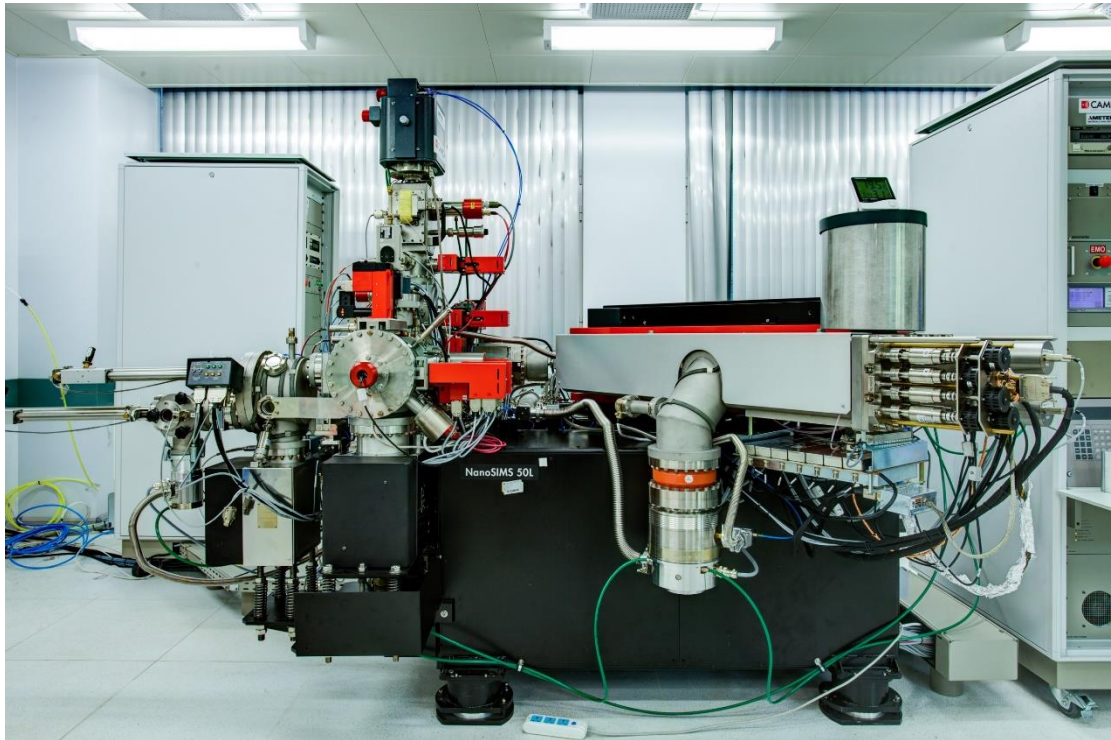




中国科学院地质与地球物理研究所 纳米离子探针实验室用户须知



2020/09/01

地址：北京市朝阳区北土城西路 19 号，建德桥东 100 米，中国科学院地质与地球物理研究所，综合办公楼 149 室。

Email: sean_hao@mail.iggcas.ac.cn

联系电话：86-10-82998009

目录

纳米离子探针实验室预约实验流程	3
关于样品制备的特别说明	3
纳米离子探针实验室分析方法介绍	4
超高空间分辨锆石 U-Pb/Pb-Pb 定年	4
RF 氧源超高空间分辨、高信噪比矿物微量元素成图分析	6
矿物微量元素分布图像分析（定量）	8
生物、环境样品元素及同位素图像分析	10
磷灰石和硅酸盐玻璃水含量和 H 同位素分析	12
高空间分辨 C-O-S 同位素分析	13
纳米离子探针实验室样品制备说明	15
样品尺寸	16
树脂要求	17
生物和微粒样品制备	17
岩石、矿物和材料样品制备	19
水含量及 H 同位素分析样品制备	19
样品定位	20

纳米离子探针实验室预约实验流程

- 1) 仔细阅读《纳米离子探针实验室分析方法介绍》，了解这些方法的适用范围和分析精度，以及对样品制备的要求。如有疑问，可电话咨询 010-82998009。
- 2) 填写预约申请表，邮件发送至 sean_hao@mail.iggcas.ac.cn。实验室会在第一时间回复。
- 3) 预约成功后，仔细阅读《纳米离子探针实验室样品制备说明》，提前准备样品，并送到实验室给工程师检查。如不方便来实验室，请详细描述样品的制备过程，并与样品照片一起，发送至 sean_hao@mail.iggcas.ac.cn。实验室将确定样品状态是否满足上机要求。
- 4) 等待实验室工程师通知上机实验时间，在此期间，完成样品的光学显微镜和电子显微镜照相（否则将无法定位待测样品位置）。
- 5) 收到通知后，提前 1-3 天将样品送至实验室，并放入仪器抽真空。
- 6) 上机实验。
- 7) 实验室工程师检查、核对、处理实验数据，并提交给用户。

关于样品制备的特别说明

- 1) 样品制备对纳米离子探针分析至关重要，由于本实验室人手有限，不能提供样品制备服务，需要用户自行进行样品制备，但实验室可提供指导。
- 2) 如样品制备达不到仪器分析的要求，实验室有权取消实验。
- 3) 如制备的样品发生严重去气，破坏仪器真空，导致仪器机时的浪费，由用户自行承担，即用户需要为浪费的机时付费。
- 4) 如制备的样品平整度不符合要求，将影响分析精度。

