

# 基于大气压下介质阻挡放电抑制 LA-ICP-MS 分析中元素分馏效应研究

张路远<sup>1,2</sup>, 胡圣虹<sup>1,2</sup>, 胡兆初<sup>2</sup>, 胡明月<sup>3</sup>, 郭伟<sup>1,2</sup>, 刘勇胜<sup>2</sup>

(1. 中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质教育部重点实验室, 武汉 430074;

2. 中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074;

3. 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

**摘要** 采用自制的大气压下介质阻挡放电装置串联在激光剥蚀池与 ICP 炬管之间, 对激光剥蚀产生的气溶胶进行预电离. 结果表明, 元素瞬时信号轮廓的平滑度得以改善, 元素分析信号精密度 (RSD,  $n=3$ ) 可提高 2.55%. 在 ArF 准分子激光 (193 nm) 和 Nd: YAG 固体激光 (213 nm) 两种不同波长的激光剥蚀系统中, 元素分馏因子均比常规模式下更接近于 1, 表明采用介质阻挡放电对气溶胶预电离后元素分馏效应得以有效抑制. 相比两种不同波长的激光剥蚀系统, 介质阻挡放电对 213 nm 固体激光的元素分馏效应改善作用明显.

**关键词** LA-ICP-MS; 元素分馏效应; 介质阻挡放电

**中图分类号** O657.63

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2008)10-1947-06

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 (LA-ICP-MS) 是一种固体微区分析新技术, 已广泛应用于地学、材料、环境及生命科学等研究领域<sup>[1~3]</sup>, 尤其是在蛋白质组学研究中已成功用于检测单点多组分蛋白质<sup>[4,5]</sup>. 然而, LA-ICP-MS 分析中元素的分馏效应极大地抑制了该技术的发展. 元素分馏效应是影响 LA-ICP-MS 微区分析准确度的重要因素之一, 元素分馏效应主要源于激光与物质间相互作用、剥蚀气溶胶传输和 ICP 离子化 3 个过程, 其不同过程的机理及其元素分馏效应的消去或抑制研究一直是人们关注的热点问题<sup>[6,7]</sup>. 大气压下介质阻挡放电 (Dielectric barrier discharge, DBD) 是将绝缘介质插入放电空间的一种非平衡态气体放电, 由于所产生的等离子体电子温度和电子密度适中, 已广泛地用于等离子体材料处理与薄膜制备、臭氧发生、辐射光源、挥发性有机物降解及环境保护等<sup>[8,9]</sup>. 近年来, 分析化学家巧妙地将 DBD 作为原子化器、离子源或检测器分别与原子吸收分光光度计 (AAS)<sup>[10]</sup>、原子荧光分光光度计 (AFS)<sup>[11,12]</sup>、离子阱质谱仪 (ITMS)<sup>[13,14]</sup> 及气相色谱 (GC)<sup>[15]</sup> 相结合, 用于元素 (As, Se) 或有机化合物 (氨基酸) 的分析研究, 证实了 DBD 在分析科学领域具有的潜在科学价值和应用前景.

本文研究的目的在于利用 DBD 的放电特性, 在激光剥蚀池和等离子体炬管之间串联一个自制的介质阻挡放电装置, 使激光剥蚀产生的气溶胶通过 DBD 的微羽等离子体发生预电离作用, 探讨 DBD 对激光剥蚀气溶胶分析信号的影响及其对 LA-ICP-MS 分析中元素分馏效应的抑制作用.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及装置

193 nm ArF Excimer 激光剥蚀系统 (Geolas 205 M, Microlas, Göttingen, Germany) 与 Agilent 7500a ICP-QMS (Agilent Technology, Yokogawa, Japan) 联用的 LA-ICP-MS 系统; 213 nm Nd: YAG 固体激光 (UP-213, New Wave Research, USA) 与 Finigan Element 2 (Thermo, USA) ICP-HR-MS 系统. 表 1 列出激光剥蚀系统和 ICP-MS 的仪器操作条件.

收稿日期: 2008-05-08.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 20575061) 和教育部科学技术重点项目资金 (批准号: 108090) 资助.

