

激光等离子体质谱用于岩样 化学成份的分析

王光国 黄荣彬 李文莹 张鹏 郑兰芬*

(固体表面物理化学国家重点实验室
厦门大学化学系)

[摘要]在自制的仪器上,记录了一系列岩样的激光等离子体质谱。通过对正负离子质谱的分析,可以确定岩样的化学组成。本文通过对仪器工作原理、实验条件和测试结果的介绍,显示出该测试手段具有分析速度快、分析结果准确可靠、所得信息较为丰富、可进行微区与深度分析等优点。文章还讨论了不足之处及改进方向。

关键词 激光等离子体质谱 岩样

最近,我们自行设计与研制了一台激光等离子体源飞行时间质谱计^[1]。该仪器以高能量密度的脉冲激光束作用于固体样品,产生高温等离子体,以两台飞行时间质谱计记录激光等离子体中正负离子的质谱。近来,我们又在该仪器上对一系列岩样作了测试。初步的实验结果显示,我们的这一尝试是成功的,从激光等离子体质谱可以迅速地分析出岩样中的化学成分,是一种可用于岩样分析的新的测试手段。与其他测试手段相比,它无需对岩样作任何前处理,产生的信息较为丰富,还可以确定各组物种在岩样中的分布情形,对各种化学元素及其化合物都有较高的灵敏度。随着仪器今后的改进与完善,将有可能在岩矿测试中得到较为广泛的运用。

一、实验方法

分析岩样所用的激光等离子体源飞行时间质谱计的原理与详细结构已有另文介绍^[1]。仪器目前配置的激光器是美国 Spectra-Physics 公司的 Quantar-Ray DCR-11 型激光器,可在实验中选用其基频,倍频,三倍频以至四倍频的输出,激光的脉宽是 7ns,激光束由一长焦距透镜聚焦至所分析的岩样上。

1992 年 4 月 24 日收

- 国家教委优秀青年教师基金项目
- 联系人

质谱计通常在 2×10^{-4} torr 的真空下工作。所分析的岩样无需作任何前处理,只需选取适当大小的岩块,放置在与质谱计在同一真空腔中的样品架上,样品架面对着激光束的入射方向,距飞行时间质谱计加速区的出口约 8cm。激光蒸发岩样产生的高温等离子体凭其自身的动能扩散进入质谱计的加速区,其中的正负离子在受 1KV 脉冲加速电场的作用后,同时向相反的方向进入两台飞行时间质谱计。两台质谱计的无场漂移距离均为 1.15m,各装有一台增益为 10^7 的双微通道板离子检测器(中科院电子所研制)。两台检测器的输出信号经前置放大后,各自输入一台取样速度为 2×10^7 次/秒的瞬态记录仪(中国科技大学快电子室研制),经模数转换与暂时存储后,共同输入一台 IBMPC/XT 微机,进行数据平均,处理与输出。该仪器还通过一台有八路独立输出的程控脉冲发生器,对仪器的各部分实行同步控制。

二、岩样分析示例

作为初步的尝试,我们在该仪器上先后分析了采自多处断裂层与死火山口的近十种岩样。在实验所记录的负离子质谱中,均能观察到由硅、铝、氧三种元素组成的物种,反映出了各种岩样主要由硅酸盐、硅铝酸盐、氧化铝组成这一事实^[2]。实验中还经常观察到 PO_2^- 与 PO_3^- ,它们显然来自磷酸盐;而观察到的 SO_3^- 与 SO_4^- 则应当与硫酸盐有关。在负离子质谱中还能分析到 Cl^- 、 S^- 、 F^- 等离子。而在正离子质谱中观察到的则有 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^+ 、 Ca^+ 、 Fe^+ 、 Al^+ 等常见的金属离子。在这些分析中,我们所用都是 Nd:YAG 激光器的倍频输出(波长 532nm,脉宽 7ns),聚焦后作用在岩样上的激光功率密度接近 10^9W/cm^2 。分析结果均得到等离子体原子发射光谱等其他常规分析手段的验证。

