

地质资料选编 (廿六)

国外发射光谱分析 资料选编

(内部资料)

下 册

一九七六年十二月

目 录

激光显微探针在地质上的应用·····	1
矿物的激光显微探针微量光谱化学分析·····	11
使用激光显微探针对石榴石的光谱化学测定·····	16
火花源发射光谱微量分析·····	22
预先取样的放电微量分析·····	30
各种不同矿物颗粒的光谱分析·····	33
用非尼酮显影剂处理发射光谱分析使用的相板·····	41
光谱光源激发温度测量中谱线与 A_g 值的选择·····	45
同时多电极电弧放电·····	55
多组份体系的光谱分析·····	57
硅酸盐岩石矿物光谱分析的新途径·····	59

激光显微探针在地质上的应用

光谱学家很早就预见到对导电和非导电固体样品中痕量元素（包括原子序数低的痕量元素）进行微区分析的优点。这种分析不需预先分离，且没有污染。激光光源的出现使这成为可能。用一块透镜或显微镜把强激光束聚焦在预选的微区上，从而蒸发少至 10^{-12} 克的物质。然后通过发射光谱、质谱、原子吸收或气体色层来分析这种蒸气云或激光云。

上述四种方法中，激光显微探针发射光谱用得最广泛。

布雷赫^[1]1962年描述了第一台激光显微探针发射装置。这种贾雷尔-阿什I型装置主要由一个红宝石激光棒、一个转动棱镜（用作背反射器和Q开关）、火花辅助电极和一个照相读出系统组成。在该装置制成后又出现了卡尔蔡斯詹纳LMA-1型钕激光显微探针和贾雷尔-阿什钕II型激光。德国、苏联、法国、意大利和美国也制造了实验性激光显微探针。1966年，美国和德国宣布用光电倍增管代替照相读出系统。60年代，一些其他国家也参加了这一研究，日本使用了贾雷尔-阿什装置，并研制了日本自己的商业型号。澳大利亚、阿扎尼亚、加拿大和美国在生物和冶金方面做了工作。保加利亚一个组曾提出一种有用的仪器方法。

目前，在美国经常应用于微量分析（孔穴直径小于10微米）的激光，有的是光电倍增管直读系统，也有照相和光电倍增管读出两用的。在所有这些装置中，用一次发射控制激光的功率和能量，激光的再现性 $\leq \pm 5\%$ 。

仪 器

激光显微探针与激光显微探针发射光谱仪是同义的，即是一种将聚焦激光束（用于取样和激发物质）和一台光学摄谱仪（分析和记录装置）结合起来的仪器。不过，最近，发射光谱仪间或由原子吸收分光计或质谱仪等其他分析和记录仪器所代替，有时不用光学显微镜观察样品。特别是激光显微探针质谱仪有许多优良的特性。它将来无疑会成为地质人员最重要的分析工具。

激光显微探针由下列三个基本部件组成：

1. 一个脉冲激光（涂铬的红宝石棒，涂钕的玻璃棒等）同时还有电子元件一起组成取样或激发装置。如果探测系统有足够的灵敏度，则可单独使用激光激发；否则，应将带电的辅助电极放在样品区上方以进一步激发蒸气。在后一种情况，激发主要用作取样。

2. 一个光学显微镜，该显微镜把激光光束聚焦到约 ≥ 5 微米直径并将激光打到样品的待测点上。该显微镜还可以在激光轰击前后以高倍放大观察样品。

3. 分析激光束产生的蒸气和记录分析结果的装置。蒸气可按波长（用发射光谱仪和原子吸收光谱仪）或质量和电荷（用质谱仪）来分析。用软片、光电池、光电倍增管或其他装

置记录。

激光显微探针发射光谱仪和激光显微探针 质谱仪在地质分析中的优点

在岩石、矿石和其他矿物组合中总是很需要对微米大小的 (≥ 20 微米) 矿物颗粒进行鉴定和元素分析。直至 1950 年左右, 这些矿物颗粒都是在光片或薄片上用显微镜鉴定, 然后进行冗长的机械分离以及进行射线衍射或化学分析。这种方法, 虽然在过去和现在的研究中都取得很大成绩, 但因太费时间, 而且要把低丰度的极小矿物颗粒完全分离常常是不可能的, 所以这些方法的使用受到限制。

电子探针能够在矿物组合的光片或薄片上鉴定小矿物颗粒和准确测定其元素组分。但是, 电子探针对许多地质研究问题来说尚有某些局限。因为用电子激发 X-射线时, 产生连续射线谱, 根据元素和基体不同, 测定矿物中痕量元素的范围限于 50—5000ppm 左右。此外, 原子序数 Z 低的元素的特征 X 射线的波长长, 用电子探针难于探测, 尤其是在基体的 Z 高而被测的小量或痕量元素的 Z 低时。电子探针这些缺点和其他限制促使地质人员去使用激光显微探针。但应指出, 使用激光显微探针作为电子探针的补充是定量测定岩石光片或薄片*中小矿物颗粒的最佳办法, 因为在许多应用中, 它不能代替电子探针, 反之亦然。

对地质人员来说, 激光显微探针发射光谱和激光显微探针质谱的优点主要如下 (这些优点多数也适用于其他领域):