联系人简介: 胡圣虹, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事原子光谱/质谱分析研究. E-mail: shhu@cug.edu.cn

**Table 1** Operating conditions of 193 and 213 nm LA-ICP-MS

Laser system	ArF excimer laser	Nd: YAG solid state laser
Wave length/nm	193	213
Pulse width/ns	15	3
Energy/mJ	70	0.2
Repetition rate/Hz	8	8
Spot size/ $\mu\text{m}$	32	32
Pulses	400	400
Ablation duration/s	50	50
Ablation cell gas flow/( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ He)	0.3	0.6
ICP-MS	Agilent 7500a ICP-QMS	Finnigan element 2 ICP-HRMS
RF power/W	1350	1250
Makeup gas flow rate/( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ Ar)	0.70	0.730
Auxiliary gas flow rate/( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ Ar)	0.80	0.710
Plasma gas flow rate/( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ Ar)	15.00	15.74
Integration time/ms	10	Na, Si, Zr: 1 ms; Mg, Al, Ca: 2 ms; others: 5 ms
Isotopes	$^9\text{Be}$ , $^{23}\text{Na}$ , $^{25}\text{Mg}$ , $^{27}\text{Al}$ , $^{29}\text{Si}$ , $^{42}\text{Ca}$ , $^{45}\text{Sc}$ , $^{49}\text{Ti}$ , $^{51}\text{V}$ , $^{55}\text{Mn}$ , $^{59}\text{Co}$ , $^{60}\text{Ni}$ , $^{66}\text{Zn}$ , $^{71}\text{Ga}$ , $^{85}\text{Rb}$ , $^{88}\text{Sr}$ , $^{89}\text{Y}$ , $^{90}\text{Zr}$ , $^{93}\text{Nb}$ , $^{95}\text{Mo}$ , $^{133}\text{Cs}$ , $^{137}\text{Ba}$ , $^{139}\text{La}$ , $^{140}\text{Ce}$ , $^{141}\text{Pr}$ , $^{146}\text{Nd}$ , $^{147}\text{Sm}$ , $^{151}\text{Eu}$ , $^{157}\text{Gd}$ , $^{159}\text{Tb}$ , $^{163}\text{Dy}$ , $^{165}\text{Ho}$ , $^{166}\text{Er}$ , $^{169}\text{Tm}$ , $^{172}\text{Yb}$ , $^{175}\text{Lu}$ , $^{178}\text{Hf}$ , $^{181}\text{Ta}$ , $^{182}\text{W}$ , $^{208}\text{Pb}$ , $^{232}\text{Th}$ , $^{238}\text{U}$	
Detector	Dual(pulse and analog)	

自行设计的介质阻挡放电装置(DBD)采用管-线式电极<sup>[16]</sup>如图1所示. 装置总长70 mm, 为保证采用DBD装置之后气溶胶传输行为不变, 实验选择与传输管管径相同的石英管(4 mm i. d., 6 mm o. d.)作为放电介质; 以1 mm直径的铜丝为内电极, 铜丝外层套一薄玻璃管以防止在放电过程中对样品气溶胶造成污染; 以锡箔为外电极, 包裹在石英传输管壁上.

实验详细比较了不同电源功率(5, 7和30 W)、电压(3500, 4000和4500 V)和放电区域长度(10, 20和30 mm)对DBD放电特性及LA-ICP-MS分析信号的影响, 选择功率30 W, 电压4500 V的臭氧发生器电源BG-BP116(北理国科臭氧应用技术有限公司, 北京)、放电区域长度20 mm及放电间隙1.5 mm为最佳实验条件(放电间隙大于2 mm时, DBD不能正常放电). DBD装置通过PVC传输管串联在激光剥蚀池和ICP炬管之间, 距离剥蚀池40 cm, 距炬管60 cm.

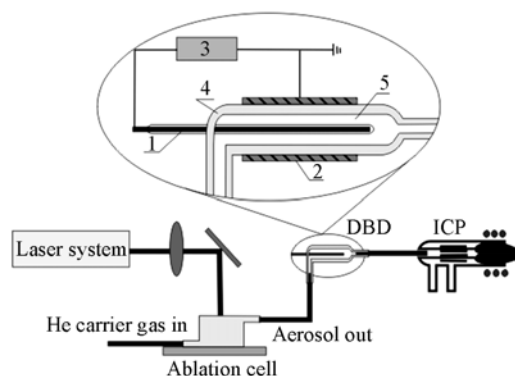
以NIST玻璃标准参考物质NIST 610(USGS, USA)为激光剥蚀样品. 在气密的剥蚀池中由激光剥蚀产生的气溶胶颗粒被He气从剥蚀池中携带出来, 经过介质阻挡放电装置, 进入ICP炬管离子化后检测获得分析信号. 为了防止气溶胶颗粒在DBD装置管壁内的沉积对后续分析造成污染, 传输管路需载气冲洗使背景强度降至100 count/s以下.