纳米离子探针实验室分析方法介绍

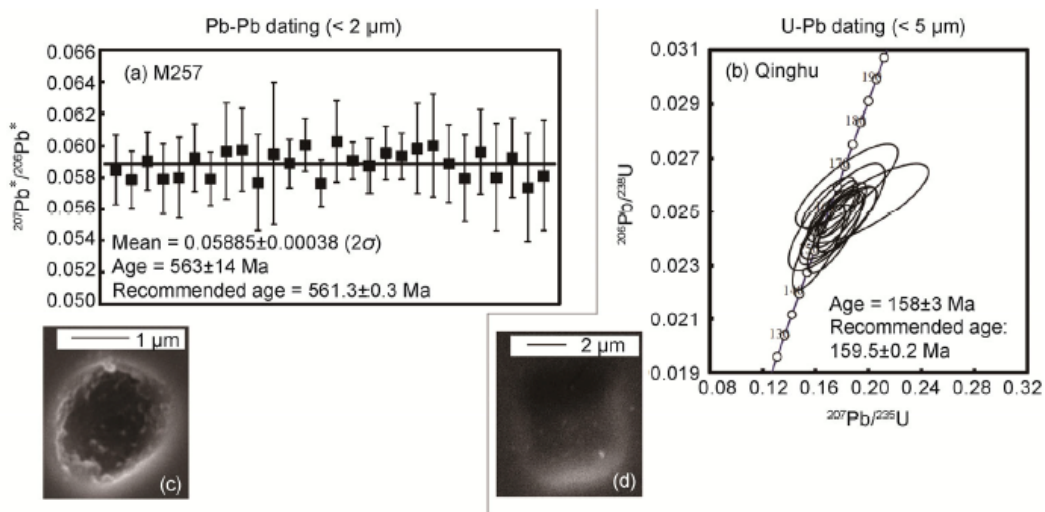
实验室对外提供服务的方法包括：

- 1) 超高空间分辨锆石 U-Pb/Pb-Pb 定年
- 2) RF 氧源超高空间分辨、高信噪比矿物微量元素成图分析
- 3) 矿物微量元素分布图像分析（定量分析）
- 4) 生物、环境样品元素及同位素图像分析
- 5) 磷灰石和硅酸盐玻璃水含量和 H 同位素分析
- 6) 高空间分辨 C-O-S 同位素分析

超高空间分辨锆石 U-Pb/Pb-Pb 定年

- 离子源：O 源
- 样品类型：锆石或斜锆石（岩石薄片或包埋于树脂中）
- 适用范围：老于 2.0 Ga
- 空间分辨率：3-5 微米
- 单个点分析时间：大约 30 分钟

注：此方法仅适用于微细锆石或复杂环带锆石，而且只能分析较老的锆石。如果锆石年轻，或者待测区域大于 10 微米（不需要高空间分辨），应当使用离子探针 1280 进行分析，离子探针实验室电话：010-82998148。



锆石 U-Pb 和 Pb-Pb 定年 (分析点大小和结果)

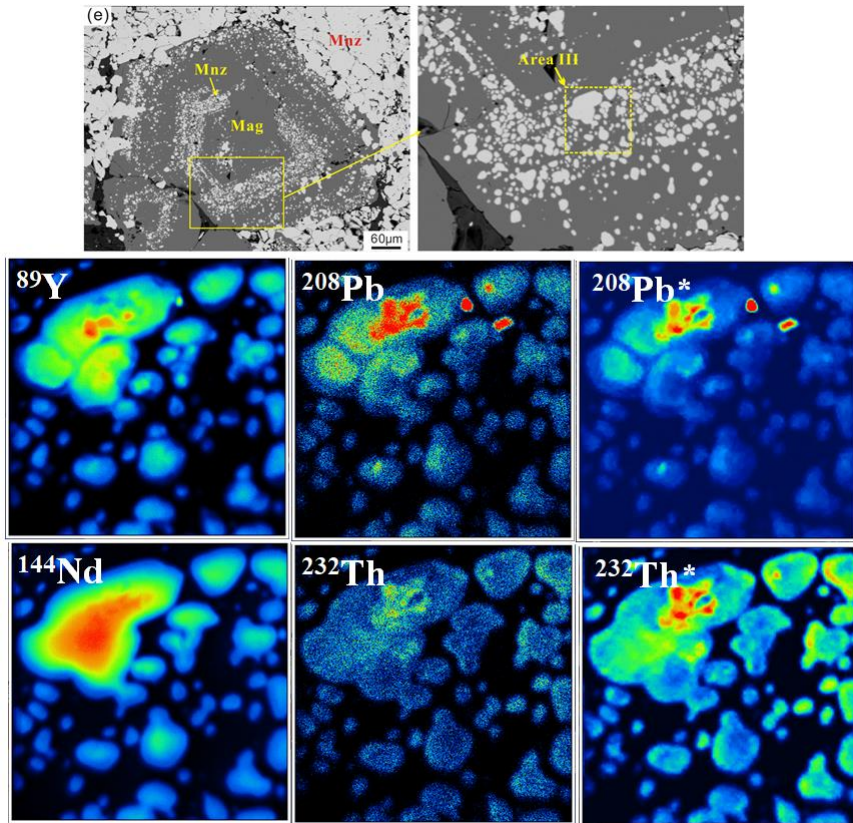
参考文献:

- [1] Yang W, Lin Y-T, Zhang J-C, Hao J-L, Shen W-J, Hu S: Precise micrometre-sized Pb-Pb and U-Pb dating with NanoSIMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2012, 27:479-87.
- [2] Wang W, Liu X, Hu J, Li Z, Zhao Y, Zhai M, Liu X, Clarke G, Zhang S, Qu H: Late Paleoproterozoic medium-P high grade metamorphism of basement rocks beneath the northern margin of the Ordos Basin, NW China: Petrology, phase equilibrium modelling and U-Pb geochronology. *Precambrian Research* 2014, 251:181-96.
- [3] Hu, S., Lin Y-T, Yang W, Wang W, Zhang J-C, Hao J-L, Xing W: NanoSIMS imaging method of zircon U-Pb dating. *Science China Earth Sciences* 2016, 59(11): 2155-2164.

