

利用飞秒激光剥蚀 (LA-)ICP-MS 对纯金属和合金进行元素分析

100% 归一化功能可以在没有基质匹配的标准品时提供准确的定量结果



作者

Naoki Sugiyama

安捷伦科技有限公司

前言

大多数 ICP-MS 应用涉及液体样品的分析，但固体和气体也可以在适用适当的附件时通过 ICP-MS 直接测量。自 ICP-MS 应用之初，激光剥蚀 (LA) 就一直被用作固体采样附件。LA-ICP-MS 使用脉冲激光束剥蚀封闭腔室或池中样品的表面，从而产生颗粒和气溶胶。每个激光脉冲或“激发”产生的剥蚀材料通过载气流传输到 ICP-MS 的等离子体。样品材料在等离子体中以与液体样品液滴相同的方式分解、原子化和离子化，然后将离子提取到质谱仪中进行分析。

LA-ICP-MS 是目前直接对各种固体样品元素含量进行分析的成熟方法^[1-4]。LA-ICP-MS 适用于导电和非导电材料，是耐酸陶瓷和合金等难以溶解或消解的样品的实用选择。省去样品消解步骤还可以节省时间和试剂，降低因污染而导致错误的可能性，并避免挥发性和化学性质不稳定元素的损失。LA 可以对样品的一小块区域或特征进行采样，为投影和成像应用提供元素分布信息。LA 也可以通过在样品上更大的区域移动剥蚀位点来采集数据，从而实现整体分析。

限制 LA-ICP-MS 广泛应用于常规定量分析的关键因素之一在于，难以为目标样品类型提供可靠、可追溯的多元素固体校准标样。许多应用都缺乏基质与样品非常匹配，并且包含已知浓度的所有目标元素的经过充分表征的标准品或标准物质。因此，LA-ICP-MS 分析人员往往不得不使用非基质匹配校准标样，而这可能会由于样品与标准品的剥蚀特征差异较大而出现错误。

激光采样过程中样品材料的剥蚀量，以及颗粒的粒径分布和组成，由激光束与样品表面的相互作用控制。这种相互作用受到样品组成、表面形态（例如反射率）和剥蚀室中气体的强烈影响。剥蚀过程还取决于激光波长、光束轮廓和脉冲宽度，因此用户通常根据样品类型选择特定类型的激光。例如，通常使用 266 nm 或 213 nm 固态 Nd:YAG 激光器分析牙齿、骨骼、贝壳、珊瑚、塑料和陶瓷等不透明材料。而对于透明玻璃和矿物（例如石英），使用 193 nm Excimer 激光器等低紫外波长激光器才能实现更出色的分析。

在某些应用中，与纳秒 (ns) 脉冲宽度激光器相比，飞秒 (fs) 脉冲持续时间更短，具有潜在的优势^[5]。飞秒脉冲在不加热和熔解样品的情况下传递激光能量，避免了使用较长 (ns) 脉冲时发生的元素和同位素分馏。因此，飞秒剥蚀得到的颗粒更能代表整体材料，特别是对于熔点较低和导电性较弱的材料，例如金属和合金。飞秒剥蚀为不同材料提供了更一致的剥蚀率，从而可以使用非基质匹配校准材料。

为了鼓励分析人员更广泛地采用 LA-ICP-MS，使用简单的自动化数据分析方法校正标准品与样品之间的剥蚀率差异也将大有裨益。Agilent ICP-MS MassHunter 软件（5.2 及更高版本）包含数据校正功能，旨在解决 LA-ICP-MS 校准这方面的问题。采用直接固体进样的应用（包括 LA-ICP-MS）通常需要测量样品中的所有元素，包括基质元素或其他元素。全元素检测使得可以将所有元素的浓度之和校正至 100%，为补偿剥蚀率差异提供了一种简单可靠的方法。ICP-MS MassHunter 软件中的归一化功能自动校正实测浓度，从而得到相对于所有测量元素之和的校正浓度值。因此，该新功能可以自动校正标准品和样品之间的剥蚀率差异，同时还可以简化成分多变材料的常规分析。