## 1.2 数据分析

元素分馏效应是指在一次激光剥蚀过程中与时间相关的元素行为的变化, 另一定义是指激光剥蚀出来的气溶胶化学计量成分与样品原始组成之间的偏差, 这种分馏与时间变化无关<sup>[17]</sup>. Fryer等<sup>[18]</sup>提出的元素分馏因子(Elemental fractionation index, EFI)是指剥蚀总时间的后1/2时间内对内标元素的归一化的平均信号强度与前1/2时间内的归一化平均信号强度的比值, 可以准确地表征激光剥蚀过程中元素分馏行为的差异, 其计算方程式如下:

$$\text{EFI} = [I_e/I_{\text{STD}}]_{t_2} / [I_e/I_{\text{STD}}]_{t_1}$$

式中, EFI是指被分析元素的元素分馏因子,  $I_e$ 是被分析元素的分析信号强度(count/s),  $I_{\text{STD}}$ 是内标元



**Fig. 1** Schematic diagram of the dielectric barrier discharge device

1. Copper inner electrode; 2. tin outer electrode;
3. power supply; 4. quartz tube;
5. discharge gap(1.5 mm).

素的分析信号强度(count/s),  $t_1$  和  $t_2$  分别为一次激光剥蚀过程的前、后 1/2 剥蚀时间.

本研究以  $^{42}\text{Ca}$  为内标元素, 剥蚀总时间为 50 s, 以第二个 25 s 的元素分析信号强度相对于  $^{42}\text{Ca}$  的信号强度平均值, 除以第一个 25 s 内的平均相对信号强度, 计算所得的元素分馏因子用于评价激光剥蚀过程中元素的分馏效应, 分馏因子越接近于 1 表明元素的分馏效应越小.

## 2 结果与讨论

### 2.1 瞬时信号轮廓平滑程度的影响

为考察 DBD 对激光剥蚀瞬时信号的影响, 实验详细探讨了采用 DBD 前后对不同波长的激光剥蚀系统的瞬时信号变化. 实验以  $^9\text{Be}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  和  $^{238}\text{U}$  等 6 个不同同位素示例全质量范围的元素瞬时信号随时间的变化. 如图 2[(A), (B)]所示, 在 193 nm ArF 准分子激光剥蚀系统中, 在常规模式下, 元素随时间变化的瞬时信号表现为较大程度的波动, 尤其是在激光剥蚀开始的 20 s 的时间内波动最为剧烈; 而在 DBD 模式下, 元素随时间变化的瞬时信号波动明显减缓, 瞬时信号轮廓的平滑程度得以显著改善. 在 213 nm 固态激光剥蚀系统中[图 2(C), (D)], 采用 DBD 后元素瞬时信号轮廓平滑程度也有所改善, 但信号波动程度的差异不及 193 nm 准分子激光剥蚀系统显著, 这是由于四极杆质谱和高分辨磁质谱之间采集瞬时信号数据点多少的差异导致的, 因此在元素瞬时信号随时间变化的轮廓图上表现出来的信号波动程度不明显.

