

综述 (245 ~ 260)

# 原位高分辨微区元素分布特征检测技术的应用进展

林梵宇<sup>1</sup>, 尹希杰<sup>1,2</sup>, 刘建鑫<sup>1</sup>, 孙延鑫<sup>1</sup>

(1. 自然资源部第三海洋研究所, 福建 厦门 361005; 2. 中国地质调查局舟山海洋地质灾害野外科学观测研究站, 山东 青岛 266237)

**摘要:** 样品中各元素原位、微区、高分辨率的空间分布特征具有现实而重要的研究意义。在生物样品中, 元素原位空间分布特征可以作为生理过程的指示指标, 揭示代谢途径, 并可反映周围环境特征对生物体的影响方式。在地质样品中, 元素原位空间分布特征可以作为矿产评估依据, 也可作为研究环境地球化学变化过程的重要指标。目前常用的几种微区元素原位分布特征测试技术包括: 微区 XRF 技术( $\mu$ XRF)、同步辐射技术(SR)、能谱电子显微镜联用技术(EM-EDS)、电子探针技术(EP)、激光剥蚀联用电感耦合等离子体质谱技术(LA-ICP-MS)、激光诱导击穿等离子体发射光谱技术(LIBS)等。根据其测试原理, 这些技术在是否无损、是否定量检测、适合样品类型和大小、前处理方式复杂程度、检出限高低、分辨率大小等方面存在差异。介绍和总结了当前主流的微区原位元素分布检测技术, 分析比较了各种技术的优缺点及其适用的样品类型和应用范围, 对标准样品的选择、数据校准处理及可视化成图等方案进行初步探讨, 为相关的科研分析工作提供技术参考。

**关键词:** 微区; 元素分布; 生物样品; 地质样品

中图分类号: O657

文献标志码: A

文章编号: 1006-3757(2023)03-0245-16

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2023.03.002

## Application Progress of *In Situ* High Resolution Detection Technology of Element Distribution Characteristics in Micro-areas

LIN Fanyu<sup>1</sup>, YIN Xijie<sup>1,2</sup>, LIU Jianxin<sup>1</sup>, SUN Yanxin<sup>1</sup>

(1. Third Institute of Oceanography, MNR, Xiamen 361005, Fujian China; 2. Zhoushan Field Scientific Observation and Research Station for Marine Geo-hazards, China Geological Survey, Qingdao 266237, China)

**Abstract:** The *in situ*, micro-area and high-resolution spatial distribution characteristics of elements in the samples are of practical and important research significance. In biological samples, the *in situ* spatial distribution characteristics of elements can be used as indicators of physiological processes, reveal metabolic pathways, and reflect the ways in which environmental characteristics affect organisms. In geological samples, the *in situ* spatial distribution characteristics of

收稿日期: 2023-04-06; 修订日期: 2023-07-03.

基金项目: 中国地质调查局舟山海洋地质灾害野外科学观测研究站开放基金(编号: ZSORS-22-10); 国家自然科学基金项目(42176057), 海洋甲烷拦截带对冷泉流体的消耗研究: 来自南海东沙海域的观测与研究; 国家自然科学基金项目(41976050), 台风对泉州湾入海污染物“从源到汇”过程的影响研究 [Open Research Fund Program of Zhoushan Field Scientific Observation and Research Station for Marine Geo-hazards, China Geological Survey (No. ZSORS-22-10), National Natural Science Foundation of China (NSFC, No. 42176057), Consumption of Cold Seeping Fluids by a Double "Methane Filter": It Observation and Numerical Simulation in the Dongsha Area, South China Sea; National Natural Science Foundation of China (NSFC, No. 41976050), Impact of Typhoons on the "Source to Sink" Processes of Pollutants in the Quanzhou Bay]

作者简介: 林梵宇(1984-), 男, 工程师, 主要从事元素分布和定量检测研究, E-mail: [linfanyu@tio.org.cn](mailto:linfanyu@tio.org.cn)

通信作者: 尹希杰(1977-), 男, 研究员, 主要从事同位素研究, E-mail: [yinxijie@tio.org.cn](mailto:yinxijie@tio.org.cn).

elements can be used as a basis for mineral evaluation and an important indicator for studying the process of environmental geochemical changes. At present, several commonly used techniques for measuring the *in situ* distribution characteristics of elements in micro-areas include: micro X-ray fluorescence spectrometry ( $\mu$ XRF), synchrotron radiation technology (SR), electron microscopy-energy dispersive spectrometry (EM-EDS), electron probe technology (EP), laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS), laser induced breakdown plasma emission spectroscopy (LIBS), etc. Based on the principle of testing samples, these technologies differ in many aspects such as non-destructive testing, quantitative testing, suitable sample type and size, complexity of pre-treatment methods, detection limits and resolution, and so on. The current mainstream of the micro-area *in situ* element distribution detection techniques were introduced and summarized, the advantages and disadvantages of various techniques and their applicable sample types and application ranges were analyzed and compared. The selection of standard samples, data calibration and processing and visualization into maps were discussed for the first time, which provides a technical reference for related scientific research and analysis work.

**Key words:** micro-area; element distribution; biological sample; geological sample

元素的空间微区分布特征,指的是在微米级别上,固体样品中各元素定性或定量的分布特点.元素分布特征是评估样品类型及地球化学过程、生理过程乃至环境因素影响等研究领域的重要指标.动植物样品与其生理过程、代谢途径息息相关.地质样品可以反映矿产种类及特征,进而反映成矿年代的环境变化.在对样品元素定量检测方法日益成熟的今天,针对原位元素分布情况的测定是新兴研究热点.原位检测的优势在于:一方面可以避免因样品性质改变带来的元素分布情况变化,例如动植物样品收集后与自然状态下的生理环境和代谢情况不同,会造成元素分布特征发生改变.另一方面,原位检测还可以避免因人为加工处理样品过程带来的元素分布情况变化,例如地质样品制样时的机械损坏造成的形貌改变或引入污染.目前,常用的原位微区元素分布检测技术包括:微区 XRF 技术(micro X-ray fluorescence spectrometry,  $\mu$ XRF)、同步辐射技术(synchrotron radiation technology, SR)、电镜能谱联用技术(electron microscopy-energy dispersive spectrometry, EM-EDS)、电子探针技术(electron probe technology, EP)、激光剥蚀联用电感耦合等离子体质谱技术(laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, LA-ICP-MS)、激光诱导击穿等离子发射光谱技术(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)等.本文重点讨论微区元素分布特征检测技术在各类样品中的应用,分析比较各技术的优缺点及适用性,探讨数据和图像处理方案以及标准样品的制备方法,为元素分布研究的应用提供技术支持.

## 1 原位微区元素分布特征的研究意义

### 1.1 动植物样品

针对动物样品而言,由于其处于不同的营养级,且有各自适宜的生境,因此金属元素含量在不同生物间有明显的差异.例如海洋生物中,通常双壳类生物的金属含量最高,其后依次为头足类、虾蟹类,底层鱼类、中上层鱼类<sup>[1]</sup>.同种生物对不同元素的吸收能力、转移过程也存在区别,因此在器官水平或细胞器水平上,对金属元素的富集存在差异,这种差异可以揭示相应生物的积累机制、耐受机制和代谢途径.例如鱼类吸收重金属元素的主要途径是摄食进入和体表渗透进入两种方式,通过摄食进入的部分元素在内脏中得以累积,因此在内脏中含量较高,其他一些渗透进入的元素则在鳞片和鳃中的含量较高<sup>[2]</sup>.对于蚯蚓而言,研究者通过微区技术测定蚯蚓体内多种不同金属元素在器官富集的差异性,发现铅、锌等毒性元素易在后消化道中高含量富集<sup>[3]</sup>.且不同土壤或矿区蚯蚓体内的元素分布情况受到相应环境的影响<sup>[4]</sup>.

植物样品中,营养元素的吸收、运输途径是揭示植物本身生理机制的标准.例如幼苗期到成年期的过程中,钾、钙等元素通常从植物的胚芽部分迁移至植物的茎组织,以维持其生长.所以元素迁移的时序性特征是植物不同阶段生理活动的核心评估指标.另外,植物内元素的微区分布特征有助于反映环境因素变化,并可应用于土壤重金属污染的治理.以超积累植物为例,由于此类植物特殊的生理机制,可以在生长过程中对环境高浓度的金属

元素进行累积,因此可存活在重金属污染严重的土壤环境中.研究超积累植物中金属元素的微区分布特征,可以在器官水平和细胞水平观测重金属吸收后的运输和分布特征,还可达到修复受污染土壤的目的,作为修复指标植物进行研究<sup>[5]</sup>.

以上这些研究,不仅可以用于探索生物体自身的生理机制,还可以研究生物体与环境的关系,为重金属污染的环境治理奠定基础.对于可食用的作物或驯养动物而言,金属元素的分布特征还和食品安全息息相关.因此,微区分布检测技术在生物领域具有重要的应用价值及研究前景.

