

# 193nm 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\*

柳小明<sup>1</sup> 高山<sup>1</sup> 袁洪林<sup>1,2</sup> Bodo HATTENDORF<sup>3</sup> Detlef GÜNTHER<sup>3</sup> 陈亮<sup>1</sup> 胡圣红<sup>2</sup>  
LIU XiaoMing<sup>1</sup>, GAO Shan<sup>1</sup>, YUAN HongLin<sup>1,2</sup>, Bodo HATTENDORF<sup>3</sup>, Detlef GÜNTHER<sup>3</sup>, CHEN Liang<sup>1</sup> and HU ShengHong<sup>2</sup>

1. 西北大学大陆动力学教育部重点实验室, 西安 710069

2. 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 武汉 430074

3. 瑞士苏黎世高等理工学院无机化学实验室, 苏黎世, 瑞士

1. *The Key Laboratory of Continental Dynamics, Northwest University, Xi'an 710069, China*

2. *Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China*

3. *Laboratory of Inorganic Chemistry, ETH Zürich, Switzerland*

2001-12-05 收稿, 2002-04-12 改回.

Liu XM, Gao S, Yuan HL, Hattendorf B, Günther D, Chen L and Hu SH. 2002. Analysis of 42 major and trace elements in glass standard reference materials by 193nm LA-ICPMS. *Acta Petrologica Sinica*, 18(3):408—418

**Abstract** Four major elements (Na, Mg, Ti and Mn) and thirty-eight trace elements covering nearly the entire mass range from <sup>7</sup>Li to <sup>238</sup>U in four USGS (United State Geological Survey) glass standard reference materials BCR-2G, BHVO-2G, BIR-1G and AGV-2G, and three NIST (National Institute of Standard and Technology) synthetic silicate glass standard reference materials NIST610, NIST612 and NIST614 are analyzed by ICP-MS coupled with a 193nm ArF excimer laser ablation system. The relative standard deviations (RSDs) and relative deviations (RDs) of obtained average concentrations from the reference values are mostly less than 10% for all these USGS and NIST glasses except AGV-2G. Significant exceptions occur for elements with very low concentrations. The RSDs of REEs suggest that these glasses are homogeneous on a scale of 60 $\mu$ m except AGV-2G. Our study demonstrates the suitability of this technique for quantitative major, minor and trace element analysis up to at least several weight percent due to a wide linear dynamic range of 10<sup>8</sup>cps(counts per second) in ICP-MS.

**Key words** ICP-MS, Excimer laser, Laser ablation, Glass standard reference materials, Trace elements

**摘要** 本文采用配备有 193nm ArF 准分子(excimer)激光器的 GeoLas 200M 剥蚀系统和 Elan 6100 DRC ICP-MS 对 4 个美国地质调查所(USGS)玻璃标准参考物质以及 3 个美国国家标准技术研究院(NIST)人工合成硅酸盐玻璃标准参考物质中几乎覆盖整个质量数范围(从<sup>7</sup>Li 到<sup>238</sup>U)的 38 个微量和 4 个主量(Na、Mg、Ti 和 Mn)元素进行了分析。分析结果表明,无论是对 USGS 还是 NIST 玻璃,元素分析的相对标准偏差 RSDs 和分析值与参考值之间的相对偏差(RDs)一般优于 10%, RSD 和 RD 较大的元素主要出现在含量很低或不均匀样品中。稀土元素的 RSD 显示,除 AGV-2G 可能存在不均匀现象外,其它所测样品在 60 $\mu$ m 尺度上,元素分布是均匀的。本研究证明,由于 ICP-MS 具有 10<sup>8</sup>cps(每秒计数)的动态线性范围,本实验室的 LA-ICPMS 系统可定量分析含量在百分之几的主量元素及微量元素。分析精度和准确度可与常规溶液雾化进样 ICP-MS 方法相媲美。

**关键词** 电感耦合等离子体质谱仪; 准分子激光器; 激光剥蚀; 玻璃标准参考物质; 微量元素

中图法分类号 P585

\* 教育部骨干教师资助计划项目(批准号:教技司(2000)143 号)及国家重点基础研究发展规划项目(批准号 G1999043202)联合资助。

第一作者简介: 柳小明, 男, 1962 年生, 博士研究生, 高级工程师, 地球化学专业。

## 1 前言

电感耦合等离子质谱(ICP-MS)技术自从问世以来,特别是八十年代初商业仪器投放市场以后,取得了飞速发展。该仪器现已成为分析各种水溶液样品中低含量元素的理想工具。但对固体样品而言,通常是先将其消解,后转入溶液。由于消解过程不仅费时费力,而且,极易造成样品污染和易挥发组分的丢失。对于 Nb、Ta、Zr 和 Hf 等在稀 HNO<sub>3</sub> 介质中不稳定的元素,也易造成分析结果偏低。同时,水溶液的存在增加了干扰和氧化物的产生。这些都成为目前常规溶液雾化(Solution nebulization, 缩写 SN)进样 ICP-MS 分析中的制约因素。为了克服这些不利因素,人们采用了多种样品引入方法。激光剥蚀(Laser ablation, 缩写 LA)进样作为一种主要的样品引入方法,与 ICP-MS 结合,构成了激光剥蚀电感耦合等离子质谱(LA-ICPMS)法。由于其制样简单并可进行原位分析,这大大提高了人们对这一分析方法研究的兴趣。人们从激光器的波长、功率和频率,载气的组成到不同类型激光器与不同种类 ICP-MS 的配合等方面展开了大量的研究工作(Longerich H. P. *et al.*, 1996; Becker J. S. *et al.*, 1998; Günther D. *et al.*, 1997; Günther D. *et al.*, 1999; Günther D. *et al.*, 1999; Steven F., 1999)。目前,大多研究者采用波长为 266nm 的 Nd: YAG 固体激光器。新型 193nm 深紫外(Deep ultraviolet, 缩写 DUV)ArF 准分子(excited dimer; 缩写 excimer)激光器与固体 266nm 激光器相比,具有功率大、能量高,并且能量密度分布均匀等特点。因此,与 ICP-MS 结合不仅降低了仪器背景、提高了分析灵敏度,而且记忆效应、元素分馏效应以及对基体的依赖性明显降低(Günther D. *et al.*, 1999)。

由于 ArF Excimer 激光器费用昂贵,目前国外采用 193nm ArF 激光器与 ICP-MS 联用进行地学研究的单位有:瑞士苏黎世高等理工学院无机化学实验室、美国马里兰大学地质系、澳大利亚国立大学地球科学研究所和荷兰乌得勒支大学地球科学院。

作为西北大学教育部大陆动力学重点实验室与 Detlef Günther 教授领导的瑞士苏黎世高等理工学院无机化学实验室合作研究的部分成果,本文报道了本实验室采用 193nm LA-ICPMS 系统对 USGS 岩石玻璃标准参考物质中 38 个微量及 4 个主量元素的分析结果。有关 USGS 和 NIST 玻璃标准参考物质元素分布均一性及 NIST610, NIST612 和 NIST614 分析结果已另文详细讨论(Gao S. *et al.*, 2002)。

## 2 仪器与实验条件

本实验室的 ICP-MS 为 Perkin Elmer/SCIEX 公司最新一代带有动态反应池(Dynamic reaction cell, 缩写 DRC)的

四极杆 ICP-MS Elan6100DRC, 该仪器可在一般模式和 DRC 模式下运行。本研究在一般模式下进行。仪器在此模式下溶液雾化进样时, 1 $\mu$ g/g <sup>115</sup>In 的计数为 9 $\times$ 10<sup>7</sup>cps。仪器背景对质量数大于等于 <sup>85</sup>Rb 的元素, 一般小于 10cps。

所采用的激光剥蚀系统为德国 MicroLas 公司生产的 GeoLas200M。该系统由德国 Lambda Physik 公司的 Com-Pex102 Excimer 激光器(工作物质 ArF, 波长 193nm)与 Günther 教授为 MicroLas 公司设计的光学系统组成。该剥蚀系统可在样品表面形成近乎完美的平顶(flat top)斑束。并可对极难剥蚀的高透明度物质, 如石英、碳酸盐和氟化物, 进行可控剥蚀(Günther D. *et al.*, 1999)。斑束直径可从 4 到 120 $\mu$ m 逐档变化。单脉冲能量 200mJ; 最高重复频率 20Hz; 平均功率 4W。经光学系统匀光和聚焦, 能量密度可达 20J/cm<sup>2</sup>。本剥蚀系统的另一个特点是对于不同的斑束直径可产生相同的能量密度(Günther D. *et al.*, 1999)。

