏差	偏差允许	LA-ICP-MS法	SN-ICP-MS法	相对偏差	偏差允许	LA-ICP-MS法	SN-ICP-MS法	相对偏差	偏差允许
			RD(%)	限Y _c (%)			RD(%)	限Y _c (%)			RD(%)	限Y _c (%)
Sc	33.93	35.82	5.28	21.81	26.19	26.32	0.47	22.79	24.70	24.36	-1.42	23.01
Y	54.01	52.37	-3.13	20.13	15.30	14.76	-3.63	24.93	10.86	11.27	3.57	26.37
La	33.24	34.63	4.02	21.89	20.45	21.14	3.28	23.76	10.75	11.24	4.37	26.41
Ce	77.56	83.88	7.53	18.89	44.88	44.55	-0.74	20.79	24.07	26.16	7.98	23.28
Pr	10.73	12.25	12.35	26.42	5.10	5.56	8.14	29.77	3.27	3.37	2.95	31.93
Nd	48.99	49.02	0.05	20.47	22.35	22.35	0.01	23.4	14.20	14.20	0.02	25.24
Sm	11.73	11.65	-0.63	26.04	4.29	4.26	-0.69	30.6	2.93	2.96	0.95	32.49
Eu	3.11	3.18	2.30	32.19	1.15	1.21	4.85	37.51	0.65	0.65	0.03	40.95
Gd	11.37	11.21	-1.37	26.17	3.70	3.62	-2.18	31.33	2.53	2.53	0.00	33.25
Tb	1.76	1.77	0.41	35.16	0.50	0.52	3.85	42.52	0.32	0.36	10.78	45.37
Dy	10.95	10.67	-2.63	26.33	3.03	3.03	0.01	32.32	2.05	2.15	4.49	34.34
Ho	2.23	2.04	-9.56	33.89	0.61	0.56	-8.21	41.3	0.42	0.42	0.14	43.68
Er	6.20	5.60	10.79	28.86	1.66	1.53	-8.22	35.48	1.18	1.14	-3.13	37.38
Tm	0.85	0.79	-6.95	39.29	0.21	0.21	-1.25	48.27	0.15	0.15	1.28	50.64
Yb	5.69	5.16	10.23	29.27	1.50	1.34	11.68	36.03	1.09	1.04	-4.77	37.85
Lu	0.83	0.76	-9.25	39.40	0.21	0.20	-5.77	48.36	0.15	0.16	6.91	50.73

ICP-MS方法在稀土元素分析中,除极个别元素的相对偏差高于10%~12%外,其余大多数元素的分析结果在10%的误差(RD)范围内一致,均远低于偏差允许限,因此本方法可以满足全岩稀土元素分析的精度和准确度要求。

4 结论

(1)本研究通过193 nm ArF纳秒准分子激光剥蚀系统与电感耦合等离子体四级杆质谱仪连用,在激光束斑150 μm、频率20 Hz、能量密度5 J/cm²的条件下对样品熔融玻璃进行稀土元素分析。证明了该方法对XRF主量元素分析所使用的硼酸盐熔融玻璃片的稀土元素测定是可行的。通过对比,本研究确定了Ca为元素内标,NIST612标准玻璃为外标可能是最佳的校正方案。

(2)该方法测定了多种岩性常见标样的熔融玻璃片样品,稀土元素测定值与标准值相对偏差在10%以内,且单个样品的相对标准偏差也在10%以内,验证了该方法的准确性和精度。

(3)与飞秒激光器相比,该方法虽然在过渡金属元素分析方面有所欠缺,但对于稀土元素可以得到相似精度和准确度的结果。

(4)在实际应用方面,该方法同传统溶液法SN-ICP-MS得到的数据相对偏差在10%以内,证明该分析技术可以满足进行快速稀土元素定量分析的需求。而且该方法可以直接对XRF主量元素分析所使用的硼酸盐熔融玻璃片进行分析,避免了重新制备微量元素测试样品的步骤,且本文提出的方法对样品状态要求较低,样品可以长期保存,可以对制备的样品进行重复分析。因此,该方法对于大量天然地质样品稀土元素的快速分析有较大的潜在价值和较好的应用前景。

参考文献:

- 龚仓,丁洋,陆海川,卜道露,王立华,熊韬,张志翔.2021.五酸溶样-电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中的稀土等28种金属元素[J].岩矿测试,40(3):340-348.
- 柯于球,郭伟,靳兰兰,胡圣虹.2017.微体古化石LA-ICP-MS稀土元素微区分析与成像[C].第十六届全国稀土分析化学学术研讨会论文集,12.
- 李大勇,朱志雄,李靖,王亮.2020.X射线荧光光谱法半定量分析高烧失量矿物的准确度研究[J].岩矿测试,39(1):135-142.
- 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[J].科学通报,58(36):3753-3769.
- 刘玉纯,林庆文,马玲,梁述廷.2018.粉末压片制样-X射线荧光光谱法分析地球化学调查样品测量条件的优化[J].岩矿测试,37(6):671-677.
- 马生凤,赵文博,朱云,孙红宾,王蕾,温宏利.2018.碘化氨除锡后封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱测定锡矿石中的共生和伴生元素[J].岩矿测试,37(6):650-656.
- 邱啸飞,陈伟雄,徐大良,赵小明,童喜润.2022.扬子陆核崆岭杂岩太古宙地壳演化[J].华南地质,38(1):56-66.
- 邱啸飞.2022.扬子克拉通北部前泥盆纪地壳演化:来自碎屑锆石U-Pb和Hf同位素证据[J].地质学报,96(11):3784-3798.
- 邱啸飞,彭练红,孔令耀,邓新,王达,陈伟雄,吴年文,童喜润,田洋,牛志军.2024.北大别构造带始太古代片麻岩的发现[J].地球科学,49(11):3960-3970.
- 吴波,吴治君,赵明峰,彭慈刚,斯恩智,周克林,杨恩林,潘有良,陆建宝.2024.贵州百色金矿床石英微量元素和H-O同位素地球化学特征及其矿床成因意义[J].华南地质,40(4):633-645.
- 吴磊,刘义博,王家松,吴良英,张楠,王娜.2018.高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定锰矿石中的稀土元素前处理方法研究[J].岩矿测试,37(6):637-643.
- 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[J].岩矿测试,34(5):503-511.
- 杨晶晶,王英,付立,王瑛琦.2025.电感耦合等离子体质谱法测定内蒙古通辽地区生活饮用水中23种重金属元素[J].实验室检测,3(1):5-8.
- 曾美云,何启生,邵鑫,杨小丽.2022.全自动石墨消解-电感耦合等离子体质谱法测定岩石样品中稀土元素[J].华南地质,38(4):708-714.
- 张晨西,苗琦,倪倩.2016.地质全岩样品LA-ICP-MS整体分析的前处理方法[J].矿物岩石地球化学通报,35(3):479-486+401.
- 张德贤,戴塔根,胡毅.2012.磁铁矿中微量元素的激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱分析方法探讨[J].岩矿测试,31(1):120-126.
- 张志喜,黄惠琴.2014.电感耦合等离子体质谱法测定地球

- 化学样品中的银、砷、锑、铋[J].中国无机分析化学,4(1):46-49.
- 赵小刚,樊新胜,刘雅囡.2021.基于XRF分析的土壤中重金属元素调查[J].自然科学,9(5):828-836.
- Beauchemin D. 2002. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 74(12): 2873-2894.
- Catlos E J, Sorensen S S, Harrison T M. 2000. Th-Pb ion-microprobe dating of allanite[J]. American Mineralogist, 85(5-6): 633-648.
- Cotta A J B, Enzweiler J. 2012. Classical and New Procedures of Whole Rock Dissolution for Trace Element Determination by ICP - MS[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 36(1): 27-50.
- Eggins S M. 2003. Laser Ablation ICP-MS Analysis of Geological Materials Prepared as Lithium Borate Glasses[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 27(2): 147-162.
- Gaspar M, Knaack C, Meinert L D, Moretti R. 2008. REE in skarn systems: A LA-ICP-MS study of garnets from the Crown Jewel gold deposit[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72(1): 185-205.
- Glaus R, Kaegi R, Krumeich F, Günther D. 2010. Phenomenological studies on structure and elemental composition of nanosecond and femtosecond laser-generated aerosols with implications on laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Spectrochimica Acta, Part B, 65(9-10): 812-822.
- 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 Li₂B₄O₇ and Calibrated Without Matrix-Matched Standards[J]. 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[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 40(1): 5-27.
- Jochum K P, Scholz D, Stoll B, Weis U, Wilson S A, Yang Q C, Schwalb A, Börner N, Jacob D E, Andreæ M O. 2012. Accurate trace element analysis of speleothems and biogenic calcium carbonates by LA-ICP-MS[J]. Chemical Geology, 318-319: 31-44.
- Koch J, Günther D. 2007. Femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements and remaining problems[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 387(1): 149-153.
- Kuhn H R, Günther D. 2004. 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, 19(9): 1158-1164.
- Liao J L, Sun X M, Li D F, Sa R NLu Y, Lin Z Y, Xu L, Zhan R Z, Pan Y G, Xu H F. 2019. New insights into nanostructure and geochemistry of bioapatite in REE-rich deep-sea sediments: LA-ICP-MS, TEM, and Z-contrast imaging studies[J]. Chemical Geology, 512: 58-68.
- Lichte F E. 1995. Determination of Elemental Content of Rocks by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 67(14): 2479-2485.
- Liu Y H, Xue D S, Li W J, Wang Z Q, Liang Y, Guo S, Wan B. 2024. Trace elements determination by femtosecond LA-ICP-MS of 10 mg extraterrestrial geological samples prepared as lithium borate glasses[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 39(11): 2728-2736.
- Liu Y S, Gao S, Hu Z C, Gao C G, Zong K Q, Wang D B. 2009. Continental and Oceanic Crust Recycling-induced Melt-Peridotite Interactions in the Trans-North China Orogen: U-Pb Dating, Hf Isotopes and Trace Elements in Zircons from Mantle Xenoliths[J]. Journal of Petrology, 51(1-2): 537-571.
- Liu Y S, Hu Z C, Gao S, Günther D, Xu J, Gao C G, Chen H H. 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard[J]. Chemical Geology, 257(1-2): 34-43.
- Liu Y S, Hu Z C, Li M, Gao S. 2013. Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples[J]. Chinese Science Bulletin, 58(32): 3863-3878.
- Münker C. 1998. Nb/Ta fractionation in a Cambrian arc/back arc system, New Zealand: source constraints and application of refined ICPMS techniques[J]. Chemical Geology, 144(1-2): 23-45.
- 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 interna-