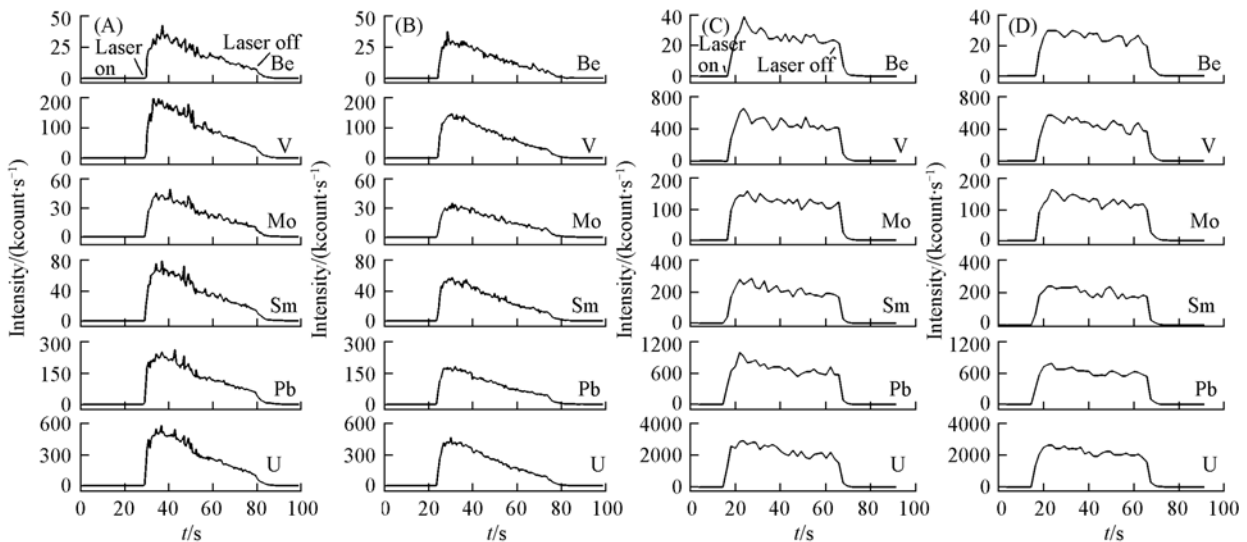


Fig. 2 Profiles of the time resolved signals in 193 nm ArF LA-ICP-QMS (A, B) and 213 nm Nd:YAG LA-ICP-HRMS (C, D) with normal (A, C) and DBD modes (B, D)

采用 DBD 装置后的分析信号波动程度明显改善, 瞬时信号轮廓的平滑程度提高. 这是由于激光剥蚀产生的气溶胶通过放电区域时, 气溶胶粒径发生再次分配. 气溶胶中的大颗粒一部分被高密度的电子放电通道组成的放电细丝过滤, 一部分与电子发生非弹性碰撞而分裂成小颗粒. 气溶胶以相对均匀的粒径进入 ICP 炬管中电离并获得一致的电离效率, 所得到的瞬时信号呈现较小的波动. 这可从 Günther<sup>[19]</sup> 研究小组的工作中得到合理的解释, 他们对比研究了 193 和 213 nm 波长激光剥蚀产生气溶胶的粒径分布, 结果表明, 剥蚀产生的气溶胶粒径均小于 500 nm, 在 150 到 500 nm 范围内, 213 nm 波长激光比 193 nm 波长激光产生较多的颗粒, 粒径大于 150 nm 的气溶胶颗粒的减少可以使瞬时分析信号更稳定, 且元素信号强度比值的变化更小, 从而可以减小在 ICP 中与时间相关的元素分馏效应.

### 2.2 分析信号强度的影响

上述的研究证实了激光剥蚀产生的气溶胶通过 DBD 放电区域后, 信号的波动和瞬时轮廓的平滑程度得到明显改善, 然而其元素分析信号的强度在不同波长的激光剥蚀系统中呈现不同的变化趋势. 为量化表征采用 DBD 后元素信号强度的变化, 实验将采用 DBD 模式的信号强度归一化到常规模式的信号强度 ( $I_{\text{DBD}}/I_{\text{Normal}}$ ), 图 3 所示为 42 个分析元素的相对信号强度的变化曲线.

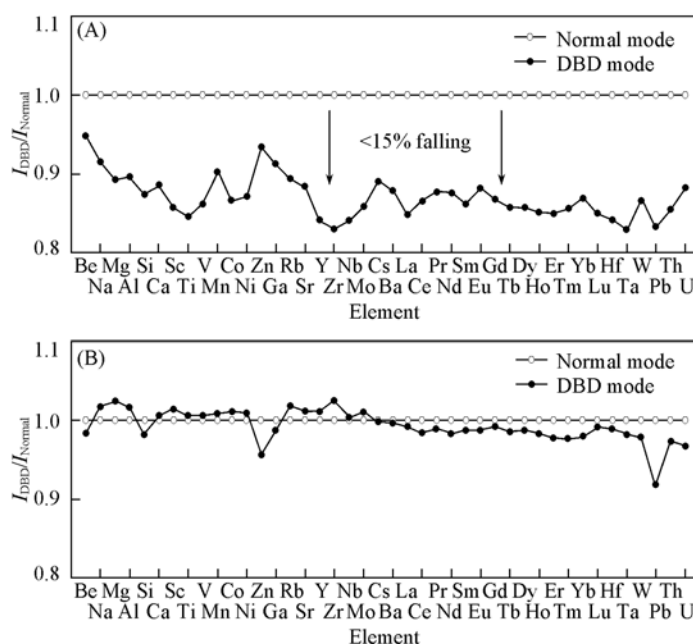


Fig. 3 Comparison of signal intensities in 193 nm (A) and 213 nm (B) LA-ICP-MS systems