实验中采用 He 作为剥蚀物质的载气。用美国国家标准技术研究院研制的人工合成硅酸盐玻璃标准参考物质 NIST610 进行最佳化仪器, 使仪器达到最大的灵敏度、最小的氧化物产率(CeO<sup>+</sup>/Ce<sup>+</sup><3%)和最低的背景值。各元素在激光斑束直径为 60 $\mu$ m, 频率为 10Hz 时的检出限、灵敏度以及通入载气时仪器的背景值列于表 2 中。元素含量在 NIST610 中除 Na、Al、Si 和 Ca 为百分含量外, 其它一般在 370~500 $\mu$ g/g (Horn I. *et al.*, 1997; Pearce *et al.*, 1997)。由于 ELAN6100DRC 离子透镜只有一个, 并且具有 AutoLens(自动离子透镜最佳化)功能, 所以仪器最佳化过程大为简化。一般可以在半小时内完成。采样方式为点剥蚀, 数据采集选用一个质量峰一点的跳峰方式(peak jumping)。仪器工作参数见表 1。元素含量计算中以 Ca 作为内标, NIST610 作为含量已知的标准物质。

## 3 样品制备

本研究采用美国国家标准技术研究院人工合成硅酸盐玻璃标准参考物质 NIST610, NIST612 和 NIST614 以及由 Bill McDonough and Steve Wilson 博士提供的由美国地质调查所用天然岩石经过熔融制成的玻璃标准参考物质 BCR-2G, BHVO-2G, BIR-1G 和 AGV-2G。SiO<sub>2</sub> 含量在 NIST610, 612 和 614 中均为 72%; 在玄武岩 BCR-2G, BHVO-2G 和 BIR-1G 中分别为 54.06%, 49.94%和 47.77%; 在安山岩 AGV-1 中为 58.79%。将以上玻璃切取一小块, 放入塑料圆环制成的样品座内, 用可快速凝固的无色透明 DEVCON(USA)环氧树脂将样品固定, 然后抛光使样品表面暴露。如有必要, 可将不同样品固定在同一样品座中, 以提高样品剥蚀腔空间利用率。

## 4 结果与讨论

在 16 个月的时间里, 对上述 4 个 USGS 和 3 个 NIST

表1 LA-ICPMS 工作参数

Table 1 Operating Parameters of LA-ICPM

ICP-MS 工作参数 (Operating Parameters of ICP-MS)		
雾化气流速	Nebulizer Gas Flow	0.60~0.80L/min
辅助气流速	Auxiliary Gas Flow	0.60~0.90L/min
等离子气流速	Plasma Gas Flow	11~15L/min
离子镜电压	Lens Voltage	3.5~10V
自动离子透镜	Auto lence	开(On)
功率	ICP RF Power	1050~1350W
扫描方式	Scan Mode	跳峰(Peak Hopping)
停留时间	Dwell Time	10ms
扫描次数	Sweeps	1
读数次数	Readings	200
重复测量次数	Replicates	1
Laser 工作参数 (Operating Parameters of Laser)		
激光波长	Laser Wavelength	193nm
激光能量	Beam Energy	200mJ
激光频率	Laser Frequency	10Hz
斑束直径	Beam Diameter	60 $\mu$ m
信号测量时间	Signal Measuring Time	40S
背景测量时间	Background Measuring Time	30S
He 载气流速	He Carrier Gas Flow	0.67L/min

玻璃标准参考物质作为未知样进行了大量测定。NIST610、612 和 614 的测定值与相应的参考值分别列于表 2 和表 3 中; BCR-2G、BIR-1G、BHVO-2G 和 AGV-2G 的测定值与相应的参考值分别列于表 4 和表 5 中。由于目前文献中尚无 BHVO-2G、BIR-1G 和 AGV-2G 的值报道, 因此在表 5 中列出了采自同一地点的 BHVO-2 和 BHVO-1 与 AGV-1 和 AGV-2 的参考值(USGS, 2002)。

由表 2 可见, 随着质量数(M)的增加, 检出限(LOD)具有明显降低的趋势。对于  $M \leq 66$  Zn 的元素, 除 Li、Na、Co 和 Cu 的 LOD 在 0.02~0.06 $\mu$ g/g 之间, 其余元素的 LOD 在 0.1~1 $\mu$ g/g 之间; 当  $^{71}\text{Ga} \leq M \leq ^{137}\text{Ba}$  时, 除 Sr、Y、Zr、Nb 和 Cs 的 LOD 较低而 Mo 较高外, 其它元素的 LOD 在 0.01~0.05 $\mu$ g/g 之间变化; 在重元素  $^{139}\text{La} - ^{238}\text{U}$  中, 除 Nd、Sm、Dy、Yb、Hf 和 Pb 的 LOD 为 0.011~0.032 $\mu$ g/g 外, 其它元素的 LOD 处在 0.002~0.009 $\mu$ g/g 之间。灵敏度与 LOD 具有相同的变化趋势, 即随着质量数的增加而增加。但变化的幅度较小。灵敏度小于 10cps/ $\mu$ g/g 的元素有 Be、Mg 和 Ti; 在 10~20cps/ $\mu$ g/g 之间的有 Ni 和 Zn; 在 20~100cps/ $\mu$ g/g 之间的包括 Li、Ga、Mo、Ba、Nd、Sm、Gd、Dy、Yb 和 Hf; 其余元素的灵敏度在 100~583cps/ $\mu$ g/g 之间变化。

表 2 和表 3 中的数据表明, 测定的相对标准偏差 RSD 从 NIST610、612 到 614 随着元素含量(相应约为 500、50 和 1 $\mu$ g/g)的降低具有增加的趋势。在 NIST610 中, 除 Be(4.4%)、P(3.9%)、Zn(4.5%)和 Sb(7.2%)外, 其它元素的 RSD 均在 1%~2.6%之间; 在 NIST612 中, 一般元素的 RSD 变化于 2.3%~6.4%之间, 而 Be(9.9%)、Mg(9.1%)、

P(12.6%)、Ti(9.9%)和 Ta(9.4%)是例外; 在元素含量较低的 NIST614 中, 元素 Be(49%)、Mg(15.9%)、Ti(20%)、Cr(30%)、Mn(27%)、Zn(11%)、Mo(32%)、Sb(12%)和 Yb(11%)的 RSD 较高, 其余元素均小于 10%。NIST612 和 NIST614 中的 Be、Mg、Ti 和 Mo 具有较大的 RSD, 主要原因是它们的灵敏度比其它元素低 1~2 个数量级; 而对于 P 和 Cr 来说, RSD 较高的主要原因可能是这两个元素的背景值相对于其它元素高 3~4 个数量级。

4 个 USGS 玻璃标准参考物质的分析结果分别列于表 4 和表 5 中, 分析的 RSD 一般小于 10%。而 BIR-1G 中的 Cs(71%)、Ta(23%)、Th(20%)和 U(29%), BHVO-2G 中的 Cs(21%)具有较高 RSD。这些元素与质量数相近的元素相比, 具有相似的灵敏度和检出限。因此高的 RSD 主要与这些元素的含量(分别为 0.0069、0.032、0.028 和 0.032, 0.11 $\mu$ g/g)过低有关。另外一些元素, 如 Sn 和 Sb, 在 4 个样品中的 RSD, 除 Sb 在 BCR-2G 中高达 170%外, 其余处在 20%左右; Cr(在 BCR-2G 和 AGV-2G 中 RSD 分别为 12%和 21%)和 Pb(在 BHVO-2G 中 RSD 为 17%)等元素, 除元素的含量相对较低外, 它们的检出限和仪器背景相对较高是主要影响因素。还有一些元素, 如 Be(在 BHVO-2G、BIR-1G 和 AGV-2G 中的 RSD 分别为 17%、128%和 18%)、Ni(在 AGV-2G 中 RSD 为 49%)、Zn(在 BHVO-2G 和 AGV-2G 中的 RSD 分别为 24%和 12%)以及 Hf 等, 灵敏度较低也可能是原因之一。在 AGV-2G 中, 稀土元素从 Sm-Lu 的 RSD 在 11%~17%之间, 而含量与其相近的 BCR-2G, BHVO-2G 和 BIR-1G 三个样品相应的 RSD 一般小于 10%(BHVO-2G

