

# 激光剥蚀—激光诱导击穿光谱复合系统

## Tandem LA-LIBS



### 系统概述

Tandem即LA-LIBS复合系统，它可以在独立的LA模式或LIBS模式下运行，也可以作为LA-LIBS复合系统运行，实现LA-ICP-MS和LIBS之间结果的相互验证。Tandem既实现了同时进行常量、微量元素及同位素（与ICP-MS联用）的全面测量，又实现了包括有机元素、轻质元素、卤素元素的全周期表测量，并且具有快速元素分布制图、归一化ICP-MS等离子体发射信号、LIBS快速基体匹配修正、LIBS快速扫描样品、LA深入细节分析等功能。在软件方面，功能强大的Clarity Tandem软件基于光谱和质谱信息，建立光谱和质谱两个数据源叠加的元素谱库，采用交互验证的高级校准模型，实现样品物质中主量元素、次量元素和微量元素的精确定量分析，为不同应用领域提供更强的鉴定分析能力。

### 基本原理

#### 什么是LIBS?

Laser Induced Breakdown Spectroscopy即激光诱导击穿光谱仪，是一种快速的化学分析方法，它使用短脉冲激光激发样品表面制造微等离子体来进行灵敏、准确和精密的元素分析，相比其它方法具有许多明显的优势，例如：

无需样品制备

测量时间快至几秒钟

可测元素范围宽，包括轻质元素、有机元素和卤族元素，如：H, Be, Li, C, N, O, Na, and Mg等

多种采样方式，包括表面采样和深度剖面采样

薄样品无需担心衬底干涉

重金属元素的检出限低至ppm水平

可用于金属，半导体，玻璃，生物组织，绝缘材料，塑料，土壤，植物，薄膜涂层，电子材料等元素定量分析

#### 什么是LA?

Laser Ablation即激光剥蚀进样系统是利用激光照射待测样品对其进行剥蚀，LA在样品表面制造出发光的等离子体，通过分析等离子体发射光可检测元素种类和浓度（即LIBS），还可通过载气将样品气溶胶输送至ICP-MS或ICP-OES分析仪器进行检测分析。

通过LA技术进行LIBS或LA-ICP-MS分析，具有速度快，无需样品制备、环保、安全等优势。

#### 什么是Tandem?

由美国ASI公司推出的一款具有真正突破性进展的激光剥蚀及激光诱导击穿光谱复合系统，可同时进行LIBS和LA-ICP-MS的检测（通过联接ICP-MS），它通过捕捉激光剥蚀等离子体发出的光进行快速光谱分析，同时将剥蚀粒子高效地输送到电感耦合等离子体质谱仪进行质谱元素或同位素分析。同时进行LIBS和LA-ICP-MS的检测，兼具二者的检测优势，以尽可能少的样品量获得尽可能多的化学信息。

## 应用领域

- 环境保护：土壤、植物、水源、大气中元素的分析，碳循环研究
- 地球化学：岩石起源鉴定，测定矿物化学组分
- 能源产业：石油、煤粉中的元素分析，太阳能电池，新型电池研发
- 考古应用：辨别来源与赝品识别，艺术品材料表征年代估计
- 司法鉴定：如毛发、血液分析，推断物质来源，物质分类和鉴别，伪造物分析
- 材料分析：材料的化学成分分析，元素分布情况研究
- 生物医学：临床病变组织分析，病原体微生物分析药物成分分析
- 食品安全：地沟油，三聚氰胺，瘦肉精及一些视频添加剂的分析
- 爆炸物分析：爆炸物分析，核物质分析
- 电子产业：半导体产品中有害物浓度的快速检测
- 珠宝鉴定：宝石矿物中元素的分布图

