# 激光溅射电离飞行时间质谱用于矿样分析的研究及技术比较

田晓宇<sup>1</sup>,何 坚<sup>2</sup>,彭 丁<sup>1</sup>,金献忠<sup>1,3</sup>,杭 纬<sup>1,2</sup>,黄本立<sup>1</sup>

(1. 厦门大学化学化工学院,现代分析科学教育部重点实验室,福建 厦门 361005;

2. 厦门大学物理与机电工程学院,福建 厦门 361005;3. 宁波出入境检验检疫局,浙江 宁波 315012)

摘要:将自行研制的激光溅射电离飞行时间质谱仪(LAI-TOFMS)用于辉绿岩(GBW07123)、石榴石和硅化 木 3 种矿物样品的直接分析,初步讨论了元素含量和元素相对含量的计算方法,计算过程中选 Mn 作参考元 素,并将 LAI-TOFMS 与电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、X 射线荧光光谱(XRF)在样品分析过程和分析 结果方面进行比较。LAI-TOFMS 中,元素含量是通过相对灵敏系数(RSC)和 Mn 的含量计算得到,元素的 相对含量与元素的相对原子质量及其质谱峰的强度有关;对于 ICP-MS 和 XRF,元素的相对含量是待测元 素和 Mn 含量的比值。初步研究表明:LAI-TOFMS, ICP-MS 和 XRF 3 种分析方法测得的元素含量和元素 相对含量结果相对符合较好。此外,由于具有样品前处理简单、几乎不污染样品、样品消耗量少等优点, LAI-TOFMS 能够提高矿物样品的分析检测效率。

关键词:激光溅射电离飞行时间质谱;矿物;固体直接分析 中图分类号:O 657.63 文献标识码:A 文章编号:1004-2997(2008)04-193-10

# The Analysis of Ores by Laser Ablation and Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometer and Technique Comparison

TIAN Xiao-yu<sup>1</sup>, HE Jian<sup>2</sup>, PENG Ding<sup>1</sup>, JIN Xian-zhong<sup>1, 3</sup>, HANG Wei<sup>1, 2</sup>, HUANG Ben-li<sup>1</sup>

(1. The Key Laboratory of Analytical Sciences of the Ministry of Education,

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. The School of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

3. Ningbo Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Ningbo 315012, China)

Abstract: The direct analysis of GBW07123, garnet and petrified wood were investigated using the homemade laser ablation and ionization time-of-flight mass spectrometer (LAI-TOFMS). Samples were analyzed in pressed pellet forms. Parametric studies were conducted on the mass spectrometer with respect to laser power density, pressure of the buffer gas and repelling modes of the pulse. The tentative methods used to determine elemental concentration and relative elemental concentration of samples were also discussed. In the research, Mn was chosen as the referenced element. In LAI-TOFMS, elemental concentration was calculated by RSCs (relative sensitivity coefficient) and the concentration of Mn, while

收稿日期:2008-01-18;修回日期:2008-02-28

基金项目:863 重大专项基金(06Z1007);国家自然科学基金(20775063);福建省科技重大前期项目(2005HZ1016) 作者简介:田晓宇(1982~),女(汉族),山东淄博人,硕士研究生,从事质谱仪器研究。E-mail: xiaoyutian2005@126.com

通信作者:杭 纬(1966~),男(汉族),浙江杭州人,教授,从事质谱仪器研究。E-mail: weihang@xmu.edu.cn

relative elemental concentration was related to the mass of the measured element and its intensity in the spectrum. In ICP-MS and XRF, relative elemental concentration was the ratio of concentration of measured elements to that of Mn. Analytical process and results of LAI-TOFMS, ICP-MS and XRF were compared. The results presented by LAI-TOFMS are in relatively good agreement with that obtained from ICP-MS and XRF. Moreover, LAI-TOFMS allows for rapid elemental analysis due to its simple sample preparation, almost no contamination to sample and little sample consumption. Ultimately, LAI-TOFMS offers the capability of semi-quantitative mineral direct analysis.

