

无机质谱法在固体直接分析中的应用

张伯超 杭 伟 黄本立

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘 要 本文归纳了无机质谱法在固体直接分析中的应用,并详细阐述了辉光放电质谱法(GDMS)、二次离子质谱法(SIMS)、激光溅射电感耦合等离子体质谱法(LA-ICPMS)和激光电离质谱法(LIMS)四种可用于固体样品直接检测的无机质谱法的检测原理、应用以及各自的优缺点。

关键词 无机质谱法;固体分析;应用

中图分类号: O657.63 ; O655.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 2095-1035(2011)01-0013-011

The application of inorganic mass spectrometry in direct solid analysis

ZHANG Bochao, HANG Wei, HUANG Benli

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Inorganic mass spectrometry plays an important role in the analysis of solid samples. In this paper, four mass spectrometry techniques including glow discharge mass spectrometry (GDMS), secondary ion mass spectrometry (SIMS), laser ionization mass spectrometry (LIMS), and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS) are reviewed. The principle of instrumental analysis, applications, advantages and shortages for each technique are described.

Keywords inorganic mass spectrometry; solid analysis; application

1 引言

固体样品中元素的分析在冶金、地质、矿产、环保、国防和半导体工业等领域具有极其重要地位,固体样品通常采用强酸溶解消化,然后以原子光谱或质谱法进行检测。近年来,固体样品的直接分析方法越来越受到人们的关注。与固体溶解分析法相比,直接分析法能够节约大量的样品制备时间,特别是在固体样品难以溶解或毒性、放射性很强的情况下,固体元素直接分析法具有其他方法无法比拟的优越性。另外,直接分析法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,从而获得更精确的实验结果^[1]。

2 固体直接分析方法

目前,大多数固体样品元素的直接分析方法都是基于原子发射光谱法(Atomic Emission Spectroscopy, AES)和X射线荧光法(X-ray Fluorescence Spectroscopy, XFS)。但光谱法需要使用标准样品进行校准,且所得的谱图背景噪声较高,检出限有限。相比而言,质谱分析法具有定性能力强、灵敏度高、检测限低、测量线性范围宽等特点,自出现以来便备受青睐。而与质谱联用的固体元素直接分析方法也是科学家们一直努力的方向。辉光放电质谱法(Glow discharge mass spectrometry, GDMS),二次离子质谱法(Secondary ion mass spectrometry, SIMS),激光离子化质谱法(Laser ionization mass spectrometry, LIMS)和激光诱导等离子体质谱法(Laser induced plasma mass spectrometry, LA-ICPMS)等无机质谱法在固体直接分析中得到了广泛应用。

收稿日期:2010-12-15 修回日期:2010-12-28

基金项目:教育部回国人员启动经费。

作者简介:张伯超(1987~),男(汉族),福建厦门人,博士研究生,从事质谱仪器研究。E-mail: zhbch_xm@sina.com.cn

通讯作者:杭 伟(1966~),男(汉族),浙江杭州人,教授,从事质谱仪器研究。E-mail: weihang@xmu.edu.cn

try, SIMS), 激光电离质谱法 (Laser ionization mass spectrometry, LIMS), 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法 (Laser ablation inductivity coupled plasma mass spectrometry, LA-ICPMS) 是最典型、最重要的四种固体直接分析方法。

2.1 辉光放电质谱法 (GDMS)

2.1.1 历史及原理

自被 Goldstein 发现以来, 辉光放电源的使用已超过一百年。早期的辉光放电源常与发射光谱仪联用。而在上世纪七十年代, Coburn 等^[2]成功地将辉光放电电离源与质谱仪联用。

目前 GDMS 被认为是对固体材料直接进行痕量及超痕量元素分析的最有效的方法之一。在辉光放电质谱的离子源中被测样品作为辉光等离子体光源的阴极, 在阴极与阳极之间充入惰性气体 (一般为氦气), 并维持较低压力。而后, 在电极两端加高电压, 此时 Ar 电离成电子和 Ar^+ , Ar^+ 在电场的作用下加速移向并撞击到阴极上。阴极样品的原子在氦离子的撞击下, 从阴极样品上被剥离下来 (阴极溅射)^[3-5]。当物质由阴极剥蚀下来后进入负辉区后发生了电离。已经被证实的物质在负辉区中的电离过程包括以下两种——电子碰撞电离 (Electron Impact Ionization, EI) 和 Penning 电离 (Penning Ionization, PI)。当原子与自身能量超过其电离能的电子有效碰撞时原子被电离, 此即为电子碰撞电离过程。而所谓的 Penning 电离即当原子与处于亚稳态的气体原子碰撞, 若原子的电离能低于亚稳态原子的能量, 则原子被电离^[2]。而相关实验表明在此过程中, Penning 电离占主导地位^[6]。

而后将电离所得到的离子经采样锥收集后, 由离子透镜系统进行离子聚焦等, 再由质量分析器进行相应分析。由于辉光放电本身的特点, 使其可与各种不同类型的质量分析器联用, 包括四极杆质谱 (Quadrupole mass spectrometer, QMS)、离子阱质谱 (Ion trap, IT), 飞行时间质谱 (Time of flight mass spectrometer, TOF-MS)、扇形场质谱 (Sector field mass spectrometer, SFMS) 以及傅里叶变换离子回旋共振质谱 (Fourier transform/ion cyclotron resonance mass spectrometer, FT/ICR MS), 而后利用各自分析器自身的优点进行特异化检测。如 GD-QMS 可对选定的特定质谱峰进行高灵敏度检测, 而 GD-TOFMS 则可同时对固体样品表面不同质量数的物质进行快速检测。

2.1.2 应用

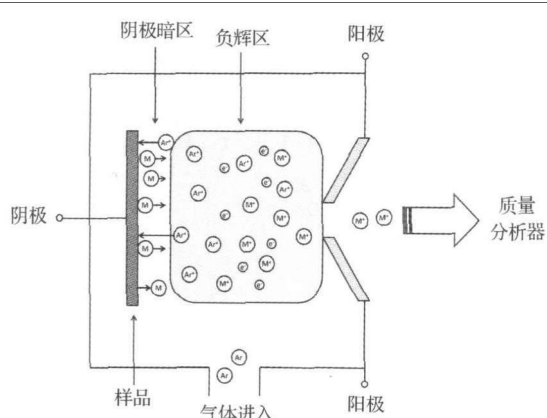


图1 辉光放电离子源原理及样品离子化示意图

Fig. 1 Schematic diagram of a glow discharge ion source and the ionization process at sample surface

