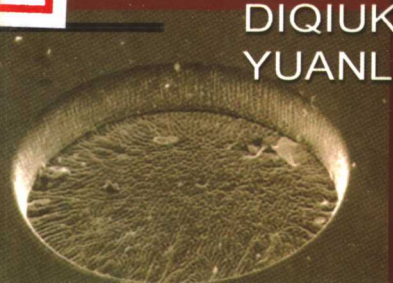


地球科学中的 激光剥蚀 — ICPMS 原理和应用

● 西尔维斯特 编
● 林守麟 胡圣虹 刘勇胜 译
袁洪林 罗 彦



DIQIUKEXUEZHONG DE JIGUANGBOSHI-ICPMS
YUANLI HE YINGYONG

地 质 出 版 社

地球科学中的激光剥蚀-ICPMS 原理和应用

Canadian Mineral Association

Edited by Paul Sylvester

林守麟 胡圣虹 刘勇胜 袁洪林 罗彦 译

地质出版社

· 北 京 ·

内 容 简 介

本书是加拿大矿物协会 2001 年出版的短课程丛书的 29 卷(分析卷)。书中回顾了过去 10 年激光剥蚀-ICPMS 的新成就,并探讨了未来几年中 LA-ICPMS 发展的趋向和应用前景。内容包括基本原理和仪器装置、新技术、单个流体包裹体分析、深度分析、原位同位素比测定、地质过程的 LA-ICPMS 研究、U/Pb 同位素定年、铂族元素分析、全岩样品元素分析和环境科学中的 LA-ICPMS 分析。本书可作研究生教学用书及供高等学校师生参考,对从事相关工作的研究人员亦有参考价值。

Canadian Mineral Association 授权地质出版社出版本书中文版

原著信息: Laser-Ablation-ICPMS in the Earth Sciences Principles and Applications. Edited by Paul Sylvester. Canadian Mineral Association.

北京市版权局合同登记号 图字: 01-2002-5225

图书在版编目(CIP)数据

地球科学中的激光剥蚀-ICPMS 原理和应用/(加)西尔维斯特(Sylvester, P.)编;林守麟等译.-北京:地质出版社,2003.11

(加拿大矿物协会短课程丛书)

ISBN 7-116-03929-5

I.地... II.①西...②林... III.地球科学-等离子体-仪器分析 IV.P

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 093928 号

责任编辑:王永奉 李玉珍 陈军中

责任校对:李 玫

出版发行:地质出版社

社址邮编:北京海淀区学院路 31 号,100083

电 话:(010) 82324508 (邮购部)

网 址:<http://www.gph.com.cn>

电子邮箱:zbs@gph.com.cn

传 真:(010) 82310759

印 刷:北京印刷学院实习工厂

开 本:787mm×1092mm^{1/16}

印 张:14.25

字 数:330 千字

印 数:1-1000 册

版 次:2003 年 11 月北京第一版·第一次印刷

定 价:36.00 元

ISBN 7-116-03929-5/P·2427

(凡购买地质出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页者,本社发行处负责调换)

Preface to the Chinese Edition

It was a very great pleasure to hear that our short-course volume on laser-ablation-ICPMS was being translated into the Chinese language for wide distribution in China. Laser-ablation-ICPMS has grown to occupy a central role in inorganic geochemistry in many parts of the world and its entry into the Chinese scientific community is a particularly exciting development. China is in the midst of an unprecedented period of growth in science and technology, education, and culture. From the successful bids for the 2008 Beijing Olympics and 2010 Shanghai World Exposition to the recent announcement of ambitious plans for manned spaceflight and unmanned lunar exploration, China has boldly given notice that she intends to become a full and active partner among the community of nations.

The development of advanced laboratories for laser-ablation-ICPMS in China is a natural component of the recent growth of its broad scientific capabilities. There are already more than 50 ICPMS instruments in China and many will be linked to laser ablation systems in the next few years. These tools will give Chinese scientists new opportunities to study not only fundamental properties of the Earth but also to examine and solve a variety of real-world problems facing the nation. These include issues as diverse as the prediction and mitigation of earthquake and flood catastrophes; the sustainable development of vast natural resources of coal and petroleum; and assessment of the safety of water and food supplies. Foreign geologists are increasingly drawn to China to examine rocks found nowhere else such the controversial Dongwanzi ophiolite, reported to be the oldest preserved slice of oceanic crust known. Laser-ablation-ICPMS data will be critical to understanding the nature and origin of these unique rocks and others.

In the not too distant future one can see foreign geologists travelling to China not only to examine unusual rocks in the field but also to perform chemical analyses in state-of-the-art laser-ablation-ICPMS laboratories. I hope that the information provided in this short course volume helps speed the development of China's ICPMS infrastructure and, in a small way, helps contribute to the continuing emergence of a great nation.