1. 激光显微探针能测定主要、次要元素, 特别是痕量元素。重点放在电子探针不能探测的含量太低的痕量元素。
2. 激光显微探针质谱仪能测定矿物中元素的同位素组份, 迄今, 大部分工作集中在用矿物中最丰富的一些同位素或特征离子团来进行同位素比和元素定性测定。
3. $Z < 11$ 的低原子序数的元素用电子微探针来测定是很困难的 (特别是在含量低而基体的平均原子序数高的情况下), 可用激光显微探针测定之。
4. 能在原位分析光片或薄片以及非磨光的手标本中的矿物颗粒。不需要从经常的复杂晶连中进行费时间的机械矿物分离, 并且保留矿物之间原来的纹理关系。
5. 不需要专门制备样品就能分析导体和非导体。
6. 能测定小矿特颗粒 (约 ≥ 20 微米) 的元素组分。但是, 小颗粒要求孔穴小, 因而仅蒸发小量样品。
7. 若只进行定性和半定量分析, 激光显微探针分析是快而相当简单的。用软片能同时检测许多元素。能安装的光电倍增管的数目只受多色器空间的限制。
8. 激光点火前后, 能用显微镜观察样品。因此, 能将分析颗粒准确地放到激光光束的焦点上, 这就有可能得到颗粒形态和化学成分之间准确的相互关系。
9. 用滤光片和孔径可使激光束聚焦和改变能量, 因而能选择所需的孔穴大小。这样,

* 若不用光谱学中性的物质固定薄片, 孔穴深度必须比薄片厚度小。

就能在很广的范围内变化空间分辨率，以及研究分带、颗粒边缘效应、出溶晶等。

10. 用激光显微探针发射光谱仪时，样品是在空气中进行分析。在电子微探针真空室中电子轰击下能分解的化合物都能用激光显微探针发射光谱来分析。激光显微探针的这一特性对地质应用不大重要，因为在真空中多数矿物是稳定的，但对生物组织和生物体研究是有价值的。

11. 实际上没有样品粒度的限制，能分析各种各样形式的样品。

12. 用发射光谱软片读出时，可得到所有元素的永久记录。

13. 在发射光谱分析中，用短的激光脉冲而不用持续较长 (longer-lasting) 的电弧或火花激发来分析样品，显然大大降低了基体效应。

14. 在某种意义上说，激光显微探针分析是破坏性的，在被分析的矿物表面上产生直径为 5—100 微米的小孔穴。但是在许多地质应用中，在样品局部区域内这样微小的变化，常常是可容许的。

15. 与电子探针价格相比，商业激光显微探针发射光谱仪相对来说不是昂贵的仪器 (约 20,000—50,000 美元) (电子探针的价格为 75,000—150,000 美元)。

激光显微探针发射光谱元素分析

布雷赫等 (1962 年发表文章) 制造第一台激光仪之后八年，激光显微探针发射光谱对地质研究应用方面发表的文章很少，并停留在原有数目上：仅发表了 16 篇文章，多数是关于定性分析的。从某种程度上来说，这种仪器在地质中应用不够普遍与电子探针早期情况相似：电子探针发明后的头十年 (1951—1961)，在地质中应用方面发表的文章仅 22 篇左右。激光显微探针发射光谱在地质中未广泛应用和电子探针早期研制阶段的情况相似：购置与维护费用高；定量分析工作较复杂 (每项分析都要有一个比较复杂的研究计划)；缺乏适当的标准等。尽管如此，就激光显微探针而言，还必须考虑这样一个重要因素：现在，许多地质部门都装备了电子探针，因此，就不大需要激光探针这样的仪器。看来激光显微探针发射光谱仪在某些应用中比电子探针优越或相等。激光显微探针发射光谱在地质中的应用，在最近的将来是有希望得到更广泛的前途的，尤其是用作为电子探针的补充时。

1. 定性分析

激光显微探针发射光谱配上简单的软片读出仪器进行定性分析比较容易、快速。该仪器甚至也能分析未经制备的手标本或粉末。当然，最好是用光片或薄片进行分析，因为其再现性较好。该仪器可以确定显微镜鉴定的矿物结构和化学成分之间的相互关系。当写本书时为止，用这种仪能对近 80 种矿物进行定性分析 (表 1)。但这些矿物有 3 以上只是探测其中的主要元素。

下面扼要介绍论述定性激光显微发射光谱在地质方面应用的论文的内容：

将激光显微探针首次应用到地质方面的是马克思韦尔^[21]。他研究了一系列矿石矿物、岩石光片和一个薄片。对 13 种矿石的光片定性分析一般是令人满意的。除了主要元素 (表 1) 外，还探测了一些痕量元素 (如：斑铜矿中的 Ag；闪锌矿中的 Pb 和 Cu；黄铁矿中的 Co 和

表1 激光显微探针分析的矿物(多数是定性)和探测的元素

类别	矿物	简化分子式	被探测的元素
元素 硫化物和 相关的矿 物	铁纹石	$(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Ni} \leq 7\%$	Fe, Ni, Si, Cr, Mg, Ca
	辉银矿	Ag_2S	Ag
	辉铜矿	Cu_2S	Cu, Ag, Zn
	斑铜矿	Cu_5FeS_4	Cu, Fe, Cr, Ag(Mg, Si, Ca)
	闪锌矿	ZnS	Zn, Fe, Pb, Cd(?), Cu (Si, Mg, Ca)
	黄铜矿	CuFeS_2	Cu, Fe, Al, Cr(Mg, Ca)
	锗石	$\text{Cu}_6\text{FeGeS}_8$	Cu, Fe, Ge, Ca
	磁黄铁矿	FeS	Fe, Ni, Ag, Cr(Mg, Ca)
	红砷镍矿	NiAs	As, Ni, Fe(Mg)
	方铅矿	PbS	Pb, Ag, Cu, Fe, Bi(Si, Mg, Cd)
	辰砂	HgS	Hg
	辉铋矿	Sb_2S_3	Sb
	辉铋矿	Bi_2S_3	Bi
	硫铋铜银矿	$(\text{Ag}, \text{Cu})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$	Ag, Sb
	深红银矿	Ag_3SbS_3	Ag, Sb
	淡红银矿	Ag_3AsS_3	Ag, As
	块硫镍铁矿	Co_3S_4	Ni, Fe, Co, Cu, Zn(Mg)
	黄铁矿	FeS_2	Fe, Ni, Cu, Co, Ag(Mg, Si), Zn
	砷黄铁矿	FeAsS	Fe, As, Ni, Cr(Mg)
	卤化物 氧化物	辉钼矿	MoS_2
方钴矿		CoAs_3	As, Co, Fe, Ni, Cu, Cr(Ca)
冰晶石		Na_3AlF_6	Na
尖晶石		MgAl_2O_4	Mg
锌尖晶石		ZnAl_2O_4	Zn
磁铁矿		Fe_3O_4	Fe, Mg, Mn(Si, Ga)
铬铁矿		FeCr_2O_4	Fe, Cr, Ti, Mn, Cu, V, Al, Mg, Ca
赤铁矿		Fe_2O_3	Fe
钛铁矿		FeTiO_3	Fe, Ti, Cu, Ba, V
红宝石		Al_2O_3	Cr
钙钛矿		CaTiO_3	Ca, Ti
玛瑙		$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Fe, Ca, Mg
沥青铀矿		UO_2	U
金红石		TiO_2	Ti, Fe
锡石		SnO_2	Sn

