

Study on LA-ICP-MS Determination of Trace Elements in Sulfide Minerals

Hongyu Zhang^{1,2*}, Li Su^{1,2}, Jing Wang^{1,2}, Liming Yang³, Dachuan Wang⁴, Xiaolan Hu^{1,2}, Yingtan Song^{1,2}, Lu Xiong^{1,2}

¹Institute of Earth Sciences, China University of Geosciences, Beijing

²State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing

³School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing

⁴School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing

Email: *zhanghongyu@cugb.edu.cn

Received: Aug. 29th, 2019; accepted: Sep. 11th, 2019; published: Sep. 18th, 2019

Abstract

A method for *in situ* trace element analysis of sulfide minerals was established by using LA-ICP-MS, which combines the New-Wave 193ss type laser (193 nm) and the Agilent 7500a four-stage ICP-MS. In this study, the single point ablation and automatic continuous acquisition mode were used. The glass reference material NIST610 was used as the main standard, and the sulfide calibration material MASS-1 was tested. The analytical data were processed using the Glitter 4.4.4 software. Si was used as the internal standard for the external standard material. The double internal standard group method using Fe, Cu, Zn as the blind internal standard elements was used for data processing. By using Si-Fe and Si-Zn, or Si-Cu and Si-Zn as the internal standards, the results show that the errors between analytical results and the recommended values are better than 20%, the relative standard deviation of all elements is better than 10%, and most of the elements are better than 5%.

Keywords

LA-ICP-MS, Sulfide, *In-Situ*, Trace Elements, The Double Internal Standard Group

LA-ICP-MS原位测定硫化物矿物微量元素的方法研究

张红雨^{1,2*}, 苏犁^{1,2}, 王静^{1,2}, 杨立明³, 王大川⁴, 胡小兰^{1,2}, 宋颖谭^{1,2}, 熊璐^{1,2}

¹中国地质大学科学研究院, 北京

*通讯作者。

文章引用: 张红雨, 苏犁, 王静, 杨立明, 王大川, 胡小兰, 宋颖谭, 熊璐. LA-ICP-MS 原位测定硫化物矿物微量元素的方法研究[J]. 化学工程与技术, 2019, 9(5): 401-409. DOI: 10.12677/hjct.2019.95057

²中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室，北京

³北京大学地球与空间科学学院，北京

⁴中国地质大学地球科学与资源学院，北京

Email: zhanghongyu@cugb.edu.cn

收稿日期：2019年8月29日；录用日期：2019年9月11日；发布日期：2019年9月18日

摘要

利用New-Wave 193ss型193 nm激光器与Agilent 7500a型四级杆等离子体质谱仪联用的LA-ICP-MS系统，建立了一套原位硫化物矿物微量元素的测试方法。本实验采用单点剥蚀连续自动采集模式，采用美国国家调查局的玻璃标准物质NIST610为主标，对硫化物校准物质MASS-1进行测试，Si为外标物质的内标元素，分别选取Fe、Cu、Zn为盲样内标元素的双内标组方法进行数据处理，处理软件采用Glitter4.4.4。结果表明：综合选取两组内标Si-Fe和Si-Zn或Si-Cu和Si-Zn进行数据处理，硫化物校准物质MASS-1中已有推荐值的所有元素测试值与推荐值相对误差都在±20%以内，所有元素测试值相对标准偏差都优于10%，大部分元素优于5%。

关键词

LA-ICP-MS，硫化物矿物，微区原位，微量元素，双内标组

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

硫化物矿物的微量元素含量及比值能有效指示成矿流体来源、演化(如岩浆、变质、天水等)和成矿作用过程[1] [2] [3]，在岩浆–热液矿床的成矿作用研究中受到高度关注。硫化物微量元素的微区精确测定可为深入认识矿床成因、提高成矿预测及找矿勘探提供重要科学依据[1] [4] [5] [6] [7] [8]。利用LA-ICP-MS进行硫化物矿物微量元素丰度的原位微区检测，具有低检出限、高精度等优点[9] [10] [11]，而且可依据待检矿物的结构特征(如环带结构)，选择不同大小激光束斑的精准取样，进而可以精确测定硫化物矿物不同生长环带等特定部位的微量元素丰度，反演不同阶段矿物结晶过程的成矿流体成分特征和演化规律，实现对成矿过程的精细刻画。

