

固体样品微量元素分析新进展: 激光剥蚀激光电离飞行时间质谱 (LALI-TOF-MS)

Jeffrey Williams and Jonathan Putman

固体样品分析最广泛使用的商业技术包括激光诱导击穿光谱(LIBS)、电弧/火花发射光谱(OES)、X射线荧光(XRF)和激光剥蚀与电感耦合等离子质谱联用(LA-ICP-MS)。每种技术都存在一些已知的缺点,包括基质干扰、扩散和传输效应、谱线重叠和一定程度的校准问题。另外,许多实验室在测定固体材料中的微量杂质时,如果采用直接分析的方法,检出限根本达不到,所以他们必须先消解样品,然后采用等离子质谱技术再来检测。激光剥蚀激光电离(LALI)技术的最新进展改善了许多困扰其他技术的缺点,简化了固体样品分析。本专栏研究了LALI技术与飞行时间(TOF)质谱联用技术,并从应用数据上将其与其他分析固体材料的传统方法进行了比较。激光剥蚀激光电离与飞行时间质谱相结合(LALI-TOF-MS),是一种全新的创举。检出限与质谱相当,而且几乎可以检测元素周期表上所有的元素。LALI-TOF-MS适用于所有需要直接分析固体样品的微量元素

应用。LALI无需对样品进行消解,避免了诸如基质干扰效应、多原子谱线干扰、以及ICP-MS和其他解决方案中表现出来的信号不稳定性等问题。

LALI-TOF-MS的核心部件为两个激光器、真空状态下带离子源的样品室和一个飞行时间质谱仪。双激光技术通过先提取再电离两步使材料电离:先是将样品材料剥蚀下来,然后将剥蚀下来的材料电离。生成的离子进入飞行时间质谱仪中,进行分离、定性和定量。

前人文献中的很多首字母缩写词就是指LALI,包括表面分析激光电离(SALI)(1,2),激光解吸和电离(LDI)(3,4),两步激光质谱(L2MS)(5)和激光解吸激光后电离飞行时间质谱(6)。大多数关于LALI的是纯学术性的,且主要是在20世纪80年代末光解吸激光后电离飞行时间质谱(6)。大多数关于LALI的是纯学术性的,且主要是在20世纪80年代末到90年代初进行的。当时,

成本和电子技术的局限性阻碍了LALI技术的商业化,其他技术逐渐成了主角。随着计算技术的不断发展和小型高功率的固态激光器的出现,LALI技术如今在商业上更具可行性。让我们进一步来看看它的基本原理。

LALI-TOF-MS 的基本原理

LALI的第一步是使用聚焦激光束从固体样品表面剥蚀/解吸材料。它使用的是使用波长可调的掺钕钇铝石榴石(Nd:YAG)激光器。根据是用来表征原子还是分子激光器可以设置为发出用于剥蚀的四倍频(266nm)或五倍频(213nm)激光,或者用于解吸的基频(1064nm)激光。在一个与激光电离质谱(LIMS)和激光诱导击穿光谱(LIBS)完全相似的过程中,剥蚀/解吸激光从时间等离子体以及垂直于样品表面迁移的中性等离子体以及垂直于样品表面迁移的中性粒子云中产生一组初始的离子/电子对。