RF 氧源超高空间分辨、高信噪比矿物微量元素成图分析

- 离子源：RF O 源
- 样品类型：锆石，硅酸盐玻璃，磷灰石以及矿床学样品等复杂基体样品（岩石薄片或包埋于树脂中）
- 适用范围：待测元素 > ppm
- 空间分辨率：< 300 纳米
- 单个区域分析时间：大约 1-1.5 小时（20 微米-30 微米区域）
- 分析元素：一次分析最多只能测量 5 个元素（请在申请表中标明待测元素）
- 其他：
 - (1) 分析区域加大需要提高分析时间以提升图像信噪比
 - (2) 对于微量元素图像后期需采用降噪方法提升图像质量

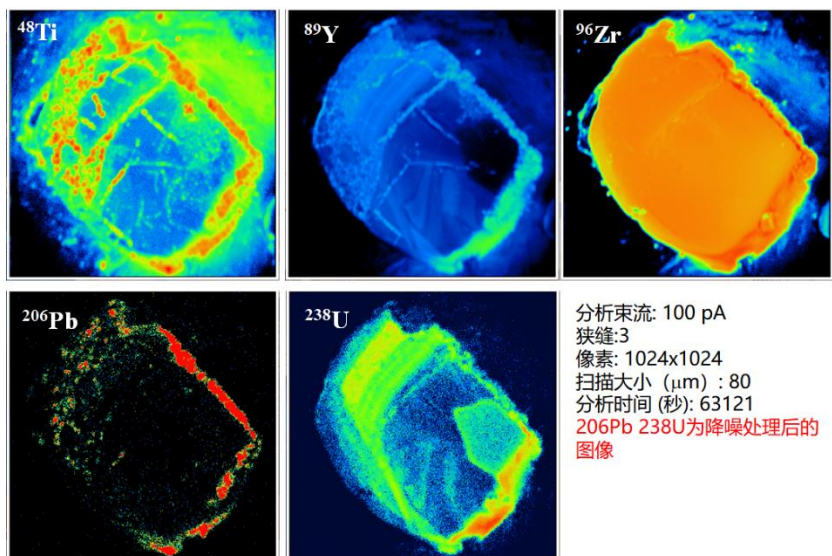
例 1 稀土矿样品微量元素 Mapping:



像素: 512x512, 扫描大小(μm): 40, 分析时间 (秒): 47323

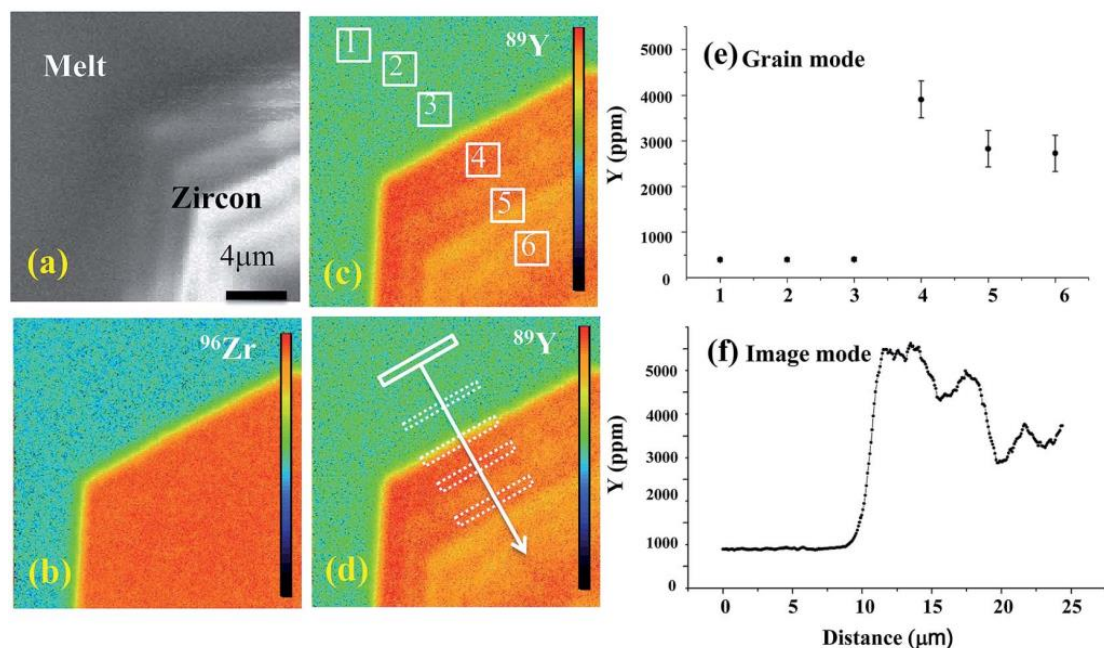
$^{208}\text{Pb}^*$, $^{232}\text{Th}^*$ 为降噪处理后的图像

例 2 锆石稀土元素及 Pb U Mapping:



矿物微量元素分布图像分析（定量）

- 离子源：黄铁矿微量元素采用 Cs 源，其他矿物为 O 源
- 样品类型：锆石，硅酸盐玻璃，黄铁矿，磷灰石（岩石薄片或包埋于树脂中）
- 适用范围：待测元素含量 > ppm
- 空间分辨率：< 1 微米
- 单个区域分析时间：20-40 微米²，大约 30 分钟
- 分析元素：一次分析最多只能测量 5 个元素（请在申请表中标明待测元素）



