

准分子激光取样与电感耦合等离子体质谱和 光谱联用分析仪器研究进展

龚革联^{1,2}, 游利兵³, 李聪颖⁴, 方晓东³, 孙卫东^{4,5,6}

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 同位素地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640
2. 中国科学院深地科学卓越创新中心, 广东 广州 510640
3. 中国科学院合肥物质科学研究院, 安徽 合肥 230031
4. 中国科学院海洋研究所深海研究中心, 中国科学院海洋大科学中心, 山东 青岛 266071
5. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室, 海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 山东 青岛 266071
6. 中国科学院大学, 北京 100094

摘要 将准分子激光剥蚀取样后的产物经由电感耦合等离子质谱与光谱分析, 从而获得被激光剥蚀样品的元素与同位素含量信息, 是迄今为止适应于表面原位微区分析最为重要的分析科学技术手段之一。基于准分子激光剥蚀取样技术分别与电感耦合等离子质谱或发射光谱技术联用的分析手段, 已经被广泛应用于地质学、材料学、环境科学, 甚至生命科学领域的原位微区分析研究当中, 并且分别体现了各自技术的优势: 固体材料表面的原位微区激光剥蚀取样技术既可以获取被分析材料的原位微区信息(满足了需要空间高分辨的微区元素与同位素信息提取的需求), 又避免了样品预处理带来的可能污染问题, 同时, 脉冲宽度为纳秒或飞秒的深紫外准分子激光具有极高的能量密度, 用于剥蚀固体材料表面取样产生的热效应较低, 引起的化学元素和同位素分馏效应不明显, 其剥蚀取样的产物(气溶胶)可以更为接近代表原被剥蚀固体材料表面的化学元素和同位素组成; 电感耦合等离子质谱分析和光谱分析技术已被证明可以高质量地提供被分析样品的元素与同位素信息, 激光剥蚀取样技术与电感耦合等离子质谱分析技术联用已经为固体材料表面的原位微区元素和同位素分析, 带来了大量可信的科学分析数据, 近年来将质谱分析手段与光谱分析手段联用于等离子体分析, 并应用于元素和同位素化学分析, 利用质谱分析与光谱分析方法各自的优点, 优势互补, 旨在提高电感耦合等离子质谱和光谱技术的元素和同位素分析精度, 有望成为了一种新的分析科学方案。从应用于原位微区微量元素与同位素化学分析的需求出发, 介绍了基于准分子激光剥蚀取样技术和电感耦合等离子质谱与光谱分析技术同步联用的分析技术方案, 并对于研发相关分析仪器的进展进行了概括与展望。

关键词 准分子激光剥蚀; 等离子体; 质谱与光谱分析; 元素与同位素分析

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)02-0555-06

引言

采用激光技术剥蚀固体材料样品表面, 将剥蚀产物(气溶胶)经由二次电感耦合等离子化过程, 并运用质谱分析或者光谱分析检测技术, 可以最终获得被剥蚀样品原位微区的元素和同位素信息, 这一适应于原位微区的分析化学手段就是基于激光剥蚀取样技术与等离子质谱与光谱分析技术联用架构的一种分析技术方法。

激光取样是固体表面原位微区分析取样技术的发展方向, 现有的激光剥蚀技术在优化激光能量、波长、脉宽等参数方面, 还存在技术瓶颈。采用准分子激光放大技术获得毫焦耳能量级的深紫外飞秒准分子激光脉冲, 有望满足实现剥蚀固体样品适应性广和效率高的需求, 同时减少元素和同位素的分馏以及存在的基质效应影响, 从而可以从仪器系统的分析信号发生源头去提高分析精确度和系统稳定性。准分子激光剥蚀系统后端将等离子质谱和光谱检测集成, 即在等离子质谱检测的基础上引入全谱直读等离子发射光谱检测, 实

收稿日期: 2020-12-24, 修订日期: 2021-02-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(41627803)资助

