

电感耦合等离子体质谱仪与激光器联用测量条件优化及其在锆石 U-Pb 定年中的应用

李凤春, 侯明兰, 栾日坚, 林培军, 李增胜, 赵 龙, 王继林, 徐 爽

(中国冶金地质总局山东局测试中心, 山东省地质分析测试工程实验室, 山东 济南 250014)

摘要: 在 LA-ICP-MS 测量中, 样品是否能够均匀地由激光样品池运送到等离子体质谱仪炬管是影响分析数据精度的关键。本研究对样品剥蚀池和剥蚀气溶胶传输进行改进, 在 LA 和 ICP-MS 之间添加一套激光剥蚀脉冲平滑系统将 LA 剥蚀气溶胶转化为连续送样模式, 并使用多通道旋转式样品池消除样品在激光剥蚀池中的位置效应, 显著提高了测量信号的稳定性。在优化条件下, 以标准锆石 91500 作外标, 测量锆石标样 GJ-1、Plešovice、TEMORA、QH 的 U-Pb 年龄分别为 604 ± 3 Ma (2δ , MSWD = 1.2)、 337 ± 1 Ma (2δ , MSWD = 1.18)、 419 ± 3 Ma (2δ , MSWD = 0.15) 和 161 ± 1 Ma (2δ , MSWD = 0.6), 与前人报道结果在误差范围内一致; 以 NIST610 作外标, 玻璃标样 NIST612 和 BHVO-2G 大部分微量稀土元素的测量值与参考值的相对偏差均在 10% 以内; 测量新疆天山造山带锆石样品的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 加权年龄与 SHRIMP 结果基本吻合。本方法可有效降低元素分馏效应, 提高测量精度。

关键词: 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱; 测量数据稳定性; 多通道旋转式样品池; 激光剥蚀脉冲平滑系统

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

在锆石微区分析方法中, 应用最广泛的是离子探针, 精度高, 但仪器昂贵。20 世纪 90 年代中期以来, 随着技术的改进, 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 (LA-ICP-MS) 进行锆石 U-Pb 同位素微区原位定年得到快速发展, 在该领域的应用研究也越来越多。影响 LA-ICP-MS 测量结果的主要问题是质量歧视以及在激光剥蚀、气溶胶传输和 ICP-MS 电离过程中产生的元素分馏^[1], 故 LA-ICP-MS 的研究集中在数据校正技术、分馏效应、剥蚀颗粒研究、仪器装置以及连接条件等方面。在提高测量精度上有以下改进: ①激光类型方面, 激光波长越来越短, 能量越来越高, 且不同波长类型激光分馏不同^[2-3], 因 193 nm 激光产生的气溶胶颗粒小且粒度均匀, 所产生的元素分馏要明显小于其他类型激光。1064 nm 红外激光实际样品测量精密密度为 10% ~ 20%^[4], 深紫外 ArF 193 nm 准分子激光测量精密密度可达到 1% ~ 10%^[5]。②实验技术方面, 自动聚焦系统实现了重现的点对点式激光聚焦, 减小了采样锥孔径 (0.7 mm 减至 0.5 mm), 使信背比提高 10

倍^[6]; 用高通量氦气与氩气的混合载气^[7]可减少颗粒的沉积, 提高了传输效率, 同时灵敏度增强 2 ~ 3 倍。另外, 软剥蚀技术^[8]的采用明显改善了测量精度。例如靳兰兰等^[9]通过实验技术改进采用双气流路进样测定了地质样品中 Pb 同位素比值, 分析过程中信号强度明显增强。

目前常规的激光剥蚀物质和电感耦合等离子体质谱仪连接的方法是用一根塑料管将激光剥蚀样品与载气混合形成的气溶胶直接送至 ICP-MS 炬管, 经 ICP-MS 测量确定样品中各种元素 (同位素) 的准确含量。样品是否能够很好地从剥蚀池运送到等离子体, 关键在于这段塑料管的连接方法。因此剥蚀池的设计及后续管道的设计在信号的平滑过程中将会产生很大的影响。本研究对样品剥蚀池和剥蚀气溶胶传输过程进行改进, 达到有效减小了信号的波动性, 从而提高测量数据的稳定性和准确性。