	锐钛矿	TiO_2	Ti
	氢氧化铁	未定	Cu, Pb, Zn, Ti, Mn, Al, Mg
	铌铁矿	$(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$	Mn, Ta
	铌钇矿	$(Y, Er)_4[(Nb, Ta)_2O_7]_3$	Nb, Y, La, Ta
碳酸盐和 硼酸盐	方解石	$CaCO_3$	Ca
	菱锰矿	$MnCO_3$	Mn
	白云石	$CaMg(CO_3)_2$	Ca, Mg, Fe
	毒重石	$BaCO_3$	Ba
	蓝铜矿	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	Cu
	孔雀石	$Cu_2CO_3(OH)_2$	Cu
	方硼石	$Mg_6Cl_2B_{14}O_{26}$	Fe, Mn, Mg, B
硫酸盐, 铬酸盐和 钨酸盐	无水石膏	$CaSO_4$	Ca
	天青石	$SrSO_4$	Sr
	石膏	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Ca
	铬铅矿	$PbCrO_4$	Cr, Pb
	黑钨矿	$(Fe, Mn)WO_4$	W, Fe, Mn
磷酸盐、 砷酸盐和 钒酸盐	磷铁锂矿	$Li(Fe, Mn)PO_4$	Li, Fe, Mn
	独居石	$CePO_4$	Ce, Yb, Si, Y, Th
	钒铋矿	$BiVO_4$	Bi, V
	钴华	$CO_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	Co, As
	镍华	$Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	Ni, As
	镁镍华	$(Ni, Mg)_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	Ni, As, Mg
	绿松石	$CuAl_6[(OH)_8(PO_4)_4] \cdot 4H_2O$	Cu, Al
	钙铀云母	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	Ca, U
硅酸盐	硅铍石	Be_2SiO_4	Be, Si
	硅锌矿	Zn_2SiO_4	Zn, Si, Mn
	橄欖石	$(Mg, Fe)_2SiO_4$	Mg, Fe, Si
	石榴石	$R_3^{2+}R_2^{3+}(SiO_4)_3$ $R^{2+} = Ca, Mg, Fe,$ Mn $R_3^+ = Al, Fe^{3+}, Cr,$	Mg, Fe, Mn, Ca, Al, Cr, Si, Ti

		Ti	
褐帘石	$(Ca, Ce, La, Na)_2$ $(Al, Fe, Mg, Mn)_3$ $[(OH)(SiO_4)_3]$	La, Ce, Yb, Y, Si	
铈硅石	$(Ca, Fe)Ce_3H$ $[(H_2O)^-(SiO_4)_3]$	La, Ce, Yb	
锆石	$ZrSiO_4$	Zr, Si, Hf	
钍石	$ThSiO_4$	Th, Si, Ce	
榍石	$CaTiSiO_5$	Ca, Ti, Si, Y, Th, Yb	
锥稀土矿	硼硅酸盐	B, Zr, La	
铈钇石	$(Sc, Y)_2Si_2O_7$	Sc, Si, Y	
电气石	复杂的硼硅酸盐	B, Mg, Al, Fe, Yb, Al*	
斜辉石	$(Fe, Mg, Ca)_2$ Si_2O_6	Si, Mg, Ca, Fe, Al, Ti, Cu, Ba, V	
顽火石	$Mg_2Si_2O_6$	Si, Ti, Mg, Fe, Al	
直辉石	$(Fe, Mg)_2Si_2O_6$	Si, Mg, Ca, Fe, Mn, Ti, Al, Cr	
滑石	$Mg_3(OH)_4$ (Si_3O_{10})	Mg, Si	
长石	$KAlSi_3O_8^-$ $NaAl_2Si_3O_8^-$ $CaAl_2Si_2O_8$	K, Ca, Si	
钾长石	$KAlSi_3O_8$	Si, Na, K, Al, Mg, Ca	
斜长石	$NaAlSi_3O_8^-$ $CaAl_2Si_2O_8$	Ca, Mg, Si, Al, Fe	
玻璃	阿波罗 11 玄武岩玻璃	Cu, Ba, V	
	月球样品		

* 译者注：该元素符号可能错了。

Ag; 方钴矿中的 Cr 和 Ag; 等)。对五种硅酸盐矿物的分析结果不象矿石那样好, 其原因在于硅酸盐的物理性质(如导热性、脆性、韧性、解理、不均匀膨胀性等)。在鉴定薄片方面不大成功: 激光孔穴太深并穿透矿物进入镶嵌介质中。可以得出结论: 激光显微探针发射光谱能够进行矿物的鉴定和元素定性分析。

