

激光溅射离子源垂直引入式飞行时间质谱仪的研制

何 坚¹, 余 泉², 杭 纬², 黄本立²

(1. 厦门大学物理与机电学院, 分析仪器实验室, 福建 厦门 361005;

2. 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)

摘要:介绍了两台自行研制的激光溅射离子源垂直引入式飞行时间质谱仪(LAI-0a-TOFMS), 相比于其他固体样品直接分析法, 该仪器具有样品预处理简单、样品更换速度快(数分钟)、可进行微区分析、谱图干扰峰少和绝对灵敏度高(10^{-15} g 级)等众多优点。两台质谱仪的最佳质量分辨率分别达到 7 000 和 4 000 (FWHM)。重点对比分析了不同样品的电离方式和离子传输系统对仪器性能的影响。

关键词:固体样品直接分析; 激光溅射电离; 飞行时间质谱

中图分类号: O 657. 63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2010)05-264-06

Development of Laser Ablation and Ionization Orthogonal Time-of-Flight Mass Spectrometer

HE Jian¹, YU Quan², HANG Wei², HUANG Ben-li²

(1. *The Institute of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, The Laboratory of
Analysis Instrument, Xiamen University, Xiamen 361005, China;*

2. *The Key Laboratory of Analytical Sciences of the Ministry of Education, Department of Chemistry,
Xiamen University, Xiamen 361005, China)*

Abstract: Two sets of home-made laser ablation ionization time-of-flight mass spectrometers were introduced. These instruments compared to other solid sample direct analysis methods have many merits: easy pre-sampling, samples quick changing (only several minutes), ability for micro-space analysis, spectrum with few interference and very low absolute determination limit (10^{-15} g grade). The best mass resolutions of these two mass spectrometers can achieve 7 000 and 4 000 (FWHM) respectively. The impacts of different sample introduction method and ion transmission system on instrument performances were also analyzed comparatively in this article.

Key words: solid sample analysis; laser ablation ionization; time-of-flight mass spectrometer

根据样品的进样和电离方式,固体样品无机质谱直接分析法主要包括火花源电离质谱(SSMS)、激光溅射电感耦合等离子体质谱(LA-ICPMS)、辉光放电质谱(GDMS)、激光电离质谱(LIMS)、加速度电离质谱(AMS)和二次离子探针质谱(SIMS)^[1-4],其中又以 GDMS、LA-ICPMS、LIMS 和 SIMS 的应用最为广泛。目前与之相配的质量分析器主要有双聚焦型磁偏转质谱仪(MDMS)、四极杆质谱仪(QMS)和飞行时间质谱仪(TOFMS)三大类型。由于 TOFMS 不仅具有分辨本领高、灵敏度高、质量分析范围宽及检测速度快(μs 级)等优点^[5-6],而且它是以脉冲方式工作的,因此 pulse-GDMS、LIMS 和 SIMS 都主要采用 TOFMS 作为质量分析器。

传统激光电离源(LI)的电离过程是在高真空环境下进行的^[7-9],不仅离子能量分散大,影响质量分析器的分辨本领,而且还存在着多电荷离子峰干扰,不利于定量分析准确度的提高。另外,高真空电离室也给更换样品带来不便,不适合多样品的快速检测。本实验采用的激光溅射电离(LAI)是在低压惰性背景气体下完成的,很大程度上弥补了传统 LI 的缺陷。因此,LAI 与高分辨垂直引入式飞行时间质谱仪(LAI-oa-TOFMS)的结合,势必将为固体样品无机质谱直接分析法注入新的活力。