## 技术特点

- 直接 LA 采样进样，可供 ICP-MS 分析或 LIBS 分析，或者两种方法同时分析
- 同时测量主要/痕量元素以及同位素
- 检测速度快至几秒
- 可检测 ICP-MS 难以测量的轻质元素、有机元素和卤族元素，如：C、H、O、N、F 等
- 可以做整体分析、夹杂物分析、剖面分析、元素分布图
- 动态扩展浓度范围从 ppb 级至百分比级
- 双摄像头成像系统，轻松标识和选择采样区
- 高稳定性 Q-switched 短脉冲 Nd:YAG 激光  
    波长 213nm 或 266nm  
    脉宽 < 5ns @213 nm
- 创新的模块化系统设计：可用于配置独立的 LA 系统、LIBS 系统或 LA-LIBS 复合系统
- 可选 3 种 LIBS 检测器，满足不同的元素分析需求
- 为确保激光剥蚀的一致性，样品室配备特有的自动高度调整系统，配备激光能量稳定器
- 双视频成像系统，分别用于高倍成像和宽视野样品表面成像，轻松定位样品取样点
- ASI 公司的 Flex 样品室，内置可互换的嵌入块，优化运输气流和颗粒净化能力
- 微集气管设计，可消除排气及记忆的影响
- 双路高精度数字流量控制器及电控阀门
- 系统控制分析软件  
    完全控制硬件组件及自动测量  
    强大的数据分析模块，用于 LIBS 和 LA-ICP-MS 分析  
    LIBS 化学计量软件，用于识别及分类分析  
    运用多种采样方法：整体分析、微斑及夹杂物分析、剖面分析和元素分布图
- 低维护费用
- 可升级至飞秒 LA 系统
- 来自厂家专家团队的 LA/LIBS 应用支持

## 基本参数

- 激光：高功率调 Q，Nd:YAG 激光，平顶光束剖面
- 波长 213 nm 或 266 nm
- 独立的 LIBS 系统，波长还有 532nm 和 1064nm

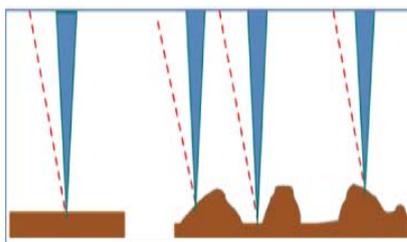
- 激光波长 213 nm 或 266 nm，单独的 LIBS 系统，波长还有 532nm 和 1064nm 可选
- 激光斑：  
5-250 微米 @ 213 和 266 nm  
10-250 微米 @ 532 和 1064 nm  
电动光束扩展和孔径成像相结合
- 能量密度：>20 J/cm<sup>2</sup> @ 213 nm
- 剥蚀点目标：@670 nm 红色激光, 样品高度自动调整

## 硬件系统

### 紧凑型模块化，LA/LIBS双功能

系统的独创性在于其模块化设计。该单元可以在独立的LA或LIBS模式下运行，也可以作为一个LA-LIBS复合系统运行。基于紧凑的激光源和高效的激光束传输光学器件，该设备成为美国ASI公司最紧凑的激光剥蚀分析仪器。

由于模块化设计，其使用方式更加灵活，为节省宝贵的实验台空间，激光电源模块可从主机中分离出来，放置在实验台下方。如需扩展LIBS的检测范围可在主机上附加一个选配的外部LIBS检测器模块。该设备亦可进一步升级为飞秒激光剥蚀分析仪。



### 自动调整样品高度，保证剥蚀一致性

设备采用了一种自动调高传感器，该传感器的设计考虑到了样品表面的形态变化。不论采样点高度差异如何，这一特性使其能够保持精确的激光聚焦，在所有采样点上提供相同的激光能量密度，保证在所有采样点上实现一致的激光剥蚀。这一创新的传感器是由美国ASI公司的世界级科学团队开发的一项专利技术。

### Flex样品池可互换嵌入块，优化气流和微粒净化性能

根据检测目的(主要成分分析、包裹体分析、高分辨率深度分析、元素成像等)，可对样品池的各个性能指标进行优化，包括：冲洗时间、微粒混合、样品池内的流动特性。Flex样品池可容纳直径为4英寸的样品，它使用一组可互换的顶部和底部镶嵌块来调节气流条件（层流和紊流）和微粒冲洗时间。此外，Flex样品池的设计为等离子体提供了一个最佳视角，从而保证在激光剥蚀过程中进行灵敏的LIBS检测。



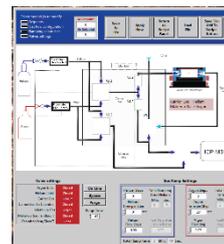
### 创新的集气管设计，优化脱气、微粒堆积和记忆效应的影响

采用先进的集气管设计，源自于美国ASI公司旗舰级飞秒激光剥蚀J100系统。该集气管由不锈钢和铜组合而成，最大限度地减少了脱气，防止了任何剥蚀颗粒的堆积，消除了记忆效应。该集气管更容易组装，便于定期清洁输气管道。

