

激光探针电感耦合等离子体质谱在位测定微量元素方法研究*

徐平^{1,2} 关鸿² 孙敏² John Malps²

1. 岩石圈构造演化开放实验室, 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029; 2. 香港大学地球科学系.

1. *Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;*

2. *Department of Earth Sciences, Hong Kong University, Hong Kong, China.*

1999-08-11 收稿, 2000-03-20 改回.

Xu Ping, Guan Hong, Sun Min and John Malps. 2000. The methodology study of trace element in-situ analyses using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer. *Acta Petrologica Sinica*, 16(2):291~304

Abstract National Institute of Standards and Technology(NIST) Standard Reference Material(SRM) 610,612,614 glasses have been measured by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(LA-ICP-MS). The experiments are designed elaborately to optimal UV laser probe(266 nm) and ICP-MS operating conditions. The measurement results of 78 experiments of 25 groups in 5 days show that 30 trace elements in NIST612 have the statistic precision of about 4% when the ⁴⁴Ca was chosen as internal standard, meanwhile those elements of same NIST612 standard glass have the statistic precision of about 6% when the ²⁹Si was chosen as the internal standard. Good measurement accuracy of less than 10% which compared with certified data can also be acquired routinely when we measure the NIST610, NIST612 and NIST614 glasses using the NIST612 as the calibration reference material. The total relative statistic deviation of measurement can be deduced by two individual test statistic deviations. Choosing NIST612 as calibration reference material, we get total relative statistic deviation value of less than 10% of most trace elements both in NIST610(450μg/g) and in NIST612(40μg/g) when we choose ⁴⁴Ca as internal standard. By the contrast, we can get the total relative statistic deviation value of 15% to most of trace elements in NIST612 if we choose ²⁹Si as internal standard. It suggests that ⁴⁴Ca is better than ²⁹Si as the internal standard mass. Except to Ni, Sc, Rb, Zr, Sm, Gd and Pb, that most of trace elements have the total relative statistic deviation value of less than 20% in NIST614(0.8μg/g) which is a little higher than in NIST610 and NIST612 show that the measurement precision will deteriorate with the decreasing of concentration of measured element. High blank accounts for the bad Sc value and the interference of CaO may account for the bad Ni value. The bad precision of Rb, Zr, Sm, Gd and Pb may result from the memory effect of whole system which will be displayed more obviously when we analysis the low concentration elements.

Key words LA-ICP-Mass, Trace elements, Accuracy, Precision

摘要 利用 266 nm 紫外激光熔融电感耦合等离子体质谱仪,在最优化测试条件下,对标准玻璃样品 NIST612 中的 30 个微量元素进行了 5 天 25 组 78 次的测定。在采用最小二乘法拟合后,选用⁴⁴Ca 为内标计算的数据精密密度为 4% 左右;选用²⁹Si 为内标计算的数据精密密度为 6% 左右。以 NIST612 为外标,以⁴⁴Ca 和²⁹Si 为内标,分别测定微量元素浓度为 450μg/g 左右的 NIST610, 40μg/g 左右的 NIST612 以及微量元素浓度小于 1μg/g 的 NIST614 标准玻璃样品,与标样的标定值比较,数据的准确度绝大部分小于 10%。以 NIST612 为外标,选用⁴⁴Ca 为内标,根据测定 NIST612 和 NIST610 的数据的精密密度推导,激光探针电感耦合等离子体质谱法测定浓度为 450μg/g 左右的微量元素时,数据的精密密度小于 10%;测定浓度为 40μg/g 左右的微量元素时,大部分元素的数据精密密度也在 10% 以下;以 NIST612 为外标,选用²⁹Si 为内标,根据测定 NIST612 和 NIST614 的数据的精密密度推导,激光探针电感耦合等离子体质谱法测定浓度为 40μg/g 左右的微量元素时,绝大部分元素的数据的精密密度小于 15%;测定浓度大约在 0.8μg/g 左右的微量元素时,除 Ni,Sc,Rb,Zr,Sm,Gd,Pb 七个元素的精密密度较差外,其余 23

* 本文为国家自然科学基金(编号:49573176)、香港研究资助局(RGC HKU 510/96P 和 HKU 7110/97P)、香港大学研究和会议资助(CR-CG)资助。

第一作者简介:徐平,男,1965年9月生,高级工程师,大型仪器分析。E-mail:xuping100@hotmail.com

个元素的数据精密度的 20% 以下。空白背景值较高是导致 Sc 精密度的主要原因, Ni 元素精密度的差可解释为较高的空白背景和 CaO 干扰的综合结果。Rb, Zr, Sm, Gd, Pb 五元素在低浓度时数据精密度的急剧变差的原因可能与这几个元素的记忆效应有关。

关键词 激光探针; 微量元素; 准确度; 精密度的

中图分类号 P575.1

1 引言

Gray (1985) 指出利用激光束对样品表面高温熔融, 蚀物通过高纯氦气引入电感耦合等离子体质谱, 可以对矿物中微区的微量元素和同位素进行准确测定。此后, 许多研究者利用 Nd-YAG 激光器产生波长为 1064 nm 的红外激光, 对天然矿物和标准玻璃进行成分的测定研究, 这些研究成果表明采用硅酸盐玻璃作外标来标定天然矿物的方法是可行的。(Darke *et al.*, 1990; Jackson *et al.*, 1992; Fedorowich *et al.*, 1993; Jarvis and Williams, 1993; Jenner *et al.*, 1994; Feng R. *et al.*, 1994; Jeffries *et al.*, 1995; Morrison *et al.*, 1995; Hirata and Nesbitt, 1995; Shepherd and Cheney, 1995;)。由于紫外激光与透明无色矿物或无色标准玻璃具更好的藕合特性, 激光束斑的直径也可以小至 30 μm 以下, 因此, 现在激光探针的仪器开发以紫外激光为主。Norman (1996) 比较系统的研究了 266 nm 紫外激光探针电感耦合等离子体质谱仪微量元素测定的方法。在最优化仪器测试条件下, 采用 ^{42}Ca 作内标, Norman 等人测定了 NIST610, NIST612, NIST614 以及 NIST616 中的微量元素含量, 并对 266 nm 紫外激光探针方法的误差进行了理论上的探讨。之后, 以 NIST612 作外标, 以 ^{42}Ca 作内标, 测定了石榴石, 透辉石, USGS 玻璃等样品, 并与溶液电感耦合等离子体质谱法, X-射线荧光法, 中子活化法以及质子探针法的测定结果相比较, 得到了与其他方法相一致的分析结果。目前, 采用紫外激光电感耦合等离子体质谱法测定人造标准玻璃以及天然矿物的准确度一般在 10% 以内 (Paul *et al.*, 1997), 表明激光微探针电感耦合等离子体质谱法 (以下简称激光探针法) 是一种极具前景的微区微量元素分析方法。尽管至今对于用激光探针测定矿物中微量元素的方法进行了相当多的研究, 但是由于地质样品的复杂性, 在测定不同样品的过程中往往需要采用不同的内标元素, 另外对于有些样品, 可能有多个内标元素可以选用, 这样选用不同内标, 对微量元素测定所造成误差的影响程度的研究工作, 至今还未见报导。本文利用 266 nm 紫外激光探针, 在最优化仪器测试条件下, 选用 ^{29}Si , ^{44}Ca 为内标, 测定了 NIST610, NIST612, NIST614 标准玻璃样品中的微量元素, 取得良好的数据准确度, 还对选用不同元素作内标在浓度计算过程中产生的数据精密度的进行了比较, 并得出了该方法在测定不同含量级别的微量元素时数据的精密度的。