从二十世纪八十年代推出了第一台商品化仪器以来, GDMS 得到了快速发展和广泛的应用。分析的样品类型非常广泛, 既有固体样品如纯金属、半导体、陶瓷以及地质样品等, 也有溶液、气体、有机物以及核材料等样品。分析涉及范围从材料的元素成分分析到表面和深度分析。GDMS 日益成为分析化学中重要的分析手段之一, 特别是在直接分析固体试样中的痕量元素领域, 以下分别为 GDMS 在固体样品分析上的典型应用。

(1) 金属样品分析

GDMS 最理想的样品便是金属样品。对金属样品分析时, 块状金属几乎不需要样品制备, 仅需简单加工成适合形状, 而后固定于离子源中即可。并通过预溅射阶段, 清洁试样表面的污染后进行分析。GDMS 的金属材料分析应用的研究报道很多^[7-10], 大部分集中在对痕量元素的测定。目前 GDMS 已逐渐成为国际上高纯金属材料、高纯合金材料、稀贵金属及溅射靶材杂质分析的重要方法。

(2) 半导体分析

由于 GDMS 法具有超低检出限和几乎覆盖整个周期表的分析范围等特点, 使其不仅在金属及合金等导体材料得以应用, 而且还广泛应用于半导体材料分析领域。半导体材料本身导电性能不佳, 常规的放电难以保证离子化产率。Milton 等^[11]设计了一种适合分析片状样品的放电池取代针状样品放电池应用于 VG9000 GDMS, 极大地提高了离子产率。以此分析高纯硅片, 绝大多数杂质元素的检出限低于 1 ng/g。

(3) 非导体分析

传统的 GDMS 采用的是直流辉光放电离子源,

然而对于绝大多数无机非金属材料而言,均是电的不良导体,通常将其与导体材料混合制成阴极或采用第二阴极法进行测定。

粉末状的非金属样品可与可导电的石墨或者金属粉末(如 Ag、Cu、Ta)混合压制成阴极,从而增加阴极导电性。Tong 和 Harrison^[12]比较了 C、Cu、Ag、Fe、Al 及 Ta 等分别作为混合导体材料的特点。发现采用 Ta 作为混合导体,通过对已知含量的稀土混合物粉末进行测定得到的相对灵敏因子校正,沉积岩标样中的 11 种稀土元素含量分析与标准值很好地吻合。对于块状非导体样品,可在样品和阴极之间紧贴样品放置一块金属片,即第二阴极,中间开有小孔,使样品部分暴露于 GD 中,使部分被溅射的金属原子可沉积到样品表面并形成一层导电膜,使溅射在样品表面发生,此即为第二阴极法^[13]。

然而,以上两种方法有相似的弊端。非样品物质的加入不仅带来了污染,而且稀释了样品,造成检测限的上升^[7]。射频辉光放电质谱法(Radio frequency glow discharge mass spectrometry, rf-GDMS)由于可以直接分析非导体材料,是近年来 GDMS 的重要研究方向之一,也获得了一些应用。它通过在样品表面产生直流自偏电压,以维持稳定的溅射和离子化,从而可直接分析非导体材料。Shick 等^[14]使用 rf-GDMS 测定玻璃样品中的主量及痕量元素,其分析结果与认定值十分符合。但由于种种原因,目前尚无商品化的 rf-GDMS,故采用混合法和第二阴极法的 dc-GDMS 对固体非导体材料直接分析仍是一个有效的方法。

(4) 薄层与深度分析

GDMS 的原子化过程为阴极溅射过程。在气体粒子撞击下,样品原子不断地被逐层剥离,质谱所反映的“样品表层”化学组成也随着溅射过程而变化。通过分析质谱信息与深度变化的关系,便可得到样品组成深度分布的信息,由此 GDMS 可用于深度分析^[2, 8]。

2.1.3 GDMS 发展现状

当前 GDMS 根据电源供电方式的不同可被分为以下三种——直流辉光放电质谱法(Direct current glow discharge mass spectrometry, dc-GDMS)、射频辉光放电质谱法(rf-GDMS)、脉冲辉光放电质谱法(Pulsed glow discharge mass spectrometry, pulsed-GDMS),而目前最常见的且唯一已被进行商业化生产的 GDMS 为 dc-GDMS。直流辉光放电作为辉光放电中最常见的放电方式,被广泛应用于半导体材

料、高纯金属和合金的分析,但由于其本身电源及电离机理的限制,其适用样品种类受限,现在日益受到其它辉光放电方式的挑战。射频辉光放电作为唯一能够分析所有固体的辉光放电形式,仍将是 GDMS 应用发展的重要领域^[15]。脉冲辉光放电能提供瞬时高功率,加强了样品的原子化和电离,从而大大增加信号的强度,提高分析的灵敏度,且该方法在时间分辨测量上有优势,可以降低质谱干扰。

作为一项近乎成熟的技术,GDMS 在二十世纪 90 年代至二十一世纪初发展速度放缓^[16],但近年来,其发展迅猛。脉冲 rf-GDMS 结合了脉冲辉光放电与射频辉光放电二者的优点,备受重视^[17],相关研究也不断展开。Lobo^[18]比较了脉冲 rf-GDMS 与连续 rf-GDMS,实验表明,二者稳定性与重现性相似,然而脉冲 rf-GDMS 通过余辉中采样时间的选择避免了相同质量数分子的干扰,同时亦拥有较低检测限;而将其用于深度分析,亦可获得纳米级的深度分辨率^[19-20]。Muñiz 等^[21]利用对镀膜玻璃进行了研究,其结果亦表明,相较于连续 rf-GDMS,脉冲 rf-GDMS 的灵敏度高出数个数量级。Canulescu 等^[22]的实验表明,脉冲 rf-GDMS 可在负离子检测模式下对氟化物进行检测。Günther 等^[23-25]引入了新的仪器——LA-GD-TOFMS,即将激光溅射产生的粒子在 GD 离子源中进行二次电离,而后用 TOF-MS 进行检测,并成功将此系统应用于玻璃及金属样品分析。

2.2 二次离子质谱法(SIMS)

2.2.1 历史及原理

二次离子质谱法是现今最重要的固体表面分析质谱,特别是薄层分析、深度剖析以及固体表面元素浓度的测定和浓度分布测定。最早在文献中提到溅射二次离子的是 Thomson(1910 年)。第一台正规的二次离子质谱计是根据 Herzog 的专利制作的。20 世纪 60 年代末,第一台商业化仪器面世,“SIMS”被首次使用^[26]。

SIMS 的原理如下:在高真空条件下,经过聚焦的几千电子伏能量的一次离子轰击在固体材料上,一次离子可能穿透固体样品表面的一些原子层深入到一定深度,在穿透过程中发生一系列弹性和非弹性碰撞。一次离子将其部分能量传递给晶格原子,这些原子中有一部分向表面运动,并把能量的一部分传递给表面粒子使之发射,这种过程称为粒子溅射^[26-27]。溅射粒子大部分为中性原子和分子,小部分为带正、负电荷的原子、分子和分子碎片,此即为