**Key words**: laser ablation and ionization time-of-flight mass spectrometer; ores; direct solid analysis

对矿物样品进行检测分析的方法主要有化 学分析法和仪器分析法。目前,化学分析法主要 有重量法、容量法、比色法等<sup>[1]</sup>;仪器分析法主要 有光谱法和质谱法,其中应用较多的是 ICP-MS<sup>[2]</sup>法。化学分析法和仪器分析法已经得到广 泛应用,但两者都存在某些难以克服的弊端,如 样品前处理过程费时、复杂,溶剂的加入会污染 样品,操作过程有可能损失样品从而造成误差 等。与此相比,用 LAI-TOFMS 分析样品时,具 有样品处理过程简单、所需样品量少、并且几乎 不污染样品的优势。

激光电离技术的原理是高能激光束以脉冲 的形式经聚焦照射到样品上,使样品瞬间气化、 电离,形成原子和离子团<sup>[3]</sup>。目前,激光电离技 术的研究和应用主要集中在激光诱导击穿光谱 (LIBS)<sup>[4-8]</sup>和激光溅射电感耦合等离子体质谱 (LA-ICPMS)<sup>[9-15]</sup>两个方面。LIBS 机理较简 单,但像其他发射光谱一样,该方法存在较严重 的光谱干扰。LA-ICPMS 检出限低、灵敏度好, 不过整个仪器系统运行所需的载气环境(通常为 氩气)会产生较严重的干扰,如<sup>40</sup> Ar 会干扰<sup>40</sup> Ca 的测定、<sup>40</sup> Ar<sup>16</sup> O 干扰<sup>56</sup> Fe 的测定等,同时剥蚀 室和炬管之间容易产生记忆效应,影响分析结 果<sup>[16]</sup>,此外,昂贵的载气价格提高了仪器的运行 成本。

本工作拟采用自行研制的 LAI-TOFMS 进 行矿物样品直接分析,并将分析结果与 ICP-MS 和 XRF 的分析结果进行对比,以寻取一种快速 便捷的矿物样品分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器系统

1.1.1 LAI-TOFMS 整台仪器包括激光离子

源系统,离子传输系统,飞行时间质量分析器和 信号处理系统。本仪器系统中的激光器是立陶 宛 EKSPLA 公司的 NL303G 系列 Nd: YAG 激 光器(基频为 1 064 nm,脉宽 4.4 ns)。质谱仪 系统是自行研制的垂直引入反射式飞行时间质 谱仪。离子传输系统主要由两级射频六极杆,直 流四极杆和静电透镜组成。仪器的真空系统分 为三部分:第一级真空是离子源的真空,离子源 处于高纯氦气氛围内,该级真空的调节可通过调 节氦气压力( $10 \sim 10^5$  Pa)实现;第二、三级真空 分别是 Skimmer 1 与静电透镜之间的真空和质 量分析器内的真空,真空度分别为  $10^{-3}$  Pa  $10^{-5}$  Pa<sup>[17]</sup>。LAI-TOFMS 结构图示于图 1。

仪器系统工作过程如下:一定能量密度的激 光经聚焦后以 45°入射角照射到矿物样品表面, 样品在高纯氦气作为辅助气体的环境中离子化 后,经采样锥进入离子传输系统。在传输系统内 得以冷却聚焦的离子,经过推斥区、加速区进入 无场飞行区,离子经反射区反射后再次进入无场 飞行区,最终到达微通道板检测器。检测器产生 的信号经处理、转换,即可在计算机上得到质 谱图<sup>[17]</sup>。

飞行时间质谱计的质量分辨本领一直都吸 引着该领域的研究者<sup>[18-19]</sup>。本工作用 LAI-TOFMS 分析矿物样品时,其质量分辨本领可达  $4500(m/\Delta m)$ ;分析金属样品时,质量分辨本领 高达 7000。由于受基体效应等因素的影响,仪 器系统对不同样品的检出限也存在差异,对矿物 样品的检出限会高于金属样品,本仪器系统对金 属样品的检出限为 5.7×10<sup>-6</sup> g•g<sup>-1</sup>。

LAI-TOFMS 主要工作参数列于表 1。



图 1 LAI-TOFMS 结构图 Fig. 1 Schematic diagram of LAI-TOFMS

离子源参数 ————————————————————————————————————			
<b>激光波长</b> /nm	532		
激光脉冲频率/kHz	10		
激光光斑直径/ $\mu m$	≈50 45°		
激光入射角			
离子传输系统参数			
采样锥电压/V	70		
第一级射频六极杆频率/kHz	920		
<b>第一级射频六极杆射频电压</b> /V	60		
<b>第一级射频六极杆偏置电压</b> /V	46		
Skimmer 1 电压/V	14.5		
第二级射频六极杆频率/MHz	1.61		
<b>第二级射频六极杆射频电压</b> /V	380		
<b>第二级射频六极杆偏置电压</b> /V	13.4		
Skimmer 2 电压/V	11.9		
静电透镜电压(上端)/V	-17.9		
静电透镜电压(下端)/V	-17.7		
飞行时间质谱仪工作参数			
飞行时间质量分析器气压/Pa	5.5 $\times 10^{-5}$		
推斥脉冲频率/kHz	20		
推斥脉冲电压/V	745		
加速电压/V	-4848		
反射电压/V	1 318		