锆石微量元素分析（Y 元素的分布图像及含量变化）

注：此方法可以通过图像获得目标区域任意位置的微量元素分布图像，通过对离子图像的处理，可以获得微量元素在任意点、线、面上的变化。

参考文献：

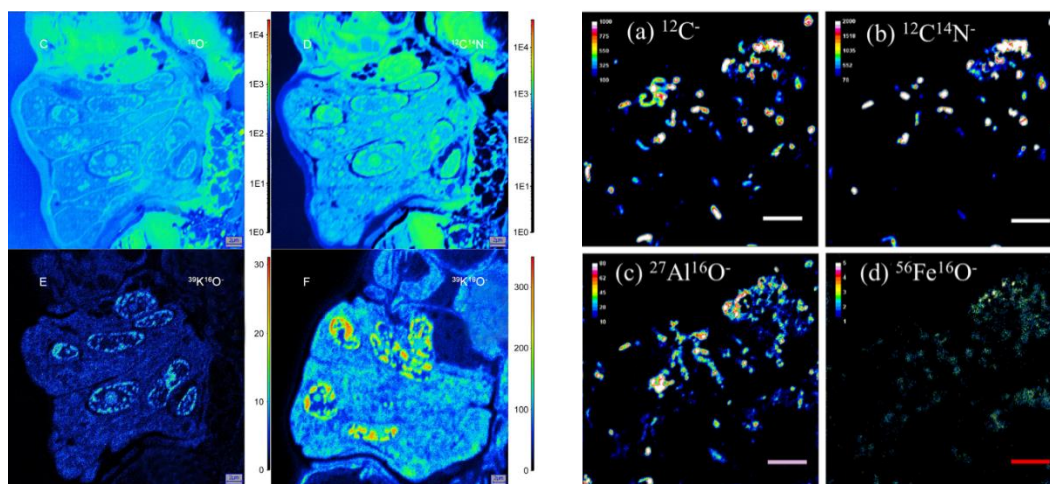
- [4] Hao J L, Yang W, Luo Y, et al. NanoSIMS measurements of trace elements at the micron scale interface between zircon and silicate glass[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2016, 31(12): 2399-2409.
- [5] Yang W, Lin Y, Hao J, et al. Phosphorus-controlled trace element distribution in zircon revealed by NanoSIMS[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2016, 171(3): 1-16.

- [6] Zhang J, Lin Y, Yang W, et al. Improved precision and spatial resolution of sulfur isotope analysis using NanoSIMS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(10): 1934-1943.

生物、环境样品元素及同位素图像分析

- 离子源: Cs 源
- 样品类型: 组织冷冻切片 (固定在 Si 片上), 细菌或土壤颗粒 (分散在 Si 片上)
- 适用范围: C、N、O、Si、S 元素或同位素, F、Cl、Ca、Mg、Fe 元素
- 空间分辨率: < 300 纳米
- 单个区域分析时间: 20-40 微米², 大约 30 分钟

注: 由于缺少标样, 本方法只能测量元素或同位素在空间上的相对变化, 不能进行定量分析。如需要定量或半定量分析, 用户可以自己准备标准物质, 标准物质在结构和成分上应该尽可能与待测样品一致。



元素分布图像 (左图为组织切片, 右图为土壤颗粒)

参考文献:

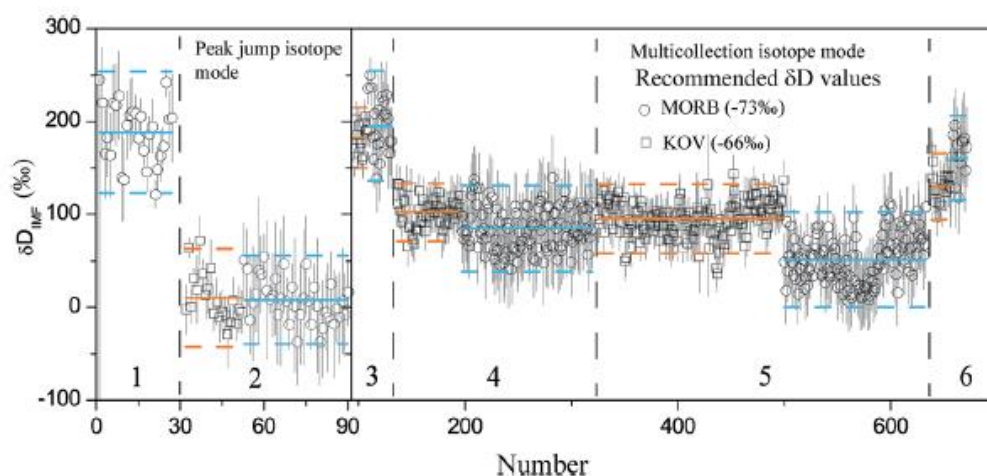
- [7] Feng ZT, Deng YQ, Zhang SC, Liang X, Yuan F, Hao JL, Zhang JC, Sun SF, Wang BS: K(+) accumulation in the cytoplasm and nucleus of the salt gland cells of *Limonium bicolor* accompanies increased rates of salt secretion under NaCl treatment using NanoSIMS. *Plant science: an international journal of experimental plant biology* 2015, 238:286-96.
- [8] Xiao J, Wen Y, Li H, Hao J, Shen Q, Ran W, Mei X, He X, Yu G: In situ

visualisation and characterisation of the capacity of highly reactive minerals to preserve soil organic matter (SOM) in colloids at submicron scale. Chemosphere 2015, 138:225-32.