### 1.2 地质样品

地质样品的微区分布特征不仅作为地球化学指标性数据具有重要研究意义,而且具有相当重要的实用价值.对矿产或稀土等战略资源而言,分析矿物成分组成、成因和形成时间,可以还原其形成过程,确定储层主控因素,有助于进一步对其成藏过程中周围环境中的地球化学变化事件进行分析.对于埋藏有化石的地质样品,其化石元素成分的分布特征可以获取古生物的信息特征,并体现化石形成过程中的标志性事件.在矿物鉴定领域,元素微区分布特征可用于指示不同矿物中的异常点,以及对相近矿物进行区分鉴定.例如,研究人员通过铅锌矿和闪锌矿中硫、铁、锌、镉等异常元素的分布特点,区分类质同象矿物,提高了铅锌类矿物鉴定的准确性<sup>[6]</sup>.此外,通过比较矿物蚀变过程中元素含量及变化,发现铬、锰、钴等元素与蚀变剖面的矿化程度呈负相关关系,并借此技术区分了黝铜矿和黄铁矿<sup>[7]</sup>.

除了陆源地质样品,从近岸浅海到大洋深海中,依次分布着滨海砂矿、磷钙土、多金属软泥土、多金属结核、富钴结壳、热液硫化物等多种重要矿产战略资源.多金属结核以钠水锰矿、钡镁锰矿等不同矿藏形式存在于不同的结核层中<sup>[8]</sup>,热液硫化物中则分布着由海底火山热泉喷发而在附近形成的多金属硫化矿,其中金银等贵金属的含量很高<sup>[9]</sup>.深海矿产相对于陆源矿产更难于采集和评估,而样品元素分布情况具有指示性作用,有助于矿产的成因分析和勘探可行性分析,促进形成优化的开采和保护方案.因此,对结核、结壳和热液硫化物等深海地质样品采取适当的微区分析方案探索十分必要.

综上所述,地质样品中微量元素的组成及结构

性分布特征,可以代表矿产的特征、示踪矿物的来源、分析矿物形成的演化过程,并且对周围环境因素变化的地球化学过程有重要的指示作用.

### 1.3 其他样品

由于微区元素分布检测技术多数属于原位检测,该技术可以应用在难以消解的样品上,例如近期热门的微塑料领域或结构复杂的电子器件等.此外,在化石及古董文物的微区分析领域,部分无损的微区技术可以在不破坏样品完整性的情况下对其进行分析检测,因此此类技术在考古学等领域成为新兴热点,将该技术获得的元素分布信息结合历史学科的考古文物分析证据,可对不同时代类群的文物样品进行精确的分类.

## 2 常见原位微区元素分布特征研究技术

### 2.1 微区 XRF 技术

常用微区 XRF 设备硬件构造如图 1 所示.微区 XRF 技术的原理是以 X 射线为激发源,作用于固体样品表面,造成样品表层原子内层电子在轰击下离开原轨道跃迁至空出的轨道,外层电子向内跃迁产生特征光电子.在此过程中,以光电子的形式释放出相应的能量,由能谱检测器分析.该能量具有特异性,可提供样品表面原子的无机元素种类及半定量信息.该技术适合分析的元素种类从原子序数 Na 到 U.

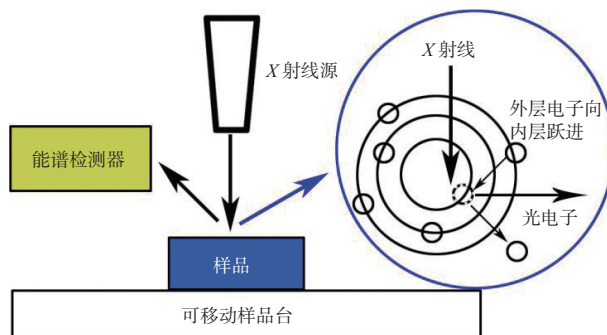


图 1 微区 XRF 设备原理及示意图

Fig. 1 Principle and schematic diagram of micro XRF equipment

微区 XRF 技术的最大优势是可以对面积特别大的样品进行整体检测,且样品前处理非常简单,属于无损检测技术.由于 X 射线的强穿透力,在对检测半定量信息精度要求不高的情况下,检测可在

非真空状态进行,且待测样品可以是稍微不平整的.其缺点是非真空会造成元素信号,特别是低原子序数元素信号的损失,不平整会造成 X 射线作用于样品表面的检测点与探头之间的距离不一致,从而导致聚焦程度的不同,这些在一定程度上会影响检测的准确度及分辨率.该技术的适用类型广,既可以检测固体地质样品,又可以检测动植物样品,对含水量高的植物样品(如茎和根部)仅需要进行简单的脱水前处理即可上机检测.

微区 XRF 技术的缺点是检测准确度和检出限较差.由于该技术采用能谱检测器,虽然可以一次性获得大部分元素的信号强度信息,但是和质谱等其他检测器相比,该技术的准确度相对较差,只能检测高含量的元素,属于半定量检测技术.

此前,本课题组将微区 XRF 技术应用于植物样品<sup>[10]</sup>、地质样品<sup>[11]</sup>和海洋生物样品<sup>[12]</sup>中,探讨了真空度、点驻留时间和 X 射线源能量等因素对检测的影响,分析了该技术在不同类型样品中的适用性及不同元素的相关性和差异性.在定性检测的基础上,本课题组针对基质简单的天然黄铁矿等样品进行了定量评估,并利用土壤 GSS 系列标准样品建立标准曲线后,对基质复杂的土壤样品进行了定量检测,评估了该技术的准确度和平行性<sup>[13]</sup>.

微区 XRF 技术的应用是广泛的.在生物学领域,微区 XRF 技术可更方便快捷的分析不同元素在生物体不同器官间的富集和迁移过程.研究者利用微区 XRF 分析玉米种子发芽过程中的元素分布情况,发现其生物膜对外界矿物金属元素的吸附和富集作用<sup>[14]</sup>.通过微区 XRF 技术结合液相色谱质谱联用的技术方案,发现硒元素在植物体中的转运过程是通过老叶向新叶转移<sup>[15]</sup>.此外,由于该技术原位无损且可检测大面积样品的特点,特别适用于文物或化石等珍贵样品的研究.对明代青花瓷残片青花部位进行二维扫描分析,发现 Mn 和 Co 元素的含量与青花颜色的深浅相一致,并呈线性关系,推测这两种元素来自制作过程中的同一原料,对辨别产地和真伪有应用价值<sup>[16]</sup>.Mantler 等<sup>[17]</sup>设计了特殊的原位微区 XRF 分析装置用于较大面积的油画样品分析,获取颜料的组分信息,判别油画的来源.研究人员还构建了便携式的手持微区 XRF 设备,便于该技术用于现场检测.Uhlir 等<sup>[18]</sup>将聚焦透镜和硅漂移探测器前端置入真空室,减少了低能量的元素特征

谱线受空气吸收的信号损失,成功用于文物样品中轻元素的便携式辨别分析.目前,已有商业化的大型开放式微区 XRF 设备,可以做到在非真空环境下对几十厘米长的地质岩芯样品<sup>[19]</sup>乃至恐龙化石<sup>[20]</sup>这样大面积的样品进行无损的面扫描分析,研究其元素分布特征.

## 2.2 同步辐射技术

同步辐射设备一般包括光源(粒子加速器等)、光学组件(处理离开加速器后的光源)及实验站<sup>[21]</sup>.常用同步辐射光源硬件构造如图 2 所示,源头的电子束经直线加速器将电子加速到一定初始能量后,通过增强环再次将电子束加速到额定高能量,高能电子束进入环形的同步加速器中,由于高能粒子运动方向改变会产生能量损失,当速度接近光速运动的带电粒子在闭合的环形加速器中(例如同步加速器)运动方向改变时,会在切线方向发射出电磁辐射,并损失一部分能量.该辐射能量可作为待测样品的激发源.由于光电效应,样品受到激发后可发射荧光产生特定的激发发射光谱,或吸收能量产生特定的吸收谱,不论吸收还是发出荧光,其能量与样品元素特异性对应,因此可用于分析元素微区分布特征.