1 仪器原理

LAI-oa-TOFMS 的工作过程示于图 1。首先在惰性背景气体条件下,使用脉冲激光器产生高能脉冲激光束,通过透镜系统聚焦到待分析的样品表面上,在照射微区(焦点直径在几个到几十个 μm)产生 $10^9 \sim 10^{10} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的能量密度,这部分固体样品就以爆炸形式被原子化(即溅射过程),并几乎同时被电离形成等离子体。所产生的等离子体中央温度达到 $20\,000 \sim 50\,000 \text{ K}$,此时几乎所有原子均被电离,从而使得不同元素具有近似等同的相对灵敏度因子^[10](relative sensitive coefficient),这样就大大减小了样品基体成分和物理形态的不同对元素定量分析的影响,使之具有较高的半定量测定准确度。样品离子产生后不断与低压惰性背景气体(如氦气)发生碰撞,一方面可以使高能量的初始离子迅速冷却,以便引入到后面的离子传输系统,对其进行调制;另一方面,在背景气体氛围作用下,等离子

体中的电子被有效约束,提高了多电荷离子与之复合而转化为单电荷离子的概率,从而有效地降低了多电荷离子的干扰^[11]。样品离子化后再经采样锥进入更高级真空下的离子传输系统,最后送入到 TOFMS 进行检测。

事实上,激光电离机理十分复杂,至今还没有完全研究清楚。一般认为激光电离主要包括热电离,光致电离,和碰撞电离 3 种形式^[11-13]。这 3 种电离形式在整个电离过程中所占的比例与激光的性质(波长、能量和脉宽)和样品的基体特性有关。目前所采用的激光束脉宽为 ns 或 ps,甚至是 fs 级,能量为 mJ 级。所用的激光波长从红外到紫外均有报道。实验证明,激光脉宽和波长越短越有利于减少电离过程中元素的分馏效应^[11-13]。

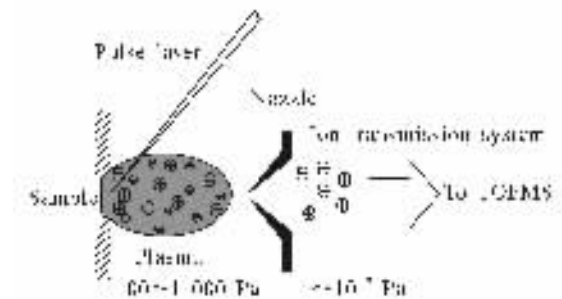


图 1 激光溅射电离源原理示意图

Fig. 1 The principle of laser ablation ionization

2 仪器结构

本实验室自行研制了两台脉冲激光溅射离子源飞行时间质谱仪。一台大型立式 LAI-oa-TOFMS^[14]和一台全新设计制作的小型台式 LAI-oa-TOFMS^[16-18],分别示于图 2、图 3。

2.1 离子源和离子传输系统

大型立式 LAI-oa-TOFMS 是在国内第一台高分辨电喷雾离子源串联飞行时间质谱仪(ESI-Q-TOFMS)的基础上改造而成。它在保留了原来的质量分析器和第二级离子传输系统的基础上,配上重新设计的激光溅射离子源和第一级离子传输系统。采用样品与离子传输轴同轴进样,激光以 45° 角入射并聚焦到样品靶上。第一级离子传输系统改用射频六级杆,其具体参数为:杆直径 3.5 mm,杆间距 $2r_0$ 为 6.5 mm,长 100 mm,频率 1.2 MHz,射频电压 V_{RF} 为 50~120 V。工作时,在离子源样品室通入高纯 He 气

(纯度为 99.999%)作为背景气;离子经过第一级离子传输系统聚焦后,进入第二级离子传输系统进行更充分的冷却聚焦^[15]。第二级离子传输系统是由一套带轴向直流电场的多级杆(RFQ)碰撞冷却聚焦装置和一组可调节离子束方向静电场环形四极杆(DCQ)组成;采用的四极杆(RFQ)具体参数为:四极杆直径 7 mm,杆间距 $2r_0$ 为 12 mm,长 180 mm,频率 2.4 MHz,射频电压 V_{P-P} 为 100~500 V。最后,离子束(束截面直径小于 1 mm,能量分散小于 0.2 eV)经一组偏转平板透镜到达质量分析器的推斥区。