通过结合使用飞秒 LA 系统与安捷伦 ICP-MS 分析不同的金属标准物质来评估 ICP-MS MassHunter 100% 归一化方法的分析性能。使用经充分表征的玻璃标准参比物质 (SRM) (NIST 612 玻璃中的痕量元素 [NIST, Gaithersburg, US]) 对金属合金和纯金属样品进行校准。使用 100% 归一化功能校正不同样品基质（本研究为玻璃校准标样和金属样品）之间的剥蚀率差异。与使用常量元素作为内标的传统方法相比，100% 归一化功能使校准策略具有更大的灵活性，并显著提高了准确度。

实验部分

仪器

结合使用 Agilent 8900 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 高级应用配置 (#100) 与飞秒 LA 系统 (RAIJINα, 由 Seishin Trading Co., Ltd., Kobe, Japan 提供) 进行分析。

LA-ICP-MS 的飞秒激光剥蚀

与采用纳秒脉冲宽度的传统 LA 系统相比, 飞秒激光剥蚀具有几大优势。飞秒激光器可以使用低于 290 fs 的脉冲宽度运行, 这甚至比激光束到样品的热传导时间更短。消除剥蚀过程中的热效应可以防止样品受热和熔解, 从而减少或消除元素和同位素分馏^[6-8]。

具有飞秒脉冲的持续剥蚀还可提供更小、更一致的粒径分布, 意味着颗粒可以更高效地传输到 ICP。由于有更多的颗粒传输到等离子体中, 因此可以实现较低的再沉积率和较高的灵敏度。更小、更均匀的颗粒也更便于等离子体完全分解, 从而降低 ICP 中的分馏效应, 提高信号稳定性。更一致的剥蚀和更完整的颗粒传输与分解提高了分析的准确度, 在使用非基质匹配校准标样时 (如本研究中) 尤其如此。

飞秒激光器还能够在非常高的脉冲重复频率 (kHz) 下工作, 同时在样品表面保持一致的能量密度。较高的脉冲重复频率可提供平滑的信号, 并提高材料的剥蚀率, 实现更高的灵敏度。

LA 分析方法

许多 LA-ICP-MS 应用 (例如成像应用) 涉及研究样品中的小“特征”区域或包裹体, 或不同样品的元素分布差异。这些特征和成像应用由激光光学元件实现, 可以使光束聚焦到小至几微米的光斑上。此外, LA-ICP-MS 也可用于“整体”分析, 以线性或栅格模式移动激光剥蚀位点, 从而采集更大的样品区域。在使用较小的激光光斑尺寸进行整体分析时, 为了避免由于样品不均匀导致的错误, 通常需要采样几 mm² 的区域。在本研究中, 使用飞秒 LA 系统以激光线间距为 8 μm 的光栅模式对 1.5 × 1.5 mm 的区域进行剥蚀。

在持续进行激光栅格扫描剥蚀的同时不断进行数据采集, 在约 10 次的栅格扫描中完成了样品的三次重复测量。所有目标分析物均使用 0.6 s (Be 为 1 s) 的积分时间进行测量。对于每个样品, 在同一位点重复分析 4 次, 先进行不包括在数据分析中的“预剥蚀”测量, 然后进行 3 次独立的数据采集测量 (每次测量 n = 3)。使用与样品采集相同的方法测量“气体空白”, 但 LA 能量设置为 0%, 因此没有发生样品剥蚀。

使用 Y 型接头将携带 LA 池剥蚀材料的吹扫气体与 8900 ICP-MS/MS 的补偿气混合, 然后引入 ICP 炬管。通常将氦气 (He) 用作 LA 载气, 因为 He 可提供理想推射效果和剥蚀材料的传输, 不过在使用飞秒 LA 时其优势可能不明显。在本研究中, 由于 He LA 载气供应不足, 因此使用氩气, 与 He 相比, 灵敏度降低约 2 倍。

8900 ICP-MS/MS 配备 ORS⁴ 碰撞/反应池, 所有元素均使用 He 碰撞模式, 因此采集方法也适用于安捷伦单四极杆 ICP-MS。He 碰撞模式利用动能歧视 (KED) 选择性地减少多原子离子的传输, 从而减少干扰。LA 和 ICP-MS/MS 运行条件分别如表 1 和表 2 所示。

表 1. 激光剥蚀操作条件

参数	设置
脉冲宽度 (fs)	290
波长 (nm)	257
光斑尺寸 (μm)	10
重复频率 (kHz)	20
扫描速度 (mm/s)	30*
能量密度 (J/cm ²)	5 (金属) 或 7 (NIST 玻璃)
扫描模式/激光线间距 (μm)	栅格/8
激光载气流速 (L/min)	1.0

