

地球化学 LA-ICP-MS 元素分析技术

一、地球化学 LA-ICP-MS 元素分析技术概述

1. 技术原理

地球化学 LA-ICP-MS 元素分析技术是一种利用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, LA-ICP-MS) 进行元素分析的先进方法。其技术原理主要包括激光剥蚀和等离子体质谱两个核心步骤。在激光剥蚀过程中, 高能量的激光束被聚焦到样品表面, 瞬间将样品表面物质蒸发并转化为气态, 形成微小的气溶胶粒子。这些气溶胶粒子随后被引入到等离子体质谱仪中, 经过电感耦合等离子体的高温电离, 将气态原子转化为带正电荷的离子。等离子体质谱仪通过分析这些离子的质荷比 (m/z) 和丰度, 实现对样品中元素成分的定量分析。该技术具有高灵敏度和高精度的特点, 能够实现对样品中痕量元素的分析, 广泛应用于地质、环境、生物和材料科学等领域。

激光剥蚀过程涉及激光束与样品的相互作用，主要包括激光能量传递、样品蒸发和气溶胶形成等环节。激光能量传递是指激光束穿过样品表面时，将光能转化为热能，使样品温度迅速升高。当样品温度达到一定程度时，样品表面的物质开始蒸发，形成气态原子和分子。这些气态物质在离开激光斑点的过程中，由于热扩散、湍流混合和化学反应等因素，形成微小的气溶胶粒子。气溶胶粒子的形成过程对于后续的等离子体质谱分析至关重要，因为它直接影响到分析结果的准确性和可靠性。

等离子体质谱分析过程中，气溶胶粒子进入等离子体质谱仪，首先经过雾化器将气溶胶粒子进一步分散成更小的粒子。这些粒子随后进入等离子体炬中，被高温电离成带正电荷的离子。这些离子在电场和磁场的作用下，按照质荷比 (m/z) 的不同进行分离。分离后的离子进入检测器，通过测量其质荷比和丰度，实现对样品中元素成分的定量分析。LA-ICP-MS 技术具有多元素同时分析的能力，能够快速、准确地测定样品中的元素组成，为地球化学研究提供了强有力的工具。

2. 技术发展历程

(1) 地球化学 LA-ICP-MS 元素分析技术的起源可以追溯到 20 世纪 80 年代，当时激光剥蚀技术和电感耦合等离子体质谱技术分别独立发展。激光剥蚀技术起源于对材料表面分析的探索，而电感耦合等离子体质谱技术则是在等离子体

质谱技术的基础上发展起来的。随着技术的进步，两种技术逐渐结合，形成了 LA-ICP-MS 技术，为地球化学研究提供了新的手段。

(2)

20 世纪 90 年代, LA-ICP-MS 技术开始进入快速发展阶段。这一时期, 激光剥蚀和等离子体质谱技术的结合取得了显著进展, 使得 LA-ICP-MS 在地质学、环境科学、生物医学和材料科学等领域得到了广泛应用。此外, 随着激光剥蚀技术的改进, 如激光功率和聚焦方式的优化, 以及等离子体质谱仪性能的提升, LA-ICP-MS 技术的分析灵敏度和准确度得到了显著提高。

(3) 进入 21 世纪, LA-ICP-MS 技术继续快速发展, 技术水平和应用范围不断扩展。新型激光剥蚀系统和等离子体质谱仪的研制, 使得 LA-ICP-MS 技术能够实现对更复杂样品和更难检测元素的分析。同时, 随着数据分析方法和数据处理技术的进步, LA-ICP-MS 技术为地球化学研究提供了更为深入和全面的分析手段。此外, LA-ICP-MS 技术在环境监测、生物样品分析、考古学和地球化学勘探等领域也得到了广泛应用, 成为地球化学领域的重要技术之一。

3. 技术应用领域

(1) 地球化学 LA-ICP-MS 元素分析技术在地质学领域具有广泛应用。通过对岩石、矿物和沉积物的分析, 可以研究地球历史、成矿过程、地壳演化以及地球化学元素分布等。此外, 该技术在环境科学领域也发挥着重要作用, 可用于环境污染物分析、土壤和水体中元素分布研究, 以及对环境污染源进行追踪和评估。

