

ICP 光源的激光烧蚀固体样品引入方法进展

陈金忠, 郑杰, 梁军录, 苏红新, 李光, 魏艳红

河北大学物理科学与技术学院, 河北保定 071002

摘要 根据近几年来国内外的有关文献,叙述了 ICP 光源的激光烧蚀固体进样方法的研究进展及其在物质成分分析中的应用。着重阐述了激光输出特性(输出波长、脉冲宽度、重复频率、能量密度)和环境气氛(氦气、氩气)对样品烧蚀过程的影响,讨论了激光烧蚀室、气溶胶传输管道及样品引入改进装置在蒸发物质被传输到 ICP 光源过程中的作用。获得较小而均匀的气溶胶颗粒和稳定高效地将烧蚀物质输送到 ICP 是完善激光烧蚀固体进样技术的关键环节,元素分馏效应及蒸发物沉积是影响分析性能的重要因素。作为实际例子,也讨论了激光烧蚀固体进样电感耦合等离子体发射光谱法/质谱法在金属、玻璃、有机物及其他样品分析方面的应用,对分析方法的准确度、精密性、检出限和灵敏度进行了简要论述。

关键词 电感耦合等离子体; 固体取样; 激光烧蚀; 气溶胶

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)10-2843-05

引言

ICP 光源是一种很好的原子化源、离子化源和激发源。用它做光谱分析具有检出限低、精密度高、基体效应干扰小等优点,因此被广泛应用于环境科学、材料科学、生命科学、地质分析、冶金分析等领域。多年来,人们使用 ICP 光源多采用溶液样品引入方法,如果采用固体样品引入方法,则具有溶液法无可比拟的优点:避免了复杂、费时的湿法化学消解过程;样品预处理简单,再次污染的概率小;提高了进样效率,增强了实际检测能力等。

在 ICP 光源固体进样方法研究方面,目前多采用激光烧蚀技术^[1-3]、电热蒸发技术^[4,5]和悬浮液进样技术^[6,7],也采用过直接样品插入^[8]、粉末固体进样和电弧火花烧蚀进样技术等。本文将围绕近年来激光烧蚀进样技术的发展现状,结合其与等离子体光谱法/质谱法在物质成分分析领域的应用,对 ICP 激光烧蚀固体进样研究做一简要概述。

1 ICP 光源的激光烧蚀固体进样技术

ICP 光源的激光烧蚀固体进样是将峰值功率很高的脉冲激光聚焦到样品表面,在极短的时间里使表面局部达到很高的温度,促使试样迅速熔化蒸发,然后用载气将蒸发物输送到 ICP 的方法,具有操作简单,适应样品种类广泛,可进行

微区微量分析等明显优点。

1.1 激光输出特性对样品烧蚀过程的影响

激光的波长、脉宽、重复频率和作用于物质表面的激光能量密度都是决定样品烧蚀效果的主要因素;固体样品的热学和光学性质也会影响到试样对激光能量的吸收,进而导致烧蚀过程有所不同^[9-13]。

激光能量密度的变化对样品烧蚀过程的影响最大。Schultheis^[14]等研究表明,在激光能量和烧蚀孔径较小的条件下,所产生的气溶胶的体积也较小。Koch^[15]等利用调啁啾脉冲放大钛蓝宝石近红外飞秒激光系统(795 nm, 100 fs, 10 Hz, 焦斑 50 μm)烧蚀硅玻璃样品时发现,在能量密度大于 5 J·cm⁻²时,气溶胶中的 Zn, Ca, Ba, Pb 等粒子的组成比例与样品相符,典型偏差为 5%~10%。而当小于 5 J·cm⁻²时,偏差加大,证明元素分馏效应加剧。而且随着能量密度的增大,μm 量级颗粒所占比例明显降低,颗粒尺寸减小。Dubois^[16]等利用激光烧蚀电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)分析含 Al 催化剂时发现,当能量密度从 25 mJ 开始增大时,信号强度随之增大;到 40 mJ 时,达到最大,之后缓慢下降至稳定不变。Bian^[17]等认为,激光能量密度对样品烧蚀效果的影响需要逐一测试。实验证明,对光透明样品,需要用高能量密度的激光来达到烧蚀效果。对低熔点、高导热性的金属,如 Al,即使在飞秒激光条件下也要用低能量密度,否则融化层溅射会先于熔穴区的蒸发,从而产生大量的较大尺寸颗粒,影响分析准确度。所以,通过适当调整激光