另一台是全新设计的小型台式 LAI-*oa*-TOFMS。样品进样方式与前面立式 LAI-*oa*-TOFMS 不同,激光入射方向垂直于离子传输轴,即垂直于样品靶。并且样品靶安装在一个由微机控制的二维压电陶瓷移动平台上,平台按照预先设定的运动轨迹移动,不仅可以控制每个采样点的电离时间,还可以进行微区分析;在离子传输系统方面,为得到尽可能短的离子传输路径,取消了对多级杆冷却装置,而改用简单的三筒形静电浸没透镜系统,以改善轻元素($<30\text{ u}$)离子的传输率。

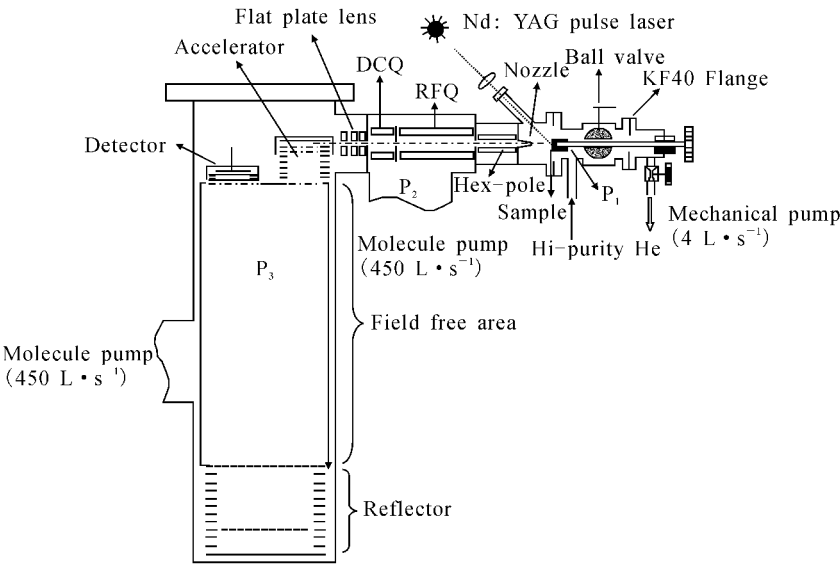


图 2 大型立式 LAI-*oa*-TOFMS 结构图

Fig. 2 Schematic diagram of large vertical LAI-*oa*-TOFMS

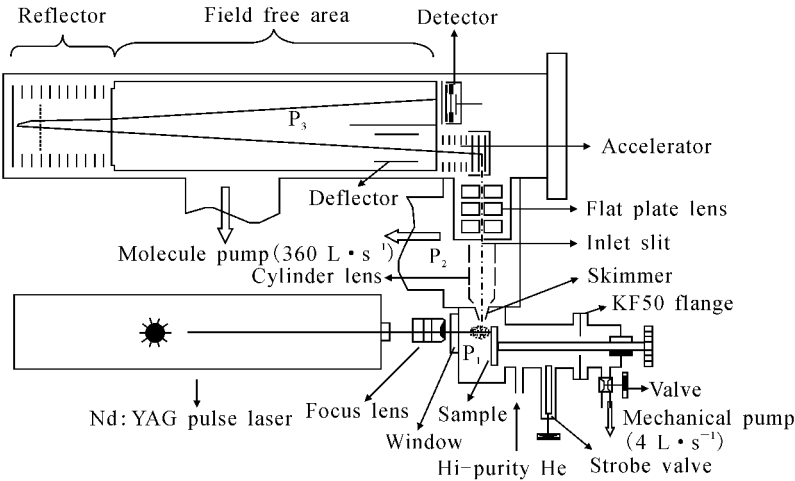


图 3 小型台式 LAI-*oa*-TOFMS 结构图

Fig. 3 Schematic diagram of small desktop LAI-*oa*-TOFMS ablation ionization time-of-flight mass spectrometer

两台仪器均采用三级真空系统。样品室、离子传输区和质量分析器的真空度分别为 $10\sim 1\,000$ 、 10^{-2} 和 10^{-5} Pa。为了实现样品的快速更换,它们都采用了闸门阀(或球阀)配合快卸法兰的进样装置。不仅可以在样品靶上同时安装多个样品,而且每次更换样品的时间也只需要几分钟,非常有利于大批量样品的快速检测。