图 1 所示的负离子质谱记录的是对沿海地区某断裂带花岗岩分析的结果。图中信号强度最突出的负离子是 AlO_2^- 与 SiO_2^- ,它们分别来自氧化铝和二氧化硅。与硅酸盐有关的离子有 SiO_3^- 、 Si_2^- 、 Si_2O_3^- 、 Si_2O_4^- 等多种。图中还出现了 O^- 与 OH^- 离子。一些谱峰显然与有机质有关,它们是 C_2^- 、 C_2H_2^- 、 C_4^- 、 C_4H^- 和 C_6H_5^- ,后者显然来自苯,这些物种的出现是否与石油地化有关,可能值得作进一步的分析与研究。图 1 中除了 AlO^- 与 AlO_2^- 外,还观察到其它金属氧化物离子如 FeO^- 等。

图 2 的正离子质谱所分析的岩样则是某第三期火山口的玄武岩,与分析的其它一些岩样相比, Mg^+ 的信号显得比较突出。玄武岩系由地球深处喷发出的岩浆凝固而成,而镁在地幔中的相对含量比在地壳中高^[3],所以我们的这一分析结果是合理的。图中还观察到了信号强度较高的 Ti^+ 与 TlO^+ 。在其它一些岩样的正离子质谱中还检测到了 Rb^+ 、 Sb^+ 等较为稀有的金属离子。

在分析过程中,我们还曾观察到多种稀有金属元素共生的现象。在图 3 所示的正离子质谱中可以观察到十多种金属离子,其中 Zr^+ 、 ZrO^+ 、 HZrO_2^+ 的信号强度十分突出。同时检测出的还有多种稀土元素及铀、钍等十多种金属离子,充分显示出了激光等离子体质谱对岩矿样品的分析研究能力。

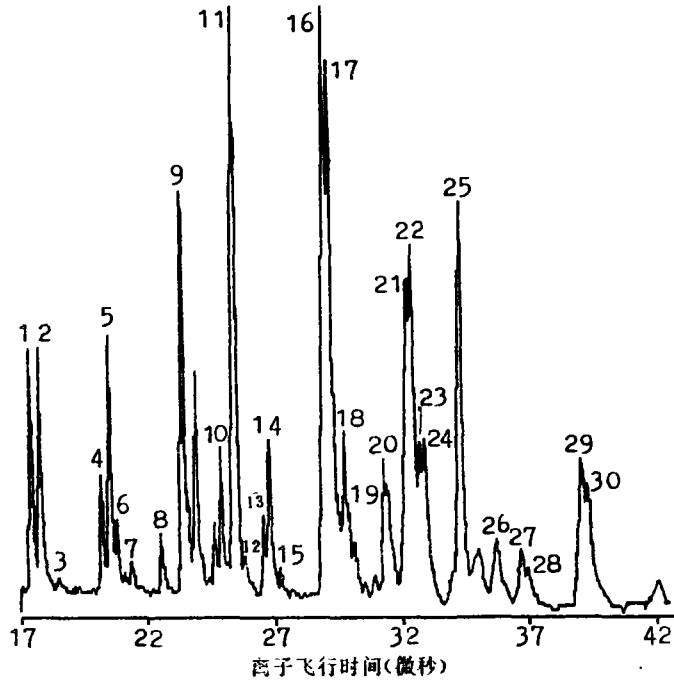


图1 某断裂层花岗岩的激光负离子质谱

1-O 2-OH 3-F 4-C₂ 5-C₂H 6-C₂H₂ 7-Si 8-S 9-Cl 10-C₂H₄ 11-AlO 12-SiO 13-C₂ 14-C₂H₂ 15-C₂H₂ 16-AlO₂ 17-SiO₂ 18-PO₂ 19-MnO₂ 20-FeO 21-SiO₂ 22-C₂H₂ 23-PO₂ 24-SO₂ 25-FeO₂ 26-SO₂ 27-AlSiO₂ 28-Si₂O₃ 29-AlSiO₂ 30-Si₂O₃

