

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520100153637

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

激光电离飞行时间质谱仪用于瓷片和中华
卷柏大孢子的元素检测及多元素成像分析
Elemental Detection and Multi-elemental Imaging Analysis
of Porcelain Shards and Megaspores of *Selaginella Sinensis*
via Laser Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry

邹冬璇

指导教师姓名: 黄本立 院士

杭 伟 教授

专 业 名 称: 分 析 化 学

论文提交日期: 2014 年 05 月

论文答辩时间: 2014 年 05 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2014 年 05 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 前言	- 1 -
1.1 固体样品直接元素分析的方法和意义	- 1 -
1.2 固体样品表面元素成像分析的概述	- 3 -
1.2.1 X 射线荧光光谱分析法.....	- 3 -
1.2.2 质子诱导 X 射线荧光分析法.....	- 4 -
1.2.3 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱.....	- 4 -
1.3 本论文的研究背景及意义	- 6 -
1.3.1 瓷片的元素分析.....	- 7 -
1.3.2 孢子的元素分析.....	- 8 -
参考文献	- 12 -
第二章 激光电离飞行时间质谱仪及元素成像分析系统的介绍.- 25 -	
2.1 LI-TOFMS 的原理结构.....	- 25 -
2.1.1 激光电离的原理.....	- 25 -
2.1.2 飞行时间质谱的原理.....	- 30 -
2.1.3 激光电离飞行时间质谱仪的结构.....	- 35 -
2.2 LI-TOFMS 元素成像分析系统.....	- 38 -
2.2.1 质谱成像分析的现状.....	- 38 -
2.2.2 LI-TOFMS 元素成像分析系统的建立	- 38 -
参考文献	- 44 -
第三章 激光电离飞行时间质谱仪用于瓷片和卷柏孢子的元素检测 及多元素成像分析	- 50 -
3.1 LI-TOFMS 元素成像体系的初步调试.....	- 50 -
3.1.1 二维点阵位置的调试.....	- 50 -

3.1.2 质谱检测强度范围的测试.....	- 52 -
3.2 LI-TOFMS 用于瓷片中元素的检测及多元素成像分析.....	- 54 -
3.2.1 实验仪器与试剂.....	- 55 -
3.2.2 北宋龙泉青瓷瓷片和仿古青瓷瓷片中元素的检测.....	- 57 -
3.2.3 明代青花瓷瓷片表面多元素成像分析.....	- 61 -
3.3 LI-TOFMS 用于中华卷柏大孢子表面元素的检测.....	- 66 -
3.3.1 实验设备与试剂.....	- 66 -
3.3.2 样品的制备.....	- 66 -
3.3.3 实验结果.....	- 67 -
参考文献	- 70 -
第四章 结论与展望	- 75 -
4.1 本研究取得的成果	- 75 -
4.1.1 LI-TOFMS 用于瓷片中元素的检测和多元素成像分析	- 75 -
4.1.2 LI-TOFMS 用于中华卷柏大孢子的元素检测	- 75 -
4.2 展望	- 76 -
参考文献	- 76 -
已发表论文	- 78 -
致 谢.....	- 79 -

Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	III
Chapter 1. Preface.....	1
1. 1 The techniques and significance of direct solid analysis	1
1. 2 Introduction to elemental imaging analysis of solid surface.....	3
1.2.1 X-Ray fluorescence.....	3
1.2.2 Proton induced X-ray emission.....	4
1.2.3 Laser ablation–inductively coupled plasma mass spectrometry.....	4
1. 3 The background and significance of this study	6
1.3.1 Elemental analysis of porcelain shards	7
1.3.2 Elemental analysis of spores.....	8
Reference	12
Chapter 2. Introduction to LI-TOFMS and the elemental imaging analysis system	25
2. 1 Principles and structure of LI-TOFMS	25
2.1.1 Principles of laser ionization.....	25
2.1.2 Principles of TOFMS	30
2.1.3 Stucture of LI-TOFMS	35
2. 2 Elemental imaging analysis system based on LI-TOFMS.....	38
2.2.1 Research status of imaging analysis by mass spectrometry	38
2.2.2 The development of elemental imaging analysis system based on LI-TOFMS	40
Reference	44
Chapter 3. Elemental detection and multi-elemental imaging analysis of porcelain shards and selaginella sinensis megaspores by LI-TOFMS.....	50