表 2 NIST610 作为未知样分析数据

Table 2 Analytical data of NIST 610 as unknown sample

Iso	NIST 610 测定值					NIST 610 参考值						检出限 ( $\mu\text{g/g}$ )	气体空白 (cps)	灵敏度 (cps/ $\mu\text{g/g}$ )
	AV	$1\sigma$	N	RSD(%)	A	$1\sigma$	B	$1\sigma$	C	$1\sigma$				
Li	7	484	11	170	2.2	484.6	21.7					0.056	44	31
Be	9	473	21	35	4.4	465.6	19.2					0.32	8	4
Na	23	97174	922	64	0.9	99100	5100					0.062	433	115
Mg	25	463	11	255	2.5	465.3	26.6					0.14	2	6
P	31	343	13	134	3.9	342.5	53.1					0.13	1877	144
Sc	45	442	10	286	2.2	441.1	9.6					0.20	236	155
Ti	49	434	9	269	2.0	434	14.7					0.90	22	9
V	51	442	5	239	1.1	441.7	42.7					0.10	66	136
Cr	52	404	7	244	1.8	405.2	32.3					0.94	16377	178
Mn	55	435	5	39	1.1	433.3	31.8					0.099	1172	159
Co	59	405	5	242	1.2	405.0	22.9					0.019	8	117
Ni	60	445	12	270	2.6	443.9	24.2					0.098	4	19
Cu	65	430	11	185	2.6	430.3	23.6					0.055	6	29
Zn	66	455	20	74	4.5	456.3	19.2					0.28	40	12
Ga	71	437	7	180	1.7	438.1	11.3					0.037	34	81
Rb	85	431	6	261	1.4	431.1	11.4	417.3	18	411	5	0.011	16	161
Sr	88	497	5	267	1.1	497.4	18.3	491.9	28.1	505	6	0.0032	4	204
Y	89	450	7	257	1.6	449.9	19.3	458.0	21.4	454	8	0.0045	5	204
Zr	90	439	7	244	1.5	439.9	7.8	436.8	14.0	456	6	0.0081	2	103
Nb	93	420	5	263	1.2	419.4	57.6					0.0065	3	188
Mo	95	378	7	56	1.7	376.8	45.0					0.15	5	34
Sn	118	400	10	39	2.5	396.3	17.8					0.041	118	118
Sb	121	377	27	39	7.2	368.5	27.5					0.026	43	118
Cs	133	360	7	164	2.1	360.9	67.5	357.3	21.0	372	6	0.0038	47	462
Ba	137	425	6	250	1.3	424.1	29.3	430.7	19.1	452	5	0.026	2	56
La	139	457	6	223	1.2	457.4	72.4	426.1	19.9	440	7	0.0048	3	374
Ce	140	448	6	214	1.3	447.8	16.8	446.8	8.7	456	8	0.0040	3	403
Pr	141	430	5	211	1.1	429.8	30.0	442.9	24.2	472	8	0.0041	3	507
Nd	143	430	5	209	1.1	430.8	37.5	429.4	11.1	430	5	0.019	2	57
Sm	147	449	10	253	2.1	450.5	20.6	449.5	9.6	446	5	0.020	2	65
Eu	151	460	5	220	1.2	461.1	52.1	443.6	17.5	459	7	0.0065	2	203
Gd	155	420	6	207	1.4	419.9	25.2	441.6	18.8	466	4	0.0059	0.3	59
Tb	159	442	6	205	1.4	442.8	22.4	439.9	18.3	457	6	0.0029	2	389
Dy	163	426	7	209	1.5	426.5	18.0	429.8	14.2	437.5	3.9	0.011	2	95
Ho	165	448	8	209	1.7	449.4	24.6	439.8	17.3	451	9	0.0030	0.6	368
Er	166	426	7	211	1.7	426.0	23.9	433.5	17.4	455	8	0.0089	1.0	131
Tm	169	420	8	213	1.8	420.1	19.2	423.3	15	453.1	6.8	0.0022	1.0	387
Yb	173	460	9	216	1.9	461.5	30.6	445.7	11.2	452	2	0.015	0.9	58
Lu	175	435	9	214	2.0	434.7	31.0	431.1	12.3	451	11	0.0031	3	351
Hf	179	418	9	247	2.2	417.7	28.2	421.2	25.8	443	12	0.019	0.9	52
Ta	181	376	8	265	2.2	376.6	77.6					0.0025	3	389
Pb	208	413	7	240	1.8	413.3	15.4	417.0	18.3	430	10.8	0.032	17	229
Th	232	451	7	232	1.6	450.6	27.8	445.8	25.4	472	9.91	0.0019	3	529
U	238	457	8	227	1.7	457.1	13.6	451.8	15.2	464	11.1	0.0033	3	583

Iso.: 同位素质量数; N: 测定点数; RSD(%): N 点测定值的相对标准偏差; AV: N 点测定值的平均值; A: 摘自 Pearce *et al.* (1997);B: 摘自 Rocholl *et al.* (2000); C: 摘自 Dulski(2001); 含量单位: ( $\mu\text{g/g}$ ).

