

文章编号: 0254-5357(2007)03-0171-05

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 熔融玻璃-激光剥蚀等离子体质谱法测定 水系沉积物国家标准定值样品中微量元素

姜劲锋¹, 徐鸿志², 郭伟¹, 柳小明³, 胡圣虹^{1*}

- (1. 中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北 武汉 430074;
2. 山东理工大学分析测试中心, 山东 淄博 255049;
3. 西北大学大陆动力学国家重点实验室, 陕西 西安 710069)

摘要: 建立了激光剥蚀等离子体质谱法直接测定 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 熔融玻璃中微量元素的分析方法。详细讨论了内标元素的选择及 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 熔融玻璃的均一性、背景空白对分析测定的影响。以 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 熔融玻璃中低同位素丰度的 ^6Li 作内标, 水系沉积物国家标准参考物质熔融玻璃建立多元素标准校正曲线, 用于标准参考物质及水系沉积物定值样品的分析, 测定值与标准值或溶液雾化等离子体质谱结果比较, 具有较好的一致性。

关键词: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 熔融玻璃; 激光剥蚀等离子体质谱法; 微量元素; 水系沉积物国家标准样品
中图分类号: O657.63; P736.41 **文献标识码:** A

Determination of Trace Elements in National Reference Stream Sediment Samples by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Fusion Glass Sample Preparation

JIANG Jin-feng¹, XU Hong-zhi², GUO Wei¹, LIU Xiao-ming³, HU Sheng-hong^{1*}

- (1. State Key Laboratory of Geo-processing and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;
2. Analysis and Testing Center, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China;
3. State Key Laboratory of Continental Dynamics, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: A direct determination of trace elements in stream sediment samples by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS) with $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ fusion glass sample preparation was developed. The low abundance isotope of lithium (^6Li) in the flux was selected as internal standard. The effects of homogenization of fusion glasses and the flux blank on the analytical signals were discussed. Multi-standard calibration was used with fusion stream sediment reference glasses to quantify the trace elements in sediment samples. The proposed method has been applied to the direct analysis of trace elements in National Standard Reference Materials and stream sediment samples. The analytical results are in good agreement with certified values and those from conventional ICPMS determinations.

Key words: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ fused glass; laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS); trace element; National Standard Reference stream sediment sample

收稿日期: 2006-09-15; 修订日期: 2006-12-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20575061)

作者简介: 姜劲锋(1980-), 男, 湖北麻城人, 硕士研究生。E-mail: Jiangjinfeng@Gmail.com。

通讯作者: 胡圣虹(1964-), 男, 教授。E-mail: shhu@cug.edu.cn。

激光剥蚀等离子体质谱(LA - ICPMS)分析技术提供了对固体样品直接进行原位(*in situ*)、快速的多元素的实时(*real time*)分析,可有效地避免繁琐、耗时的湿法化学消解过程,具有高灵敏度和低检出限(亚 10^{-6} 级)、氧化物及多原子离子干扰少等特点。由于许多基体复杂的地质样品中存在难溶副矿物相(如富含副矿物的高级变质岩及花岗岩类岩石等,重稀土元素与难溶副矿物相具有较好的相溶性),采用常规的密闭溶样酸消解溶液雾化等离子体质谱法(ICPMS)进行多元素分析时,耗时长,且重稀土元素的测定值会偏低。LA - ICPMS 固体分析技术为解决这些问题提供了有效的途径。