2 测试条件

测试是在香港大学地球科学系激光探针电感耦合等离子体质谱仪实验室完成的。其激光探针是由英国 FISIONS 公司制造的 UV MicroProbe。该激光探针选用 Continuum Minilite Nd-YAG 激光器, 激光器产生影响 1064 nm 红外激光, 经过 4 倍频后变成工作波长为 266 nm 的紫外激光。激光器输出的激光脉冲每次轰击的最大能量为 2 mJ, 脉冲宽度为 3~5 ns。电感耦合等离子体质谱仪为 FISIONS 制造的 PQ3 + "S"。采用由 FISIONS 公司提供的时间分辨模式软件 (Time-Resolved mode) 进行样品测定, 徐平等 (1999) 探讨了该仪器在时间分辨模式下进行锆石的铅-铅定年测定的方法, 并探讨了仪器的最优化测试条件。Norman (1996) 探讨了紫外激光探针在不同激光频率条件下 NIST610 玻璃标样中各质量数的每秒计数对时间的变化, 表明 4Hz 激光频率时, ^{232}Th , ^{140}Ce , ^{208}Pb , ^{42}Ca , ^{69}Ga , ^{66}Zn , 信号对时间的变化最平坦且各元素的信号走势最相一致。

本次试验的测试条件如下:

激光频率: 4Hz

激光模式: Q-switched Model

质谱仪探头的甄别器设置: 35

多道分析器的每道滞留时间: 20ms

跳峰脉冲计数及时间分辨模式: 3 channel/peak

射频功率: 1400W

反射功率: <2W

冷却气体: 13.3L/min

辅助气体: 1.6L/min

雾化气体: 1.07L/min

透镜组: L4, -57.5; L3, -0.2; L2, -30; C, 2.1; E, -312

极电压: -0.9V

采样时间: 50s

在该测试条件下, $^{232}\text{Th}^{16}\text{O}/^{232}\text{Th} = 0.4\%$ 。 ^{139}La 峰位的背景强度小于每秒 30 个计数。由于很低的 $^{232}\text{Th}^{16}\text{O}/^{232}\text{Th}$ 值, 氧化物分子等离子体对被测定微量元素的干扰可以忽略不计。在熔蚀坑直径 30 μm 时, 仪器的灵敏度为 1000 个计数每 $\mu\text{g/g}$ 。

3 测试结果和讨论

Paul (1997) 展示了采用时间分辨模式, 利用 ArF (193

nm)激光器在 5Hz 频率下对标准硅酸盐玻璃样品 ANU252 和不同基体的白钨矿 (CaWO_4) 样品的 ^{88}Sr , ^{43}Ca , ^{184}W , ^{180}W 的信号强度对时间片段的变化。指出通过截取内标元素的最高信号以后的片段,采用最小二乘法对被测元素信号与内标元素信号的比值进行拟合,可得到比仅把信号平均的方法更合理的测量精度。

表 1 为采用 NIST612 标准玻璃为外标,选用不同内标测定 NIST610, NIST612, NIST614 标准玻璃的 30 个元素的测定结果,以及测定方法的检测限,数据的准确度,数据的精

密度。从表 1 可以看出,本试验的数据准确度小于 10%,与其他研究者的结果是一致的。另外,表 1 还可看出,激光探针方法在测定浓度大于 $40\mu\text{g/g}$ 的元素时,如选用 ^{44}Ca 为内标,数据的相对标准偏差除 Sc, Ni, Cs 三元素在 8% 以上, Co, Rb, Zr, Pb, U 五元素在 5% 至 8% 之间外,其余 22 个元素的相对偏差均在 5% 以下,表现出较好的精密度。

表 2 列出了以 NIST612 标准玻璃为外标,选用 ^{29}Si 和 ^{44}Ca 为内标,对 NIST612 标样本身进行的 5 天, 25 组, 共 78 次测定的数据的相对标准偏差。

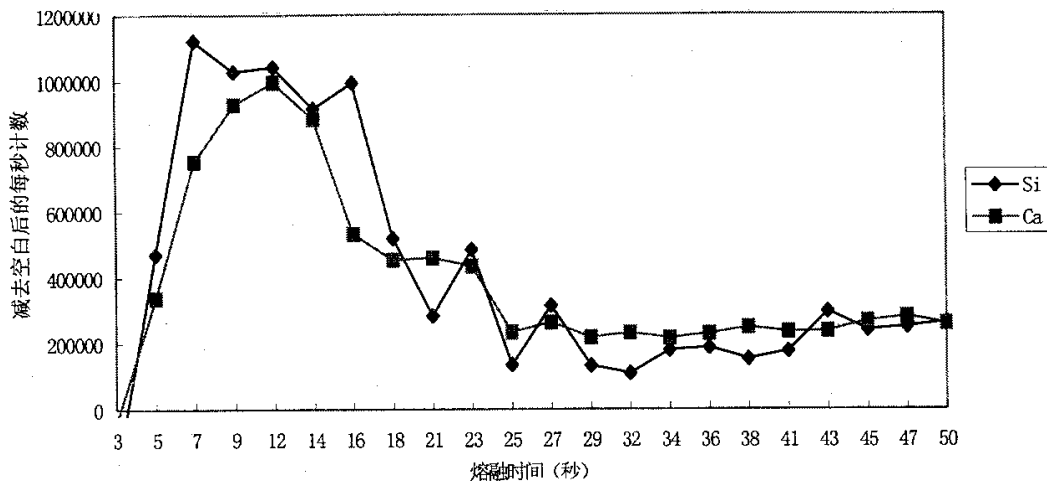


图 1a NIST612 标准玻璃样品采用时间分辨模式所测量的两个内标元素 ^{29}Si 和 ^{44}Ca 的信号随熔融时间的变化走势

Fig. 1a Intensity variation trend of mass ^{29}Si and ^{44}Ca as internal standard in NIST612 using acquisition of Time-Resolved Mode (TRM)

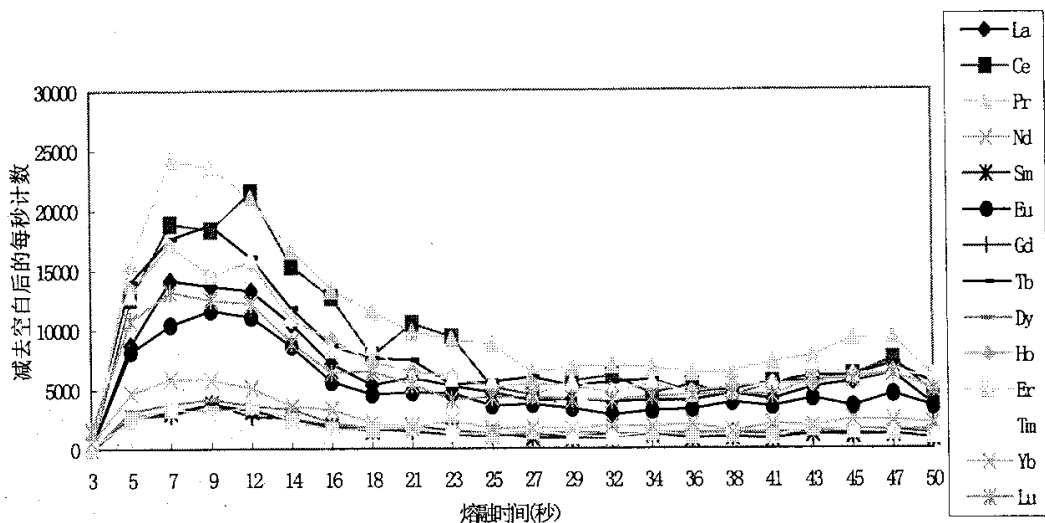


图 1b NIST612 标准玻璃样品采用时间分辨模式所测量 14 个稀土元素的信号随熔融时间的变化走势

Fig. 1b Intensity variation trend of mass of 14 REE elements in NIST612 using acquisition of TRM

表1 NIST612 标准玻璃为外标,选用不同内标测定 NIST610、NIST612、NIST614 标准玻璃的 30 个元素的测定结果,以及测
Table 1 The measurement results of 30 trace elements in NIST610, NIST612, NIST614 and the measurement detection