表3 NIST612 和 NIST614 分析数据

Table 3 Analytical data of NIST612 and NIST614

	NIST 612 测定值				NIST 612 参考值				NIST 614 测定值				NIST 614 参考值						
	AV	1 $\sigma$	N	RSD(%)	A	1 $\sigma$	C	1 $\sigma$	AV	1 $\sigma$	N	RSD(%)	D	1 $\sigma$	D	1 $\sigma$	C	1 $\sigma$	
Li	7	41	2	105	4.5	41.54	2.87		1.7	0.2	19	10	1.74	0.03					
Be	9	36	4	9	9.9	37.73	2.41		0.74	0.36	4	49	0.76	0.01					
Na	23	97708	5988	48	6.1	103000	4200		93469	3920	23	4.2							
Mg	25	64	6	25	9.1	77.44	30.15		32	5	19	15.9	36.9	0.3					
P	31	56	7	15	12.6	55.16	22.71		9.31	0.09	2	1.0	11.78	0.06					
Sc	45	40	1	103	3.2	41.05	4.09		2.2	0.2	21	9							
Ti	49	44	4	95	9.9	48.11	3.01		3.7	0.8	16	20	3.77	0.00	3.20	0.30			
V	51	38.3	0.9	86	2.3	39.22	3.76		1.09	0.09	23	8	0.9	0.1	0.95	0.04			
Cr	52	39	2	98	5.8	39.88	15.17		3.3	1.0	18	30	0.99	0.02					
Mn	55	37	1	12	4.0	38.43	0.99		2.2	0.6	12	27			1.37	0.08			
Co	59	35	1	109	3.1	35.26	2.44		0.71	0.03	18	3.9			0.74	0.09			
Ni	60	38	1	110	3.3	38.44	4.64		0.90	0.09	18	10							
Cu	65	37	2	103	4.9	36.71	3.07		1.3	0.1	18	7.8	2.6	0.1	1.4	0.1			
Zn	66	38	1	12	3.9	37.92	3.86		1.9	0.2	5	11							
Ga	71	37	1	95	2.6	36.24	2.03		1.12	0.07	24	6.3	2.2	0.2	1.48	0.06			
Rb	85	32	1	120	3.2	31.63	0.59	31.4	0.1	0.87	0.03	26	3.8	0.88	0.01	0.82	0.02	0.98	0.05
Sr	88	75	2	127	2.4	76.15	2.29	80	1	44.3	0.6	33	1.4	44	0.2	45.5	0.3	46	0.4
Y	89	38	1	110	3.3	38.25	2.14	39.48	0.04	0.77	0.03	18	4.3	0.781	0.01	0.79	0.02	0.81	0.01
Zr	90	37	1	96	2.9	35.99	1.25	41.3	0.2	0.80	0.04	20	5.1	0.83	0.01	0.81	0.02	0.9	0.02
Nb	93	36	2	99	4.3	38.06	0.86			0.78	0.03	17	3.9	0.79	0.01	0.85	0.02		
Mo	95	35	2	12	6.4	36.98	1.65			0.70	0.23	17	32.4	0.88	0.03	0.73	0.04		
Sn	118	40	2	12	4.0	37.96	1.76			1.4	0.1	6	9.7	1.5	0.1	1.78	0.05		
Sb	121	34	2	12	5.0	38.44	2.26			0.73	0.09	15	12.1			0.86	0.02		
Cs	133	41	2	85	3.7	41.64	2.59	41.9	0.2	0.68	0.04	32	5.6	0.76	0.04	0.65	0.02	0.7	0.003
Ba	137	37	1	104	3.0	37.74	1.26	39.3	0.6	3.1	0.2	27	5.2	3.02	0.05	3.29	0.04	3.3	0.1
La	139	37	1	94	3.5	35.77	2.15	35.5	0.5	0.72	0.03	18	3.9	0.68	0.01	0.74	0.02	0.718	0.008
Ce	140	38	2	101	4.1	38.35	1.64	38.3	0.6	0.79	0.03	18	3.8	0.764	0.01	0.79	0.02	0.79	0.01
Pr	141	37	1	99	2.6	37.16	0.93	39.6	0.5	0.75	0.03	20	4.1	0.74	0.01	0.78	0.02	0.8	0.02
Nd	143	35	1	93	3.1	35.24	2.44	35.1	0.5	0.74	0.06	17	7.6	0.73	0.03	0.75	0.04	0.73	0.01
Sm	147	37	1	96	2.8	36.72	2.63	37.4	0.8	0.77	0.08	17	10	0.79	0.03	0.77	0.03	0.75	0.03
Eu	151	35	1	92	3.4	34.44	1.59	36.4	0.4	0.75	0.05	21	7.3	0.75	0.02	0.77	0.01	0.78	0.01
Gd	155	36	1	97	3.3	36.95	1.06	39.7	0.2	0.75	0.06	17	8.6	0.74	0.05	0.73	0.03	0.79	0.03
Tb	159	36	1	85	3.6	35.92	2.68	39.0	0.3	0.74	0.03	18	3.6	0.69	0.01	0.77	0.01	0.77	0.002
Dy	163	36	1	91	3.5	35.97	0.82	36.0	0.2	0.74	0.06	17	8.1	0.74	0.02	0.76	0.02	0.74	0.01
Ho	165	38	1	87	3.3	37.87	1.09	38.2	0.1	0.76	0.04	19	5.0	0.73	0.02	0.78	0.01	0.737	0.005
Er	166	37	1	95	3.7	37.43	1.50	38.7	0.2	0.73	0.05	16	6.8	0.73	0.02	0.78	0.04	0.75	0.02
Tm	169	37	1	95	3.9	37.55	1.25	38.5	0.3	0.72	0.06	20	8.3	0.72	0.01	0.77	0.02	0.749	0.007
Yb	173	40	1	92	3.6	39.95	2.86	38.2	0.2	0.81	0.09	16	11	0.81	0.04	0.76	0.04	0.74	0.01
Lu	175	37	1	88	3.6	37.71	1.95	37.4	0.4	0.72	0.05	19	6.5	0.7	0.01	0.78	0.01	0.736	0.001
Hf	179	35	2	101	4.4	34.77	3.65	38.8	0.3	0.67	0.04	27	6.3	0.66	0.03			0.744	0.006
Ta	181	36	3	92	9.4	39.77	2.15			0.77	0.08	23	9.7	0.79	0.04				
Pb	208	38	2	97	4.5	38.96	1.84	37.4	0.5	2.4	0.2	37	6.9	2.8	0.4	2.3	0.1	2.5	0.1
Th	232	37	1	94	3.0	37.23	0.72	39	0.5	0.74	0.05	32	7.2	0.73	0.03	0.78	0.02	0.754	0.008
U	238	37	1	106	3.2	37.15	1.23	37.2	0.8	0.83	0.04	35	47	0.78	0.02	0.83	0.01	0.828	0.006

Iso. : 同位素质量数; N: 测定点数; RSD(%): N点测定值的相对标准偏差; AV: N点测定值的平均值; A: 摘自 Pearce *et al.* (1997);C: 摘自 Dulski(2001); D: 摘自 Horn *et al.* (1997); 含量单位: ( $\mu\text{g/g}$ ).

表 4 BCR-2G 和 BIR-1G 分析数据

Table 4 Analytical data of BCR-2G and BIR-1G

Iso	BCR-2G 测定值					BCR-2G 参考值					BCR-2 参考值		BIR-1G 测定值				BIR-1 参考值						
	AV	1 $\sigma$	N	RSD(%)		E	1 $\sigma$	F	1 $\sigma$	C	1 $\sigma$	G	1 $\sigma$	AV	1 $\sigma$	N	RSD(%)	G	1 $\sigma$	H	C	1 $\sigma$	
Li	7	9.9	0.7	67	6.6							9	2	3.6	0.4	57	11.8	3.6	0.2	3.4			
Be	9	2.0	0.1	7	7.3									0.69	0.88	9	128	0.58		0.58			
Na	23	23630	902	10	3.8	23400	500	23300	300			23400	1000	14132	389	30	2.8	13500	300				
Mg	25	20980	607	94	2.9	21110	240	21500	60			21650	180	58471	1517	65	2.6	58500	480				
Sc	45	32	2	132	5.4	33.0	0.8	31.8	0.9			33	2	41	1	95	3.3	44	1	44.0			
Ti	49	13005	1081	124	8.3	13700	200	13629	262			13500	300	5532	323	97	5.8	5800	100	5755			
V	51	425	7	98	1.7	414	8	414	10			416	14	338	6	91	1.6	310	11	313			
Cr	52	17	2	91	12			18.3	3			18	2	403	11	85	2.7	370	8	382			
Mn	55	1463	23	10	1.5	1549	232	1463	50			1520	60	1417	30	17	2.1	1355	23				
Co	59	38	1	118	3.2	35.8	1.3	34	1			37	3	57	1	78	2.2	52	2	51			
Ni	60	12.7	0.9	126	6.9	10.8	0.7	5.7	0.5					190	6	85	3.4	170	6	166			
Cu	65	18	1	78	8.0	19.4	1.0					19	2	132	6	69	4.2	125	4	126			
Zn	66	153	9	14	6.0	147	12					127	9	86	5	25	6.1	70	9	71			
Ga	71	24	1	71	4.5	22.7	0.9					23	2	17	1	76	7.2	16		16.0			
Rb	85	51	3	133	5.6	49	2		46.9	0.4		48	2	0.26	0.05	68	18			0.24	0.36	0.05	
Sr	88	321	6	122	1.8	342	6	347	4	342	2	346	14	104	2	102	2.2	110	2	110	110	5	
Y	89	31	2	138	5.2	35.3	0.7	39.0	0.6	34.2	0.2	37	2	13.3	0.6	99	4.2	16	1	16.5	14.9	0.5	
Zr	90	167	8	127	5.0	194	4	195	3	194	2	188	16	12.9	0.6	98	5.0	18	1	14.5	15.4	0.8	
Nb	93	10.9	0.6	133	5.8	12.8	0.4							0.48	0.04	94	8.6	0.6		0.55			
Sn	118	2.4	0.4	14	17									0.84	0.23	9	28			0.54			
Sb	121	0.51	0.87	10	170									0.47	0.13	12	28	0.58		0.58			
Cs	133	1.17	0.08	71	7.2	1.13	0.1		1.12	0.004		1.1	0.1	0.0069	0.0049	31	71			0.005	0.01	0.002	
Ba	137	641	14	125	2.3	660	19	698	11	673	4	683	28	6.3	0.3	99	5.4	7		6.40	6.4	0.7	
La	139	25	1	144	5.0	24.5	0.7	25.6	0.5	24.8	0.3	25	1	0.60	0.04	91	6.9	0.63	0.07	0.58	0.62	0.02	
Ce	140	52	2	139	4.6	50.5	1.6		52.5	0.5		53	2	1.90	0.08	76	4.2	1.9	0.4	1.85	1.89	0.05	
Pr	141	6.3	0.4	140	5.7	6.8	0.3		6.94	0.06		6.8	0.3	0.36	0.02	78	6.2			0.37	0.39	0.01	
Nd	143	27	1	132	4.7	29	1.1	30.4	1.9	28.2	0.1	28	2	2.3	0.2	73	6.6	2.5	0.7	2.35	2.35	0.07	
Sm	147	6.3	0.5	115	7.3	6.6	0.4		6.39	0.06		6.7	0.3	1.1	0.1	72	9.1	1.1		1.10	1.08	0.05	
Eu	151	1.91	0.09	108	4.9	1.92	0.1		1.98	0.01		2	0.1	0.51	0.04	78	7.5	0.55	0.05	0.52	0.53	0.01	
Gd	155	6.5	0.6	112	8.7	6.5	0.4		6.76	0.06		6.8	1.3	1.6	0.1	76	8.9	1.8	0.4	1.97	1.91	0.06	
Tb	159	0.95	0.07	115	6.8			1.09	0.1	1.05	0.02	1.07	0.04	0.32	0.03	81	8.3			0.38	0.36	0.01	
Dy	163	6.0	0.4	106	6.2	6.5	0.4		6.32	0.05				2.3	0.2	78	7.4	4	1	2.50	2.55	0.09	
Ho	165	1.20	0.07	104	6.0	1.31	0.1		1.3	0.02		1.33	0.06	0.51	0.05	86	9.7			0.57	0.56	0.02	
Er	166	3.3	0.2	94	7.2	3.6	0.2		3.64	0.03				1.5	0.1	80	8.2			1.70	1.71	0.08	
Tm	169	0.46	0.04	111	8.7				0.52	0.001		0.54		0.22	0.02	69	9.2			0.25	0.01		
Yb	173	3.2	0.3	112	8.7	3.5	0.2		3.52	0.03		3.5	0.2	1.5	0.1	80	9.7	1.7	0.1	1.60	1.64	0.06	
Lu	175	0.47	0.04	109	9.1	0.51	0	0.52	0	0.51	0.003	0.51	0.02	0.23	0.02	63	8.1	0.26		0.25	0.25	0.01	
Hf	179	4.5	0.4	94	9.5	5.0	0.3		5.18	0.04		4.8	0.2	0.53	0.06	71	12	0.6	0.08	0.56	0.6	0.07	
Ta	181	0.63	0.06	97	9.5	0.78	0.1							0.032	0.007	80	23			0.06			
Pb	208	10.9	0.5	104	4.3	11.5	0.6		10	0.2		11	2	3.6	0.2	78	6.4	3		3.00	3	0.3	
Th	232	5.5	0.2	103	4.0	6.1	0.3		5.99	0.05		6.2	7	0.028	0.006	65	20			0.030	0.03	0.001	
U	238	1.70	0.08	120	5.0	1.73	0.1		1.66	0.002		1.69	0.19	0.032	0.009	67	29			0.010	0.01	0.001	