1 实验设计思路

在激光与质谱之间, 由激光剥蚀的气溶胶样品

收稿日期: 2015-09-14; 修回日期: 2016-01-06; 接受日期: 2016-01-10

基金项目: 山东省地勘费项目“LA-ICP-MS 锆石固体原位微量元素分析和 U-Pb 测年方法研究”(鲁勘字(2011)143 号)

作者简介: 李凤春, 硕士, 工程师, 主要研究方向为地球化学。E-mail: lfc508@163.com。

加 He 气载气原本通过一根塑料管直接送入质谱仪中进行分析,但由于激光剥蚀有一定的频率(本实验室激光剥蚀系统使用激光频率一般为 10 Hz),即单脉冲时间为 0.1 秒,而质谱接收的信号平均 0.015 秒/次,在接近连续时间信号上的积分,这就引起了质谱接收信号的峰值剧烈跳跃。因此,设想在激光与质谱之间增加一个激光剥蚀脉冲平滑系统,可以使激光剥蚀的气溶胶在其中充分混合均匀,再经过质谱进行检测。

2 实验部分

2.1 样品制备

样品靶的制备与 SHRIMP 定年锆石样品靶制备方法基本相同^[10]。将标准锆石样品 GJ-1、Plešovice、TEMORA、QH、美国国家标准技术研究院研制的 NIST 硅酸盐玻璃标准(NIST610、NIST612)分别粘在载玻片上的双面胶上,聚氯乙烯(PVC)环用凡士林涂匀后放在其上,然后将环氧树脂和固化剂按照一定比例混合均匀后注入 PVC 环中放置 12 h 充分固化,将样品从载玻片上剥离,3000 目抛光直至露出样品,然后分别用 5000 目、7000 目砂纸抛至光洁,测量前用酒精轻轻擦拭样品表面,避免受到污染。

锆石样品 11k88 为 SHRIMP 靶待用。

2.2 测量仪器与实验条件

Thermo X2 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,美国 Thermo 公司),可在碰撞池条件和正常条件下运行。本研究在正常模式下运行,溶液雾化进样条件下,仪器背景对于质量数大于⁸⁵Rb 的元素,一般小于 30 cps,10 ng/g In 的计数值为 7×10^5 cps,满足固体进样要求。激光剥蚀系统为德国 Coherent Geolas Pro(工作物质 ArF,波长 193 nm),该系统利用准分子激光器输出高的光子能量及高的能量密度,对材料表面进行剥蚀,使固体材料的表面物质瞬间被气化,气化后的物质被输送到后面的等离子体质谱仪对微量元素和同位素成分进行测量。此套剥蚀系统可在样品表面形成近乎完美的平顶斑束,斑束直径 4~120 μm,频率 1~20 Hz。

实验采用 He 作为剥蚀物质的载气,使激光轰击样品表面后的气溶胶运移至 ICP-MS,人工合成硅酸盐玻璃 NIST610 作为标准参考物质进行仪器最佳化条件设置,最终使仪器达到最高的灵敏度、最小的氧化物产率($\text{CeO}^+/\text{Ce}^+ < 3\%$)和最低的双电荷百分比和最低的元素背景值。仪器最佳化测量条件列于表 1。

表 1 LA-ICP-MS 仪器测量条件

Table 1 Optimal operating conditions for LA-ICP-MS measurement

ICP-MS 工作参数		LA 工作参数	
雾化气流速	0.52~0.58 L/min	He 载气流速	0.75 mL/min
辅助气流速	0.66~0.76 L/min	激光束斑	30 μm
离子阱电压	4~10 V	激光频率	10 Hz
高频发生器功率	1250 W	激光能量	10 J/cm ²
反射功率	<3 W	信号背景时间	55 s
扫描方式	跳峰	信号接收时间	25 s
积分时间	10 ms	激光束斑	30 μm
采样深度	210 步长	激光频率	8 Hz

2.3 分析方法

采用 He 作为剥蚀物质的载气,用人工合成硅酸盐玻璃标准参考物质 NIST SRM610 进行仪器条件最佳化,使仪器信号的灵敏度达到最高(²³⁸U > 400000 cps),氧化物产率最低($\text{ThO}^+/\text{Th}^+ < 0.1\%$)。数据采集选用跳峰模式,数据采集过程 110 s,其中背景空白 25 s、数据采集 55 s、残留吹洗 30 s。元素的含量校正采用 NIST SRM610 作外标,²⁹Si 作内标,ICPMSDATA CAL 软件进行数据处理。谱和图的绘制采用 Isoplot 3.0^[11]完成,较高的普通铅采用文献[12]中的方法进行校正。