二次离子。将它们导入质谱检测器进行检测,从而获得样品的信息。若将中性粒子用电子枪电离后再进行检测,则为溅射中性粒子质谱法(Sputtered neutral mass spectrometry, SNMS)。

SIMS 分为两类:静态二次离子质谱(Static secondary ion mass spectrometry, SSIMS),采用大束斑、低密度的离子束,入射离子远少于样品表层粒子,表层粒子基本不受损,SSIMS 只对表面一到两个原子层进行分析,提供表面化学状态的信息进行有机样品的表面分析;动态二次离子质谱(Dynamic secondary ion mass spectrometry, DSIMS)采用高密度的一次束,入射粒子超过样品表层粒子,是一种受损分析,获取无机样品沿纵向方向的浓度剖面 and 进行痕量杂质鉴定。

常用的一次离子有 Cs^+ 、 O_2^+ 、 Ar^+ 、 Xe^+ 、 Ga^+ 以及新近报道的 Au 团簇离子(Au_n^{2+})、Bi 团簇离子(Bi_n^{2+}),甚至于 C_{60}^+ [28]。相对于惰性气体离子, O_2^+ 和 Cs^+ 能提高溅射粒子的电离概率; Ga^+ 则用来获得高的横向分辨率;而 Au 团簇离子(Au_n^{2+})、Bi 团簇离子(Bi_n^{2+})及 C_{60}^+ 则被用来进行聚合物分析及大分子碎片。一次离子的能量与分析结果的空间分辨率紧密联系,高能量一次离子便于聚焦并能使二次粒子溅射速率加快从而提高灵敏度,但其亦会使样品分析的深度分辨率降低 [29]。

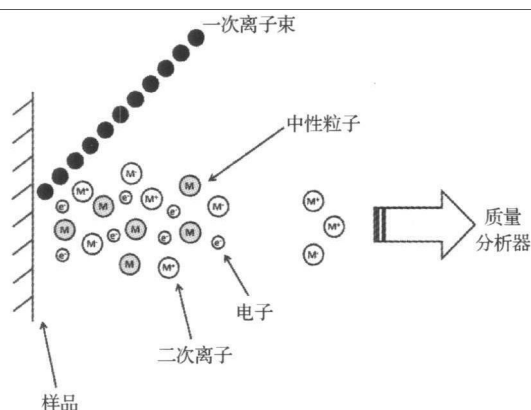


图 2 二次离子产生原理示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the secondary ion generation mechanism

SIMS 优点众多 [30-32]。(1)样品在超高真空下进行测试,可以确保得到样品表层的真实信息;(2)理论上可以完成周期表中几乎所有元素的低浓度半定量分析。(3)通过一次离子束扫描或直接成像实现微区成分分析,具有高空间分辨本领;(4)可逐层剥离样品从而实现各成分的纵向剖析,若将样品的

纵向与横向分析结合,可对样品进行立体成像分析;(5)高性能的 SSIMS 的检测灵敏度是所有表面分析法中最高的,检测限最低可优于 ng/g 量级。

SIMS 不足的地方主要在以下两点。首先, SIMS 样品室真空度高,故其样品须不含水以及易挥发物质,以防止其对仪器的污染。而高真空度亦造成 SIMS 的样品通量较少 [1]。其次,由于元素间性质差异、基体性质差异、样品晶体取向差异等原因,样品中元素定量检测过程要遭受严重阻碍,故进行相关定量检测时常需要标准样品进行校正,以尽量减小基体效应干扰 [1]。而采用溅射中性粒子质谱亦可大幅改善基体效应的影响 [33]。

2.2.2 应用

SIMS 是对固体物质表面或薄层进行单元素和多元痕量分析的质谱方法,此方法对研究深度特征和固体表面元素分布显示出越来越重要的作用,已成为表面分析中应用最广泛的技术之一。分析对象包括金属、半导体、多层膜、有机物以至生物膜,应用范围包括化学、物理学和生物学等基础研究,并很快扩展到微电子、冶金、陶瓷、地球和空间科学、医学和生物工程等实用领域。

(1) 半导体工业及薄膜材料

众所周知,微量杂质对半导体器件的性能具有决定性的影响,因此具有很高灵敏度又能进行三维微区成分分布检测的 SIMS 就自然成为其生产时质量控制不可取代的分析手段。其分辨本领受限于一次离子束轰击样品表面时所发生的各种展宽效应,以及在深度剖析过程中由于弧坑效应(Crater Effect)造成的展宽 [34]。通常采用降低一次离子束能量来提高纵向分辨率。张晓丹等 [35] 利用 SIMS 分析研究了不同硅烷浓度和不同辉光功率条件下,硅薄膜中的氧污染情况。Konarski 等 [36] 利用 SIMS 对硬涂层进行深度分析,其纵向分辨率为纳米级。

(2) 生命科学及生物医学

SIMS 能给出生物组织切片的定量化学像, DSIMS 可提供高放大倍数、高空间及质量分辨的精确元素及同位素像,并能提供分子成像。它越来越广泛地在诸如基因疗法、大脑组织及血红细胞、同位素示踪及药物定位等方面应用 [26, 37]。Arlinghaus 等 [38] 使用 TOF-SIMS 及 laser-SNMS 对细胞及组织中的元素及分子进行成像,并进行细胞结构分析。特别其中 laser-SNMS 可对样品中的 B 进行超痕量检测。

目前, SIMS 研究的焦点之一在于新的一次离

子束开发和应用,因为多原子一次离子束(如 Au_n^{2+} 、 Bi_n^{2+} 和 C_{60}^+)可以有效地提高离子产率和离子信号灵敏度。且目前 Bi_n^+/Au^{3+} 及 C_{60}^+ 一次离子束的横向分辨率可达 $2\sim 4\ \mu\text{m}$,这对样品的表层分析是极其有利的^[28, 39-40]。

2.3 激光电离质谱法(LIMS)

2.3.1 历史及原理

自上世纪六十年代,激光便开始被应用于分析化学领域。从理论上说,任何一种具有光吸收性质的固体样品均可被激光进行原子化、激发及离子化,从而进行相关分析。而在所有与激光联用的分析方法中,质谱法由于其高灵敏度、高精度度以及可同时对多种元素(包括同位素)进行测定而被广泛使用^[41]。