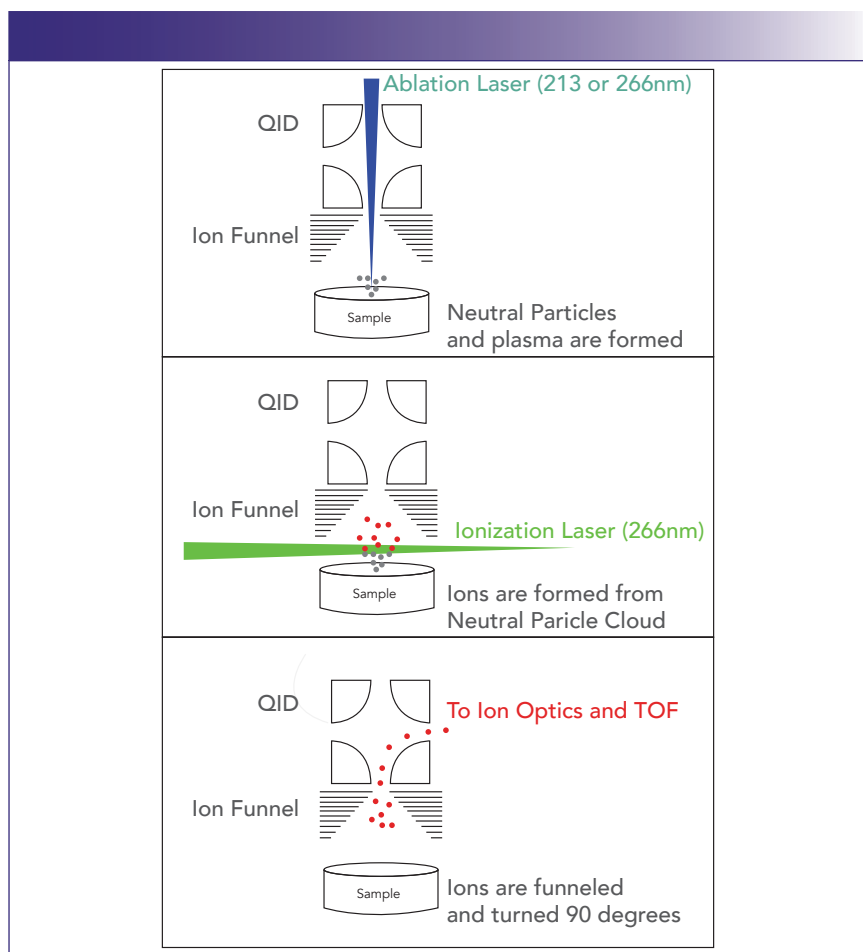


图1: 激光剥蚀激光电离原理

触发第二路激光(Nd:YAG设置为266nm)进行电离之前, 稍作延迟(<1μs)使等离子体消光, 并分散等离子体产生的离子。如图1所示, 电离激光与样品表面平行, 其光束聚焦在中性粒子云内部。电离激光器聚焦光束的能量密度>109W*cm⁻², 这使得中性粒子可以通过多光子电离(MPI)进行电离。MPI与共振增强多光子电离(REMPI)的不同之处在于, MPI不需要将激光器调谐到特定的元素或分子频率以进行电离。

通过一个比较宽范围的电离能来离子化元素, 使得MPI成为一种高效的离子源, 可以用来替代ICP仪器的Ar等离子体。电离完成后, 离子漏斗会在低压(0.2-0.3mbar)环境中

收集和聚焦离子。在离开离子漏斗后, 四极杆离子偏转器(QID)将离子旋转90度, 并引导离子束通过Einzel透镜组和四极杆进一步改善离子束的形状。在转移四极杆后, 该技术还配备了陷波四极杆滤波器。对于需要高灵敏度的应用, 陷波滤波器可以选择性地降低多个(最多四个)不同质量离子(通常是含量最多的基体元素)的信号来增加动态范围。离子随后被转移到反射飞行时间质量分析器(TOF)中完成质量分析。

真实能力

为了展现这项技术的真实能力, 我们在应用数据上将其与其他分析固体材料的传统方法进行了比较。所有的数据都是在MassBox的LALI-TOF-MS上完成的 (Exum仪器)。

我们希望测试的数据包括:

- 检测能力
- 基质效应
- 扩散和传输
- 谱线干扰
- 粒子传输效率
- 表征原子和分子的能力
- 分辨能力
- 宏观或微观分析及成像研究

检测能力

LALI-TOF-MS的检出限比XRF或LIBS的检出限平均要低100-500倍。对固体样品, LALI的检出限一般为0.01μg/g(10ppb), 而XRF约为1-10 μg/g (1-10 ppm), LIBS约为10-50ppm。XRF和LIBS的内在缺陷在于它们都依赖于x射线和等离子体激发的产生, 因此, 使用光子测量来定量, 限制了它们的实际检测能力, 如图2所示。

LA-ICP-MS的检测能力与LALI相当(在某些元素方面甚至稍好一些), 但它存在两个基本问题, 这限制了它作为一种真正实用的工具对广泛的固体样品的适用性。LA-ICP-MS的第一个主要缺点是易分馏, 或根据分析物的物理尺寸对其优先排序。因此, 分离后检测到的离子丰度不能完全代表原始样品真实成分。包括剥蚀过程本身, 气溶胶颗粒从大气压下的样品室进入ICP的过程还受到大小颗粒之间重力沉降效应差异的影响, 以及等离子体中的汽化、原子化和电离效应差异(对大颗粒效率较低)。