激光显微探针也应用于煤中, 特别是像白云岩一类的硅酸盐中各种矿物的鉴定、定性和半定量分析。

曾有人用这种仪器作为分析小样品的红外光谱仪的辅助仪器来鉴定高质量的透明石英(岩石晶体)中的矿物包体^[3]。所鉴定的矿物包体是白云岩、电气石、金红石、闪锌矿和滑石。这些矿物相中主要元素的定性分析结果已经发表(表 1)。

芒凯等人^[4]发表了约 60 种矿物(大部分是主要元素)的定性分析结果。这些矿物包括

硫化物、卤化物、氧化物、碳酸盐、硼酸盐、硫酸盐、铬酸盐、钨酸盐、磷酸盐、砷酸盐、钒酸盐和硅酸盐（见表1）。分析结果充分证明：用这种仪器对直径 ≤ 200 微米的矿物颗粒进行常规鉴定是可能的。

彼得科夫等人在激光显微探针发射光谱中用一个外加磁场来提高该方法的灵敏度。方铅矿的分析结果表明，这一处置使Cu I线强度提高7倍，Pb I线提高2倍。另外，也观察到对Mg和Ag一些线的强化作用。

鲍布罗娃等人^[5]定性分析了一系列矿物，其中包括自然金、银金矿、辉铜矿(Cu, Ag, Zn)、方铅矿(Pb, Ag)和未加说明的铁的氢氧化物(Cu, Pb, Zn, Ti, Mn, Al和Mg)。所研究的绝大多数元素（直径为25—30微米的孔穴）的相对灵敏度为0.1—0.01%。

尼科洛夫等人描述了一个陨石中铁纹石和各个陨石球粒的分析结果^[4]。绝大多数铁纹石颗粒的分析都列出了Ca、Mg、Cu、Si和Mn的主要含量。这些铁纹石颗粒几乎都被叠盖铁纹石中硅酸盐和硫化物的小包体的激光束所污染。

2. 定量分析

用激光显微探针发射光谱的矿物定量分析实际上是不存在的。布莱克本及其同事发表的文章系近似定量^[7]，文章只得出元素比例而不是绝对丰度。

很少用激光显微探针进行矿物定量分析的主要原因在于地质标本的性质，即矿物一般以微米级矿物连晶出现。这就要求高的空间分辨率，至少 ≤ 20 微米；同时还在于激光显微探针的性质，即如果用软片，那么空间分辨率的增加（即使用较小孔穴）就会造成蒸发物质数量的减小，结果降低分析灵敏度。考虑到目前许多实验室都使用电子探针，所以激光如果能探测电子探针不能探测的含量太低的元素，那么对地质人员是一个很大的吸引力。直到最近，商业激光显微探针发射光谱无不装配软片读出装置，即便使用辅助激发，这种读出系统对探测痕量元素也还是相对不灵敏的，并且要求孔穴直径 ≥ 25 微米。但是，地质样品中，矿物的复杂连晶常常妨碍大孔穴的使用，因为激光束和无关的矿物相的重叠产生了分析对象以外的矿物的蒸发。因此，要更广泛有效地使用激光束发射光谱解决地质问题，就必须提高该装置的效率和灵敏度，从而使之超过现在所采用的软片的效率和灵敏度。这样就可能使用直径 ≤ 20 微米的小孔穴和以足够高的灵敏度来分析痕量元素。一些实验室现在正研制大大提高探测灵敏度的仪器。例如，已制成配备光电倍增管读出的激光显微探针发射光谱仪。与此相类似的新型贾雷尔-阿什仪器有直读系统。两种仪器的灵敏度都比旧的软片读出摄谱仪提高至少三个数量级。另外，激光显微探针与一定灵敏度的质谱仪结合使用看来是大有希望的，并且可以给地质人员提供所希望的高灵敏度和高空间分辨率。

另一个妨碍该装置广泛应用的原因是缺乏适当的标准。当分析主要或次要元素时，激光显微探针对照标准的要求与电子探针对标准的要求相似。这些标准虽然常常不完全均匀，但至少可用于多数主要造岩矿物的测定。然而，在分析痕量元素时，就需要1微米范围内均匀的标准（含有ppm被测元素）。这样的标准很难得到。并常常必须在几个数量级范围内推断矿物的含量。另外，因为需要的矿物在光片中是很小的颗粒，所以就不可能象普通发射光谱那样搀合内标。目前正在联合使用激光探针和电子探针研究使用天然内标的方法^[8]。方法如下：首先用电子探针分析含痕量元素的矿物中的主要和次要元素。选择一种或一种以上含量小的元素（如0.5—1.0%之间）作为痕量元素的内标。然后用激光显微探针发射光谱分

析含内标和已知含量的痕量元素的标准，测量内标与痕量元素线的强度比。以痕量元素浓度/内标浓度对痕量元素线强度/内标线强度作出工作曲线。然后从这条工作曲线求出矿物中痕量元素浓度，这样，由于分析方法重现性差造成的误差就会大大消除。

使用软片的激光显微探针发射光谱分析灵敏度可由累积光谱而提高^[8]。在这个方法中，分析在样品中的一个点进行，不移动软片，然后在同一样品的不同位置上进行第二或第三次测定，均累积于软片第一个位置上。用这种方法，能得出一个点的分析线强度，这一点的强度可能比一次分析得到的检出限低。从分析一个大孔穴的蒸气能得到同样结果。虽然岩石的光片常常含有同一矿物的许多小颗粒，但很大的颗粒极稀少。因此，只要各个颗粒中痕量元素浓度大致相同，从同一类型的几个不同颗粒的小孔穴中得到的强度“累积”有独特的优点。