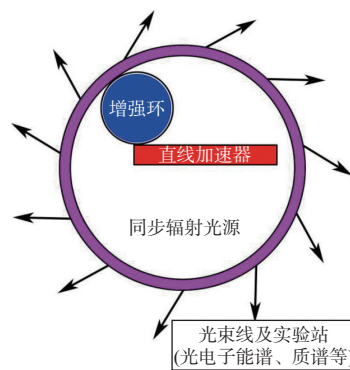


图 2 同步辐射设备硬件构造

Fig. 2 Hardware structure of synchrotron radiation equipment

与传统 XRF 相比,同步辐射技术的优势在于其激发源能量较大,可大大提高分析的灵敏度和元素检测限,用于分析常规技术难以检测的低含量元素和类金属元素.搭配光学组件可进一步减小光斑尺寸,提高样品的分辨率,最高分辨率可达到纳米级,也可以对大面积样品进行分辨率极高的检测,属于原位无损分析技术.同步辐射技术缺点在于其设备

价格昂贵,操作和维护比较复杂,占用场地较大,且测样后的解谱过程比较复杂。因此,全球仅数十家单位拥有相关实验室,国内仅有上海、北京、合肥等少数几家,测样量相对饱和,排队时间较长。

同步辐射技术的应用是广泛的,可以分析各种尺寸的样品,在大气颗粒物、土壤沉积物、植物、蚯蚓等样品中均有大量的应用实例。在大气颗粒物中,除颗粒大小外,其成分组成也是反映其危害性大小的重要因素,重金属含量越高的大气颗粒物越容易造成人体呼吸系统的疾病和心血管疾病<sup>[22]</sup>。同步辐射技术可分析大气污染颗粒的来源,并对其毒性进行判定。例如,该技术对家庭室内粉尘进行分析,发现铅、锌等毒性元素来自于装修时的颗粒物粉尘<sup>[23]</sup>。在土壤沉积物中,该技术主要用于分析微区区域的细节及与环境的相互作用反馈。因此,该技术常与微区 XRF 技术联用,先以微区 XRF 技术判断感兴趣的元素所在的小区域位置,再以同步辐射技术进行细节分析,并结合环境因素了解样品中元素的迁移机理及毒性分析<sup>[24]</sup>。在植物中,同步辐射技术常用于植物的元素吸收、转运和耐受机制研究。研究人员通过同步辐射技术,获得砷超富集植物里砷及其他多种元素的微区分布特征。通过砷在不同组织中的分布情况,了解其进入植物体及转运的途径。通过砷与其他元素的分布特征相关性比较,推测其转运过程中的协同作用<sup>[25]</sup>。为研究矿区土壤重金属污染下植物的中毒机制,研究者通过同步辐射技术分析了植物幼苗中铅、锌、锰等多种金属元素的分布特性,发现铅元素主要分布在植物根部及顶端叶芽,并与整株幼苗中锰元素存在竞争分布关系<sup>[26]</sup>。在蚯蚓中,同步辐射技术可以对蚯蚓体内的毒性元素富集位点进行测定,进而分析其代谢机理<sup>[27]</sup>。

### 2.3 电子显微镜能谱联用技术

现代电子显微镜主要分为透射电子显微镜和扫描电子显微镜两种成像模式,两者都采用高能量电子束通过聚光镜系统以形成能量激发源,与样品物质的原子核或核外电子作用发生电子散射。其中,扫描电子显微镜是以光栅形式作用于样品表面,并收集散射的电子分析样品表面特征来调制成像,而透射电子显微镜则是收集透射穿过样品的电子。因此,透射电子显微镜对样品制备的要求更高,一般对厚度有着比较严格的要求以确保电子束能够透过样品,其分辨率优于扫描电子显微镜。通常情况

下,因为透射电子显微镜需要制备足够薄的样品以穿透形成信号,其制备样品的前处理过程具有一定的挑战,适用于特定易切割的样品类型,如生物薄片样品等,对分析的样品类型有一定的限制性。在制样过程中,为了获得厚度合适的薄片,其切割固定过程会对样品本来的结构特征和元素分布情况带来一定的改变,同时较小的取样范围可能对样品不具有完全的代表性。此外,当研究者关注生物样品时,通常会对样品中的碳、氢、氧、氮等有机质相关的元素感兴趣,而这些轻原子序数的元素是能谱技术的检测弱点。与之相对的,扫描电子显微镜则可以通过对合适厚度的样品进行能量信号的采集,得到样品的表面结构特点及元素分布特征,更适用于多种类样品的微区分析,普及度更广。常用扫描电子显微镜与能谱仪联用(SEM-EDS)设备硬件构造如图3所示。高能电子束经聚焦透镜聚焦后作用于样品表面,一方面根据样品表面形貌差异产生不同的次级电子信息,由次级电子检测器收集信号并最终成像。另一方面产生特征性能谱信息,提供样品表面元素特征。

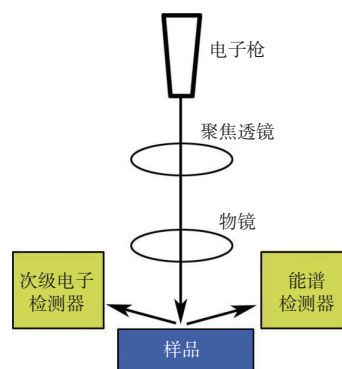


图3 SEM-EDS设备硬件构造

Fig. 3 Hardware structure of SEM-EDS

能谱电子显微镜联用技术的最大优势是超高的分辨率。由于联用了电子显微镜,该微区技术的分辨率极高,特别适用于表面积微小的样品。该技术的缺点与电子探针类似,同样需要样品具有导电性,因此前处理过程相对比较复杂,需要将样品抛光后通过镀膜机进行喷金、碳等处理,该过程对样品具有破坏性。由于采用的是能谱检测器,该技术属于半定量检测,无法精确定量,且检出限较高。

由于其高分辨率的优势,能谱电子显微镜联用技术通常用于检测微小样品的精密微区分布特征。

研究者将该技术用于焊接烟雾成分分析,通过对 Bi、Mn 等元素的分布特征检测,揭示了焊接烟雾中有害金属元素的吸附与释放模型及其与焊接条件的潜在相关性<sup>[28]</sup>.对于微塑料这类难以依赖统一的消解方案处理,体积又特别微小的样品而言,能谱电子显微镜联用技术在对其的初步定性分析方面也具有极大的优势<sup>[29]</sup>.该技术还可用于植物样品细微结构中元素微区分布特征的检测,但具有一定的样品基质与元素局限性,研究者对 Ni 超富集植物叶柄横截面样品经冷冻干燥后进行能谱-扫描电子显微镜联用检测发现,钾、镁、磷、硫等元素展现出清晰的元素分布特点,而镍元素虽然含量高达 1.8%,但并不能检测到其分布情况<sup>[30]</sup>.

## 2.4 电子探针技术

常用电子探针设备硬件构造如图 4 所示.电子探针技术以高能电子束作为激发源,在电子探针系统上方安装光学透镜系统和光学显微镜,以更好的确保高能电子束准确聚焦作用于样品的表面焦平面.当电子束轰击样品表面后,一方面会产生特征 X 射线,这个特征谱线可同时反映元素种类和含量的能量信息和波长信息,通过能谱检测器检测,或经分光晶体后进入波谱检测器检测.另一方面,电子束作用于样品后所产生的二次电子,可经相应检测器收集后,用于分析样品表面形貌特征,而背散射电子成像的衬度是由于原子序数的不同引起的,可进一步用于分析样品的组成差异.电子探针技术的最大优势是便于小面积样品的高分辨率检测,由于其利用细电子束作用于固体物质表面的细小颗粒或微小区域,因此可分析分辨率最小范围直径达 1  $\mu\text{m}$  的样品.由于电子探针的分辨率优势,研究者也将其应用于更小微区结构的半定量分析.例如,李小犁<sup>[31]</sup>通过电子探针技术分析了标准锆石样品,可获得 Hf 和 Ti 在极小微区样品中的定量分布特征,并根据锆石 Hf 与 Zr 之间的负相关性,得出两者的类质同象替代的结论.研究者还把电子探针的应用拓展到生物样品领域,对双壳类贝壳样品中的 Sr、Mg 和 S 进行了二维元素映射分析,并将元素分布特征与其外壳微观结构进行了精确比较,发现 Sr 含量与 S 含量及壳微结构密切相关,表现出明显的年度模式,符合年增长线分布规律.由于壳的 Sr/Ca 比值可反映壳内的微米级变化,而电子探针技术具备与外壳微观结构相当的精细空间分辨率,因此在此

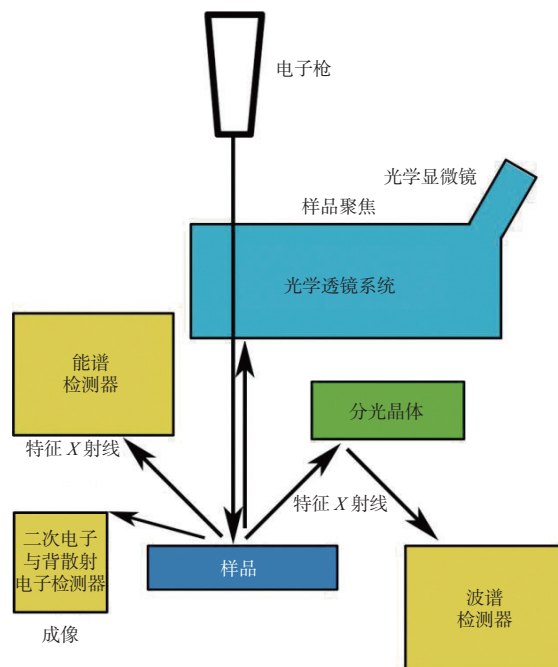


图 4 电子探针设备硬件构造

Fig. 4 Hardware structure of electron probe equipment

类检测中特别有优势<sup>[32]</sup>.