3. 1 Preliminary test of LI-TOFMS elemental imaging analysis system.....	50
3.1.1 Preliminary test of two - dimensional lattice position	50
3.1.2 The range test for detection intensities of LI-TOFMS.....	52
3. 2 Elemental detection and elemental imaging analysis of porcelain shards by LI-TOFMS.....	54
3.2.1 Reagent and instruments	55
3.2.2 Elemental detection of Longquan celadon shard made in Song Dynasty and the imitaion of ancient celadon shard	57
3.2.3 Multi-elemental imaging analysis of a piece of blue and white porcelain shard made in Ming Dynasty	61
3. 3 Elemental analysis of selaginella sinensis megaspores by LI-TOFMS ...	66
3.3.1 Instuments and reagent	66
3.3.2 Sample preparation	66
3.3.3 Experimental results.....	67
Reference	70
Chapter 4. Summary and prospectives.....	75
4. 1 Summary.....	75
4.1.1 Elemental imaging analysis of mineral samples by LI-TOFMS.....	75
4.1.2 Elemental detection of selaginella sinensis megaspores by LI-TOFMS	75
4. 2 Prospectives	76
Reference	76
Publications	78
Acknowledgements.....	79

摘要

在矿石、冶金、考古、半导体工业等领域，固体样品表面的直接元素分析具有十分重要的意义。目前，对固体的元素分析大多数采取溶液进样的形式，再利用原子吸收光谱法（Atomic absorption spectroscopy, AAS）、电感耦合等离子体质谱法（Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-MS）、电感耦合等离子体原子发射光谱法（Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES）和一系列方法实现固体样品的元素成分检测。通常，这些分析方法需要进行样品的消解，样品的消解过程不仅耗时、复杂，而且还可能引入新的污染。而激光电离飞行时间质谱法（Laser ionization time-of-flight mass spectrometry, LI-TOFMS）作为一项在固体样品直接分析领域非常重要的技术，以其多种优势而见长。

与传统的分析方法相比，激光电离飞行时间质谱法具有多种优势。如样品前处理简单、样品消耗量少、分析速度快、减少有毒溶剂对环境的污染，绝对灵敏度高、免除了样品溶解过程中产生的污染和待测元素损失等问题。激光电离飞行时间质谱法已被广泛用于地质、冶金、环境等领域。与同类的质谱分析法相比，激光电离飞行时间质谱法可以做到金属元素和非金属元素均能得以检测、多元素同时分析以及较少的谱图干扰。此外，与其它固体消解、溶液进样的传统元素分析法相比，激光电离飞行时间质谱法亦可用于非均匀样品表面的多元素成像分析。

本篇论文分为以下四个章节：

第一章：对当前固体元素检测和元素成像分析的方法进行较为详细的总结，介绍了利用激光电离飞行时间质谱仪进行固体表面元素检测和元素成像分析的研究背景及意义；

第二章：介绍了实验室自主研发的激光电离飞行时间质谱仪的结构、原理，并且对在此基础上自主搭建的二维元素成像分析体系进行了概述；

第三章：将本次的研究工作分为两个部分。第一部分介绍了激光电离飞行时间质谱仪对一块龙泉青瓷瓷片和一块仿青瓷瓷片样品进行表面元素检测，比较两种瓷片的胎体和釉面中所含元素的种类及含量所存在的差异；并且选择了一块明

代青花瓷瓷片作为样品，对其表面进行多元素成像分析，获得 Na, Mg, Al, Si, P, Ca, K, Co, Mn, Fe, Ni, Ba, Cu, Zn 和 Rb 的元素成像图。第二部分介绍了在 CCD 摄像机 (CCD camera, TS07550C, Cewei Optics, China) 的实时拍摄下，保证了激光能够准确作用在样品表面，本研究尝试利用实验室的激光电离飞行时间质谱仪对中华卷柏大孢子的样品表面进行元素分析，并且取得了初步的实验分析结果。