3 结果与讨论

3.1 多通道旋转式样品池和平滑系统添加前后测量结果对比

本次研究采用的是可以减少记忆效应和样品分馏的多通道旋转式样品池(购自武汉上谱科技有限公司),如图 1a 所示,可同时容纳 8 个 16.0 mm 直径样品靶或 5 个 25.4 mm 直径样品靶,显著降低样品更换频率。另外,在 LA 与 ICP-MS 之间采用可以减少记忆效应的激光剥蚀脉冲 Squid 平滑系统(购自武汉上谱科技有限公司)进行联接,如图 1b 所示,用于平滑激光剥蚀产生的信号。

改进后的联接条件与常规联接条件比较,信号的稳定性得到了很大提高。如图 1c、d 所示分别为在束斑 30 μm、频率 6 Hz、能量 10 J/cm²条件下,测量玻璃标准样品 NIST610 的²⁰⁶Pb/²³⁸U 比值的变化,可以看出²⁰⁶Pb/²³⁸U 比值的波动性得到很大程度的降低,测量信号的稳定性显著提高。

3.2 锆石标准样品的年龄测量结果

本文利用 LA-ICP-MS 在 30 μm 束斑直径、10 Hz 剥蚀频率条件下,对于与分析时间有关的 U-Th-Pb 同位素比值漂移,利用锆石标准 91500 的变化

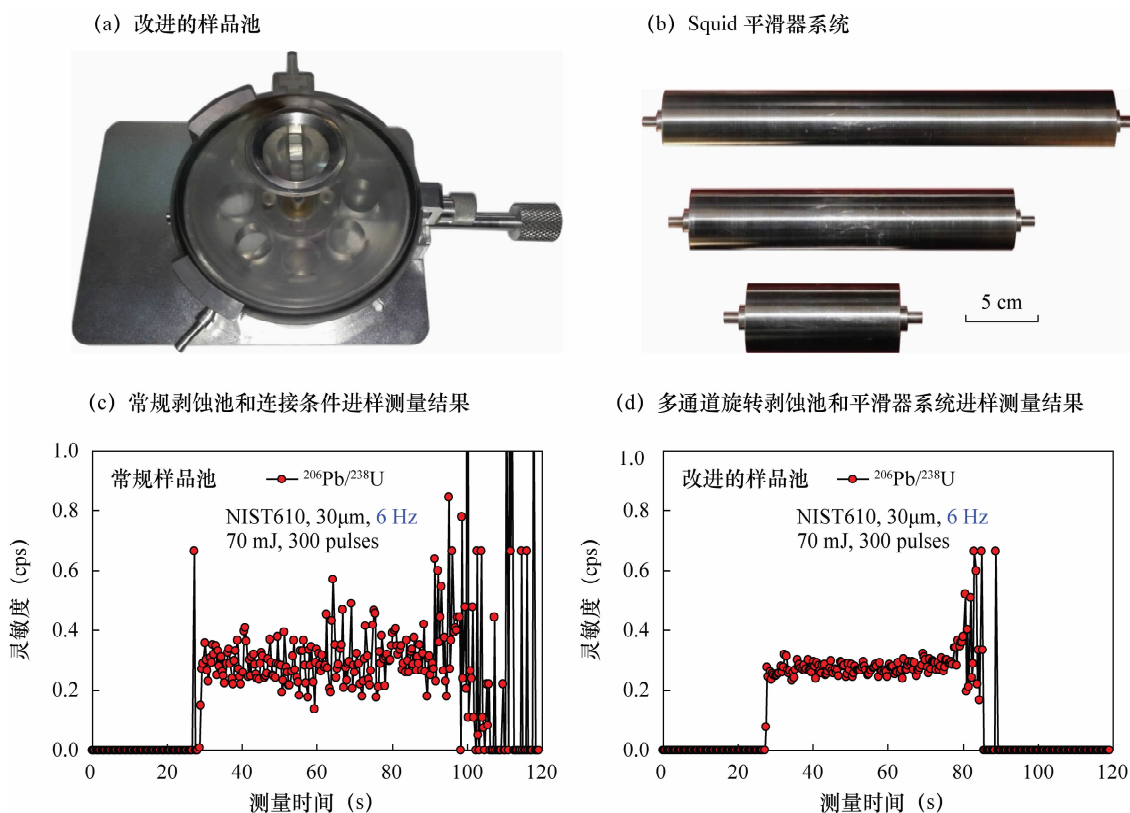


图 1 联接条件优化前后 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值测量结果的对比

Fig. 1 Comparison of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ value obtained with conversion and optimized measurement conditions