2.2 质量分析器

飞行时间质量分析器的离子引入方式有同轴引入和垂直引入两种。两台 LAI-*oa*-TOFMS 均采用垂直引入式。垂直引入与同轴引入相比,最大的优点是能大大降低离子初始动能分散对分辨本领的影响,而且谱图也更为干净,是目前高分辨 TOFMS 的主流形式。它的不足之处是当离子连续入射或离子传输包较长时,离子利用率会受到其脉冲工作方式的影响。因此,提高垂直引入式 TOFMS 的离子利用率也是提高整个仪器灵敏度的重要研究方向。

大型立式 LAI-TOFMS 在改造前的分辨本领超过 $10\,000$ ($m/z\,571$ 处)^[15]。对于元素分析,在测定低质量数($<250\,\text{u}$)时,其最佳质量分辨率仍然能达到 $7\,000$,已经能满足绝大部分同位素干扰峰的区分要求^[15]。小型台式 LAI-*oa*-TOFMS 尽管飞行管总长有 $55\,\text{cm}$,无场飞行区却只有 $30\,\text{cm}$ 。由于没有多级杆冷却系统,并同时使用了离子偏转板,因此在设计质量分析器时采用了以下措施来保证仪器的分辨率:1)采用电离方向与传输轴垂直的进样方式,离子通过与电离室背景气的充分碰撞冷却后,有效地减小了离子初始能量分散;2)排斥区离子入射狭缝宽度减小为 $1\,\text{mm}$ (大型立式 LAI-TOFMS 的是

$2\,\text{mm}$);3)优化设计侧重于初始能量补偿的反射镜和分析器的参数;4)优化设计偏转板使其尽量减小对无场飞行区的干扰。仪器的分辨本领设计指标为 $5\,000$,而实际最佳质量分辨本领接近 $4\,000$ 。2 台 LAI-*oa*-TOFMS 的主要工作参数列于表 1。

从设计结构上看,两台仪器的最大区别在于样品进样方式和离子传输系统。两种进样方式各有优缺点:激光 45° 入射电离方式在离子引入效率上具有优势,但是存在着离子传输区的加长和激光精确聚焦难度大的问题,在等功率的条件下,激光电离效率也略低于垂直入射;而垂直入射电离方式不仅弥补了前者的缺点,降低了干扰离子对谱图的影响,而且可以使光路更加紧凑,对仪器的小型化也有帮助,缺点就是对离子引入效率会有所损失。

为了实现样品的无标样半定量分析,除了在离子源环节要求对不同样品的不同元素具有相同的电离效率外,还需要减小离子传输系统对不同离子在传输效率上的质量歧视。射频多级杆碰撞冷却技术是目前提高低真空环境下离子传输效率最有效的手段之一。它不仅可以实现低气压下初始离子传输和聚焦,而且能大大减小离子的初始能量分散,对 TOFMS 的灵敏度和质量分辨本领都非常有帮助。但是其工作原理决定了射频多级杆碰撞冷却系统无法避免离子传输过程中的质量歧视效应,示于图 4。一方面,它存在着最小传输质量限,这限制了低质量离子的灵敏度;另一方面,离子传输率曲线也是非线性的,校正难度大。与此相反,作为最传统的离子传输系统——静电透镜,对低质量数的离子传输

表 1 2 台 LAI-*oa*-TOFMS 的主要工作参数

Table 1 Typical operating parameters of two sets of LAI-*oa*-TOFMS

参数项	立式	卧式	参数项	立式	卧式
激光波长/nm	532	355	反射镜总长/mm	249	140
激光频率/Hz	10	10	排斥脉冲电压/V	± 745	± 500
激光脉冲宽度/ns	4.4	4.4	加速电压/V	$-4\,850$	$-2\,400$
聚焦斑直径/ μm	50	10	偏转板电压/V	无	$-2\,320$
激光入射角	45°	90°	反射镜电压/V	1 320	980
无场飞行区长度/mm	900	300	MCP 尺寸/mm	45×65	$\varnothing 25$