收稿日期: 2008-10-08, 修订日期: 2009-01-12

基金项目: 河北省自然科学基金项目(A2006000951)资助

作者简介: 陈金忠, 1954 年生, 河北大学物理科学与技术学院教授

e-mail: chenjinzhongcn@126.com

能量密度,可以减少大颗粒的产生,改善传输效率,减少分析信号的噪声^[18]。

激光波长也是影响样品烧蚀效果的重要因素。Mason^[19]等研究发现,用短波长激光(193 nm)烧蚀可以使颗粒尺寸减小,从而降低了分析样品的检出限。Bian^[17]等对不同材料的烧蚀性质研究表明,对光透明样品,需要使用对样品不透明的波长的激光来达到烧蚀效果。例如,对玻璃样品可采用小于 300 nm 的激光烧蚀;对石英和氟石应采用小于 200 nm 的激光。Gonzalez^[20]等研究表明,由于短波长激光的使用,降低了基体效应,增大了分析浓度的线性动态范围。

激光脉冲宽度对样品烧蚀产生的气溶胶颗粒尺寸有一定的影响。对于皮秒、飞秒激光,脉宽小于电子-声子弛豫时间,能量避开热平衡作用而储存在原子中,因此比传统的熔化、蒸汽化更加具有破坏化学键的作用。Hergenroder^[21]研究了烧蚀颗粒的演化模型,认为使用飞秒激光能够降低熔化层的流体飞溅产生的较大尺寸颗粒,可以有效地降低元素分馏效应, Horn^[22]等通过实验得到了相同结论。Gonzalez^[20, 23]等研究表明,与纳秒激光相比较,采用飞秒激光具有更好的分析灵敏度、准确度(纳秒激光 RSD = 22%,飞秒激光 RSD = 6%)和相关系数。

为了获得最佳分析性能,激光蒸发样品应该是:反映样品组成,形成气溶胶并高效无损地进入分析区域;颗粒尺寸足够小(10 nm ~ 几 μm 范围内),在 ICP 能源中被充分分解(原子化,离子化);脉冲激光烧蚀时不会诱导分馏效应;没有先于熔穴区蒸发的样品^[17]。Hergenroder^[21]等通过研究烧蚀颗粒演化模型认为,尺寸大于 100 nm 的颗粒经由气体-固体转化和颗粒聚合作用两步来完成。颗粒尺寸取决于其元素组成。Kuhn^[24]等和 Liu^[25]等的研究也表明,颗粒尺寸由元素组成决定,小尺寸颗粒富集了较多的挥发性元素,较大尺寸颗粒中则很少。

1.2 环境气氛的作用

不同的环境气体种类对激光烧蚀和气溶胶传输的作用不同。Bleiner^[26]等利用计算流体动力学研究发现,用 He 作载气改进了传输速度,并可抑制激光诱导分馏效应,这已被实验证实^[17]。由于 Ar 具有更短的平均自由程,减小了纳米颗粒滑程,所以用 Ar 比用 He 的烧蚀室出样效率更好。

在惰性气体氛围下,气压变化对靶面温度和蒸发温度的影响不大,但是烧蚀蒸汽的膨胀速度和膨胀空间尺寸随气压的增大而减小。Fliegel^[27]等采用 20 ~ 1 400 mbar 低压激光烧蚀室环境产生气溶胶的方法,使分析结果与整体成分更接近。Fliegel^[28]等进一步研究发现,在低压和大气压条件下的烧蚀气溶胶具有明显不同。由于低压对气溶胶的冷却作用,使气溶胶凝结过程减慢。在 500 mbar 下,气溶胶的结构向更小尺寸转变;元素 U 和 Th 的信号强度比更接近整体成分,但分析灵敏度降低了。

2 ICP 光源激光烧蚀固体进样装置、方法的改进

除了激光器作为激光烧蚀固体进样设备的核心部件以

外,样品烧蚀室和传输管道的设计参数的合理选择,对于激光烧蚀样品产生的气溶胶及传送效果起着不可忽视的作用,是提高仪器分析性能的重要环节。为此,人们在不断地进行探讨和改进。

