

激光烧蚀光谱-电感耦合等离子体质谱联用技术 在地质分析中的应用

谭 靖, 郭冬发, 张彦辉, 谢胜凯, 张良圣

(核工业北京地质研究院分析测试研究所, 北京 100029)

摘要: 激光烧蚀光谱(LAS)技术具有空间分辨率高,样品用量少,制样简单,分析速度快,可远程、实时、在线分析多相物质(气态、液态、固态)的特点,是近年来发展迅速的一种分析技术,具有广阔的应用前景,但它对痕量元素的分析能力不足。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术具有灵敏度高和多元素及同位素同时检测的能力,在微量元素精密分析方面具有很大的优势,但对基体元素分析存在困难。将 LAS 和 ICP-MS 技术相结合,形成 LAS 和 LA-ICP-MS 联用技术(LAS-ICP-MS),可充分利用两种技术的优势,形成互补技术,为地质分析提供一种便捷、可靠的分析手段;利用 LAS 技术,可预先监测样品的大致含量与信号的稳定性等参数,筛选适用于 LA-ICP-MS 分析的样品,避免因元素含量过高引起的 LA-ICP-MS 采样锥锥口易堵塞,基体效应过大,以及因样品均匀性差或激光参数未优化等因素影响分析的准确性和精密度等问题;利用 LA-ICP-MS 技术,可对激光进样条件和原子化、离子化条件分开进行优化,从而改善仪器的分析性能。将 LAS-ICP-MS 用于岩石矿物分析,表现出其良好的应用前景。

关键词: 激光烧蚀光谱(LAS, LIBS); 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS); 联用技术; 地质分析

中图分类号: O 657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2012)04-0212-07

Laser Ablation Spectroscopy (LAS) Coupled with ICP-MS and Its Applications in Geoanalysis

TAN Jing, GUO Dong-fa, ZHANG Yan-hui, XIE Sheng-kai, ZHANG Liang-sheng
(Analytical Laboratory, Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

Abstract: Laser ablation spectroscopy (LAS) is an elemental analysis method that requires in principle only optical access to the sample surface and can therefore be used as a real time, in-situ and remote monitoring method, with the advantages of the high space resolution, the speed of analysis, the ease or absence of sample preparation, the relatively low cost, and the possibility to build portable instruments that allow real field analysis for any substances (gas, liquid or solid). However, major restrictions are the poorer detection capabilities for trace elements compared to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). ICP-MS is a powerful, high sensitivity and low limit tool for multi-elemental and iso-

收稿日期: 2011-06-13; 修回日期: 2012-05-10

基金项目: 中国核工业地质局资助(HD200801)

作者简介: 谭 靖(1979~), 女(汉), 山东人, 博士研究生, 从事激光光谱与质谱技术研究。E-mail: jing.t@live.com

通信作者: 郭冬发(1965~), 男(汉), 江西人, 研究员级高级工程师, 从事核地质分析测试技术研究。E-mail: guodongfa@263.net

topic analysis. But the sample preparation consumes time and the matrix elements influence the analysis results. Combine LAS with ICP-MS to form LAS and LA-ICP-MS can complement the weaknesses of these two techniques. For example, LAS can be used first to filter the samples of high contents to decrease the aggradation of the elements on the skimmer core and reduce the matrix effects, and to test the homogeneity of the samples and the stability of the laser, so that to improve the accuracy and precision of the analysis. The LA-ICP-MS has a separated laser sampling device, which makes it flexible to optimize the parameters of atomization and ionization respectively to improve the analysis performance. LAS-ICP-MS has been employed on the analysis of rocks and minerals, which shows good application prospects.

Key words: laser ablation spectroscopy(LAS, LIBS); inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); geological analysis