然而，制约LA-ICP-MS准确测定矿物微量元素含量的首要因素就是外标物质的选择和制备，目前测试硅酸盐、氧化物和碳酸盐矿物时使用人工合成的硅酸盐和氧化物玻璃，例如NIST600系列，而且实验证明人工合成的硅酸盐和氧化物玻璃是测试硅酸盐、氧化物和碳酸盐矿物很好的校正标样[12]。鉴于硫化物矿物原位分析标准物质较稀少，目前国内外常用的有美国地质调查局合成的标准物质MASS-1 [12]，Wohlgemuth-Ueberwasser等人合成的PGE sulfide standards [13]，澳大利亚塔斯马尼亚大学合成的STDGL2b2 [14]和华东理工大学合成的标准物质IMER-1 [15]等少数几个校准物质，缺少完全基质匹配的标准物质。用基体不匹配的标准物质进行标定样品时会产生基体效应，进而影响LA-ICP-MS分析的准确度。经前人研究MASS-1和IMER-1与天然硫化物矿物也并非完全基体匹配[16]。综上，本文尝试使用国

内外通用且含量稳定的美国国家调查局的 NIST 系列玻璃标准物质校准硫化物矿物，后期采用一种特殊的数据处理方法，进行硫化物矿物原位分析，以期有效降低基体效应对数据准确度的影响，提高测试精度。

2. 实验部分

2.1. 仪器及主要工作参数

采用美国 New-Wave 193ss 型 193 nm 激光器与美国安捷伦公司 7500a 型四级杆等离子体质谱仪联用的 LA-ICP-MS 系统。主要仪器工作参数见表 1。

Table 1. Operating conditions of the LA-ICP-MS system

表 1. LA-ICP-MS 主要工作参数

New Wave 193SS Laser Ablation system New Wave 193SS 激光剥蚀系统		Agilent 7500a ICP-MS Agilent 7500a 型电感耦合等离子体质谱	
Laser wavelength	193 nm	RF power	1340W
Energy density	10.13 J/cm ⁻²	Cool gas flow	15 L/min Ar
Pulse energy output	0.3 mJ	Carrier gas flow	1.04 L/min Ar
Pulse repetition frequency	10 Hz	Makeup gas flow	0.1 L/min Ar
Pulse width	4 ns	Detector mode	P/A
Laser spot size	36 μm		
Washout time	20 s		
Ablation duration	45 s		
Carrier gas flow	0.8 L/min He		

2.2. 标准及样品

各类标准物质：美国标准技术研究院 NIST 合成玻璃标准物质 NIST SRM 610 (主标), NIST SRM 612 (盲标)；美国地质调查局硫化物校准物质 MASS-1 (盲样)。

标准物质靶制备：将所用标准物质同等条件下粘在一个样品靶上，抛光处理，上机前用酒精擦拭干净。

2.3. 仪器优化

激光采用线扫模式，束斑直径 120 μm，纯 He 为载气，氩气为辅助气，NIST610 作为校准物质，调试 ICP-MS 条件，其调谐工作参数应满足背景值、灵敏度、氧化物、双电荷、稳定性要求等各项指标。使轻中重质量数代表元素信号强度分别大于 1.0×10^6 cps、 6.0×10^5 cps、 1.0×10^6 cps，氧化物产率 (^{238}U 160 / ^{238}U) 小于 0.6%，双电荷： $\text{Ce}^{2+}/\text{Ce}^+ < 2\%$ ，降低氧化物干扰，得到较高灵敏度，长期稳定性 RSD < 5%。