由于可选择搭载波谱检测器,电子探针技术的定量能力优于微区 XRF 等搭载能谱检测器的技术,但弱于 LA-ICP-MS 等搭载质谱检测器的技术.基于同样理由,电子探针技术适合分析的元素种类相比微区 XRF 技术范围更广,除 C、O、Be 等较轻元素外,还可分析部分原子序数在 U 之后的元素.

电子探针技术的主要缺点是其需要对样品进行复杂的前处理过程以保证其导电性.通常情况下,样品需要经过抛光、镀膜(金、碳等)处理,这些过程在一定程度上会对样品带来不可逆的破坏,且前处理方案的好坏直接影响检测结果.此外,该技术的灵敏度和检出限与 LA-ICP-MS 等技术手段相比较为一般.其定量准确度,受到待测样品表面平整度、样品导电性、待测样品微区均匀性等多种因素的影响.通过改变电压束流、样品位置、检测元素的选取、环境温度等试验条件,可获得较为准确的定量结果,其元素总量在 99%~101% 之间<sup>[33]</sup>.然而,对于基质复杂、表面均一性较差的样品,由于难以获得合适的标准样品,电子探针技术定量分析结果准确度较差.研究者对表面元素分布相对均匀的代表性岩石样品进行分析,采用多次单点分析的方式以避免矿物形态及粒径的干扰,并结合数据校正和图像曲线

拟合等多种方式,实现了信号强度值与浓度含量值的对应<sup>[34]</sup>。

## 2.5 激光剥蚀联用电感耦合等离子体质谱技术

LA-ICP-MS 技术是结合了激光剥蚀进样系统(LA)与电感耦合等离子体质谱技术(ICP-MS)的分析方法,常用 LA-ICP-MS 设备硬件构造如图 5 所示。激光作为激发源,经过透镜系统折射和衰减调节器进行激光能量的调整后,经聚焦透镜作用聚焦于样品表面。在封闭的样品腔体中,表面平整的固体样品受到激光能量作用形成气溶胶,在载气带动下进入 ICP-MS 进样系统,在 ICP 高温炬焰中解离成分子、原子和离子,并最终引入质谱检测器进行定量检测。在微区面扫时,LA-ICP-MS 通常通过连续扫描或大量单次分析获得成像。其中,连续扫描模式为目前研究者最常使用的检测模式,采用高功率激光持续发射,得到进入 ICP 的连续气溶胶样品流。

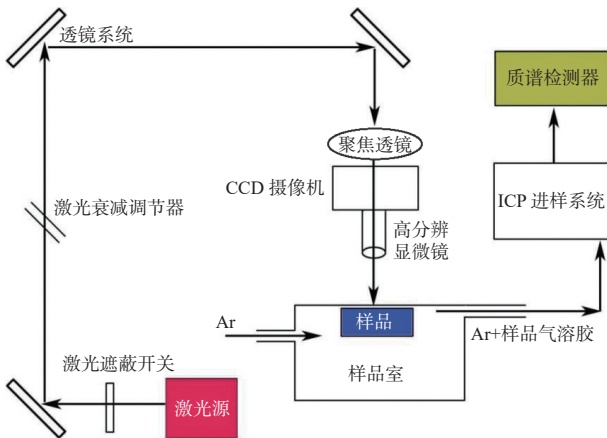


图 5 LA-ICP-MS 设备硬件构造

Fig. 5 Hardware structure of LA-ICP-MS

与其他原位微区技术相比,LA-ICP-MS 最大的优势在于其高灵敏度。由于搭载质谱检测器,该技术灵敏度高,可进行多元素的检测,可检测到痕量元素及稀土元素,这是多数微区技术无法做到的。在样品前处理时,该技术多采用以环氧树脂为载体制靶的方式或岩矿制片的方式,避免了固体样品繁琐的化学前处理流程,制样相对简单。一般情况下,LA-ICP-MS 设备可采用的剥蚀聚焦孔径在 2~100  $\mu\text{m}$  之间。然而,由于分馏效应等其他干扰因素的影响,最合适进行定量检测的剥蚀束斑在 10~50  $\mu\text{m}$  之间。综上所述,该技术主要适用于小面积样品中低含量元素的定量分布特征检测。

该技术主要存在以下缺点:一是样品需要进行

抛光等前处理,以确保激光作用于同样高度的焦平面,因此只有表面非常平整的样品才能保证定量的准确度。二是检测中存在分馏效应等干扰因素。三是在生物样品类型中,由于同类型基质标准样品的缺乏以及含水量较高的样品失水对检测的影响,造成检测定值的难度。目前,最新研发的冷台微区技术可在一定程度上增加生物样品检测的准确度。四是由于该系统消耗较多的氦气、氩气和氮气,因此使用成本较高。

在激光剥蚀及气溶胶传输过程中,不同元素的信号强度随时间变化而存在差异,这个差异即定义为元素的分馏效应,是造成 LA-ICP-MS 检测定值中各元素误差程度不同的最重要的影响因素之一。元素分馏效应产生是由于激光剥蚀下产生的颗粒不均一、气溶胶传输效率的不同、ICP 存在空间电荷效应等多种因素。为评估该技术在钢材样品检测中的稳定性,减少分馏效应对定量检测的干扰,研究者对钢铁材料中数十种元素进行了检测,探讨了激光能量、剥蚀孔径、激光频率、离焦距离、剥蚀时间以及基体差异对元素分馏效应的影响<sup>[35]</sup>。为评估该技术在地质样品高分辨率检测时束斑大小对分馏效应的影响,研究者采用合成玻璃标准物质 NIST(美国国家标准与技术研究院, national institute of standards and technology)进行了不同束斑大小的尝试,发现可保持检测准确度的最小束斑直径在 10  $\mu\text{m}$  左右,7  $\mu\text{m}$  左右的束斑直径会带来比较严重的分馏效应而影响检测结果<sup>[36]</sup>。为评估该技术在生物样品中的适用性,研究人员采用纳秒激光剥蚀系统对动物组织样品的剥蚀颗粒进行了形貌表征分析,并以<sup>31</sup>P 作为内标元素,考察了多种微量元素的分馏效应<sup>[37]</sup>。以上工作证实了该技术可用于多类型样品的高分辨定量检测,为该技术在面扫描试验中的准确度保障提供了技术支撑。

LA-ICP-MS 技术在微区面扫领域的应用非常广泛。在地质样品方面,研究者将该技术应用于各类地质样品的原位元素分布特征检测,例如天然硅酸盐样品的主要元素分布特征分析<sup>[38]</sup>、熔融火山灰的主微量元素分析<sup>[39]</sup>、锆石样品的微区分析及定年<sup>[40]</sup>和深海结壳样品稀土元素分布特征研究<sup>[41]</sup>等。如图 6 所示,本课题组将该技术应用在深海结核样品上,对结核样品中感兴趣的环带区层进行定量面扫描,获得其中微量及稀土元素的含量及分布情况。

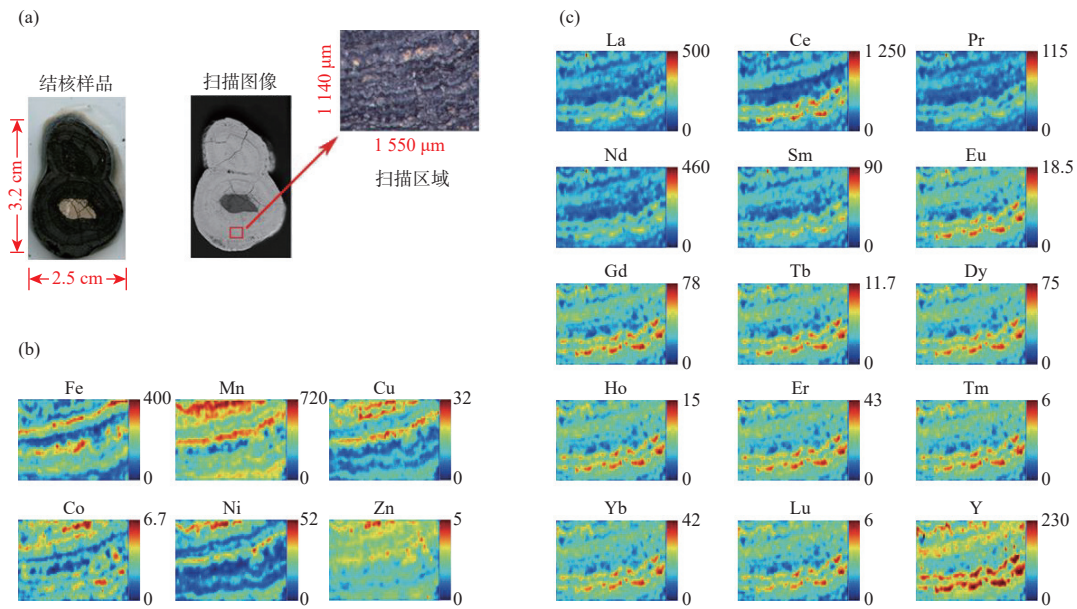


图 6 LA-ICP-MS 技术研究深海结核样品中微量及稀土元素分布特征  
 (a) 扫描结核样品全貌及选取的扫描区域, (b) 结核样品中微量元素分布特征 (单位: g/kg),  
 (c) 结核样品中稀土元素分布特征 (单位: mg/kg)