磷灰石和硅酸盐玻璃水含量和 H 同位素分析

- 离子源: Cs 源
- 样品类型: 磷灰石和硅酸盐玻璃 (矿物或岩石压入钢金属中)
- 适用范围: >10ppm
- 空间分辨率: 1-10 微米
- 单个点分析时间: 大约 5-8 分钟

注: 水含量和 H 同位素分析对仪器的真空要求极高, 需要特殊的样品制备流程, 详细见样品制备说明。



玄武岩玻璃和磷灰石的 H 同位素分析结果

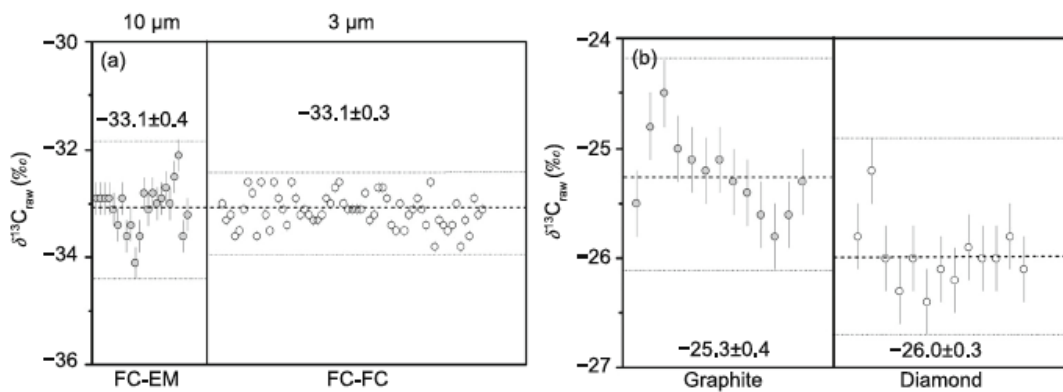
参考文献

- [9] Hu S, Lin Y, Zhang J, Hao J, Yang W, Deng L: Measurements of water content and D/H ratio in apatite and silicate glasses using a NanoSIMS 50L. *J Anal At Spectrom* 2015, 30:967-78.
- [10] Hu S, Lin Y, Zhang J, Hao J, Feng L, Xu L, Yang W, Yang J: NanoSIMS analyses of apatite and melt inclusions in the GRV 020090 Martian meteorite: Hydrogen isotope evidence for recent past underground hydrothermal activity on Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2014, 140:321-33.

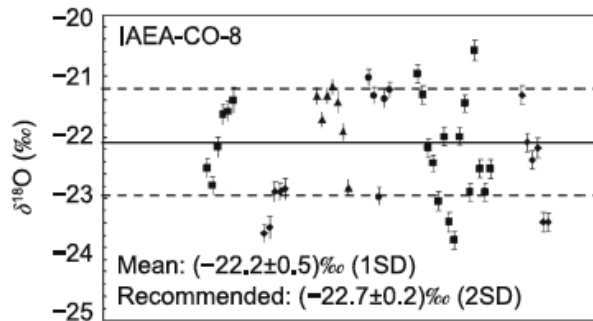
高空间分辨 C-O-S 同位素分析

- 离子源: Cs 源
- 样品类型:
 - ◇ 硫同位素: 黄铁矿、黄铜矿 (岩石薄片中和包埋于树脂中)
 - ◇ 氧同位素: 石英、橄榄石、锆石、方解石 (岩石薄片中和包埋于树脂中)
 - ◇ C 同位素: 石墨、金刚石 (岩石薄片中和包埋于树脂中)
- 空间分辨率: 1-10 微米
- 单个点分析时间: 大约 5-8 分钟

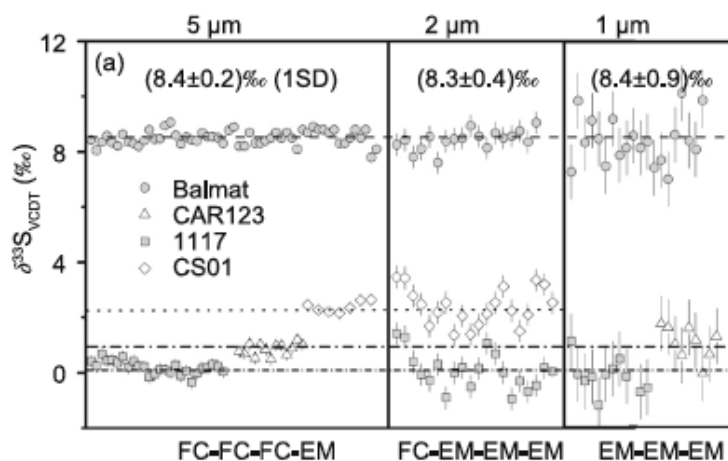
注: 本方法是高空间分辨的同位素分析, 分析精度相对于 1280 离子探针较差。C-O-S 同位素分析精度如下图所示。制备样品需保证样品的表面平整度, 其对分析精度有巨大影响。



金刚石和石墨 C 同位素分析 (空间分辨 3-10 微米)



方解石 O 同位素分析 (空间分辨 5 微米)



黄铁矿 S 同位素分析 (空间分辨 1-5 微米)

参考文献

- [11] Yang W, Hu S, Zhang J, Hao J, Lin Y: NanoSIMS analytical technique and its applications in earth sciences. *Science China Earth Sciences* 2015, 58:1758-67.
- [12] Lin Y, Feng L, Hao J, Liu Y, Hu S, Zhang J, Yang W: Sintering Nano-crystalline Calcite: A New Method of Synthesizing Homogeneous Reference Materials for SIMS Analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2014.
- [13] Zhang J, Lin Y, Yang W, Shen W, Hao J, Hu S, Cao M: Improved precision and spatial resolution of sulfur isotope analysis using NanoSIMS. *J Anal At Spectrom* 2014, 29:1934-43.