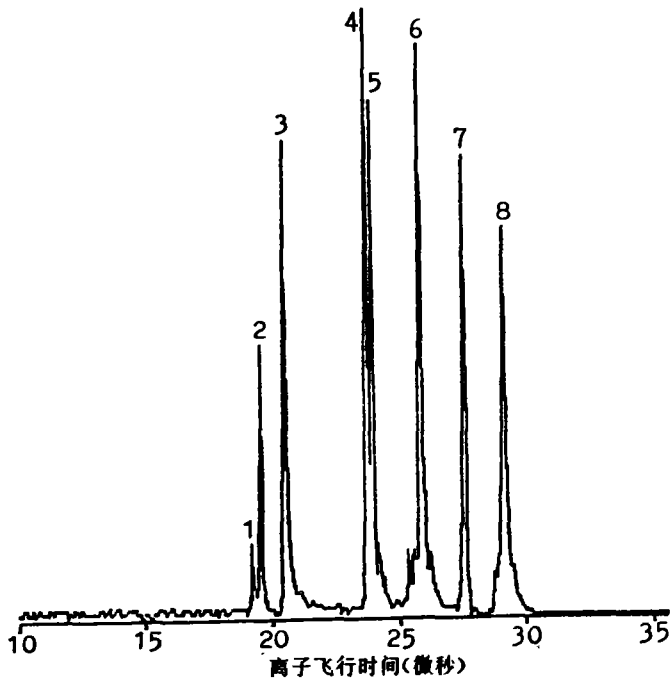


图2 某火山口玄武岩的激光正离子质谱

1-Na 2-Mg 3-Al 4-K 5-Ca 6-Ti 7-Fe 8-TiO

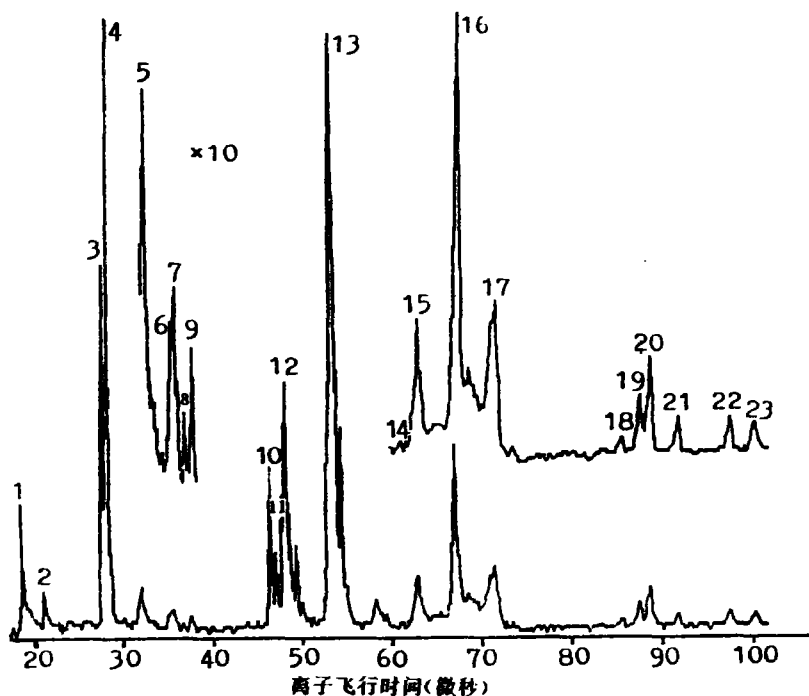


图3 多金属共生岩样的激光正离子质谱

1-Na 2-Al 3-K 4-Ca 5-Ti 6-Mn 7-Fe 8-Co 9-ScO 10-Rb 11-Y 12-Zr
 13-ZrO 14-Cs 15-Ce 16-CeO 17-GdO 18-U 19-ThO 20-UO 21-UO₂
 22-Si₂O₆ 23-Si₂O₁₁

在激光等离子体中的正负离子基本上都是单电荷的,因此观察到的各元素也不一定都以其正常的价态出现,但是常见氧化态为±1价的元素显然易在正负离子质谱中占有优势,而如Al、Fe等元素则往往以AlO₂⁻、FeO₂⁻的形式出现,这样Al、Fe仍为正三价,但是离子本身却是单电荷的。

三、优缺点及改进的方向

我们研制的激光等离子体源飞行时间质谱计在国内还是第一台,也是首次将激光等离子体质谱用于岩样的分析测试。从上述的分析结果看是成功的,它具有如下优点:

1. 分析速度快,岩样无须作任何前处理即可进行分析。由于采用了分析手段极快的飞行时间质谱计来作为质量分析手段,因此仅在几十微秒内即可记录下正负离子质谱的全谱,并由此分析出岩样的组成。