2.1 激光烧蚀样品室

在样品室的设计和使用方面, Bleiner^[26]等利用计算流体动力学方法研究了几种样品室发现,样品室的几何形状和尺寸影响气体速度分布模式和出样效率。传统的鼓型烧蚀室(3 ~ 100 cm³)出样效率在 5% ~ 15% (颗粒数量),因尺寸和气体流速、载气种类的不同而不同。最佳设计样品室为圆柱室(33.7 cm³),其对称轴与气体流动方向平行,出样效率为 66%。然而, Garcia^[29]等分别用短冲洗时间和长冲洗时间的烧蚀室,由 ICP-MS 方法测量了 He 氛围下近红外激光(795 nm, 120 fs, 2 Hz, 70 μJ)烧蚀黄铜样品所产生气溶胶的传输效率。结果认为传输效率与烧蚀室无关。Pisonero^[30]等基于烧蚀区域气溶胶的流动膨胀原理研制了一种气溶胶的高效分散室(HEAD)。以 Ar 和 He 作为载气,用 Nd:YAG 激光(266 nm, 4 ns)烧蚀 NIST SRM 610 玻璃。结果证明,加快载气流速能够促使气溶胶颗粒尺寸变小,最佳流速为 100 mL · min⁻¹。由扫描电镜(SEM)观察表明,与传统烧蚀室相比,削弱了由于凝聚作用产生的元素分馏效应,并提高了蒸发效率和分析精密度的。

Feldmann^[31]等设计了一种针对有机样品,应用于 ICP-MS 分析的最佳烧蚀室。通过合理设计烧蚀室的尺寸(11.3 cm³)和形状,得到了稳定的信号强度、短的冲洗时间(小于 1 s)和良好的传输速率。

2.2 气溶胶传输导管

合理选择导管参数,对于稳定高效地将气溶胶输送到 ICP 很有帮助。Bleiner^[26]等利用动态数字模拟的电脑模型研究了激光烧蚀碎片在 ICP-MS 进样过程中的传输情况。结果发现,在标准实验条件下载气在传输通道中的流动是分层的,平均速度为每秒几十厘米。由于载气分子重量的影响,气溶胶在几十厘米距离内的传输轨迹呈现一组抛物线型。另外气溶胶的流速沿导管是波动的,这对具有时间依赖性的样品引入产生了不利影响。Resano^[32]等利用 ArF 准分子激光(193 nm, 20 Hz, 1.5 mJ, 120 μm)烧蚀用试金分析法得到的 Pb 珠,分析了其中的 Pt 族金属元素。烧蚀室与 ICP 炬管用 3 mm 内径的聚乙烯导管相连,提高了分析精密度的(RSD 在 4% ~ 10%)。Schultheis^[14]等使用 Nd:YAG 激光(213 nm, 5 ~ 20 J · cm⁻², 50 μm)烧蚀 NIST SRM 610 玻璃时,烧蚀颗粒的尺寸差异很大,为防止较大尺寸颗粒进入 ICP,加入了一根 5 mm 直径的玻璃棉导管来连接烧蚀室与炬管。它的加入降低了 8% 的信号强度,但使得信号稳定性得到提高(RSD 从 14% 变为 4%)。Bian^[17]等则选用长度 35 cm、内径 4 mm 的聚四氟乙烯导管来连接烧蚀室与 ICP 炬管。

Cheung^[33]等则用一根空心石墨导管直接将烧蚀气溶胶导入 ICP 炬管,使等离子体中粒子密度增大了几个数量级。较低的 Ar 载气流速(0.42 L · min⁻¹)降低了由于气体流动对等离子体造成的影响。研究表明,光谱观察位置与导管顶端的相对距离越近,样品所产生的影响就越大;在导管上方

5 ~ 10 mm 处有最佳光谱信背比(SBR)。

2.3 炬管内烧蚀

为了避免气溶胶在传输过程中的损失,有研究者采用了炬管内烧蚀技术。Tanner^[34]等将装置中的进样管喷嘴改造成烧蚀场所,用 Nd YAG 激光(266 nm, 10 Hz, 2 mJ, 50 ~ 100 μm)烧蚀 2.5 mm \times 2 mm 的 NIST SRM 610 玻璃。样品与载气流方向成直角,喷嘴与炬管的距离为 10 mm,激光束通过 CaF₂ 透镜聚焦在样品上。与同样条件下用烧蚀室进行烧蚀的方法相比,炬管内烧蚀方法的检出限降低了两个数量级,同时对小剂量样品的痕量元素分析时灵敏度也得到些许提升。他们的进一步工作参见文献[35]。