### 高精度气流控制系统，实现ICP-MS分析最佳气流

气体控制系统使用了两个高精度、数字化质量流量控制器（MFC）和电子控制阀，用于氩气、氦气及补充气体的流量控制。

运输气和补充气流向样品池，ICP-MS按顺序自动运行，气体流量被精确控制，实现最佳工作气流，防止等离子体火焰熄灭。预设配置可以选择输送氩气、氦气或补充气体。



### 双摄像和先进的照明系统，呈现高质量样品视图

拥有先进的照明系统和高倍光学变焦(高达60X)功能，清晰呈现样品的表面细节。配备双分辨率CMOS成像系统，提供广角视野和高倍成像，可精确地进行微区分析(见下图)。广角视图可以保存，也可用于定位样品不同位置，并使用高倍镜进行研究。具有LED泛光、透射光和同轴反射光(光的强度和颜色可调)三种独立的照明模式，以提高图像质量和对比度。



### 可选三种检测器，丰富了仪器的应用

LIBS检测器具有以下三种型号：(1) 带有ICCD的扫描Czerny Turner单色器。(2) 配备ICCD的中阶梯光栅。(3) 同步六通道CCD单色器。做为独立的LIBS仪器系统，亦可同时配备任意两种检测器，开辟了新的LIBS检测功能。凭借其强大的多功能性和创新的检测器，LA-LIBS复合系统作为革命性的化学分析仪器超越了其他产品。

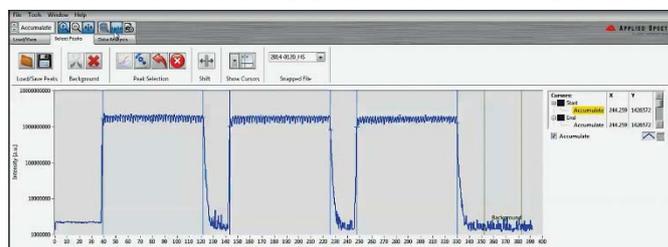
## 软件系统

Clarity Tandem (以下简称Clarity) 是美国ASI公司为J200 Tandem设计的分析工具软件套装，它可以用于LIBS系统、LA-ICP-MS系统的数据分析操作。

Clarity软件能够处理激光剥蚀进样过程中LIBS光谱信号和时间分辨ICP-MS质谱信号，并可根据两种方法的互补信息进行完整的化学分析。软件包含用于精确定量分析的高级校准模型，基于LIBS和ICP-MS波谱，软件可帮助分析人员对样品进行识别和分类。2D/3D元素分布制图模块可使用LIBS和LA-ICP-MS数据实现样品中元素分布的可视化。

### 轻松处理ICP-MS信号，获取积分强度及统计数据

Clarity软件具有时间分辨ICP-MS数据分析工具，这对获取精确定量结果和精确统计数据至关重要。该软件指导分析人员如何定义时间积分和背景范围，并得到相关同位素的积分强度和RSD(相对标准偏差)统



定义瞬时 ICP-MS 信号时间积分和背景范围

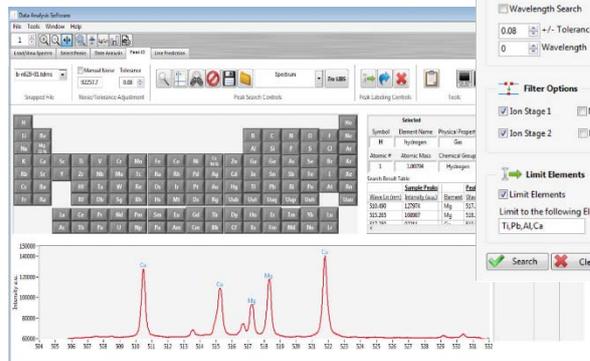
计值，也可轻松获得稳定平滑的时间分辨ICP-MS信号和TRSD(时间相对标准偏差)。时间分辨ICP-MS信号处理方法可应用于文件或整个目录中的所有数据，大大缩短了预测信号强度所需的时间。