#### 表 1 LAI-TOFMS 主要工作参数

Table 1 Typical operating parameters of LAI-TOFMS

1.1.2 ICP-MS和XRF HP4500型电感耦合 等离子体质谱仪:美国 Agilent 公司产品,采用 四极杆质量分析器;MK-Ⅲ型光纤压力自控密 闭微波消解系统:上海新仪微波化学科技有限公 司产品;S4 PIONEER 型波长色散 X 射线荧光 光谱仪:德国 Bruker AXS 公司产品,铑靶 X 光 管功率4 kW;ISP4×4 半自动熔样炉:澳大利亚 ISP 公司产品。

### 1.2 样品的制备

GBW07123 由国家标准物质中心研制,石 榴石和硅化木购于新疆阿勒泰地区北屯广先矿 产品加工厂,部分样品用 QM-BP 行星球磨机粉 碎备用。将 GBW07123 在 54 MPa 的压力下压 成直径为 6 mm、厚度约 1 mm 的样品片(约 0.1 g 样品),从块状的石榴石和硅化木中选取大小 合适的样品块,以备 LAI-TOFMS 实验用。

ICP-MS 测定矿物样品时,样品微波消解程 序如下:取 0.1g样品,加入 2 mL HF 和 3 mL HNO<sub>3</sub>,在 2 MPa 压力下消解 35 min,赶酸两 次,加入 3 mL HCl 和 1 mL HNO<sub>3</sub>,2 MPa 压力 下消解 30 min<sup>[20]</sup>。将溶液转移至 PET 瓶,定容 至 50 g。ICP-MS 测定样品中元素含量时,采用 内标法(以 Rh 为内标)。

XRF 熔片制备程序如下:称取 6 g 混合熔 剂(Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>(67%) + LiBO<sub>2</sub>(33%))、将 0.6 g 样品(过 100 目筛)置于铂金坩埚中,用玻璃棒混 匀,加入 1 mL LiNO<sub>3</sub> 和 LiBr 混合溶液(LiNO<sub>3</sub> (220 g • L<sup>-1</sup>) + LiBr(10 g • L<sup>-1</sup>)),在电炉上 烘干 5 min 后,放入 1 000 ℃的半自动熔样炉中 熔融,熔融过程中以每秒 4 次的频率进行摇匀。 10 min 后倒入已预热的铂金模具中,取出风冷 5 min,试料片与模具自动剥离,取出待测。

#### 2 结果与讨论

只有对能代表待测样品组成的少量样品进 行分析检测,才能保证分析结果的准确性和可靠 性。LAI-TOFMS中,照射到固体样品表面的脉 冲激光将样品原子化、离子化后,部分离子进入 质谱仪检测系统。为了保证各种元素的灵敏度 和分析结果的可靠性、稳定性,应保证离子源、离 子传输系统、离子检测系统等各个系统中离子组 成的代表性,即应保证固体样品、离子化的样品、 等离子体、传输过程的离子、到达检测器的离子、 检测器得到的离子信号具有与样品一致的组 成<sup>[21]</sup>。本工作考察了不同因素对采样过程和分 析结果的影响。

2.1 LAI-TOFMS 中激光功率密度的影响

适合的激光功率密度是保证干扰小,分析结 果可靠的重要因素。激光功率密度较低(10<sup>7</sup>~  $10^8$  W·cm<sup>-2</sup>)时,产生的等离子体温度低,导致 元素的灵敏度存在较大差异。在质谱图上表现 为:电离能较低的元素信号强,而电离能相对较 高的元素信号甚弱。激光功率密度达到 10<sup>9</sup> W • cm<sup>-2</sup>时,样品的温度迅速上升,发生均匀的爆 破性气化,形成与样品组成一致的等离子体。激 光功率密度高于  $10^{10}$  W・cm<sup>-2</sup> 时,多电荷离子 明显增强。研究表明, $10^9 \sim 10^{10}$  W • cm<sup>-2</sup> 的激 光功率密度比较适用于固体样品元素分析,理论 上,大部分元素在激光功率密度为  $10^9 \sim 10^{10}$  W • $cm^{-2}$ 时可完全电离,此时,元素在质谱图上的 信号强度正比于该元素在样品中的含量[16]。受 样品的种类、样品基体成分、对分析结果的要求 等诸多因素的影响,不同样品应根据具体要求, 选择合适的激光功率密度。