Paul J. Sylvester
St. John's , Newfoundland
10 March 2003

中文版序

很高兴知道我们的短课程丛书激光剥蚀-ICPMS 卷被翻译成汉语在中国出版。激光剥蚀-ICPMS 的成长已在世界上许多国家的无机地球化学中起主要作用。它进入中国科技界是特别令人兴奋的事情。中国正处在科技、教育、文化空前发展的时期。从北京 2008 年奥运会和 2010 年上海世博会申办成功,到最近宣布的载人太空飞行和不载人月球探测的雄心勃勃的计划,可见中国已告知世人她将成为国际社会中的一个充满活力和有影响的伙伴。

先进的激光剥蚀-ICPMS 实验室在中国的发展是中国最近科技实力发展的组成部分。中国有 50 台以上 ICP-MS 仪器,而且未来数年许多仪器将配备激光剥蚀系统。这些设备将不仅帮助中国科学家研究地球的本质,而且可以帮助解决面临的各種真实的世界性问题,包括预报与减缓地震和洪水灾害,煤和石油等丰富天然资源的可持续利用以及水和食物安全性估计等不同问题。国外地质学家越来越多地被吸引到中国研究独一无二的岩石,如有争议的东湾子 (Dongwanzi) 蛇绿岩,据报道这是保存最古老的已知海洋壳片。激光剥蚀-ICPMS 数据对了解这些独特的岩石和其他岩石的起源和性质是非常重要的。

在不远的将来人们将会看到不同国家的地质学家到中国野外考察不寻常的岩石,而且在高水平的激光剥蚀实验室中进行化学分析。我希望这卷短课程丛书能对中国基层 ICPMS 实验室有所帮助,而且对一个伟大国家的崛起能作出微薄的贡献。

Paul Sylvester
St. John's, Newfoundland
10 March 2003

译 序

激光剥蚀-ICPMS (LA-ICPMS) 是 20 世纪 90 年代迅速发展起来的分析技术, 是继溶液雾化-ICPMS (SN-ICPMS) 后在地质分析中的又一重要应用。《Laser Ablation ICPMS in the Earth Sciences Principles and Applications》一书回顾了过去 10 年在这方面取得的新成就, 并探讨了未来几年 LA-ICPMS 发展的趋向和应用前景。该书既有前沿性, 又阐明了在应用中的许多基本问题。国内在 LA-ICPMS 的研究方面尚处于起步阶段, 没有相关的专著, 因而我们决定翻译该书。若能对读者有所裨益, 则是译者的最大欣慰。

本书第一、二、三、七章和附录由林守麟教授翻译, 第四、五、六章由胡圣虹教授翻译, 第八、十一、十二章由刘勇胜副教授翻译, 第九、十章由袁洪林博士翻译, 第十三、十四章由罗彦博士翻译。最后由林守麟教授通读全书, 统稿。

在翻译过程中, 有关地质应用方面的译稿得到中国地质大学地学院高山教授的评阅和提出宝贵的改进意见, 硕士生李爱荣、徐鸿志完成了图表的编绘工作, 在此表示感谢。本书的出版得到国家自然科学基金项目 (No.49973026, 40003004), 国家自然科学基金重点项目 (No.40133020) 资助; 加拿大矿物协会对本书的翻译出版给予热情支持, 赠阅原书和提供全书插图的电子版, 加拿大矿物协会负责出版协调工作的 Pierrette Tremblay 先生的协调及地质出版社的王永奉副编审在编辑出版过程中的辛勤工作使本书的翻译出版能顺利进行, 在此一并致谢。

林守麟

2003 年 3 月 1 日于武汉

原 序

电感耦合等离子体质谱分析 (ICP-MS) 在 1985 年首次得到应用, 至 20 世纪 90 年代初以来已成为地球科学中重要的分析工具。事实上, 应该说地球科学家在过去 10 年中对这种方法的发展起到了主要的推动作用。这门技术的许多早期改进, 特别是激光波长、激光束光学传输系统和样品池设计的优化, 都是在少数大学的地球科学系进行的, 例如纽芬兰的 Memorial 大学和 Aberystwyth 的威尔士大学。地球科学家团体的广泛国际基础进一步促进一些新的发展, 例如把激光系统耦合到碰撞气体池和扇形磁场或飞行时间质谱仪。

为什么地质学家对 LA-ICPMS 如此感兴趣? 答案并不简单, 但肯定可追溯到 20 世纪 60 和 70 年代矿物学和岩石学中大量的地质年龄学及同位素示踪中的电子微探针 (EPM) 分析和热电离质谱 (TIMS) 应用的影响。EPM 和 TIMS 均促进了地质学从一门大量基于野外工作的科学转变为今天的模样, 即野外观察与实验室测量的动态结合。原位测定矿物化学组成 (用 EPM 分析) 和整体岩石 (bulk rock) 或个别矿物 (mineral separate) 的同位素组成 (用 TIMS 分析) 的能力从性质上改变了地质学中提出的科学问题。但是, 和其他分析工具一样, EMP 和 TIMS 的能力也是有限的。对地质学家来说, EMP 的明显局限性在于不能作许多浓度水平很低 (几个 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 或更少) 的元素的定量分析。LA-ICPMS 对许多矿物中的许多元素来说填补了这个空白, 而且有进一步扩大的潜力。虽然开发工作已做了不少, 但还有很多工作要做。火成和变质岩石学研究中这些 LA-ICPMS 测量的影响尤其直接和重要。可以预料, 矿物岩石学和环境研究将会有重要进展。

LA-ICPMS 是因为用 TIMS 分析单粒微小晶体有困难而发展起来的, 不过时间较长, 因为要等待多接收器扇形磁场 ICP-MS 仪器技术的发展。但现在这些仪器已有供应, 地质学家已开始用 ICP-MS 来原位测定个别微小晶体和其部分矿物在几微米尺度上的同位素组成和年龄。有些元素同位素比的研究难以用 TIMS 进行测定或费时, 例如 Hf 的放射性产生的同位素和 Cu 的稳定同位素的研究正在启动。我们期望见证这些新数据是如何改变地质学家观察构造、岩浆、变质和沉积过程的方法的。