元素符号	质量数	610												
		标准玻璃的平均标定值及其相对偏差 *						⁴⁴ Ca 为内标				⁴⁴ Ca 为		
		NIST610	%sd	NIST612	%sd	NIST614	%sd	测定值 $\mu\text{g/g}$	准确度	标准偏差	n=18 %sd	测定值 $\mu\text{g/g}$	准确度	
Sc	45	450	0.6	39.1	1.3	2.03	12.31	n. d.					38.88	-0.55
V	51	444	1.57	38.2	2.4	1.03	6.79	n. d.					38.13	-0.19
Co	59	388	1.54	33	3.8	0.7	24.57	n. d.					32.90	-0.29
Ni	60	415	0.96	34.5	4.2	<3		n. d.					34.36	-0.40
Rb	85	431.1	2.6	31.63	1.9	0.82	3.66	468.9	8.77	16.88	3.60		31.45	-0.57
Sr	88	497.4	3.7	76.15	3	45.7	2.19	538.7	8.30	17.24	3.20		75.99	-0.21
Y	89	449.9	4.3	38.25	5.6	0.83	6.02	493.9	9.78	21.73	4.40		38.18	-0.18
Zr	90	439.9	1.8	35.99	3.5	0.95	7.37	456.7	3.82	19.11	3.90		35.94	-0.15
Nb	93	419.4	13.7	38.06	2.3	0.89	2.24	435.1	3.74	10.75	2.10		38.00	-0.17
Cs	133		n. d.	42.2	2.7	0.6	3.33	n. d.					42.10	-0.24
Ba	138	424.1	6.9	37.74	3.3	3.09	1.94	455.3	7.36	27.77	6.10		37.69	-0.14
La	139	457.4	15.8	35.77	6	0.71	2.82	439.5	-3.91	10.98	2.50		35.75	-0.06
Ce	140	447.8	3.8	38.35	4.3	0.79	1.27	452.6	1.07	15.39	3.40		38.37	0.06
Pr	141	429.8	7.0	37.16	2.5	0.78	2.56	447.8	4.19	15.86	3.30		37.12	-0.11
Nd	146	430.8	8.7	35.24	6.9	0.76	6.58	449.4	4.32	19.32	4.30		35.20	-0.10
Sm	147	450.5	4.6	36.72	7.2	0.73	4.11	459.2	1.93	16.53	3.60		36.71	-0.04
Eu	151	461.1	11.3	34.44	4.6	0.77	3.9	458.9	-0.48	22.49	4.90		34.38	-0.18
Gd	157	419.9	6.0	36.95	2.9	0.72	2.78	447.1	6.48	16.10	3.60		36.86	-0.24
Tb	159	442.8	5.1	35.92	7.5	n. d.		444.5	0.38	13.34	3.00		35.85	-0.20
Dy	163	426.5	4.2	35.97	2.3	0.77	7.79	469.1	9.99	17.36	3.70		35.90	-0.20
Ho	165	449.4	5.5	37.87	2.9	0.79	2.53	454.7	1.18	16.82	3.70		37.81	-0.15
Er	167	426.0	5.6	37.43	4	0.8	3.75	430.3	1.01	13.34	3.10		37.35	-0.22
Tm	169	420.1	4.6	37.55	3.3	n. d.		423.2	0.74	19.04	4.50		37.50	-0.14
Yb	174	461.5	6.6	39.95	7.2	0.76	7.89	461.4	-0.02	7.38	1.60		39.87	-0.21
Lu	175	434.7	7.1	37.71	5.2	0.77	3.9	439.1	1.01	10.10	2.30		37.66	-0.13
Hf	178	417.7	6.8	34.77	10.5	0.75	2.67	433.1	3.69	21.66	5.00		34.70	-0.21
Ta	181	476.6	20.6	39.77	5.4	0.86	4.65	458.8	-3.73	11.93	2.60		39.67	-0.26
Pb	208	413.3	3.7	38.96	4.7	2.32	1.72	n. d.					38.81	-0.39
Th	232	450.6	6.2	37.23	1.9	0.81	3.7	449.2	-0.31	21.56	4.80		37.15	-0.22
U	238	457.1	3.0	37.15	3.3	0.86	4.65	490.1	7.22	19.60	4.00		37.00	-0.40

定方法的检测限,数据的准确度,数据的精密度

limit, accuracy, precision using NIST612 as calibration reference material and using ^{29}Si and ^{44}Ca as internal standard

612						614					检测限 $\mu\text{g/g}$
内标		^{29}Si 为内标				^{29}Si 为内标					
标准偏差	n=78 %sd	测定值 $\mu\text{g/g}$	准确度	标准偏差	n=96 %sd	测定值 $\mu\text{g/g}$	准确度	标准偏差	n=18 %sd		
3.91	9.19	38.15	-2.44	3.82	10.00	13.15	547.92	4.75	36.09	0.7539	
1.86	4.83	37.65	-1.45	1.83	4.87	1.03	0.12	0.14	13.50	0.1116	
1.72	6.33	32.52	-1.45	1.69	5.20	1.87	166.88	0.39	20.62	0.1798	
5.98	18.37	33.59	-2.64	5.82	17.33	<3		0.56	-29.96	1.5005	
1.82	7.62	31.33	-0.94	1.80	5.75	0.48	-41.43	0.19	39.84	0.0363	
5.46	3.21	74.55	-2.11	5.35	7.17	45.98	0.61	3.11	6.77	0.0163	
3.97	4.01	37.36	-2.34	3.88	10.38	0.83	0.49	0.13	15.13	0.0229	
4.36	5.97	35.23	-2.11	4.26	12.10	6.00	531.96	4.45	74.12	0.0064	
2.74	4.02	37.31	-1.96	2.69	7.21	0.86	-3.19	0.11	12.36	0.0143	
2.14	8.58	41.82	-0.89	2.12	5.07	0.72	20.39	0.08	11.12	0.0044	
2.26	4.05	37.02	-1.92	2.22	5.98	3.17	2.64	0.31	9.66	0.0094	
3.72	5.52	35.09	-1.90	3.65	10.39	0.80	12.22	0.10	12.74	0.0122	
2.09	3.83	37.61	-1.93	2.05	5.45	0.80	1.10	0.07	9.13	0.0120	
2.70	3.93	36.49	-1.80	2.65	7.26	0.78	0.00	0.05	6.14	0.0039	
3.06	4.78	34.53	-2.01	3.00	8.68	0.84	11.12	0.20	23.09	0.0352	
3.29	4.31	36.00	-1.96	3.22	8.96	0.75	3.00	0.23	31.02	0.0325	
2.77	3.68	33.77	-1.94	2.71	8.03	0.79	2.61	0.09	11.28	0.0036	
3.73	5.28	36.22	-1.97	3.65	10.08	0.68	-4.97	0.28	41.28	0.1243	
3.30	3.82	35.13	-2.21	3.22	9.18	0.77		0.06	7.93	0.0000	
3.21	4.82	35.24	-2.02	3.15	8.93	0.79	2.31	0.13	16.92	0.0154	
3.51	3.69	37.03	-2.22	3.43	9.26	0.83	5.21	0.08	9.55	0.0145	
3.49	4.13	36.58	-2.26	3.41	9.32	0.90	12.81	0.20	21.88	0.0119	
3.26	3.33	36.76	-2.09	3.19	8.68	0.78		0.06	8.26	0.0166	
3.81	4.51	39.11	-2.10	3.73	9.53	0.88	16.07	0.14	15.95	0.0390	
3.24	4.24	37.03	-1.80	3.18	8.60	0.82	6.58	0.07	8.71	0.0044	
2.95	4.95	34.16	-1.76	2.90	8.49	0.69	-8.33	0.10	13.98	0.0059	
3.43	3.51	38.95	-2.06	3.36	8.61	0.82	-4.35	0.07	8.56	0.0127	
2.94	7.44	38.62	-0.88	2.91	7.53	2.30	-0.89	0.75	32.41	0.0476	
3.21	4.94	36.46	-2.07	3.14	8.61	0.83	2.34	0.09	10.98	0.0099	
1.76	7.65	36.72	-1.16	1.74	4.74	0.85	-0.85	0.10	11.52	0.0126	

表 2 NIST612 标准玻璃为外标,选用²⁹Si 和⁴⁴Ca 为内标,对 NIST612 标样本身进行的 5 天,25 组,共 78 次测定的数据的相对标准偏差

Table 2 The relative standard deviation of measurement results of 78 experiments of 25 groups in 5 days in NIST612 using NIST612 as calibration reference material and using ²⁹Si and ⁴⁴Ca as internal standard