(2)

在生物科学领域，LA-ICP-MS 技术被用于生物组织、细胞和生物大分子的元素组成分析。通过研究生物体内元素分布和含量变化，有助于揭示生物代谢过程、生物多样性和生物进化等生物学问题。此外，该技术在食品科学领域也有应用，如食品中重金属、微量元素等元素含量检测，保障食品安全。

(3) 在材料科学领域，LA-ICP-MS 技术可用于材料表面和内部元素分布分析，研究材料制备过程中的元素迁移、掺杂和析出等现象。该技术在半导体、陶瓷、金属合金等材料的研发和生产过程中具有重要意义。此外，LA-ICP-MS 技术在考古学、航空航天、能源等领域也有广泛应用，为相关领域的研究提供了强有力的技术支持。

二、激光剥蚀技术

1. 激光剥蚀原理

(1) 激光剥蚀原理基于激光能量在样品表面的集中作用。当激光束照射到样品表面时，光能迅速转化为热能，使样品表面温度迅速升高。由于样品内部与表面的热传导差异，表面温度迅速升高，而内部温度相对较低，导致样品表面物质受热膨胀、熔化甚至蒸发。这种热力学过程使得样品表面物质逐渐剥蚀，形成微小的气溶胶粒子。

(2) 激光剥蚀过程中，激光束的参数如功率、脉宽、重复频率等对剥蚀效果有重要影响。适当调整这些参数，可以控制剥蚀速率、剥蚀深度和剥蚀形态。例如，增加激光功率

可以提高剥蚀速率，但过高的功率可能导致样品表面烧蚀过度；适当缩短脉宽可以降低热影响区，提高分析精度；增加重复频率可以提高样品分析效率。

(3) 激光剥蚀过程中，气溶胶粒子的形成和传输对后续的等离子体质谱分析至关重要。气溶胶粒子的形成受激光剥蚀参数、样品性质和气体环境等因素影响。在实际应用中，需要优化激光剥蚀条件，以确保气溶胶粒子的稳定形成和传输。此外，激光剥蚀过程中，样品表面物质的蒸发、凝聚、化学反应等过程也会影响气溶胶粒子的性质，从而影响分析结果的准确性和可靠性。

2. 激光剥蚀系统组成

(1) 激光剥蚀系统主要由激光器、样品台、气体系统、光学系统和数据采集系统等组成。激光器是系统的核心部件，负责产生高能量的激光束，用于样品表面的剥蚀。常见的激光器类型包括 Nd:YAG 激光器、ArF 准分子激光器和 KrF 准分子激光器等。样品台用于固定和分析样品，通常配备有旋转、倾斜和 Z 轴移动等功能，以优化激光束与样品的相互作用。

(2) 气体系统是激光剥蚀系统中不可或缺的部分，主要负责提供激光剥蚀和等离子体质谱分析所需的气体。气体系统包括气体发生器、气体净化器、流量控制器和气体分配器等。在激光剥蚀过程中，气体系统提供惰性气体（如氩气、氦气等）作为载气，将剥蚀产生的气溶胶粒子输送到等离子体质谱仪。在等离子体质谱分析过程中，气体系统还提供冷却气体和辅助气体，以优化等离子体的形成和稳定。

(3)

光学系统是激光剥蚀系统的重要组成部分，负责将激光束聚焦到样品表面，并收集剥蚀产生的气溶胶粒子。光学系统包括透镜、光束整形器、光束引导系统和光束检测器等。透镜用于将激光束聚焦到样品表面，光束整形器用于调整激光束的形状和尺寸，光束引导系统用于引导激光束进入样品台，光束检测器用于监测激光束的强度和稳定性。光学系统的性能直接影响激光剥蚀效率和气溶胶粒子的质量。

3. 激光剥蚀操作方法

(1) 激光剥蚀操作前，首先需要对样品进行预处理，包括样品的切割、研磨和抛光等，以确保样品表面平整、无污染。然后，将处理好的样品固定在样品台上，并根据实验需求调整样品台的位置和角度。接下来，设置激光剥蚀参数，包括激光功率、脉宽、重复频率和气体流量等，以确保剥蚀过程稳定、可控。