作者简介: 龚革联, 1967年生, 中国科学院广州地球化学研究所副研究员 e-mail: ggl@gig.ac.cn

现主量元素、微量元素和高精度元素比值的同时原位微区分析,从而可以从仪器系统的检测一端去显著降低不均匀样品的分析误差,提高分析速度,降低分析成本。

Russo^[1]等曾总结了应用于固体表面微分析领域的激光剥蚀取样技术以及可以耦合的分析检测技术途径。激光剥蚀样品表面,主要有两个直接产物,其一是激光剥蚀过程中的等离子体发射光谱,其二是材料被剥蚀出的、含有诸多颗粒状物质的气溶胶。对于前者,可以采用基于直接采集激光剥蚀过程中等离子体发射光信号的激光诱导光谱法(LIBS)和激光剥蚀分子光谱法(LAMIS)获取样品的元素含量信息;而对于后者,将剥蚀出的气溶胶物质传送至电感耦合等离子体(ICP)发生装置进行二次离子化,并采用适合于 ICP 检测的质谱与光谱分析方法,也可以获取气溶胶物质的元素和同位素含量信息,而这些信息常常被认为可以代表原被激光剥蚀取样样品的相应信息。本文将聚焦于后者这一技术架构,即激光剥蚀取样技术和电感耦合等离子体质谱与光谱分析技术联用的仪器分析技术(LA-ICP MS & OES),并对于研发相关装置的一些技术问题、关键实验验证等方面进行了概括与展望。

1 仪器设计思想

飞秒深紫外准分子激光剥蚀电感耦合等离子体质谱与光谱分析仪(FemtoDUV-LA-ICP OES & MS)将采用波长为 193 nm、脉宽为 800 fs 的深紫外准分子激光作为剥蚀的脉冲激光光源,其单脉冲能量输出在毫焦级别,可以实现对大多数物性各异固体材料(包括光学透明性能材料,如,石英等)表面的原位微区剥蚀取样。激光剥蚀系统后端同时配备电感耦合等离子质谱和发射光谱两套检测系统,在激光剥蚀等离子质谱的基础上引入全谱直读等离子发射光谱,期望实现主量元素、微量元素、高精度元素比值和同位素含量原位微区的同步分析功能。

1.1 仪器设计思想

激光剥蚀取样技术(LA)可以对固体材料进行逐层剥蚀,省略了样品制备过程中容易引入误差的环节,实现了快速分析检测,并且单个脉冲激光剥蚀出来的样品质量极小(通常在纳克量级),剥蚀区域的光斑小(可以小到几个微米),可满足于较高空间分辨率的元素与同位素含量分析需求,在地球科学、生命科学、环境科学、和材料科学研究中被广泛使用,正在成为应用范围越来越广泛、技术发展水平越来越先进、研究程度越来越专业的取样手段之一^[2]。脉冲激光由于激光能量聚集,是激光剥蚀取样技术中最为常用的激光光源。脉冲激光的能量不能过小,其激光波长对应单光子能量,波长越短光子能量越大,剥蚀效率越高。激光脉冲宽度直接对应激光作用样品的时间,脉冲宽度短有利于抑制剥蚀过程中的热效应,从而减少元素、同位素的分馏效应。因此,激光剥蚀取样技术的发展过程中,激光参数(主要包括激光能量、激光波长、激光脉冲宽度)的选取至关重要。