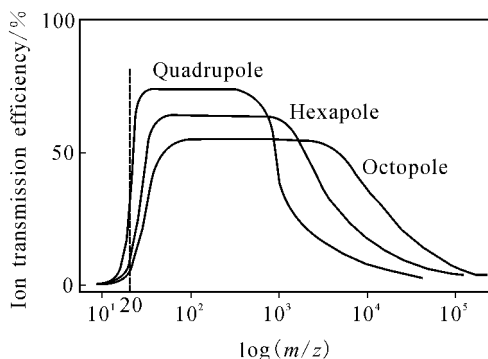


图 4 多级杆在用于碰撞冷却聚焦时的离子传输效率示意图

Fig. 4 The feature of ion transmission efficiency varied with different multi-pole

曲线线性度更好,但是它在低真空条件下的离子传输效率要低于射频多级杆碰撞冷却系统。另外,对提高 TOFMS 的分辨本领也是不利的。事实上,静电透镜的传输特性也并非完全线性,尤其是它的色差和空间电荷球差^[16],当不同动能的离子通过一系列有限宽度的狭缝时,就可能造成一定程度的质量歧视和能量歧视。因此,如何对射频多级杆碰撞冷却系统针对元素分析进行优化设计,以及改进静电透镜在低真空环境下的离子传输特性是今后研究的重点。

3 结果与讨论

迄今为止,对激光溅射电离过程从机理上尚未完全研究清楚,还没有比较科学的建模公式,特别是激光溅射电离过程中出现的基体效应和分馏效应还有待于深入的研究。

本实验室利用这 2 台 LAI-*oa*-TOFMS 进行了大量的实验,不仅对激光溅射电离的机理展开探索^[17-19],而且已经对金属合金、矿石、动植物组织和半导体材料等不同实物样品进行了分析测试^[20-23],绝对灵敏度达到 10^{-15} g 级^[24],最佳相对灵敏度为 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,其中猪皮的大型立式 LAI-TOFMS 谱图示于图 5。

实验结果表明,该仪器可以对任何固体样品直接进行元素检测分析。由于激光溅射电离源本身就是一种激光探针,所以它还是固体表面微区分析和逐层分析的强有力手段。因此,可以预见它将在地质勘探、冶金、半导体加工、材料科学和环境土壤分析等许多领域发挥重要的作用。

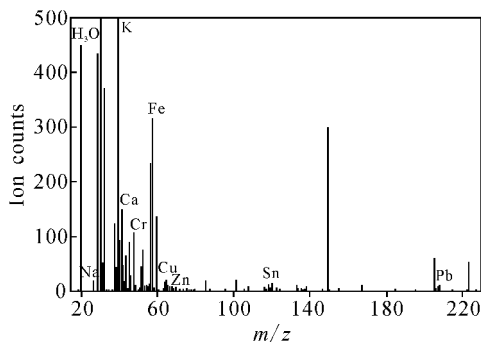


图 5 猪皮的大型立式 LAI-TOFMS 谱图^[20]

Fig. 5 Large vertical LAI-*oa*-TOFMS mass spectrum of pig skin^[20]

参考文献:

- [1] 赵墨田,曹永明,陈刚,等.无机质谱概论[M].北京:化学工业出版社,2006.
- [2] GUNTHER D, HATTENDORF B. Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Trends Anal Chem, 2005, 24(3): 255-265.
- [3] PISONERO J, FERNANDEZ B, GUNTHER D. Critical revision of GD-MS, LA-ICP-MS and SIMS as inorganic mass spectrometric techniques for direct solid analysis[J]. J Anal At Spectrom, 2009, 24(9): 1 145-1 160.
- [4] GIJBELS R, BOGAERTS A. Recent trends in solid mass spectrometry: GDMS and other methods[J]. Fresenius J Anal Chem, 1997, 359(4): 326-330.
- [5] COLES J, GUILHAUS M. Orthogonal acceleration-a new direction for time-of-flight mass spectrometry: Fast, sensitive mass analysis for continuous ion sources[J]. Trends Anal Chem, 1993, 12(5): 203-213.
- [6] DAWSON J H J, GUILHAUS M. Orthogonal-acceleration time-of-flight mass spectrometer [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 1989, 3(5): 155-159.
- [7] GUEST W H. Recent developments of laser microprobe mass analysers, LAMMA 500 and 1000[J]. Int J Mass Spectrom Ion Processes, 1984, 60(1): 189-199.
- [8] 郑兰荪,黄荣彬.激光等离子体源飞行时间质谱计的研制[J].实验技术与管理,1992,9(2):7-10.
- [9] 林筱华,黄荣彬.激光等离子体飞行时间质谱用于矿样化学成份分析[J].闽西职业大学学报,1999,4:1-3.
- [10] BECKER J S, DIETZE H J. Laser ionization mass