根据上述原理和大量实验,以高分辨本领和

检测到的元素尽量丰富为原则,本工作在脉冲串 推斥模式下测定 GBW07123 和石榴石时选取的 激光功率密度为  $5 \times 10^9$  W・ $cm^{-2}$ ,测定硅化木 各组分时采用激光功率密度为  $2 \times 10^{10}$  W ・ $cm^{-2}$ 。

2.2 LAI-TOFMS 中辅助气体的影响

电离室处于真空中时,离子源产生的离子具 有高达几百电子伏特的能量,此时离子进入传输 系统的效率很低,并会产生大量多电荷干扰离 子。若将电离室置于辅助气体氛围内,离子会与 辅助气体分子发生碰撞,同时将自身的能量传递 给辅助气体,离子的能量和温度得以降低,有利 干离子的冷却聚焦[22]。另一方面,处于真空环 境时,离子形成过程中产生的大量电子极易从等 离子体逃逸,不会与正离子发生碰撞。而在辅助 气体的作用下,电子难以逃逸,电子、多电荷离子 和辅助气体三者之间的碰撞作用得以增强。该 过程中发生的电荷转移、电子离子的再结合作 用,都有助于多电荷离子转化为单电荷离子或中 性原子,从而降低多电荷离子的干扰[16]。常用 的辅助气体有多种,如空气、氮气、氦气等,其中 氦气不活泼,不易引入离子峰的干扰,是比较理 想的辅助气体,因此本工作选用氦气作为辅助 气体。

此外,合适的辅助气体压力也是保证分析结 果的重要因素。用 LAI-TOFMS 分析样品时发 现:辅助气体压力较低时,检测器得到的信号微 弱,甚至得不到信号。这是因为离子源气压过 低,离子得不到充分冷却,进入传输系统的离子 少;另一方面,辅助气体压力过高时,离子信号也 较弱。这是因为辅助气体压力过高,离子与气体 分子碰撞次数过多,致使离子过度冷却,离子速 度太小而无法进入检测系统。为获得理想的分 析结果,本工作在脉冲串推斥模式下分析样品 时,辅助气体压力为 2~3 kPa。

2.3 LAI-TOFMS 中推斥脉冲工作模式的选择

LAI-TOFMS 用于元素分析时,存在多电荷 离子、多原子离子等干扰,在样品(如矿样)基体 比较复杂时,此类干扰也变得复杂。冷却、聚焦 后的离子在推斥区受到的推斥方式,会影响多原 子离子产生干扰的程度。如图 2 所示,周期为 *T* 的激光脉冲产生后,推斥区可以对离子进行连续 脉冲推斥或者经一定延时时间 *t* 后,以单脉冲或 脉冲串的形式对离子施加推斥作用。



图 2 单脉冲、脉冲串和连续脉冲推斥作用示意图 Fig. 2 Repelling modes of single pulse, pulse train and continuous pulse

一定延时的单脉冲推斥模式是对一定延时 时间后到达推斥区的离子进行单脉冲推斥,即一 个激光脉冲作用后只对离子进行一次脉冲推斥。 该方法可用于测定各种离子(包括多原子离子) 在一个激光脉冲时间内的分布情况。一定延时 的单脉冲推斥模式的实验结果表明,不同离子到 达推斥区的时间不同,这是由于离子结构、元素 的相对原子质量的不同而引起其在传输系统中 的传输时间不同。大部分元素的离子在激光脉 冲触发后 130 µs 左右到达推斥区,在激光脉冲 触发后 500 μs 左右信号最强;而多原子离子到 达推斥区所需时间较长,激光脉冲触发后 1.1 ms 左右多原子离子的信号开始增强。这可能是 因为:第一,多原子离子形成于粒子的碰撞过程 中,因此多原子离子可能比单原子离子产生的 晚;第二,多原子离子的截面积较大,与单原子离 子相比,这类离子更容易与辅助气体发生碰撞, 速度变小,到达推斥区所需时间变长。单脉冲推 斥模式下延时时间与离子相对信号强度的关系 示于图 3,为使图示明了清晰,图中只选取了代 表性元素和杂质离子。