块状样品或者薄片可以直接进行分析;粉末样品只需要制成压饼^[1-3]、玻璃熔饼^[4-8],或用凝胶固定的方式制成激光剥蚀的靶^[9]。通过电子探针(EPMA)、X 射线荧光光谱法(XRF)等其他技术测定样品中某种或某几种元素的含量,并以该元素作为内标,再结合相应的外标,即可实现对其他元素的校正。Raith 等^[10-11]对 LA - ICPMS 的定量校正问题进行了相关的研究。Fedorowich 等^[5]、ϕdegård 等^[6]利用 LA - ICPMS 直接分析了全岩熔融玻璃样品中的稀土和其他微量元素。Norman 等^[12]对美国国家标准局(NIST)玻璃标准物质的测定进行了研究。Günther 等^[7]以 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 熔融玻璃中的 Li 为内标、NIST 610 为外标,无需基体匹配标准测定了不同类型岩石样品中多元素。柳小明等^[13]采用 EPMA 测定了样品中的内标,研究了 193 nm LA - ICPMS 中元素和同位素分馏效应;罗彦等^[14]采用 XRF 法确定 Ca 为内标,有效地校正了灵敏度漂移、基体效应、激光剥蚀进样量及剥蚀效率的变化,用 LA - ICPMS 分析岩石样品中的稀土元素;徐鸿志等^[15]以 Al 为内标,采用 193 nm ArF 准分子 LA - ICPMS 技术测定富钴壳壳中的稀土元素。

本文以 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 熔融玻璃熔剂中低同位素丰度的 ^6Li 为内标,水系沉积物标准参考物质建立多元素标准系列,克服由于基体差异引起的元素分馏效应和基体效应,用于 8 个水系沉积物的定值研究,与溶液雾化 ICPMS 测定结果比较,具有较好的一致性。

1 实验部分

1.1 仪器

LSX - 200 紫外激光剥蚀系统(美国 Cetac 公司), Nd:YAG 激光器(266 nm,4 倍频,基础波长 1064 nm,最小空间分辨率为 10 μm)。

POEMS III 等离子体光谱/质谱仪(美国 Thermo Jarrell Ash - VG Elemental 公司)。

1.2 工作条件

用玻璃标准物质 NIST 610 进行仪器最佳化,通过调试激光剥蚀系统及 ICPMS 工作参数,使得元素 Co、La 和 Th 的信号灵敏度最大且变异系数最小,控制氧化物产率小于 1%,以使整个分析中氧化物的干扰可忽略不计。LA - ICPMS 工作参数见表 1。

表1 LA-ICPMS 工作条件
Table 1 Operating conditions of LA-ICPMS

ICPMS		激光剥蚀系统	
参数	设定值	参数	设定值
射频功率	1150 W	激光波长	Nd:YAG 266 nm
等离子体气流量	14 L/min	工作模式	Q - 开关
雾化器流量	1.02 L/min	最大脉冲能量	5 mJ
辅助气流量	1.0 L/min	能量稳定性	0.5% (RSD)
扫描次数	1	光束轮廓剖面	Flot - Top
采样深度	12 mm	激光脉冲宽度	<6 ns
扫描/读出	1 次	孔径直径	10 ~ 300 μm
积分时间	10 ms	线扫描速率	10 $\mu\text{m/s}$

1.3 实验方法

分别称取 0.5 g 粉末样品,加入 2.5 g $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、0.2 g LiF 和 0.2 g LiNO_3 及 0.1 g LiBr,混匀,置于高频熔样机上用铂坩埚熔制成玻璃熔片,待测。同样的方法制备样品空白和定值样品。

将样品置于激光样品室内,按表 1 的工作参数调节仪器。采用氩气作剥蚀物质的载气,以斑束直径为 60 μm 的激光按顺序依次对样品进行线扫描采样,扫描速率为 10 $\mu\text{m/s}$,并选用一个质量峰一点的跳峰方式采集数据。为校正灵敏度的短期漂移,实行每 10 个样品之后进行一次标准样品分析。瞬时信号的数据处理利用 Geopro 应用软件计算样品中各元素含量。

2 结果与讨论

2.1 内标元素的选择与均一化

在 LA - ICPMS 分析中,通常以 NIST 玻璃标准物质为外标,采用相对元素信号响应进行定量分析,这就要求事先采用其他的分析检测技术(如 XRF、EMPA 等)确定未知样品中内标元素的含量。本研究采用 LA - ICPMS 直接测定 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 熔融玻璃中多元素含量,以熔剂中的 Li 为内标进行元素信号的归一化。实验中样品的制备采用完全相同