2.4 其他改进装置

为了提高分析信号的再现性,改善测试结果的精密性,Liu^[37]等在烧蚀室与炬管之间加入一个同轴串联冲击器,来研究颗粒尺寸对 LA-ICP-MS 分析结果的影响。该装置的作用类似于低通滤波器,通过将较大尺寸(大于 0.2 μm)的烧蚀颗粒过滤,降低了信号的起伏,使得瞬时信号的 RSD(相对标准偏差)从原来的 20% 降至 4%,同时分析结果的 RSD 达到了 2%。Tunheng^[37]等设计了一种应用于固体小熔穴烧蚀的元素、同位素比分析的信号滤波装置。在烧蚀室与 ICP 炬管之间加入它以后,即使在 2 Hz 的重复频率烧蚀下,也没有观察到信号波动,但信号强度相应降低了 15% ~ 20%。对 NIST SRM 610 玻璃中的七种同位素的重复分析(7 次)显示,同位素分析的 RSD 为 2% ~ 4%,元素分馏效应也得到了有效抑制。Vanhaecke^[38]等以 Ar 为载气,用 ArF 准分子激光(193 nm, 20 Hz, 125 mJ, 120 μm)烧蚀由试金分析法富集了 Pb 的铅珠。动态反馈室(DRC)的使用,使得 Pt, Pd, Rh 的检出限小于 100 ng \cdot g⁻¹,并得到较好的精密性。

3 ICP 光源激光烧蚀进样法应用

近年来,LA-ICP-AES/MS 被研究应用的面比较广泛,这里作为例子,例举用 ICP 激光烧蚀固体进样法对金属、玻璃、有机物及其他样品的分析研究。

3.1 金属样品分析

Muller^[39]等利用 LA-ICP-MS 对 350 μm \times 350 μm 的 Mg 合金表面进行定量分布分析,测定低至 mg \cdot kg⁻¹ 的 Ti, Cr, Mn, Fe, Cu 和主量元素,分析结果与电子探针(EPMA)的结果吻合。

关于气溶胶的膨胀与传输过程, Koch^[40]等研究了 Ar 和 He 氛围下钛蓝宝石激光(795 nm, 150 fs, 2.0 mJ)烧蚀 NIST 1107Cu 样产生的气溶胶的膨胀现象。实验证明,气溶胶在膨胀阶段遇到固体表面时会形成对称的旋涡。而高重复频率下烧蚀产生的气溶胶则形成一组流动特征一致的相分离的丝状图样。在这些条件下释放的气溶胶触及气壁时的损失小于 1%。结果表明,强烈的沉积作用只发生在尺寸小于激光诱导等离子体的自由停止距离的小型烧蚀室。Miclea^[18]等利用发射光谱法分析了 LA-ICP-AES 中颗粒的组成、尺寸和传输过程。用快速光电倍增管同时测量了正交单脉冲激光(1 064 nm, 8 ns, 10 mJ)烧蚀黄铜时所产生的原子颗粒中以及

从烧蚀室由管道传至 ICP 过程中 Cu 和 Zn 的原子发射光谱。发现传输至 ICP 的主要是超细微颗粒,伴有 10% 左右的较大尺寸颗粒。从较大颗粒测出的 Cu/Zn 比与从细微颗粒测出的数值偏差为 10% ~ 12%。实验过程中,烧蚀室内有较严重的气溶胶沉积现象,这影响了分析数据的准确性。

实验条件变化对分析结果有影响。Heumann^[41]等使用高烧蚀速率的 Linar 火花原子化器分析固体样品中痕量元素。将光束聚焦到样品表面下方,增大了烧蚀区域,并使用了长的激光波长 1 064 nm 和脉冲能量 210 mJ。与传统的 213 nm 波长和 0.7 mJ 能量条件下将光束聚焦在样品表面的烧蚀系统相比,Al 元素的检出限由原来的 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 量级降至 pg $\cdot \text{g}^{-1}$ 量级,分析灵敏度提高了两个数量级,并且 RSD 得到改善。Bleiner^[42]等从数字模型和实验测量研究了几种金属在激光烧蚀期间表面熔融与蒸发,表明材料性质和激光辐照度的不同会明显影响微量取样的效率和再现性。Holla^[43]等利用调 Q Nd YAG 激光(1 064 nm, 10 Hz, 220 mJ)、透镜聚焦烧蚀粉末碳化钨压片和烧蚀块状碳化钨样品。结果发现,压片样品的烧蚀速率是块状样品时的 50 倍。通过校准曲线计算出 Pb, Ta 和 Ti 的最低可测数量低于 0.5 (m/m)。