除此之外，离子通过锥，进入离子透镜，进入质量分离装置的过程也会造成很大的分馏效应。因此，LA-ICP-MS如果要确保分析到离子能真正代表取样材料中元素，使用基质匹配的标准样品就变得至关重要。另外，LA-ICP-MS需要来自不同供应商的两个独立的系统，这对有些终端用户来说，创建一个工作流程可能存在一些挑战。同时这导致了高昂的购置费用，高昂的消耗性费用，以及从分析到量化的大量时间。图2是LA-TOF-MS(上)与LA-ICP-MS、XRF和LIBS(下)检测限的彩色热力图。颜色越暗代表检出限越低，可以清楚地看出，LALI的在元素周期表上的最佳检测能力。

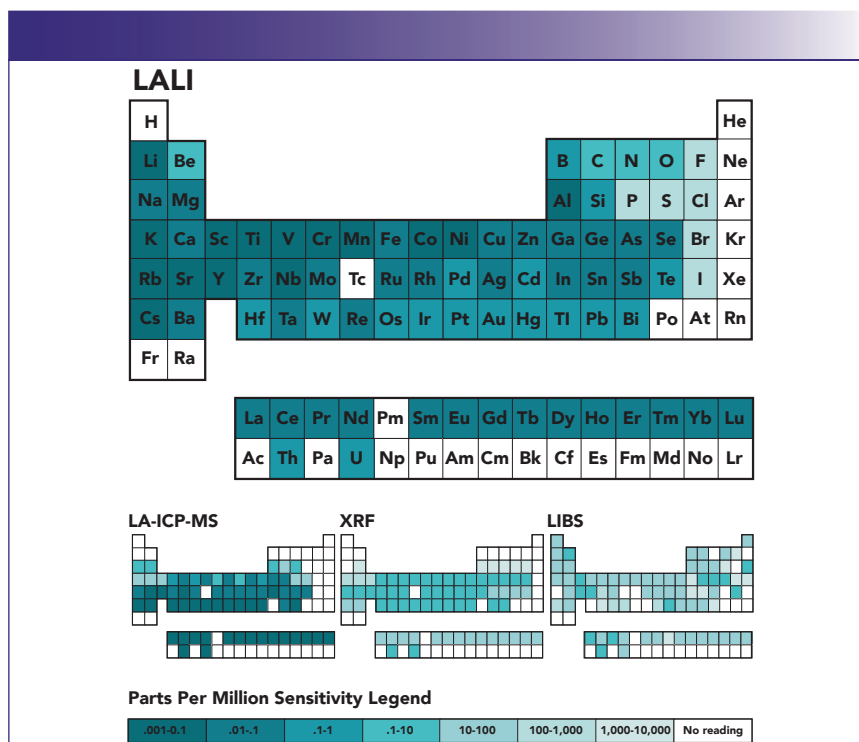
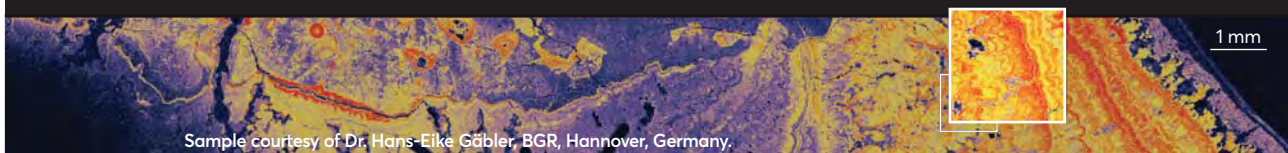


图 2：LALI-TOF-MS、LA-ICPMS、XRF和LIBS检出限对比



The TOFWERK icpTOF is the mass spectrometer of choice for biological and geological laser ablation imaging in leading laboratories throughout the world.

HIGH RESOLUTION ELEMENTAL IMAGING AT UNMATCHED SPEED



Map of Ce intensity in a deep-sea polymetallic concretion sample. Laser ablation icpTOF intensity maps were simultaneously acquired for all elements with 5 μ m spot size at a rate of 100 pixels per second.