* 通过 Seishin 激光器的振镜扫描功能实现快速扫描

表 2. Agilent 8900 ICP-MS/MS 操作参数

参数	设置
RF 功率 (W)	1550
采样深度 (mm)	8.0
补偿气 (L/min)	0.25
提取透镜 1 (V)	-10
提取透镜 2 (V)	-180
Omega 偏置透镜 (V)	-80
Omega 透镜电压 (V)*	8.0
氦池气体流速 (mL/min)	3.0
动能歧视电压 (V)	3.0

*在正常调谐条件下，EB385 中的 Cu 超出范围。因此采用多重调谐方法，并结合扩展动态范围 (EDR) 调谐条件，通过降低 Omega 透镜电压将 Cu 信号降低 100 倍

标准品与样品

使用 NIST 612 玻璃中的痕量元素 SRM 作为标准品，对目标元素的信号响应进行校准。NIST 612 玻璃含有多种痕量元素，认证浓度约为 40 ppm。而 NIST 600 玻璃系列 SRM 已得到广泛研究，因此发布了许多痕量元素的最新公认值。本研究使用的 NIST 612 校准标样浓度基于 Jochum 等人^[9]发表的值。

为了证明 100% 归一化方法能够在不使用基质匹配校准标样的情况下提供准确的定量结果，我们对 3 种金属合金和纯金属有证标准物质 (CRM) 进行了测量。根据 NIST 玻璃标准品校准，将不同的金属基质作为未知样品进行了测量。对以下 3 种金属 CRM 进行了分析：BAM 310 Al/Mg 合金（德国柏林）、NIST 1249 镍合金和 ERM-EB385 纯铜 (Sigma Aldrich, Merck)。必要时切割样品以适应 LA 池。用 1% 硝酸清洗样品除去表面污染物，然后通过飞秒 LA-ICP-MS 进行分析。

表 3 汇总显示了 3 种 CRM 中所有元素（碳除外）的认证浓度和参考浓度。

表 3. 3 种金属 CRM (NIST 1249 中的碳除外) 中具有证书值的所有元素的认证浓度和参考值 (括号中)。单位 mg/kg。空白单元格表示该 CRM 未提供参考值

元素	BAM 310 Al/Mg 合金	NIST 1249 镍合金	ERM-EB385 纯铜
Li	3.66		
Be	1.28		
B		23	
Na	3		
Mg	9940	12	29.1
Al	988000	5682	28.6
Si	797	1200	(7.2)
P		134	12.9
S		6.4	31.3
Ca	7.3		
Ti	30.1	9590	3.83
V	44.4	338	
Cr	9	184720	9.81
Mn	30.7	1080	10.1
Fe	705	176930	45.4
Co		3371	6.93
Ni	24.4	532900	11.9
Cu	16.9	1402	999000
Zn	86		57.9
Ga	115.2	19	
As		13	11.4
Se			7.2
Zr	13.5	29	(< 7)
Nb		51960	
Mo		31120	
Ag			28.6
Cd	23.7		5.8
Sn	23.8	24	18.0
Sb		3.0	19.1
Te			10.0
Ta		27	
W		846	
Pb	34.7		11.3
Bi			5.81

校准和数据分析

为了能够使用玻璃基质标准品对金属 CRM 样品中的痕量元素进行准确的定量分析，本研究使用 100% 归一化校准功能 (ICP-MS MassHunter 从 5.2 版开始均包含此功能)。100% 归一化功能用于校正校准标样和样品之间剥蚀材料的质量差异，以及样品之间剥蚀率的变化。归一化功能首先确定每个样品中所有测量元素的原始浓度，在本研究中，使用 NIST 612 玻璃标准品进行校准。然后对实测浓度进行归一化，使所有测量元素之和等于 100%，从而校正样品和校准标样基质之间的剥蚀率差异。为了通过归一化提供准确的结果，分析元素列表中必须包含样品中的所有常量元素。

在许多样品类型中，元素都是以其单质形式存在，因此默认使用实测原始浓度计算每种元素的归一化浓度。然而，如果一种元素以氧化物或氟化物等特定化合物的形式存在，ICP-MS MassHunter 可以自动计算并应用特定化合物校正因子。例如，如果已知 Ca 以 CaO 形式存在，则可以将 Ca 元素的实测浓度换算为 CaO 的实际浓度。然后使用化合物浓度进行 100% 归一化，从而更准确地计算所有分析元素的总含量。浓度归一化至 100% 后，将校正浓度转换回元素含量，用于报告 ICP-MS 结果。化合物校正因子的设置只需要用户在 ICP-MS MassHunter 中的 100% 归一化校准表中输入实际的化合物，便可在归一化过程中进行转换。