1.1.1 脉冲激光能量参数的遴选

激光剥蚀样品的过程是将具有设定能量的脉冲激光聚焦

并投射至样品表面,使得纳克级别的物质从样品表面被剥离出来。比如,采用纳秒脉冲激光(辐照度 $10^7 \sim 10^{11} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$)与飞秒脉冲激光(辐照度 $10^{12} \sim 10^{17} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$)进行剥蚀取样,由于其物理机制是截然不同的^[2],其离子信号响应也呈现明显不同的特征。采用能量不同的脉冲激光剥蚀出的产物经二次离子化后,其 ICP MS 离子信号的稳定性明显不同,某辐照度更高且超过 $7 \times 10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 飞秒脉冲激光的剥蚀产物,其 ICP MS 离子信号相对更为稳定^[3]。脉冲激光的能量传输给被剥蚀取样的样品表面,无可避免将导致发生元素与同位素分馏现象。这一分馏现象遍历激光剥蚀取样技术与等离子体质谱与光谱分析技术联用的各个阶段,即激光剥蚀取样阶段,以及剥蚀产物传输和离子化阶段。脉冲激光能量密度参数的选取对在激光剥蚀取样阶段伴生的元素与同位素分馏,产生重要影响。Lazarov 等^[4]采用飞秒激光剥蚀金属铜标样,经多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP MS)的分析结果表明:如果将样品仓剥蚀区域的激光能量密度从 0.2 增大至 $2 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$,将导致金属铜标样 NIST SRM 976 的同位素比值分析结果偏差变大,而采用较小激光能量密度参数(比如,与标样的激光剥蚀能量阈值相比拟)剥蚀出的产物,其同位素比值更为接近标样的参考值。而对于非金属样品(如,玻璃样品)的激光剥蚀取样分析,激光能量密度参数对于同位素比值分析精度的影响则有所不同,偏小的能量密度参数似乎更容易带来明显的同位素分馏现象^[5]。因此,利用基于激光剥蚀取样技术与多接收电感耦合等离子体质谱(LA-MC-ICPMS)分析技术架构,进行同位素含量分析技术研究,剥蚀样品仓位置的激光能量密度参数的遴选至关重要。

1.1.2 激光波长影响激光剥蚀取样性能

激光波长影响激光剥蚀产物中的颗粒物(气溶胶)粒径大小分布,所采用的激光波长愈短,剥蚀取样产物的颗粒物粒径愈小,且大小分布趋向集中。考虑到粒径偏大的激光剥蚀取样产物部分,其化学含量成分与剥蚀前的含量发生偏差的可能性更大的事实以及其 ICP 离子化(包括原子化和离子化过程)效率不够充分的原因^[6],脉冲激光波长愈短优点越明显。激光剥蚀取样技术所采用的激光波长选取经历了红外、可见发展到紫外、深紫外波段的几个阶段。在紫外、深紫外波段范围内遴选合适的激光波长,小于 200 nm 的深紫外波段(例如,193 nm 波长的准分子激光)成为近年来的热点,主要原因是基于准分子激光剥蚀的取样技术可以满足两方面的要求,即剥蚀产物的化学成分发生偏离的程度更小,其等离子体化的效率却更高。从被剥蚀材料基体差异性性质的角度来看,波长愈短,单光子能量就相对愈大,采用波长相对愈短的激光取样,其对于相同基体性质材料的剥蚀阈值将偏低。偏低的激光剥蚀阈值有利于单脉冲激光能量参数的灵活遴选,也有利于增强 ICP 信号强度以及降低相应的元素分析检出限。因此,遴选较短波长的纳秒激光,所体现出的优势非常明显,而飞秒激光的遴选趋向于较短波长(如,波长 400 nm 优于 800 nm^[7])也得到了验证。