Range Min	Range Max	Int Avg	Int STD	Int RSD	Int ID	Int RSD	Int ID	Int RSD	Int ID	Int RSD	Int ID	Int RSD	Int ID	Int RSD	Int ID	Int RSD	Int ID	Int RSD
2018-01-20 14:05 Minus	2017-01-14 14:05	1	4.57E-2	1.13E-4	0.07	0	6.95E-10	4.29E-7	0.06	0	0	6.39E-10	6.79E-7	0.07	0	0	0	0
2018-01-20 14:05 Minus	2017-01-14 14:05	2	4.68E-2	2.36E-4	0.05	0	6.59E-10	2.69E-7	0.04	0	0	6.82E-10	4.69E-7	0.05	0	0	0	0
2018-01-20 14:05 Minus	2017-01-14 14:05	3	4.38E-2	1.72E-4	0.04	0	6.61E-10	3.34E-7	0.06	0	0	8.60E-10	5.29E-7	0.04	0	0	0	0
2018-01-20 14:05 Minus	2017-01-14 14:05	4	2.27E-2	1.62E-4	0.07	0	7.27E-10	4.28E-7	0.06	0	0	9.05E-10	6.32E-7	0.07	0	0	0	0
2018-01-20 14:05 Minus	2017-01-14 14:05	5	2.86E-2	2.49E-4	0.09	0	7.69E-10	7.68E-7	0.10	0	0	1.07E-11	6.76E-7	0.09	0	0	0	0
2018-01-20 14:05 Minus	2017-01-14 14:05	6	2.37E-2	1.42E-4	0.06	0	6.99E-10	7.45E-7	0.09	0	0	1.09E-11	6.47E-7	0.06	0	0	0	0

选定同位素的积分强度

### TruLIBS™数据库，高效识别LIBS谱线

LIBS数据整理首先从识别与元素相关的谱线开始。Clarity软件集成了来自美国ASI公司业界领先的TruLIBS™科研数据库，它是从实测的LIBS等离子体中获得，并且与理论线预测模型结合在一起，能够帮助分析人员快速而准确地识别复杂的LIBS谱线。分析人员可以指定搜索条件，如波长范围、元素分组和等离子体激发态，以此缩小搜索范围。软件使用TruLIBS™数据库加载收集的LIBS光谱并标记发射峰。

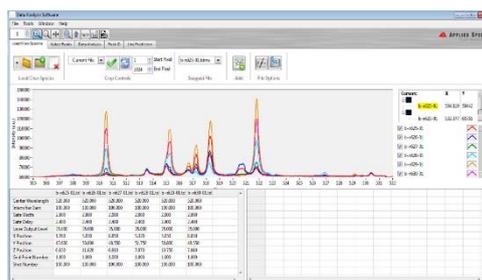


识别和标记铜合金

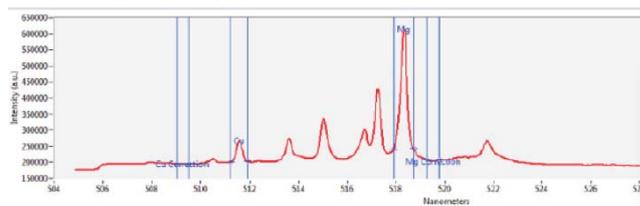
LIBS 谱线搜索 TruLIBS 数据库

### 谱线分析有力工具，快速处理海量数据

Clarity软件是LIBS光谱分析的有力工具，如连续背景扣除、峰面积积分和光谱重叠峰的曲线拟合等功能，有助于分析人员有效地处理LIBS图谱并获得定量结果。分析人员可监测多次激光脉冲采样期间的LIBS光谱强度或不同分析物比例的统计数据。软件不仅可处理单个LIBS图谱，而且可同时处理整个文件夹或多个目录下的数据，从而大大缩短分析时间。