连续脉冲推斥模式是在推斥板施加一连续 脉冲,离子到达推斥区后,即刻被推斥进入加速 区。离子团经传输系统到达推斥区时,会有一定



程度的展宽。连续脉冲除在较短时间内对离子 包进行采样外,其他时间均在对多原子离子和游 离离子采样,从而增加了质谱图中的背景噪声和 干扰。如果采用一定延时的脉冲串推斥方式,选 择性地在待测离子出现的时间内对离子进行推 斥,既可以有效地从离子团采样得到较强的离子 信号,又可以避免背景噪声的增加,降低质谱图 中的干扰。

GBW07123 在不同脉冲推斥模式下的飞行 时间 质 谱 图 示 于 图 4,其中,图 4(a)为 GBW07123 在连续脉冲推斥模式下的飞行时间 质谱图;图 4(b)为 GBW07123 在一定延时脉冲 串推斥模式下的飞行时间质谱图。所用激光功 率密度均为 5×10<sup>9</sup> W·cm<sup>-2</sup>,离子源气压 2.8 kPa。图 4 表明,与连续脉冲推斥模式相比,脉 冲串推斥模式产生的干扰少。本工作采用一定 延时的脉冲串推斥模式。脉冲串的延时时间从 激光脉冲触发开始计时,延时时间、脉冲串长度 等参数可根据需要自行设定。本工作所用脉冲 串延时间为 150 μs,脉冲串总宽度为1 ms。

GBW07123 在激光功率密度  $5 \times 10^9$  W・ cm<sup>-2</sup>,离子源气压 2.8 kPa,脉冲串延时时间 150  $\mu$ s,脉冲串总宽度 1 ms 条件下,采样 200 000 次 所得飞行时间质谱图示于图 5。

从图 5 可以看出,LAI-TOFMS 可以检测到 不同质量范围的元素。由于矿物样品的基体复 杂,因此较容易产生多原子离子干扰。根据元素 性质、化学键知识以及同位素丰度可初步确定其



图 4 GBW07123 的飞行时间质谱图(a)连续脉冲推斥模式;(b)一定延时脉冲串推斥模式 Fig. 4 Mass spectrum of GBW07123 (a) repelling of continuous pulse; (b) repelling of pulse train

中的某些多原子离子,另外一些干扰峰可能是由 复杂的矿物基体、真空泵油或使用丙酮清洗仪器 部件等因素引起的(如 *m*/*z* 48、74、88、114、155、 156),准确解析该类谱峰的工作正在进行中。随 着仪器系统和实验条件的进一步改进,多原子离 子质谱峰都可以得到比较合理的解析,进而消除 其产生的干扰。

2.4 LAI-TOFMS 元素灵敏度校正及结果计算 方法讨论

2.4.1 相对灵敏系数 同其他分析方法一样, LAI-TOFMS 对不同元素的灵敏度也不尽相同。 本工作通过相对灵敏系数(relative sensitivity coefficient, RSC)对 LAI-TOFMS 的元素灵敏 度进行校正,其计算公式如式(1):

$$RSC_{i} = \frac{I_{i}/I_{0}}{c_{i}/c_{0}}$$
(1)

RSC<sub>i</sub> 表示待测元素的相对灵敏系数; $I_i$  表示待测元素在质谱图中的信号强度; $I_0$  表示参考元素在质谱图中的信号强度; $c_i$  表示待测元素 在样品中的含量; $c_0$  表示参考元素在样品中的 含量。

由于谱图中 Mn 没有干扰,信号较稳定,而 且 Mn 和矿物分析中通常需要检测的元素在电 离能、熔沸点、质量数等方面都比较一致,因此本 工作选 Mn 作为参考元素。GBW07123 在激光 功率密度 5×10<sup>9</sup> W・cm<sup>-2</sup>,辅助气体气压 2.8 kPa 时,测得的各元素的相对灵敏系数示于 表 2。



图 5 (a) GBW07123 的飞行时间质谱图;(b) *m/z* 38~70 的质谱图; (c) *m/z* 71~120 的质谱图;(d) *m/z* 121~165 的质谱图

Fig. 5 (a) Mass spectrum of GBW07123; (b) m/z 38~70; (c) m/z 71~120; (d) m/z 121~165

表 2 GBW07123 中各元素的相对灵敏系数 Table 2 RSCs of the elements in GBW07123

元素	Κ	Ca	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Zr	Nb	Ba	
RSC 值	0.01	0.002	1.14	2.92	5.67	2	2.25	2.79	3	12.47	