采用线性内插的方式进行校正^[13],每分析 5 个样品点,分析 2 次锆石标准 91500。锆石标准 91500 的 U-Th-Pb 同位素比值采用推荐值数据^[14],锆石样品的 U-Pb 年龄谱和图绘制和年龄权重平均计算均采用 Isoplot/Ex_ver3 完成。U-Pb 年龄测量结果见图 2。

从图 2 可以看出,以 91500 锆石作为外部标准,QH 锆石(产于广东与广西交界地清湖碱性杂岩体中), $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权年龄值为 161.3 ± 1.2 Ma,李献华等^[15]采用 Cameca IMS-1280 离子探针测量其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 年龄分别为 159.38 ± 0.12 Ma ($2\sigma, n=30$)、 159.68 ± 0.22 Ma ($2\sigma, n=30$)。本次测量结果与其在误差范围内一致。

TEMORA 锆石来自于澳大利亚东南部的侵入成因的辉长闪长岩,其 U-Pb 年龄和寄主岩石的化学成分和报道的该锆石 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄有 416.75 ± 0.24 Ma 和 416.50 ± 0.22 Ma 等(热电离质谱法^[16-17])。本次测量的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权年龄值为 418.6 ± 3.2 Ma,与热电离质谱法测量结果在误差范围内一致。

GJ-1 锆石来自于东非的伟晶岩,柳小明等^[18]和谢烈文等^[19]采用 LA-ICP-MS 测量其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄分别为 603.2 ± 2.4 Ma ($n=15$) 和 613.6 Ma ($2\sigma, n=20$)。本次测量的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权年龄值为 603.4 ± 3.8 Ma,与前人报道的结果在误差范围内一致。

Plešovice 锆石产自捷克波希米亚山丘南部的富钾麻粒岩,本次测量结果为 337.0 ± 1.7 Ma,Sláma 等^[20]采用热电离质谱法测量其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 337.13 ± 0.37 Ma (2σ),与热电离质谱法报道的年龄在误差范围内是一致的。

3.3 玻璃标样 NIST610 和玄武岩玻璃标样 BHVO-2G 微量元素测量结果

采用仪器最佳化条件,在 $30 \mu\text{m}$ 束斑直径、8 Hz 剥蚀频率,以 NIST610 作外部标准,对玻璃标样 NIST612 和玄武岩玻璃标样 BHVO-2G 分别进行测定,连续测量 12 次,测量结果见表 2。NIST612 中微量元素的测定值与推荐值^[21]的相对偏差均小于 0.1%。BHVO-2G 由于与玻璃标样 NIST 基体不同^[22],微量元素测量的相对误差除 Pb 以外,其余元素测量值与推荐值^[23]的相对偏差在 10% 以内。