激光烧蚀光谱(LAS、LIBS)技术利用聚焦强激光束激发样品靶面,产生高温等离子体,通过测定等离子体冷却过程中发射光谱的波长和强度来进行元素定性、定量分析。该技术不需要对样品进行繁琐的化学处理,对样品破坏小,具有快速、实时、可远程监测等特点。随着激光技术的发展和检测系统的改善,LAS技术广泛应用于环境^[1-5]、地质^[6]、冶金^[7]、燃料能源^[8-9]、核工业^[10-13]、材料^[14-17]、生物医药^[18-19]等领域,但激光烧蚀光谱技术对于痕量元素的分析能力不足。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析技术是一种公认的、强有力的高灵敏度多元素及同位素分析技术。但对固体样品而言,在 ICP-MS 分析前通常是先将样品消解,后转入溶液,容易造成样品污染和易挥发组分的丢失;同时,水溶液的存在增加了干扰和氧化物的产生。将 LAS 与 ICP-MS 分析技术相结合构成 LAS 和 LA-ICP-MS 联用技术(LAS-ICP-MS),可充分利用激光将固体样品直接引入 ICP,不仅避免了湿法消解样品的种种困难和缺点,消除了水和酸所致的多原子离子干扰,而且提高了进样效率,增强了 ICP-MS 的实际检测能力^[20]。

国内外对于 LAS 与 ICP-MS 的联用技术报道很少,仅有几篇文章对 LIBS 与 LA-ICP-MS 联用技术及各自的分析能力进行了比较阐述。Meissner 等^[21]对含有 KBr 和两种氧化物的固体基质中痕量金属元素的 LIBS 与 LA-ICP-MS 同时分析结果进行了比较。实验表明,LIBS 定量分析的最大难点由基体效应和自吸收引起,样品制备对于分析结果影响不大,常规分析相对标准偏差小于 10%,检测限可达微克量级^[22];LA-

ICP-MS 通常情况下检测限更低,定量结果更精确,可精确测定微克级以下的金属元素,但分析结果受样品制备影响大。在某些情况下,LIBS 可以成为 LA-ICP-MS 很好的补充技术。Latkoczy 等^[23]采用 LIBS 与 LA-ICP-MS 技术同时分析镁基合金工业样品中的主量及痕量元素的分布情况,对死时间、脉宽、不同气氛(空气,氦气,氩气)、激光波长、束斑直径及激发次数等基本参数对激光诱导等离子体的影响进行了优化实验。实验表明,该联用技术可用于工业样品微米区域内的主量及痕量元素分布图象快速分析,也可用于元素同位素比值分析;在不久的将来,LAS-ICP-MS 将成为研究 LIBS 过程基本参数机理的理想诊断工具;可通过实验 ICP-MS 中激光烧蚀产生粒子的响应与相应的激光烧蚀过程中发射光谱信号来研究激光烧蚀过程中的分馏效应;也可用于不同激光诱导等离子体随时间、空间发展变化及烧蚀产生粒子间的相互作用研究。

本工作将 LAS 与 ICP-MS 通过自制专用接口装置联用,应用 LAS 系统完成未知样品的定性与主量元素的半定量分析,根据定性和半定量分析结果选择标准物质,在 LA-ICP-MS 仪器上测得目标元素计数强度,绘制工作曲线,旨在实现未知样品的定量分析,并提高样品分析的效率。

1 实验部分

1.1 主要仪器和装置

1.1.1 主要仪器 Nd-YAG 213 nm 固体激光器;美国 CETAC 产品,型号 LSX-213,激光能量

4.5 mJ/脉冲, 脉冲宽度 5 ns, 脉冲频率 1~20 Hz, 烧蚀斑点 5~200 μm ; 电感耦合等离子质谱仪: 美国 PerkinElmer 公司产品, 型号 ELAN DCR-e; 光导纤维 CCD 光谱仪: 荷兰 Avants 公司产品, 型号 Avaspec-2048FT-4-DT, 四通道, 波长范围 247~757 nm, 10 μm 狭缝, 具有 DCL 灵敏度增强透镜, DUV 探测器深紫外镀膜, OSF 消二级衍射效应滤光片, 分辨率 0.1 nm。

1.1.2 LAS-ICP-MS 搭建 搭建一套适用于 LAS-ICP-MS 组合分析用的实验装置, 装置图示

于图 1。将 213 nm 固体激光器与四极杆质谱仪连接, 光谱仪光纤探头通过自制专用接口装置安置在激光器样品室上方, 调节光纤探头使其共焦指针延长线与激光束在焦点相交, 获得最灵敏信号。高能激光束经过聚焦后照射在样品表面, 熔融并蒸发样品表面微区, 产生的蒸汽和细微颗粒与引入的环绕样品的氩气流形成气溶胶, 从样品室的侧面引出, 通过特氟龙通讯接环(保证封闭体系与载气稳定, 解决两个系统的联通), 引至 ICP 炬管, 进行质谱测量。