纳米离子探针实验室样品制备说明

纳米离子探针的样品制备对于获得高质量的分析数据，提高机时效率极为关键，上机测试的样品必须满足以下要求：

- 1) **固态无挥发性。**这是保证仪器高真空工作状态的必要条件。除样品需烘干之外，采用合适的环氧树脂，并最大限度减少树脂的使用量是关键。对于将要进行水和 H 同位素分析的样品，这一条至关重要，仪器的真空度对分析精度有巨大影响。
- 2) **表面高度平整。**样品表面的平整度对离子探针分析的精确度和准确度有显著影响。因此，要求试样磨制成高质的抛光片，在低倍反光显微镜下呈大面积的镜面。
- 3) **表面导电。**不导电的样品(如岩石样品)需要喷镀金膜或碳膜。
- 4) **固定尺寸。**本实验室纳米离子探针样品台可支持直径为 10 毫米, 1/2 英寸, 1 英寸三种尺寸的圆形样品靶（厚度<4 mm）。

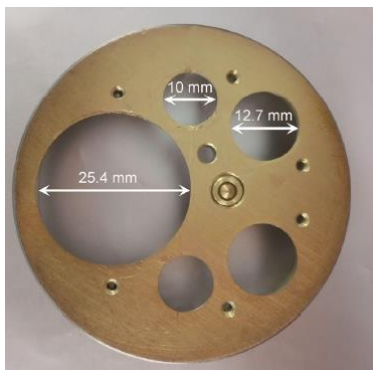
为满足上述要求，一般情况下样品制备都包括如下流程：

- 1) **将样品制备成合适的尺寸。**生物或微细颗粒样品，一般是置于圆形硅片上；岩石、矿物或材料样品，一般是包埋于树脂中，制备成圆形的样品靶；需要进行水含量和 H 同位素分析的样品，一般是压在圆形的金属钢靶中。
- 2) **选取的材料不去气。**由于硅片和钢靶基本不去气，所以这一条特指树脂的选取。通常情况下，**其它离子探针（如：SHRIMP 和 ims-1280）的样品靶不能满足纳米离子探针的真空要求，建议重新制样**（采用不去气树脂，配方见后文）。如果无法重新制样，推荐对样品靶做如下处理：将树脂靶切磨成 1 毫米厚（减少树脂量），并提前 3 天将样品靶放入仪器抽真空（增加抽真空时间）。
- 3) **打磨抛光。**对于高精度同位素分析，平整度至关重要。
- 4) **喷镀金 / 碳。**实验室免费提供此项服务。
- 5) **光学和电子显微镜拍照。**由于纳米离子探针的反光光学摄像头的视域固定为 $1000\ \mu\text{m} \times 1000\ \mu\text{m}$ （放大倍数为~400 倍），定位待测区域非常困难。因此，需要对整个样品靶进行高分辨拍照并拼出全景照片（详见后文）。

样品尺寸

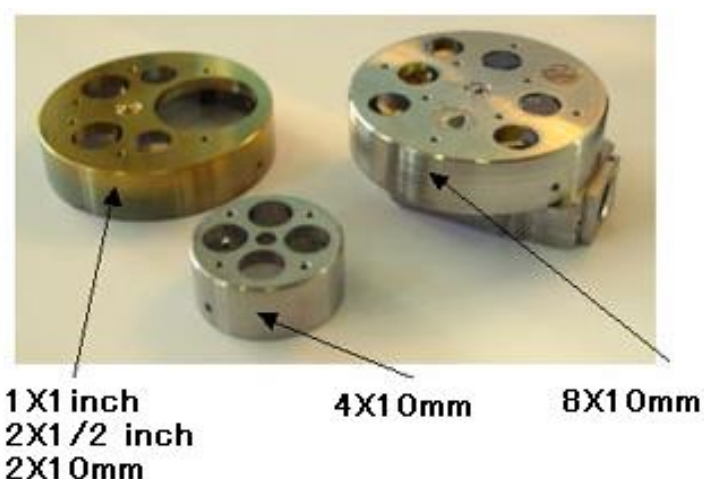
纳米离子探针的样品盘有 3 种不同尺寸的孔，分别可以放入 3 种不同直径的圆形样品靶，分别是：10 mm、12.7 mm(1/2 inch)、25.4 mm (1 inch)。每个孔的尺寸范围如下：

尺寸	最大	最小
10mm	10.4mm	9.0mm
1/2inch	13.1mm	11.7mm
1inch	25.7mm	24.4mm



样品的尺寸必须在上述最大和最小值范围内，偏大则无法放入样品孔，偏小则无法固定。样品的厚度要求是 1-2 mm，载玻片与硅片的厚度均可满足。

目前，实验室有 3 种不同型号样品盘，它们分别能够放置不同数量和型号样品靶，如下图所示：



- 5 孔样品盘：可放置 1 个 1inch 样品靶、2 个 1/2inch 样品靶和 2 个 10mm 样品靶。

- 4 孔样品盘：可放置 4 个 10mm 样品靶。
- 8 孔样品盘：可放置 8 个 10mm 样品靶。

树脂要求

在制备矿物或岩石样品时，通常将样品包埋在树脂中。纳米离子探针对真空度有极高的要求，高于其它离子探针。普通树脂在真空中会发生去气，破坏仪器真空，严重时导致实验无法进行。

为达到纳米离子探针分析的要求，通常需要做如下处理：

- 使用高真空条件下没有明显去气的树脂（如下面推荐的配方）。
- 最大限度减少树脂的用量（例如，将树脂靶磨到非常薄，或者岩石样品粘接 在圆载玻片上，磨成 100~300 微米的薄切片）。