Fig. 6 Distribution characteristics of trace and rare earth elements in deep-sea nodule samples by LA-ICP-MS  
 (a) nodule sample and selected scanning area, (b) distribution characteristics of trace elements in nodule samples (unit: g/kg),  
 (c) distribution characteristics of rare earth elements in nodule samples (unit: mg/kg)

在材料科学领域,该技术可对钢铁、半导体和有色金属等材料进行元素组成分析和表面涂层深度微区分析.例如通过对电路板、荧光屏等涂层材料的分析,获得元素组成随采样深度变化的趋势曲线,从而得到涂层深度的信息及均匀与否的特征<sup>[42]</sup>.通过对不同脱氧工艺得到的钢材样品进行分析,发现该技术在较大颗粒的杂质鉴定方面更有优势<sup>[43]</sup>.

## 2.6 激光诱导击穿等离子发射光谱技术

常用激光诱导击穿等离子发射光谱技术(LIBS)硬件构造如图 7 所示. LIBS 技术通过超短脉冲激光束作为激发源,聚焦于目标样品表面,并对烧蚀产生的等离子体中的离子、原子的特征发射光谱信号经收集透镜和传输光纤后到达分光晶体,分离筛选后通过光谱检测器测定以确定样品的物质成分及含量.由于其激发源的能量密度高,可将任何物态的样品激发形成等离子体,因此适用范围较广,可用于固液气态样品分析.但其检测的样品需要具备一定强度的耐受性,否则容易在检测过程中衰减甚至出现样品碎裂<sup>[44]</sup>.

LIBS 技术最大的优势在于使用了高功率激光作为激发源,其可以检测多数微区分析设备检测不

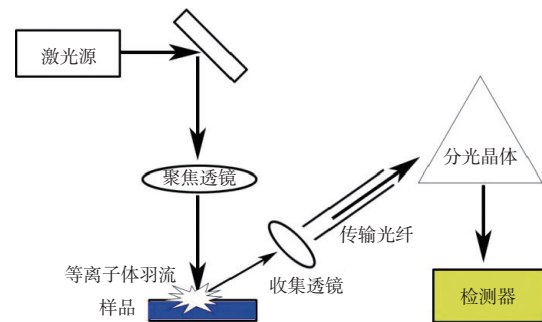


图 7 LIBS 设备硬件构造  
 Fig. 7 Hardware structure of LIBS

了的一些轻原子序数的元素,如 C、N 等.由于几乎所有元素均存在受激发得到的特征谱线,该技术可同时对所有元素进行定性和定量分析,且所需样品量较少.目前,研究者已通过该技术对 52 种以上的不同元素进行了分析检测<sup>[45]</sup>.此外,面扫描速度较快也是该技术的优势.通常情况下,可对面积高达几平方厘米的样品进行扫描.

LIBS 技术的最大缺点是其采用光谱检测器进行分析,当研究人员关注的是含量较低的微量元素或痕量元素时,其对应的特征谱线信号强度较弱,有时甚至会淹没在背景信号中.因此,检测灵敏度



和检出限低是该技术的主要瓶颈.此外,当目标元素的特征谱线与待测样品中含量较高元素的特征谱线存在峰尾重叠时,高含量元素会对低含量目标元素带来较大的干扰.

LIBS技术广泛应用于各类样品的检测.在生物领域,该技术应用于软/硬组织样品、液体样品、病原体样品等.样品制备过程是使用LIBS进行生物样品分析成功的关键<sup>[46]</sup>,必须事先进行优化,目前还没有针对生物组织样品的固定前处理方案.对于坚固的组织样品,例如骨骼和牙齿,常见的前处理方案是将它们固定在环氧树脂上并进行抛光打磨.对于软组织样品,则进行福尔马林固定和石蜡包埋,通过冷冻切片获得可上机检测的样品.由于此制备过程可能引入基质干扰和污染,研究者也通过LA-ICP-MS等其他技术手段对结果的可信度进行佐证.为了更加准确的定量,在消除基质干扰和标准样品校准方面,LIBS的研究者也进行了一定的探索,针对软组织标准样品的组织均质化、琼脂糖凝胶的使用和环氧化物制备<sup>[47]</sup>,针对硬组织样品采用包括羟基磷灰石<sup>[48]</sup>或草酸钙<sup>[49]</sup>在内的钙材料制备标准样品.在上述样品制备的基础上,研究人员通过LIBS技术对向日葵叶片中的Mg、Pb、Cu等元素进行了微区分析<sup>[50]</sup>,对动物组织器官中Gd元素的微区分布信息进行了定量检测<sup>[51]</sup>,证实该技术适用于动植物样品.值得注意的是,该技术在贝壳或双壳类生物的元素分布特征检测中的应用尤为广泛,何强等<sup>[52]</sup>利用LIBS技术对菊石化石中钙元素分布及定量情况进行分析,优化了激光波长、脉冲频率、光谱仪采集延时等测试参数.此外,研究者通过LIBS技术对一些其他技术难以检测的元素进行分析,例如检测Cd培养液培养后的植物全样品,以显示Cd元素在植物累积位点的确切位置,证明Cd在植物中不同生理行为的富集情况<sup>[53]</sup>.

## 2.7 其他微区技术

除了上述几种微区分析技术外,研究者还针对特定领域开发了各种微区检测方案:(1)激光剥蚀联用多接收电感耦合等离子质谱技术(laser ablation-multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer, LA-MC-ICP-MS).LA-MC-ICP-MS在检测器端使用多接收电感耦合等离子质谱替代常规LA-ICP-MS技术中的四级杆质谱,其激发源依然是激光源.常规LA-ICP-MS技术采用四级杆质

谱根据荷质比分离样品气溶胶中的离子,而MC-ICP-MS在此基础上增加了一组法拉第杯接收器,根据元素的分子离子峰进行定性定量分析,这样既保留了ICP-MS的高灵敏度,且分辨率更优.因此在研究金属同位素时,LA-MC-ICP-MS可以解决常规手段无法分辨的、质量数接近的元素分布问题.该系统也展现了在分析氯同位素<sup>[54]</sup>、硫同位素<sup>[55]</sup>等检测难点的应用前景.在国内,该技术已被应用于矿物的铀-铅定年、硫、硼、锶等同位素的高分辨率检测<sup>[56]</sup>,可预期其在微区分析领域的潜在应用前景广阔.(2)激光剥蚀电感耦合等离子体飞行时间质谱(LA-ICP-ToFMS).LA-ICP-ToFMS在检测器端使用ToF替代常规LA-ICP-MS技术中的四级杆质谱.由于ToFMS采集一个完整质谱峰图的时间可短到300 s,因此最大的优势是带来了检测速度上的极大提高.当用ToFMS技术替代普通四级杆质谱应用在微区检测时,一个几平方厘米的样品检测时间可从原来的几天缩短到1~2 h.除了检测速度快以外,该技术对于快速瞬态信号的捕捉能力使其可以用于单个纳米颗粒或流体包体等研究领域.通常情况下,ToF技术存在灵敏度较差的问题,目前改进后的ToF设备检测的线性动态范围更广,解决了这个瓶颈.(3)激光烧蚀激光电离飞行时间质谱技术(LALI-ToF-MS).该技术的原理是通过第一路激光产生等离子体及中性电子云,再用第二路激光与样品平行射入,聚焦于中性电子云内部进行电离,产生的离子经飞行时间质谱进行解析.该技术可检测的元素范围较广,可实现从Li到U的检测.由于其电离过程在真空的样品室中进行,可减少传输损失,防止进样系统的污染和高温热辐射对易挥发元素检测的影响.由于该技术进样的是中性粒子云的气相离子,而非激光剥蚀产生的等离子体离子,所以与常规LA-ICP-MS技术相比,避免了分馏效应以及寻找基质匹配的标准品的困难.该技术检出限较好,在10~100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间.目前该技术主要应用于地质、生物样品领域,适用于小面积包裹体的微观分析、涂层厚度的深度剖面分析等.(4)二次离子探针技术(SIMS).SIMS利用高能离子束轰击样品表面,使分子吸收能量在样品表面形成二次溅射的离子流,并引入质谱检测器分析,获得待测样品的组分.与其他微区技术相比,该技术的优势主要有以下几个方面:一是不仅分析样品表面的元素组成信息,还可