- spectrometry in inorganic trace analysis[J]. *Fre-senius J Anal Chem*,1992,344(3):69-86.
- [11] SYSOEV A A, SYSOEV A A. Can laser-ioniza-tion time-of-flight mass spectrometry be a prom-ising alternative to laser ablation/inductively-cou-pled plasma mass spectrometry and glow dis-charge mass spectrometry for the elemental anal-ysis of solids? [J]. *Eur J Mass Spectrom*,2002,8(3):213-232.
- [12] RAMENDIK G I, KRYUCHKOVA O I, TYUR-IN D A, et al. Factors affecting the relative sensi-tivity coefficients in spark and laser plasma source mass spectrometry[J]. *Int J Mass Spectrom Ion Processes*,1985,63(1):1-15.
- [13] RUSSO R E, MAO X L, MAO S S. The physics of laser ablation in microchemical analysis [J]. *Anal Chem*,2002,74(3):70A-77A.
- [14] 何 坚, 杨芑原, 庄峙厦, 等. 高分辨电喷雾离子源三级四极杆-飞行时间质谱仪的研制[J]. *仪器仪表学报*,2003,24(6):598-604.
- [15] PENG D, HE J, YU Q, et al. Parametric evalua-tion of laser ablation and ionization time-of-flight mass spectrometry with ion guide cooling cell[J]. *Spectrochim Acta Part B*,2008,63(8):868-874.
- [16] 赵墨田, 曹永明, 陈 刚, 等. *无机质谱概论*[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [17] HE J, HUANG R, YU Q, et al. A small high-irra-diance laser ionization time-of-flight mass spec-trometer[J]. *J Mass Spectrom*, 2009, 44 (5): 780-785.
- [18] HUANG R, YU Q, TONG Q, et al. Influence of wavelength, irradiance, and the buffer gas pres-sure on high irradiance laser ablation and ioniza-tion source coupled with an orthogonal Time of Flight Mass Spectrometer[J]. *Spectrochim Acta Part B*,2009,64(3):255-261.
- [19] HE J, YU Q, LI L, et al. Characteristics and com-parison of different radiofrequency-only multipole cooling cells[J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2008,22(20):3 327-3 333.
- [20] 田晓宇, 何 坚, 彭 丁, 等. 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[J]. *质谱学报*,2008,29(4):193-202.
- [21] CHEN L, LIN L, YU Q, et al. Semiquantitative multielemental analysis of biological samples by a laser ionization orthogonal time-of-flight mass spectrometer[J]. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2009,20(7):1 355-1 358.
- [22] TONG Q, YU Q, JIN X, et al. Semi-quantitative analysis of geological samples using laser plasma time-of-flight mass spectrometry[J]. *J Anal At Spectrom*,2009,24(2):228-231.
- [23] YU Q, HUANG R, LI L, et al. Applicability of standardless semiquantitative analysis of solids by high-irradiance laser ionization orthogonal time-of-flight mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2009,81(11):4 343-4 348.
- [24] YU Q, CAO Z, LI L, et al. Femtogram detection and quantitation of residues using laser ionization orthogonal time-of-flight mass spectrometry[J]. *Anal Chem*,2009,81(20):8 623-8 626.