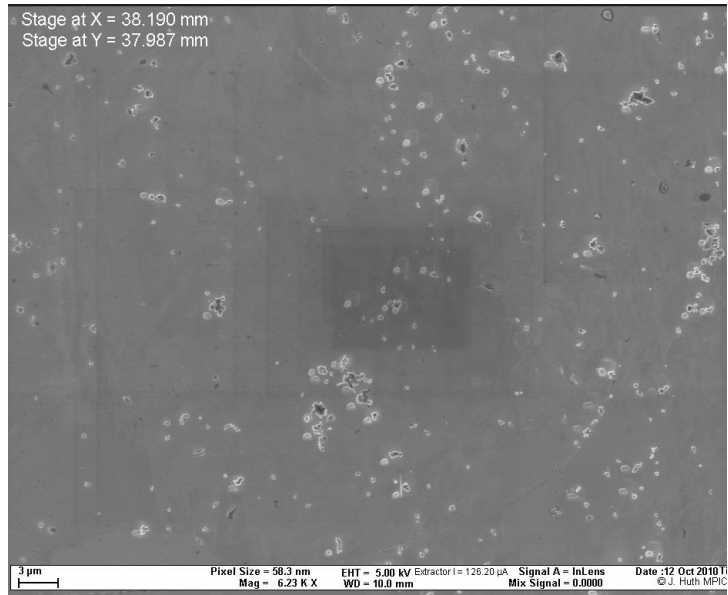
推荐树脂配方：

- a) Araldite 506 resin
- b) 1,8-Diamino-p-menthane (DAP)
- c) 1- (2-Aminoethyl) piperazine (AEP) (纯度 99%)

上述三种试剂的配比为 a: b: c = 10: 1.7: 1.8；固化温度为 40-50 摄氏度，固化时间 24 小时。

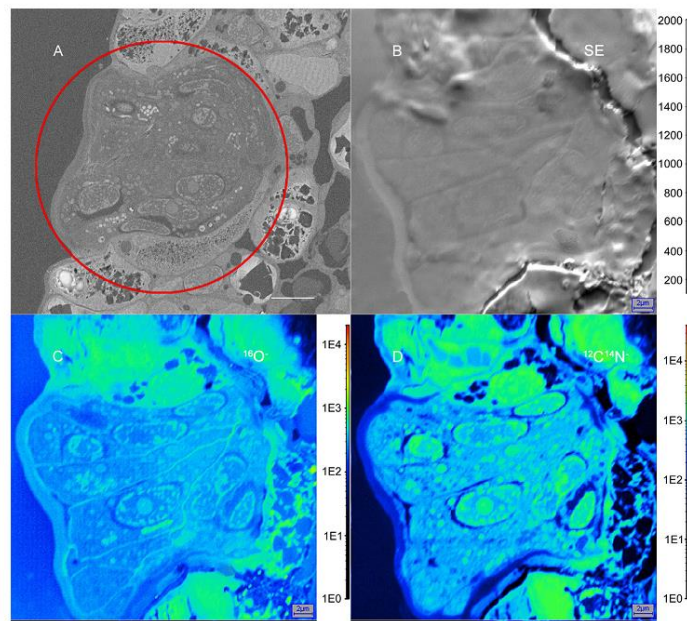
生物和微粒样品制备

微细生物样品和微粒样品(如 PM2.5, 粒径<5 微米)：将样品分散在液相中（如：酒精、丙酮、mill-Q 高纯水），形成合适浓度的悬浮液，然后滴在事先准备好的导电基片上（如硅片、金箔、喷镀 TiO₂ 的玻片），最后烘干。



分散在金箔的微粒样品扫描电镜图像

细胞和细胞器样品：为了不破坏细胞膜结构，需要对样品进行快速高压冷冻超薄切片，样品的完整性取决于冷冻的速度，切片厚度为 500 到 1000 纳米。之后将切片转移到硅片或铜网上。待样品自然干燥后，再进行纳米离子探针分析。或者将切片品包埋在树脂中，打磨至待测平面，方法类似于后文的岩石、矿物或材料样品制备，需特别注意树脂的选择和用量。



盐腺细胞器超薄冷冻切片二次电子图像及纳米离子探针分析图像

岩石、矿物或材料样品制备

将样品包埋在树脂中，打磨至待测平面，抛光并喷镀金膜或碳膜之后，放入仪器进行分析。这种方法广泛应用于其它离子探针（如：SHRIMP 和 ims-1280）的样品制备。

但是，通常情况下，其它离子探针的样品靶并不能满足纳米离子探针的真空要求，主要是因为其使用的树脂去气严重，所以，我们建议重新制样。

如果无法重新制样，推荐对样品靶做如下处理：

- 将树脂靶切磨成 1 毫米厚（减少树脂量）
- 同时，提前 3 天将样品靶放入仪器抽真空（增加抽真空时间）

探针片或光薄片，如果尺寸符合纳米离子探针的要求，可以直接放入仪器分析。由于树脂用量少，其抽真空的时间相对要短一些，但仍然需要至少提 1 天将样品放入仪器。如果样品是长方形的探针片或光薄片，需要将其切割为符合要求的圆形。

水含量及 H 同位素分析样品制备

对于需要进行水含量和 H 同位素分析的样品，由于真空度与分析本底密切相关，因此不能将树脂包埋的样品放入仪器进行分析。

具体制样步骤如下：

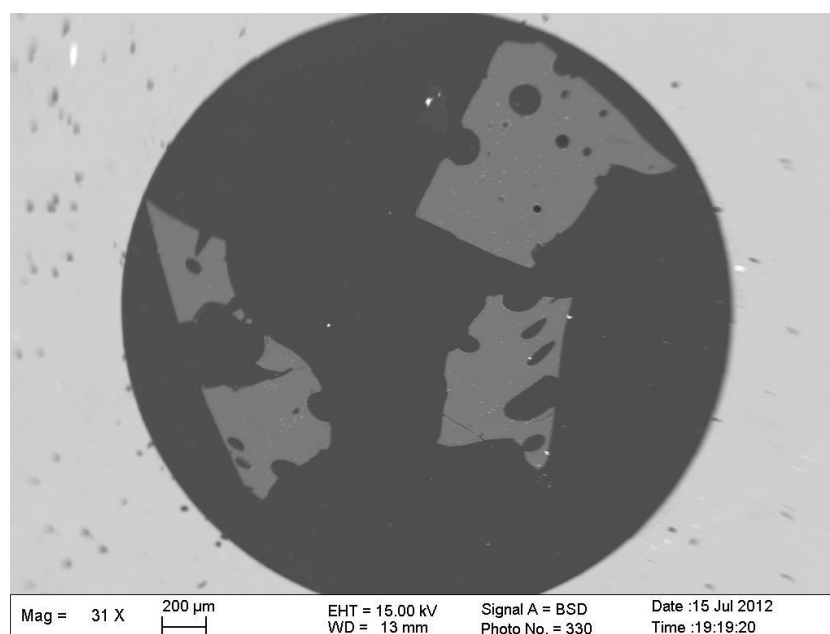
- 将样品埋入可溶性树脂（如：crystalbond，提纯的松香），打磨抛光
- 用丙酮将可溶性树脂溶解，并清洗 5~6 次，每次间隔时间 4~6 小时，确保树脂完全被清洗干净
- 105 摄氏度烘干样品 12 小时
- 将样品（岩石或矿物颗粒）压在金属靶中。