TOFWERK
www.tofwerk.com



Signal Stability Over an 8-hour Period of Analysis as Shown by
Relative Sensitivity Factors (Ca Normalized)

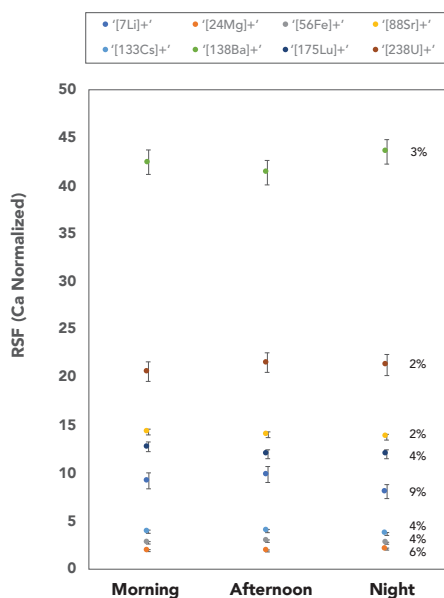


图3: NIST610玻璃标准样品中痕量元素的长期稳定性 (超过8小时)

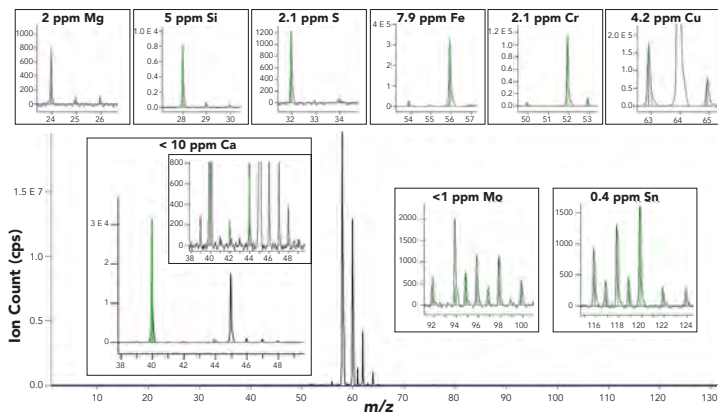


图4: IARM-191A金属合金标样: 检测高纯镍中含有的ppm级别的Mg、Si、S、Fe、Cr、Cu、Ca、Mo、Sn, 显示没有受到Ar、O、N或C基多原子等质量干扰, 绿线痕迹代表同位素的理论分布。

基质效应

XRF分析中, 用一束高能X射线来照射样品。当原子中的激发态电子回到基态时, 它们发射出次级X射线, 也就是样品中元素的特征曲线。一个天生的缺陷是次级X射线的产生依赖于分析物-基质键, 基质匹配的标样是可靠定量的关

键要求。因此, 对于不同基质的多元素测量的应用, 这是XRF技术公认的不足之处。另外, LIBS靠由激光激发和电离结合产生的等离子体产生的光子来测量, 这些光子会受到基体元素的显著影响。而LALI具有更有效的电离和更低的基质效应, 量化更直接。LALI比LIBS更

强大的是离子化的源头是中性粒子云中的气相粒子, 而不是烧蚀过程中等离子体产生的离子。因此, 不同基质之间的中性云中的LALI粒子差异明显更小。中性云材料的离子化还可以提高化学计量的准确性, 从而无需基体匹配的标样就可以对样品进行定量。

粒子扩散和传输

LALI的另一个主要优点是电离是在真空的样品室内进行的。它是一个完全静态的系统 (TOF中的高真空 ($\sim 10^{-7}$ mbar), 四极杆和离子透镜系统的压力梯度为 \sim

10-4mbar)。在惰性冷却气体

(He) 的作用下, 样品室的压力保持在0.2mbar左右, 离子源的低压使灵敏度大大提高, 因为它极大减少了从大气压传输到真空系统气体传输造成的损失。

不使用等离子体源还有一个优点, 那就是消除了锥和/或进样器中污染物的热辐射, 这大大提高了分析许多挥发性金属 (高低质量数都可以) 的能力, 包括Na(质量数23)和Pb(质量数

201, 206, 207和

208)。此外, 没有等离子体源或任何载气的情况下, LALI不依赖于动态波动的组件, 即使不进行常规调谐, 信号也能保持长期稳定。图3展示的是 NIST610玻璃标准样品中痕量元素的长期稳定性及其误差值(超过8小时), 每个数据点 (早上、中午和晚上) 是1000次扫描的平均值。