的Li₂B₄O₇熔融基体,以有效地抑制基体干扰。内标元素的选择要求其行为能准确地反映被测元素的行为,且内标元素在被测样品不存在或含量较低时不影响测定,即外加的内标元素溶液的浓度在整个样品分析过程中保持相对的均一性。在Li₂B₄O₇熔融制成的标准和样品中,所加入的熔剂浓度是一个定值,熔融玻璃样品中Li的含量为8.26%(质量分数),而沉积物样品中Li的含量通常为10~100 μg/g,二者之比为0.0012。因此样品中Li的含量已不足以导致激光剥蚀时Li的分析信号的变化,即样品中Li的含量对熔融饼中Li的信号的影响可以忽略不计。Li的天然同位素有两个:⁶Li和⁷Li,其丰度分别为7.5%和92.5%。尽管由于质谱的质量歧视效应,使Li的灵敏度相对于中间质量数和质量数端的元素较低,但玻璃熔片中Li的含量(8.26%)可以满足其分析灵敏度的要求。实验所采用的ICPMS系统由于未设置模拟与脉冲采集方式的自动转换,如果选用⁷Li作内标,以脉冲方式采集,其计数极高甚至导致检测器计数饱和而无法准确测定,因此采用低同位素丰度的⁶Li作内标进行激光剥蚀的信号采集,可获得满意的分析信号。实际测定时,获得所有元素的信号强度与内标元素信号强度之比值,以此比值进行多元素标准工作曲线的绘制和未知样品中元素含量的测定。

为验证所制备样品的均一性及样品中Li的含量对分析测定的影响,实验随机选择5个熔饼样品,采用200 μm的剥蚀孔径,以线扫描方式进行激光剥蚀,扫描速率为50 μm/s,采样区域为横跨整个样品表面,获得的Li信号呈现一个均匀的平台,说明采用Li₂B₄O₇熔融所制备的样品具有较好的均一性。

2.2 Li₂B₄O₇ 熔融玻璃空白试验

熔剂Li₂B₄O₇的空白值直接影响分析的检出限,给测定结果带来不利影响。对于熔剂空白的分析,实验采用两种方法进行。一种是直接激光剥蚀熔饼空白,测定空白值;另一种是将熔饼空白切取一小块,用玛瑙研钵磨成74 μm(200目)的粉末,采用溶液雾化方式分析熔饼空白。从表2可以看出,除Be、V、Cr、Zn、Pb外, Li₂B₄O₇熔剂中其他元素的空白值较低,对测定不产生影响。

2.3 标准校正曲线

实验采用水系沉积物标准物质Li₂B₄O₇熔融玻璃进行多元素标准校正分析。此多元素标准校

正系列与未知样品具有相似的基体,熔剂空白校正可合并到校正曲线中,有效地抑制了基体效应,进而提高分析的准确度。根据水系沉积物系列标准样品中元素含量的分布,实验以GBW 07302、GBW 07303、GBW 07305、GBW 07307、GBW 07310等5个国家一级标准物质进行标准工作曲线的绘制。结果表明,所有元素的相关系数均在0.99以上,可满足样品中多元素同时分析的定量要求。

表 2 Li₂B₄O₇ 熔剂空白试验^①

Table 2 Determination of elements in Li ₂ B ₄ O ₇ flux blank			
元素	质量数	$w_B/(\mu g \cdot g^{-1})$	
		激光剥蚀	溶液雾化
Be	9	4.55	4.43
Sc	45	0.86	0.88
V	51	1.43	1.53
Cr	53	2.36	2.42
Co	59	0.43	0.40
Ni	60	0.46	0.48
Cu	65	ND	0.021
Zn	66	1.22	1.27
Ga	71	ND	0.037
Rb	85	ND	0.016
Sr	88	0.85	0.88
Y	89	ND	0.017
Zr	91	0.049	0.035
Nb	93	ND	0.0048
Cs	133	ND	0.0010
Ba	135	ND	0.0037
La	139	0.83	0.78
Ce	140	ND	0.013
Pr	141	ND	0.0074
Nd	146	ND	0.017
Sm	147	ND	0.0094
Eu	151	ND	0.0064
Gd	157	ND	0.011
Tb	159	ND	0.0054
Dy	161	ND	0.0058
Ho	165	ND	0.0043
Er	166	ND	0.0025
Tm	169	ND	0.0043
Yb	172	ND	0.0026
Lu	175	ND	0.0017
Hf	178	ND	0.0086
Ta	181	ND	0.016
Pb	208	2.88	2.64
Th	232	ND	0.0018
U	238	ND	0.0011