这门短课程旨在回顾已成熟的方法和过去 10 年来 LA-ICPMS 仪器装置的发展, 以及指出未来 10 年预期达到新进展的前进途径。许多地球科学家, 包括学生, 都希望他们自己的实验室能购置一台 LA-ICPMS。LA-ICPMS 工作者过去成功 (和失败) 的经验和知识将使们能更好地使用新设备并充分发挥其潜力。用这样的思想来组织这门课程的讲演者, 试图把有兴趣和有经验的人发展为成熟的和有前途的 LA-ICPMS 从业人员。方法的原理及其地球科学应用都将在不同章节中叙述。

感谢加拿大矿物协会举办这门短课程, Memorial 大学提供课程的教学设施, 和所有参与评阅和对作者提出宝贵意见的科学家。Agilent technologies, Bioptic Lasersysteme, Micromass Canada, New Wave Research, Perkin Elmer Instruments 和 Varian Canada 等赞助商对听课学生提供了经济支持。感谢他们对地球科学的持续热情。Mati Raudsepp,

MAC 司库与赞助商合作，完美地转移经费。

Dante Canil and Jeremy Hall, MAC and St John, 2001 短期课程协调委员会分别对完成本课程的现实计划和预算提供了宝贵的帮助。出版协调员 Pierette Tremblay 在组织发行宣传材料和安排封面设计上给予很好的合作。最后，MAC 短期课程系列丛书编辑 Rob Raeside 把作者们的稿件（往往不很完全）从各种电子版本变为本书，特此一并致谢。

Paul J. Sylvester
St. John's , Newfoundland
24 April 2001

目 录

Preface to the Chinese Edition

中文版序

译序

原序

第一章	质谱分析导论	(1)
第二章	化学统计学	(21)
第三章	Nd: YAG 激光在 LA-ICPMS 中的应用	(29)
第四章	用 193 nm 准分子激光-ICPMS 进行流体包裹体的定量分析	(44)
第五章	用碰撞和反应池扩展激光剥蚀-ICPMS 的能力	(58)
第六章	激光剥蚀-ICPMS 中的元素分馏效应	(76)
第七章	激光剥蚀-ICPMS 深度分析	(84)
第八章	用激光剥蚀-扇形磁场-ICPMS 原位测定同位素比值	(95)
第九章	激光剥蚀-MC-ICPMS 进行锆石的 U-Pb 定年和 Hf 同位素组成测定	(109)
第十章	熔融全岩玻璃中微量元素的激光剥蚀-ICPMS 分析	(132)
第十一章	激光剥蚀-ICPMS 在玄武岩岩浆微量元素地球化学和地幔演化研究中的应用	(147)
第十二章	变质矿物和变质过程的激光剥蚀-ICPMS 研究	(165)
第十三章	硫化物中铂族元素的激光剥蚀-ICPMS 分析实用指南	(182)
第十四章	激光剥蚀-ICPMS 在环境科学中的应用	(192)
附录 I	购买一台新 ICP-MS 的一些思想	(203)
附录 II	为什么拥有一台 ICPMS 就像拥有一部汽车	(214)
附录 III	LA-ICPMS 的数据处理软件	(217)

第一章 质谱分析导论

Henry P. Longerich and Wilfredo Diego

Department of Earth Sciences and Center for Earth Resources Research

Memorial University of Newfoundland

St. John's NF A1B 3X5, Canada

导论 (Introduction)

这是质谱分析法总导论，以电感耦合等离子体 (ICP) 质谱为特例，进一步强调激光剥蚀 (LA) 样品引入 ICP 的要求，所以题目是 LA-ICPMS。视编辑的需要，所有的连字符可要可不要。但是，像所有故事应该的那样，最好从头开始。首先让我们看看最后一部分，即质谱部分，质谱仪有不同种类和大小，但其间也有很多相似的地方。既要了解它们为什么不同，又应看到它们相同的方面。由于这个领域正随着所使用的新仪器而变化，所以了解仪器的原理是很重要的。