布拉克本等人发表了一个简单摘要^[7]，这是发表关于地质样品定量激光显微探针发射光谱分析的唯一的文章，他们曾研究过加拿大安大略叶理片麻岩中等粒度的石榴石中 Fe、Mg、Ca 和 Mn 含量的空间分布。通过测定 $Fe/Fe + Mg + Mn$, $Mg/Fe + Mg + Mn$, $Mn/Fe + Mg + Mn$ 和 $Ca/Fe + Mg + Mn + Ca$ 等的强度比来测定石榴石中的 Fe、Mg、Ca 和 Mn。将已经过化学分析的矿物粉末熔融和淬火制备成玻璃标准作工作曲线。对所研究的元素，变化系数为 $\pm 12\%$ 。为了测定分米间隔化学平衡的范围，用这一技术共分析了 365 个石榴石颗粒。从一个垂直岩石叶理切成薄片的石榴石中 Fe、Mg、Mn 和 Ca 的分布图中可以发现平衡范围小，与叶理相交时，平衡范围经常只有几毫米，但在叶理平面上平衡范围稍大一点。例如 Fe 和 Mg，在线理方向上与叶理平行的最大一致距离是 4 厘米，与叶理相交处最大一致距离为 2 厘米左右，而这两个元素在与叶理相交时限于 1 厘米以下（即平衡体积粗略地是个椭圆，各轴的比为 4:2:1）。在 25 微米距离上相交的四颗石榴石得出：在三个颗粒中没有 Fe、Mg、Mn 和 Ca 的组份分带。第四个颗粒中心的高 Mn 含量明显地是由包裹于石榴石中的石英区所引起。

最近，斯内特辛格^[9]用定量激光探针分析铬铁矿标准和陨石中铬铁矿（铬铁矿的简化分子式是 $FeCr_2O_4$ ）中的 Ni、Co 和 V，并和同一矿相的电子探针以及普通发射光谱分析结果相比较。表 2 表明这些数据的一致性良好，因而认为矿物的定量激光显微探针分析是可行的。

表 2 铬铁矿中 Ni、Co 和 V 的激光显微探针分析与电子探针和普通发射光谱分析 (ppm) 的比较

	Ni		Co		V	
	激光	普通发射光谱	激光	普通发射光谱	激光	普通发射光谱
铬铁矿标准	990	1200	240	290	1100	1375
陨石中的铬铁矿					激光	电子微探针 X 射线分析器
					6800	7400
陨石中的铬铁矿					6600	7100

激光显微探针质谱元素分析

下面简单谈谈迄今在地质样品中用激光显微探针质谱仪分析的工作。梅格鲁曾研究石陨石光片中 He、Ne、Ar 的分布，这些陨石含有不能用放射性衰变或宇宙射线轰击测得的大量“原生的”（“Primordial”）稀有气体。他用红宝石激光，在真空中每次脉冲激发从陨石光片中挥发约 1 微克物质。抽出的气体进行低温分离。然后在静止条件下用 60° 扇形质谱仪分析。发现多数原生稀有气体存在于所研究的陨石的细粒基体物质中。

瓦斯托拉等人和沙基等人曾经详细研究了各种煤及其组份在激光辐射时产生的气体产物。例如，与在焦化温度上热解煤时释放的气体相比，发现激光辐射对煤的灼烧导致放出的主要气体产物比例改变。此外，产物分布和产额被研究用作煤的等级和颗粒度的函数。同时， H_2 、 C_2H_2 和气体总量被研究作为加入的小量 A、He 和 N_2 的函数。应指出：沙基等使用的实际上不是普通含义的显微探针而使用毫米大小的孔穴，而且没有装备显微镜观察装置。

今 后 展 望

如果这一技术要变成地球科学研究的分析工具，激光显微探针分析的工作必须发展高灵敏度的仪器。特别是为了适用于痕量元素分析和高的空间分辨率（孔径 ≤ 10 微米）的要求，需要具有高灵敏度的光电读出和专门设计的激光显微探针发射光谱仪以提高光学系统的聚集效率。看来，由于它鉴定同位素的能力，激光显微探针质谱仪将会特别有用。在制备均匀和具有良好化学特征的标准（特别对痕量元素）以及确立定量分析的校准方法方面需要做许多工作。虽然现在处于发展阶段，激光显微探针技术对解决地质问题有着光明的前途，对于光片中共存矿物的痕量元素和同位素原位分析将会变得愈来愈重要。

参 考 资 料

1. F. Brech, *Appl. Spectroscop.*, 16, 59 (1962)。
2. J. A. Maxwell, *Chem. Canad.*, 15, 10 (1963) ; *Canad. Mineral.*, 7, 727 (1963)。
3. H. J. Blankenburg, H. Moenke, L. Moenke-Blankenburg, and K. Wehrberger, VEB Carl Zeiss Jena, *Druckschriften* №32-S 368-1, 1966, P. 351.
4. H. Moenke and L. Moenke-Blankenburg, *Einführung in die Laser-Mikro-Emissions-analyse*, 2nd ed., *Akadem. Verlagsgesellschaft Geet & Portig, K.-G.*, Leipzig, Germany, 1968.
5. M. N. Bobrova, N. G. Sustova, V. M. Paukova, and Yu. S. Borisov, *Kazakh SSR Press*, 1969, P. 227.
6. N. Nikolov, A. P. Petkov, G. Dimitrov, and D. Dimov, *Bol. Geol. Minero*, 80, 485 (1969) .
7. W. H. Blackburn, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 19, 72 (1968) ; *Canad. Mineral.*, 9, 691 (1969) ; W. H. Blackburn and W. H. Dennen, *Amer. Mineral.*, 53, 1386 (1968) ; W. H. Blackburn, Y. J. A. Pelletier, and W. H. Dennen, *Appl. Spectroscop.*, 22, 278 (1968) .
8. K. G. Snetsinger and K. Keil, *Amer. Mineral.*, 52, 1842 (1967) .
9. K. G. Snetsinger, 未发表。