激光电离的过程相当复杂。通常激光与固体的作用受众多的物理性质影响,包括激光本身的参数(如激光功率密度,波长,脉冲周期,聚焦斑点大小等)以及固体本身固有性质(如光吸收性质,固体熔沸点等)^[42-43]。由于其电离机理相当复杂,目前尚未能对其进行具体的阐述。但现在被广泛认可的在真空或较低背景气压下激光与固体作用机理包括以下四个方面:激光与固体相互作用,固体剥蚀,等离子体形成以及等离子体膨胀。当经过聚焦的激光束照射到样品表面时,表面原子的外层电子获得了足够的能量脱离了原子核的束缚,在这个过程中扩散的电子与样品内部结构发生了碰撞,使固体的晶格遭到了破坏。随着激光能量的增大,扩散的电子的数量和能量也在不断增加,物质随之发生了部分熔化甚至少量汽化的相爆炸现象。随着激光功率密度升高到一定阶段时,气相中部分原子可吸收足够能量的光子而电离,同时由于气相的膨胀和扩散效应,对激光能量的吸收增多,并以逆韧致辐射的形式将激光能量传递给电子,由此产生的高能电子与气相层中的原子碰撞又产生了更多的离子,这些离子、电子与原子共同构成了等离子体^[43-46]。产生的离子经离子传输系统后由质量分析器进行检测。

由于 LIMS 采用的是脉冲激光源,其信号亦呈脉冲式分布,故通常选用飞行时间质量分析器进行分析,可对样品中多种元素进行同时检测。而采用傅里叶变换质量分析器与之相耦合的 LIMS 亦有报道^[47]。LIMS 具有众多优点^[42-44, 48-49]。理论上激光电离离子源可对任意一种类型的固体进行分析,且样品于分析前不需经由复杂的预处理过程,几乎不破坏样品,对样品的形状和尺寸无特殊的要求,样品

几乎无需前处理,这样大大缩短了整个样品的分析时间。它在具体的分析中具如下几个特点:1)可以同时分析固体样品中全部的元素;2) LIMS 的离子化温度相当高($20,000\sim 50,000\ \text{K}$),几乎所有的原子都被电离,不同元素可以获得比较统一的相对灵敏度因子(RSC),故不需要用标准样品就可以进行半定量分析;3)可结合飞行时间质量检测器(TOFMS),分析速度快,并同时检测多种元素。

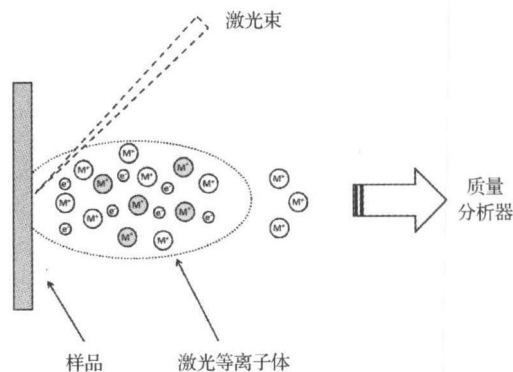


图3 激光电离离子源原理示意图

Fig. 3 Schematic diagram of a laser induced sample ionization process

2.3.2 应用

自 LIMS 发明以来,便被广泛应用于材料分析、化学、矿物学等方面的研究。

(1) 导体、半导体与非导体材料分析

对于 LIMS 分析的所有的样品类型中,块状金属(如高纯金属、合金)最为理想,也是其最重要的应用领域^[41]。Hang 等^[50]搭建了垂直引入式高功率激光电离飞行时间质谱,开展了金属样品的半定量分析实验。可调式脉冲串的引入减少了团簇与多原子离子的干扰,同时,谱图信号与样品中的元素组成可较好匹配,且横跨六个数量级。

(2) 深度分析与微区分析

相较于 SIMS、GDMS 等表面分析技术, LIMS 在深度分析与微区分析方面扮演着相对次要的角色。Margetic 等^[48, 51]利用自行搭建的飞秒级 LIMS 进行了合金及玻璃样品表面的薄层分析,样品深度分析的纵向分辨率为 $10\ \mu\text{m}$ 。

(3) 地质样品分析

由于地质样品其表面分布差异大而难以被分析,故通常情况下地质样品需被研磨成粉末且压成薄片,而后再进行相应的元素分析等。田晓宇等^[52]将激光溅射电离质谱应用于矿样直接分析,并进行了相关的方法比较。Tong 等^[53]则利用激光等离子

体质谱进行了矿石样品的直接分析及半定量测定。Huang 等^[54]基于实验室自行搭建的飞行时间质谱仪搭建而成的固体表面元素成像系统可被用于铝矿石和铜矿石的分析,样品仅需进行简单前处理(表面抛光)便可进行分析,成像结果与实际样品中元素浓度分布吻合。

2.3.3 研究进展

由于激光电离时激光功率极高,固体表面物质除了被原子化、离子化外,常常被过度电离。同时,由于离子源处于真空下,经由激光等离子体出来的离子其动能常常较大,难以得到分辨率较高的谱图。LIMS 的发展受到了制约。新的技术不断被应用于 LIMS。

Klunder^[55]发明了激光电离离子储存飞行时间质谱(laser ablation ion-storage time-of-flight mass spectrometry, LA-ISTOF-MS)。该方法将离子阱的离子储存能力与飞行时间质谱的快速检测能力相结合,可对选定的特定离子进行高灵敏度检测,其检测限可低至 10 pg(单激光脉冲检测)。

Hang 等^[56-58]发明了高功率气体辅助激光电离飞行时间质谱。在离子源室内充入一定气压的氦气,从而达到对高动能粒子进行一定程度的冷却以便于 Nozzle 的离子采集及将等离子体中的高价离子转化成了低价离子甚至原子态的目的,以便质量分析器检测、提高检测限及去除高价离子背景干扰^[59]。相关的对于此气体辅助电离 LIMS 也进一步展开。而其应用于溶液残渣的检测表明,绝对检测限也由之前的 $10^{-9} \sim 10^{-12}$ g 下探到了飞克级^[60]。

类似于 LA-ICPMS, LIMS 亦受到相关的基体分馏效应的影响。Yu 等^[61]的工作表明,当激光功率密度较高时,样品的基体效应对分析结果的影响大大降低。非金属元素由于其物理化学性质(如相对较高的电离电位)而难以被电离、分析。而由于理论上激光等离子体的热力学温度可达 20,000 ~ 50,000 K,故利用 LIMS 进行非金属元素的检测成为可能。Li 等^[62]对此进行了研究。自制样品中含有的 12 种非金属元素(C、N、O、F、Si、P、S、Cl、As、Br、Se、I)均可得到很好的检测,其检测限可达 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ mol/g,且大部分非金属元素半定量检测的动态范围可横跨六个数量级。