大多数质谱仪可容易地按以下的讨论次序分为四部分。有些情况下这些部分不易分开，但这种分类仍然是有用的。这四部分是真空系统、离子源、分析器和检测器 (图1.1)。

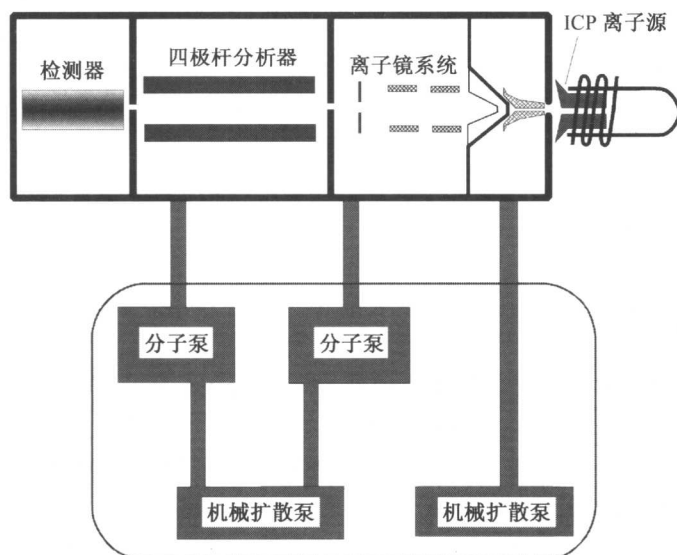


图 1.1 电感耦合等离子体质谱仪的示意图
分为 4 部分：真空系统、离子源 (ICP)、分析器和检测器

先讨论真空系统，因为在许多方面它是最重要和最基本的部分，它是使许多操作者“头疼”的根源。第二部分是从样品产生离子、聚焦和加速的源，重要的是在我们的仪器中这一部分包括 ICP，离子就在此产生。第三部分是用四极杆、磁场、时间来分离离子的分析器，在这里被分离的不是质量，而是质荷比 (m/e)。最后一部分，也是很重要的部分，是检测器和相应的电子系统，它把离子束转变为计算机能使用的数字。

真空系统 (Vacuum System)

道理很简单，在一个大气压下离子是不能走远的，所以需要真空。如果没有大于 1m 的平均自由程，一台质谱仪简直是不可能有什么用的。要获得和保持适度的低压并监测这个低压并非无关紧要。有经验的用户会认为，在仪器维护中多数问题出在真空系统。本节将讨论获得真空的仪器及与其同等重要的检测系统压力的部件。

平均自由程 (Mean Free Path)

在真空系统中平均自由程是重要的基本参数，它是离子（或中性粒子）在碰撞其他粒子前能移动的平均距离。很清楚，这个距离越大越好，但要获得很低的压力需要不便宜的代价。在 ICP 系统中特别难得到很低的压力，因为仪器中“孔”的口径仅为 1 mm 数量级，但要从它通过很大体积的气体流。表 1.1 列出以米为单位的平均自由程，它是以托 (Torr) 为单位的系统压力的函数。这些数值适合于 N_2 或 O_2 ，这两种气体之和占空气的 99% (体积分数)。有关计算基于周围空气温度为 25℃ 和分子直径 370 pm。

表 1.1 平均自由程距离是系统压力的函数

压力 ^① /Torr	平均自由程
760 (1 atm)	0.000 000 1 m (0.1 μ m)
1	0.000 05 m (0.05 mm)
0.05	0.001 m (1 mm)
10^{-5}	5 m
10^{-6}	50 m
10^{-7}	500 m
10^{-8}	5 000 m

①Torr 为非法定计量单位，为数字准确关系计本书予以保留。

在大气压力下一个离子在碰撞发生前走得并不远 (0.1 μ m)，很清楚这个条件是不满意的。在四极杆 ICP-MS 仪器的最低操作压力 10^{-5} Torr 下，合理的平均自由程长度为 5 m。对许多研究来说这是一个满意的条件，因为这时一个离子在通过仪器的路径上与另一个离子、分子或原子碰撞的几率很低。另一方面，有些高精度应用则需要更低的压力和更长的平均自由程，因为即使少量的散射也能导致离子的转向。对有几个 10^{-6} 的相对误差，特别是测量大的同位素比值时，需要较低的压力。典型四极杆和 TOF 仪器可在接近 10^{-6} Torr 的稍低压力下操作。“高精度”MS 的压力经常是 10^{-8} Torr 或更低。

压力测量单位 (Pressure Units of Measure)^①

在 SI 单位的“现代”系统中,压力的测量应该是简单的,但事实上不是这样。因为仪器的寿命大约是 10 年,而在我们希望能有一个更简单的压力测量单位表之前,任何变化都得要几十年或更长时间才开始发生。在上表中,较旧单位之一的 Torr 是在未严格定义下被采用的。这样做使读者确信,真空是需要的,我们还将进一步定义压力测量的单位。有些单位是流行和被接受的,不管我们是否喜欢它(表 1.2)。

表 1.2 压力测量的单位关系

项目	bar	psi	torr	Pa
1 bar	1	14.5	750	100 000
1 psi	0.068 9	1	51.7	6 895
1 Torr	0.001 33	0.019 3	1	133
1 Pa	0.000 01	0.000 145	0.007 5	1

译者注:本表中只有 Pa 为我国法定计量单位。

Torr 或毫米汞柱 (mm Hg) 是压力(真空)测量的最老单位之一,现在仍在使用(已不是法定计量单位)。它原先定义为气压计中的 Hg 柱高度,它表示与气体在真空系统中的相同压力。因为用长度单位来表示压力没有意义,所以用一个著名科学家的名字将其重命名为托(Torr)。由于 MS 系统的压力远小于 1 Torr,所以经常用毫托(milli-Torr)这个单位。Torr 纵然不是 SI 单位,但它是一个普遍认可的单位,至今仍在使用。

大气压(符号 atm)单位在其他地质和化学计算中普遍使用,但在真空系统测量中一般不用。1 大气压等于 760 托。

单位巴(bar)与大气压相似(在我国,巴不是法定计量单位),是一个过时的单位。1bar 稍小与 1atm,它等于 750.062 Torr,所以 1mbar 接近 1 Torr (1 mbar = 0.75 Torr),取一级近似,可看作相等。