录译自《Microprobe Analysis》编者C. A. Anderson

457—476页 (1973年出版)

地质科技情报所 译校

矿物的激光显微探针微量光谱化学分析

引 言

激光显微探针利用一束聚焦激光束的强大能量蒸发非常小量样品供光谱化学分析。红宝石激光的宽光束(直径为0.5Cm)通过普通显微镜的物镜而聚集于一个很小的焦点上。通过显微镜目视选择待分析样品区,然后用激光轰击之。在焦点上放出的能量足以蒸发小量样品,靶区受轰击后形成一个小熔穴。样品蒸气向上扩展到位于样品正上方的两个带电碳电极隙中。电极电位保持在1千伏左右,这时,火花发生,样品蒸气的原子被激发到光谱发射水平。产生的光通过摄谱仪入射狭缝并进行照相记录,按照惯常光谱法译谱。样品蒸气的有效激发仅在由电极辅助激发时才能做到。若除去电极,单用激光进行操作,由于激光束跟样品和样品蒸气相互作用,样品产生某种程度的激发,但是比之于使用辅助电极,其谱线强度较弱。因此,在这种设计中激光束被认为是一种取样装置,它是把小量样品引入电极间的一种简单方法。

根据激光能量、样品性质以及光学系统的不同,蒸发的样品在0.5—20微克之间,熔穴直径为50—200微米。除了能分析小量样品之外,本方法还可以进行岩石薄片各矿物颗粒的原位分析,因而无需对被分析矿物进行费时间的挑选。

以前,曾两篇文章谈及激光显微探针在矿物研究中的应用;麦克斯韦尔(1963)和伯恩特等人(1965)对于激光在矿物分析中的应用问题曾予注意,但仅考虑到定性测定。然而,本文研究了定量分析的可能性,并特别着重于矿物中痕量组份的测定方法。此外,讨论到一些定量分析的实际问题,并谈到激光显微探针可以作为电子探针的补充与电子探针联用。

仪器设备和操作

本文使用的激光是一种空气冷却、Q-突变的布儒斯特角红宝石激光,其额定输出能量为0.4焦耳。闪光灯电压调至超过阈值600伏(阈值为2200伏)。辅助电极是用充电的电容供电的,其电位为连续可调,量大值2180伏。电极隙为1毫米,电极尖在样品上方1毫米处。对于定性工作,样品表面可以是不规则的,但对定量分析而言,样品和标准的几何形状应相似,用磨片的办法很易达到这一要求。

样品蒸气经辅助激发产生的光通过安装在摄谱仪光机座上的一块球面石英聚光镜而聚集到摄谱仪狭缝上,聚光镜安装得正好使它的焦点落在两电极之间的蒸气云上。光谱用一个一级色散率倒数为 $10.9 \text{ \AA}/\text{mm}$ 、波长范围为 $2300\text{--}7800 \text{ \AA}$ (一级)的1.5米瓦代沃尔思(Wadsworth)装置的摄谱仪记录下来。使用柯达103-O或130-F型相板,两相板都极为灵敏;但由于这些相板粗糙,因而导致某些光测误差。

因为电极的电压是可控制的，激光取样的再现性是影响方法精密度的主要参数。温度控制对激光输出是重要的，因此，如果激光探头没有温度控制的话，则需要到空调实验室进行操作。

在下述实验中，把激光透过率约 40% 的一块滤片装在激光探头出射口上，则在焦点积聚的能量降到 0.2 焦耳左右，在这个较低的能量水平，即使在 500 次左右激光触发以后也没观察到拉斯伯里等人 (1967) 描述的对内部物镜系统的损害。但物镜的前透镜会受到熔穴喷出物或从电极来颗粒的伤害，因而必须盖上透明薄片 (例如 “mylar”) 以保护透镜。

当红宝石激光在大大超过阈值的范围工作时 (即本项研究工作条件)，各次激光发射由一系列脉冲组成，根据它们在示波器上显示的像而称为 “尖峰”。在上述条件下操作时，本研究所用的激光产生一种大约持续 5 微秒 (5×10^{-6} 秒) 的三峰脉冲，较靠近阈值时，能得到单峰输出。

与通常得到的光谱相比较，激光显微探针激得到的谱线是透镜状的，这种效应在使用大的狭缝高度 (例如 10 毫米) 时尤为显著。这是由于激光显微探针法所用样品量少，蒸气云不够大，不允许对大狭缝均匀竖向照明。用较一般的狭缝高度 (例如 2 毫米) 时，只要把聚光镜的高度调节到对准蒸气云中心部分，可以记录到密度均匀的谱线。但即使用小的狭缝高度，仍可观察到几条谱线向上或向下逐渐变细，因而作软片校准曲线时，为清晰起见，必须避免使用这些谱线。选择分析线时，这些谱线当然也必须避免；聚光透镜应调到记录谱线的最强部分。