1.1.3 激光的脉宽至关重要

通过缩短脉冲激光的脉冲宽度,使得激光剥蚀取样获得

的剥蚀产物能够满足两个基本条件，一是能表征被剥蚀样品的元素与同位素含量，二是经 ICP 离子化后有稳定的 ICP 离子信号。经常被采用的两种脉冲激光是，脉宽为纳秒级别的纳秒激光以及脉宽为飞秒级别的飞秒激光。飞秒激光剥蚀取样带来的气溶胶产物，粒径分布更为理想、数量更多、ICP 离子化效率也更高，因而，飞秒激光剥蚀取样与电感耦合等离子体质谱与光谱分析技术联用将可以获得更好的检出限。飞秒激光剥蚀取样技术这一特征（稳定性更好、强度更高、检出限更低的离子信号特征）使得在探求空间分辨率要求更高的元素与同位素含量分布的生物学、材料学研究领域，即使样品剥蚀量将受到限制，也可以得到更为广泛的应用^[8]。同时，由于其离子信号具有更低的元素分馏效应以及更少的基体依赖性，因此，飞秒激光剥蚀取样也更为适应于光学透明的材料（如，石英矿物），并且面对基体不匹配所导致的标样缺失难题应用场合，对于飞秒激光取样技术也有了更多的期待。激光的脉宽由纳秒变窄至飞秒，可以让激光剥蚀样品的热效应被忽略成为可能（比如，脉宽低于 1 ps 的激光条件下才能获得），但是，不顾技术成本等条件限制的降低激光的脉宽（如，从 0.3 ns 变窄至 40 fs），并不能为提高 LA-ICP MS 的分析精度带来更多的优点^[5]，而脉宽在 500 fs 左右的激光^[8]，也许能为激光剥蚀取样技术与电感耦合等离子体质谱/光谱分析技术联用，带来一个基于 LA-ICP MS/OES 技术、可满足原位微区分析需求、较高性价比的技术架构遴选方案。另一方面，技术、设备复杂性程度要求相对更低的纳秒激光剥蚀取样技术，却呈现出一些独到之处。比如，相比于采用紫外飞秒激光，纳秒激光取样后的 ICP MS 元素含量（包括 Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn 等元素）分析的准确度并没有变差^[9]（参见文献[9]中图 5）。如果分别采用深紫外波段的纳秒激光与红外波段的飞秒激光（FUV-ns 激光与 NIR-fs 激光）对于常见的玻璃基质样品进行剥蚀取样，并将各自的剥蚀产物与电感耦合等离子体质谱仪联用，对比其电感耦合等离子体质谱信号特征（FUV-ns-LA-ICP MS 信号与 NIR-fs-LA-ICP MS 信号）以及元素含量分析结果^[10]，可以看到：在对激光能量给予一定约束的条件下，无论是质谱信号的时域稳定性，还是元素含量分析结果的偏离程度，采用红外波长的飞秒激光并没有明显优于深紫外波长的纳秒激光，甚至在部分元素离子信号的稳定性，以及相关元素含量分析结果与标准参考值接近程度方面，深紫外纳秒激光剥蚀取样结果反而优于红外飞秒激光剥蚀取样（参见文献[10]中图 1，图 2 和图 3）。另外，在地学研究应用领域最广的矿物 U-Pb 年龄分析中，基于飞秒激光剥蚀取样技术的激光剥蚀等离子体质谱分析方法（fs LA-ICP MS）也并没有带来相较于纳秒激光剥蚀取样技术的激光剥蚀等离子体质谱分析方法（ns LA-ICP MS）预期的更多优点^[11]，如果考虑到地学研究中锆石、独居石等矿物标样的普遍易得性，这种预期的优势更为不明显。最后，从分析应用领域相关的论文统计数据也可以看到，统计自从 2002 年至 2016 年基于激光剥蚀取样技术的相关论文数量有 4 700 篇，而涉及到飞秒激光取样技术的不到 200 篇论文^[12]。由此可见，在某些微区原位分析应用中，相比较技术复杂度和使用成本更高的飞秒激光剥蚀取样

技术，纳秒激光剥蚀取样技术依然可以占据着重要位置。

在地学研究领域的原位微区放射性同位素分析应用中，可能面临的分析难题还包括矿物标样种类（如，榴石、斜锆石以及褐帘石等副矿物）缺乏，以及分析标本样品的铅含量可能极低（对应的 ICP 离子信号极弱），需要面对的分析技术难题是基体不匹配标样（non-matrix matched standard）以及极低灵敏度的同位素比值分析。纳秒激光取样技术无法给出好的技术方案，恰恰是飞秒激光剥蚀取样技术，可以为解决这两个难题带来了令人期待的可能性^[13-14]。

因此，从激光能量、激光波长以及激光脉宽三个主要激光参数对于应用激光剥蚀取样技术与等离子体质谱与光谱分析技术联用的影响与效果来看，飞秒深紫外的准分子激光器是最合适的选择。迄今为止，飞秒深紫外准分子激光剥蚀取样技术是最为接近满足 Garcia 等所倡导的，理想的 LA-ICP MS 分析所需要的三个激光剥蚀取样条件：激光剥蚀产物的元素与同位素含量可以代表被剥蚀的样品，激光剥蚀产物输送 ICP 不会发生丢失，以及激光剥蚀出的气溶胶经由 ICP 时能够充分地原子化和离子化^[15]。