以用于鉴定样品同位素组成及有机成分的分子结构。二是可以在保证较好分辨率(微米级)的同时,进行高灵敏度的微区分析,部分元素可以达到 mg/kg 量级甚至  $\mu\text{g}/\text{kg}$  量级。但由于能量、角度等原因,造成二次离子的产生率存在较大差异,因此该技术的准确定量分析存在一定的难度,且检测成本较高。

(5) X 射线光电子能谱(XPS)。XPS 技术是一种半定量的对元素种类和价态进行分析的方案,可以检测除 H 和 He 以外的几乎所有元素。该技术使用 X 射线作为激发源,作用于样品表面的几个纳米深度,测量受其激发发出的具有特征能量电子的动能,从而得到谱图并加以解析,根据谱峰的能量和强度判断样品表面信息。由于样品内层电子随样品原子化学环境改变,带来电子结合能的变化,会引起谱峰的化学位移,因此通过谱峰的位置和峰形可以了解样品表面元素种类和分子结构,通过峰高可以半定量确定含量。综上所述,该技术可以同时展现元素分布特征及其价态特征,为微区技术开拓了新的研究层面,目前多应用于表面材料等领域<sup>[57]</sup>。

(6) 俄歇电子能谱技术(AES)。该技术一般采用场发射电子枪等高能电子束作为激发源,作用于样品表面原子,使其内层电子激发、外层电子跃迁后,将跃迁能量传递给另一个外层电子,并形成二次电离,发射具有特征能量的俄歇电子,通过其能量与强度获取样品表面信息。该技术一般只适合分析导电样品。由于该技术灵敏度高,且可以通过谱线解析和峰位移等方式获得样品表面元素的定性组成、半定量分析和形态等多种信息,因此具有广泛应用前景,在材料科学研究和新材料研制领域尤为重要<sup>[58]</sup>。

### 3 微区技术标准样品的研制与制备

微区分析样品的基质各异,对分析检测带来的影响和干扰也存在差异,包括能谱、光谱谱峰的重叠干扰,质谱检测时的分馏效应等。在微区技术中,标准样品的基质与待测样品是否匹配,其均匀性、稳定性和定值检测的准确性等指标对结果的可靠性非常重要<sup>[59]</sup>。标准样品的基质必须与待测样品匹配,以减轻检测中存在的样品基底效应和基质干扰。标准样品还应当均一且稳定,以满足每次检测的稳定性。目前,商业化标准样品的缺乏是微区技术的主要瓶颈。地质标准样品通过熔片法、压片法、天然矿物法、人工晶体法等方式制备。熔片法将粉末样

品与混合熔剂烧制成均匀稳定的玻璃标准样品,该方法不适用于高温时易挥发元素标准样品的制备。压片法无需添加混合熔剂,直接以样品压片制得。该方法的均一性较熔片法差,所需样品量较大。天然矿物法选取单一来源的标准矿物简单抛光磨平后,通过环氧树脂包裹。人工晶体法采用纯度较高的化学试剂合成制得。该方法条件可控,因此均匀性和基质相似度较好,但其生长的控制条件把控非常严格<sup>[60-61]</sup>。生物标准样品方面,由于基质更加复杂,早期生物标准样品多为实验室自制,例如通过滴加法将标准样品溶液置于生物类样品表面,干燥后得到生物类基质下的标准样品,或采用其它相对成熟的定量检测技术对现有标准样品定值后作为标准样品等。目前,一系列商业化的标准样品得到开发,包括以肌肉组织、牡蛎组织、毛发、骨骼等在内的不同基质标准品。此外,还在实验室自行研发了包括琼脂糖胶、蛋黄等软组织型以及毛发型、骨骼牙齿型等多种基质匹配型标准品<sup>[62]</sup>。

各种微区技术中实际样品的制备与标准样品类似,一般有以下几种方案。在微区 XRF、同步辐射等技术中,对于样品前处理并无繁琐的要求,一般平整且厚度不被激发源打穿即可。在电子探针、能谱电镜联用等技术中,由于对样品导电性有要求,需要先对样品进行抛光后喷碳膜或者喷金膜处理,同时样品不宜过大。LA-ICP-MS 检测地质样品时,环氧树脂包埋天然矿物法是最常用的样品前处理方法,可保持样品较好的平整度,从而使该技术定量的准确度得以保障,也可以让样品不容易被激发源打碎。LA-ICP-MS 检测有机、生物类样品时,则通常需要制备组织切片或提供其他可承载的平整载体。LIBS 技术的样品制备则同样采用了环氧树脂固定后抛光打磨(硬组织样品)或石蜡包埋冷冻切片(软组织样品)的方式。

### 4 总结

在微区面扫完成后,获得的检测数据一般以信号强度值的点矩阵形式导出,通常需要导出数据到外部软件进行图像处理,以便于可视化展示。常用作图软件包括 imageJ、suffer、originlab 和 matlab 等。其中, imageJ 主要对导出的图片进行叠加、成图等处理,优势在于对已成图的数据深化分析。suffer 和 originlab 针对点矩阵数据可进行包括热力图、条

形图、三维数值图在内的数十种成图方案, 可根据研究者关注对数据坐标轴信息进行人工编辑, 以更好的展示研究兴趣点. matlab 功能非常强大, 但同时使用难度较大, 需要通过简单的编程手段达到目的. 在 LA-ICP-MS 等使用内标、外标定量分析以及对谱峰进行解析的面扫技术中, iolite 是常用的解谱软件<sup>[63]</sup>, 可在一定程度上实现直接成图的可视化展示. 在同步辐射技术中, 通常通过 Igorpro 软件对原始数据进行处理后导入到 originlab 软件中进行后续的成图处理, 荧光数据通过 SPSS 软件进行统计学分析<sup>[64]</sup>. 在电子探针技术中, 研究者将获得的数据进行定量校正并结合波谱设备获得图像, 采用 Python 修

正误差像素灰度值后曲线拟合, 再导入 imageJ 软件将图像转换为定量数据<sup>[34]</sup>. 综上所述, 所有的数据处理都是通过算法优化, 突出感兴趣元素的特征性. 当部分元素因信号较弱造成清晰度较差时, 可以等比例扩大信号强度以展示对比差异性, 也可以增加显示色彩梯度数以进行差异区分. 当不得不处理表面不平坦的样品, 例如古董、陶瓷样品时, 可以采用优化的算法映射样品的表面形貌, 获得 3D 元素分布特征<sup>[65]</sup>.

在实际应用中, 如何选用合适的微区面扫技术是能否达到研究目的的核心因素, 各微区技术的特点和适用范围如表 1 所列.

表 1 微区检测技术特点对比

Table 1 Comparison of micro-area detection technology

检测方法	样品前处理	样品大小	空间分辨率	适合元素种类	检出限	是否定量检测	是否损伤样品
微区XRF	简单, 对高含水量的样品进行脱水处理即可	毫米到厘米级 最大可达数十厘米	一般在5~10微米 以上	通常Na~U, 无法检测轻原子序数的元素	一般在几十到几百mg/kg以上量级, 仅适合检测高含量元素	定性检测及半定量检测	无损
同步辐射	简单, 对高含水量的样品进行脱水处理即可	微米至厘米级	通常在微米级, 搭载光学组件后可达纳米级	原子序数Na以上	mg/kg级至亚mg/kg级	定性检测及半定量检测	无损
能谱电镜联用	需喷金膜或碳膜, 样品平整度要求高	亚微米级别	纳米级别至亚微米级别	通常Na~U, 无法准确检测轻原子序数的元素	一般在几十到几百mg/kg以上量级	定性检测及半定量检测	有损
电子探针	需喷金膜或碳膜, 样品平整度要求高	毫米级别	1~2微米或更小	当含量处于亚百分比级别时, 可测C、O等轻原子序数元素	一般在几十到几百mg/kg以上量级	相对准确的半定量检测	有损
LA-ICP-MS	主要采用以环氧树脂为载体 的样品制备方式, 样品平整度要求高	微米到厘米级	理论可达1~2微米, 由于分馏效应等因素通常取30~50微米	质谱检测器可以检测几乎全部的金属元素, 包括低原子序数的金属元素, 但检测卤族元素时存在困难	mg/kg级	准确的定量检测	有损
LIBS	简单, 对高含水量的样品进行脱水处理即可	毫米到厘米级	数十微米级至毫米级	检测范围广, 除常规元素外还可检测C、N等轻原子序数元素	一般在几十到几百mg/kg以上量级	定性检测及半定量检测	有损