2.4. 同位素干扰校正

正确的选择待测元素的同位素是实验进行的关键，本次实验采用仪器内设的标准干扰校正方程作为本实验的干扰校正方法。干扰校正方程如下：

$$\begin{aligned}
 V[51] &= [51]*1 - [53]*3 + [52]*0.34 \\
 Zn[66] &= [66]*1 - [69]*0.00141 \\
 As[75] &= [75]*1 - [77]*2.9 + [82]*2.23 - [83]*2.23 \\
 Se[82] &= [82]*1 - [83]*1 \\
 Cd[111] &= [111]*1 - [108]*1.037 + [106]*0.712 \\
 Pb[208] &= [208]*1 + [206]*1 + [207]*1
 \end{aligned}$$

2.5. 数据采集

样品采集采用激光单点剥蚀连续自动采集模式，各类标准物质按顺序依次测试 18 次。每个剥蚀点总分析时间为 100 s，其中预剥蚀时间 5 s，气体空白收集时间 20 s，激光剥蚀 45 s，两次预热时间各 15 s。待测元素选择及对应积分时间见表 2，测试中 MASS-1 的 2 号测试点各元素的质谱响应信号如图 1。

Table 2. Integration time for element measuring

表 2. 待测元素积分时间

Element 元素	Integration time 积分时间
Fe Cu Zn	8 ms
V Cr Mn Co Ni Ga	15 ms
Se In Sn Sb Bi	20 ms
Ag Au	80 ms
As Mo W Pb	30 ms

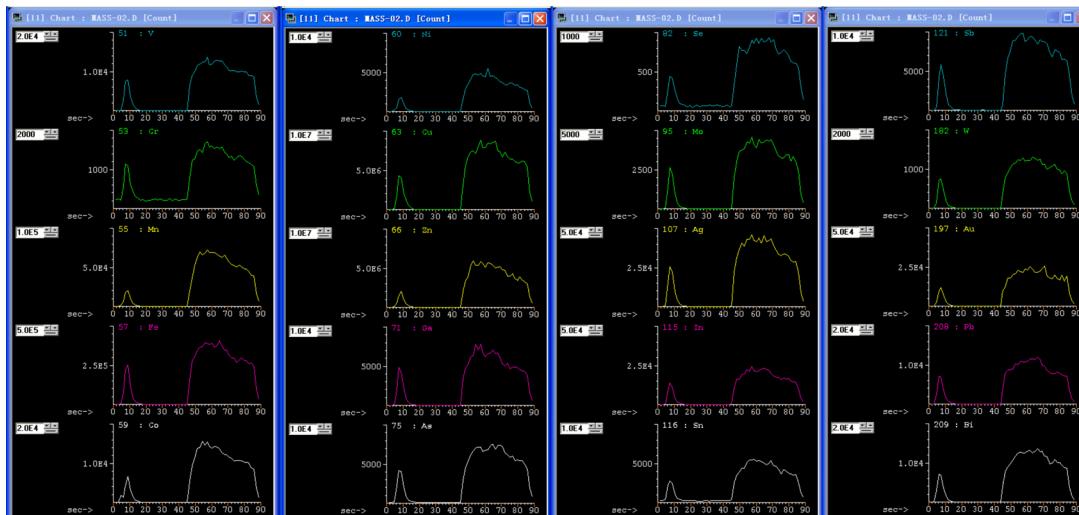


Figure 1. Counts per second of each element in MASS-02
图 1. MASS-02 各元素计数值

2.6. 数据处理

采用 Glitter4.4.4 软件进行数据处理，分别采用 NIST SRM 610 和 NIST SRM 612 作为外标和监控标样，以标准物质 MASS-1 为盲样进行测试，采用 Si 为外标物质的内标元素，分别对应 Fe、Cu、Zn 为盲

样内标元素的双内标方法进行数据处理，以抵消部分基质不匹配带来的测试误差。分析测试结果的准确性和精密度。

3. 结果与讨论

3.1. 测试结果与推荐值

标准物质 MASS-1 中 Fe、Cu、Zn 含量很高且稳定适于作内标元素，而且 MASS-1 中无 Si 推荐值，故最终采用 Si 为外标物质的内标元素，分别对应 Fe、Cu、Zn 为盲样内标元素的双内标方法进行数据处理。美国地质调查局硫化物校准物质 MASS-1 推荐值与三组不同内标组处理结果平均值见表 3。