1.1.4 电感耦合等离子质谱 (ICP MS) 和发射光谱 (ICP OES) 分析技术联用

电感耦合等离子体质谱 (ICP MS) 分析技术可以准确测定物理性质各异的地质样品（如岩石、矿物、流体或大气样品等）中包括从 ${}^7\text{Li}$ 到 ${}^{238}\text{U}$ 绝大多数元素的含量，是目前微量元素和同位素分析的重要手段。ICP MS 与激光剥蚀取样技术的联用，即激光剥蚀电感耦合等离子体质谱分析 (LA-ICP MS)，更使得样品的元素和同位素微区原位分析成为现实，不仅省略了单矿物分选时间，而且可以测定细小矿物/矿物包裹体以及具有环带结构矿物的元素和同位素组成。这是传统溶液法和整体分析方法所不及的，从而拓宽了地球科学的研究领域，为探讨地球演化和环境研究提供了强大的技术支撑。目前，激光剥蚀电感耦合等离子体质谱技术被广泛应用于分析各类地质样品，特别是在熔体包裹体、矿物颗粒等微小样品的微量元素和年代学（如锆石 U-Pb 定年）分析应用方面，发挥着越来越大的作用。

电感耦合等离子发射光谱仪 (ICP OES) 能够连续、快速地进行多元素分析，分析准确度高，几乎能覆盖所有金属元素和部分非金属元素。同样，电感耦合等离子发射光谱分析技术 (ICP OES) 与激光剥蚀取样技术联用 (LA-ICP OES) 可实现多元素微区原位实时分析。由于 ICP OES 具有“全谱直读”的特点，即可以同时接收多种原子的发射光谱信号，因而可以有效地抑制剥蚀取样的脉冲激光信号波动所带来的分析误差。受仪器技术限制，LA-ICP OES 应用实例很少，Varian Vista Pro 生产的 ICP OES 仪器与 RESOLUTION M50 激光剥蚀装置联用，实现了珊瑚的高分辨率 Sr/Ca, Mg/Ca 比值测定^[16]，分析精度可以与昂贵的同位素稀释法相媲美，是一个成功地将电感耦合等离子发射光谱分析技术 (ICP OES) 与激光剥蚀取样技术联用 (LA-ICP OES) 的应用案例。然而，这一分析方法的技术架构需要进行进样系统的定制改造，以解决激光剥蚀系统与等离子发射光谱的不匹配问题，从而使得这一实施方案的应用推广遇到不少障碍。

鉴于飞秒深紫外准分子激光剥蚀取样技术的适用性,以及电感耦合等离子体质谱分析技术和等离子体光谱分析技术各具优点的技术背景,我们提出了基于飞秒深紫外准分子激光剥蚀取样技术(FemtoDUV LA),与电感耦合等离子体质谱与光谱分析技术(ICP MS & OES)耦合联用的技术架构,研制一套适应于样品材料物性各异,以及原位微区的元素与同位素分析仪器的研制方案,试图将飞秒深紫外超快激光剥蚀取样技术与等离子体质谱检测与等离子体光谱检测技术集成在一整套仪器中,即在同一个飞秒深紫外准分子激光剥蚀系统(LA)上配备电感耦合等离子质谱和等离子体发射光谱检测系统(FemtoDUV-LA-ICP MS & OES),以期实现在一台装置上同时对样品主量元素、微量元素同位素和高精度元素比值进行原位微区分析的目的。