第四章：对激光电离飞行时间质谱仪用于固体样品表面的元素检测及多元素成像分析的研究进行总结，并对下一部分相关的工作进行了展望。

关键词：固体直接分析；激光电离；飞行时间质谱；元素成像；半定量；瓷片；孢子

Abstract

Elemental directly analysis of solids plays an important role in mineral, metallurgy, geochemistry, archaeology, semiconductor industry and many other fields. Currently, the elemental determination of solids has been conducted by solution-based analytical techniques, which are associated with the risk of sample contamination and require complicated time-consuming sample-preparation procedures. And then qualitative or quantitative analysis of each component is conducted using atomic spectrometry or mass spectrometry such as atomic absorption spectroscopy (AAS), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). As one of the most advanced and powerful methods for the direct detection of the elemental composition, laser ionization time-of-flight mass spectrometry (LI-TOFMS) possesses many advantages.

Compared with other solids elemental direct analytical methods, LI-TOFMS has the advantages of low detection limits, low interferences, and isotope analyzing ability. Unlike traditional laser ionization mass spectrometry, LI-TOFMS system is capable of direct solid analysis as well as standard less semi-quantitation of all elements sensitively and simultaneously, including metals and non-metals. Solids elemental direct analysis can also be applied in elemental imaging of solid sample surface.

This paper is divided into four chapters:

Chapter 1 summarizes the background of methods for elemental detection and elemental imaging analysis of solids at present in detail, and presents the background and profound significance of this project.

Chapter 2 describes the principle and structure of LI-TOFMS, and then firstly introduces an elemental imaging system, which is developed based on the LI-TOFMS.

Chapter 3 shows the application of LI-TOFMS and its imaging system in the elemental analysis of solid samples. An elemental imaging method using LI-TOFMS

system was developed for the simultaneous detection of all metal and nonmetal elements. The instrument control and data processing were realized by self-developed programs. In this study, a piece of Longquan celadon shard made in Song Dynasty and a piece of an imitation of ancient celadon shard were collected. An application of LI-TOFMS in elements detection of the body and glaze of both porcelain shards was presented. The elemental analysis results of both shards were found to be different. Also, a piece of blue and white porcelain shard of Ming Dynasty was analyzed and the elemental images of Na, Mg, Al, Si, P, Ca, K, Co, Mn, Fe, Ni, Ba, Cu, Zn and Rb were subsequently acquired by a surface elemental imaging system. And megaspores of *selaginella sinensis* (Desv.) spring were analyzed by LI-TOFMS while a CCD camera (TS07550C, Cewei Optics, China) was introduced to monitor the whole analytical process to ensure the laser-megaspore interaction.

Chapter 4 is subjected in the conclusion and problems existed in the elemental analysis and elemental imaging of solid samples by LI-TOFMS. Also, the researches need to be done in the future are advised.

Key Words: Solid direct analysis; Laser ionization; Time-of-flight mass spectrometry; Elemental imaging; Semi-quantitation; Porcelain shard; Spore

第一章 前言

1.1 固体样品直接元素分析的方法和意义

在需要进行元素含量分析的样品中, 固体样品占到了很大的一个比例, 因此利用现代分析仪器对元素含量为痕量水平甚至超痕量水平的固体样品进行直接分析是一项非常重要的工作^[1-3]。与传统的检测方法相比, 固体样品元素直接分析技术有其显著的优势: 需要较少甚至无需样品前处理 (特别是难溶解、难消解的有毒样品)、样品的消耗量少、分析样品速度快、不引入样品前处理过程中带来的污染^[4]。目前光谱法和质谱法在固体样品直接元素分析中均有应用。

当辐射能量与物质相互作用时, 物质内部电子将发生能级跃迁, 形成了发射、吸收或者散射的现象, 对由此产生的波长及其强度进行测定分析的方法称为光谱分析法。常见光谱分析的技术有: X 射线荧光光谱分析法 (X-ray fluorescence spectrometry, XRF)、质子诱导 X 射线荧光分析法 (Proton induced X-ray emission, PIXE)、激光诱导击穿光谱分析法 (Laser induced breakdown spectroscopy, LIBS) 等等^[5-10]。其中, 激光诱导击穿光谱分析法作为一种固体直接分析的方法, 其样品准备简单并且对样品的破坏性小, 但是由于环境因素以及激光能量对它的激发条件影响显著, 而致使其测量的精密度较差^[11]; 而 X 射线荧光光谱分析法、质子诱导 X 射线荧光分析法通常存在着复杂的光谱干扰、较高的背景噪音以及较低的灵敏度^[12]。