Iso.: 同位素质量数; N: 测定点数; RSD(%): N 点测定值的相对标准偏差; AV: N 点测定值的平均值; C: 摘自 Dulski(2001);

E: 摘自 Norman *et al.* (1998); F: 摘自 Rocholl *et al.* (1998); G: 摘自 USGS(2002); H: 摘自 Eggins *et al.* (1997); 含量单位: ( $\mu\text{g/g}$ ).

表5 BHVO-2G 和 AGV-2G 分析数据

Table 5 Analytical data of BHVO-2G and AGV-2G

Iso	BHVO-2G 测定值				BHVO-2 参考值		BHVO-1 参考值					AGV-2G 测定值				AGV-2 参考值		AGV-1 参考值			
	AV	1 $\sigma$	N	RSD(%)	G	1 $\sigma$	G	1 $\sigma$	H	C	1 $\sigma$	AV	1 $\sigma$	N	RSD(%)	G	1 $\sigma$	G	1 $\sigma$	H	
Li	7	5.0	0.4	26	8.1	5	4.6	1.5	4.90			12	1	40	9.2	11		12	2	12.0	
Be	9	1.4	0.2	6	17				1.10			2.4	0.4	10	18	2.3	0.4	2.1	0.4	2.10	
Na	23	17672	443	29	2.5	16500	600	16800	500			33322	973	40	2.9	31100	1000	31600	900		
Mg	25	42682	1071	25	2.5	43600	720	43600	1330			8946	471	38	5.3	10800	180	9230	560		
Sc	45	31	1	51	4.6	32	1	31.8	1.3	31.8		12	1	54	8	13	1	12	1	12.2	
Ti	49	15621	453	53	2.9	16400	200	16200	400	16610		6102	504	44	8.3	6300	1300	6300	300	6295	
V	51	329	9	42	2.6	317	11	317	12	321		118	12	40	10	120	5	120	11	121	
Cr	52	285	14	51	5.0	280	19			289		18	4	31	21	17	2	10	3	10.1	
Mn	55	1345	25	22	1.9	1290	40	1317	77			729	31	23	4	770	20	710	50		
Co	59	47	2	53	3.9	45	3	45	2	45		15	2	54	12	16	1	15	1.2	15.3	
Ni	60	112	9	48	8	119	7			120		8	4	54	49	19	3	16		16	
Cu	65	142	10	52	7.2	127	7	136		136		61	4	51	6.8	53	4	60	6	60	
Zn	66	107	26	36	24	103	6	105	5	105		118	14	48	12	86	8	88	9	88	
Ga	71	21	1	44	7.0	21.7	0.9	21	2	21		20	2	42	12.1	20	1	20	3	20.0	
Rb	85	10.1	0.6	49	5.6	9.8	1	11	2	9.5	9.7	0.3	81	5	51	6.4	68.6	2.3	67	1	68.0
Sr	88	382	10	53	2.7	389	23	403	25	390	406	11	650	13	52	1.9	658	17	660	9	660
Y	89	23	1	57	4.7	26	2	28	2	28.0	25.3	0.4	16	1	60	6.9	20	1	20	3	20.0
Zr	90	160	8	56	5.0	172	11	179	21	180	183	6	224	18	53	8.0	230	4	227	18	225
Nb	93	16.4	0.7	56	4.0	18	2	19		19.5			14	1	54	7.5	15	1	15		14.5
Sn	118	2.6	0.6	22	23	1.9				2.3			4.62	0.95	30	21	2.3	0.4	4.2		4.5
Sb	121	0.21	0.04	10	21					0.170			3.3	0.7	24	21			4.3	0.4	4.3
Cs	133	0.11	0.02	29	21			0.13	0.06	0.100	0.09	0.004	1.49	0.14	51	9	1.16	0.08	1.3	0.1	1.25
Ba	137	128	4	56	3.2	130	13	139	14	133	132	3	1187	65	62	5.5	1140	32	1230	16	1200
La	139	15.6	0.6	38	3.9	15	1	16	1	15.5	15.5	0.2	39	2	38	4.6	38	1	38	2	39.0
Ce	140	37	1	32	3.7	38	2	39	4	38.0	38.1	0.6	69	2	32	3.3	68	3	67	6	70.0
Pr	141	5.0	0.3	33	5.2					5.45	5.59	0.09	7.8	0.3	32	4.1	8.3	0.6	7.6		8.00
Nd	143	24	1	32	4.4	25.0	1.8	25	2	24.7	24.5	0.5	31	2	37	5.9	30	2	33	3	32.0
Sm	147	5.8	0.5	32	8.7	6.2	0.4	6.2	0.3	6.17	6	0.1	5.5	0.7	36	13	5.7	0.3	5.9	0.4	5.90
Eu	151	2.0	0.1	28	6.5			2.06	0.08	2.06	2.1	0.04	1.6	0.3	18	17	1.54	0.1	1.6	0.1	1.55
Gd	155	5.9	0.4	30	7	6.3	0.2	6.4		6.22	6.6	0.2	4.9	0.5	33	10	4.69	0.26	5	0.6	4.70
Tb	159	0.86	0.06	31	7	0.9		0.96		0.95	0.94	0.03	0.60	0.08	33	13	0.64	0.04	0.7	0.1	0.70
Dy	163	4.9	0.4	33	7.9			5.2	0.3	5.25	5.4	0.1	3.3	0.5	33	16	3.6	0.2	3.6	0.4	3.80
Ho	165	0.91	0.06	32	7.1	1.04	0	0.99		1.00	0.98	0.03	0.63	0.07	36	11.3	0.71	0.08			0.70
Er	166	2.3	0.2	28	8			2.42		2.56	2.55	0.05	1.5	0.2	31	11	1.79	0.11	1.7		1.90
Tm	169	0.30	0.05	32	17			0.33		0.34	0.01		0.22	0.03	32	14	0.26	0.02	0.34		
Yb	173	2.0	0.2	30	11	2	0.2	2.0	0.2	1.98	2.1	0.1	1.7	0.2	30	14	1.6	0.2	1.72	0.2	1.75
Lu	175	0.26	0.04	29	14	0.28	0	0.29		0.278	0.28	0.007	0.22	0.03	22	15	0.25	0.01	0.27	0	0.270
Hf	179	4.1	0.4	52	9	4.1	0.3	4.4	0.2	4.30	4.7	0.1	5.0	0.5	42	9	5.08	0.2	5.1	0.4	5.17
Ta	181	0.94	0.07	54	7.9	1.4		1.2		1.20			0.9	0.1	39	13	0.89	0.08	0.9	0.1	0.90
Pb	208	1.4	0.2	43	17			2.6	0.2	2.10	2.2	0.1	37	2	50	5	13	1	36	5	37.0
Th	232	1.18	0.09	48	7.4			1.1		1.26	1.22	0.04	6.2	0.4	43	6.0	6.1	0.6	6.5	0.5	6.50
U	238	0.44	0.03	42	7.1					0.42	0.42	0.01	2.11	0.09	23	40	1.88	0.16	1.92	0.2	1.90