表 2 中, K 和 Ca 两种质量数较小的元素 RSC 值较小,虽然从理论上讲,飞行时间质量分 析器的质量检测范围没有上限和下限,但受仪器 器件性能的限制,其质量检测范围是有限的,质 量检出下限主要受离子传输系统的影响<sup>[23]</sup>。本 仪器采用的六极杆离子传输系统,对质量数小的 离子存在较严重的质量歧视,影响了仪器对 K、 Ca 等质量数较小的元素灵敏度。Ba 的 RSC 值 偏大,可能是由于 Ba 的电离能较低,使得 Ba 电 离效率偏高造成的,也可能是因为存在干扰峰。 2.4.2 元素含量的计算 测定某未知样品时, 可以向样品中加入某种内标元素,其他元素的含 量可以根据内标元素的含量由式(2)求得:

$$c_{i} = \frac{I_{i}/I_{is}}{RSC_{i}}c_{is}$$
(2)

<sub>cis</sub>表示内标元素在样品中的含量;I<sub>is</sub>表示内 标元素在质谱图中的信号强度。

若一样品中各元素的 RSC; 值已经确定,并 已知该样品中一种元素的含量,可以用这种元素 作为参考元素,求得该样品中其他元素的含量, 计算公式(3)如下:

$$c_{i} = \frac{I_{i}/I_{0}}{\text{RSC}_{i}}c_{0}$$
(3)

根据式(3),可计算本工作中 LAI-TOFMS 测得的石榴石和硅化木中各元素的含量。计算 时,参考表 2 中各元素的 RSC 值,参考元素 Mn 的含量取 XRF 分析石榴石和硅化木的结果 (XRF 测得的石榴石和硅化木中 Mn 的含量分 别为 1.21%和 0.09%)。并将该方法的分析结 果与 ICP-MS 和 XRF 的分析结果进行比较,示 于图 6、图 7。



图 6 石榴石成分分析结果比较

Fig. 6 Comparison of elemental composition of garnet





由于 ICP-MS 和 XRF 进行定量分析时,需 要用到较多的标准物质,但合适的标准物质并不 容易获取,因此这两种方法同时测定的元素种类 有限,故图 6、图 7 所示元素较少。由图 6、图 7 可知:LAI-TOFMS 分析法测得的元素含量与 ICP-MS 和 XRF 的分析结果总体上一致。LAI-TOFMS 中计算石榴石、硅化木元素含量时,所 用 RSC 值由 GBW07123 测得,而 GBW07123 与 石榴石、硅化木的基体、成分等存在不同,因此, LAI-TOFMS 与 ICP-MS、XRF 的分析结果不可 避免地存在偏差。含量偏差比较大的 Ca 元素 和 Zr 元素,Ca 含量主要受元素灵敏度的影响, Zr 含量的差异是样品前处理过程引起的(ICP- MS和 XRF所用样品经 QM-BP 行星球磨机粉碎,磨球的主要成分是 Zr 及其氧化物,因此样品 粉碎过程污染了样品),而 LAI-TOFMS 可直接 对块状样品进行分析,避免了样品处理过程对样 品的污染,更真实地反映了 Zr 在样品中的含量。 2.4.3 元素相对含量的计算 LAI-TOFMS 中,元素的相对含量与元素的相对原子质量及其 在质谱图中的信号强度有关,计算公式(4)如下:

元素的相对含量
$$=rac{I_{\rm i}}{I_{
m o}} imesrac{M_{\rm i}}{M_{
m o}}$$
 (4)

其中, $I_i$ 表示待测元素在质谱图中的信号强度; $I_0$ 表示参考元素在质谱图中的信号强度; $M_i$ 表示待测元素的相对原子质量; $M_0$ 表示参考元素的相对原子质量。在 ICP-MS 和 XRF 中,元素的相对含量是待测元素和 Mn 含量的比值。 根据图 6 和图 7 的分析结果,计算石榴石和硅化 木中各元素的相对含量时, ICP-MS、XRF 和 LAI-TOFMS 三种方法的结果符合较好。

LAI-TOFMS 中,元素含量的计算需已知该 元素的 RSC 值,而元素相对含量可以通过待测 元素和参考元素 Mn 的信号强度比值得到。因 此,只要 LAI-TOFMS 可以检测到的元素,就可 以得到该元素的相对含量,结果主要受元素灵敏 度的影响。