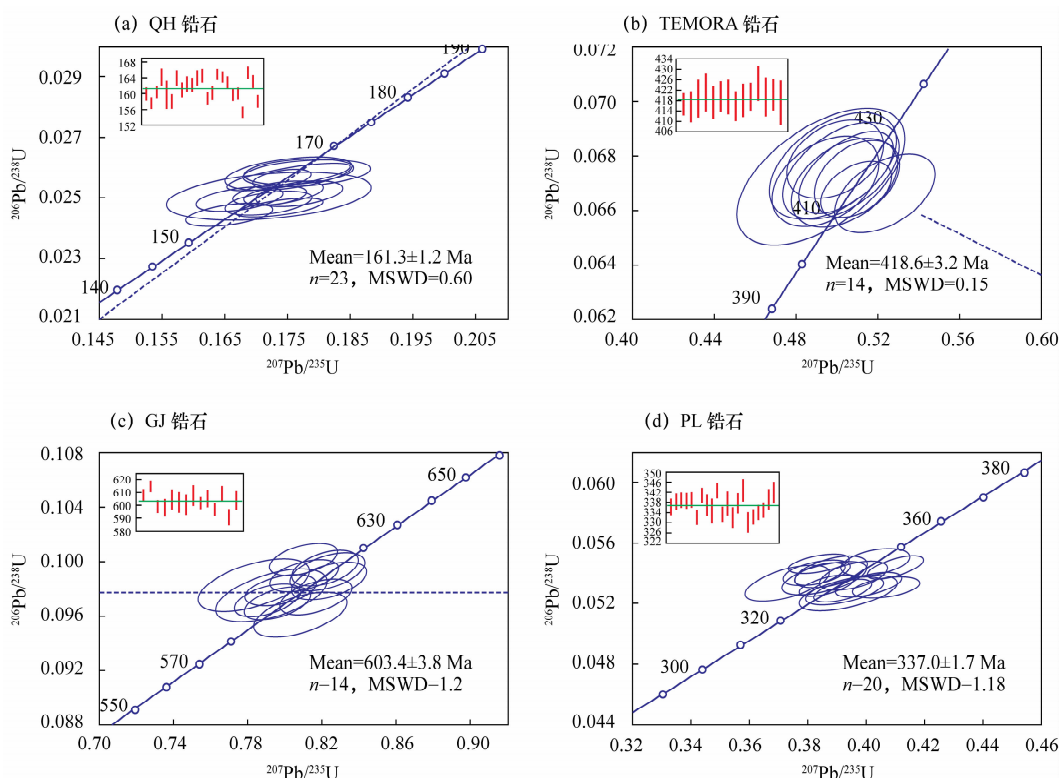


图 2 系列标准锆石年龄协和图和权重图

Fig. 2 U-Pb age and concordia diagrams of series of zircon standards

表 2 玻璃标样 NIST612 和 BHVO-2G 微量元素测量结果
Table 2 Analytical results of trace elements in NIST612 and BHVO-2G glass standard samples

微量元素	NIST612			BHVO-2G		
	推荐值 ($\mu\text{g/g}$)	本法测量值 ($\mu\text{g/g}$)	相对偏差 (%)	推荐值 ($\mu\text{g/g}$)	本法测量值 ($\mu\text{g/g}$)	相对偏差 (%)
Ti	44	44.02	0.05	16300	17857.46	8.72
Y	38	38.00	0	26	23.60	-10.17
Nb	40	40.00	0	18.3	17.59	-4.04
La	35.8	35.80	0	15.2	14.68	-3.54
Ce	38.7	38.70	0	37.6	36.40	-3.30
Pr	37.2	37.20	0	5.35	4.91	-8.96
Nd	35.9	35.90	0	24.5	23.77	-3.07
Sm	38.1	38.11	0.03	6.1	5.98	-2.01
Eu	35	35.00	0	2.07	1.94	-6.70
Gd	36.7	36.74	0.11	6.16	5.72	-7.69
Tb	36	36.00	0	0.92	0.83	-10.84
Dy	36	36.00	0	5.28	5.08	-3.94
Ho	38	38.01	0.03	0.98	0.96	-2.08
Er	38	38.01	0.03	2.56	2.51	-1.99
Tm	38	38.01	0.03	0.34	0.31	-9.68
Yb	39.2	39.22	0.05	2.01	2.0	-0.50
Lu	36.9	36.90	0	0.279	0.27	-3.33
Hf	35	35.01	0.03	4.32	4.05	-6.67
Ta	40	40.01	0.02	1.15	1.13	-1.77
Pb	38.57	38.58	0.03	1.7	1.92	11.46
Th	37.79	37.80	0.03	1.22	1.16	-5.17
U	37.38	37.40	0.05	0.403	0.41	1.71

3.4 新疆天山造山带北部锆石样品测量结果

锆石样品 11k88 采自新疆天山造山带北部的二长花岗岩^[24],本次用于定年的锆石大部分深棕色,透明-半透明,呈半自形长柱状,粒度较大,长轴约 150~200 μm ,长宽比率在 1:1 至 3:1 之间。阴极发光图像显示大多数锆石内部结构都具有分区特征,即具有黑色的核心,周围具模糊振荡环带和明亮的边缘,解释为岩浆和变质域,同时岩浆域和变质域的比率是有变化的,个别的锆石显示出完全明亮的变质域。除了由于铅丢失导致的年龄偏小的样品点外,6 个 SHRIMP 锆石点的²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb加权年龄为 1940 \pm 5 Ma (MSWD = 0.50, 2δ , 见图 3a)。