Iso: 同位素质量数; N: 测定点数; RSD(%): N点测定值的相对标准偏差; AV: N点测定值的平均值; C: 摘自 Dulski(2001);

G: 摘自 USGS(2002); H: 摘自 Eggin *et al.* (1997); 含量单位: ( $\mu\text{g/g}$ )

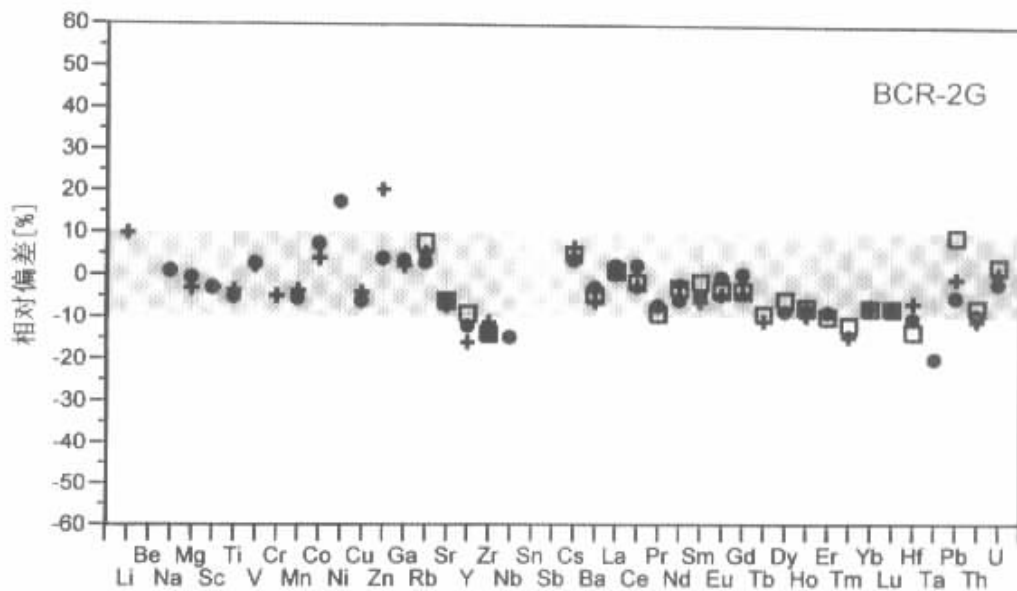


图 1 BCR-2G 的测定平均值与参考值 BCR-2G [Norman *et al.* (1998)(●), Dulski (2001)(□)]和 BCR-2[USGS(2002)(+)]的相对偏差。灰色区域为 $\pm 10\%$ 的相对偏差范围。

Fig. 1 Relative deviations of average concentrations in BCR-2G obtained by this study from reference values of BCR-2G [Norman *et al.* (1998)(●), Dulski(2001)(□)] and BCR-2 [USGS (2002)(+)]. The gray area indicates the  $\pm 10\%$  band.

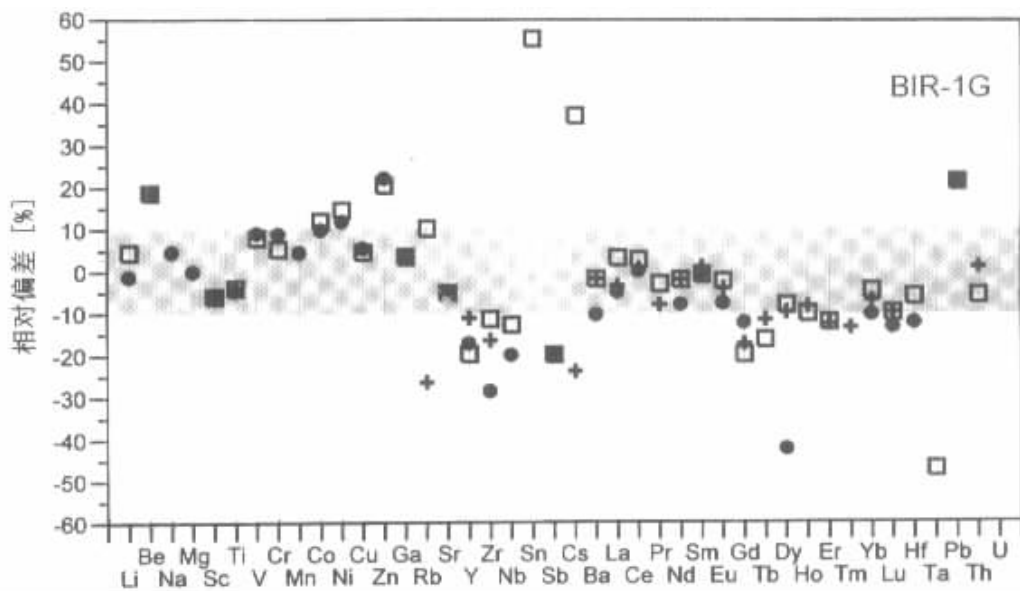


图 2 BIR-1G 的测定平均值与参考值 BIR-1 [USGS(2002)(●), Eggins *et al.* (1997)(□)和 Dulski(2001)(+)]的相对偏差。灰色区域为 $\pm 10\%$ 的相对偏差范围。U 的平均值与参考值 Eggins *et al.* (1997)和 Dulski(2001)的相对偏差分别为 224% 和 260%，投在图外。

Fig. 2 Relative deviations of average concentrations in BIR-1G obtained by this study from reference values of BIR-1 [USGS(2002)(●), Eggins *et al.* (1997)(□) and Dulski (2001)(+)]. The gray area indicates the  $\pm 10\%$  band. Note that the relative deviations of U are 224% and 260% compared to values of Eggins *et al.* (1997) and Dulski (2001), respectively, and plot out of the range.