结果与讨论

本研究使用 LA-ICP-MS 的 100% 归一化功能分析 3 种金属合金和纯金属 CRM 中的痕量元素，并使用 NIST 612 玻璃进行校正。从所有样品数据中扣除气体空白（背景）信号。图 1 显示了每种 CRM 中实测浓度经 100% 归一化后，相对于标准值的回收率。注意，各 CRM 认证的元素不同。

几乎所有回收率都在标准值的 80%–120% 之间，表明即使不使用基质匹配的校准标样，使用具有 100% 归一化功能的 LA-ICP-MS 也能获得出色的准确度。各图中的误差线显示了每个样品在单个位点依次进行三次重复分析的标准偏差 (SD)。BAM 310 Al/Mg 合金中大多数分析元素的 SD 低于 2%，NIST 1249 镍合金中大多数分析元素的 SD 低于 1%，获得了出色的精度。ERM-EB385 Cu CRM 中痕量元素的 SD 值较高，约为 5%，因为其中许多元素在纯 Cu 中以个位数 ppm 水平存在。

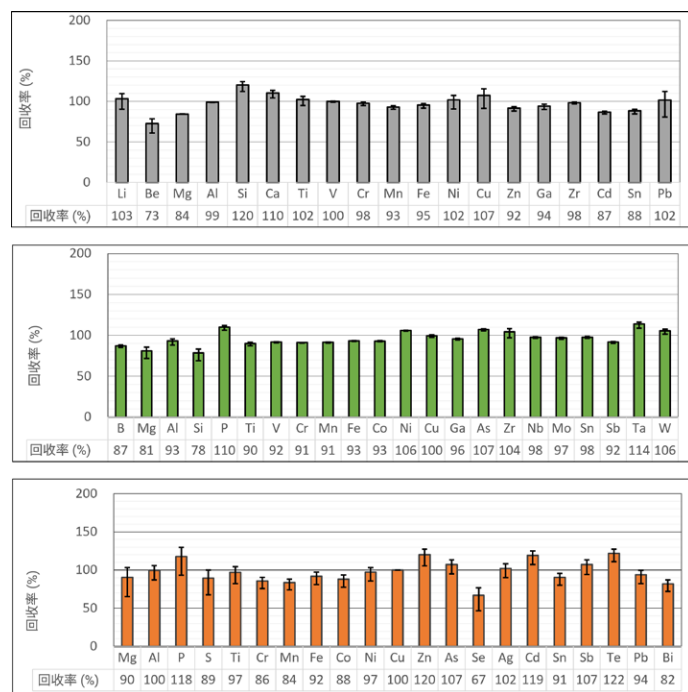


图 1. 以 NIST 612 为校准标样，使用 100% 归一化功能对以下金属 CRM 中的认证元素进行定量分析获得的回收率：BAM 310 Al/Mg 合金（上图）、NIST 1249 镍合金（中图）和 ERM-EB385 纯铜（下图）。NIST 1249 中的 S 和 ERM-EB385 中的 Si 因信噪比较低未显示数据

NIST 1249 镍合金 SRM 含有近 1% 的 Ti 和仅 12 ppm 的 Mg。Ti 的第二电离势相对较低，为 13.557 电子伏特 (eV)，因此形成了少量的双电荷离子 (M^{++})。四极杆质量过滤器根据离子的质荷比 (m/z) 分离离子，所以在四极杆质谱仪中双电荷离子会在其真实质量数的二分之一处出现。这意味着 Ti 的主要同位素 $^{48}\text{Ti}^{++}$ 的双电荷离子在 m/z 24 处出现，并与镁的主要同位素 $^{24}\text{Mg}^+$ 发生重叠。He KED 模式不能有效消除 M^{++} 干扰，而安捷伦 ICP-MS 系统使用高性能双曲面四极杆，可以在高分辨率设置 (峰宽 < 0.5 u) 下保持高离子传输效率。四极杆性能支持自动应用窄峰模式，允许使用 ICP-MS MassHunter 中的半质量校正功能校正 M^{++} 重叠。 M^{++} 校正常用于校正稀土元素和/或钷对 Zn、As 和 Se 的双电荷离子干扰^[10]。但校正算法也可用于其他 M^{++} 重叠，包括使用公式 1 所示的校正计算 $^{48}\text{Ti}^{++}$ 与 $^{24}\text{Mg}^+$ 的重叠。