① ND表示未检出。

2.4 方法的检出限

在选定的工作条件下,采集激光未剥蚀时载气的空白信号,并以空白信号的3倍标准偏差所对应的信号响应计算34个元素的检出限(L_D ,见表3)。

表 3 方法的检出限

Table 3 Detection limits of the method					
元素	$L_D/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$	元素	$L_D/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$	元素	$L_D/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$
Sc	316	Nb	57.6	Ho	40.2
V	341	Cs	442	Er	67.0
Cr	974	Ba	263	Tm	32.7
Co	144	La	27.5	Yb	139
Ni	305	Ce	54.2	Lu	22.8
Cu	153	Pr	24.3	Hf	175
Zn	457	Nd	132	Ta	28.2
Ga	178	Sm	154	Pb	328
Rb	115	Eu	48.7	Th	37.4
Sr	35.8	Gd	238	U	41.6
Y	41.9	Tb	29.4		
Zr	72.3	Dy	137		

表3结果表明,除Cr外,绝大部分元素的检出限为22.8~457 ng/g,能够满足微区分析多元素的定量要求。

2.5 方法的准确度

采用水系沉积物国家一级标准物质(GBW 07304、GBW 07306、GBW 07309),以Li₂B₄O₇玻璃熔融的方法测定各元素的含量。由表4结果可见,测定值与标准值相符。

表4 水系沉积物标准参考物质的测定^①
Table 4 Analytical results of elements in National Standard Reference stream sediment samples