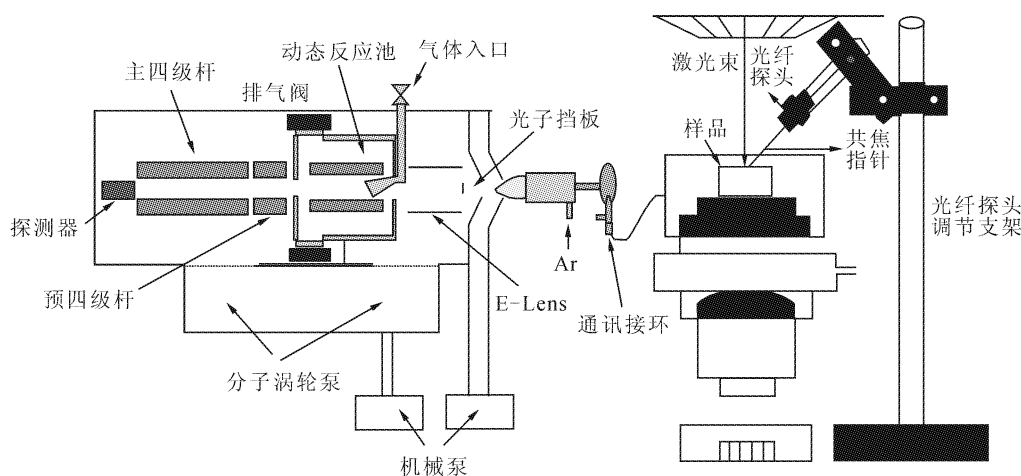


图 1 LAS-ICP-MS 组合分析装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of LAS-ICP-MS

1.2 主要材料与试剂

四硼酸锂: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 相对分子质量 169.2, 纯度 >99.995%, 加拿大 Claisse 公司产品; 天然岩石国家标准物质: GBW07108; NIST 人工合成硅酸盐玻璃标准参考物质: NIST610。

1.3 实验方法

准确称取天然岩石国家标准物质 0.800 0 g (准确至 0.001 g) (GBW07108), 加入 5.600 0 g (准确至 0.001 g) 四硼酸锂, 混合物在铂金坩埚中混匀, 于高温熔融仪上 1 050 $^{\circ}\text{C}$ 熔融 10 min, 熔融至透明无气泡, 倾倒入坩埚盖中, 待凝固后扣出, 即为标准玻璃熔片。将其放入 213 nm 激光器样品室, 在大气中开启 LAS, 监测光谱信号, 进行定性测量。根据 LAS 结果, 选取 NIST610 为标准参考物质。盖上样品室的盖子, 激光器软件选用“purge”模式, 通 Ar 气稳定 15 min, 然后改为“online”模式, 调节光纤探头使其共焦指针延长线与激光束在焦点相交, 用激光

激发样品表面, Ar 作为载气, 将激光激发后的气溶胶送入 ICP-MS 中进行质谱定量测量; 同时采集 LAS 信号, 做定性分析以作补充。

2 结果与讨论

2.1 专用接口设计

设计专用光纤探头与 LA-ICP-MS 接口, 其装置图示于图 2。该接口由光纤探头支架与共焦指针组成。利用底座支架、紧固件将光纤探头固定, 可通过调节底座支架, 紧固件上的螺栓, 对光纤探头实现上下、左右以及角度多维调节; 共焦指针一端固定在共焦指针架上, 另一端活动, 共焦指针可以伸缩, 将指针展开, 将共焦指针架拨至第二紧固件上的凸部处, 可使共焦指针与光纤探头共轴, 通过调节共焦指针可以确保光纤探头对准焦平面的激发点, 有利于提高光谱信号捕捉灵敏度。

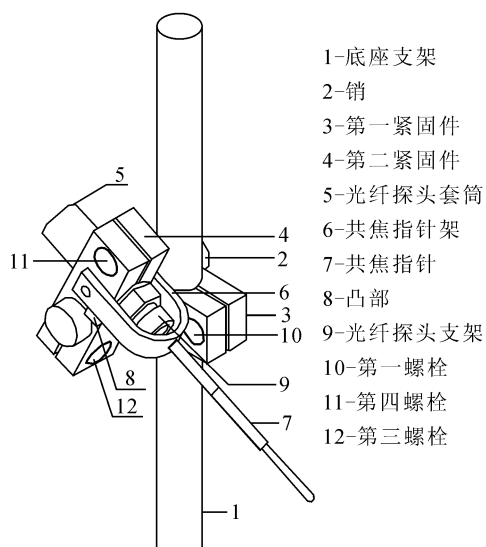


图 2 光纤探头的接口装置的示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the connector of the fiber optic probe