⁴⁴ Ca			day-1					day-2					day-3	
	质量数	参考浓度	组 1	组 2	组 3	组 4	组 5	组 1	组 2	组 3	组 4	组 5	组 1	组 2
Sc	45.00	39.10	3.10	98.06	14.77	11.50	2.72	7.09	3.66	11.00	4.09	6.46	2.10	3.10
V	51.00	38.20	8.21	20.84	5.90	0.94	4.53	5.79	3.52	8.07	17.70	1.61	1.47	2.68
Co	59.00	33.00	6.70	26.24	5.82	2.87	4.67	0.09	6.51	7.64	21.90	5.45	1.42	1.27
Ni	60.00	34.50	4.90	140.54	15.50	9.73	3.49	21.47	14.30	22.71	44.37	23.83	6.05	15.93
Rb	85.00	31.63	13.88	8.70	8.02	0.22	11.11	0.09	6.01	4.29	43.78	7.53	2.44	6.83
Sr	88.00	76.15	2.11	2.52	0.36	5.13	2.64	0.33	1.56	4.49	4.94	3.99	1.61	3.43
Y	89.00	38.25	3.15	6.97	3.36	7.53	8.33	2.70	0.05	9.02	1.56	3.75	1.40	2.96
Zr	90.00	35.99	5.79	4.08	11.24	8.03	7.60	0.50	2.32	7.33	1.70	2.43	12.56	12.38
Nb	93.00	38.06	2.97	8.26	0.40	5.10	6.56	1.67	2.25	1.95	3.68	4.80	1.54	4.48
Cs	133.00	42.20	15.20	5.61	4.59	11.64	15.14	7.04	7.76	13.71	39.15	15.88	1.66	2.89
Ba	138.00	37.74	3.99	2.82	2.99	6.46	7.68	3.61	3.32	4.57	5.44	2.46	2.35	5.58
La	139.00	35.77	31.19	8.37	7.52	5.16	12.14	6.16	2.76	6.84	1.78	3.69	2.23	3.83
Ce	140.00	38.35	3.46	5.87	3.09	4.74	5.52	1.03	3.95	5.52	5.54	4.83	0.28	4.47
Pr	141.00	37.16	3.40	5.20	2.14	5.07	7.05	3.88	4.37	5.20	1.07	1.15	2.76	2.70
Nd	146.00	35.24	3.52	5.88	1.21	8.80	9.13	4.60	4.56	7.33	3.91	4.82	1.75	6.40
Sm	147.00	36.72	4.19	6.14	1.39	4.21	6.77	4.19	4.69	6.13	3.19	3.63	1.36	1.38
Eu	151.00	34.44	3.39	3.86	1.83	6.36	7.11	0.35	4.84	6.20	1.76	1.49	2.72	2.36
Gd	157.00	36.95	4.92	8.05	4.38	9.86	6.76	4.93	4.35	10.04	2.40	1.91	3.24	4.60
Tb	159.00	35.92	3.66	7.14	5.33	7.41	7.82	1.92	2.88	8.33	3.05	2.93	3.09	1.04
Dy	163.00	35.97	3.58	6.22	0.71	0.15	8.95	0.85	3.21	11.33	4.47	2.46	4.96	5.77
Ho	165.00	37.87	5.68	3.44	4.31	5.23	7.06	0.52	2.21	9.06	2.37	4.58	4.91	3.73
Er	167.00	37.43	4.35	1.82	9.04	3.16	9.60	1.04	2.32	8.43	4.34	4.99	2.63	3.43
Tm	169.00	37.55	5.68	4.26	1.63	4.88	10.07	0.48	1.53	10.10	2.95	2.00	3.98	1.80
Yb	174.00	39.95	5.64	3.48	4.07	11.50	5.10	5.76	4.01	10.13	0.37	2.92	2.79	3.58
Lu	175.00	37.71	11.83	5.37	4.76	4.86	9.76	0.02	2.61	10.12	1.34	3.90	3.40	3.26
Hf	178.00	34.77	12.51	4.61	7.40	1.31	12.96	2.54	3.93	6.83	3.89	4.10	3.93	4.57
Ta	181.00	39.77	3.38	5.53	8.02	4.95	10.21	3.28	2.94	6.19	2.12	3.05	3.32	1.66
Pb	208.00	38.96	17.01	5.03	4.97	8.50	4.94	0.62	15.11	8.30	28.18	10.04	1.40	3.81
Th	232.00	37.23	7.40	6.01	1.40	2.63	10.75	2.91	4.00	9.17	1.42	4.87	6.51	4.70
U	238.00	37.15	16.89	3.95	5.64	6.00	15.55	7.39	6.81	7.75	25.57	6.86	4.88	2.06

续表 2

Table 2 continued

⁴⁴ Ca	day-3			day-4					day-5					平均
	组 3	组 4	组 5	组 1	组 2	组 3	组 4	组 5	组 1	组 2	组 3	组 4	组 5	
Sc	7.55	1.04	7.25	3.62	5.38	1.68	3.87	5.60	8.23	3.14	8.49	1.27	4.94	9.19
V	1.71	3.99	2.35	0.38	3.35	2.79	4.57	3.19	1.47	5.53	3.74	5.06	1.37	4.83
Co	0.94	4.55	3.95	9.78	4.36	1.89	2.78	10.17	3.40	18.00	4.22	1.51	1.99	6.33
Ni	8.71	10.97	11.50	12.92	7.91	20.78	15.79	16.97	14.09	5.04	3.15	5.67	2.96	18.37
Rb	3.25	4.10	12.89	7.11	2.86	5.82	5.02	9.32	4.82	14.70	3.21	1.78	2.67	7.62
Sr	3.38	3.91	4.80	2.87	5.12	2.85	5.37	5.03	1.69	5.31	4.77	1.14	0.91	3.21
Y	3.98	3.11	3.05	6.03	4.81	3.67	5.33	7.20	4.68	5.45	0.96	0.03	1.22	4.01
ZR	5.94	2.44	6.67	2.70	3.69	9.54	2.08	6.93	2.85	4.46	24.07	0.52	1.39	5.97
Nb	3.84	5.61	5.46	1.48	4.10	4.70	9.32	4.75	4.24	8.25	2.02	1.43	1.55	4.02
Cs	6.46	4.93	2.68	3.67	5.59	3.94	4.76	5.57	7.15	19.14	3.32	3.55	3.48	8.58
Ba	1.80	2.77	3.52	1.26	7.73	2.00	5.45	6.84	5.48	4.89	3.78	2.75	1.74	4.05
La	4.84	0.74	1.67	4.04	3.39	3.24	2.47	4.29	9.04	5.26	2.09	1.08	4.13	5.52
Ce	2.11	4.88	3.39	3.85	2.36	4.79	4.97	8.99	4.28	2.69	1.56	3.03	0.51	3.83
Pr	3.84	2.43	5.43	2.75	4.30	2.99	3.70	3.95	4.22	10.42	5.59	3.19	1.59	3.93
Nd	5.89	1.94	2.67	10.96	6.41	1.28	4.06	3.03	5.57	7.86	1.06	5.43	1.54	4.78
Sm	2.33	1.79	3.39	9.59	4.71	2.56	6.25	8.71	5.68	3.15	4.07	3.17	5.15	4.31
Eu	2.94	1.45	4.25	2.10	5.62	2.15	4.70	7.89	7.95	3.33	4.78	1.75	0.72	3.68
Gd	6.71	0.83	0.85	0.62	8.33	3.24	3.09	12.85	11.10	2.66	4.13	4.37	7.82	5.28
Tb	3.39	3.06	1.16	4.09	3.22	1.61	4.51	7.12	4.76	4.37	1.38	1.62	0.54	3.82
Dy	5.37	3.85	5.18	1.55	3.02	12.12	3.15	12.89	7.21	10.17	0.87	0.44	1.93	4.82
Ho	5.87	2.68	1.20	6.24	3.13	1.59	2.30	7.12	4.39	2.07	0.76	0.84	0.89	3.69
Er	2.41	4.15	4.88	0.66	2.62	2.74	5.17	2.52	8.98	8.61	1.91	1.23	2.19	4.13
Tm	2.73	1.35	4.46	0.24	1.96	2.22	1.04	6.08	6.45	2.52	3.19	0.66	1.08	3.33
Yb	7.91	3.53	3.88	3.57	4.72	3.22	0.67	11.23	1.60	3.94	3.93	2.15	3.11	4.51
Lu	5.19	2.59	3.49	2.74	5.33	3.25	2.15	8.43	4.48	1.27	3.02	0.05	2.72	4.24
Hf	2.39	2.23	5.82	8.58	2.23	6.76	2.59	7.16	4.36	3.42	2.98	1.58	5.14	4.95
Ta	3.56	2.27	1.49	4.12	3.60	2.94	1.45	2.43	4.77	4.84	0.63	0.51	0.43	3.51
Pb	4.96	5.90	8.12	6.98	1.41	6.17	11.96	11.11	4.16	9.19	4.73	1.01	2.46	7.44
Th	9.14	3.07	6.68	3.54	4.52	4.85	0.40	8.21	3.40	3.02	9.32	3.81	1.67	4.94
U	3.66	3.58	13.90	10.99	3.57	1.24	6.33	0.80	7.72	2.61	7.24	8.95	1.23	7.65