本研究采用 LA-ICP-MS 方法,在 30 μm 束斑直径、8 Hz 频率、10 J/cm² 能量密度剥蚀条件下,对锆石中变质域部位进行了 20 点的测量,获得²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb加权年龄值为 1940 \pm 20 Ma (图 3b),与 SHRIMP 年龄在误差范围内一致。在样品测量过程中,部分数据点偏离谐和线,原因可能为样品中的²⁰⁷Pb信号太低,从而使接收信号波动性大,导致测量结果的标准偏差较大^[25]。

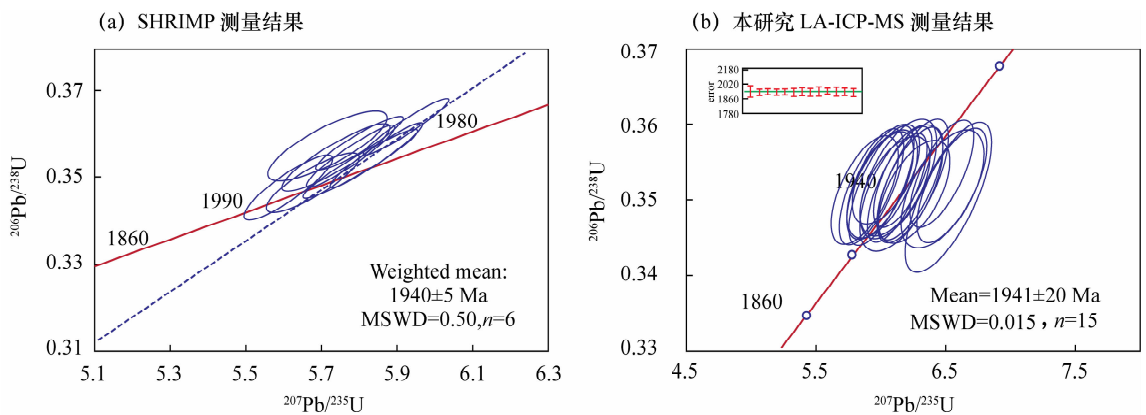


图 3 新疆天山造山带锆石 11k88 的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄测量结果比较

Fig. 3 Comparison of $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ age of zircon sample 11k88 from Xinjiang Tianshan orogenic belt measured with SHRIMP and LA-ICP-MS in this study

4 结论

目前常规的激光剥蚀器(LA)样品池与电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)连接的方法是通过一根塑料管联接,分析信号普遍呈现锯齿状,样品分析的测量值与推荐值的相对偏差较大,通常 > 10%。本研究是在 LA 和 ICP-MS 之间添加了一套平滑激光剥蚀脉冲的 Squid 匀化系统,将 LA 剥蚀气溶胶转化为连续送样模式,同时使用多通道旋转式样品池消除了样品在激光剥蚀池中的位置效应,显著改善了测量信号的稳定性。实际测量中,利用电感耦合等离子体质谱仪与 193 nm ArF 准分子激光器联用,在束斑直径 30 μm 条件下,测量 GJ-1、Plešovice、Temro、QH 四个标准锆石的 U-Pb 年龄与前人报道数据在误差范围内一致,测量玻璃标样 NIST612、玄武岩玻璃标样 BHVO-2G 中的大部分微量稀土元素的含量与推荐值的相对偏差在 10% 以内,测量来自新疆天山造山带北部的实际锆石样品的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 加权年龄与前人 SHRIMP 的测量结果基本吻合,表明了本次实验技术的改进可有效降低元素分馏效应,提高了 LA-ICP-MS 的测量精度。

致谢: 感谢南京大学葛荣峰老师提供的 11k88 锆石样品。

5 参考文献

[1] Arevalo Jr R, Bellucci J, McDonough W F. GGR Biennial Review: Advances in Laser ablation and Solution ICP-MS from 2008 to 2009 with Particular Emphasis on Sensitivity Enhancements, Mitigation of Fractionation Effects and Exploration of New Applications [J].

Geostandards and Geoanalytical Research, 2010, 34: 327-341.