由于生物样品中所含物质种类繁多、样品复杂度高,经激光电离后常常形成有机团簇离子从而影响了生物样品的元素分析。Chen 等^[63]利用气体辅

助激光电离飞行时间质谱对茶叶、海带、猪皮进行了元素研究。在辅助气体存在下,有机团簇离子的影响被大幅抑制,多种元素离子被检测到。Yan 等^[64]使用高功率激光电离质谱对不同氧化态下的铁氧化物的形态进行了分析。Aubriet 等^[47]利用激光电离傅里叶变换质谱对铬氧化物的定性分析及基体效应进行了研究。

总之,作为一种固体直接分析技术,激光电离质谱法由于其对其固体样品中痕量元素分析的普适性、样品前处理简单、仪器简便等优点,已被广泛应用于包括材料分析、半导体工业、地质分析等众多领域。而其中气体辅助高功率激光电离飞行时间质谱法亦表现出在相关领域应用的重大潜力,将在其中占有重要地位。

2.4 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法(LA-ICPMS)

2.4.1 历史及原理

LA-ICPMS 是产生于 20 世纪 80 年代中后期的一门固体分析新技术^[65]。将 LA 与 ICPMS 联用的 LA-ICPMS 结合了 LA 作为固体样品进样方法和 ICPMS 作为检测器各自的优点。LA 其具有快速、原位、对样品剥蚀的普适性等众多优点;而 ICPMS^[66-67]作为一种强有力的元素分析、定量手段被广泛使用。常规的 ICPMS 仅能对液体样品进行分析测定,对于固体样品分析,常常需要复杂的样品前处理,而 LA-ICPMS 将固体样品直接导入 ICP 避免了试剂本底污染、样品分解不完全、易挥发元素丢失等问题,增强了 ICPMS 的实际检测能力。

LA-ICPMS 的基本原理如图 4 所述^[68]:经过聚焦的激光照射在固体样品表面上,将样品表面物质进行原子化,少部分样品原子被电离为离子,此为激光剥蚀过程(Laser ablation, LA);样品原子和离子一起被载气(氦气)形成气体溶胶后送至 ICP 的中心石英管内;经过 ICP 焰炬,形成电感耦合等离子体。由于 ICP 的热力学温度可高达 5,000 ~ 7,000 K,大部分样品原子和离子在等离子体中被较彻底地二次电离。等离子体通过接口导入质谱,通过质谱分析得到样品的组成及其各元素的含量。

2.4.2 应用

LA-ICPMS 技术具有原位、实时、快速的分析优势,较高灵敏度、较好的空间分辨率、多元素测定及可提供同位素比值信息的检测能力很快引起了分析界的广泛兴趣,成为近年来分析测试技术的研究热点。

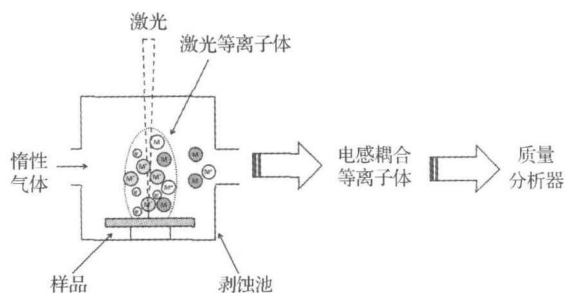


图 4 激光剥蚀电感耦合等离子质谱法原理示意图

Fig. 4 Schematic diagram of LA-ICPMS principle

作为一种多元素定量测定方法,LA-ICPMS 在矿样及其它地质样品分析中占有重要地位^[69]。Borisova^[70]利用 ns-LA-ICPMS 及 fs-LA-ICPMS 研究英安岩中液体包裹体从而评估其矿床品位。LA-ICPMS 在材料科学中具有重大影响,特别是对耐火材料(如 CaF_2 , CeO_2 , TiO_2)、高端光学材料产品、陶瓷等材料的检测。其根源可能在于,LA-ICPMS 可对各种类型的固体样品进行直接分析,而不需经过如固体消化等复杂的样品前处理工作。

(1) 表层分析及深度剖析。

LA-ICPMS 应用于样品深度分析受众多因素影响,包括激光束的能量分散、激光功率、激光频率等。由于纳秒激光剥蚀过程存在的热熔现象^[71-72]会对不同深度的元素分布造成影响,故现在用于 LA-ICPMS 的激光器主要为飞秒激光器。Mateo 等^[73]将 fs-LA-ICPMS 应用于镀锌钢表面聚合物涂层的深度分析,其纵向分辨率可达 240 nm。传统的 LA-ICPMS 其空间的横向分辨率一般为微米级(从 5 μm 到 200 μm)^[26]。Becker 等^[74]利用近场激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法(near-field LA-ICPMS, NF-LA-ICPMS)所进行的研究可获得 30~40 nm 的横向分辨率。

(2) 元素成像技术。

近年来,LA-ICPMS 系统被广泛地用于样品表面的元素成像技术的研究,以直观地获得样品表面的元素浓度的空间分布情况。Woodhead 等^[75-76]利用 LA-ICPMS 成像系统对洞穴灰华中 Sr、Ba、U 的分布进行了研究。采用生物样品的元素定量成像是一项极有意义但也富有挑战性的工作。Becker 课题组^[77-94]利用 LA-ICPMS 对包括植物叶片、兔子及人脑切片等在内的大量生物样品的元素分布的研究,为生物中元素迁移、相关病症的成因提供依据。

虽然具有众多优点,LA-ICPMS 亦受一些问题困扰,而其中元素分馏效应首当其冲。元素分馏效

应指不同元素在剥蚀、蒸发及传输过程中行为的差异。在激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICPMS)系统中,激光剥蚀时基体效应导致不同组分其剥蚀效率存在差异;剥蚀所得的样品气溶胶从 LA 系统到 ICP 套管的传输过程中可能产生记忆效应;并且由于电感耦合等离子体的温度有限,不同元素之间的相对灵敏因子(RSC)存在较大的差异。因此 LA-ICPMS 经常需要使用大量标准样品进行校准,这是目前亟需解决的问题。大量的实验表明,用 fs-LA-ICPMS 替代 ns-LA-ICPMS 可有效减少样品剥蚀阶段的基体效应对结果的干扰^[68, 95-96]。LA-ICPMS 进行元素分析的另一个问题是同重原子和多原子离子峰的背景干扰,其主要来源于空气以及 ICPMS 所使用的 Ar。尽管现在发展了如 ICPMS 中的碰撞池技术(Collision cell)等多种技术来减小这些干扰,但此干扰始终难以消除。