1.2 仪器设计总体结构

飞秒深紫外准分子激光剥蚀电感耦合等离子体质谱与光谱分析仪(FemtoDUV-LA-ICP OES & MS)由 193 纳米波长的飞秒准分子激光系统、样品剥蚀池、电感耦合等离子质谱和发射光谱分析系统、整机控制系统四部分组成,如图 1 所示。飞秒准分子激光系统产生约 5 mJ, 800 fs 的 193 nm 深紫外脉冲激光,经光学传输系统,聚焦后形成光斑大小为直径 5~100 μm 可调的、大能量密度、圆形光斑,并作用于固态样品表面;剥蚀池配备高分辨率光学 CCD 成像系统,实时观察样品表面;剥蚀池内的样品经激光剥蚀产生颗粒状物质,与剥蚀池内惰性气体形成气溶胶,经气路导入电感耦合等离子体发生器,形成等离子体炬,等离子体焰炬轴向可供质谱分析,而径向可同步进行原子发射光谱分析,经数据处理软件计算,实现对样品元素和同位素含量的实时精确分析。整机控制系统由激光器输出控制、样品移动、剥蚀点监测、质谱仪和光谱仪等各子系统联动,用户只需在控制 PC 端即可实现对整套仪器的所有操控。

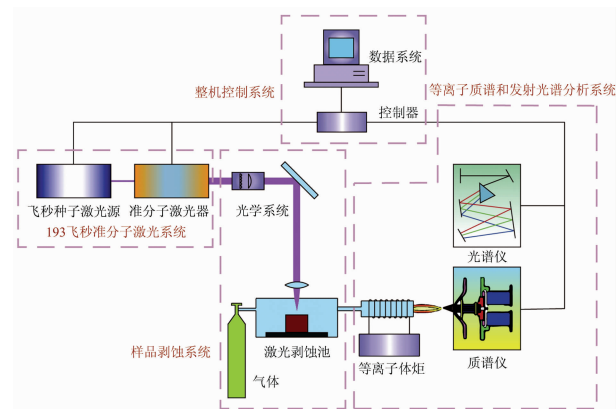


图 1 飞秒深紫外准分子激光剥蚀电感耦合等离子体质谱与光谱联用分析仪结构示意图^[17]

Fig. 1 Function block diagram of FemtoDUV-LA-ICP OES & MS^[17]

锁模钛宝石激光器经倍频装置或者光参量放大器(OPA),可以将红外波段波长的输出转换成紫外波段输出,并将锁模钛宝石激光器经过频率转换输出的飞秒深紫外激

光,作为种子光源注入准分子激光器,利用准分子激光器作为激光放大级,可以获得毫焦级能量的深紫外激光输出。193 nm 的深紫外飞秒准分子激光系统如图 2 所示。锁模钛宝石振荡器产生 80 fs, 80 MHz 和 300 mW 中心波长为 773.6 nm 的飞秒种子激光,并引入后端锁模钛宝石放大器进行放大,该放大器由一 527 nm 绿激光泵浦,采用啁啾脉冲放大技术,放大后的脉冲激光最大达到 5 mJ、100 fs,该脉冲进入由 LBO、BBO 构成的四次谐波非线性转换系统,通过二倍频再经过两次和频后波长转换到 193.4 nm,由于频率转换损耗非常大,输出的脉冲激光能量最大约 20 μJ 。100 fs、193.4 nm 深紫外种子光经反射镜进入 ArF 准分子激光放大系统(包括:放电激活区域,激光多程离轴放大光路,以及空间滤波器),ArF 准分子激光中心波长在 193.4 nm,谱线宽度约 1 nm,经多光程离轴放大后,最终输出约 800 fs、5 mJ 的脉冲激光。

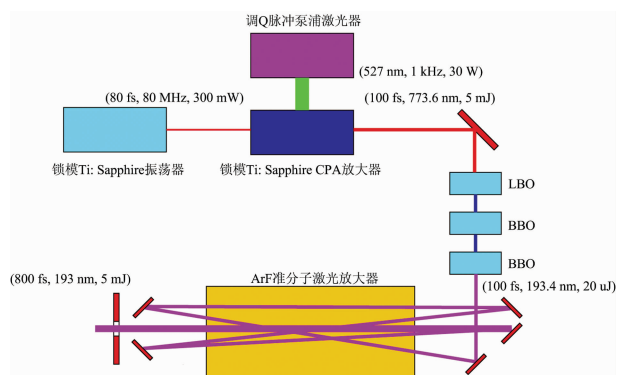


图 2 193 nm 的深紫外飞秒准分子激光系统结构示意图
Fig. 2 Function block diagram of 193 nm FemtoDUV laser system