2.2 LA-ICP-MS 工作参数优化

用 NIST 研制的人工合成硅酸盐玻璃标准参考物质 NIST610 进行仪器工作参数优化,使仪器达到最大的灵敏度、最小的氧化物产率($\text{CeO}/\text{Ce} < 3\%$)和最低的背景值。由于 ELAN DRC-e 离子透镜具有 AutoLens (自动离子透镜最佳化)功能,所以仪器最佳化过程可以在半小时内完成。采样方式为面剥蚀,数据采集选用一个质量峰一点的跳峰方式(peak jumping)。仪器工作参数列于表 1。NIST610 作为含量已知的标准物质,用工作曲线法测量微量元素含量。

2.3 积分时间优化

积分时间越长,累积信号越强,越有可能达到光谱仪饱和信号,但背景干扰强。在 4 mJ 能量密度下优化积分时间,实验选取积分时间为 10 ms、100 ms、500 ms 和 1 000 ms,所得 LAS 谱图示于图 3。由图 3 可以看出,选取 10 ms 的积分时间能保证足够的灵敏度。在 LA-ICP-MS 测量过程中,同时用 LAS 采集光谱信号,得到样品 LAS 谱图。

表 1 LA-ICP-MS 工作参数
Table 1 Operating parameters of LA-ICP-MS

参数项	数值
雾化气流速	0.9 L/min
辅助气流速	0.70 L/min
等离子气流速	14.01 L/min
离子透镜电压	6.5 V
离子透镜自动调节	On (开)
RF 功率	1 450 W
扫描方式	Peak Hopping(跳峰)
扫描次数	1
读数次数	200
重复测量次数	3
激光波长	213 nm
激光频率	20 Hz
光斑直径	60 μm
激光能量	100%
载气	Ar 气

2.4 标准 LAS 谱的建立和识别

对 LAS 谱图进行分析,识别前后的谱图示于图 4。从图 4 中可看出,含有 B、Mg、Fe、Ti、V、Ni、Ca、Li、Zr,其中 Li、Zr 等含量较高,与参考值、ICP-MS 分析数据有一致性。

2.5 LA-ICP-MS 元素定量分析

用 LA-ICP-MS 对 GBW07108 的玻璃熔片样品进行检测,分析结果列于表 2。Mg、Fe、Ti、Mn、Sr、Ba 等元素含量较高,分析结果较好;Na 分析结果远高于参考值,制样过程可能有污染;由于把样品稀释了 8 倍,其他各元素的测量值很接近检出限,测量值与参考值的偏差较大,但基本控制在 10% 以内,RSD 基本都优于 5%;含量很低的 REE、U、Th、Nb、Ta、Ag 等元素测量结果很接近参考值,而且 RSD 大都优于 5%,说明本方法能够快速测量玻璃片中微痕量元素含量,灵敏度、准确度能够满足微痕量元素分析要求,而且可以解决湿法分析中 Nb、Ta、Zr、Hf 易水解的难点。