谱线干扰

此外, 由于没有电感耦合等离子体源, 它不需要载气, 从而消除了来自氦气的所有多原子分子干扰。干扰的减少改善了对包括Si, K, Ca和Fe在内的全部元素的检测。

此外, 由于在样品室中几乎没有夹带入空气, 所有的氧、氮和碳基多原子和等质量干扰都大大减少。这些离子的去除大大提高了主族元素的检测, 包括Si、S、Ca、Mg、Si、Cr和Fe, 这些元素在传统ICP-MS上检测会有一些问题。图4展示的是高纯镍标准物质(IARM-191A, Analytical reference Materials, Intl.)的0-130 amu扫描图。扫描图的中间是质量数为58、60、61、62和64的镍的主要同位素, 其它质量数的放大图在上方。可以看

出, Mg、Si、S、Fe、Cr、Cu、Ca、Mo、Sn等不同同位素的都可以检测到, 检测线低至PPM级。另外需要强调的是用ICP-MS来测试, 无论是溶液法还是与激光剥蚀系统联用, 都会受到存在 $^{12}\text{C}^{12}\text{C}$ 对 ^{24}Mg 、 $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ 对 ^{28}Si 、 $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 对 ^{32}S 、 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ 对 ^{56}Fe 、 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ 对 ^{52}Cr 和 ^{40}Ar 对 ^{40}Ca 的干扰。绿色的痕迹是每个元素理论同位素的分布, 整个质量范围的实验结果非常吻合, 表明不存在这样的谱线重叠干扰。

为了强调整个质量范围内指纹谱干净度, 图5a和图5b是NIST610玻璃标样的LALI质谱图。图5a为谱图区域为0-90amu的一组过渡元素, 不存在最常见的多原子和等质量干扰, 而图5b为谱图区域90-220amu的一些稀土元素, 双电

荷干扰是最常见的。同位素理论分布同样用绿色痕迹表示。传输效率与在大气压下产生离子的技术相比, LALI大大提高了离子束的传输效率。在大气压下, ICP-MS等离子体产生的离子在到达高真空质谱分析仪前通常需要经过几部分的传输, 每一步锥和/或透镜的传输都会去除很大一部分离子。例如, LA-ICP-MS对于的第一电离势(FIP)小于8 eV的元素具有很高的电离效率, 但约每105-106个离子中才有1个能到达检测器(传输效率约为0.01-0.001%)。LALI离子源本身就在真空状态下, 因此它不存在从大气压到真空的传输损失。没有大气/真空接口转换极大地提高了传输效率, 提高了灵敏度, 并通过去除离子体-离子空间相互作用进一步降低了基体效应。



Massbox Is Changing The Way For Elemental Analysis Now!

MASSBOX



原子分子物质的鉴定

LALI能够同时分析有机物和无机物，这对其他技术来说很难实现，遇到的问题之前已经做过讨论(8)。许多团队已经研究过利用LALI 分析有机化合物的能力，这些应用包括行星任务和原油分析 (6, 9)。有机物的分析主要使用的Nd:YAG激光的红外部分 (1064 nm)。强烈的IR脉冲会快速加热样品 (108K/s)，使有机分子从样品表面解吸下来 (10)。样品解吸后，有机化合物通过MPI电离（用前面提及到的第二路电离激光）。同时分析（快速切换）有机物和无机物的能力大大提高了同一样品的无机元素和有机物成像（或整体分析）能力。为了更准确地评估和解释分子种类，可以选配分辨率高达14000的TOF质谱仪。

分辨能力

LALI-TOF-MS适用于多个领域，可以根据分析需要，定制质谱仪配置。进行元素分析的正常条件下，TOF质谱仪的分辨能力(m/dm)约为700-1100(四极杆质谱的范围通常为400-500)。但是，如果为了测试分子，分辨率可以增加7000甚至14000。图6 用做元素分析的标准配置的分辨能力(m/dm)与质量数(m/z)关系图。

为了证明它的实际分辨能力,用分辨能力为750的仪器对钡的5种同位素 (138、137、136、135和134)进行扫描,如图7显示,可以看到对钡同位素的分离和丰度 (同位素的理论分布用绿线表示)。每种同位素的实验丰度和理论丰度相比较,展现了非常好的一致性,都保持在误差范围内。