- tional reference materials[J]. Canadian Mineralogist, 41(2): 293-305.
- Ødegård M, Dundas S H, Flem B, Grimstvedt 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 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 362(5): 477-482.
- Ødegård M, Hamester M. 1997. Preliminary Investigation into the Use of a High Resolution Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer with Laser Ablation for Bulk Analysis of Geological Materials Fused with $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [J]. Geostandards Newsletter, 21(2): 245-252.
- 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[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57(2): 475-482.
- Peters D, Pettke T. 2017. Evaluation of Major to Ultra Trace Element Bulk Rock Chemical Analysis of Nanoparticulate Pressed Powder Pellets by LA - ICP - MS[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 41(1): 5-28.
- Rusk B. 2009. Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues[J]. Economic Geology, 104(4): 601-602.
- Vikentiev I V, Abramova V D, Ivanova Y N, Tyukova E E, Kovalchuk E V, Bortnikov N S. 2016. Trace elements in pyrite from the Petropavlovsk gold-porphyry deposit (Polar Urals): Results of LA-ICP-MS analysis[J]. Doklady Earth Sciences, 470(1): 976-980.
- Wang D, Qiu X F, Carlson R W. 2023. The Eoarchean Muzidian gneiss complex: Long-lived Hadean crustal components in the building of Archean continents[J]. Earth and Planetary Science Letters, 605: 118037.
- Whitty-Léveillé L, Drouin E, Constantin M, Bazin C, Larivière D. 2016. Scandium analysis in silicon-containing minerals by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 118: 112-118.
- Wu S T, Audétat A, Jochum K P, Wang H, Chen J Y, Stoll B, Zhang C, Bao Z A, Yang S Y, Li C F, Wang X F, Xu C X, Xu L, Huang C, Xie L W, Yang Y H, Yang J H. 2022. Three Natural Andesitic to Rhyolitic Glasses (OJY - 1, OH - 1, OA - 1) as Reference Materials for In Situ Microanalysis[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 46(4): 673-700.
- Wu S T, Karius V, Schmidt B C, Simon, K, Worner G. 2018. Comparison of Ultrafine Powder Pellet and Flux - free Fusion Glass for Bulk Analysis of Granitoids by Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 42(4): 575-591.
- Yang M, Yang Y H, Evans N J, Xie L W, Huang C, Wu S T, Yang J H, Wu F Y. 2020. Precise and Accurate Determination of Lu and Hf Contents, and Hf Isotopic Compositions in Chinese Rock Reference Materials by MC - ICP - MS[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 44(3): 553-565.
- Yu Z S, Robinson P, McGoldrick P. 2001. An Evaluation of Methods for the Chemical Decomposition of Geological Materials for Trace Element Determination using ICP-MS[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 25(2-3): 199-217.
- Yuan C G, Liang P, Zhang Y Y. 2011. Determination of trace silver in environmental samples by room temperature ionic liquid-based preconcentration and flame atomic absorption spectrometry[J]. Microchimica Acta, 175(3-4): 333-339.
- Zhang C X, Hu Z C, Zhang W, Liu Y S, Zong K Q, Li M, Chen H H, Hu S H. 2016. Green and Fast Laser Fusion Technique for Bulk Silicate Rock Analysis by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 88(20): 10088-10094.
- Zhang S Y, Zhang H L, Hou Z H, Ionov D A, Huang F. 2019. Rapid Determination of Trace Element Compositions in Peridotites by LA - ICP - MS Using an Albite Fusion Method[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 43(1): 93-111.
- Zhu L Y, Liu Y S, Hu Z C, Hu Q H, Tong X R, Zong K Q, Chen H H, Gao S. 2013. Simultaneous Determination of Major and Trace Elements in Fused Volcanic Rock Powders Using a Hermetic Vessel Heater and LA - ICP - MS[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 37(2): 207-229.
- Zou W W, Yue C L, Zhao Z L, Zhang Q J, Zhou L L, Xu Z F. 2018. Determination of silver in copper concentrate by microwave digestion-flame atomic absorption spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 38(9): 59-62.