压力测量的合适单位是 Pa (Pascal),除 Torr 和 bar 外它慢慢地被用于真空压力测量。1bar 准确等于 100 kPa。

古老的英国单位 Pounds per Square Inch (psi) 不用于“高”真空系统测量,但用于其他压力和真空测量,在北美仍在使用。1atm 等于 14.695 9 pounds/in² (psi)。这个单位在实验室气体供应中仍普遍使用,正因为这个原因,需要提到 psi。真空压力(对非常普通的系统如吸气泵和膜式泵)可相对于外界压力来表示,而不是相对于无压力的零,以免增加混乱。同时应该注意在高压气体系统(例如汽车轮胎)中,压力通常用磅/平方英寸规(Pounds per Square Inch——psi)的单位来表示,它是相对于外界压力而言,而不是相对于零。“规”(Gauge)的意思是横跨压力规两端的压力差。

压力的测量 (Pressure Measurement)

需要提出的是,系统压力的测量是质谱仪操作的不寻常部分。有几种原因造成压力测量的困难,一是实验室用于测量压力的器件一般产生不单只与系统压力呈函数关系而且与引起压力的“残余”气体的组成呈函数关系的典型信号。二是通常的压力测量器件的动态

① 译者注:除 Pa 和其分数、倍数单位外,atm、bar、psi、Torr 等都不是我国法定计量单位。因各仪器仍在使用及数值关系,本翻译书做了保留。在论文和专著中是不允许使用非法定计量单位的。

范围有限。有些压力测量器件还能影响系统的压力，使讨论复杂化。这些器件本身起真空泵的作用，这是好的一面；但是测量器件可能会释放气体，这是坏的一面。当测量器件的零件受热时常会引起后一种情况。

皮拉尼 (Pirani) 压力规 这种规是最老的压力规之一，很容易用一对白炽灯泡制成。它组成监测系统的脊梁，便宜而耐用。

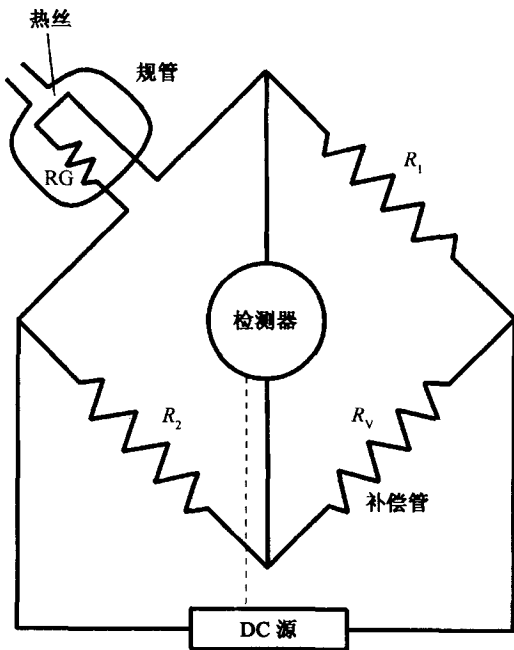


图 1.2 Pirani 规示意图

除校正漂移外，这个单元可以使用很长时间。这器件是基于与真空“Dewar”咖啡瓶的相同原理。由于系统压力较低，热导系数（热能通过介质传导的速率）减少。所以，真空咖啡瓶由于热导系数低而使你的咖啡保温。在皮拉尼规真空系统（图 1.2）中放入一条热丝（不太热，只是温热），热从热丝通过系统中的残余气体传递至系统壁上。器件的耐用性是因为热丝不在炽热而是在低得多的温度下工作，这样热传导就主要是对流而不是辐射。压力越小热传导越少，从而热丝温度越高。对金属热丝来说，其电阻值（测量电阻）随温度而改变，测量这个电阻并校正为系统的压力。遗憾的是，这种规只在有限的动态范围内有用，约从 $10^{-1} \sim 10^{-3}$ Torr，在这范围内系统的热导有变化。但校正不是直线的。这个系统的校正是在 1 atm 和一个“低”压下进行。电阻值用 Weat-

stone 电桥装置测定，电桥内用另一个封在容器内的“相同”热丝作参考，构成一个漂移较小的测量系统。

热电偶 (Thermocouple) 这种规已用了一段时间，基本操作原理与皮拉尼规相同。也是基于热导系数与压力的函数关系。它比皮拉尼规有较宽的动态范围，所以更常用于系统中，虽然有时使用哪种规头并不明显。热电偶规使用一条与皮拉尼规所用热丝相似的热丝，但代之以监测热丝温度的是把热电偶放在靠近热丝的位置。用热电偶的温度监测与压力呈函数关系的温度。系统内的压力越低残余气体的热传导越小，热电偶的温度就越低。这种规也很耐用，可允许系统压力达到大气压。正如所述，这种规比皮拉尼规稍复杂，但比皮拉尼规有较宽（较低压力）的测量容量，因而常常取代皮拉尼规用于仪器中。

热阴极离子规 (Hot Cathode Ion Gauge) 上述各种规都是基于热传导随压力改变的原理来操作的，它们不能监测典型的 MS 操作压力，所以需要一种对这个终极系统操作压力有用的规。这就是一些常说的热阴极规。用一条热丝来产生电子，通过约 100 V 的电压使它们加速。电子“束”从系统中的残余气体分子产生正离子。正离子反过来被一条带负电压的丝收集。所测量的离子电流与压力成正比。这种检测器最常见的毛病是热丝“烧坏”。但是使用处理过的热丝可以增长寿命。这种热丝可以在较低温度下操作，产生较高的电子电流。所以它们不会因系统很快（意外）地进入大气压力而遭到“立刻”的故障。