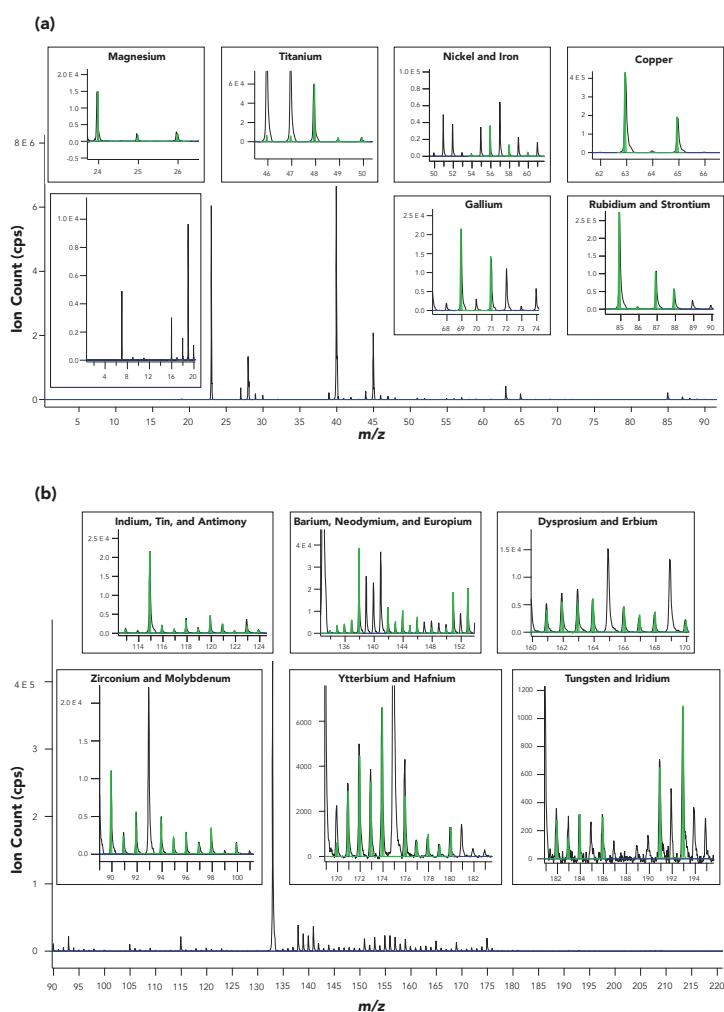


图5: (a)NIST610玻璃标样(质量数0-90)的LALI质谱图, 各质量数的放大图在上方; (b)NIST610玻璃标样(质量数90-220)的LALI质谱图, 各质量数的放大图在上方。