3.2 玻璃样品分析

采用激光烧蚀进样技术分析玻璃样品方便快捷。Bridge 等分别用激光诱导击穿光谱法(LIBS)和 LA-ICP-MS 分析了 23 种汽车浮法玻璃。在 LIBS 中使用调 Q Nd YAG 激光(1 064 nm, 9 ns, 98 mJ),在 LA-ICP-MS 中使用四倍频调 Q Nd YAG 激光(213 nm, 3 ~ 5 ns, 3 mJ)。结果显示,LIBS 可以分析 83% 的样品,可信度为 99%;LA-ICP-MS 可以分析所有样品。Berends-Montero^[44]等利用的 Nd YAG 激光器(213 nm, 10 Hz, 60 μm)分析了 NIST SRM 610, 612, 614, 1 830 和 1 831 标准玻璃样品。结果表明,使用 LA-ICP-MS 可以分析尺寸小于 1 mm² 的碎片,检出限达到 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 量级,分析准确度较好,RSD 小于 10%;对多种元素分析时,有些达到了 RSD 小于 5%。用激光烧蚀进样分析玻璃样品的实验研究报道比较多^[14, 15, 34, 35, 37]。

3.3 有机样品分析

使用 LA-ICP-MS 分析蛋白质样品时可以保留其空间结构信息。Becker^[45]等采用 Nd YAG 激光(266 nm, 5 mJ, 5 \times 10⁸ W \cdot cm⁻²)烧蚀经过二维电泳后的酵母菌线粒体蛋白,烧蚀颗粒通过 USN 超声波雾化器进样。结果表明,被测元素比的 RSD 为 30%,浓度的 RSD 为 30%,这被认为是在样品准备过程中和着色时的污染引起的。P, S, Cu, Zn 和 Fe 的检出限分别为 0.18, 1.3, 6.4, 17.6 和 9.5 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。他们还用 LSX 200 烧蚀系统,Ar 为载气,USN 超声波雾化器进样,分析了二维电泳离析后的脑蛋白。该方法对 P 的检出限为 0.6 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,也取得了较理想的分析准确度与精密性^[47]。Muller^[48]等利用 Nd YAG 激光(213 nm, 20 Hz, 4.2 J \cdot cm⁻²)烧蚀附着着示踪抗体的特殊蛋白质,来研究其结构信息。分析检出限为 0.20 amol。与其他分析方法相比,LA-ICP-MS 分析具有很好的线性特性。Holla^[48]等使用 Nd YAG 激光器,分别在(266 nm, 10 Hz, 85 mJ)和(1 064 nm, 10 Hz, 8 mJ)条件下烧蚀分析婴幼儿配方奶粉。实验发现,

用红外光烧蚀比短波烧蚀具有快 3 倍的烧蚀速率。对所有分析元素的 RSD 在 4% ~ 10% 范围内, 检出限为 Ca 0.06%, Mg 0.008%, Cu 0.0005%, Fe 0.001% 和 Zn 0.0008%。

3.4 其他样品的分析

陶冠红等利用调 Q Nd YAG 激光器 (266 nm, 3 ~ 5 ns), 测定了底泥沉积物中的总汞。沉积物质经高压压坯后直接烧蚀。试验结果与同位素稀释冷蒸汽发生 ICP-MS 的结果十分吻合, 分析检出限为 0.02 mg · kg⁻¹, 精密度优于 5%。Norman^[49] 等利用 ArF 193 nm 准分子激光器, 通过 LA-ICP-MS 分析橄榄石中的 Mg 同位素时发现, 基体效应的大小与激光器运行参数和激光烧蚀样品位置的同位素分馏有关系。

Lam^[50] 等利用调 Q Nd YAG 激光 (266 nm, 8 ~ 12 ns, 0.9 mJ) 分析了药片。采用单熔穴模式分析时, LA-ICP-AES 的 RSD 为 12% ~ 31%。如果用元素信号比方法的话, RSD 改善为 1% ~ 6%。若用扫描模式分析, RSD 为 1% ~ 7%。在非最佳条件下, LA-ICP-AES 的检出限是 Al 70 μg · g⁻¹ 和 Mg 20 μg · g⁻¹, 而 LA-ICP-MS 的是 Al 40 μg · g⁻¹ 和 Mg 6 μg · g⁻¹。Legrand^[51] 等采用调 Q Nd YAG 激光 (266 nm, 8 ~ 12 ns, 1.5 mJ, 焦斑 1 mm) 烧蚀进样 ICP 测量单根头发样品中的汞含量。实验中用 Ar 作载气, 用 ³⁴S 作内标, 分析的 RSD 为 6% ~ 7%。试验结果表明, 从发根开始, 着头发的增长, 内部所含的 Hg 的含量逐渐降低。