$$Mc(24) = M(24) - M(24.5) \times 13.6 \quad \text{公式 1}$$

其中 Mc 为校正后的 Mg 信号 (计数)，M 为测量信号，括号中的数字为质量数，13.6 为同位素 ^{48}Ti 与 ^{49}Ti 的丰度比。通过测量 $^{49}\text{Ti}^{++}$ 在半质量位置 (m/z 24.5) 的信号，可以由已知同位素丰度计算得到 $^{48}\text{Ti}^{++}$ 在 m/z 24 处的影响。

通过数学校正计算并扣除 $^{48}\text{Ti}^{++}$ 对 $^{24}\text{Mg}^+$ 的影响，NIST 1249 镍合金中的 Mg 获得了良好的回收率，如图 1 (中图) 所示。

结论

生成具有代表性的多元素校准是 LA-ICP-MS 实现准确的固体定量分析的主要挑战之一。本研究使用全新的校准方法，通过 100% 归一化 (ICP-MS MassHunter 从 5.2 版开始均包含此功能) 准确分析金属合金和纯金属 CRM 中的认证元素。使用经充分表征但非基质匹配的 NIST 612 玻璃中的痕量元素标准品校准金属 CRM。所有元素均使用氦碰撞模式下的 Agilent 8900 ICP-MS/MS 进行分析，因此采集方法也适用于安捷伦单四极杆 ICP-MS。将 ICP-MS/MS 与飞秒激光剥蚀系统联用；飞秒剥蚀也有助于减小样品之间的剥蚀率差异。

具有 100% 归一化功能的 LA-ICP-MS 方法成功测定了 3 种不同金属 CRM 中的所有认证元素 (碳除外)。在从痕量 (个数 ppm) 水平到百分比级常量元素的浓度范围内，大多数元素的回收率为 80%–120%，实现了较高的准确度。全新的 100% 归一化功能大大简化了 LA-ICP-MS 应用的校准策略，解决了难以获得基质匹配固体校准标样的常见难题。

本研究概述的方法为金属和其他固体样品的直接元素分析提供了一种新的、简单有效的程序。归一化校准方法有望成为 LA-ICP-MS 的标准程序。

参考文献

1. Gonzalez, J. J., Laser Ablation–Based Chemical Analysis Techniques: A Short Review, *Spectroscopy*, **2017**, 32, 28–34
2. Liu, Y., Hu, Z., Li, M. et al., Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples, *Chin. Sci. Bull.*, **2013**, 58, 3863–3878
3. Pozebon, D. et al, Recent applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for biological sample analysis: a follow-up review, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2017**, 32, 890–919
4. Harte, P. et al, Adaptation and improvement of an elemental mapping method for lithium ion battery electrodes and separators by means of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Anal Bioanal Chem*, **2019**, 411, 581–589
5. Pisonero, J., Günther, D., *Mass Spectrometry Reviews*, **2008**, 27, 609–623
6. Koch, J. et al, Particle size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto- and nanosecond laser ablation of brass, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2004**, 19, 267–272
7. Gonzalez, J. J. et al, Assessment of the precision and accuracy of thorium (^{232}Th) and uranium (^{238}U) measured by quadrupole based inductively coupled plasma-mass spectrometry using liquid nebulization, nanosecond and femtosecond laser ablation, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2008**, 23, 229–234
8. Možná, V. et al, Quantitative analysis of Fe-based samples using ultraviolet nanosecond and femtosecond laser ablation-ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2006**, 21, 1194–1201

9. Jochum, K. P. *et al*, Determination of reference values for NIST SRM 610–617 glasses following ISO Guidelines, *Geostand Geoanal Res*, **2011**, 35, 397–429
10. Kubota, T., 使用安捷伦 ICP-MS MassHunter 简化双电荷离子干扰校正, 安捷伦出版物, [5994-1435ZHCN](#)

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com/chem/8900icp-qqq

本文中的信息、说明和指标如有变更, 恕不另行通知。

DE41847678

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2022
2022 年 12 月 8 日, 中国出版
5994-5540ZHCN