在 193 nm LA-ICP-MS 系统中, 元素的信号强度比常规模式降低 10%~15%。213 nm LA-ICP-MS 系统元素分析信号强度与常规模式相比变化不大(除 Be, Si, Zn 及 Pb 个别元素)。分析信号强度的变化表明, 激光剥蚀系统产生的气溶胶通过 DBD 后气溶胶发生再分配, 气溶胶粒径分布向更小粒径方向迁移。对于 193 nm 准分子激光由于深紫外波长可以形成粒径较小的气溶胶颗粒, 经过 DBD 放电装置后, 所形成的超小颗粒(<10 nm)份额增大, 被传输管壁吸附量增多, 因而元素信号强度下降明显; 而 213 nm 激光系统相对于 193 nm 激光产生的气溶胶颗粒较大, 经过 DBD 放电过程, 原有的大颗粒气溶胶(>150 nm)裂解为可适于电离的小颗粒, 仅有少量的超小颗粒被管壁吸附, 因而元素的信号强度变化不大, 且瞬时信号波动程度得以改善。

### 2.3 分析信号精密度的影响

为考察采用 DBD 模式前后分析信号精密度的影响, 在相同的 LA-ICP-MS 工作条件下进行重复实验, 以计算 3 次测量的元素分析信号强度的相对标准偏差(RSD)。实验结果表明, 在 DBD 模式下分析信号的精密度得以明显改善, 如图 4 所示。对于 193 nm LA-ICP-MS 系统, 在常规模式下所有元素分析信号强度的 RSD 在 2.81% (Y)~6.68% (Ti)之间, 平均值为 4.01%; 在 DBD 模式下, 分析信号强度的相对标准偏差降低至 3% 以内, 在 0.20% (Ho)~2.88% (Mg)之间, 平均值为 1.46%。因此, 对于 193 nm LA-ICP-MS 系统, 所有元素分析信号强度的平均精密度可提高 2.55%。对于 213 nm LA-ICP-MS 系统, 常规模式的信号强度精密度和 DBD 模式的分析信号精密度变化不大, 处在相同范围内。常规模式下的 RSD 为 0.08% (Hf)~2.78% (Mn), 所有元素信号强度的平均 RSD 为 0.92%。采用 DBD 装置后, RSD 范围为 0.32% (Ga)~3.07% (Pb), 平均值为 1.56%。因此, 193 和 213 nm LA-ICP-MS 系统在 DBD 模式下比常规模式下具有更佳的分析信号精密度, 特别是 193 nm LA-ICP-MS 系统的信号精密

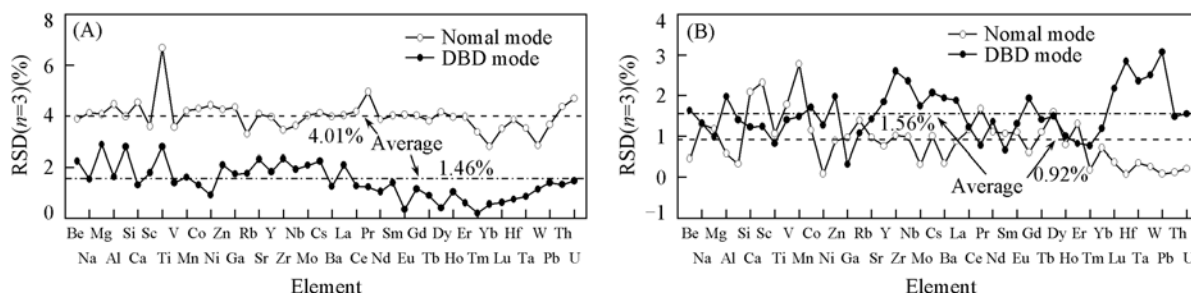


Fig. 4 Comparison of signal precisions in 193 nm (A) and 213 nm (B) LA-ICP-MS with normal and DBD modes

度可提高 2.55%.