元素	质量数	w _B /(μg·g ⁻¹)					
		GBW 07304		GBW 07306		GBW 07309	
		测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值
Sc	45	17.4(3.84)	15.4±1.6	16.5(2.41)	17±2	10.9(2.45)	11.1±0.8
V	51	121.3(5.43)	118±9	149(2.95)	142±12	95.2(3.72)	97±8
Cr	53	78.6(9.58)	81±9	184(5.67)	190±24	89.6(4.8)	85±10
Co	59	18.2(9.01)	18±3	26.8(10.34)	24.4±3	13.5(6.69)	14.4±1.8
Ni	60	41.4(7.47)	40±5	83.1(8.29)	78±7	30.8(6.43)	32±4
Cu	65	37(5.12)	37±4	378(10.11)	383±18	32.2(8.29)	32.1±3
Zn	66	108(1.62)	101±15	136(7.69)	144±10	81.1(4.44)	78±5
Ga	71	20.8(2.86)	20.5±1.5	15.1(5.21)	16.7±0.8	16.2(8.47)	14±0.9
Rb	85	138(6.74)	130±10	110(6.46)	107±8	78.6(6.92)	80±4
Sr	88	138(6.54)	142±18	270(9.53)	266±28	158(2.98)	166±14
Y	89	25.7(3.15)	26±4	23.1(3.1)	20±3	28.9(3.02)	27±3
Zr	91	182(5.8)	188±16	172(2.24)	170±12	375(1.86)	370±31
Nb	93	18.2(3.63)	18±4	11.8(7.08)	12±5	17.2(4.65)	18±3
Cs	133	10.2(5.63)	10±1	9.24(4.86)	9.1±1.4	5.4(7.04)	5.1±1.0
Ba	135	491(1.22)	470±60	318(1.32)	330±40	440(2.16)	430±27
La	139	41.8(0.82)	40±9	39.2(1.26)	39±8	52.4(2.37)	40±4
Ce	140	79.1(2.82)	78±4	67.1(2.55)	68±8	76.2(0.52)	78±9
Pr	141	9.27(5.87)	9.3±1.3	8.51(3.1)	8.4±0.6	9.42(3.01)	9.2±0.9
Nd	146	30.5(2.3)	32±4	32.8(2.68)	33±6	35.7(2.62)	34±3
Sm	147	6.74(4.62)	6.2±0.5	5.88(3.75)	5.6±0.6	6.08(2.29)	6.3±0.5
Eu	151	1.28(8.68)	1.31±0.13	1.51(11.29)	1.5±0.13	1.35(4.78)	1.33±0.09
Gd	157	4.68(6.28)	5±0.8	5.45(5.51)	5.5±0.9	5.41(6.35)	5.5±0.4
Tb	159	0.91(14.54)	0.9±0.16	0.68(8.84)	0.69±0.15	0.88(1.75)	0.87±0.13
Dy	161	4.62(7.98)	4.6±0.4	3.82(6.25)	3.8±10	5.22(2.4)	5.1±0.3
Ho	165	0.92(8.21)	1±0.2	0.82(9.08)	0.76±0.12	0.92(1.04)	0.96±0.08
Er	166	2.6(7.27)	2.5±0.4	2.23(12.92)	2.2±0.5	2.82(12.08)	2.8±0.3
Tm	169	0.46(7.09)	0.46±0.05	0.36(3.53)	0.35±0.07	0.46(6.65)	0.44±0.09
Yb	172	3.02(5.86)	2.9±0.4	2.21(4.85)	2.1±0.4	2.91(2.35)	2.8±0.4
Lu	175	0.41(8.14)	0.47±0.13	0.36(14.97)	0.34±0.08	0.43(4.82)	0.045±0.004
Hf	178	5.83(3.61)	5.8±1.2	5.01(6.48)	4.9±1.3	9.37(2.52)	9.7±1.6
Ta	181	1.56(3.56)	1.4±0.1	0.77(7.94)	0.75±0.08	1.14(4.11)	1.3±0.2
Pb	208	34(1.9)	30±7	28.1(2.54)	27±5	22.8(3.36)	23±4
Th	232	15.3(3.58)	14.6±1.4	8.89(4.8)	9±2.9	11.8(5.16)	12.4±1.0
U	238	2.48(7.32)	2.6±0.6	2.38(10.64)	2.4±0.5	2.51(14.53)	2.6±0.6

① 测定值均为3次测量的平均值;括号内数据为相对标准偏差(RSD/%)。

3 水系沉积物定值样品的测定

采用建立的玻璃多元素标准校正方法,以LA-ICPMS和溶液雾化ICPMS测定水系沉积物定值样品GBW 07321~GBW 07328中的多元素,表5结果表明,两种方法的测定值具有较好的一致性。

4 结语

采用Li₂B₄O₇熔融玻璃制样的方法,并选用熔剂中的⁶Li作内标,激光剥蚀等离子体质谱法可以准确地测定水系沉积物中的微量元素。采用基体匹配的方法,可有效地抑制基体效应,对于相同基体的样品可提高分析的准确度。建立的方法操作简便、快速。对于实际样品的分析应考虑高含量的Li、B的引入对仪器本身的影响。

5 参考文献

[1] Gray A L. Solid Sample Introduction by Laser Ablation for Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry[J]. *Analyst*, 1985, 110: 551-556.

[2] Imai N. Quantitative Analysis of Original and Powdered Rocks and Mineral Inclusions by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *Anal Chim Acta*, 1990, 235(2): 381-391.

[3] Perkins W T, Pearce N J G, Jeffries T E. Laser Ablation ICP-MS: A New Technique for the Determination of Trace and Ultra-trace Elements in Silicates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(2): 475-482.

[4] Lichte F E. Determination of Elemental Content of Rocks by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *Anal Chem*, 1995, 67: 2479-2485.

[5] Fedorowich J S, Richards J P, Jain J C, et al. A Rapid Method for REE and Trace Element Analysis Using Laser Sampling ICP-MS on Direct Fusion Whole-rock Glass[J]. *Chem Geol*, 1993, 106: 229-249.