Wagner^[52] 等利用 LA-ICP-MS 分析了鞣酸铁墨水 (中世纪常用) 书写的手稿中的 Mn, Cu 和 Fe 元素。这些活跃元素被认为加速了手稿的风化。通过对不同时期样品的比较分析, 证明日常的清洁保护并不会使手稿中的 Mn, Cu 和 Fe 发生元素徙动。

3.5 校正方法

在物质成分检测中, 分析结果的准确度、精密度除了与仪器和工作条件、样品种类和处理方法有关外, 还与校正方法密切相关。目前, LA-ICP-MS 探讨使用的校正方法包括: 固液校正^[19]、溶液校准^[53]、干气溶胶校正^[54]、基体匹配校正^[55]、无基体匹配校正^[17]等, 以求得到更理想的分析结果。

4 结束语

随着激光技术的进步, 以倍频 Nd YAG 激光器、准分子激光器和钛蓝宝石激光器为代表的新型短波长、超短脉冲激光器得到了飞速发展, 将促使 ICP 光源的激光烧蚀固体进样法进一步完善。在目前工作中, 如何最大限度地降低样品烧蚀与传输过程中元素的分馏效应、均匀稳定高效地将气溶胶引入到 ICP, 依然是制约该方法通用的瓶颈。相信通过广大光谱分析工作者的努力, 激光烧蚀进样将会发展成为标准的 ICP 固体样品引入方法。

参 考 文 献

- [1] NIE Ling-qing, JI Hong-ling, CHEN Ying-ying (聂玲清, 纪红玲, 陈英颖). *Metallurgical Analysis (冶金分析)*, 2007, 27(5): 30.
- [2] Hergenroder R, Samek O, Hommes V. *Mass Spectrom. Rev.*, 2006, 25: 551.
- [3] Gunther D, Hattendorf B. *Trends Anal. Chem.*, 2005, 24: 255.
- [4] PAN Liang, QIN Yong-chao, HU Bin, et al (潘亮, 秦永超, 胡斌, 等). *Chinese Journal of Analytical Laboratory (分析试验室)*, 2006, 25(8): 45.
- [5] Vieira M A, Dillenbug T, Curtius A J. *Journal of Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19: 297.
- [6] Schwarzer S, Bratt I, Mccrindle R I. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, 21: 978.
- [7] Wang Z, Ni Z, Qiu D R. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, 20: 315.
- [8] Uchihara H, Ikeda M, Nakahara T. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19: 654.
- [9] Wang Z, Hattendorf B, Gunther D. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, 21: 1143.
- [10] DENG Su-hui, TAO Xiang-yang, LIU Ming-ping (邓素辉, 陶向阳, 刘明萍). *Laser Technology (激光技术)*, 2007, 31(1): 4.
- [11] Hergenroder R. *Spectrochim. Acta Part B*, 2006, 61: 284.
- [12] Russo R, Mao X, Gonzalez J. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19: 1084.
- [13] Manager K A, Omenetto N, Winefordner J D. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, 20: 544.
- [14] Schultheis G, Schreiner M. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19: 838.
- [15] Koch J, Lindner H, Bohlen A, et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, 20: 901.
- [16] Dubois C, Gilon N, Lienemann C P, et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, 20: 950.
- [17] Bian Q, Garcia C C, Koch J, et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, 21: 187.
- [18] Miclea M, Garcia C, Exius I. *Spectrochim. Acta Part B*, 2006, 61: 361.
- [19] Mason P R D, Kosler J, Meffar-main S. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, 21: 177.
- [20] Gonzalez J, Liu C Y, Russo R E. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19: 1165.
- [21] Hergenroder R. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, 21: 1016.
- [22] Horn I, von Blanckenburg F. *Spectrochim. Acta Part B*, 2007, 62: 410.
- [23] Gonzalez J, Dundas S H, Liu C Y, et al. *Journal of Anal. At. Spectrom.*, 2006, 21: 778.
- [24] Kuhn H, Gunther D. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19: 1158.
- [25] Liu C Y, Mao X L. *Anal. Chem.*, 2005, 77: 6687.
- [26] Bleiner D, Bogaerts A. *Spectrometry Acta Part B*, 2007, 62: 155.
- [27] Fliegel D, Gunther D. *Spectrochim. Acta Part B*, 2006, 21: 922.