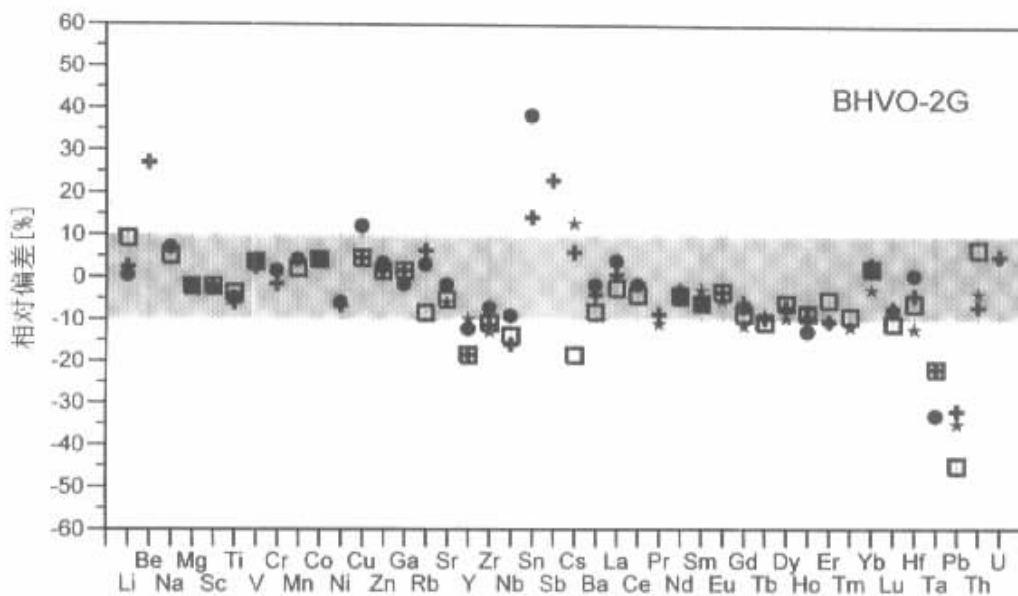


图 3 BHVO-2G 的测定平均值与参考值 BHVO-2 [USGS(2002)](●) 和 BHVO-1 [USGS(2002)](□), Eggins *et al.* (1997)(+) 和 Dulski(2001)(★) 的相对偏差。灰色区域为  $\pm 10\%$  的相对偏差范围。

Fig. 3 Relative deviations of average concentrations in BHVO-2G obtained by this study from reference values of BHVO-2 [USGS (2002)](●) and BHVO-1 [USGS (2002)](□), Eggins *et al.* (1997)(+) and Dulski (2001)(★). The gray area indicates the  $\pm 10\%$  band.

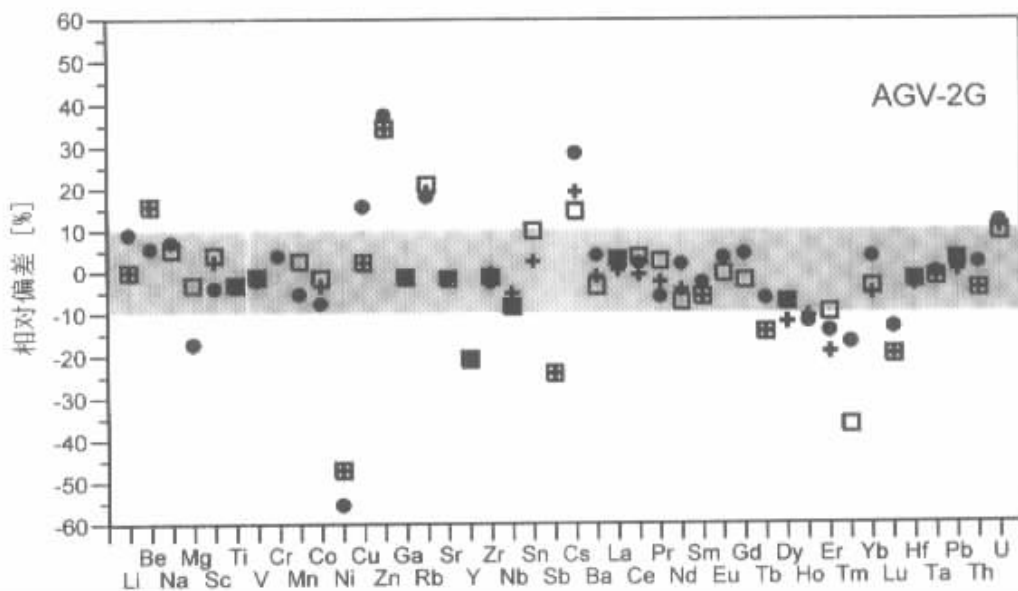


图 4 AGV-2G 的测定平均值与参考值 AGV-2 [USGS(2002)](●) 和 AGV-1 [USGS(2002)](□) 和 Eggins *et al.* (1997) (+) 的相对偏差。灰色区域为  $\pm 10\%$  的相对偏差范围。

Fig. 4 Relative deviations of average concentrations in AGV-2G obtained by this study from reference values of AGV-2 [USGS(2002)](●) and AGV-1 [USGS (2002)](□) and Eggins *et al.* (1997)(+). The gray area indicates the  $\pm 10\%$  band.

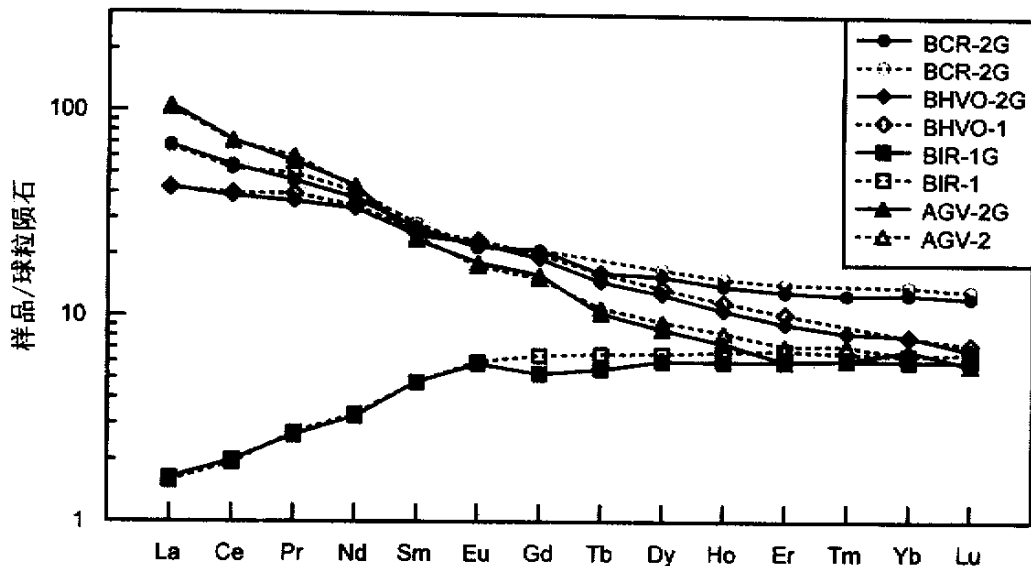


图 5 USGS 玻璃标准参考物质球粒陨石标准化稀土元素分配模式。图中实线为本研究测定平均值, 虚线为对应的参考值。BCR-2G 的参考值来自 Norman *et al.* (1998), BHVO-1 和 BIR-1 来自 Eggins *et al.* (1997), AGV-1 的参考值来自 USGS(2002)

Fig. 5 Chondrite normalized REE distributions of the average concentrations obtained by this study (solid line) and the reference (dash line) values in USGS glass standard reference materials. The reference values of BCR-2G from Norman *et al.* (1998), BHVO-1 and BIR-1 from Eggins *et al.* (1997), AGV-1 from USGS(2002).