2.5 LAI-TOFMS、ICP-MS、XRF 三种分析方法 比较

ICP-MS 检出限低,可进行同位素、单元素、 多元素分析,离子源产生的超高温度理论上能使 所有金属元素和一些非金属元素电离。ICP-MS 已广泛应用于地质、环境、生物、医药、高纯材料 等领域,成为强有力的元素分析技术。本工作在 运用 ICP-MS 法时,样品前处理采用微波消解 法,其中存在的问题有:第一,强酸强碱的使用不 仅污染样品,而且提高了实验的危险性;第二,微 波消解法完整消解一个样品所需时间长(至少需 要 80 min);第三,为了提高样品消解速度,需先 将样品粉碎至较小颗粒,而粉碎过程容易造成样 品污染。

此外,ICP-MS 法所需标准溶液价格昂贵, 标准工作曲线的绘制耗时。本工作采用五点法 绘制标准工作曲线,准备实验用具、配制标准溶 液及某待测液至少需要 6 min。若所测元素数 目较少,每个样品的分析过程需约 1.5 min,随 所测元素种类的增加,分析时间会有所增长。从 样品分析的全过程来看,ICP-MS 完整的分析一 个样品至少需要 95 min。

XRF 仪器稳定,并可直接对固体、液体、微 区、镀层和薄膜进行分析,不同类型的谱仪可以 满足常量、微量、痕量等分析要求,其分析结果的 准确度可与化学分析相媲美<sup>[24]</sup>。XRF 分析法 中,熔融法能够较好地克服样品的矿物效应和颗 粒度效应,但其样品制备程序比较复杂。第一, 多数样品都需按照样品质量和熔剂质量1:10 的比例进行混合,甚至需耗用更多的熔剂;第二, 熔样温度高达1000℃,增加了实验的危险性; 第三,样品颗粒必须能过100目筛,这对样品的 粉碎提出了较高要求。完整地熔融一个样品至 少需20 min(可同时熔制4 个样品)。

XRF 建立工作曲线所需的一系列固体标准 物质价格昂贵,而且含量适中的标准物质不容易 获取。为了能同时测定多种元素,通常需要多点 绘制工作曲线。本工作用 XRF 测定样品时,工 作曲线采用了 11 点,波长色散 X 射线荧光光谱 仪分析一个样品需约 10 min。由上可知,XRF 完整地分析一个样品至少需要 180 min。

同时分析检测多个样品时,由于 ICP-MS 和 XRF 在实际操作时存在不同,如同时消解、熔融 样品的数量不同,ICP-MS 和 XRF 两种方法所 需时间的差别可能与检测一个样品时有所不同, 但这两种方法都需要较长的时间。

与 ICP-MS 和 XRF 相比, LAI-TOFMS 分 析检测样品时, 样品只需经过简单的切割、破碎 或压片, 使其大小合适即可, 而无需高要求的粉 碎或制备。LAI-TOFMS中, 一个直径为6 mm、 厚度约1 mm 的样品片或样品块可以重复使用, 故所需样品量少。只要能保证样品清洁, LAI-TOFMS 即可对样品进行直接分析, 既不存在危 险性操作也不会污染样品, 简便易行, 得到一张 质谱图只需约20 min。因此, LAI-TOFMS 可以 缩短工作时间, 减少工作量, 从而提高分析检测 效率。但由于受分馏效应等因素的影响, LAI-TOFMS 只能对样品进行半定量分析。

## 3 结 论

将 LAI-TOFMS、ICP-MS、XRF 三种分析 方法进行比较,LAI-TOFMS 分析方法的样品前 处理简单、所需样品量少、几乎不对样品造成污 染。初步研究结果表明:LAI-TOFMS 分析方法 测定的元素含量、元素相对含量,均与 ICP-MS 和 XRF 的分析结果比较一致。虽然 LAI-TOFMS 对低质量数的元素有较严重的质量歧 视,但不会影响矿物样品的分析结果,因为矿样 分析中需要检测的元素大多属于中质量数和高 质量数元素。因此,LAI-TOFMS 基本可以满足 矿物样品的半定量分析要求。

本工作是 LAI-TOFMS 用于矿物样品直接 分析的初步探索,元素灵敏度的提高、多原子离 子的解析、消除质量歧视以及定量分析方法的完 善有待进一步的讨论。

致谢:感谢宁波出入境检验检疫局王谦工程师, 张建波工程师在 X 射线荧光光谱方面给予的悉 心指导和热情帮助。

参考文献:

- [1] 武汉地质学院,长春地质学院,成都地质学院,岩石矿物分析教程[M].北京:地质出版社,1980:
   1-59.
- [2] 李 冰,杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和 应用[M]. 北京:地质出版社, 2005.
- [3] 季怡萍,张红明.激光解吸电离飞行时间质谱技术及应用[J].现代仪器,2002,38(1):18-19.
- [4] MCMILLAN N J, MCMANUS C E, HARMON R S, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of complex silicate minerals-beryl [J]. Anal Bioanal Chem, 2006, 85 (2):263-271.
- [5] ANZANO J M, VILLORIA M A, RUIZ-MEDI-NA A, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative spectrochemical analysis of geological materials: effects of the matrix and simultaneous determination [J]. Anal Chim Acta, 2006, 575 (2):230-235.
- [6] GORNUSHKIN S I, GORNUSHKIN I B, ANZ-ANO J M, et al. Effective normalization technique for correction of matrix effects in laser-induced breakdown spectroscopy detection of magnesium in powdered samples [J]. Appl Spectrosc, 2002, 56 (4):433-436.
- [7] BODY D, CHADWICK B L. Simultaneous elemental analysis system using laser induced breakdown spectroscopy [J]. Rev Sci Instrum, 2001, 72 (3):1 625-1 629.
- [8] HAHN D W. Laser-induced breakdown spectroscopy for sizing and elemental analysis of discrete aerosol particles [J]. Appl Phys Lett, 1998, 72

(23) :2 960-2 962.

- [9] RESANO M, PEREZ-ARANTEGUI J, GARCI-A-RUIZ E, et al. Laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry for the fast and direct characterization of antique glazed ceramics [J]. J Anal At Spectrom, 2005, 20 (6):508-514.
- [10] VANHAECKE F, RESANO M, GARCIA-RU-IZ E, et al. Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry (LA-ICP-DRC-MS) for the determination of Pt, Pd and Rh in Pb buttons obtained by fire assay of platiniferous ores [J]. J Anal At Spectrom, 2004,19 (5):632-638.
- [11] GONZALEZ J, MAO X L, ROY J, et al. Comparison of 193, 213 and 266 nm laser ablation ICP-MS [J]. J Anal At Spectrom, 2002, 17 (9): 1 108-1 113.
- [12] BECKER J S, DIETZE H J. Determination of trace elements in geological samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Fresenius J Anal Chem, 1999, 365 (5):429-434.
- [13] CHEN Z X, DOHERTY W, GREGOIRE D C. Application of laser sampling microprobe inductively coupled plasma mass spectrometry to the in situ trace element analysis of selected geological materials [J]. J Anal At Spectrom, 1997, 12 (6):653-659.
- [14] GUNTHER D, FRISCHKNECHT R, HEIN-RICH C A, et al. Capabilities of an argon fluoride 193 nm excimer laser for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry microanalysis of geological materials [J]. J Anal At Spectrom, 1997, 12 (9):939-944.
- [15] SMITH P A. Laser ablation of solids for elemen-

tal analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Anal Chem, 1987, 59 (10): 1 437-1 444.

- [16] HANG W. Laser ionization time-of-flight mass spectrometer with an ion guide collision cell for elemental analysis of solids [J]. J Anal At Spectrom, 2005, 20 (4);301-307.
- [17] 何 坚. 电喷雾离子源高分辨串级飞行时间质谱 仪(ESI-Q-TOFMS)的研制及其在中草药与生物 大分子分析中的应用[D]. 厦门:厦门大 学,2002.
- [18] 李文莹,黄荣彬,郑兰荪.双电场飞行时间质谱计 的质量分辨与脉冲激光离子源飞行时间质谱计 的设计[J].质谱学报,1991,12(1):16-25.
- [19] 贾韦韬,徐国宾,姚 均. 高效液相色谱检测器——高分辨飞行时间质谱仪的研制 [J]. 质谱
   学报,2006,27 (3):129-134.
- [20] 刘虎生,邵宏翔. 电感耦合等离子体质谱技术与 应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2005.
- [21] SYSOEV A A. Can laser-ionization time-of-flight mass spectrometry be a promising alternative to laser ablation/inductively-coupled plasma mass spectrometry and glow discharge mass spectrometry for the elemental analysis of solids ?[J]. Eur J Mass Spectrom, 2002, 8:213-232.
- [22] LEACH A M, HIEFTJE G M. Use of an ion guide collision cell to improve the analytical performance of an inductively coupled plasma timeof-flight mass spectrometer [J]. Int J Mass Spectrom, 2001,212 (1/2/3):49-63.
- [23] 于文佳. 高分辨率电喷雾飞行时间质谱的研制及 其应用[D]. 厦门:厦门大学, 2003.
- [24] 吉 昂,陶光仪,卓尚军,等. X 射线荧光光谱分 析[M].北京:科学出版社,2003.