[6] φdegård M, Dundas S H, Flem B, et al. Application of Double-focusing Magnetic Sector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer with Laser Ablation for Bulk Analysis of Rare Earth Elements in Rocks Fused with Li₂B₄O₇[J]. *Fresenius' J Anal Chem*, 1998, 362(5): 477-482.

[7] Günther D, Quadt A V, Wirz R, et al. Elemental Analysis Using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) of Geological Samples Fused with Li₂B₄O₇ and Calibrated without Matrix-matched Standards[J]. *Mikrochimica Acta*, 2001, 136: 101-107.

[8] φdegård M, Hamester M. 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 Li₂B₄O₇[J]. *Geostandards Newsletter*, 1997, 21: 245-252.

[9] Klemm W, Bombach G. A Simple Method of Target Preparation for the Bulk Analysis of Powder Samples by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS)[J]. *Fresenius' J Anal Chem*, 2001, 370: 641-646.

表 5 激光剥蚀 – ICPMS 和溶液雾化 – ICPMS 测定水系沉积物标准样品^①

Table 5 Analytical results of elements in National Reference stream sediment samples
by LA-ICPMS and solution nebulizer ICPMS

by LA-ICPMS and solution nebulizer ICPMS																	$w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
元素	质量数	GBW 07321		GBW 07322		GBW 07323		GBW 07324		GBW 07325		GBW 07326		GBW 07327		GBW 07328	
		激光剥蚀	溶液雾化	激光剥蚀	溶液雾化	激光剥蚀	溶液雾化	激光剥蚀	溶液雾化	激光剥蚀	溶液雾化	激光剥蚀	溶液雾化	激光剥蚀	溶液雾化	激光剥蚀	溶液雾化
Be	9	—	2.2	—	2.5	—	2.34	—	2.14	—	2.16	—	2.48	—	2.8	—	3.58
Sc	45	10.4(4.49)	9.75	12.0(6.17)	11.7	10.3(6.33)	11.2	6.75(3.21)	6.56	8.91(7.36)	8.44	11.4(3.44)	10.9	7.14(4.31)	7.45	7.95(6.92)	7.91
V	51	81.3(2.07)	79.5	98.8(2.11)	97.6	106(4.11)	102	52.8(1.67)	51.3	52.2(4.57)	52.9	80.2(2.74)	81.7	42.0(7.10)	44.2	45.1(3.91)	48.5
Cr	53	46.6(4.30)	45.2	67.4(4.12)	66.9	90.3(4.79)	95.8	35.1(3.49)	35.8	34.8(6.79)	36.4	140(4.22)	146	49.7(6.65)	44.8	46.6(15.19)	48.6
Co	59	54.0(3.13)	51.6	15.7(3.05)	15.8	15.5(3.36)	15.5	6.57(4.92)	6.66	11.7(5.71)	11.4	12.1(3.66)	12.2	13.4(7.59)	14.1	14.2(47.27)	10.2
Ni	60	53.4(2.77)	55.5	34.5(5.73)	32.5	47.8(5.36)	46.2	17.3(5.06)	16.3	24.5(9.09)	22.8	72.9(6.11)	72.3	28.6(6.41)	27.7	16.9(6.24)	16.7
Cu	65	5372(2.65)	5381	36.3(4.96)	36.3	37.2(5.87)	36.1	14.2(7.54)	16.2	23.7(10.41)	21.3	28.6(3.52)	27.4	232(1.00)	232	21.1(12.55)	23.3