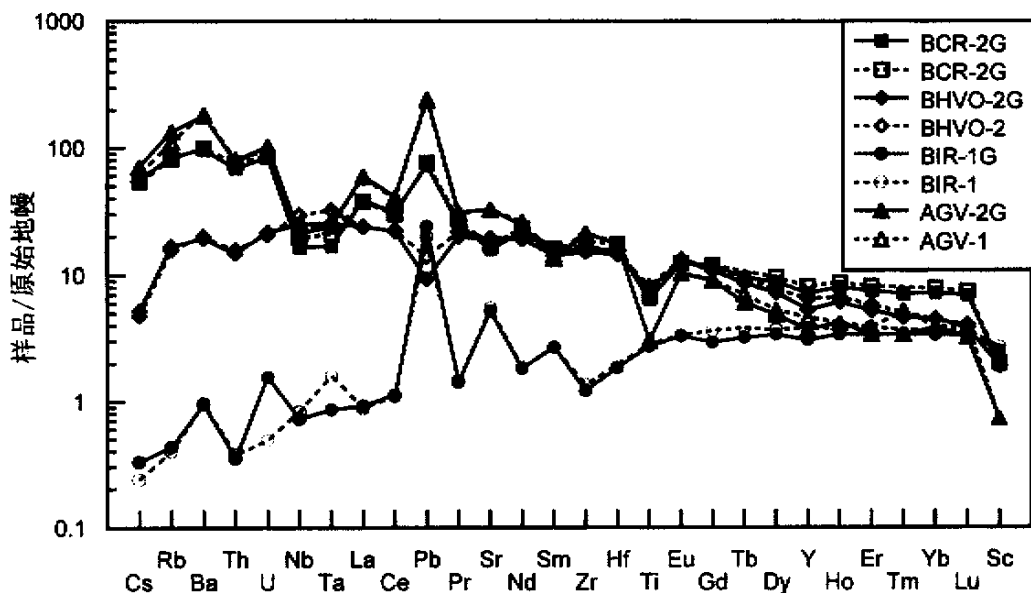


图 6 USGS 玻璃标准参考物质原始地幔标准化微量元素配分形式, 图中实线为本研究测定平均值, 虚线为对应的参考值。BCR-2G 的参考值来自 Norman *et al.* (1998), BHVO-1 和 BIR-1 来自 Eggins *et al.* (1997), AGV-1 的参考值来自 USGS(2002)

Fig. 6 Primitive mantle normalized trace element distributions of the obtained (solid line) and reference (dash line) values in USGS glass standard reference materials. The reference values of BCR-2G from Norman *et al.* (1998), BHVO-1 and BIR-1 from Eggins *et al.* (1997), AGV-1 from USGS(2002)

中的 Tm-Lu 除外), 这可能是由于 AGV-2G 样品的不均匀所致。

如图 1 所示, BCR-2G 的测定平均值与 Norman (1998) 和 Dulski (2001) 给出的 BCR-2G 的参考值和 USGS (2002) 推荐的 BCR-2 的参考值之间的相对偏差, 除 Ni、Zr、Nb、Tm 和 Ta 外, 其它元素均在 10% 以内。BIR-1G 的测定平均值与 BIR-1 的推荐值相比, 除 Be、Ni、Zn、Y、Zr、Nb、Sn、Sb、Gd、Tb、Er、Tm、Ta、Pb 和 U 外, 其余元素的相对偏差小于 10%。而元素 Cs、Ta 和 U 超差, 是因为它们在 BIR-1 中含量太低(图 2)。在 BHVO-2G 的所测元素中, 除 Be、Nb、Sn、Sb、Ta 和 Pb 的相对偏差处在 14%—45% 之间, 其余元素的相对偏差也在 10% 以内(图 3)。对 AGV-2G 来说, 除 Ni、Zn、Rb、Y、Sb、Cs、Ho、Er、Tm 和 Lu 的相对偏差在 10.5%—55.5% 之间变化外, 其它元素的相对偏差亦小于 10%(图 4)。主量元素 Na、Mg、Ti 和 Mn 的含量在 0.1%—5.8% 之间, 测定的 RSD 和平均值与参考值之间的相对偏差一般在 10% 以内。图 5 和图 6 分别给出了球粒陨石标准化稀土分配模式和原始地幔标准化微量元素分配形式。由两图可见, 所研究的 4 个 USGS 玻璃标准参考物质的测定平均值和推荐值的稀土元素和微量元素分配曲线十分吻合。

以上讨论表明, 采用 193nmLA-ICPMS 对 NIST610、612 和 614 以及 4 个 USGS 玻璃标准参考物质 BCR-2G、BIR-1G、BHVO-2G 和 AGV-2G 的分析除个别元素外, 所测的 4 个主量元素和其它微量元素测定的相对标准偏差 RSD 和测定的平均值与参考值之间的相对偏差 RD 一般小于 10%。测试结果显示, 在 AGV-2G 中可能存在元素分布不均匀现象, 其它 3 个 USGS 参考物质中, 绝大部分元素在 60 $\mu$ m 的尺度上是均匀的。分析的精密度和准确度表明, 本项分析技术可完全满足岩石单矿物中微量元素微区原位定量分析的要求。由于本系统具有 10<sup>8</sup>cps 的动态线性范围, 部分主量元素同样也可以进行定量分析。

## References

- Becker J S, Dietze H-J. 1998. Inorganic trace analysis by mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*: 1475—1506
- Dulski P. 2001. Reference materials for geochemical studies: New analytical data by ICP-MS and critical discussion of reference values. *Geostandards Newsletter*, 25: 87—125
- Eggins S M, Woodhead J D, Kinsley L P J, Mortimer G E, Sylvester P, McCulloch M T, Hert J M and Handler M R. 1997. A simple method for the precise determination of  $\geq 40$  trace elements in geological samples by ICPMS using enriched isotope internal standardisation. *Chemical Geology*, 134, 311—326
- Gao S, Liu XM, Yuan HL, Harttendorf B, Günther D, Hu SH. 2002. Analysis of forty-two major and trace elements of USGS and NIST SRM Glasses by LA-ICPMS. *Geostandard Newsletters* (in press)
- Günther D, Frischknecht R, Heinrich C A. 1997. Capabilities of an Argon Fluoride 193 nm Excimer Laser Ablation Coupled Plasma mass Spectrometry Microanalysis of Geological Materials. *J. Anal. At. Spectrom.*, 12: 939—944
- Günther D, Jackson S E and Longerich H P. 1999. Laser ablation and arc/sparc solid sample introduction into inductively coupled plasma mass spectrometers. *Spectrochimica Acta Part B*, 54: 381—409
- Günther D, Heinrich C A. 1999. Enhanced sensitivity in laser ablation—ICP mass spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier. *J. Anal. At. Spectrom.*, 14: 1363—1368
- Günther D, Heinrich C A. 1999. Comparison of the ablation behavior of 266 nm Nd: YAG and 193 nm ArF excimer laser for LA-ICP-MS analysis. *J. Anal. At. Spectrom.*, 14: 1369—1374
- Horn I, Hinton R W, Jackson S E, Longerich H P. 1997. Ultra-trace element analysis of NIST SRM 616 and 614 using laser ablation microprobe-inductively coupled plasma mass spectrometry (LAM-ICP-MS): a comparison with secondary ion mass spectrometry (SIMS). *Geostandards Newsletters*, 21: 191—203
- Longerich H P, Günther D, Jackson S E. 1996. Elemental fractionation in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 355:538—542
- Norman M D, Pearson N J, Sharma A, 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. *Geostandards Newsletter*, 20: 247—261
- Norman M D, Griffin W L, Pearson N J, Garcias M O, O'Reilly S Y. 1998. Quantitative analysis of trace element abundances in glasses and minerals: a comparison of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, solution inductively coupled plasma mass spectrometry, proton microprobe and electron microprobe data. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13: 477—482
- Pearce N J G, Perkins W T, Westgate J A, Gorton M P, Jackson S E, Neal C R and Chenery S P. 1997. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM610 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostandards Newsletters*, 20: 247—261
- Rocholl A. 1998. Major and trace element composition and homogeneity of microbeam reference material: Basalt glass USGS BCR-2G. *Geostandards Newsletter*, 22: 33—45
- Rocholl A, Duski P, Raczek I. 2000. New ID-TIMS, ICP-MS and SIMS data on the trace element composition and homogeneity of NIST certified reference material SRM 610—611. *Geostandards Newsletter*, 24: 261—274
- Rudnick R L, Barth M, Horn I, McDonough W F. 2000. Rutile-bearing refractory eclogites: Missing link between continents and depleted mantle. *Science*, 287: 278—281
- Rudnick R L, Gao S, McDonough W F. 2002. Compositions and thermobarometry of peridotite xenoliths from the North China craton. *Journal of Petrology* (in preparation)
- Steven F D. 1999. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements, problems, prospects. *J. Anal. At. Spectrom.*, 14: 1385—1403
- USGS (2002) Geochemical Reference Materials and Certificates <http://minerals.cr.usgs.gov/geo—chem—stand/>.