Table 3. Recommended value and the average of test results of MASS-1

表 3. MASS-1 推荐值与测试结果平均值

Element 元素	recommended value 推荐值/(ug/g)	Deviation (+/-) 偏差(+/-)/(ug/g)	Si-Fe Average Si-Fe 平均值	Si-Cu Average Si-Cu 平均值	Si-Zn Average Si-Zn 平均值
V	63	10	57.31	60.60	48.73
Cr	65	11	60.07	63.51	51.03
Mn	280	80	294.21	311.48	251.36
Fe	156,000	1000	*	165,592	133,052
Co	60	10	71.39	75.97	61.07
Ni	97	15	100.03	106.42	85.44
Cu	134,000	500	126,382.21	*	107,680
Zn	210,000	5000	249,052.45	262,996	*
Ga	64	11	60.43	64.04	51.69
As	65	3	67.70	70.91	56.83
Se	51	4	47.29	49.59	39.84
Mo	59	9	51.69	54.52	43.71
Ag	50	5	62.11	65.94	52.86
In	50		61.29	65.06	52.18
Sn	59	6	61.92	65.34	52.42
Sb	60	9	62.11	66.03	52.92
W	20	2	18.67	19.89	15.94
Pb	68	7	68.50	72.84	58.35
Bi	60		63.80	67.91	54.34
Au	47		52.58	56.08	44.80

注：* is the recommended value for the input (*为输入的推荐值)。

3.2. 标准物质分析结果的相对标准偏差

按照上述实验条件及测试方法进行实验测试，采用三种不同内标元素组数据处理结果的相对标准偏差如图 2 所示：1) 分别采用 Si-Fe 和 Si-Cu (图 2(a)和图 2(b))为内标时除 Au 外其他元素都优于 10%，其中除 Zn, Ga, As 和 Sb 外其元素优于 5%; 2) 采用 Si-Zn (图 2(c))为内标时除 Ga 外其他元素都优于 10%，其中 As, Mo, Sn, Sb 和 Bi 优于 5%。