续表 2

Table 2 continued

²⁸ Si	质量数	参考浓度	day-1					day-2					day-3	
			组 1	组 2	组 3	组 4	组 5	组 1	组 2	组 3	组 4	组 5	组 1	组 2
Sc	45.00	39.10	34.74	96.64	13.18	12.20	10.29	5.54	3.13	13.24	19.13	8.43	2.19	2.43
V	51.00	38.20	21.53	22.40	0.13	3.47	3.86	2.52	1.83	5.93	5.77	1.81	1.90	0.42
Co	59.00	33.00	22.46	25.30	1.09	0.22	8.36	3.05	6.92	7.17	2.32	5.78	4.41	1.27
Ni	60.00	34.50	38.58	139.36	10.86	5.33	11.02	20.83	15.93	24.33	26.73	23.59	6.60	13.76
Rb	85.00	31.63	13.28	7.82	3.72	2.85	4.57	2.82	6.40	5.88	21.17	8.38	4.15	3.47
Sr	88.00	76.15	29.98	4.40	5.60	7.68	9.17	1.68	2.72	6.53	15.22	6.17	1.62	1.68
Y	89.00	38.25	32.08	8.95	8.72	9.33	14.80	1.02	1.36	11.39	18.61	5.42	2.37	1.13
Zr	90.00	35.99	31.97	5.90	16.87	10.29	14.20	1.28	2.39	9.49	20.34	4.45	9.51	8.32
Nb	93.00	38.06	27.61	10.34	5.63	7.71	10.82	0.55	3.01	3.63	16.64	5.34	3.31	2.81
Cs	133.00	42.20	12.79	7.83	6.88	12.25	8.39	3.89	7.96	11.68	17.26	14.72	1.51	1.11
Ba	138.00	37.74	25.88	4.63	8.66	8.98	9.70	0.89	2.66	6.69	14.56	3.06	0.58	3.09
La	139.00	35.77	27.32	8.37	7.52	5.16	12.14	7.28	9.41	25.22	10.64	7.03	16.39	9.68
Ce	140.00	38.35	27.30	7.72	6.55	7.15	6.33	1.15	3.33	5.05	14.28	4.23	3.11	1.91
Pr	141.00	37.16	27.36	6.57	6.17	7.52	11.73	2.32	4.44	7.15	19.15	2.24	0.44	0.68
Nd	146.00	35.24	28.28	6.99	4.85	11.09	14.93	3.69	4.80	10.01	21.12	4.60	4.73	4.89
Sm	147.00	36.72	30.25	7.50	7.42	6.39	10.91	2.42	5.63	7.94	20.72	3.33	1.67	0.86
Eu	151.00	34.44	29.02	5.46	3.86	8.48	11.98	1.00	5.95	8.39	17.72	3.11	3.22	0.49
Gd	157.00	36.95	28.86	10.05	1.96	11.91	12.73	5.78	5.35	11.50	17.80	3.54	1.64	3.71
Tb	159.00	35.92	30.84	9.68	7.87	8.91	12.82	2.86	3.77	10.66	21.98	4.94	1.63	0.82
Dy	163.00	35.97	28.84	6.31	4.68	1.44	14.71	0.27	2.70	13.95	21.27	2.04	2.35	3.20
Ho	165.00	37.87	31.39	5.44	8.32	7.34	12.13	1.67	2.98	11.76	20.01	4.99	2.69	1.27
Er	167.00	37.43	30.24	2.64	12.62	4.90	12.69	2.60	2.64	10.72	21.08	5.34	0.42	1.13
Tm	169.00	37.55	29.81	6.50	7.16	6.61	14.84	0.78	1.66	12.64	21.47	3.52	3.11	0.57
Yb	174.00	39.95	30.39	5.06	8.81	13.66	10.25	6.32	4.79	12.39	19.52	3.50	5.26	1.86
Lu	175.00	37.71	26.82	7.88	9.85	6.29	15.20	0.68	1.81	12.83	20.45	3.93	2.50	0.73
Hf	178.00	34.77	29.01	6.45	10.81	2.29	18.70	3.53	3.41	10.09	16.62	5.53	1.66	2.70
Ta	181.00	39.77	29.61	7.33	11.22	6.99	16.20	4.03	2.74	8.39	20.27	3.43	2.57	1.38
Pb	208.00	38.96	19.26	6.83	3.24	11.78	5.87	1.09	14.80	9.84	6.19	10.50	4.32	2.71
Th	232.00	37.23	29.29	7.82	4.33	4.16	16.77	1.73	3.23	11.11	20.27	2.76	3.99	2.78
U	238.00	37.15	14.58	5.15	4.12	8.18	8.50	9.23	6.8	7.31	7.01	3.55	2.69	2.35