在激光剥蚀取样系统后端,同时配备电感耦合等离子质谱和等离子体发射光谱两套检测系统,质谱分析的信号采集方向固定在等离子体焰炬的轴向、位置可调,发射光谱分析的信号采集取样探头固定在等离子体焰炬的径向(见图 1),两者共享一个等离子体光源,实现主量元素、微量元素同时测定,从而,实现真正意义上的 ICP 共耦合,以完成质谱与光谱对一样品的实时同步分析。

2 实验装置与验证

在同一电感耦合等离子体发生装置上,分别基于质谱分析技术与发射光谱分析技术架构,实现样品的元素与同位素同步分析功能的检测装置非常罕见。为了实验验证这一设计思想的可行性,我们在同一个准分子纳秒激光剥蚀系统上,同时配备电感耦合等离子质谱和等离子体发射光谱两套检测系统,研制完成了一台纳秒激光剥蚀的电感耦合等离子质谱和光谱联用分析样机,并通过分析实验来对实际样品的原位微区分析功能加以验证。

图 3 分别列出了纳秒准分子激光剥蚀取样(ns LA)装置(a),以及电感耦合等离子体质谱与光谱(ICP MS & OES)检

测装置(b)集成的实验验证仪器。前者由自行研制的波长为193纳米,脉宽为20纳秒的ArF准分子激光单元,以及RESOLution M50剥蚀单元组成的纳秒准分子激光剥蚀取样(ns LA)装置,而后者系由安捷伦电感耦合等离子体质谱(型号:ICP MS7500)单元以及海洋光学多通道光栅光谱仪(型号:MX2500+)单元组成的电感耦合等离子体质谱与光谱(ICP MS & OES)检测装置。

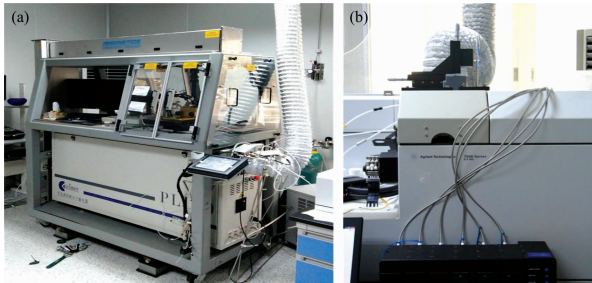


图3 纳秒准分子激光剥蚀取样装置(a)和电感耦合等离子体质谱/光谱检测装置(b)联用实验验证

Fig. 3 LA-ICP MS & OES simultaneously analysis

实验揭示了两个事实:(1)经过纳秒准分子激光剥蚀生成的产物(气溶胶颗粒),通过电感耦合方式二次激活生成的

等离子体,可以由四极杆质量分析器以及光栅光谱仪检测获得被测对象的质谱、光谱信号。检测端的两种技术路线,即质谱检测与光谱检测,不但可以实现同步,而且彼此独立,互不干扰;(2)同一检测样品经过准分子纳秒激光剥蚀取样而产生的二次电感耦合等离子体,获得的质谱与光谱信号线性相关性良好。对于硅酸盐基质的标准样品NIST 610, NIST 612以及DING-Glass标样的微量元素含量分析与参考值的偏差合理(参见文献[17]中图3与图4)^[17]。

3 展望和总结

激光剥蚀等离子质谱与光谱技术(LA-ICP MS & OES)提供了一种绝佳的、可供定量固体材料中空间分辨率可以低至微米分辨级别的元素与同位素含量的分析方法。

激光剥蚀取样技术的核心无疑是脉冲激光器,从纳秒脉冲激光器发展至飞秒脉冲激光器,能够满足迄今为止,分析技术上难以实现的部分需求。基于同一电感耦合等离子体装置,同时实施质谱与光谱分析检测,以满足同步分析样品的元素与同位素含量,这一检测端的设计思想并不新奇,也被验证可行,可以为样品的微区原位分析需求带来哪些好处依然待解。

