

[研究快报]

激光电离飞行时间质谱用于矿石表面元素成像

黄荣夫¹, 邹冬璇², 张伯超², 弓振斌¹, 杭 纬^{1,2}, 何 坚³, 黄本立²

(1. 厦门大学海洋与环境学院, 近海海洋环境科学国家重点实验室; 2. 化学化工学院化学系, 分析科学重点实验室;
3. 物理与机电工程学院机电工程系, 厦门 361005)

关键词 激光电离; 飞行时间质谱; 元素成像; 矿石

中图分类号 O657

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2010)11-2113-03

高功率密度激光电离飞行时间质谱法(Laser ionization time-of-flight mass spectrometry, LI-TOF-MS)是一种先进的固体元素直接分析法. 与传统的固体分析方法相比, 其样品前处理简单、分析速度快, 而且消耗样品量少、无毒、绝对灵敏度高, 已广泛应用于地质、环境等领域^[1~3]. 与同类的固体直接分析法相比, 激光电离飞行时间质谱法具有谱图干扰少, 可同时分析金属和非金属元素以及多元素同时检测等优点^[3,4]. 与传统的固体消解元素分析法相比, 固体元素直接分析法可用于非均匀样品的表面元素成像分析^[5]. 本文在自行研制的 LI-TOF-MS^[6]的基础上, 发展了新的 LI-TOF-MS 固体元素成像分析系统, 并在优化了的实验条件下, 对辉锑矿矿石样品(主要成分为 Sb_2S_3) 的表面进行了元素分析, 得到了 Sb, S, Si, Al, K, Ca 和 Fe 等元素的表面成像图. 矿石表面或截面的元素成像(或分布)对矿石乃至矿床的形成过程及分布特征等的研究具有很大的参考价值, 在地质学上具有重要意义^[7].

1 实验部分

在实验室自行研制的 LI-TOF-MS(其结构和电参数见参考文献[6])的基础上, 发展了 LI-TOF-MS 元素成像分析系统. 整个系统主要由点阵扫描程序主导控制, 检测流程见图 1, 主要参数见表 1.

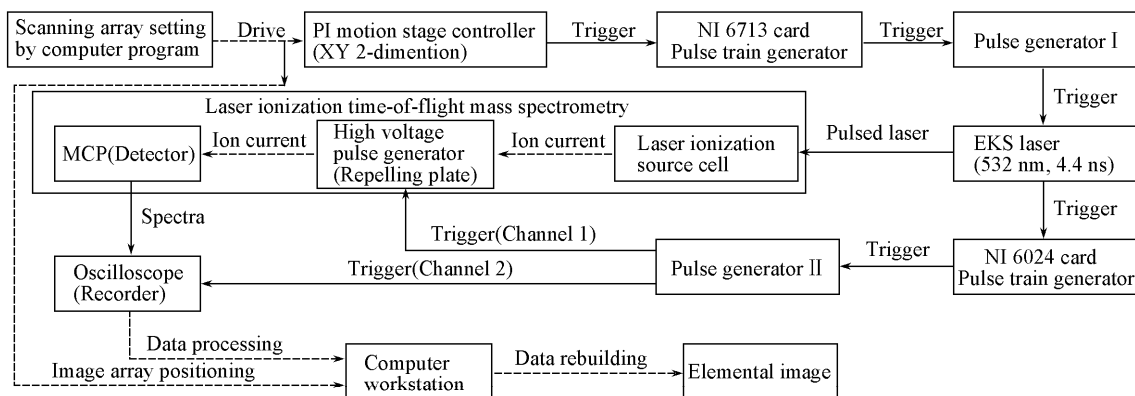


Fig. 1 Measurement procedure of the surface elemental imaging system associated with the laser ionization time-of-flight mass spectrometry

将样品固定在置于离子源内部的微移动平台上, 控制二维微移动平台(Physik Instrumente GmbH & Co. KG, 移动精度为微米级)以点阵扫描的方式运动. 微移动平台每发生一格位移, 控制器就会产生一个脉冲, 触发 NI 6713 控制卡(National InstrumentsTM), 产生的脉冲串通过外触发方式控制激光器(EKSPLA)发出激光束(脉冲发生器 I 在中间起脉冲增幅的作用), 脉冲激光打到固定在微移动平台上

收稿日期: 2010-07-02.

基金项目: 厦门大学海洋环境学院博士后启动经费资助.

联系人简介: 弓振斌, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事海洋分析化学研究. E-mail: zhong@xmu.edu.cn

杭 纬, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事质谱研制及应用研究. E-mail: weihang@xmu.edu.cn

的样品表面,产生的离子流通过离子光学系统和飞行时间质量分析器,最后被微通道板(MCP)检测到,由示波器采集记录其输出的信号.同时,激光器的同步输出脉冲触发NI 6024控制卡(National InstrumentsTM),产生的脉冲与触发脉冲发生器II串接,脉冲发生器II的作用包括脉冲增幅和产生两路同步脉冲输出,其中一路(Channel 1)控制加在推斥板上的高压推斥脉冲,另一路(Channel 2)控制示波器进行数据采集.由于离子源空间限制,选择尺寸小于 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的辉锑矿矿石样品,对其上下两面稍加抛磨,矿石薄片的厚度约 4 mm .用丙酮擦洗样品表面,以确保实验中样品表面不会引入干扰.