研究者通常结合多种微区技术以应对不同类型的检测需求, 或将微区技术与其他技术配合使用, 以研究样品元素从分布到定量的整体特点. 当需要

同时满足大面积样品的初筛和其中小区域样品的高分辨率检测时, 可以通过微区 XRF 技术解决大区域检测的问题, 通过能谱电镜联用技术解决高分辨

率的问题。例如,研究者利用上述两种微区技术将单个深海结核的微层根据 Mn/Fe 比和生长速率分为 3 种类型<sup>[66]</sup>。I 型是具有高 Mn/Fe 比和高生长速率的内部部分,形成过程受该区域周围流体排放活动的影响。II 型是从外部部分开始的薄片,具有较低 Mn/Fe 比和较低生长速率。III 型具有中等偏高的 Mn/Fe 比和中等偏高的生长速率。由于深海结核面积较大,一般长度在 5 cm 以上,为了体现上述 3 种类型的总体特点,可以先用微区 XRF 技术对样品进行整体的微区面扫描。但是结核样品同时又具备很多的圈层条纹,为了突出这些像年轮一样的生长层之间的差异性,需要进行高分辨的检测。这时采用能谱电镜联用等更高分辨率的技术对圈层之间进行小范围的面扫描以凸显差异,甚至可以通过 LA-ICP-MS 等技术对所需特定小区域进行定量面扫描分析。此外,一些半定量的微区技术,可通过与 ICP-MS 等技术结合,从而弥补其在定量分析方面的弱点。例如,李海洋等<sup>[67]</sup>通过 ICP-MS 结合微区 XRF 技术,分析了国内不同产地海带中含量较高乃至超限定值的无机元素种类及含量,并对其中砷元素的价态情况进行了检测,对元素从表面向内部扩散的分布趋势进行了考察。这种技术联用的优势在于,当对样品中待测元素情况不了解时,定性分析的微区 XRF 技术可以描绘样品中各个主要元素的组成,为后续 ICP-MS 定量检测的元素种类和标准曲线配置提供依据。此外,还可以根据研究者感兴趣的元素种类对所采用的微区技术进行选择。例如当需要对有机样品中碳、氧等原子序数较小的元素进行分析时,或对样品表面含量较低的元素进行分析时,LA-ICP-MS 技术或 LIBS 技术配合同步辐射技术进行分析是有效的组合。不同技术的联用还可用于微区面扫时标准物质的准确度研究,研究者结合电子探针技术和 LA-ICP-MS 技术对 CGSG 系列地质样品标准玻璃物质的主微量元素进行了分析,电子探针用于检测标准样品的均匀性,LA-ICP-MS 用于分析不同参数条件下标准样品的分馏效应对准确度的影响,从而确定了标准样品在特定条件下的准确度和均匀性,为后续标准样品在微区研究中的可行性打下了研究基础<sup>[68]</sup>。

从以上研究实例可知,随着微区技术的进步,逐渐呈现向宏观和微观两极化发展的方向,检测目标逐步展现从定性向定量的趋势。多种微区技术的

结合使用,可以互相取长补短,深入了解样品元素分布特征。

#### 参考文献:

- [ 1 ] 陆超华,林燕棠,杨美兰.广东省海域经济鱼类的重金属污染及其评价[J].海洋环境科学,1991,10(2): 46-50.
- [ 2 ] 高淑英,邹栋梁.湄洲湾生物体内重金属含量及其评价[J].海洋环境科学,1994,13(1): 39-45.
- [ 3 ] Morgan A J, Kille P, Bennett A, et al. Pb and Zn imaging and *in situ* speciation at the geogenic/biogenic interface in sentinel earthworms using electron microprobe and synchrotron micro-focus X-ray spectroscopy[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 173 : 68-74.
- [ 4 ] Langdon C J, Winters C, Stürzenbaum S R, et al. Ligand arsenic complexation and immunoperoxidase detection of metallothionein in the earthworm *lumbricus rubellus* inhabiting arsenic-rich soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39 (7): 2042-2048.
- [ 5 ] Yu G, Jiang P, Fu X, et al. Phytoextraction of cadmium-contaminated soil by *Celosia argentea* Linn: A long-term field study[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 266: 115408.
- [ 6 ] 梁述廷,刘玉纯,刘瑛,等. X射线荧光光谱微区分析在铅锌矿石鉴定上的应用[J]. 岩矿测试, 2013, 32(6): 897-902. [LIANG Shuting, LIU Yuchun, LIU Tian, et al. Application of *in situ* micro-X-ray fluorescence spectrometry in the identification of lead-zinc ore[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32 (6): 897-902.]
- [ 7 ] 杨海,葛良全,谷懿,等.原位微区X射线荧光分析在矿物学研究中的应用[J].光谱学与光谱分析,2013, 33(11): 3137-3141. [YANG Hai, GE Liangquan, GU Yi, et al. Application of *in situ* micro energy dispersive X-ray fluorescence analysis in mineralogy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33 (11): 3137-3141.]
- [ 8 ] 刘光鼎.海洋国土与海洋矿产资源[J].国土资源, 2001(2): 22-24, 6.
- [ 9 ] 陈新明,高宇清,吴鸿云,等.海底热液硫化物的开发现状[J].矿业研究与开发,2008, 28(5): 1-5, 19. [CHEN Xinming, GAO Yuqing, WU Hongyun, et al. Current investigation and exploitation of seafloor hydrothermal sulfide[J]. *Mining Research and Development*, 2008, 28 (5): 1-5, 19.]

- [ 10 ] 林梵宇,尹希杰,梁毓娜,等.微区XRF技术分析无机元素在植物中的原位分布[J].植物学报,2020,55(6):733-739. [LIN Fanyu, YIN Xijie, LIANG Yuna, et al. Analysis of in situ distribution of inorganic elements in plants by micro-XRF[J]. Bulletin of Botany, 2020, 55 (6): 733-739.]
- [ 11 ] 林梵宇,尹希杰,黄威,等.利用微区XRF技术的大洋固体矿产成分快速无损检测[J].海洋地质与第四纪地质,2021,41(1):223-232. [LIN Fanyu, YIN Xijie, HUANG Wei, et al. Application of micro-XRF technology to rapid and nondestructive detection of inorganic elements in ocean minerals[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2021, 41 (1): 223-232.]
- [ 12 ] 林梵宇,尹希杰,郑新庆,等.基于微区XRF技术的海洋生物元素快速无损检测[J].海洋科学进展,2021,39(4):626-635. [LIN Fanyu, YIN Xijie, ZHENG Xinqing, et al. Application of micro-XRF technology in rapid non-destructive testing of marine biological elements[J]. Advances in Marine Science, 2021, 39 (4): 626-635.]
- [ 13 ] 林梵宇,尹希杰,黄杰超,等.利用微区XRF技术测定地质样品中元素含量研究[J].矿物岩石,2021,41(4):59-67. [LIN Fanyu, YIN Xijie, HUANG Jiechao, et al. Determination of element content in geological samples by micro-XRF technique[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2021, 41 (4): 59-67.]
- [ 14 ] 罗立强,沈亚婷,马艳红,等.微区X射线荧光光谱仪研制及元素生物地球化学动态分布过程研究[J].光谱学与光谱分析,2017,37(4):1003-1008. [LUO Liqiang, SHEN Yating, MA Yanhong, et al. Development of laboratory microscopic X-ray fluorescence spectrometer and the study on spatial distribution of elements in biofilms and maize seeds[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37 (4): 1003-1008.]
- [ 15 ] Harvey M A, Erskine P D, Harris H H, et al. Distribution and chemical form of selenium in *Neptunia amplexicaulis* from Central Queensland, Australia[J]. *Metallomics*, 2020, 12 (4): 514-527.
- [ 16 ] 程琳,丁训良,刘志国,等.一种新型的微束X射线荧光光谱仪及其在考古学中的应用[J].物理学报,2007,56(12):6894-6898. [CHENG Lin, DING Xunliang, LIU Zhiguo, et al. A newly micro-X-ray fluorescence spectrometer and applications for non-destructive analysis of archaeological objects[J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, 56 (12): 6894-6898.]
- [ 17 ] Mantler M, Schreiner M. X-ray fluorescence spectrometry in art and archaeology[J]. *X-Ray Spectrometry*, 2000, 29 (1): 3-17.
- [ 18 ] Uhlir K, Griesser M, Buzanich G, et al. Applications of a new portable (micro) XRF instrument having low-Z elements determination capability in the field of works of art[J]. *X-Ray Spectrometry*, 2008, 37 (4): 450-457.
- [ 19 ] 张启燕,刘晓,杨玠,等.微区X射线荧光成像技术在岩心分析中的应用[J].光谱学与光谱分析,2022,42(7):2200-2206. [ZHANG Qiyang, LIU Xiao, YANG Jie, et al. Application of micro X-ray fluorescence imaging technology in core analysis[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2022, 42 (7): 2200-2206.]
- [ 20 ] Li J H, Pei R, Teng F F. Micro-XRF study of the troodontid dinosaur jianianhualong tengi reveals new biological and taphonomical signals[J]. *Atomic Spectroscopy*, 2020, 41 (6): 1-11.
- [ 21 ] 袁静,罗立强.同步辐射微区X射线荧光和吸收谱技术在大气、土壤和动植物分析中的应用[J].核技术,2014,37(8):080101. [YUAN Jing, LUO Liqiang. Synchrotron  $\mu$ -XRF and XAFS in element distribution and speciation of air, soil and biological samples[J]. Nuclear Techniques, 2014, 37 (8): 080101.]
- [ 22 ] Cozzi F, Gržinić G, Cozzutto S, et al. Dimensional characterization of selected elements in airborne PM<sub>10</sub> samples using  $\mu$ -SRXRF[J]. *X-Ray Spectrometry*, 2012, 41 (1): 34-41.
- [ 23 ] Walker S R, Jamieson H E, Rasmussen P E. Application of synchrotron microprobe methods to solid-phase speciation of metals and metalloids in house dust[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45 (19): 8233-8240.
- [ 24 ] Strawn D G, Baker L L. Speciation of Cu in a contaminated agricultural soil measured by XAFS,  $\mu$ -XAFS, and  $\mu$ -XRF[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42 (1): 37-42.
- [ 25 ] 陈同斌,黄泽春,黄宇营,等.砷超富集植物中元素的微区分布及其与砷富集的关系[J].科学通报,2003,48(11):1163-1168. [CHEN Tongbin, HUANG Zechun, HUANG Yuying, et al. Microdistribution of elements in arsenic hyperaccumulator plants and its relationship with arsenic enrichment[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2003, 48 (11): 1163-1168.]
- [ 26 ] 沈亚婷.原位微区同步辐射X射线荧光和近边吸收谱研究拟南芥幼苗及根际土壤中铅分布与形态特