(2) 在进行激光剥蚀时，启动激光器，使激光束聚焦到样品表面。通过控制样品台的运动，使激光束在样品表面进行扫描，从而实现样品的剥蚀。在剥蚀过程中，气体系统提供的载气将剥蚀产生的气溶胶粒子输送到等离子体质谱仪。为避免样品表面污染，剥蚀过程中需保持样品台和光学系统的清洁。此外，实时监测激光束的强度和稳定性，确保剥蚀过程的顺利进行。

(3)

激光剥蚀完成后，需要对剥蚀产生的气溶胶粒子进行等离子体质谱分析。将气溶胶粒子引入等离子体质谱仪，经过电离、分离和检测等过程，实现对样品中元素成分的定量分析。分析过程中，根据实验需求调整等离子体质谱仪的参数，如离子透镜电压、扫描速度和检测器灵敏度等。分析完成后，对数据进行分析和处理，得到样品中元素组成和含量等信息。整个激光剥蚀操作过程中，严格遵循实验规程，确保实验结果的准确性和可靠性。

三、电感耦合等离子体质谱技术

1. 等离子体质谱原理

(1) 等离子体质谱（Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS）是一种利用电感耦合等离子体作为离子源的高效分析技术。其工作原理是，首先将样品引入等离子体炬中，等离子体炬通过高频感应线圈产生强电磁场，将样品中的物质电离成带正电荷的离子。这些离子在等离子体炬中被加热到非常高的温度，使其达到电离和激发状态。

(2) 电离后的离子在磁场和电场的作用下，按照质荷比（ m/z ）进行分离。在 ICP-MS 中，通常使用磁场分析器（如扇形磁场分析器）来实现离子的分离。离子在磁场中受到洛伦兹力的作用，根据其质荷比的不同，在磁场中运动轨迹发生偏转，从而实现不同质荷比离子的分离。分离后的离子被引入检测器，检测器通常使用微通道板（Microchannel

Plate, MCP) 或硅离子计数器 (Silicon Ion Counter, SIC) 等, 以检测离子的数量。

(3)

检测到的离子信号被转化为电信号，并通过电子学系统进行放大、处理和记录。ICP-MS 的灵敏度很高，能够检测到样品中的痕量元素。此外，ICP-MS 具有多元素同时分析的能力，能够快速、准确地测定样品中的元素组成和含量。在地球化学、环境科学、生物医学和材料科学等领域，ICP-MS 技术因其高灵敏度和多元素分析能力而得到广泛应用。

2. 等离子体质谱仪结构

(1) 等离子体质谱仪主要由等离子体发生器、离子源、质量分析器、检测器和数据采集系统等部分组成。等离子体发生器是整个仪器的核心，它产生高温、高密度的电感耦合等离子体，作为样品的电离源。离子源位于等离子体炬内部，负责将样品中的物质电离成离子。

(2) 质量分析器是等离子体质谱仪的关键部件之一，它负责将电离后的离子按照质荷比 (m/z) 进行分离。常见的质量分析器包括四极杆质量分析器、扇形磁场分析器和飞行时间质量分析器等。四极杆质量分析器结构简单，操作方便，是目前应用最广泛的类型之一。扇形磁场分析器具有较高的分辨率和灵敏度，适用于高分辨率分析。飞行时间质量分析器则具有极高的分辨率，但结构复杂，对环境要求较高。

(3)

检测器是等离子体质谱仪的最终输出端，它用于检测分离后的离子并转换为电信号。常用的检测器有微通道板（MCP）和硅离子计数器（SIC）等。MCP 具有高灵敏度、低噪声和快速响应等特点，适用于检测低能离子。SIC 则具有较高的稳定性和较宽的检测范围，适用于检测中高能离子。数据采集系统负责收集和记录检测到的电信号，并将其转换为可用于分析的数值数据。整个等离子体质谱仪的结构设计旨在保证样品能够高效、准确地被分析，从而获得精确的分析结果。