3 结语

如上文所述,GD-MS、SIMS、LIMS 和 LA-ICPMS 均是固体样品直接分析的强有力工具。四种无机质谱均具有众多优点,如多元素检测、丰富的同位素信息、高灵敏度等,其各自的应用也相当广泛,然而其各自的缺点也不容忽视。对不同的实际样品的检测时需扬长避短,选择最合适的方法进行相关检测。必须指出的,随着新的质谱技术的不断应用,质谱相关原理的研究也需进一步深入。随着相关的研究的不断深入以及电子学的不断发展,固体直接分析无机质谱法也将不断进步,其应用对象也将进一步拓展。

参考文献

- [1] Pisonero J, Fernández B, Günther D. Critical revision of GD-MS, LA-ICP-MS and SIMS as inorganic mass spectrometric techniques for direct solid analysis[J]. J. Anal. At. Spectrom., 2009, 24(9): 1145 - 1160.
- [2] Marcus R K, Broekaert J. Glow discharge plasmas in analytical spectroscopy, John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- [3] Bogaerts A. The glow discharge: an exciting plasma! [J]. J. Anal. At. Spectrom., 1999, 14(9): 1375-1384.
- [4] 陈刚,葛爱景,卓尚军,等. 辉光放电质谱法在无机非金属材料分析中的应用[J]. 分析化学研究报告, 2004, 32(1): 107-112.
- [5] 余兴,李小佳,王海舟. 辉光放电质谱分析技术的应用进展[J]. 冶金分析, 2009, 29(3): 28-36.
- [6] Levy M K, Serxner D, Angstadt A D, et al. Optical in-

- vestigations of excitation processes responsible for ionized sputtered species in a low pressure, low current, coaxial geometry glow discharge[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1991, 46(2): 253-267.
- [7] Becker J S, Dietze H-J. Inorganic mass spectrometric methods for trace, ultratrace, isotope, and surface analysis[J]. *Int. J. Mass Spectrom.*, 2000, 197(1-3): 1-35.
- [8] Putyera K, Boyea N, Cuq N, et al. 利用高分辨辉光放电质谱技术对难熔金属材料进行痕量元素定量和深度剖面分析[J]. *冶金分析*, 2010, 30(2): 1-7.
- [9] 陈刚, 葛爱景, 卓尚军, 等. 高纯钽的辉光放电质谱多元素分析[J]. *质谱学报*, 2007, 28(1): 36-39.
- [10] 刘成德. 用辉光放电质谱法和火花源质谱法分析表征金属和半导体[J]. *质谱学报*, 1996, 17(3): 6-17.
- [11] Milton D M P, Hutton R C, Ronan G A. Optimisation of discharge parameters for the analysis of high purity silicon wafers by magnetic sector glow discharge mass spectrometry[J]. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1992, 343(9): 773-777.
- [12] Tong S L, Harrison W W. Glow discharge mass spectrometric analysis of non-conducting materials [J]. *Spectrochim. Acta: Part B*, 1993, 48(10): 1237-1245.
- [13] Milton D M P, Hutton R C. Investigations into the suitability of using a secondary cathode to analyse glass using glow discharge mass spectrometry[J]. *Spectrochim. Acta: Part B*, 1993, 48(1): 39-52.
- [14] Shick C R, Marcus R K. Optimization of discharge parameters for a flat-type radio-frequency glow discharge source coupled to a quadrupole mass spectrometer system[J]. *Appl. Spectrosc.*, 1996, 50(4): 454-466.
- [15] Winchester M R, Payling R. Radio-frequency glow discharge spectrometry: A critical review[J]. *Spectrochim. Acta: Part B*, 2004, 59(5): 607-666.
- [16] Valledor R, Pisonero J, Bordel N, et al. Direct chemical in-depth profile analysis and thickness quantification of nanometer multilayers using pulsed-rf-GD-TOFMS [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, 396(8): 2881-2887.
- [17] Hohl M, Kanzari A, Michler J, et al. Pulsed r.f.-glow-discharge time-of-flight mass spectrometry for fast surface and interface analysis of conductive and non-conductive materials[J]. *Surf. Interface Anal.*, 2006, 38(4): 292-295.
- [18] Lobo L, Pisonero J, Bordel N, et al. A comparison of non-pulsed radiofrequency and pulsed radiofrequency glow discharge orthogonal time-of-flight mass spectrometry for analytical purposes[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, 24(10): 1373-1381.
- [19] Pisonero J, Lobo L, Bordel N, et al. Quantitative depth profile analysis of boron implanted silicon by pulsed radiofrequency glow discharge time-of-flight mass spectrometry[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, 94(8): 1352-1357.
- [20] Fernández B, Pereiro R, Sanz-Medel A. Glow discharge analysis of nanostructured materials and nanolayers—A review[J]. *Anal. Chim. Acta*, 2010, 679(1-2): 7-16.
- [21] Muniz A C, Pisonero J, Lobo L, et al. Pulsed radio-frequency glow discharge time of flight mass spectrometer for the direct analysis of bulk and thin coated glasses[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, 23(9): 1239-1246.
- [22] Canulescu S, Molchan I, Tauziede C, et al. Detection of negative ions in glow discharge mass spectrometry for analysis of solid specimens [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, 396(8): 2871-2879.
- [23] Tarik M, Lotito G, Whitby J A, et al. Development and fundamental investigation of Laser Ablation Glow Discharge Time-Of-Flight Mass Spectrometry (LA-GD-TOFMS) [J]. *Spectrochim. Acta: Part B*, 2009, 64(3): 262-270.
- [24] Tarik M, Gunther D. A laser ablation millisecond-pulsed glow discharge time-of flight mass spectrometer (LA-GD-TOFMS) for quasi-simultaneous elemental and molecular analysis [J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, 25(9): 1416-1423.
- [25] Fliegel D, Günther D. Laser ablation particle beam glow discharge time of flight mass spectrometry for the analysis of halogenated polymers and inorganic solid material[J]. *Spectrochim. Acta: Part B*, 2009, 64(5): 399-407.
- [26] Becker J S. Inorganic mass spectrometry: principles and applications[J]. John Wiley and Sons, Chichester, 2007.
- [27] Van Vaeck L, Adriaens A, Gijbels R. Static secondary ion mass spectrometry (S-SIMS) Part 1: methodology and structural interpretation [J]. *Mass Spectrom. Rev.*, 1999, 18(1): 1-47.
- [28] Carado A, Passarelli M K, Kozole J, et al. C60 secondary ion mass spectrometry with a hybrid-quadrupole orthogonal time-of-flight mass spectrometer[J]. *Anal. Chem.*, 2008, 80(21): 7921-7929.
- [29] Griffiths J. Secondary ion mass spectrometry[J]. *Anal. Chem.*, 2008, 80(19): 7194-7197.
- [30] 查良镇, 桂东, 朱怡峥. 二次离子质谱学的新进展[J]. *真空科学与技术*, 2001, 21(2): 129-165.
- [31] 周强, 李金英, 梁汉东, 等. 二次离子质谱(SIMS)分析技术及应用进展[J]. *质谱学报*, 2004, 25(2): 113-120.