批处理前加载多条谱线进行比较



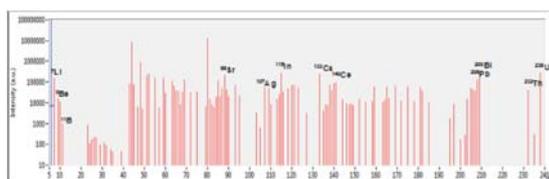
自动积分



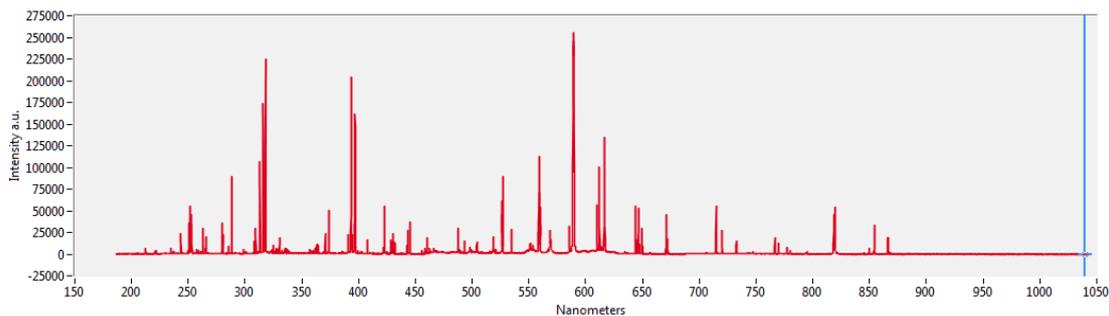
选定区域的本底扣除

### 光谱和质谱、双谱线获取

根据同位素ICP-MS信号强度计算结果以及痕量元素信息，Clarity软件生成代表样品化学指纹的质谱图。LIBS光谱则提供主要和次要元素的特征信息。Clarity软件可借助LIBS光谱和质谱数据，提供样品中关于主要、次要和痕量元素最全面的化学信息。LIBS和质谱数据是形成光谱库的基础，先进的校准模型正是基于光谱库进行精确的定量分析。LIBS光谱和质谱融合在一起，在司法鉴定中提供更强的分辨能力。



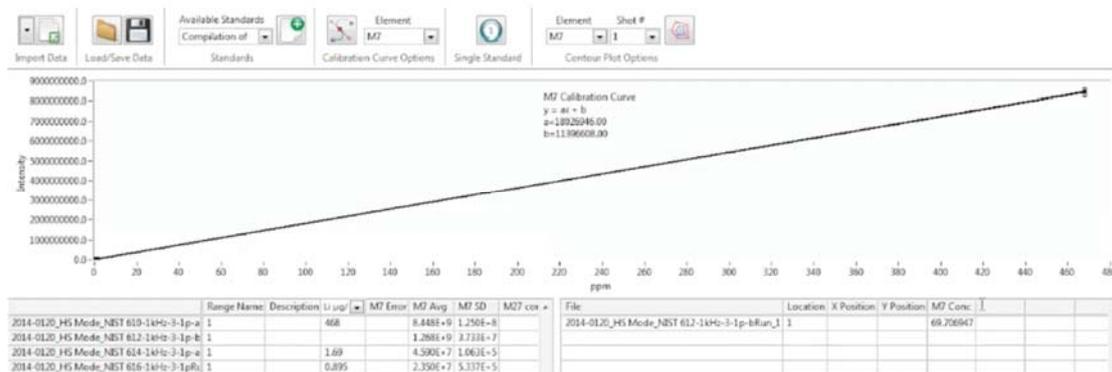
Clarity 软件生成的同位素质谱



玻璃样品的宽频段光谱

### 强大的校准模型，专为定量分析设计

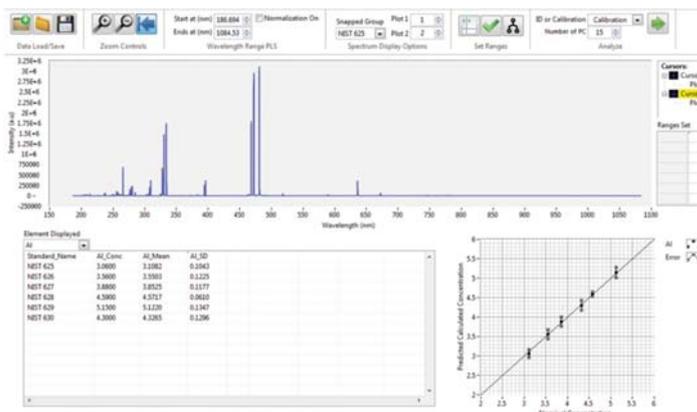
Clarity软件允许分析人员使用单变量或多变量校准模型进行非常准确的定量分析。参考标样浓度值直接赋值给LIBS光谱或ICP-MS质谱强度，可轻松生成单变量校准曲线，软件附带常见固体标样的单变量校准模型。另外，它也可使用完整的或特定范围的LIBS光谱或质谱图创建谱库，以构建有效的多变量校准模型，准确检测未知样品的元素浓度。