Table 1 Typical operating parameters of the elemental imaging system

Laser pulse frequency/Hz	10	Scanning array size	100 spot \times 75 spot
Laser wavelength/nm	532	Laser pulses per spot/pulse	40
Laser pulse duration/ns	4.4	Spot diameter/ μm	60
Laser irradiance/($\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$)	4×10^{10}	Repelling pulse voltage/V	450
Source pressure/Pa	700	Accelerating voltage/V	-2400
Imaging area	$6.0\text{ mm} \times 4.5\text{ mm}$		

2 结果与讨论

图2(A)为辉锑矿矿石样品的质谱图,该谱图由激光扫描点阵中间区域(第50行共75个点)的谱图累加所得,扫描区域同时包括了样品表面有金属光泽和无金属光泽的区域.图2(B)是图2(A)的局部放大图,以观察谱图中的微信号.辉锑矿的主要成分是 Sb_2S_3 ,在图2上可观察到Sb和S及Si,Al, K, Ca, Fe等元素的信号,这些元素的各种同位素峰的丰度与理论值匹配得很好.

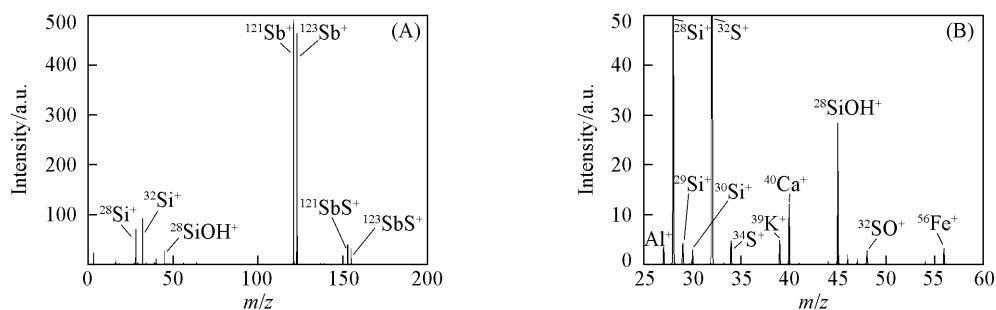


Fig. 2 Accumulated mass spectrum of the middle part (line 50) of the imaging area (A) on the surface of the stibnite sample and magnified at mass range 25–60 (B)

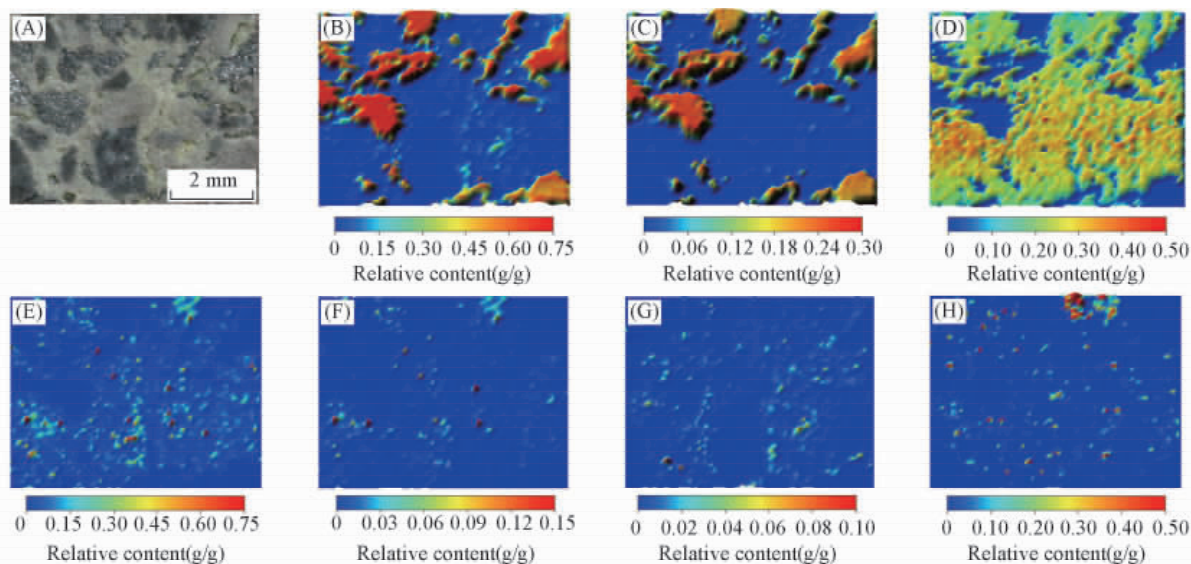


Fig. 3 Photograph of the imaging area of stibnite sample (A) and elemental images of Sb (B), S (C), Si (D), Al (E), K (F), Ca (G) and Fe (H)