当一启动时,会产生附加压力即所谓的由热丝热量引起的规放气。这种规可用于监测从 10^{-3} Torr 到 MS 能达到的最低压力。由于这种规不得用于高压,所以一般与 Pirani 规互锁加以保护。

冷阴极离子泵 (Cold Cathode Ion Pump) 即使这个名字意指它首先是泵,但是器件却用作压力规,所以在这里要提及。这种器件只有两个电极,没有热阴极,两个电极均处在周围环境温度下。两极间加上 1 000~3 000 V 的“高压”。当一个残余气体分子接近正极时,就有一个电子从电极上移走(场电离)和产生一个正的气相离子。这个正离子被加速至负极并在那里被“埋葬”。相反情况也可发生在阴离子,但正离子的生成可能性较大。用磁场增加通道长度使之发生多倍效应。这些检测器很清洁而且落在 MS 系统的压力最低部分。作为压力检测器件,由于它们产生的离子电流较大,会有误差,但是这个电流是系统压力很好的指示器。这种真空规极为可靠,因为它们只使用适度的电流和适度的高压。

真空泵 (Vacuum Pumps) “泵”从系统中除去空气产生真空。在列出不同的泵及其操作前,重要的是要指出真空系统都是在平衡下操作的。最终压力是泵从系统中除去空气和系统从“漏”及从系统壁“放气”(特别是从金属表面的水)之间的平衡。所有系统都会漏,关泵后压力将上升。如果漏得厉害,系统便不能满意地工作,尽管压力规可能指示满意的压力。当泵与系统隔离时如果压力随时间线性上升,就说明系统漏气,如果不是漏气,就是系统放气。压力只是系统的漏是“足够的小”,使操作良好的一种指示。所以泵“速”的概念很重要,不是泵能达到的最低终极压力,而是泵从系统除去气体的速度。泵速与泵容量有关,泵越大泵速越高。在现代的 MS 中,用户将发现一般只有“旋转机械油泵”和“涡轮分子泵”联用。其他泵将简单地提及。

旋转机械油泵 (Rotary Mechanical Oil Pumps) 旋转机械油泵是第一线的泵,用于把压力从 1 atm 降至少于 1 Torr。它们的最终能力或规定要达到的压力是 10^{-4} Torr,这是实际上系统几乎为零体积时才能达到的压力,因为这些泵的速度不高。这种泵基于简单的机械系统,在其中有一个偏心转子把系统中一定体积的气体分离出,用油作气密封将这个体积的气体从系统驱出到周围大气中。它们是机械的,而且有噪音,油变得污染。要使泵寿命长应经常换油(每月)。较老的泵用皮带传动,皮带常常会坏,但现在的泵是直接驱动的。虽然现代的泵比老泵多了许多坚固的保护器件,不过应小心,在系统出故障时不能让油被“吸入”真空系统。系统常常具有自动或手动的“回到空气”(Down To Air)阀,其作用是当电源中断时让大气进入泵。旋转泵是系统工作的基础,因为“高真空”泵总是不能在低压和大气压之间工作,但可在低压和用旋转泵能获得的压力之间工作。所以有“支持”(backing)泵这个词,在其中旋转泵“支持”低压泵。在所有 ICP-MS 单元中旋转泵直接泵膨胀区,这个区的压力一般在 0.5~2 Torr 之间。可以用同一的旋转泵或单独的旋转泵来支持数个涡轮(很重要)泵。

涡轮分子泵 (Turbo Molecular Pump) 涡轮分子泵简单地称为涡轮泵,它差不多通用于现代仪器。这种技术曾活跃过一些时候,但这种泵曾等待到创造轴承这个“普通”的工程问题解决,使能在高至 100 000 rpm 的速度下(近乎尖叫)每天运转 24 h 才被广泛接受。其故障的形式仍然是轴承的“简单”故障,结果需要更换或修复。这种泵很清洁,因为它有 10~20 “扇”瓣,有如喷气引擎的透平瓣。当残余气体分子接近一扇瓣时它们就被这扇瓣“击”中而打到下一扇瓣上,如此下去。如上述,这个泵是被机械泵“支持”

的。在很简单的情况下可以不用支持，但最终获得的压力较高。轴承的发展有很大进步，现代的单元多是磁悬浮的，使用时不用润滑油。轴承有时可用仪器的水冷系统来冷却。

其他泵 (Other Pumps) 在新的仪器中很少碰到其他泵，但是在老设备中可能碰到，为了完整起见还是作简单叙述。离子泵已经提到过，在很低压力的系统中还将会碰到。这种泵简单可靠。扩散泵是几十年来首选的泵，制造便宜，可用金属或玻璃“自制”(home made)。其操作原理是把油或 Hg 加热，其蒸气通过超音速的“喷流”，之后部分动能从泵液传递至残余气体，并被驱到泵的另一端，在这一端上连接有一个旋转泵。所用的油要定期更换，不过，扩散泵的最严重的缺点是当热油蒸气吸入 MS 使系统出故障的情况下，在有些有机仪器中系统便变得无用。少数仍在使用的第一代 VG-ICPMS 是使用“扩散泵”的。低温泵可像冷阱一样简单，不常用于 ICP-MS，但在真空系统的专用工具箱中占有一定位置。Sciex 第一代 ICP-MS 单元使用低温泵，就像制冷系统一样简单，用 He 作载气和在 15 K 下工作，这样就组成了一个简单快速泵，但这种泵要一小时后才能到达操作压力，并要每周除霜。使用分子筛、碳等可强化各种冷却吸收剂从系统中除去气相分子。