改变泵出激光的闪光灯电压，可获得激光输出的变化，相应地，也就获得熔穴大小的变化。然而，通过光学系统改变聚焦激光束的大小或用密度滤片改变激光强度来调节熔穴大小则更为方便。如果用 10 倍放大率的物镜使激光束聚焦则比用 20 倍放大率的物镜所得熔穴较浅而直径较宽；滤过作用是：如果在棱镜和激光探头之间放一块透过率仅有 15% 的滤片，使用 20 倍放大率的物镜，那么在剃刀片上就产生直径为 50 微米、深 20 微米的熔穴，而聚焦的不经滤过的光具有穿透三块叠在一起的剃刀片的足够能量，在上面一块刀片上留下直径为 200 微米的小孔。故可按此获得一个相当大的熔穴尺寸范围，实际上聚焦激光束宽度的理论上限值跟工作物质的波长 (6943 \AA) 一样小。用红宝石激光已在生物标本薄片上打出小至直径 1 微米的熔穴 (肖洛, 1965)。然而对矿物痕量元素工作，使用与样品体积相称的最大熔穴体积显然是有利的，因为可以设想一个半球状的熔穴，样品体积减少约相当于该熔穴半径的立方，以至在电极间引进的样品量很少因而失去痕量元素的灵敏度。

上述熔穴直径不包括熔穴周围由熔化物质喷溅而形成的溅泼范围。冷凝的喷出物的存在清楚地说明从熔穴出来的物质不是全部都通过两电极之间的。在进行一系列连续分析时，因为这个溅泼边缘增大相邻熔穴之间必须保留的距离，所以方法的分辨率略微降低。但随着缩小熔穴，沉积的范围迅速减小。

在常规分析中除了熔穴宽度之外还必须考虑熔穴深度，因为熔穴深就可能穿过法份待测的颗粒并因取到颗粒底下的物质而破坏痕量元素分析。如果在分析颗粒的光谱中发现一种元素，已知这种元素在分析颗粒中不存在但是大量存在于可能的污染相中，那末就应该怀疑是这种类型的干扰。然而，如果在污染颗粒中主要元素的光谱灵敏度比痕量元素的低，主要元素在光谱中不出现不一定就排除痕量元素污染的可能性。其干扰程度则应通过拍摄可能的

污染颗粒的光谱来判断。因为一个分析颗粒延伸的深度是不能判断的，所以只有分析光片中最大的矿物颗粒是得当的。

对非常小的熔穴进行辅助激发迁到了困难，因为通过电极隙的样品蒸气量非常小，不足以击穿电极隙；在这种情况下，只能通过缩短电极隙的距离，把电极移到接近于样品表面以及增加通过电极隙的电压来使蒸气产生火花。大量的氧化作用和靶区周围凹陷之发生，因而需要用透明塑料盖住表面，在被分析的地方留一小孔。此外，盖住表面可防止剩余样品被靶区蒸气污染。在样品区充以惰性气体（例如氩）亦能抑制氧化作用。充这种气体的优点还有：（1）由于湿度变化而引起的火花强度每天之间的差异减少，因而改善了再现性，（2）降低了氦带的干扰。

再 现 性

笔者通过探讨下列三个问题而研究了激光显微探针的再现性：（1）激光光源输出的稳定性，（2）均匀物质形成的熔穴体积的再现性，（3）从均匀物质激发得出谱线强度的再现性。后两个实验用国家标准局钢标准 461 号；电子显微探针和光学研究表明按照激光取样的尺度衡量，该标准样品的成分是均匀的。

激光输出的再现性 激光光源输出的再现性用下列方法测定。把辅助电极和物镜从系统中移开，使非聚焦的激光直接打到显微镜载物台上。一个直接放在激光束下的低倍透镜凸面把激光散射到摄谱仪入射狭缝，并把聚光镜移开以防止狭缝的蒸发作用。激光射入光谱仪后用光栅进行分光，谱线记录在软片的适当位置上，以谱线百分透过率的再现性来衡量激光输出的再现性。当激光以 1 分钟间隔点火时，从系列的平均百分透过率得出脉冲系列的标准偏差为 $\pm 1.8\%$ ，而脉冲间隔 10 分钟时，得出的标准升差为 $\pm 1.2\%$ （变化系数为 3.9%）。10 分钟激发间隔略佳，这是一种温度效应。泵出激光的闪光灯产生的热在红宝石棒中引起温度梯度，如果脉冲间隔时间短，温度梯度不能被冷却激光的空气流所消散。反之，发射间隔大，红宝石棒就有冷却到室温的时间，因而改善了再现性。

熔穴体积的再现性 聚焦激光束打出的熔穴体积的再现性比激光输出的再现性差；例如，从测量不锈钢标准的 20 个熔穴的深度得出变化系数为 7.0%。这种差异可暂时解释为激光与样品蒸气云相互作用的结果。在一个给定的平均功率级上，激光光束的前部蒸发一定量样品，剩余的光部分地被蒸气吸收。但是，在功率级稍高于平均值时，光束的部前就蒸发更多样品，形成一种较密的蒸气云，同时剩余的光会比低能量激发时更强烈地被蒸气吸收。在上述实验中，激光能量显然是在一个临界值上，以致由平均输出高侧的一个脉冲所引起的微小能量变化比在平均激光输出的低能量侧一个脉冲足以产生一个密度大得多的蒸气云，这种效应可能是熔穴体积的再现性比激光的再现性低的原因。然而，应强调指出，脉冲尖峰之间时间间隔的变化可能也是熔穴体积再现性差的因素之一。

光谱的再现性 在不锈钢上打 20 个熔穴评价体积再现性的同时，为了比较体积和记录在软片上的光谱的再现性，把这些熔穴产生的样品蒸气进行辅助激发。测量了 20 个光谱系列中弱镍线和弱铁线的百分透过率；从测量的平均值中得出镍线的标准偏差为 $\pm 5.8\%$ ，而铁线的标准偏差为 $\pm 6.9\%$ （变化系数分别为 10.0 和 12.5%）。那么在这个实验中光谱的