- [32] Benninghoven A. Surface analysis by secondary ion mass spectrometry (SIMS)[J]. *Surf. Sci.*, 1994, 299-300:246-260.
- [33] Fernández B, Costa J, Pereiro R, et al. Inorganic mass spectrometry as a tool for characterisation at the nanoscale[J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, 396(1): 15-29.
- [34] 朱怡峥, 桂东, 陈婷, 等. 二次离子质谱的深度分辨本领[J]. *真空科学与技术*, 2000, (5):14-17.
- [35] 张晓丹, 赵颖, 朱锋, 等. 二次离子质谱深度剖面分析氢化微晶硅薄膜中的氧污染[J]. *物理学报*, 2005, 54(4): 1895-1898.
- [36] Konarski P, Kaczorek K, Cwil M, et al. SIMS and GDMS depth profile analysis of hard coatings[J]. *Vacuum*, 2008, 82(10):1133-1136.
- [37] Adriaens A, Van Vaeck L, Adams F. Static secondary ion mass spectrometry (S-SIMS) Part 2: material science applications[J]. *Mass Spectrom. Rev.*, 1999, 18(1):48-81.
- [38] Arlinghaus H F, Kriegeskotte C, Fartmann M, et al. Mass spectrometric characterization of elements and molecules in cell cultures and tissues[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 252(19):6941-6948.
- [39] Hellweg S, Jacob A, Hoheisel J D, et al. Mass spectrometric characterization of DNA microarrays as a function of primary ion species[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 252(19):6742-6745.
- [40] Weibel D, Wong S, Lockyer N, et al. A C60 primary ion beam system for time of flight secondary ion mass spectrometry: its development and secondary ion yield characteristics[J]. *Anal. Chem.*, 2003, 75(7):1754-1764.
- [41] Becker J S, Dietze H J. Laser ionization mass spectrometry in inorganic trace analysis[J]. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1992, 344(3):69-86.
- [42] Russo R E, Mao X, Mao S S. Peer reviewed: the physics of laser ablation in microchemical analysis[J]. *Anal. Chem.*, 2002, 74(3):70 A-77 A.
- [43] Lin Y, Yu Q, Hang W, et al. Progress of laser ionization mass spectrometry for elemental analysis - A review of the past decade[J]. *Spectrochim. Acta: Part B*, 2010, 65(11):871-883.
- [44] Russo R E, Mao X, Borisov O V. Laser ablation sampling[J]. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 1998, 17(8-9): 461-469.
- [45] Amoruso S, et al. Characterization of laser-ablation plasmas[J]. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, 1999, 32(14):R131.
- [46] Lin Y, Yu Q, Huang R, et al. Characterization of laser ablation and ionization in helium and argon: A comparative study by time-of-flight mass spectrometry[J]. *Spectrochim. Acta: Part B*, 2009, 64(11-12): 1204-1211.
- [47] Aubriet F, Maunit B, Muller J -F. Speciation of chromium compounds by laser ablation/ionization mass spectrometry and a study of matrix effects[J]. *Int. J. Mass Spectrom.*, 2001, 209(1):5-21.
- [48] Margetic V, Bolshov M, Stockhaus A, et al. Depth profiling of multi-layer samples using femtosecond laser ablation[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, 16(6): 616-621.
- [49] Yu Q, Chen L, Huang R, et al. Laser ionization time-of-flight mass spectrometry for direct elemental analysis[J]. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2009, 28(10): 1174-1185.
- [50] Yu Q, Huang R, Li L, et al. Applicability of standardless semiquantitative analysis of solids by high-irradiance laser ionization orthogonal time-of-flight mass spectrometry[J]. *Anal. Chem.*, 2009, 81(11): 4343-4348.
- [51] Margetic V, Niemax K, Hergenroder R. Application of femtosecond laser ablation time-of-flight mass spectrometry to in-depth multilayer analysis [J]. *Anal. Chem.*, 2003, 75(14):3435-3439.
- [52] 田晓宇, 何坚, 彭丁, 等. 激光溅射电离飞行时间质谱用于矿样分析的研究及技术比较[J]. *质谱学报*, 2008, 29(4):193-202.
- [53] Tong Q, Yu Q, Jin X. Semi-quantitative analysis of geological samples using laser plasma time-of-flight mass spectrometry[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, 24(2):228-331.
- [54] 黄荣夫, 邹冬璇, 张伯超, 等. 激光电离飞行时间质谱用于矿石表面元素成像[J]. *高等学校化学学报*, 2010, 31(11):2113-2115.
- [55] Klunder G L, Grant P M, Andresen B D, et al. Direct chemical analysis of solids by laser ablation in an ion storage time-of-flight mass spectrometer [J]. *Anal. Chem.*, 2004, 76(5):1249-1256.
- [56] Jian He R H, Quan Yu, Yiming Lin, et al. A small high-irradiance laser ionization time-of-flight mass spectrometer[J]. *J. Mass Spectrom.*, 2009, 44(5): 780-785.
- [57] Peng D, He J, Yu Q, et al. Parametric evaluation of laser ablation and ionization time-of-flight mass spectrometry with ion guide cooling cell[J]. *Spectrochim. Acta: Part B*, 2008, 63(8):868-874.