续表 2

Table 2 continued

^{28}Si	day-3			day-4					day-5					平均
	组 3	组 4	组 5	组 1	组 2	组 3	组 4	组 5	组 1	组 2	组 3	组 4	组 5	
Sc	9.85	2.26	5.54	2.99	4.84	1.89	0.82	4.29	11.54	4.17	10.05	1.64	3.27	11.37
V	2.50	5.12	1.59	0.02	2.59	1.57	5.53	3.40	2.79	0.34	5.66	2.57	1.99	4.29
Co	2.20	4.94	3.68	9.09	3.59	2.63	0.62	4.87	5.43	12.14	6.06	4.30	3.50	6.06
Ni	6.81	10.96	8.02	16.59	8.70	28.66	12.25	10.30	15.24	2.54	4.08	4.27	6.18	18.86
Rb	3.14	4.67	8.97	7.45	3.40	11.16	1.90	5.40	3.94	8.22	4.73	4.44	1.62	6.14
Sr	5.15	4.34	0.92	2.49	4.30	6.32	4.09	0.85	5.00	1.08	6.89	1.78	2.57	5.53
Y	6.53	4.79	1.93	5.65	4.29	6.86	5.73	3.36	8.65	1.25	3.20	3.02	1.70	6.89
Zr	8.27	3.72	5.62	2.37	3.15	14.62	4.23	7.47	4.68	2.72	24.83	2.51	2.48	8.87
Nb	6.64	7.31	2.81	0.52	2.89	7.48	5.98	0.87	7.95	1.55	3.90	4.36	1.56	6.05
Cs	2.85	5.78	1.20	2.85	4.98	4.65	5.00	2.72	8.77	12.32	1.79	6.14	2.18	6.70
Ba	4.49	4.04	1.39	2.04	6.38	3.41	1.83	4.11	8.71	0.95	6.01	5.99	2.04	5.63
La	13.04	15.09	7.34	12.40	2.17	1.95	13.54	8.93	10.20	15.95	10.72	7.79	12.14	11.10
Ce	4.99	5.27	0.73	3.25	1.17	3.49	1.18	6.22	6.38	3.57	4.00	5.89	1.45	5.43
Pr	6.28	3.82	1.31	2.18	3.61	5.36	0.20	1.55	7.33	3.56	7.86	6.26	0.78	5.83
Nd	7.99	3.30	6.72	10.66	5.96	0.74	0.40	2.90	9.20	1.25	3.46	9.03	0.92	7.30
Sm	3.98	0.95	1.24	7.98	4.52	1.61	2.96	3.91	7.84	4.22	5.61	6.50	5.59	6.48
Eu	5.31	2.91	3.53	1.48	4.80	5.12	1.95	3.99	10.69	3.33	6.89	4.62	1.16	6.18
Gd	8.53	2.49	2.51	0.29	8.03	2.42	6.80	11.37	14.65	3.21	6.46	8.11	6.30	7.84
Tb	5.51	4.79	2.66	3.00	3.40	0.20	1.66	3.09	8.62	2.36	3.76	4.68	2.03	6.50
Dy	8.07	4.92	5.95	1.11	2.06	8.70	3.37	10.48	11.16	2.95	3.29	3.44	0.57	6.71
Ho	8.05	4.75	3.65	5.49	2.95	0.80	3.58	4.00	8.26	4.57	1.91	3.74	1.50	6.53
Er	5.03	5.58	3.95	0.80	3.07	0.33	3.28	3.32	13.21	2.23	1.97	3.98	1.44	6.21
Tm	5.06	3.28	4.83	0.36	0.58	2.53	3.52	1.54	9.88	3.82	1.61	3.57	2.21	6.06
Yb	10.49	5.48	2.13	2.81	5.64	5.28	4.70	6.76	5.51	3.06	3.02	5.11	1.72	7.34
Lu	7.74	4.14	3.96	1.58	5.66	5.71	3.08	4.44	7.97	7.42	0.64	2.66	3.18	6.69
Hf	4.38	3.57	2.44	9.39	3.14	5.05	1.03	3.48	8.44	2.78	1.38	4.77	4.49	6.61
Ta	5.87	3.14	4.38	3.59	3.48	0.37	2.74	2.61	8.11	1.94	2.12	3.43	2.00	6.32
Pb	7.98	7.01	6.66	5.95	1.91	10.31	12.16	8.84	6.55	4.00	2.82	3.17	2.09	7.03
Th	12.20	3.89	4.03	3.61	4.75	0.94	4.50	3.41	5.73	3.63	6.21	1.16	0.55	6.51
U	4.27	1.77	10.49	10.22	2.64	3.70	8.05	4.08	8.24	7.07	6.67	12.06	2.63	6.45

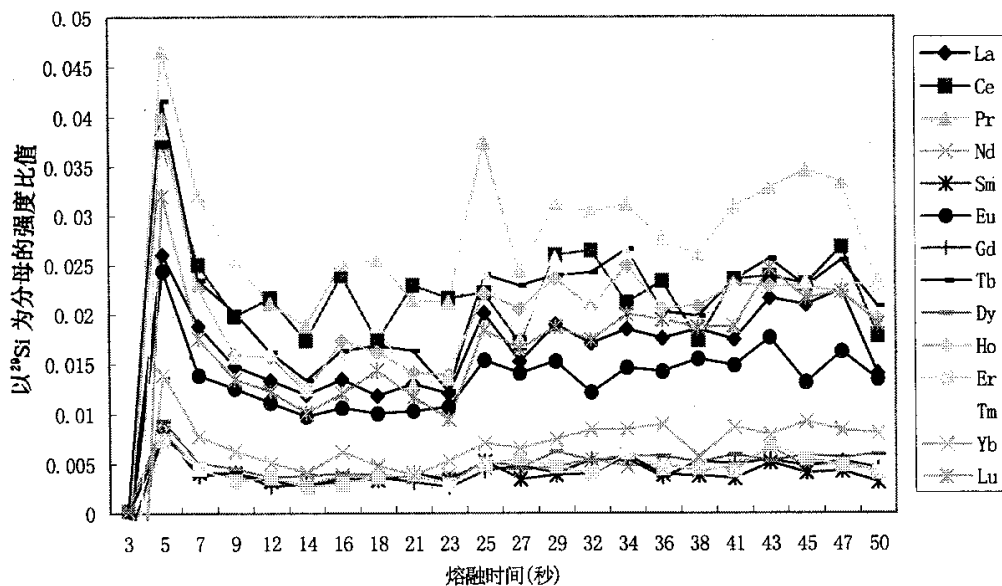


图 2a NIST612 标准玻璃样品中以 14 个稀土元素的每秒计数分别除以相应片段的 ^{29}Si 的每秒计数后, 比值随熔蚀时间的变化走势

Fig. 2a The intensity ratio variation trend of REE to ^{29}Si in NIST612

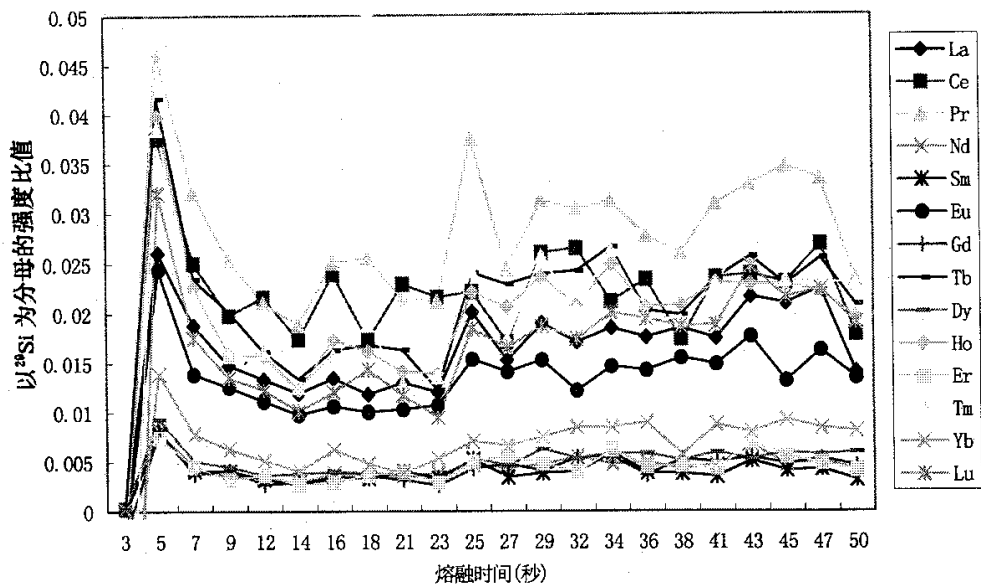


图 2b NIST612 标准玻璃样品中以 14 个稀土元素的每秒计数分别除以相应片段的 ^{44}Ca 的每秒计数后, 比值随熔蚀时间的变化走势

Fig. 2b The intensity ratio variation trend of REE to ^{44}Ca in NIST612

图 1a 为对 NIST612(40 $\mu\text{g/g}$) 标准玻璃样品采用时间分辨模式(每片段约为 2.20s)所测量的两个内标元素 ^{29}Si 和 ^{44}Ca 的信号随熔蚀时间的变化走势图; 图 1b 为该玻璃标样中 14 个稀土元素的信号随熔蚀时间的变化走势图。图 1 的形态与 Paul(1997)展示的图 2 以及 Norman(1996)展示的图 2 基本相同, 表明随着熔蚀过程的进行, 激光脉冲对样品的熔蚀量由刚开始的零在经过 7 秒(7 \times 4=28 激光脉冲)后升至最

大, 在最大位置大约维持 6 秒, 然后因激光束散焦导致熔蚀量逐渐下降, 从而信号下降。

图 2a 为 NIST612 标准玻璃样品中以 14 个稀土元素的每秒计数分别除以相应片段的 ^{29}Si 的每秒计数后, 比值随熔蚀时间的变化走势图; 图 2b 为 NIST612 标准玻璃样品中以 14 个稀土元素的每秒计数分别除以相应片段的 ^{44}Ca 的每秒计数后, 比值随熔蚀时间的变化走势图。