质谱法在固体表面元素检测中的应用十分广泛。在这些分析方法中, 最常见的有: 激光溅射电感耦合等离子体质谱 (Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, LA-ICP-MS)、二次离子质谱 (Secondary ion mass spectrometry, SIMS)、辉光放电质谱 (Glow discharge mass spectrometry, GDMS) 和激光电离质谱 (LIMS) ^[13-19]。其中, LA-ICP-MS 分析法在生物切片组织的多元素成像分析、矿物样品表面的元素成像分析、大气颗粒物的表面分析均有文献报道^[20-21]。LA-ICP-MS 是一种新型的固体样品分析技术, 它产生于上个世纪 80 年代中后期。在 LA-ICP-MS 中, 激光通过光学透镜的聚焦照射在固体样品表面, 使得样品表层的物质被原子化 (一些原子发生离子化), 载气 (通常是氦气) 把产生的原子

和离子一起送至 ICP 的中心石英管内，而后传输至 ICP 的焰炬，形成了等离子体，这时等离子体再由接口被导入质谱，通过质谱的质量分析，从而最后得到样品各元素的组成及其含量。LA-ICP-MS 确保了多元素的同时分析，并且具有较高的灵敏度。但是 LA-ICP-MS 在检测低质量数元素时（相对原子质量小于 80）会存在严重的干扰，且其对非金属元素的灵敏度较低；另外在分析过程中需要消耗大量的惰性气体^[22-23]。SIMS 分析技术的检测灵敏度很高，能够检测出包含 H 和 He 在内的全部元素以及其同位素，能够实现样品表面微区的化学成分分析以及样品纵深的剖析^[22]。SIMS 在矿物表面组成成分的成像分析以及在牙质、牙珐琅质中锶元素的成像分析中的应用被报道^[24-25]，但 SIMS 也同样存在着一些局限性，如识谱困难，存在严重的基体效应以及缺乏合适的基体标准物而常造成定量分析的困难。作为能够对固体的导电材料直接进行痕量和超痕量元素分析的最有效方法之一，GDMS 是在上千伏特电压的条件下，利用惰性气体（通常选用氦气，约 10~150 Pa 的压强）电离产生的离子撞击样品表面，使得其发生溅射过程，溅射产生的样品原子将扩散到等离子体中，得到进一步的离子化，进而被质谱分析器收集检测。辉光放电属于低压放电，放电产生的大量电子以及亚稳态惰性气体的原子均与样品的原子发生频繁碰撞，使得样品被极大地溅射和电离^[18, 26-27]。GDMS 和 LA-ICP-MS 一样，尽管有反应碰撞池或碰撞分解池减轻干扰效应，但仍易受到气体和多原子的干扰^[28]。

大多数的固体直接分析技术都需要标准固体样品来校准标准曲线而实现未知样的定量分析，这些固体标样必须同时满足这些条件：与待测固体样品有相匹配的基体；包含所有需要检测的元素，并且要求这些元素的含量都在合适的范围之内。然而适合的固体标样很难获得、配制麻烦、制取的代价很高，这就限制了固体直接分析技术的应用^[29-30]。因此在分析化学领域，无标样的固体直接分析技术引起越来越多的关注。

在上述的这些质谱技术中，激光电离质谱法（Laser ionization mass spectrometry, LIMS）有潜力进行无标样的固体直接分析，它与其它的分析技术相比有许多优势^[31-32]。其优势包括：对于任何的固体包括导体、半导体、绝缘体、甚至粉末状固体，只要激光能够剥蚀，这些样品就能够被检测；与 SIMS 和 LA-ICP-MS 相比较，LIMS 仪器设备相对更简单且基体效应小；另外和

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库