## 2.4 元素分馏效应的影响

元素分馏因子(EFI)可用来准确地评价激光剥蚀过程中元素分馏行为的差异,EFI 值越接近于 1,表明其相对于内标元素的分馏效应越小.为考察采用 DBD 后对元素分馏效应的影响,以  $^{42}\text{Ca}$  为内标计算元素分馏因子,对比采用 DBD 前后元素分馏效应的变化.

图 5 示出元素分馏因子随质荷比( $m/z$ )变化的分布曲线.193 nm LA-ICP-MS 的元素分馏因子在两种模式下仅有微小变化,即采用 DBD 模式对 193 nm LA-ICP-MS 系统的元素分馏效应改善作用不明显.而 213 nm LA-ICP-MS 系统在 DBD 模式下大多数元素分馏因子明显比常规模式下更接近于 1,尤其是 Ti, Co, Nb, Ba 和稀土元素.实验结果表明,213 nm LA-ICP-MS 系统采用 DBD 模式时,其元素的分馏效应得到有效地抑制.

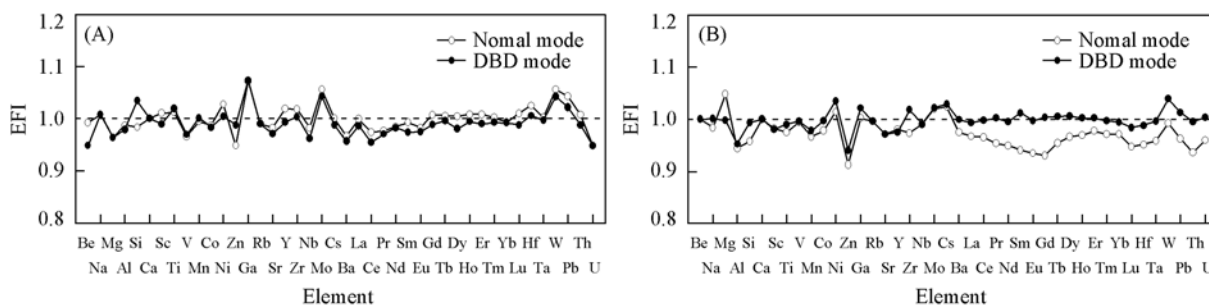


Fig. 5 Comparison of elemental fractionation index in 193 nm (A) and 213 nm (B) LA-ICP-MS systems

DBD 对激光剥蚀 ICP-MS 分析中元素分馏效应的抑制作用在于 DBD 通过放电作用使气溶胶发生再分配,气溶胶粒径分布趋向于小粒径方向移动,相对匀质的气溶胶在 ICP 中的电离相对稳定.而对不同波长激光剥蚀系统的元素分馏效应抑制作用的差异在于不同波长的激光剥蚀产生的气溶胶粒径不同,其电离效率也不同.激光波长从红外向紫外到深紫外变化,产生的气溶胶颗粒逐渐变小,元素的分馏效应、分析精密度和准确度得以改善.因此,采用 DBD 对于深紫外的 193 nm 激光系统元素分馏效应的改善不明显,而对 213 nm 的 LA-ICP-MS 的元素分馏效应改善明显,其元素分馏因子(EFI)可与深紫外的 193 nm 准分子激光系统相媲美.这就意味着采用一个自制简单的 DBD 放电装置,可明显改善 213 nm 的固体激光剥蚀系统的分析特性,使紫外固体激光系统更适于固体微区分析.

## 3 结 论

在激光剥蚀池和等离子体炬之间串联一个自制的介质阻挡放电装置,激光剥蚀产生的气溶胶通过具有高密度电子放电通道的 DBD 装置,LA-ICP-MS 瞬时信号轮廓的平滑度及分析信号精密度得到明显改善,对 213 nm LA-ICP-MS 的元素分馏效应抑制作用明显,元素分馏因子更趋近于 1,其分析特性可与深紫外 193 nm 准分子激光相媲美.但是,DBD 对气溶胶的作用过程和抑制 LA-ICP-MS 分析的元素分馏效应的机理目前尚不清楚,还有待进一步研究探讨.DBD 放电装置由于具有放电稳定、能量适中的特点,与 LA-ICP-MS 结合用于生物样品(如蛋白质,生物组织切片等)的微区分析将具有巨大的应用潜力.