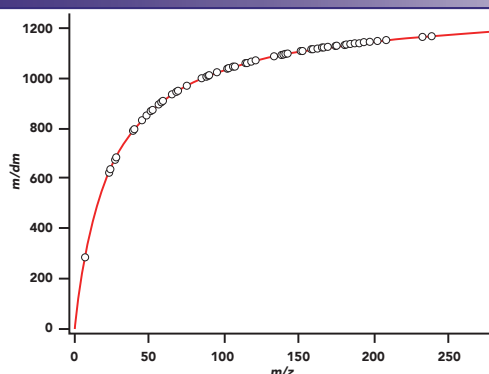


图6: 用做元素分析的时间飞行质谱仪的分辨能力(m/dm)与质量数(m/z)关系图

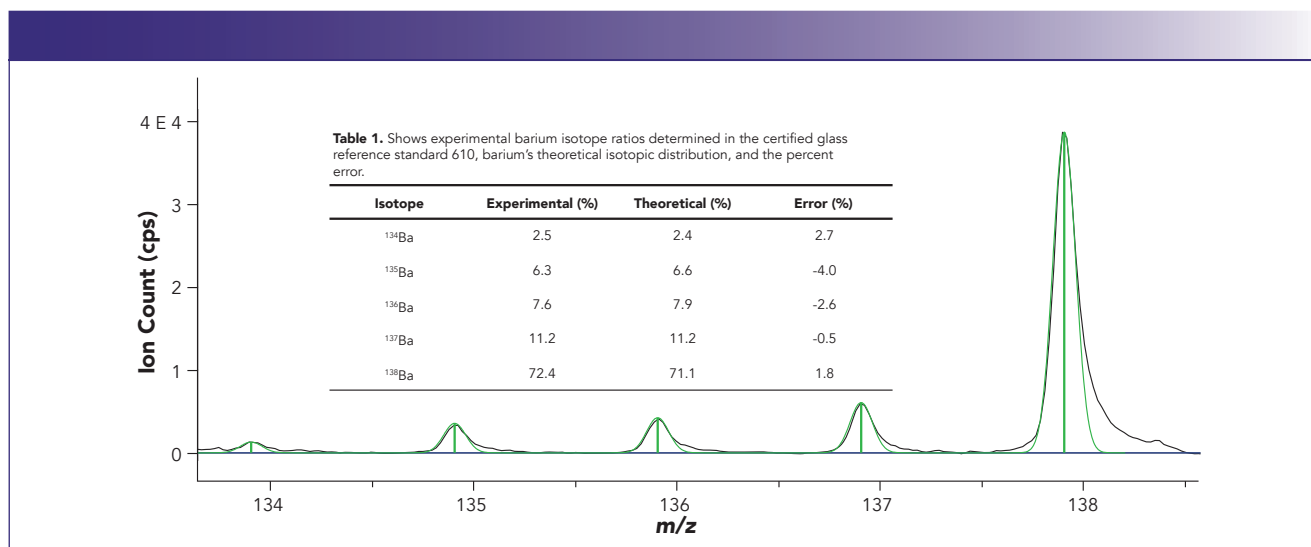


图7：用分辨能力为750的仪器对钡的5种同位素(138、137、136、135和134)进行扫描,实验丰度和理论丰度相比较,展现了非常好的一致性。

宏观和微观分析及成像应用

该技术也非常适合宏观和微观分析,以及激光成像研究。如图8所示,样品室打开以放入样品托盘。

然后先打开一个宏观相机来拍摄一张高精度的空间定位图像。样品室门关闭后,样品室开始抽真空,宏观摄像头拍摄的高分辨率图像同时加载到触摸屏上。宏观图像用于在样品周围导航,如图9所示。在屏幕上来回移动可以移动样品室内的样品台,使激光与目标区域对齐。“捏”住图像进行放大,并切换到实时显微图像,从而精准地选择要分析的区域。在实时视图中,可以为成像选择点、线或光栅。选好采样区域的类型和数量后,分析和数据处理就自动开始了,剩下的就是解释结果。这种能力非常适用于小面积包裹体的微观分析、涂层厚度的深度剖面分析或二维、高空间分辨率、多元素成像,会迅速成为地质、生物和医学成像研究领域的重要研究工具(11)。

总结

LALI-TOF-MS提供了高特异性和高灵敏度的宏观和微观定量分析,以及元素和化学成像,而不需要复杂的定量方案或基质匹配的标样。该技术设计简单,便于现场携带,易于使用,其易于使用、直观的界面几乎无需对使用人员进行培训。