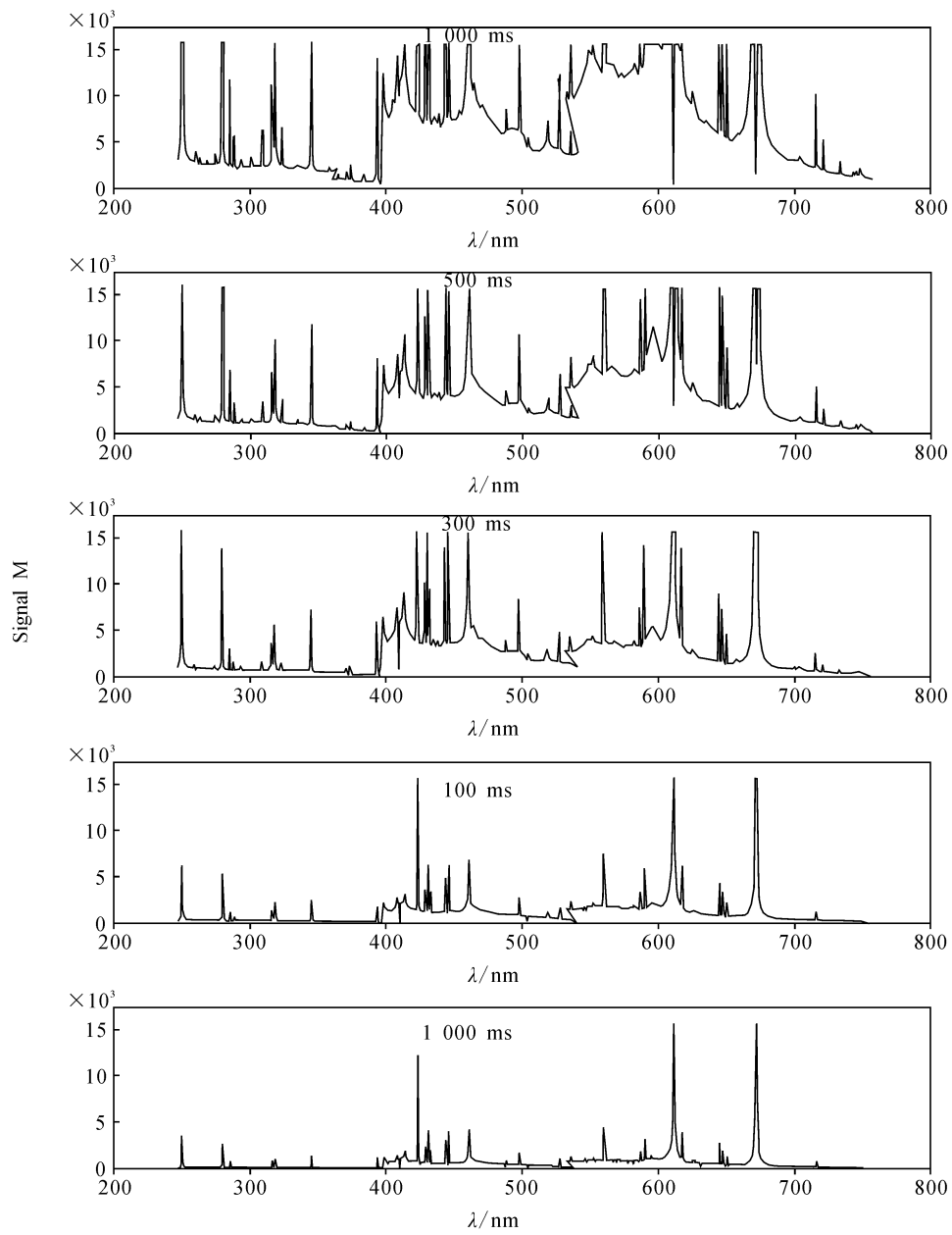


图 3 不同积分时间的 LAS 谱图

Fig. 3 Laser ablation spectrums of different integration times

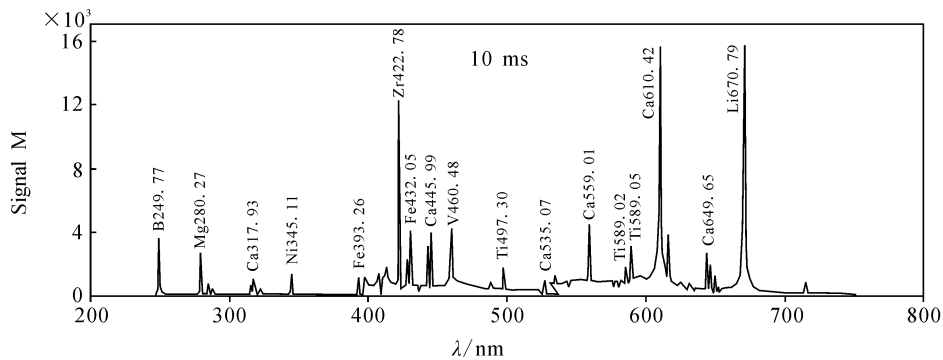


图 4 10 ms 积分时间 LAS 谱图

Fig. 4 Laser ablation spectrums in integration time of 10 ms

表 2 用 LA-ICP-MS 对 GBW07108 玻璃熔片样品分析的结果

Table 2 Analysis results of GBW07108 by LA-ICP-MS

元素	6 次测量平均值/($\mu\text{g/g}$)	参考值/($\mu\text{g/g}$)	RSD%	元素	6 次测量平均值($\mu\text{g/g}$)	参考值($\mu\text{g/g}$)	RSD%	元素	6 次测量平均值($\mu\text{g/g}$)	参考值($\mu\text{g/g}$)	RSD%
Mg	32 900	31 140	4.6	Y	9.9	9.1	4.4	Dy	1.7	1.6	4.9
Fe	17 780	17 640	1.2	Zr	67	62	1.3	Ho	0.36	0.33	3.4
Na	1 635	601	0.1	Nb	6.6	6.6	3.3	Er	1.0	1.1	3.8
Ti	2 140	1 960	5.6	Mo	0.32	0.38	8.5	Tm	0.16	0.17	5.9
Mn	488	434	3.5	Sb	0.37	0.43	9.4	Yb	0.9	0.9	4.4
Sr	987	913	2.8	Cs	3.5	3.2	5.6	Lu	0.13	0.14	3.5
Ba	132	120	2.5	La	16	15	4.2	Hf	1.9	1.8	3.8
Be	0.9	0.8	13.1	Ce	27	25	3.8	Ta	0.43	0.42	5.3
Sc	6	6	5.3	Pr	3.3	3.4	5.4	Tl	0.32	0.35	4.0
Co	10	9	8.6	Nd	13	12	3.7	Pb	19	18	3.0
Cu	21	23	7.0	Sm	2.6	2.4	4.3	Th	3.9	4.1	3.2
Zn	59	52	4.7	Eu	0.53	0.51	5.8	U	1.9	1.9	3.9
Ga	8.4	7.1	3.9	Gd	1.9	1.9	4.6	Ag	0.049	0.043	12.9
Rb	35	32	1.1	Tb	0.35	0.35	7.1				

3 结 论

采用 LAS-ICP-MS 对四硼酸锂熔融玻璃片法制备的样品进行检测,能够使用 LAS 对样品主量元素进行快速定性测量,对样品进行快速筛选,对激光条件进行优化;同时 ICP-MS 可对玻璃片中微量元素含量进行快速定量测量,灵敏度、准确度能够满足微量元素分析要求,并能够解决湿法分析中 Nb、Ta、Zr、Hf 易水解的难点。本方法采用四硼酸锂熔融玻璃片法制样,硼和锂作为溶剂基体,没能解决 Li、B 的直接测量问题。下一步工作将开展 LAS 主微量元素定量分析方法研究,充分检验 LAS 与 LA-ICP-MS 联用技术的适用性。

参考文献:

- [1] 姜劲锋,徐鸿志,郭 伟,等. 粉末压饼 LA-ICP-MS 测定土壤样品中微量元素[J]. 分析试验室, 2007, 26(1):20-24.