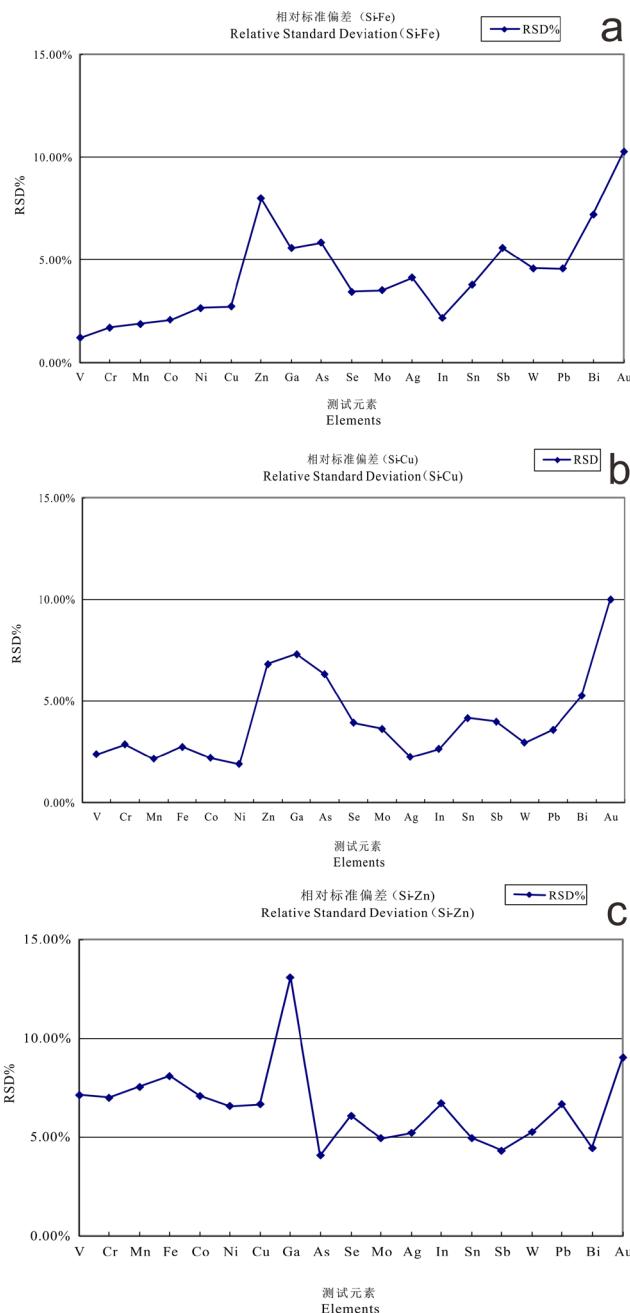


Figure 2. The relative standard deviation of treatment results of different internal standard groups
图 2. 不同内标组处理结果相对标准偏差

3.3. 标准物质分析结果与推荐值相对误差

将三种不同内标元素数据处理结果与推荐值比较，其各自相对误差见图 3，如图所示：1) 分别采用 Si-Fe 和 Si-Cu (图 3(a)和图 3(b))为内标时，除 Co、Zn、Ag、In 和 Au 五个元素的部分测试点数据与推荐值相对误差超过 $\pm 20\%$ ，其他 14 个元素测试值均在误差范围内；2) 采用 Si-Zn (图 3(c))为内标时，Mn、Co、As、Ag、In、Sb、Sn、Pb、Bi 和 Au 十个元素与推荐值相对误差在误差范围内，其他 9 个元素的部分测试点数据与推荐值相对误差超过 $\pm 20\%$ 。

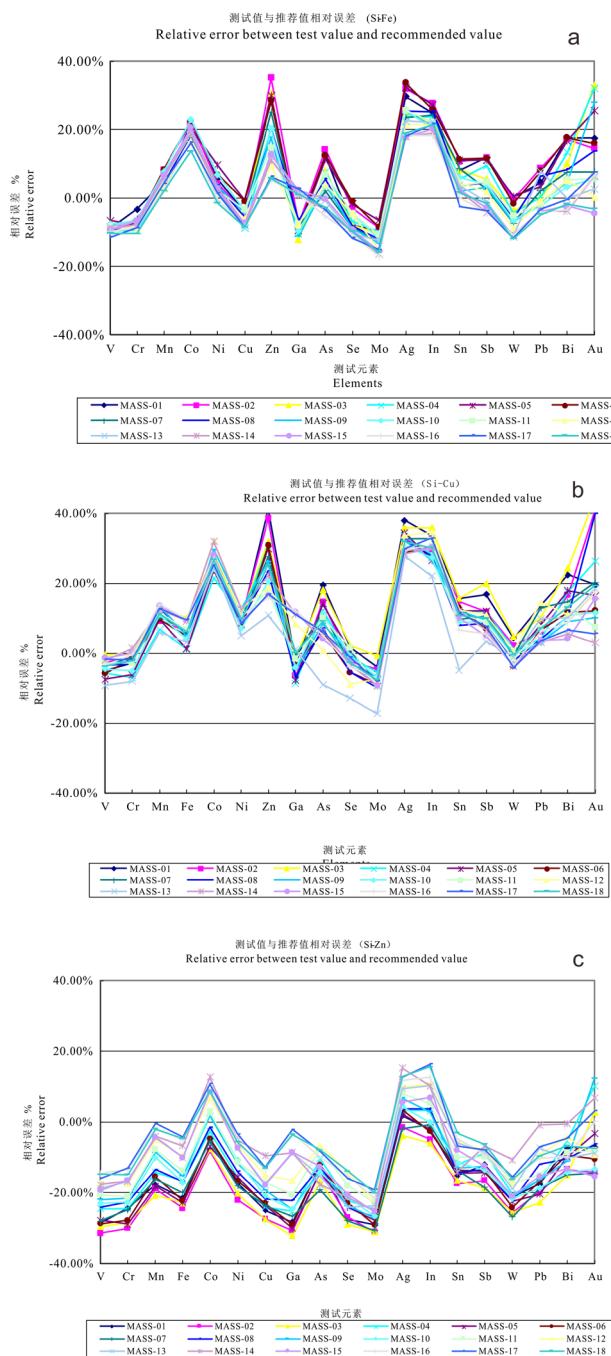
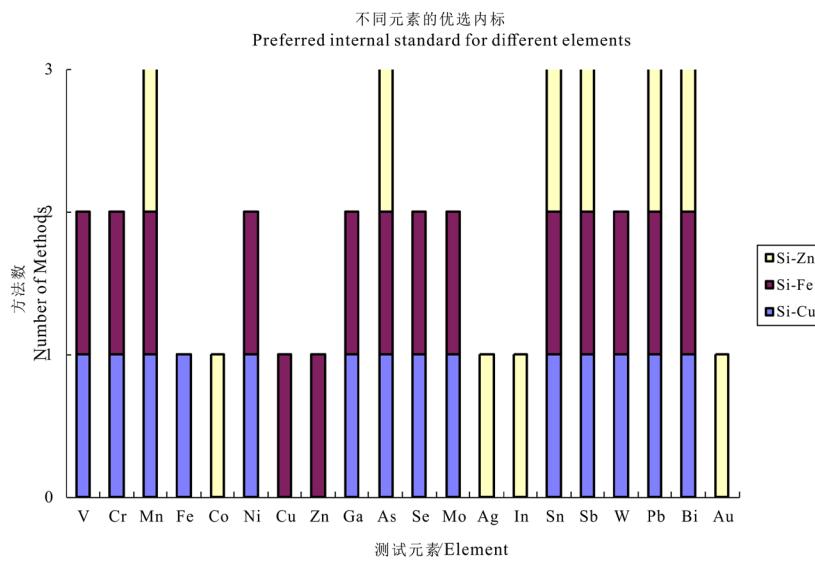