Zn	66	703(1.90)	688	77.9(1.27)	77.3	165(5.27)	163	49.3(1.93)	49.7	83.5(7.66)	86.6	84.9(2.99)	81.2	103(2.63)	105	57.9(3.38)	54.3
Ga	71	12.8(2.22)	12.6	17.5(7.35)	17.1	16.2(2.42)	16.3	12.1(0.66)	12.1	12.3(3.09)	12.3	17.3(2.17)	17.1	12.5(3.99)	12.9	16.0(2.51)	15.5
Rb	85	91.7(2.64)	91.4	120(3.33)	115	116(5.79)	115	105(7.90)	107	102(7.45)	103	110(6.57)	117	133(5.24)	137	178(5.15)	184
Sr	88	328(1.16)	322	80.9(4.22)	75.4	58.8(5.12)	56.6	123(2.99)	121	139(3.52)	135	124(8.17)	115	202(2.70)	204	182(3.08)	173
Y	89	24.7(1.64)	24.8	26.6(4.47)	25.2	23.9(1.79)	23.6	22.8(1.78)	23.0	23.8(3.26)	23.9	32.6(2.72)	32.3	23.7(2.15)	23.1	26.8(3.06)	27.4
Zr	91	119(2.77)	122	199(5.95)	207	225(4.36)	224	221(2.61)	222	210(2.53)	212	293(2.67)	295	186(3.23)	188	240(3.18)	232
Nb	93	8.17(4.52)	8.24	15.5(4.56)	14.8	15.2(4.16)	15.4	16.1(2.10)	15.9	15.7(3.56)	15.8	15.8(2.94)	15.8	11.9(4.12)	11.9	13.1(3.34)	13.8
Cs	133	14.0(3.61)	14.3	9.29(2.02)	9.15	10.4(2.95)	10.7	7.75(2.56)	7.6	7.28(2.93)	7.3	12.2(4.62)	12.9	16.8(2.30)	17.0	17.2(6.26)	18.5
Ba	135	301(3.64)	312	402(2.62)	417	506(1.23)	511	361(3.25)	364	408(1.61)	408	486(1.57)	483	395(3.35)	405	457(2.32)	473
La	139	24.1(1.58)	24.7	38.3(1.72)	38.1	38.4(3.23)	37.1	34.9(1.58)	35.6	37.1(1.46)	37.7	47.8(5.81)	46.1	40.5(1.39)	40.8	48.2(3.62)	49.6
Ce	140	54.0(2.42)	54.5	71.1(3.86)	75.5	62.2(3.71)	66.8	72.5(1.69)	71.4	73.8(1.03)	73.2	88.7(5.51)	92.5	77.0(2.54)	77.0	96.4(3.76)	97.4
Pr	141	5.79(2.47)	5.57	7.69(2.37)	7.89	7.74(3.39)	7.75	7.59(2.88)	7.78	8.76(2.78)	8.36	10.2(6.78)	10.4	8.37(3.90)	8.54	10.7(5.01)	10.6
Nd	146	21.5(4.33)	22.4	30.2(3.30)	29.4	28.7(3.17)	28.4	27.5(2.31)	28.4	31.7(3.16)	30.1	43(2.67)	42.4	30.5(3.76)	30.0	36.7(4.82)	36.4
Sm	147	4.41(2.89)	4.59	5.86(2.74)	5.61	5.68(3.73)	5.61	5.90(4.97)	5.53	5.87(6.51)	5.51	7.56(3.26)	7.85	5.24(3.77)	5.43	6.97(4.00)	6.64
Eu	151	1.08(5.12)	1.12	1.24(3.23)	1.17	1.20(1.80)	1.20	0.90(3.84)	0.91	1.10(7.87)	1.08	1.57(7.55)	1.55	1.04(2.88)	1.02	1.01(6.74)	1.10
Gd	157	4.69(2.21)	4.59	4.83(1.29)	4.83	4.91(1.59)	4.85	4.54(2.31)	4.64	5.41(4.23)	5.08	6.41(4.74)	6.64	5.44(3.02)	5.19	6.07(6.73)	6.10
Tb	159	0.71(1.20)	0.71	0.79(3.66)	0.76	0.77(3.37)	0.77	0.65(7.01)	0.68	0.79(3.32)	0.77	0.97(4.33)	0.99	0.77(2.57)	0.77	0.96(5.28)	0.94