- [2] 王建伟,张娜珍,侯可勇,等. LIBS 技术在土壤重金属污染快速测量中的应用[J]. 化学进展, 2008, 20(7-8):1 165-1 171.
- [3] GOTTFRIED J L, LUCIA F C D, MUNSON C A, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for detection of explosives residues: a review of recent advances, challenges and future prospects [J]. An-

alytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, 395(2): 283-300.

- [4] BURAKOV V S, RAIKOV S N, TARASENKO N V, et al. Development of a laser-induced breakdown spectroscopy method for soil and ecological analysis (review) [J]. Journal of Applied Spectroscopy, 2010, 77(5): 595-608.
- [5] GAUDIUSO R, AGLIO M D, PASCALE O D, et al. Laser induced breakdown spectroscopy for elemental analysis in environmental, cultural heritage and space applications: a review of methods and results [J]. Sensors, 2010, 10(8): 7 434-7 468.
- [6] VISENTINI U, CRISTOFORETTI G, LEGNAIOLI S, et al. Accurate measurement of magnesium content in alpha-olefins by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique [J]. Optoelectronics Letters, 2007, 3(3): 222-226.
- [7] BENGTON A, THOMAS B J. 激光诱导击穿光谱技术对冶金样品中钢及炉渣的同时分析[J]. 冶金分析, 2009, 29 (2): 8-13.
- [8] FRANCESCO FERIOLI, STEVEN G, BUCKLEY. Measurements of hydrocarbons using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Combustion and Flame, 2006, 144: 435-447.
- [9] ESSINGTON M E, MELNICHENKO G V, STEWART M A. Soil metals analysis using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. Soil