- [2] Jeffries T E, Jackson S E, Longrich H P J. Application of a Frequency Quintupled Nd:YAG Source ($\lambda = 213 \text{ nm}$) for Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Analysis of Minerals [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1998, 13: 935-940.
- [3] Koch J, Walle M, Pisonero J, et al. Performance Characteristics of Ultra-violet Femtosecond Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry at ~ 265 and $\sim 200 \text{ nm}$ [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2006, 21: 930-945.
- [4] Chen Z X, Doherty W, Gregoire D C J. Application of Laser Sampling Microprobe Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry to the in situ Trace Element Analysis of Selected Geological Materials [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1997, 12: 653-659.
- [5] Güther D, Frischknecht R, Heinrich C A, et al. Capabilities of an Argon Fluoride 193 nm Excimer Laser for Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Microanalysis of Geological Materials [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1997, 12: 939-944.
- [6] Wanner B, Moor C, Richner P, et al. Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry LA-ICP-MS for Spatially Resolved Trace Element Determination of Solids Using an Autofocus System [J]. Spectrochimica Acta Part B, 1999, 54: 289-298.
- [7] Güther D, Heinrich C A. Enhanced Sensitivity in Laser Ablation-ICP Mass Spectrometry Using Helium-Argon Mixtures as Aerosol Carrier [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1999, 14: 1363-1368.
- [8] Hirata T J. Soft Ablation Technique for Laser Ablation-

- Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1997, 12: 1337 - 1342.
- [9] 靳兰兰,张宏飞,胡圣虹,等. 双气流路-激光剥蚀电感耦合等离子体质谱测定铅同位素比值[J]. *分析化学*, 2007, 35(2): 191 - 195.
- Jin L L, Zhang H F, Hu S S, et al. Dual Flow Path-Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in Testing Lead Isotope Ratios [J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 35(2): 191 - 195.
- [10] 宋彪,张玉海,万渝生,等. 锆石 SHRIMP 样品靶制作、年龄测定及有关现象讨论[J]. *地质论评*, 2002, 48(增刊): 26 - 30.
- Song B, Zhang Y H, Wan Y S, et al. Production, Age Determination and Related Phenomena Discussion of SHRIMP Zircon Sample Target [J]. *Geological Review*, 2002, 48(Supplement): 26 - 30.
- [11] Ludwig K R. ISOPLOT 3.0—A Geochronological Tool Kit for Microsoft Excel. Berkeley: Berkeley Geochronology Center, 2008.
- [12] Anderson T. Correction of Common Lead in U-Pb Zircon Ages that do not Report ²⁰⁴Pb [J]. *Chemical Geology*, 2002, 192: 59 - 79.
- [13] Liu Y S, Hu Z C, Gao S, et al. In situ Analysis of Major and Trace Elements of Anhydrous Minerals by LA-ICP-MS without Applying an Internal Standard [J]. *Chemical Geology*, 2008, 257: 34 - 43.
- [14] Wiedenbeck M, Alle P, Corfu F, et al. Three Natural Zircon Standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, Trace Element, and REE Analyses [J]. *Geostandards Newsletter*, 1995, 19: 1 - 23.
- [15] Li X H, Liu Y, Li Q, et al. Precise Determination of Phanerozoic Zircon Pb/Pb Age by Multicollector SIMS without External Standardization [J]. *Chemical Geology*, 2009, doi: 10. 1029.
- [16] Black L P, Kamo S L, Allen C M, et al. TEMORA 1: A New Zircon Standard for Phanerozoic U-Pb Geochronology [J]. *Chemical Geology*, 2003, 200: 155 - 170.
- [17] Black L P, Kamo S L, Williams I S, et al. The Application of SHRIMP to Phanerozoic Geochronology: A Critical Appraisal of Four Zircon Standards [J]. *Chemical Geology*, 2003, 200: 171 - 188.
- [18] 柳小明,高山,第五春荣,等. 单颗粒锆石的 20 μm 小斑束原位微区 LA-ICP-MSU-Pb 年龄和微量元素的同时测定 [J]. *科学通报*, 2007, 52(2): 228 - 235.
- Liu X M, Gao S, Diwu C R, et al. Simultaneous in situ Determination of U-Pb Age and Trace Elements in Zircon by LA-ICP-MS in 20 μm Spot Size [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(2): 228 - 235.
- [19] 谢烈文,张艳斌,张辉煌,等. 锆石/斜锆石 U-Pb 和 Lu-Hf 同位素以及微量元素成分的同时原位测定 [J]. *科学通报*, 2008, 53(2): 220 - 228.
- Xie L W, Zhang Y B, Zhang H H, et al. Simultaneous in situ Determination of U-Pb Age and Trace Elements in Zircon [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53(2): 220 - 228.
- [20] Sláma J, Košler J, Condon D J, et al. Plešovice Zircon—A New Natural Reference Material for U-Pb and Hf Isotopic Microanalysis [J]. *Chemical Geology*, 2008, 249(1-2): 1 - 35.
- [21] Jochum K P, Stoll B, Herwig K, et al. MPI-DING Reference Glasses for in-situ Microanalysis: New Reference Values for Element Concentrations and Isotope Ratios [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2006, 7(2): Q02008. doi: 10. 1029/2005GC001060.
- [22] Jochum K P, Stoll B. Chapter 10: Reference Material for Elemental and Isotopic Analyses by LA-(MC)-ICP-MS: Successes and Outstanding Needs [R]. Vancouver: Mineralogical Association of Canada: 147 - 168.
- [23] USGS. Geochemical Reference Materials and Certificates [EB/OL]. http://minerals.cr.usgs.gov/geo_chem_stand/. 2002.
- [24] Ge R F, Zhu W B, Wilde S A. Synchronous Crustal Growth and Reworking Recorded in Late Paleoproterozoic Granitoids in the Northern Tarim Craton: In situ Zircon U-Pb-Hf-O Isotopic and Geochemical Constraints and Tectonic Implications [J]. *Geological Society of America Bulletin*, 2015, doi: 10. 1130/B31050. 1.
- [25] Yuan H L, Gao S, Dai M N, et al. Simultaneous Determinations of U-Pb Age, Hf Isotopes and Trace Element Compositions of Zircon by Excimer Laser Ablation Quadrupole and Multiple Collector ICP-MS [J]. *Chemical Geology*, 2008, 247: 100 - 118.