由于流程较复杂，用户可以将样品带至本实验室制备，实验室将提供指导。

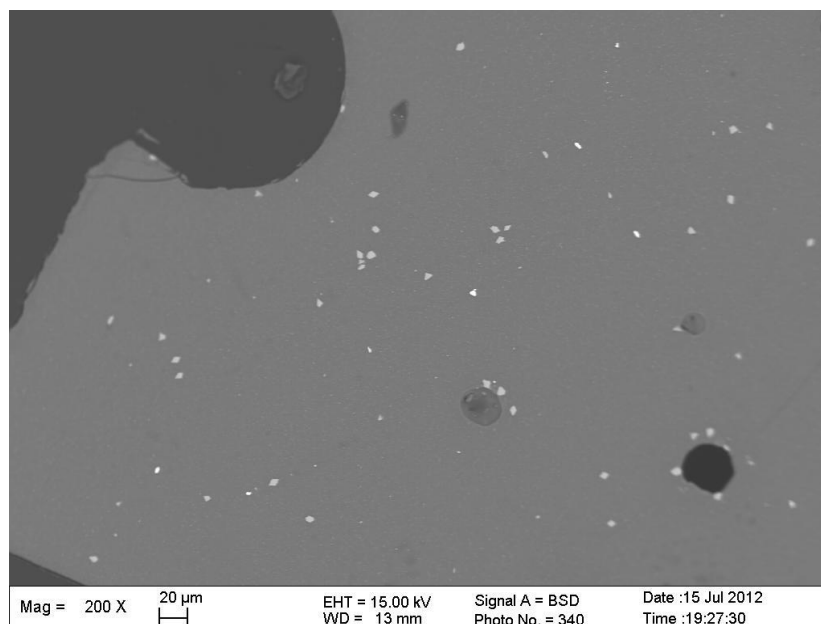
样品定位

由于纳米离子探针的反光光学摄像头的视域**固定**为 1000×1000 微米² (放大倍数约为 400 倍)。而待测区域的大小一般为 5-40 微米, 为了在上机实验时能找到待测区域, 需要对样品靶进行高分辨照相, 并完成全景拼图

全区域定位: 提供整个样品的反光图像拼图或扫描电镜图像拼图。下图是样品靶的全景图像。可以根据样品靶边缘标志性位置, 建立图像坐标和纳米离子探针样品台坐标的一一对应关系, 从而可以通过图像坐标快速定位待测区域。然而, 这种方式的定位精度一般在 40-50 微米, 仍然不足以找到 10 微米以内的待测目标。

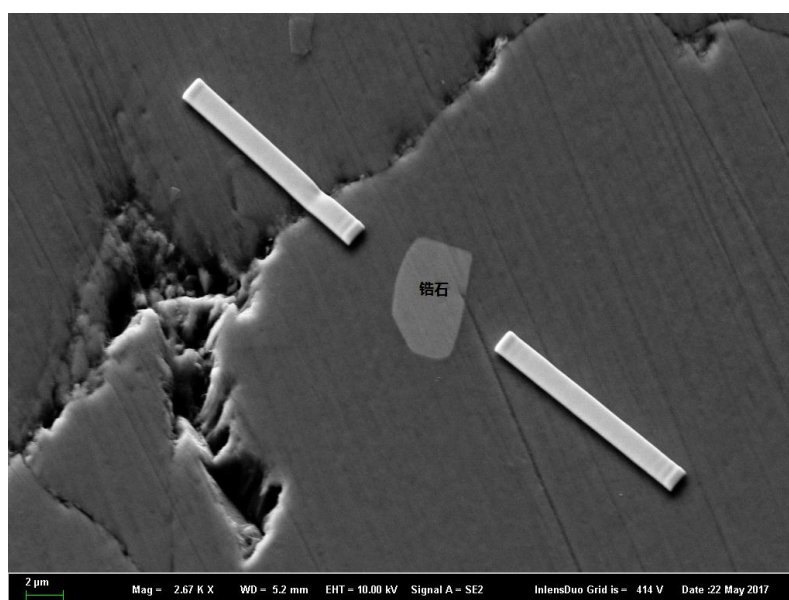


样品靶全景图像 (通过此图可以快速定位待测区域)



样品靶局部图像（进一步实现更高精度的定位）

对于颗粒特别小（2-5 微米）的锆石，如需要进行原位定年，为了保证高分析精度，需要极精确的定位。此时需要在分析之前使用 Focus Ion Beam (FIB) 在颗粒附近区域进行标记，将 Pt 沉降在待测锆石旁边 (如下图)，便于离子探针定位。此方法的定位精度可达 1-2 微米。可联系本所 FIB 及 TEM 实验室完成标记实验（负责人谷立新 TEL: 82998592）。



在样品旁边沉积 Pt 线条实现超高精度定位

(完)