对在质谱图中观察到的元素(Sb, S, Si, Al, K, Ca, Fe)采用计算程序作出其成像图,并与样品表面的照片对照(见图3,图中用颜色表示元素含量).从图3(A)~(C)可见,辉锑矿矿石样品表面呈现金属光泽的区域是其主成分 Sb_2S_3 集中的地方,Sb与S的元素成像基本吻合且检测到的元素含量与

Sb₂S₃ 接近; 而无金属光泽区域的主要成分是 Si 元素 [图 3(D)], 图 3(B) 和(D) 呈互补关系. 未发现其它金属的分布与 Si 元素相同, 因此 Si 的存在形态应以 SiO₂ 为主. Al, K, Ca 和 Fe 等元素在样品表面的分布无特别规律 [图 3(E) ~ (H)], 主要分布在以 SiO₂ 为基体的区域. 未检测到其它非金属元素存在, Al, K, Ca 和 Fe 等元素的存在形式应以氧化物或硅酸盐形式为主. Al 和 K 在二维空间的分布上具有一定相似性, 其原因可能是在矿石的形成过程中, Al 和 K 的化合物作为包含物共同沉积.

对图 3 中检测到的元素含量进行无标样半定量分析计算, 其主要依据是在较高的激光功率(> 10¹⁰ W/cm²) 作用下, 分馏效应的影响几乎可忽略, 各种元素的相对灵敏因子接近一致^[8]. 因此, 可用谱图中离子的峰面积与总离子流强度的比值代表相对摩尔浓度, 进行无标样半定量浓度计算, 公式如下:

$$w_j = \sum_i A_{ij} M_{ij} / \sum_j \sum_i A_{ij} M_{ij}$$

式中, A_{ij} 表示元素 j 的第 i 个同位素峰的强度(峰面积), M_{ij} 表示元素 j 的第 i 个同位素的摩尔质量, w_j 表示元素 j 的质量分数.

参 考 文 献

- [1] HE Jian(何坚), HUANG Rong-Fu(黄荣夫), YU Quan(余泉), HANG Wei(杭纬), HUANG Ben-Li(黄本立). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2009, **30**(1): 57—59
- [2] Tong Q., Yu Q., Jin X., He J., Hang W., Huang B.. J. Anal. At. Spectrom. [J], 2009, **24**(2): 228—231
- [3] Yu Q., Chen L., Huang R., Hang W., He J., Huang B.. TrAC-Trends Anal. Chem. [J], 2009, **28**(10): 1174—1185
- [4] Li L., Zhang B., Huang R., Hang W., He J., Huang B.. Anal. Chem. [J], 2010, **82**(5): 1949—1953
- [5] McDonnell L. A., Heeren R. M. A.. Mass Spectrom. Rev. [J], 2007, **26**(4): 606—643
- [6] He J., Huang R., Yu Q., Lin Y., Hang W., Huang B.. J. Mass Spectrom. [J], 2009, **44**(5): 780—785
- [7] Large R. R., Danyushevsky L., Hollit C., Maslennikov V., Meffre S., Gilbert S., Bull S., Scott R., Emsbo P., Thomas H., Singh B.. Econ. Geol. [J], 2009, **104**(5): 635—668
- [8] Yu Q., Huang R., Li L., Lin L., Hang W., He J., Huang B.. Anal. Chem. [J], 2009, **81**(11): 4343—4348

Elemental Imaging of Mineral Surface by Laser Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry

HUANG Rong-Fu¹, ZOU Dong-Xuan², ZHANG Bo-Chao², GONG Zhen-Bin^{1*},
HANG Wei^{1, 2*}, HE Jian³, HUANG Ben-Li²

- (1. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, College of Oceanography and Environmental Science;
2. Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Analytical Sciences;
3. Department of Mechanical & Electrical Engineering, College of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract An elemental imaging system was developed based on the high irradiance laser ionization time-of-flight mass spectrometry(LI-TOF-MS), which could be applied to analyze all elements simultaneously and sensitively, including metals and non-metals. A stibnite sample was analyzed and elemental images of Sb, S, Si, Al, K, Ca, and Fe were subsequently acquired. Standardless semi-quantitation of detected elements on the stibnite surface was thus performed and the results indicate that the surface elemental imaging system associated with the LI-TOF-MS was a promising tool for elemental imaging of solid surface and standardless elemental semi-quantitation.

Keywords Laser ionization; Time-of-flight mass spectrometry; Elemental imaging; Mineral

(Ed.: I, K)