Optimization of Analytical Conditions for LA-ICP-MS and Its Application to Zircon U-Pb Dating

LI Feng-chun, HOU Ming-lan, LUAN Ri-jian, LIN Pei-jun, LI Zeng-sheng, ZHAO Long, WANG Ji-lin, XU Shuang

(The Testing Center of Shandong Bureau of China Metallurgical Geology Bureau, Shandong Geological Analysis Project Laboratory, Jinan 250014, China)

Abstract: During LA-ICP-MS analysis, the key factor influencing data accuracy of sample analysis is whether the sample can be uniformly delivered from the laser sample chamber to the torch of the ICP-MS. An external container between LA and ICP-MS and a multi-channel rotary sampling cell, which can effectively eliminate the sample position effect during the laser ablation was designed for the study reported in this paper. The pattern of aerosol delivered to ICP-MS is approximately continuous and at the same time, this can greatly improve the stability. Under optimal conditions, using 91500 as external standard, the standard zircons GJ-1, Pleovice, TEMROA and QH yield U-Pb ages of 604 ± 3 Ma (2σ , MSWD = 1.2), 337 ± 1 Ma (2σ , MSWD = 1.18), 419 ± 3 Ma (2σ , MSWD = 0.15) and 161 ± 1 Ma (2σ , MSWD = 0.6), respectively, which agree well with the previously reported ID-TIMS and SHRIMP ages. For the same conditions, using NIST610 as external standard, most trace element results of the glass standards NIST612 and BHVO-2G fall within 10% range of the reference values. The $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ weighted mean age of zircons from the Tianshan Orogen of Xinjiang is consistent with the previous SHRIMP U-Pb age within uncertainty. This method can effectively reduce the elemental fractionation effects and improve the reliability of the analytical data.

Key words: Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry; measurement data stability; multi-channel rotary sampling cell; laser ablation pulse flowing system

本文引用格式: 李凤春, 侯明兰, 栾日坚, 等. 电感耦合等离子体质谱仪与激光器联用测量条件优化及其在锆石 U-Pb 定年中的应用[J]. 岩矿测试, 2016, 35(1): 17-23.

LI Feng-chun, HOU Ming-lan, LUAN Ri-jian, et al. Optimization of Analytical Conditions for LA-ICP-MS and Its Application to Zircon U-Pb Dating[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(1): 17-23. DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2016.01.004.