玻璃样品中锂元素的 LA-ICP-MS 校准曲线



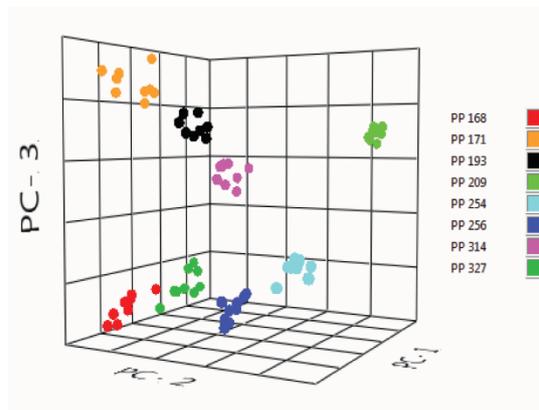
建立LIBS多变量校准谱库



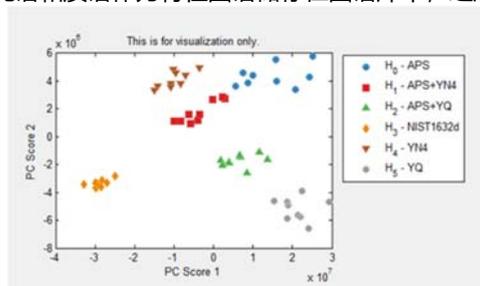
基于多变量模型的铜合金中铝浓度预测

### 光谱质谱联动，高效分类识别

Clarity分析软件具有主成分分析（PCA）功能，可从样品的LIBS光谱和质谱获取数据，并将二者的差别通过图形化方式展现出来。Clarity软件中的PCA功能是对各种样品进行分类或识别的理想方法，包括玻璃、油漆、油墨、塑料、地质样本等。软件还提供名为“Spectrallearn”的可选功能模块，基于最小二乘判别分析（PLS-DA），“Spectrallearn”模块将样品的LIBS光谱和质谱作为特征图谱储存在图谱库中，之后任何样本的谱线都可以与图谱库匹配，进行高效识别。



压片样品 LA-ICP-MS 测量的 AMIS 标准 PCA 图表



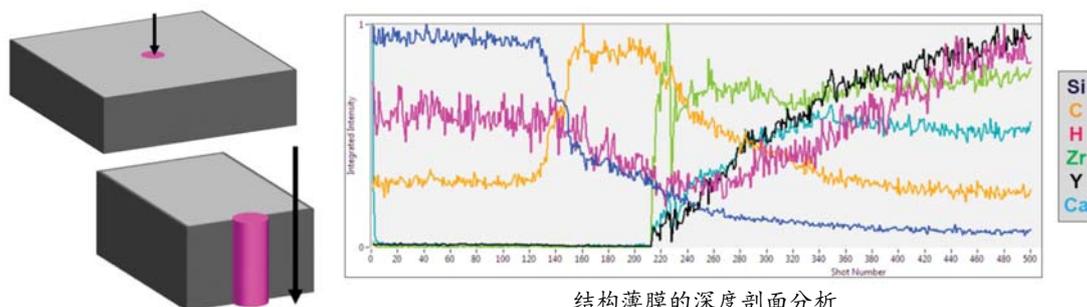
Confusion Matrix  
Partial Least Squares Discriminant Analysis - 94.44%

Truth \ Response	H0	H1	H2	H3	H4	H5
H0 - APS	88.89	0	11.11	0	0	0
H1 - APS+YN4	0	100	0	0	0	0
H2 - APS+YQ	0	0	100	0	0	0
H3 - NST1632d	0	0	0	100	0	0
H4 - YN4	0	0	0	0	100	0
H5 - YQ	11.11	0	11.11	0	0	77.78