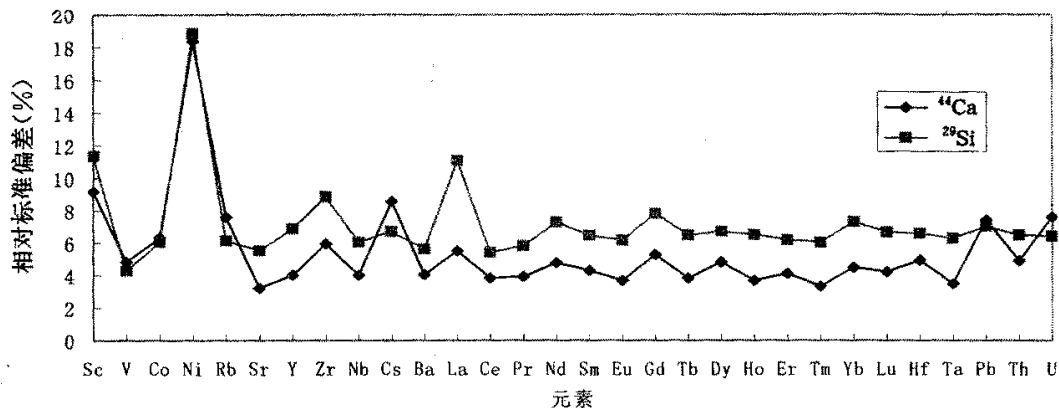


图3 据表2平均值栏画出的分别以 ^{44}Ca 和 ^{29}Si 为内标计算的78次测定的NIST612标样中30个微量元素的数据的相对标准偏差

Fig. 3 The illustration of RSD% of 30 elements of 78 experiments in NIST612 according to Table 2.

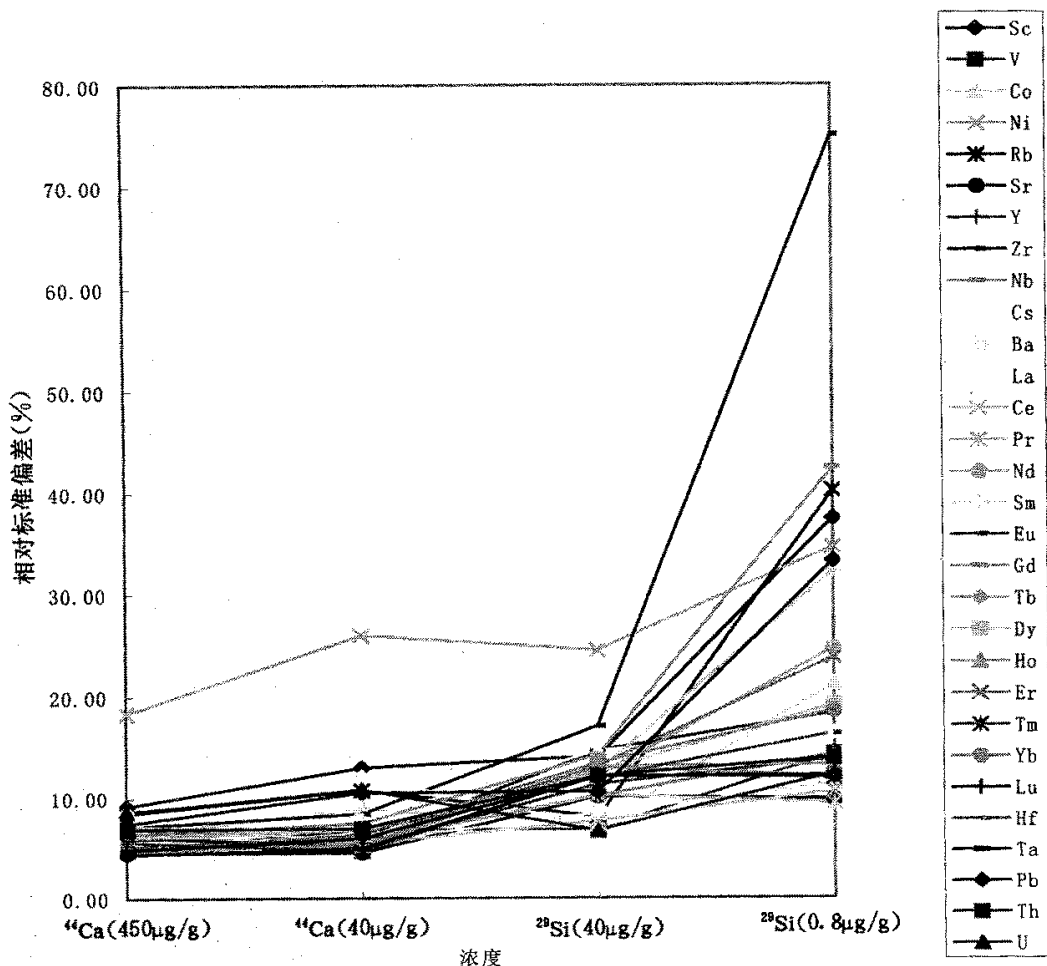


图4 据表3画出的30个微量元素浓度与总相对偏差的大致关系

Fig. 4 The relationship of RSD% to concentration of 30 elements using LA-ICP-MS measurement according to Table 3.

表3 NIST612(40 $\mu\text{g/g}$)为外标,标定含高浓度微量元素(450 $\mu\text{g/g}$)的NIST610标准玻璃样品和标定含低浓度微量元素(<1 $\mu\text{g/g}$)的NIST614标准玻璃样品时,分别产生的总相对标准偏差

Table 3 Total RSD% of measurement results to different concentration using using NIST612 as calibration reference material

元素符号	质量数	total %sd nist610+nist612	total %sd nist612+nist612	total %sd nist612+nist612	total %sd nist612+nist614
		⁴⁴ Ca(450 $\mu\text{g/g}$)	⁴⁴ Ca(40 $\mu\text{g/g}$)	²⁹ Si(40 $\mu\text{g/g}$)	²⁹ Si(0.8 $\mu\text{g/g}$)
Sc	45	9.19	12.99	14.15	37.46
V	51	4.83	6.83	6.89	14.35
Co	59	6.33	8.95	7.35	21.26
Ni	60	18.37	25.98	24.51	34.62
Rb	85	8.43	10.77	8.13	40.25
Sr	88	4.53	4.54	10.15	9.86
Y	89	5.95	5.67	14.68	18.35
Zr	90	7.13	8.44	17.11	75.10
Nb	93	4.53	5.68	10.19	14.31
Cs	133	8.58	12.13	7.17	12.22
Ba	138	7.32	5.73	8.46	11.36
La	139	6.06	7.80	14.69	16.44
Ce	140	5.12	5.41	7.71	10.64
Pr	141	5.14	5.56	10.27	9.51
Nd	146	6.43	6.77	12.28	24.67
Sm	147	5.62	6.10	12.67	32.29
Eu	151	6.13	5.20	11.36	13.85
Gd	157	6.39	7.47	14.26	42.50
Tb	159	4.86	5.40	12.98	12.13
Dy	163	6.07	6.81	12.63	19.13
Ho	165	5.22	5.22	13.10	13.30
Er	167	5.16	5.84	13.18	23.78
Tm	169	5.60	4.71	12.27	11.98
Yb	174	4.79	6.38	13.48	18.58
Lu	175	4.82	5.99	12.16	12.24
Hf	178	7.04	7.01	12.01	16.36
Ta	181	4.37	4.96	12.18	12.15
Pb	208	7.44	10.52	10.66	33.27
Th	232	6.89	6.98	12.18	13.96
U	238	8.63	10.81	6.71	12.46

根据图1和图2,从第5个片段(11.53秒位置)后,内标元素信号升至最高,从此位置开始,采用最小二乘法对被测元素信号与内标元素信号的比值进行拟合,拟合方程可为一斜率很小的直线方程。

为了求取被测元素的浓度,可采用如下公式:

$$C_{\text{usu}} = (C_{\text{ues}}) \times (I_{\text{ueu}}/I_{\text{seu}}) \times (C_{\text{seu}}/C_{\text{ses}}) / (I_{\text{ues}}/I_{\text{ses}})$$

式中:

C_{usu} 为待测样品中需测元素的浓度

C_{ues} 为标准样品中需测元素的浓度

I_{ueu} 为待测样品中需测元素的强度

I_{seu} 为待测样品中内标元素的强度

C_{seu} 为待测样品中内标元素的百分含量

C_{ses} 为标准样品中内标元素的百分含量

I_{ues} 为标准样品中需测元素的强度

I_{ses} 为标准样品中内标元素的强度

图3为根据表2平均值栏画出的分别以⁴⁴Ca和²⁹Si为内标计算的78次测定的NIST612标样中30个微量元素的数据的相对标准偏差。图3可清楚地看出,选用⁴⁴Ca为内标大部分元素的精密度在4%左右,而选用²⁹Si为内标的大部分元素的精密度为6%左右。

表3列出了以NIST612(40 $\mu\text{g/g}$)为外标,标定含高浓度微量元素(450 $\mu\text{g/g}$)的NIST610标准玻璃样品和标定含低浓度微量元素(<1 $\mu\text{g/g}$)的NIST614标准玻璃样品时,分别产生的总相对标准偏差。

总相对标准偏差按如下公式求取:

$$\text{Total \%sdNIST610} = \sqrt{(1\sigma/\bar{x}\text{NISTt610})^2 + (1\sigma/\bar{x}\text{NISTt612})^2}$$

$$\text{Total \%sdNIST614} = \sqrt{(1\sigma/\bar{x}\text{NISTt614})^2 + (1\sigma/\bar{x}\text{NISTt612})^2}$$

图4为依据表3画出的30个微量元素浓度与总相对偏差的大致关系图。从图4可以清楚的看出,激光探针在测定浓度为450 $\mu\text{g/g}$ 的元素时,如选用 ^{44}Ca 为内标,除Ni外,其他所有元素的数据精密度在10%以下;测定浓度为40 $\mu\text{g/g}$ 的元素时,除Sc, Ni, Rb, Cs, Pb, U外,其他元素的数据精密度也在10%以下。如选用 ^{29}Si 为内标时,测定浓度为40 $\mu\text{g/g}$ 的元素时,除Ni, Zr外,其他元素的数据精密度在15%以下;测定浓度小于1个 $\mu\text{g/g}$ 时,数据的精密度随不同元素都有不同程度的下降,其中尤以Ni, Sc, Rb, Zr, Sm, Gd, Pb 7个元素的精密度最差, Zr的相对偏差竟达75.1%。造成Ni和Sc的相对偏差大的原因,是因为这两个元素的质量数45和60的位置的背景较高,在本试验中45质量数位置的空白达每秒7000个计数,60质量数位置的空白也达每秒3000计数以上。另外,虽然在计算微量元素的浓度时,因为ThO/Th的比值较小,可以忽略氧化物的干扰,但对于样品中达8%以上的Ca来说,在60质量数位置虽仅有0.08%的CaO干扰,其对微量元素Ni的干扰也将相当大。Norman (1996)对于NIST614中Ni的测试仅给出小于3 $\mu\text{g/g}$ 的结果,表明对Ni的测定误差很大。Rb, Zr, Sm, Gd, Pb五元素在小于1 $\mu\text{g/g}$ 时精密度急剧变差的原因,可能与这几个元素的有较大的记忆效应有关。

4 结论

(1) 266 nm 紫外激光熔融电感耦合等离子体质谱方法在进行微量元素的测定时,以NIST612为外标,以 ^{44}Ca 和 ^{29}Si 为内标,分别测定微量元素浓度为450 $\mu\text{g/g}$ 左右的NIST610, 40 $\mu\text{g/g}$ 左右的NIST612以及微量元素浓度小于1 $\mu\text{g/g}$ 的NIST614标准玻璃样品,与标样的标定值比较,数据的准确度绝大部分小于10%。但以NIST612标准玻璃为外标,采用 ^{29}Si 和 ^{44}Ca 为内标,在测定硅酸盐玻璃时,计算得出的测试数据的精密度不同。如测定微量元素浓度为40 $\mu\text{g/g}$ 左右的NIST612标样时,以 ^{44}Ca 为内标,计算得出的测试数据的平均精密度一般为4%;而以 ^{29}Si 为内标,计算得出的测试数据的精密度较差,一般为6%。

(2) 以NIST612标准玻璃为外标,采用内标法测定标准硅酸盐玻璃样品,数据的平均精密度与被测样品的浓度有关。一般在测定浓度为450 $\mu\text{g/g}$ 的样品时,数据的总相对标准偏差为10%以下,而在测定浓度小于1 $\mu\text{g/g}$ 的样品时,如以 ^{29}Si 为内标,数据的总相对标准偏差除Ni, Sc, Rb, Zr, Sm, Gd, Pb元素大于20%外,其它元素的总相对标准偏差都在20%以下。

(3) 激光探针在测定Sc, Ni等背景较高的元素时,测

试数据的精密度较差;测定低含量的Zr, Sm, Gd, Pb等元素时可能要考虑仪器的记忆效应造成的影响。

References

- Darke S A, Long S E, Pickford C J and Tyson J F. 1990. A study of laser ablation and slurry nebulisation sample introduction for the analysis of geochemical materials by inductively coupled plasma spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 337:284~289
- Jackson S E, Longerich H P, Dunning C R and Fryer B J. 1992. The application of laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) to in-situ trace element determinations in minerals. *Can. Mineral.*, 30:1049~1064
- Fedorowich J S, Richards J P, Jain J C, Kerrich R and Fan J. 1993. A rapid method for REE and trace-element analysis using laser sampling ICP-MS on direct fusion whole-rock glasses. *Chemical Geology*, 106:229~249
- Jarvis K E and Williams J G. 1993. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS): a rapid technique for the direct, quantitative determination of major, trace and rare-earth elements in geological samples. *Chemical Geology*, 106:251~262
- Jenner G A, Foley S F, Jackson S E, Green T H, Fryer B J and Longerich H P. 1994. Determination of partition coefficients for trace elements in high pressure-temperature experimental run products by laser ablation microprobe-inductively-coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS). *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 58:5099~5103
- Feng R. 1994. In-situ trace element determination of carbonatites by Laser-Probe inductively coupled plasma mass spectrometry using nonmatrix matched standardization. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 58:1615~1623
- Jeffries T E, Perkins W T and Pearce N J G. 1995. Measurements of trace elements in basalts and their phenocrysts by laser probe microanalysis inductively coupled plasma mass spectrometry (LPMA-ICP-MS). *Chemical Geology*, 121:131~144
- Morrison C A, Lambert D D, Morrison R J S, Ahlers W W and Nicholls I A. 1995. Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry: an investigation of elemental responses and matrix effects in the analysis of geological materials. *Chemical Geology*, 119:13~29
- Hirata T and Nesbitt R W. 1995. U-Pb isotope geochronology of zircon: evaluation of the laser probe-inductively coupled plasma mass spectrometry technique. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 59:2491~2500
- Shepherd T J and Chenery S R. 1995. Laser ablation ICP-MS elemental analysis of individual fluid inclusions: an evaluation study. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 59:3997~4007
- Norman M D, Pearson N J, Sharma A and Griffin W L. 1996.

Quantitative analysis of trace elements in geological materials by laser ablation ICPMS: instrumental operating conditions and calibration values of NIST glasses. *Geostand. Newsl.*, 20:247~261

Paul J S and Ghaderi M. 1997. Trace elements analysis of cheelite by excimer laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (ELA-ICP-MS) using a synthetic silicate glass standard. *Chemical Geology*, 141:49~65

Pearce N J G, Perkins W T, Westgate J A, Gorton M P, Jackson S E, Neal C R and Chenery S P. 1997. New data for National Institute of Standards and Technology 610 and 612 glass reference

materials. *Geostand. Newsl.*, 22:220~231

Xu Ping, Guan Hong, Yuan Chao, Sun Min, Zhou Xinhua and John Malps. 1999. Further discussion on analytical methodology and calibration strategies for Pb-Rb isotope analyses of zircon by IA-ICP-MS. *Geochimica*, 28(2):136~143 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

徐平,关鸿,袁超,孙敏,周新华,John Malps. 1999. 激光探针等离子体质谱用于锆石 Pb-Pb 定年的分析和校正方法的进一步探讨. *地球化学*, 28(2):136~143