- Science Society of America Journal, 2009, 73 (5): 1 469-1 478.
- [10] MICHEL A P M, MARION L S, MICHAEL ANGEL S, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy of bulk aqueous solutions at oceanic pressures: evaluation of key measurem [J]. Applied Optics, 2007, 46 (13): 2 507-2 515.
- [11] LAWRENCE-SNYDER M, SCAFFIDI J, ANGEL S M, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy of high-pressure bulk aqueous solutions[J]. Applied Spectroscopy, 2006, 60: 786-790.
- [12] BEDDOWS D C S, TELLE H H. Prospects of real-time single-particle biological aerosol analysis: A comparison between laser-induced breakdown spectroscopy and aerosol time-of-flight mass spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2005, 60: 1 040-1 059.
- [13] VISENTINI U, CRISTOFORETTI G, LEGNAIOLI S, et al. Accurate measurement of magnesium content in alpha-olefins by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique [J]. Optoelectronics Letters, 2007, 3(3): 222-226.
- [14] 陆运章, 汪家升, 李威霖, 等. 用激光诱导击穿光谱技术定量分析矿石样品中 Si 和 Mg [J]. 中国激光, 2009, 36(8): 2 109-2 114.
- [10] Applied Photonics Limited. Remote characterization of high-level radioactive waste at the THORP nuclear reprocessing plant. Website: www.appliedphotonics.co.uk/PDFs/002_Thorpbasket_handling_cave.pdf.
- [11] Applied Photonics Limited. Identification of materials within spent fuel cooling ponds using LIBS Probe with a submersible remote probe. Website: www.appliedphotonics.co.uk/PDFs/004_Underwater_LIBS.pdf.
- [12] Applied Photonics Limited. In-situ compositional analysis of economiser tubes within the Sub-Boiler Annulus of an AGR pressure vessel. Website: www.appliedphotonics.co.uk/PDFs/005_analysis_of_sba_economiser_tubes.pdf.
- [13] WHITEHOUSE A I, YOUNG J, EVANS C P, et al. Remote compositional analysis of spent-fuel residues using laser-induced breakdown spectroscopy[C]. WM'03 Conference, Tucson, Arizona, 2003, 23-27.
- [14] BRIDGE C M, POWELL J, STEELE K L, et al. Characterization of automobile float glass with laser-induced breakdown spectroscopy and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Applied Spectroscopy, 2006, 60 (10): 1 181-1 187.
- [15] DEATH D L, CUNNINGHAM A P, POLLARD L J. Multi-element analysis of iron ore pellets by laser induced breakdown spectroscopy and principal components regression [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2008, 63: 763-769.
- [16] HERRERA K K, TOGNONI E, GORNUSHKIN I B, et al. Comparative study of two standard-free approaches in laser induced breakdown spectroscopy as applied to the quantitative analysis of aluminum alloy standards under vacuum conditions [J]. Anal At Spectrom, 2009, 24: 426-438.
- [17] WERITZ F, TAFTE A, SCHAURICH D, et al. Detailed depth profiles of sulfate ingress into concrete measures with laser induced breakdown spectroscopy [J]. Construction and Building Materials, 2009, 23: 275-283.
- [18] KUMAR A, YUEH F U, SINGH J P, et al. Characterization of malignant tissue cells by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Appl Opt, 2004, 43(28): 5 399-5 403.
- [19] SINGHV K, SINGH V, RAI A K, et al. Quantitative analysis of gallstones using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Applied Optics, 2008, 47(31): G38-G47.
- [20] 罗彦, 胡圣虹, 刘勇胜, 等. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱微区分析新进展[J]. 分析化学, 2001, 29(11): 1 345-1 352.
- [21] MEISSNER K, LIPPERT T, WOKAUN A, et al. Analysis of trace metals in comparison of laser-induced breakdown spectroscopy with LA-ICP-MS [J]. Thin Solid Films, 2004, (453/454): 316-322.
- [22] YAMAMOTO K Y, CREMERS D A, FERRIS M J, et al. Detection of metals in the environment using a portable laser-induced breakdown spectroscopy instrument [J]. Appl Spectrosc, 1996, 50 (2): 222-233.
- [23] LATKOCZY C, GHISLAIN T. Simultaneous LIBS and LA-ICP-MS analysis of industrial samples [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2006, 21: 1 152-1 160.