正确识别后，不同产地的煤炭样品结合 LIBS 和质谱的 PCA 和 PLA-DA 分析

### DepthTracker™深度检测，快速剖面剖析

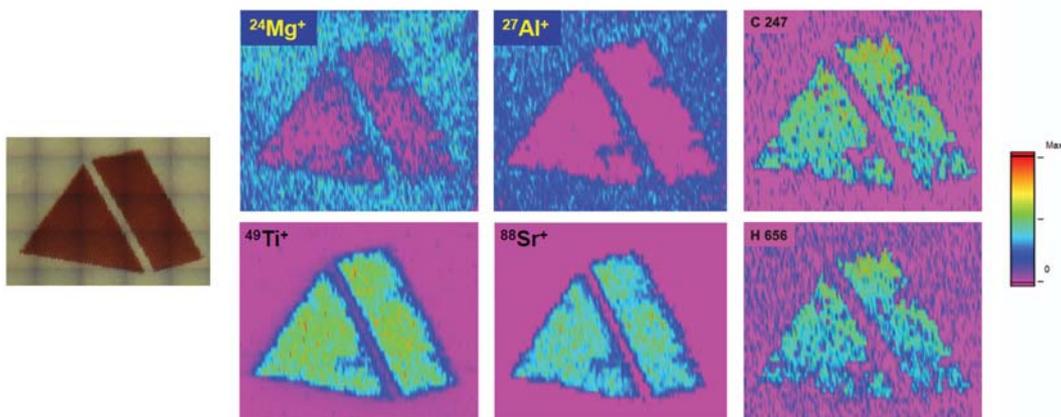
Clarity软件中的DepthTracker™能快速监测所选元素的LIBS发射峰强度，在固定点激光脉冲多次采样中，可以揭示不同深度元素成分的差别。DepthTracker™在确定样品表面污染物、进行涂层分析、获知薄膜结构以及识别深层夹杂物等应用领域非常有价值。



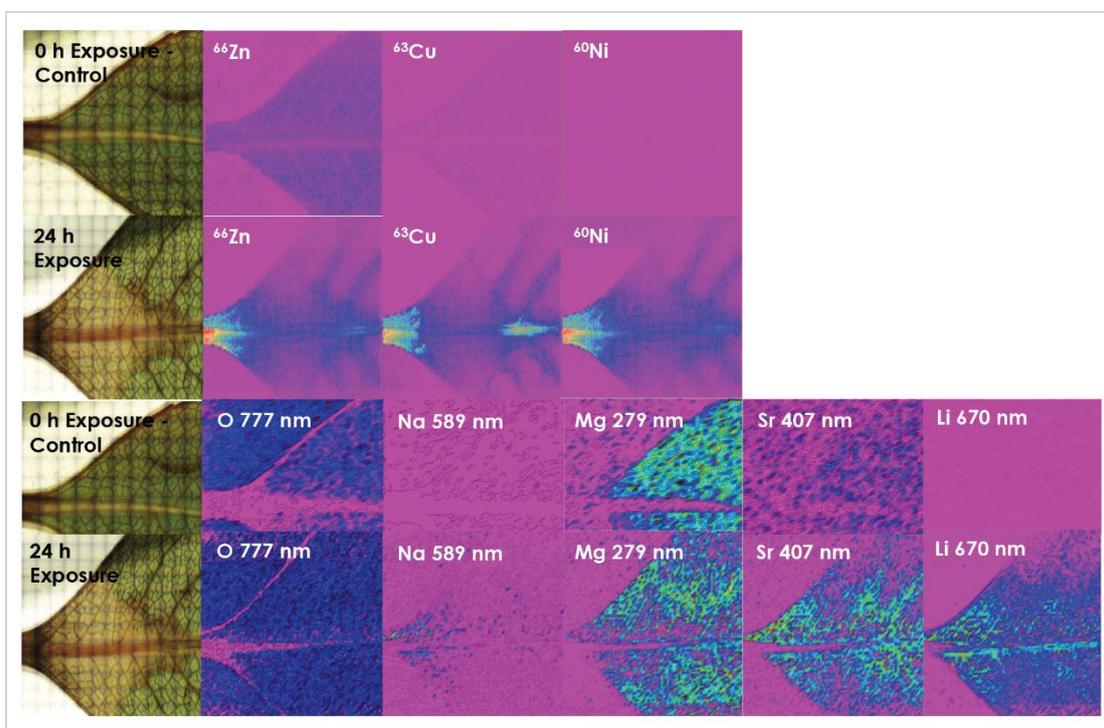
结构薄膜的深度剖面分析

### 2D/3D成像，展示元素分布

Clarity软件提供了元素分布制图模块，可将LIBS强度信号和时间分辨ICP-MS信号转换为元素的高精度2D/3D图像。同时基于LIBS和LA-ICP-MS的检测数据，软件能够将整个周期表中所有元素的浓度（范围ppb ~ %）可视化。软件呈现的LIBS元素分布图涵盖ICP-MS难以处理的主要和次要元素，如轻元素、有机元素以及卤素，而LA-ICP-MS元素分布图可展示痕量元素（< ppm）的分布状态。同时使用LIBS和LA-ICP-MS数据进行成像，在失效分析、能源材料研究、药物研发、司法鉴定和其他新兴的分析应用中都是真正具有突破性的元素成像技术。