Figure 3. The relative errors between the processing results and the recommended values of different internal standard groups
图 3. 不同内标组处理结果与推荐值相对误差

3.4. 待测元素优选内标组分析

通过综合对比三次不同内标组数据处理结果，并非一组内标即可得到所有选测元素理想值，选定不同内标组能得到某些元素理想值。不同待测元素的优选内标如图 4 所示，Mn、As、Sb、Sn、Pb 和 Bi6 个元素可选择三组内标中任一组得到理想值，Co、Ag、In、和 Au4 个元素只能选择 Si-Zn 为内标得到理想值，其它元素可以选择 Si-Fe 或 Si-Cu 为内标获得理想值。

**Figure 4.** Preferred interior plot of different elements**图 4. 不同元素的优选内标图**

4. 结论

通过本实验建立了一种使用激光等离子质谱(LA-ICP-MS)原位测定硫化物矿物微量元素的测试方法。该方法使用国内外通用且含量稳定的美国国家调查局 NIST 系列玻璃标准物质校准硫化物矿物，采用标样和盲样不同内标元素对的数据处理方法，进而抵消部分基体效应对测试结果准确性的影响。实验分析结果表明 LA-ICP-MS 可进行原位、微区测试未知硫化物矿物。采用美国国家调查局的 NIST 系列玻璃标准物质为主标，以硫化物校准物质 MASS-1 为盲标进行硫化物矿物盲样测试，可测试前述所有待测元素，通过选取两组内标(Si-Fe 或 Si-Cu 和 Si-Zn)进行数据处理，最后综合分析两组处理结果，若 MASS-1 中元素测试值与推荐值相对误差未超过 $\pm 20\%$ ，则硫化物盲样中元素含量可用。