离子源 (Ion Sources)

在压力小于 10^{-5} torr 时可形成离子通道，下面分三部分来讨论：离子源、分析器和检测器。离子源是产生离子，在一定方向上加速和聚焦以增加离子束流的地方。本章的目的，当然主要讨论感兴趣的电感耦合等离子体 (ICP) 离子源。其他离子源也将讨论以使用户能比较不同 MS 系统的差别、优点和缺点。目前资金有限的时候，有效地使用设备，合理选择每种应用的仪器装置和方法是很重要的。

ICP ICP 长期以来被认为是好的离子源，有一些可选用的从离子发射的光子波长。待到 20 世纪 80 年代中期才得到解决的问题是如何把大气压下的等离子体吸入一个含有质谱仪在内具有合适低压的真空系统。ICP 是很好的离子源，因为它有 8 000 K 左右的温度，或者接近于太阳表面的表观温度，是一个最为熟悉的等离子体。地球化学家把周期表中大部分元素分为亲岩性地球化学组的亲石元素或亲铁地球化学组的亲铁元素，它们在 ICP 中接近 100% 电离。另一方面，周期表右上部的亲铜（硫）元素也可以电离，但电离度较低。除 He、Ne 和 F 外所有元素的样品质谱均可观察到，但在用户希望探究的应用中不意味所有元素都能以满意的检出限被测定。周期表中所有元素的检测能力和局限性将在以后探讨。

接口 (The Interface) 大气压和 10^{-5} Torr 之间的接口不是用一步降压来解决的，这个压差有 8 个数量级。第一步是通过金属圆盘上直径约为 1mm 的小孔（图 1.3）抽取（“suck”）等离子体，这个装置叫采样器（sampler），一般为 Ni 制，有时也用 Al、Cu 和 Pt 制。要求金属有良好的热导性以使热能够从等离子体消耗到金属板上。不锈钢的热导性差，是不适合的。横跨采样器两侧的压力降为大气压力到 0.5~2 Torr 之间（降幅 3 个数量级），真空由旋转泵维持。压力受泵容量（泵速）和小孔直径的影响。大体积的空气带入泵对泵内的油有好处也有坏处。大体积的气体有“清除”（clean out）油的倾向，因而需要换油的时间可以长些，我们的经验是每月换油可使泵有较长寿命。采样器后的区域（膨胀区）的压力能影响仪器灵敏度。通过采样器的气体流估计是每分钟 1~2 L（样品载

气约 100% 通过这个小孔)，通过采样器短暂时间后气体达到超音速，使离子具有奔向仪器分析器部分的前进速度。

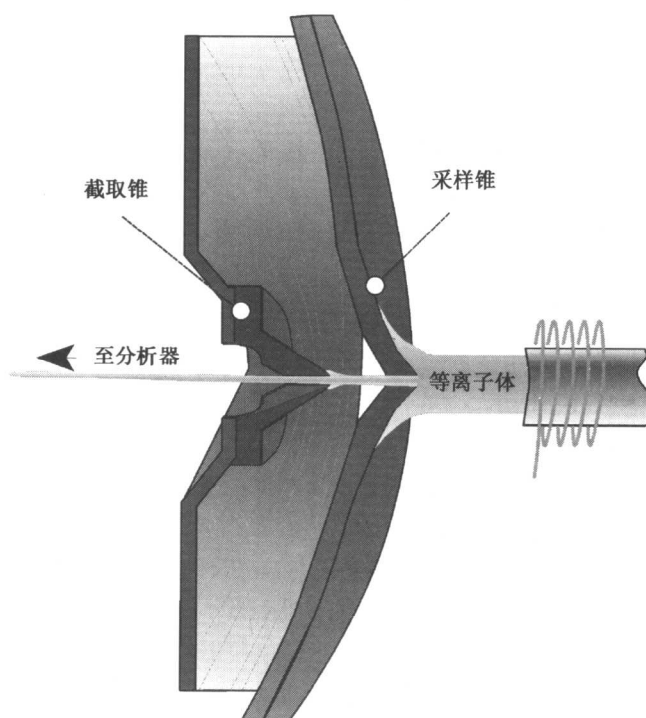


图 1.3 ICP-MS 接口剖面示意图

等离子体被采样锥“采样”，然后被第二个锥“截取”，进入左边的检测器

采样器后约 1 cm 是一个小孔直径相似的第二个锥。这个锥称为截取器 (skimmer)，用来截取等离子体，使通过约 1% 的样品。在这一点上的等离子体充分膨胀，真实温度大为降低（由于膨胀原因），等离子体中的离子好像在更稀薄的大气中被冻结 (“frozen”) 了似的。截取器后的压力典型值约 10^{-4} Torr。作为采样器，这个锥一般是 Ni, Al 和 Cu, Pt 也可用。在现代仪器中，这个区的压力由用旋转油泵支持的涡轮泵来维持。一般，但不总是，用独立的旋转油泵来支持涡轮泵，用另一个泵来抽膨胀区。