## 参 考 文 献

- [1] Günther D., Hattendorf B. Trends in Anal. Chem. [J], 2005, 24(3): 255—265
- [2] Cocherie A., Robert M. Gondwana Research[J], 2008, doi:10.1016/j.gr.2008.01.003
- [3] Durrant S. F., Ward N. I. J. Anal. At. Spectrom. [J], 2005, 20: 821—829
- [4] Sanz-Medel A., Montes-Bayón M., de la Campa M. R. F., et al. Anal. Bioanal. Chem. [J], 2008, 390: 3—16
- [5] Hu Sheng-hong, Zhang Si-chun, Hu Zhao-chu, et al. Anal. Chem. [J], 2007, 79(3): 923—929
- [6] Figg D. J., Cross J. B., Brink C. Appl. Surf. Sci. [J], 1998, 127—129: 287—291
- [7] Kuhn H., Günther D. Anal. Chem. [J], 2003, 75(4): 747—753

- [ 8 ] Kogelschatz U. . Plasma Chem. Plasma Process[J], 2003, **23**(1): 1—46
- [ 9 ] Kozlov K. V. , Michel P. , Wagner H. E. . Plasmas and Polymers[J], 2000, **5**(3/4): 129—150
- [10] Zhu Zhen-li, Zhang Si-chun, Lü Yi, *et al.* . Anal. Chem. [J], 2006, **78**(3): 865—872
- [11] Yu Yong-Liang, Du Zhuo, Chen Ming-Li, *et al.* . J. Anal. At. Spectrom. [J], 2008, **23**: 493—499
- [12] Zhu Zhen-li, Liu Ji-xin, Zhang Si-chun, *et al.* . Anal. Chim. Acta[J], 2008, **607**(2): 136—141
- [13] Na Na, Zhao Meng-xia, Zhang Si-chun, *et al.* . J. Am. Soc. Mass Spectrom. [J], 2007, **18**: 1859—1862
- [14] Na Na, Zhang Chao, Zhao Meng-xia, *et al.* . J. Mass Spectrom. [J], 2007, **42**(8): 1079—1085
- [15] He Yi-hua, Lü Yi, Li Ya-ming, *et al.* . Anal. Chem. [J], 2007, **79**(12): 4674—4680
- [16] Zhang Jia-liang, Sun Jiao, Wang De-zhen, *et al.* . Thin Solid Films[J], 2006, **506/507**: 404—408
- [17] Saetveit N. J. , Bajic S. J. , Baldwin D. P. , *et al.* . J. Anal. At. Spectrom. [J], 2008, **23**: 54—61
- [18] Fryer B. J. , Jackson S. E. , Longerich H. P. . Can. Min. [J], 1995, **33**: 303—312
- [19] Guillon M. , Horn I. , Günther D. . J. Anal. At. Spectrom. [J], 2003, **18**: 1224—1230

## New Strategy Based on Dielectric Barrier Discharge Under Atmospheric Pressure to Inhibit Elemental Fractionation Effect in LA-ICP-MS

ZHANG Lu-Yuan<sup>1,2</sup>, HU Sheng-Hong<sup>1,2\*</sup>, HU Zhao-Chu<sup>2</sup>, HU Ming-Yue<sup>3</sup>,  
GUO Wei<sup>1,2</sup>, LIU Yong-Sheng<sup>2</sup>

- (1. *Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology of Ministry of Education*,  
2. *State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources*,  
*China University of Geosciences, Wuhan 430074, China*;  
3. *National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China*)

**Abstract** A new strategy based on a house-made dielectric barrier discharge (DBD) device to inhibit elemental fractionation effect was developed. The DBD device was connected in between laser ablation cell and ICP torch. The aerosols induced by laser ablation were preionized in the DBD and the particle sizes of aerosol were decreased. The results indicate that elemental time-resolved signals are less fluctuant in DBD mode than normal mode during the laser ablation processes. In the ArF excimer 193 nm LA-ICP-MS, the average precision of signal intensities (RSD,  $n = 3$ ) with DBD mode and normal mode was 1.46% and 4.01%, respectively, and the signal intensities were reduced within 15%. While the average precision and signal intensities were found no significant change in presence and in absence of the DBD device for the 213 nm LA-ICP-MS. No obvious change was obtained for the elemental fractionation index in the 193 nm laser ablation system with the DBD device. The elemental fractionation index was closer to 1 with the DBD for 213 nm LA-ICP-MS. The results demonstrate the elemental fractionation effect was inhibited available with the DBD device.

**Keywords** LA-ICP-MS; Elemental fractionation effect; Dielectric barrier discharge (DBD)

(Ed. : A, G)