再现性比熔穴大小的再现性稍微差一些，这可能是由于各次轰击之间时间间隔有点差异导致蒸气云密度略有差异而使辅助电极激发也各有差异。但是，光谱在软片上的精密度能由使用内标或可变内标原理而进一步改进，事实证明在上述光谱系列中镍与铁线的百分透过率的比例表明：这些比例的平均值的标准偏差只有 $\pm 0.051\%$ ，相应的变化系数为 5.06% 。

讨论 激光输出再现性所引用的数值仅对我们实验室使用的特定的激光是有效的，使用红宝石棒的其他装置可能会得出略有不同的结果。所引述的熔穴大小和光谱再现性的数值仅适用于本实验中所研究的特定标准和使用的激光功率级。为了与现在的结果相比较，应该提出的是拉斯伯里等人（1967）使用国家局标准 461 测定光谱和谱线强度比的再现性。他们的单峰的精密度与我们的多峰再现性是类似的，但用他们的仪器得到的谱线百分透过率的再现性比我们的装置得出的谱线百分透过率再现性差一些。

检 出 限

激光显微探针的检出限是按下列方法估定的。为测定 1000ppm 检出限，把含有 42 种元素这一浓度的标准粉末与光谱化学纯的石墨基体混合，在一个半吋直径的压机上压成石墨块。尽管在真空中每平方吋的压力 40,000 磅，标准中仍有不少微孔。但石墨块的密度可从它的重量和体积计算，量度聚焦激光束产生的熔穴体积可以大致算出引入电极之间的样品重量。样品重量平均达 20 微克。虽然样品用量小，从石墨块重复拍摄的光谱表明：在 1000ppm 水平上，按照这种取样尺度，痕量元素是均匀分布的。实验结果如下：

在 1000ppm 水平上 20 微克样品中检出的元素：

Si, Al, Li, Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Cd, Hg, Sn, Pb, Bi, Sb, Te, Zr, Nb, Mo, W, Ce, Th, U, B, P, Ga, Ge, In, Tl.

没检出的元素：Zn, As, Hf, Ta.

但在浓度低于 1000ppm 时，压成石墨块的粉末不能使用，因为重复拍摄的光谱表明了石墨基体中痕量元素分布不均。因此，为了确立 1000ppm 以下的检出限，使用了已知 16 种痕量元素准确含量的已被分析过的合金；这些合金保证有良好的痕量元素均匀性。用了微克样品得到下列元素低于 1000ppm 的检出限 (ppm)：

Al: 200; Be: 12; Ti: 280; V: 830; Cr: 60; Mn: 40; Co: >700; Ni: 210; Ag: 10; Sn: 480; Pb: >200; Bi: 180; Sb: >500; Te: >400; W: >480; B: >32; P: >1100; Ga: 80; Si: 270; Fe: 240

在这个实验中由于样品用量很少，所有检出限不如普通光谱得到的高。但是不改变软片位置而从样品的几个区域或同一矿物的几个颗粒获得光谱，从而获得痕量元素线的“叠加”强度，就可大大降低检出限。例如，作者们用四个 3 微克熔穴的迭加光谱检出一种合金中 270ppm 含量水平的钒，这就远低于用 1 个 3 微克谱带所得到的 830ppm 检出限。拉斯伯里等人（1967 年）引用的 5 种金属的检出限似比这里引用的好一些，他们在一个 1 微克的样品中检出了 10 ppm Cu 和 Mg, 20 ppm Mn 和 Si 以及 50 ppm Fe。

样品用量小，方法灵敏度又相当高，这是怎么回事？可以这样回答：因为样品蒸气得到

非常有效的使用。由于蒸气云很小，它能精密地对准摄谱仪的光轴。摄谱仪是相当快的，光谱记录在十分灵敏的相板上。检出限达到这种程度，足以使激光显微探针成为电子探针的有效补充；减速电子产生的连续背景(软致辐射)强度，常常妨碍电子探针对浓度约在 1000 ppm 以下的元素的准确测定。

结 论

显而易见，激光显微探针技术的再现性相当高、检出限相当低，使得这种方法适于矿物的定量痕量元素分析。如果有适当的标准样品，激光显微探针也许能对一个未知矿物颗粒中的主要和痕量元素进行完全定量分析，但在实验室中有一台电子探针可以进行主元素矿物分析。不过现正研究下面的程序作为激光显微探针与电子探针联用测定矿物中痕量元素丰度的方法。用电子探针分析痕量元素待测的矿物，选择一个或多个含量低的元素(比如0.5—1%)作痕量元素的内标。用激光显微探针分析含有已知量的内标和痕量元素的标样(合金或已分析过的矿物)，并测量内标线与分析线的强度比；以痕量元素与内标的浓度比对痕量元素线与内标线的强度比绘制工作曲线。然后用这根工作曲线估定矿物中痕量元素含量。这显然与已知的普通光谱法中的可变内标法是类似的，同时这个方法的精密性会减小由于激光输出再现性差所导致的误差。

我们用上述方法，使用已分析过的矿物作痕量元素标样(平均准确度为 $\pm 23\%$)已得到某些成绩，但非均匀性的问题是尖锐的，因为由于分带和各颗粒组成的差别使痕量元素的含量起变化。合金看来是最好的物质标准，但即使是准确知道痕量元素平均含量的合金也可能存在这些元素的局部富集的情况。在这样的情况下，一些光谱应从合金获得；并且痕量元素线的平均强度与组成有关。拉斯伯里等人(1965, 1967)、朗格等人(1964, 1966)和法夫林、拉康蒂(1965)已成功的作出了用激光显微探针进行各种合金分析的工作曲线。

本实验室还对陨石矿物的痕量元素定量分析进行了工作。

译自《The American Mineralogist》

Vol. 52, No. 11 and 12, P. 1842-1853, 1967

作者: K.G. Snettinger and K. Keil

地质科技情报所译校