Dy	161	3.96(3.19)	3.97	4.31(3.10)	4.29	4.72(4.88)	4.51	3.97(1.22)	4.04	4.65(3.52)	4.56	5.60(4.17)	5.61	4.34(4.16)	4.30	4.71(4.76)	4.64
Ho	165	0.80(1.34)	0.81	0.83(5.15)	0.89	0.97(4.50)	0.94	0.82(3.86)	0.83	0.93(4.82)	0.92	1.16(4.28)	1.14	0.77(2.76)	0.81	0.93(2.15)	0.96
Er	166	2.26(2.42)	2.29	2.54(2.64)	2.55	2.52(2.77)	2.63	2.26(4.93)	2.43	2.68(3.77)	2.63	3.62(5.74)	3.42	2.75(5.83)	2.47	2.53(5.58)	2.72
Tm	169	0.31(5.32)	0.32	0.37(3.87)	0.37	0.34(4.60)	0.37	0.34(4.32)	0.36	0.43(4.45)	0.39	0.53(6.91)	0.51	0.35(2.84)	0.35	0.36(11.08)	0.41
Yb	172	2.22(1.17)	2.23	2.54(2.19)	2.60	2.40(2.55)	2.50	2.25(4.17)	2.43	2.81(3.83)	2.67	3.49(1.18)	3.45	2.36(4.84)	2.43	2.43(5.17)	2.69
Lu	175	0.32(3.23)	0.33	0.42(5.81)	0.41	0.41(2.06)	0.41	0.38(5.05)	0.38	0.43(1.86)	0.43	0.48(4.96)	0.51	0.35(4.34)	0.36	0.41(8.67)	0.47
Hf	178	3.83(8.91)	3.38	5.69(3.49)	5.57	6.37(3.36)	6.26	5.63(4.54)	5.86	5.32(3.79)	5.56	8.27(5.95)	8.37	5.27(3.57)	5.24	5.86(2.94)	6.07
Ta	181	0.60(3.82)	0.60	1.01(2.38)	1.01	1.14(2.43)	1.13	1.17(4.45)	1.25	1.17(5.91)	1.22	1.23(4.26)	1.18	1.12(4.53)	1.10	1.95(9.83)	1.90
Pb	208	964(1.29)	957	30.8(8.01)	32.7	67.8(5.02)	68.7	22.9(3.49)	23.6	33.6(3.87)	33.6	24.4(2.46)	24.3	128(4.09)	132	36.8(4.02)	36.8
Th	232	9.63(2.91)	9.84	14.9(4.39)	14.2	11.8(8.25)	12.6	13.5(3.63)	14.3	14.6(1.65)	14.2	16.2(4.40)	16.1	17.4(7.16)	19.3	27.1(6.53)	28.1
U	238	6.48(2.46)	6.58	2.93(8.85)	2.79	2.51(6.33)	2.72	3.13(2.33)	3.13	2.97(3.82)	2.94	2.96(4.31)	3.07	3.41(2.67)	3.39	4.62(4.58)	4.97

① 激光剥蚀 – ICPMS 测定值为每个玻璃熔片样品测定 5 个点的平均值;括号内数据为激光剥蚀测定结果的相对标准偏差(RSD/%);溶液雾化 – ICPMS 测定值为 5 次测定的平均值;“—”表示未检测。

[10] Raith A, Hutton R C. Quantitation Methods Using Laser Ablation ICP-MS Part 1: Analysis of Powders[J]. *Fresenius' J Anal Chem*,1994,350:242 – 246.

[11] Raith A, Godfrey J, Hutton R C. Quantitation Methods Using Laser Ablation ICP-MS Part 2: Evaluation of New Glass Standards[J]. *Fresenius' J Anal Chem*, 1996, 354:163 – 168.

[12] 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*,1996,20:247 – 261.

[13] 柳小明,高山,袁洪林,等. 193 nm LA – ICPMS 对国际地质标准参考物质中 42 种主量和微量元素的分析[J]. *岩石学报*,2002,18(3):408 – 418.

[14] 罗彦,刘勇胜,胡圣虹,等. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱测定岩石样品中稀土元素[J]. *地球科学——中国地质大学学报*,2001,26(5):508 – 512.

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