- [58] Huang R, Yu Q, Tong Q, et al. Influence of wavelength, irradiance, and the buffer gas pressure on high irradiance laser ablation and ionization source coupled with an orthogonal Time of Flight Mass Spectrometer [J]. *Spectrochim. Acta; Part B*, 2009, 64(3): 255-261.
- [59] Hang W. Laser ionization time-of-flight mass spectrometer with an ion guide collision cell for elemental analysis of solids[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, 20(4): 301-307.
- [60] Yu Q, Cao Z, Li L, et al. Femtogram detection and quantitation of residues using laser ionization orthogonal time-of-flight mass spectrometry [J]. *Anal. Chem.*, 2009, 81(20): 8623-8626.
- [61] Yu Q, Li L, Zhu E, et al. Analysis of solids with different matrices by buffer-gas-assisted laser ionization orthogonal time-of-flight mass spectrometry[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, 25(7): 1155-1158.
- [62] Li L, Zhang B, Huang R, et al. Laser ionization orthogonal time-of-flight mass spectrometry for simultaneous determination of nonmetallic elements in solids [J]. *Anal. Chem.*, 2010, 82(5): 1949-1953.
- [63] Chen L, Lin L, Yu Q, et al. Semiquantitative multielemental analysis of biological samples by a laser ionization orthogonal time-of-flight mass spectrometer[J]. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, 2009, 20(7): 1355-1358.
- [64] Yan B, Li L, Yu Q, et al. High irradiance laser ionization mass spectrometry for direct speciation of iron oxides[J]. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, 2010, 21(7): 1227-1234.
- [65] Gray A L. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry[J]. *Analyst*, 1985, 110(5): 551-556.
- [66] Beauchemin D. Inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Anal. Chem.*, 2008, 80(12): 4455-4486.
- [67] Scheffer A, Brandt R, Engelhard C, et al. A new ion source design for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, 21(2): 197-200.
- [68] Günther D, Hattendorf B. Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2005, 24(3): 255-265.
- [69] Kosler J. Laser ablation ICP-MS - a new dating tool in Earth science [J]. *Proc. Geolog. Assoc.*, 2007, 118(1): 19-24.
- [70] Borisova A Y, Pichavant M, Polvé M, et al. Trace element geochemistry of the 1991 Mt. Pinatubo silicic melts, Philippines: Implications for ore-forming potential of adakitic magmatism[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, 70(14): 3702-3716.
- [71] Russo R. E. Femtosecond laser ablation ICP-MS[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, 17(9): 1072-1075.
- [72] Pisonero J, Günther D. Femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: Fundamentals and capabilities for depth profiling analysis[J]. *Mass Spectrom. Rev.*, 2008, 27(6): 609-623.
- [73] Mateo M P, Garcia C C, Hergenröder R. Depth analysis of polymer-coated steel samples using near-infrared femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Anal. Chem.*, 2007, 79(13): 4908-4914.
- [74] Becker J S, Gorbunoff A, Zoriy M, et al. Evidence of near-field laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (NF-LA-ICP-MS) at nanometre scale for elemental and isotopic analysis on gels and biological samples[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, 21(1): 19-25.
- [75] Woodhead J D, Hellstrom J, Hergt J M, et al. Isotopic and elemental imaging of geological materials by laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2007, 31(4): 331-343.
- [76] Woodhead J D, Hellstrom J, PaTon C, et al. A guide to depth profiling and imaging applications of LA-ICPMS[J]. *Mineral. Assoc. Can., Short Course Ser.*, 2008, 40: 135-145.
- [77] Becker J S, Matusch A, Palm C, et al. Bioimaging of metals in brain tissue by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) and metallomics[J]. *Metallomics*, 2010, 2(2): 104-111.
- [78] Becker J S. Bioimaging of metals in brain tissue from micrometre to nanometre scale by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: State of the art and perspectives[J]. *Int. J. Mass Spectrom.*, 2010, 289(2-3): 65-75.
- [79] Zoriy M V, Mayer D, Becker J S. Metal imaging on surface of micro- and nanoelectronic devices by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry and possibility to measure at nanometer range [J]. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, 2009, 20(5): 883-890.
- [80] Zoriy M V, Becker J S. Near-field laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: a novel elemental analytical technique at the nanometer scale[J]. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2009, 23(1): 23-30.
- [81] Wu B, Zoriy M, Chen Y, et al. Imaging of nutrient el-

- elements in the leaves of *Elsholtzia splendens* by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS)[J]. *Talanta*, 2009, 78(1): 132-137.
- [82] Becker J S, Zoriy M, Matusch A, et al. Bioimaging of metals by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS)[J]. *Mass Spectrom. Rev.*, 2009, 29(1): 156-175.
- [83] Becker J S, Lobinski R, Becker J S. Metal imaging in non-denaturing 2D electrophoresis gels by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for the detection of metalloproteins[J]. *Metallomics*, 2009, 1(4): 312-316.
- [84] Zoriy M V, Dehnhardt M, Matusch A, et al. Comparative imaging of P, S, Fe, Cu, Zn and C in thin sections of rat brain tumor as well as control tissues by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Spectrochim. Acta; Part B*, 2008, 63B(3): 375-382.
- [85] Becker J S, Zoriy M, Wu B, et al. Imaging of essential and toxic elements in biological tissues by LA-ICP-MS [J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, 23(9): 1275-1280.
- [86] Becker J S, Zoriy M, Dressler V L, et al. Imaging of metals and metal-containing species in biological tissues and on gels by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS): a new analytical strategy for applications in life sciences[J]. *Pure Appl. Chem.*, 2008, 80(12): 2643-2655.
- [87] Becker J S, Dobrowolska J, Zoriy M, et al. Imaging of uranium on rat brain sections using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: a new tool for the study of critical substructures affined to heavy metals in tissues [J]. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2008, 22(18): 2768-2772.
- [88] Becker J S, Dietrich R C, Matusch A, et al. Quantitative images of metals in plant tissues measured by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Spectrochim. Acta; Part B*, 2008, 63(11): 1248-1252.
- [89] Zoriy M V, Becker J S. Imaging of elements in thin cross sections of human brain samples by LA-ICP-MS: A study on reproducibility[J]. *Int. J. Mass Spectrom.*, 2007, 264(2-3): 175-180.
- [90] Zoriy M, Matusch A, Spruss T, et al. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for imaging of copper, zinc, and platinum in thin sections of a kidney from a mouse treated with cis-platin[J]. *Int. J. Mass Spectrom.*, 2007, 260(2-3): 102-106.
- [91] Becker J S, Zoriy M, Becker J S, et al. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) in elemental imaging of biological tissues and in proteomics[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, 22(7): 736-744.
- [92] Becker J S, Zoriy M V, Pickhardt C, et al. Imaging of copper, zinc, and other elements in thin section of human brain samples (Hippocampus) by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *Anal. Chem.*, 2005, 77(10): 3208-3216.
- [93] Becker J S, Zoriy M V, Dehnhardt M, et al. Copper, zinc, phosphorus and sulfur distribution in thin section of rat brain tissues measured by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: possibility for small-size tumor analysis[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, 20(9): 912-917.
- [94] Becker J S, Zoriy M, Becker J S, et al. Determination of phosphorus-, copper-, and zinc-containing human brain proteins by LA-ICPMS and MALDI-FTICR-MS [J]. *Anal. Chem.*, 2005, 77(18): 5851-5860.
- [95] Poitrasson F, Mao X, Mao S S, et al. Comparison of ultraviolet femtosecond and nanosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry analysis in glass, monazite, and zircon[J]. *Anal. Chem.*, 2003, 75(22): 6184-6190.
- [96] Mozna V, Pisonero J, Hola M, et al. Quantitative analysis of Fe-based samples using ultraviolet nanosecond and femtosecond laser ablation-ICP-MS[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, 21(11): 1194-1201.