截取器后面不远有另外一个开口。这个开口可以比采样器和截取器的小孔大得多，因为它的作用是分离工作于 10^{-4} Torr 的区域和工作在 10^{-6} Torr 或更低压力的区域。这是分析器和检测器区，用第二个涡轮泵抽气。在较大的扇形仪器中可能有一个附加的真空区，这个真空区对高精度测定同位素比特别重要。

在检测器后是不同的透镜，用以聚焦离子束至一个较小的立体角。在不同仪器中有不同结构，但它们最普通是筒、环形室 (donut) ——可通过离子的有孔板，和离子必须绕过的“圆盘” (discs) 或挡板。除聚焦离子束外，这些“透镜”还能除去有些可能被检测器检测到的高能光子。这可强使离子通过不同的弯道，光子只走直线，所以在弯道上被吸收掉。可能有不同的系统，但不要求操作者详细了解它们的操作。对一台特定仪器，有经

验的操作员会很快了解每一透镜正常工作的电压范围和哪个透镜最重要。不同透镜之间的相互关系无疑要使操作复杂化,但从来没有很好的记载,如果有记载,也是很少的。特别在四极杆仪器上,不同的透镜设定常会使灵敏度“交替变化”(trade off),即高质量和低质量能相互“交替变化”,视应用需要。对四极杆仪器来说,自然圆形离子束最佳,但对扇形仪器来说需要矩形离子束和其他聚焦透镜。碰撞/反应池(很重要)既作为离子透镜,又是发生气相反应的场所。

动态反应池或碰撞池 (Dynamic Reaction Cells or Collision Cells) 动态反应池或碰撞池是最近加到 ICP 仪器的,虽然其潜力许多年前已提出。相似的反应池在有机 MS 已应用多年,一般是“三重四极杆”(triple quad)结构,离子-分子反应在中间四极杆中发生。已经证明反应可减少一些多原子离子,包括著名的干扰 Fe 主要同位素的 ArO^+ 的强度。也有人提出,在反应池中离子束的“热化”可改善同位素比测量。这些池目前多放在离子透镜之后和分析器之前。制造商用四极杆、六极杆、八极杆来容纳反应物,把池偏轴放置时可以减少背景。

其他离子源 (Other Ion Sources) 在此提一下商品 MS 仪器中的各种离子源,使读者对各种仪器的差别有更好的了解。所有这些离子源都有把气体、液体或固体转变为离子的功能。硬件的重要差别在于欲分析样品的相(气、液、固或等离子体)。蒸发、把样品裂解为分子和原子、最终变为离子是所有离子源的功能。在有机 MS 和无机 MS 领域都有多种商品源供应。有些仪器支持数个离子源。虽然有机 MS 不是本章所关心的,但我们参加了用 FAB(快速原子轰击)测定 Zn 同位素比的工作并与 ICP-MS 分析作了比较。化学电离(CI)用激活的分子来电离样品,广泛用于有机 MS,但很少用于无机 MS。所有 MS 仪器都有定量测定元素和同位素比的潜力,但一般每种仪器都是为特定应用而设计的,这样的应用会更好些(更准确、更精密、更便宜)。

在有机 MS 仪器中普遍使用电子电离(EI)。EI 是第一台 MS 仪器的离子源,至今仍是一种产生离子的简单而有用的技术。在 EI 中,用具有数百伏能量的电子束来电离蒸气相样品。这是地质“稳定同位素”质谱仪所用的技术,用以测量蒸气相样品(H_2 、 CO_2 、 N_2 、 SO_2 或 SF_6)中 H、C、N、O 和 S 的同位素比。由于使用中有高背景大干扰的原因,这种技术对这类应用实质上是无用的,虽然都可观察到这些元素的离子信号。

热电离 (Thermal Ionisation) (TI) 在这里必须要谈到热电离,因为它对研究地球科学中无机放射性产生的同位素系统是非常重要的离子源之一。TI-MS 用于一些同位素系统(特别是 Rb/Sr、Nd/Sm 和 Pb/U)已很长时间,近来与新的 ICP 仪器曾是一种竞争。在 TI 源中样品放置在约 $1\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的平整金属热丝上。分析物在热丝上分解前总是要用各种溶液消解和分离方法先分离和浓集。若化学“魔术”(magic)正确,即可简单地加热热丝,离子即从热丝上发射至蒸气相中,从其中加速至仪器。我们在此将集中于这种离子源的特性,以更好地了解 ICP 和 TI 源在地质应用上的差别。热丝温度低于 $2000\text{ }^\circ\text{C}$ 而 ICP 源的温度是 $8000\text{ }^\circ\text{C}$ 。因而 TI 从高电离能元素产生离子的能力有限。所以周期表中的元素数目对 TI 是有限的,而对 ICP 源则多得多。例如 Hf/Lu 这个放射性产生的系统能够有效地用 ICP 测定,但 TI 则不能。

质量分馏 (Mass Fractionation) 质量分馏是一个广泛使用的词,不同作者有不同定义。在这里质量分馏的定义只限于在 TI 中观察到的现象,也就是当 TI 热丝被加热时不