2. 分析结果可靠,由于岩样只须选出适当大小即可进行分析,无须配成溶液或作其他处理,因而在分析过程中不会引入任何外来的物种或杂质,所有分析出的物种均为岩样本

身的组分。因为分析结果是质谱,所以通常可以明确无误地确认岩样中的组成。进一步分析有关元素中各同位素的相对含量及有关物种的共生现象等,还可以研究岩样的地质背景。

3. 与其他分析手段不同,激光等离子体质谱所记录的不仅是各种元素的离子,而且还有由多种元素组成的化合物离子,这在分析化学研究中是十分重要的。因为自然界的物质主要以化合物的形式存在的,所以不仅需要确定样品的组成元素,而且还应当了解这些元素在样品中是以什么形式存在的。从前述的分析结果看,在负离子质谱中所能得到的信息往往是正离子质谱所不能取代的,而且还相互关联。我们研制的这台装置在国际上首次实现了激光等离子体中正负离子质谱的同时记录,所以在这方面有独特的研究能力。

4. 可以分析检测出岩样中的所有组成元素,而其他一些常用的分析手段如电镜、原子发射光谱、元素分析等均有一定的局限。与其他质谱分析方法相比,飞行时间质谱不受质量范围的限制,可以分析任何质量的离子。

5. 由于激光束可以聚得很小,所以只要扫描激光束或样品架,就可以实现岩样的激光微探针质谱分析,进一步分析各组分物种在岩样上的分布情形。每个脉冲的激光在岩样上的作用深度约在 $1\mu\text{m}$ 左右,所以还可以同时跟踪多种物种,作它们在岩样中的深度分析。我们在这方面已经作了成功的尝试。

从上述各点不难看出,激光等离子体质谱用于岩样分析确有其独到之处,但在初步的实验中,也发现了该分析手段的一些不足之处:

1. 无法给出定量分析的结果。由于不同元素及化合物的气化热、电离能与激光电离截面均不相同而且往往与激光的波长相关,所以质谱中各离子的相对信号强度并不能代表它们的实际含量。碱金属的电离能量低,所以 Na^+ 、 K^+ 在正离子质谱中的信号强度总是十分突出,甚至连 Rb 、 Cs 等自然界中含量很低的碱金属元素也经常能观察到。同样在负离子质谱中也总是能观察到信号强度很高的 Cl^- 。

2. 分析区域太小。激光能作用于岩样的面积与深度都有限,而岩样中许多物种的分布又往往很不均匀,所以在岩样局部分析的结果不一定具有足够的代表性,尤其对包裹在岩体基质中的少量稀有元素。

3. 同一质量的离子有时可以对应于不同的组成。如 Fe 的质量正好等于两个 Si 、四个 N , 所以有时在组分的确定上会遇到困难。但是通过对有关元素中各同位素相对丰度的比较往往可以加以区分。

应当说明的是,本文所报导的分析工作还仅是初步的尝试,上述的一些问题有可能通过研究手段的改进与发展来加以解决。如通过与标样测试结果的比较,有可能实现半定量分析;以表面微区扫描与深度逐层分析的方式,可以增加样品的分析区域。我们所研制的一台串联飞行时间质谱仪已将建成,对于难以确定组成的离子,在该仪器上可以由初级质谱分离出来,然后在次级质谱上分析其离解碎片。我们希望本文能引起有关分析工作者对激光等离子体质谱的兴趣,通过对该分析测试手段的应用和发展,使之成为岩样测试的一种重要手段。

参 考 文 献

- [1] 郑兰荪等,分析仪器,(3),35(1991)
[2] 魏菊英,(地球化学). P100,科学出版社,北京,1986
[3] 同上,P120

Applications of Laser Plasma Mass Spectrometry to Analysis of Compositions in Rock Samples

Wang Guangguo Li Wenying Huang Rongbin

Zhang Peng Zheng Lansun**

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, PRC)

Received 24, April 1992

Abstract

Laser plasma mass spectra of a series of rock samples have been recorded on a self-built instrument at first time. With analysis of the spectra, the compositions of the samples can be determined. From the experiment procedure and analysis results described in this paper, the advantages of the analysis technique were well characterized. The problems of this technique and the ways to improve them have also been discussed.

Keywords Laser Plasma Mass Spectrometry, Rock Samples