基金项目

中国地质大学(北京)地质过程与矿产资源国家重点实验室自主课题(MSFGPMR201806)项目资助。

参考文献

- [1] Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Pring, A., Skinner, W., Shimizu, M., Danyushevsky, L., Saini-Eidukat, B. and Melcher, F. (2009) Trace and Minor Elements in Sphalerite: A LA-ICPMS Study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 4761-4791.
- [2] Makoundi, C., Zaw, K., Large, R.R., et al. (2014) Geology, Geochemistry and Metallogenesis of the Selinsing Gold Deposit, Central Malaysia. *Gondwana Research*, **26**, 241-261.
- [3] Gourcerol, B., Kontak, D.J., Thurston, P.C. and Petrus, J.A. (2018) Results of LA-ICP-MS Sulfide Mapping from Algoma-Type BIF Gold Systems with Implications for the Nature of Mineralizing Fluids, Metal Sources, and Deposit Models. *Mineralium Deposita*, **53**, 871-894. <https://doi.org/10.1007/s00126-017-0788-7>
- [4] Zhao, H.X., Frimmel, H.E., Jiang, S.Y. and Dai, B.Z. (2011) LA-ICP-MS Trace Element Analysis of Pyrite from the XIAOQINLING Gold District, China: Implications for Ore Genesis. *Ore Geology Reviews*, **43**, 142-153. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.07.006>
- [5] Thomas, H.V., Large, R.R., Bull, S.W., Maslennikov, V., Berry, R.F., Fraser, R., Froud, S. and Moye, R. (2011) Pyrite and Pyrrhotite Textures and Composition in Sediments, Laminated Quartz Veins, and Reefs at Bendigo Gold Mine, Australia: Insights for Ore Genesis. *Economic Geology*, **106**, 1-31. <https://doi.org/10.2113/econgeo.106.1.1>
- [6] 周涛发, 张乐骏, 袁峰, 范裕, Cooke D.R. 安徽铜陵新桥 Cu-Au-S 矿床黄铁矿微量元素 LA-ICP-MS 原位测定及

- 其对矿床成因的制约[J]. 地学前缘, 2010, 17(2): 306-319.
- [7] Winderbaum, L., Ciobanu, C.L., Cook, N.J., Paul, M., Metcalfe, A. and Gilbert, S. (2012) Multivariate Analysis of an LA-ICP-MS Trace Element Dataset for Pyrite. *Mathematical Geosciences*, **44**, 823-842. <https://doi.org/10.1007/s11004-012-9418-1>
- [8] Peterson, E.C. and Mavrogenes, J.A. (2014) Linking High-Grade Gold Mineralization to Earthquake-Induced Fault-Valve Processes in the Porgera Gold Deposit, Papua New Guinea. *Geology*, **42**, 383-386. <https://doi.org/10.1130/G35286.1>
- [9] 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. *Geostandards Newsletter*, **20**, 247-261. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1996.tb00186.x>
- [10] Flem, B., Larsen, R.B., Grimstvedt, A. and Mansfeld, J. (2002) *In Situ* Analysis of Trace Elements in Quartz by Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Chemical Geology*, **182**, 237-247. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00292-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00292-3)
- [11] Günther, D. and Hattendorf, B. (2005) Solid Sample Analysis Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, **24**, 255-265. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2004.11.017>
- [12] Wilson, S.A., Ridley, W.I. and Koenig, A.E. (2002) Development of Sulfide Calibration Standards for the Laser Ablation Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry Technique. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **17**, 406-409. <https://doi.org/10.1039/B108787H>
- [13] Wohlgemuth-Ueberwasser, C.C., Ballhaus, C., Bernd, J., Paliulionyte, V.S. and Meisel, T. (2007) Synthesis of PGE Sulfide Standards for Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **154**, 607-617. <https://doi.org/10.1007/s00410-007-0212-x>
- [14] Danyushevsky, L., Robinson, P., Gilbert, S., Norman, M., Large, R., McGoldrick, P. and Shelley, M. (2011) Routine Quantitative Multi-Element Analysis of Sulphide Minerals by Laser Ablation ICP-MS: Standard Development and Consideration of Matrix Effects. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **11**, 51-60. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/09-244>
- [15] Ding, L.H., Yang, G., Xia, F., Lenehan, C.E., Qian, G.J., McFadden, A., Brugge, J., Zhang, X.H., Chen, G.R. and Pring, A. (2011) A LA-ICP-MS Sulphide Calibration Standard Based on a Chalcogenide Glass. *Mineralogical Magazine*, **75**, 279-287. <https://doi.org/10.1180/minmag.2011.075.2.279>
- [16] 袁继海, 詹秀春, 胡明月, 赵令浩, 孙冬阳. 基于元素对研究激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱分析硫化物矿物的基体效应[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(2): 512-518.