- [28] Fliegel D, Gunther D. *Spectrochim. Acta Part B*, 2006, 61: 841.
- [29] Garcia C, Lindner H, Niemax K. *Spectrochim. Acta Part B*, 2007, 62: 13.
- [30] Pisonero J, Filegel D, Gunther D. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, 21: 922.
- [31] Feldmann I, Koehler C U, Jakubowski N. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, 21: 1006.
- [32] Resano M, Garcia-Ruiz E, McIntosh K S, et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, 21: 899.
- [33] Cheung A W K, Chan W. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19: 1111.
- [34] Tanner M, Gunther D. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, 20: 987.
- [35] Tanner M, Gunther D. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, 21: 941.
- [36] Liu C Y, Mao X L, Gonzalez J, et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, 20: 200.
- [37] Tunheng A, Hirata T. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19: 932.
- [38] Vanhaecke F, Resano M, Garcia-Ruiz E, et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19: 632.
- [39] Latkoczy C, Muller Y, Schmutz P, et al. *Applied Surface Science*, 2005, 252: 127.
- [40] Koch J, Walle M, Schlamp S, et al. *Spectrochim. Acta Part B*, 2008, 63: 37.
- [41] Heumann K G, Boulyga F. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19: 1501.
- [42] Bleiner D, Chen Z, Autrique D. et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, 21: 910.
- [43] Hola M, Otruba V, Kanicky V. *Spectrochim. Acta Part B*, 2006, 61: 515.
- [44] Berends-Montero S, Wiarda W, de Joode P, et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, 21(11): 1185.
- [45] Becker J S, Zoriy M, Rodel G. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19: 1236.
- [46] Becker J S, Zoriy M, Becker J S, et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19: 149.
- [47] Muller S D, Diaz-Bone R A, Felix J, et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, 20: 907.
- [48] Hola M, Krasensky P, Kanicky V. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, 21: 974.
- [49] Norman M D, Mc Cloch M T, O'Neill H St C. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, 21: 50.
- [50] Lam R, Salin E. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19: 938.
- [51] Legrand M, Lam R, Chan H M. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19: 1287.
- [52] Wagner B, Bulska E. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19: 1325.
- [53] Halica L, Gunther D. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19: 1539.
- [54] Coedo A G, Dorado M T. *Appl. Spectrosc.*, 2004, 58: 1481.
- [55] Jimenez M S, Gomez M T, Castillo J R. *Talanta*, 2007, 72(3): 1141.

Progress in the Method of Laser Ablation Solid Sample Introduction to Inductively Coupled Plasma Source

CHEN Jin-zhong, ZHENG Jie, LIANG Jun-lu, SU Hong-xin, LI Guang, WEI Yan-hong
College of Physics Science & Technology, Hebei University, Baoding 071002, China

Abstract On the basis of consulting the home and abroad literatures in recent years, the research progress in the method of laser ablation solid sampling to the inductively coupled plasma source and its application in the analysis of material compositions are described. The present paper emphatically reviewed the influence of the laser-beam properties (output wavelength, pulse duration, repetition frequency, energy density) and atmosphere gases (helium and argon) on the sample ablation process, and discussed the functions of the laser ablation chamber, aerosol transmission pipelines, and sample introduction devices improved in the process of the evaporated material transferring to the inductively coupled plasma source. Getting small uniform aerosol particles and transporting the ablated materials to the inductively coupled plasma source efficiently and steadily are the key points to make laser ablation solid sampling technique more perfect, and the elements fractionation and evaporation deposition are important influence factors for the analysis performance. As a practical example, the application of laser ablation solid sampling inductively coupled plasma atomic emission spectrometry/mass spectrometry in the analysis of metal, glass, organic substance, and other samples was also discussed. The accuracy, precision, detection limits, and sensitivity of the analysis method were briefly reviewed.

Keywords Inductively coupled plasma; Solid sampling; Laser ablation; Aerosol

(Received Oct. 8, 2008; accepted Jan. 12, 2009)