References

- [1] Richard E Russo, Xianglei Mao, Jhhanis J Gonzalez, et al. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(13): 6162.
- [2] Richard E Russo, Xianglei Mao, Samuel Mao. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(3): 70A.
- [3] Zhang Bochao, He Miaohong, Hang Wei, et al. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(9): 4507.
- [4] Lazarov M, Horn I. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2015, 111: 64.
- [5] Prasoon K Diwakar, Sivanandan S Harilal, Nicole L Lahaye, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28(9): 1420.
- [6] Kuhn H R, Günther D. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(9): 1158.
- [7] Lahaye N L, Harilal S S, Diwakar P K, et al. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(2): 023103.
- [8] Nicole L Lahaye, Sivanandan S Harilal, Prasoon K Diwakar, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28(11): 1781.
- [9] Koch J, Günther D. *Applied Spectroscopy*, 2011, 65(5): 155A.
- [10] Masaki Ohata, Daniel Tabersky, Reto Glaus, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(8): 1345.
- [11] Kimura J I, Chang Q, Tani K. *Geochemical Journal*, 2011, 45(4): 283.
- [12] Poitrasson F, François-Xavier d'Abzac. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32: 1075.
- [13] Horn I, Blanckenburg F V. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 62(4): 410.
- [14] Ohata M, Nonose N, Dorta L, et al. *Analytical Sciences*, 2015, 31(12): 1309.
- [15] Garcia C C, Lindner H, Niemax K. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24(1): 14.
- [16] Deng Wenfeng, Liu Ying, Wei Gangjian, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25(1): 84.
- [17] Gong Gelian, Sun Saijun, Zhou Jibin, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32: 2246.

Advances in Equipment for Deep Ultra-Violet Excimer Laser Ablation Coupled Plasma Mass and Optical Emission Spectrometry

GONG Ge-lian^{1,2}, YOU Li-bing³, LI Cong-ying⁴, FANG Xiao-dong³, SUN Wei-dong^{4,5,6}

1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China
2. CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou 510640, China
3. Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
4. Center of Deep Sea Research, Ocean Mega-Science Center, Institute of Oceanography, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China
5. Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266071, China
6. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China

Abstract The sample's elemental and isotopic content information can be obtained by inductively coupled plasma mass and optical emission spectrometry analysis of excimer laser ablated products. Excimer laser ablation coupled mass and optical emission spectrometry are among the most important analytical techniques suitable for in situ microanalyses. Excimer laser ablation based sampling technique coupled with either ICP mass spectrometry or optical emission spectrometry techniques have witnessed widely applications in geology, materials science, environmental science, and even life science research. The combination of excimer laser ablation sampling technique and plasma analysis techniques fully demonstrates their respective advantages; the former's in-situ sampling solid surface feature satisfying both the needs of evaluating elemental or isotopic concentration with high space-resolution and avoidance of polluted problem during sample pretreatment, furthermore, high-energy laser of pulse width ranging from nanosecond to femtosecond, low thermal effect resulting from ablation of solid sample surface and leading to less elemental or isotopic fractionation effects in laser ablation products which can fully represent the original elemental or isotopic information in analytes; either ICP mass spectrometry or optical emission spectrometry-based techniques have been applied successfully to investigate elemental or isotopic information in analytes, and the tandem of laser sampling technique with ICP mass technique have already produced various in-situ elemental and isotopic concentrations data in solid surface samples with high quality; simultaneously integrated ICP mass spectrometry with optical emission spectrometry has been recently proposed for chemical analysis in analyte, aiming at improve elemental and isotopic analysis accuracy and precision based on ICP mass and OES techniques. This paper introduces our instrumental construction solution of excimer laser ablation coupled with plasma mass and optical emission spectrometry analysis techniques, and the technical problems and key experimental verification of independent research and relevant developments have been summarized and prospected.

Keywords Excimer laser ablation; Plasma; Mass spectrometry and optical emission spectrometry analysis; Elemental and isotopic analysis

(Received Dec. 24, 2020; accepted Feb. 4, 2021)