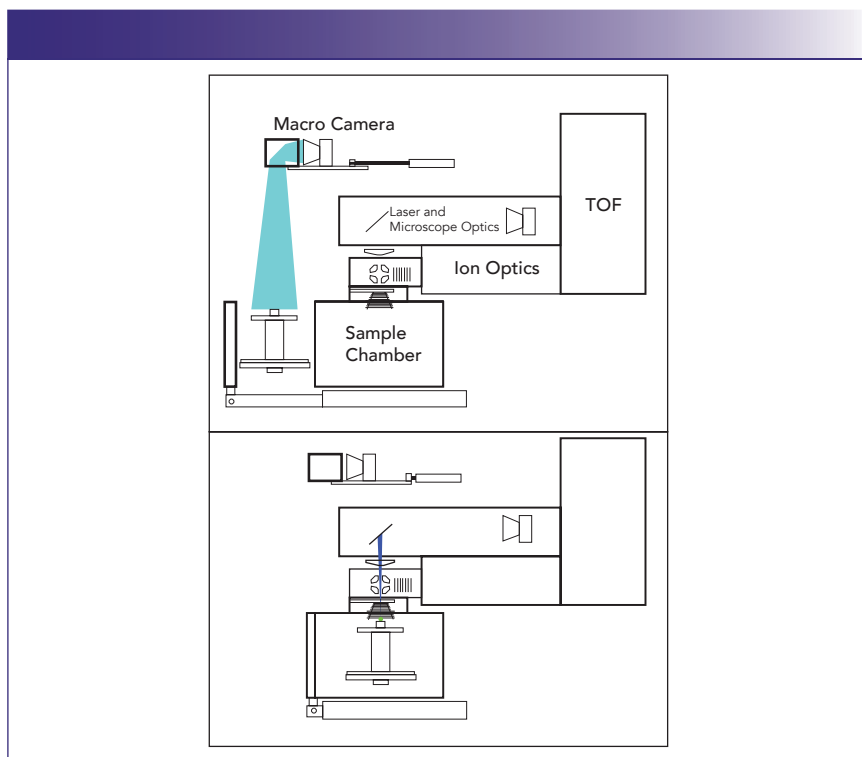


图8: 使用LALI源进行宏观成像样品加载示意图

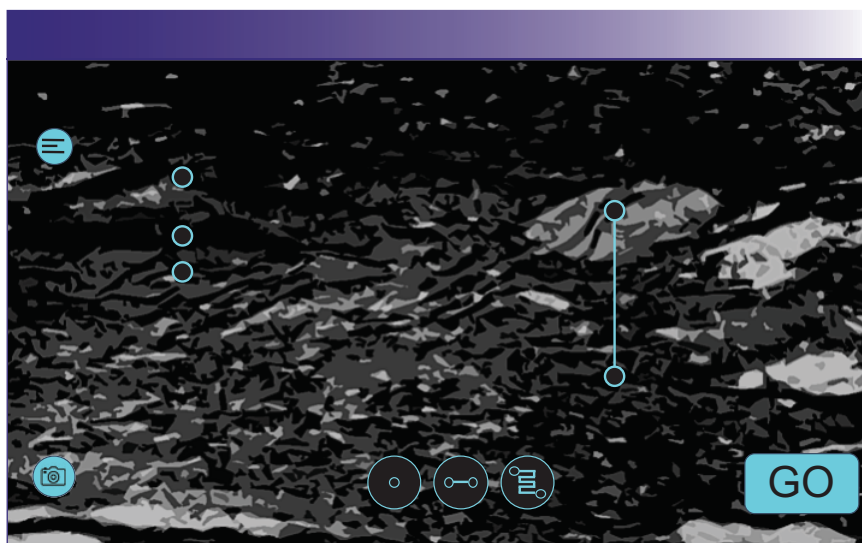


图9: 用于在样品周围导航及精准选择分析区域的宏观图像

这些特点可以使其在无机和或有机应用领域有无限可能。因此,这一新兴技术有望在地理、冶金、石化、农学、农业、生物和大麻研究领域产生重大影响。

References

- (1) C.H. Becker and K.T. Gillen, *J. Opt. Soc. Am. B* **2**, 1438 (1985).
- (2) C.H. Becker and K.T. Gillen, *Anal. Chem.* **56**, 1671–1674 (1984).
- (3) G.R. Kinsel and D.H. Russell, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **6**, 619–626 (1995).

- (4) S.A. Getty et al., *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **26**, 2786–2790 (2012).
- (5) P. Hurtado, F. Gamez, and B. Martinez-Haya, *Energy Fuels* **24**, 6067–6073 (2010).
- (6) H. Sabbah et al., *Energy Fuels* **26**, 3521–3526 (2012).
- (7) A. Limbeck et al., *Anal. Bioanal. Chem.* **407**(22), 6593–6617 (2015).
- (8) B. Schueler and R.W. Odom, *J. App. Phys.* **61**, 4652–4661 (1987).
- (9) J.H. Hahn, R. Zenobi, and R.N. Zare, *J. Amer. Chem. Soc.* **109**, 2842–2843 (1987).
- (10) L. V. Vaeck and R. Gijbels, *J. Anal. Chem.* **337**, 743–754 (1990).
- (11) Y. Bussweiler, O. Borovinskaya, and M. Tanner, *Spectroscopy* **32**(5), 14–20 (2017).

关于作者



Jeffrey Williams Exum 仪器公司首席执行官, 主要负责推动战略和技术发展。在加入Exum之

前, Jeffrey在新墨西哥大学获得了宇宙化学硕士学位, 在那里他意识到分析仪器的世界是非常匮乏的。为此, 他从科学家转变为企业家, 立志于开发易用和具有真实能力的工具。



Jonathan Putman 仪器公司应用经理和高级销售工程师, 加入Exum之前, Jonathan在佛罗里达州立大学高磁实验室作为

分析工程师和博士生工作了十多年, 主要利用各种分析工具和技术进行跨学科研究和方法开发。