3. 等离子体质谱分析过程

(1) 等离子体质谱分析过程始于样品的引入。样品通常以溶液形式注入等离子体炬中，在高温、高能的等离子体环境中，样品中的元素被电离成带正电荷的离子。这些离子随后通过等离子体质谱仪的离子源，进入质量分析器。

(2) 在质量分析器中，离子根据其质荷比 (m/z) 的不同被分离。分离后的离子束随后被引入检测器。检测器能够检测到每个离子的数量，并将这些信息转换为电信号。这些电信号经过放大、数字化处理后，由数据采集系统记录下来，形成质谱图。

(3) 获得的质谱图包含样品中所有元素的质荷比和相对丰度信息。通过分析这些数据，可以确定样品中存在的元素种类及其含量。在分析过程中，需要调整等离子体质谱仪的多个参数，如等离子体温度、气体流量、离子透镜电压等，

以优化分析条件，提高分析结果的准确性和灵敏度。分析完成后，对数据进行处理和解释，为后续的研究和应用提供科学依据。

四、LA-ICP-MS 系统组成与工作原理

1. 系统组成

(1)

地球化学 LA-ICP-MS 系统由多个关键组件组成，共同实现样品的激光剥蚀和元素分析。核心部件包括激光剥蚀系统、电感耦合等离子体质谱仪、样品台和气体系统。激光剥蚀系统负责将样品表面物质蒸发成气溶胶粒子，这些粒子随后被引入等离子体质谱仪进行检测。电感耦合等离子体质谱仪是系统的分析核心，负责对气溶胶粒子中的元素进行质谱分析。

(2) 样品台是系统的重要组成部分，它用于放置和固定样品，确保样品在激光剥蚀过程中能够稳定地接收激光束。样品台通常具备旋转、倾斜和 Z 轴移动等功能，以优化激光束与样品的相对位置和角度。气体系统为激光剥蚀和等离子体质谱分析提供必要的气体，包括载气、辅助气和冷却气，以保证剥蚀效率和等离子体的稳定性。

(3) 数据采集系统是 LA-ICP-MS 系统的另一个关键部分，它负责收集和分析质谱仪产生的数据。数据采集系统通常包括信号放大器、模拟-数字转换器（ADC）、计算机和相应的分析软件。信号放大器用于放大质谱仪检测到的微弱信号，ADC 将模拟信号转换为数字信号，计算机则负责处理和分析这些数据。此外，系统还配备了光学系统，用于引导激光束和收集气溶胶粒子，确保分析过程的顺利进行。

2. 工作原理

(1)

地球化学 LA-ICP-MS 的工作原理基于激光剥蚀与电感耦合等离子体质谱技术的结合。首先，激光剥蚀系统利用高能量的激光束照射样品表面，瞬间将样品表面物质蒸发并转化为气态，形成微小的气溶胶粒子。这些气溶胶粒子携带了样品中的元素信息，随后被引入到电感耦合等离子体质谱仪中。

(2) 在电感耦合等离子体质谱仪中，气溶胶粒子进入等离子体炬，并被高温电离成带正电荷的离子。这些离子在电场和磁场的作用下，按照质荷比 (m/z) 的不同进行分离。分离后的离子束随后被引入检测器，检测器能够检测到每个离子的数量，并将这些信息转换为电信号。

(3) 数据采集系统负责收集和记录检测到的电信号，通过计算机和相应的分析软件对数据进行处理和解释。分析软件能够根据质谱图识别样品中的元素种类及其含量，从而实现样品中元素成分的定量分析。整个工作原理确保了 LA-ICP-MS 技术在地球化学、环境科学、生物医学和材料科学等领域的广泛应用，为相关研究提供了强有力的技术支持。

3. 系统优势

(1) 地球化学 LA-ICP-MS 系统具有显著的优势，其中之一是其高灵敏度和高精度的分析能力。该系统能够检测到样品中的痕量元素，并且通过优化实验参数，可以实现极高的分析精度。这种高灵敏度和精度的结合，使得 LA-ICP-MS 在地球化学研究中能够提供关于元素分布和演化的详细信息。

(2)

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。

如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/806114151115011020>