名片上印刷油墨的 2D 元素分布图 (LIBS 检测 C、H 元素, LA-ICP-MS 检测 Mg、Al、Ti、Si 元素)



树叶中元素吸收随时间演变的 2D 分布图 (LA-ICP-MS 检测重金属元素, LIBS 检测轻元素和有机元素)

## 典型应用

### J200 Tandem LA-LIBS系统分析污染植物叶片

使用J200 Tandem LA-LIBS系统分析有毒元素如铅、砷在叶片上的含量及空间分布

### J200 Tandem LA-LIBS系统分析地质矿产的元素分布图

使用J200 Tandem LA-LIBS系统的LIBS分析能力赋予传统LA系统没有的元素分布制图功能, 尤其是对 LA-ICP-MS系统难以分析的那部分元素

### J200 Tandem LA-LIBS系统结合ICP-MS完成印刷油墨的元素分布制图

使用J200 Tandem LA-LIBS系统特点快速绘制印刷油墨的元素分布图

### J200 LIBS系统绘制玛希拉页岩样芯的元素分布图

使用J200 LIBS系统快速分析碳、氢元素的含量和空间分布, 让页岩企业初步获知富含天然气区域的分布情况, 以及区域内的矿藏情况。

### J200 LIBS系统分析钶钽铁矿的地球化学指纹

LIBS光谱包含丰富的组分信息，可帮助分析人员认定地球化学样本的来源。J200LIBS可识别钶钽铁矿石，对电子制造业有重要意义。

### Rapid Lead (Pb) Analysis of Thin Solder Plating on Semiconductor Leadframes Using LIBS 薄镀锡层

Read this application note to understand how powerful the J200 LIBS Instrument is for sensitive micro-analysis of electronic components and how LIBS compares with traditional elemental analysis techniques such as XRF and ICP-OES.

### LIBS系统对固态锂离子电池设备的深度剖面分析

使用LIBS系统对锂离子电池中的重要化学组分进行关键元素深度剖面分析

### LIBS系统分析氟元素

由于ICP方法难以分析氟元素，故使用LIBS系统对氟元素进行分析

### LIBS系统分析植物样本

使用LIBS系统可对植物样本进行分析，具有无需样品制备，动态范围大（ppm至%），可检测周期表中全部元素的优势

### LIBS系统分析土壤中的大量营养及微量营养元素

使用LIBS系统分析土壤，具有仅需简单样品制备，动态范围大（ppm至%），可检测周期表中全部元素的优势

### LIBS系统快速分析采矿样本

对于采矿企业，使用LIBS系统分析比其它技术更具优势。例如：LIBS可检测H至Pu的全部元素，包括非金属，如H、N、F、O，同时对轻质元素（如B、Li、C、K、Ca、Mg、Al、Si等）具有高灵敏度

### LIBS系统对锂电池原材料组分的快速分析

使用LIBS可实时分析锂电池电极材料，无论在使粉末状还是压片形态

### LIBS系统定量分析钢材

对于钢材生产中的原材料快速QC（定量分析和检测污染物）和成品的元素组成分析，LIBS系统都是理想的检测方法。LIBS还能分析炉渣样本，这可弥补钢材生产过程中贵金属的损耗。

## 品牌介绍

Applied Spectra, Inc. (ASI)是全球领先的LA分析仪器的供应商，公司组建了世界级的团队，由多位LA化学分析专家组成。因此我们的客户不是单纯购买仪器设备，而是购买了顶尖科学家、技术专家的团队支持。

ASI公司的创始人是Richard E. Russo博士，在美国劳伦斯伯克利国家实验室担当了30年的LA和LIBS研发工程师。我们在美国加州弗里蒙特创建了应用实验室和制造工厂，提供顶尖的清洁化学分析设备。自创始以来，ASI已经从美国国防部、美国能源部和美国宇航局赢得8份小企业创新研究/小企业技术转移（SBIR/STTR）合同。ASI在2007年带来了高灵敏度的商业化实验室LIBS设备J200，在2008年带来第一个集成的LA-ICP-MS检测设备。

基于ASI与劳伦斯伯克利国家实验室的紧密合作，不断有后者的研究成果应用于ASI的产品方案，例如TruLIBS™科研数据库在Clarity软件中的应用，极大的提高了设备的分析效率。