- 征[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(3): 818-822. [SHEN Yating. Distribution and speciation of Pb in Arabidopsis thaliana shoot and rhizosphere soil by in situ synchrotron radiation micro X-ray fluorescence and X-ray absorption near edge structure[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34 (3): 818-822.]
- [ 27 ] Morgan A J, Mosselmans J F W, Charnock J M, et al. *In situ* metal imaging and Zn ligand-speciation in a soil-dwelling sentinel: complementary electron microprobe and synchrotron microbeam X-ray analyses[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47 (2): 1073-1081.
- [ 28 ] Kato N, Yamada M, Ojima J, et al. Analytical method using SEM-EDS for metal elements present in particulate matter generated from stainless steel flux-cored arc welding process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424 : 127412.
- [ 29 ] Tirkey A, Upadhyay L S B. Microplastics: an overview on separation, identification and characterization of microplastics[J]. Marine Pollution Bulletin, 2021, 170 : 112604.
- [ 30 ] Ent A, Przybyłowicz W J, Jonge M D, et al. X-ray elemental mapping techniques for elucidating the ecophysiology of hyperaccumulator plants[J]. New Phytologist, 2018, 218 (2): 432-452.
- [ 31 ] 李小犁. 电子探针分析锆石Hf和Ti含量的结果意义与技术优势[J]. 岩矿测试, 2023, 42(1): 89-101. [LI Xiaoli. Electron probe microanalysis of Hf and Ti in zircon: significance and advantage[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42 (1): 89-101.]
- [ 32 ] Shirai K, Schöne B R, Miyaji T, et al. Assessment of the mechanism of elemental incorporation into bivalve shells (*Arctica islandica*) based on elemental distribution at the microstructural scale[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 126 : 307-320.
- [ 33 ] 于凤云, 刘晓英, 李春艳. 电子探针定量分析影响因素浅析[J]. 科技与创新, 2021(21): 101-104. [YU Fengyun, LIU Xiaoying, LI Chunyan. Analysis on the influencing factors of quantitative analysis by electron probe[J]. Science and Technology & Innovation, 2021 (21): 101-104.]
- [ 34 ] 胡瑶瑶, 王浩铮, 侯玉杨, 等. 基于电子探针面扫描定量化的石英闪长岩微区成分分析[J]. 岩矿测试, 2022, 41(2): 260-271. [HU Yaoyao, WANG Haozheng, HOU Yuyang, et al. A method for estimating micro-area composition of quartz-diorite based on quantitative mapping of electron probe microanalysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41 (2): 260-271.]
- [ 35 ] 陈玉红, 王海舟. 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法中元素分馏效应的影响因素及其评价[J]. 冶金分析, 2008, 28(8): 1-6. [CHEN Yuhong, WANG Haizhou. Influence factors and evaluation of elemental fractionation in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2008, 28 (8): 1-6.]
- [ 36 ] 吴石头, 王亚平, 许春雪, 等. 193 nm ArF准分子激光剥蚀系统高空间分辨率下元素分馏研究[J]. 分析化学, 2016, 44(7): 1035-1041. [WU Shitou, WANG Yaping, XU Chunxue, et al. Elemental fractionation studies of 193 nm ArF excimer laser ablation system at high space resolution mode[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2016, 44 (7): 1035-1041.]
- [ 37 ] 李青, 张国霞, 陈奕睿, 等. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法中生物样品的元素分馏效应研究[J]. 分析化学, 2017, 45(6): 868-873. [LI Qing, ZHANG Guoxia, CHEN Yirui, et al. Elemental fractionation studies of biological samples using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2017, 45 (6): 868-873.]
- [ 38 ] Humayun M, Davis F A, Hirschmann M M. Major element analysis of natural silicates by laser ablation ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010, 25 (7): 998-1005.
- [ 39 ] Zhu L Y, Liu Y S, Hu Z C, et al. Simultaneous determination of major and trace elements in fused volcanic rock powders using a hermetic vessel heater and LA-ICP-MS[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2013, 37 (2): 207-229.
- [ 40 ] 柳小明, 高山, 第五春容, 等. 单颗粒锆石的20 μm小斑束原位微区LA-ICP-MS U-Pb年龄和微量元素的同時测定[J]. 科学通报, 2007, 52(2): 228-235. [LIU Xiaoming, GAO Shan, DIWU Chunrong, et al. Simultaneous determination of LA-ICP-MS U-Pb age and trace elements in the in situ micro-area of 20 μm small spot beam of single zircon[J]. Chinese Science Bulletin, 2007, 52 (2): 228-235.]
- [ 41 ] 薛婷, 孙晓明, 张美, 等. 西太平洋海山富钕结壳稀土元素(REE)组成原位LA-ICPMS测定[J]. 岩石学报, 2008, 24(10): 2423-2432. [XUE Ting, SUN Xiaoming, ZHANG Mei, et al. *In-situ* LA-ICPMS analysis of rare earth elements of ferromanganese crusts from West Pacific Ocean seamounts[J]. Acta Petrologica

- Sinica, 2008, 24 (10): 2423-2432.]
- [ 42 ] Balcaen L I L, Lenaerts J, Moens L, et al. Application of laser ablation inductively coupled plasma (dynamic reaction cell) mass spectrometry for depth profiling analysis of high-tech industrial materials[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2005, 20 (5): 417-423.
- [ 43 ] Karasev A V, Suito H. Analysis of composition and size distribution of inclusions in Fe-10Mass%Ni alloy deoxidized by Al and Mg using laser ablation ICP mass spectrometry[J]. *ISIJ International*, 2004, 44 (2): 364-371.
- [ 44 ] 祁海, 马冲先, 张培志, 等. 原位微区分析标准样品制备技术的研究进展[J]. *理化检验-化学分册*, 2020, 56(8): 938-944. [QI Hai, MA Chongxian, ZHANG Peizhi, et al. Research progress of preparation techniques of reference materials for *in-situ* micro-area analysis[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B (Chemical Analysis)*, 2020, 56 (8): 938-944.]
- [ 45 ] Limbeck A, Brunnbauer L, Lohninger H, et al. Methodology and applications of elemental mapping by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2021, 1147 : 72-98.
- [ 46 ] Jantzi S C, Motto-Ros V, Trichard F, et al. Sample treatment and preparation for laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy*, 2016, 115 : 52-63.
- [ 47 ] Arantes de Carvalho G G, Bueno Guerra M B, Adame A, et al. Recent advances in LIBS and XRF for the analysis of plants[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33 (6): 919-944.
- [ 48 ] Martinez M, Bayne C, Aiello D, et al. Multi-elemental matrix-matched calcium hydroxyapatite reference materials for laser ablation: evaluation on teeth by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy*, 2019, 159 : 105650.
- [ 49 ] Singh V K, Rai A K, Rai P K, et al. Cross-sectional study of kidney stones by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Lasers in Medical Science*, 2009, 24 (5): 749-759.
- [ 50 ] Kaiser J, Galiová M, Novotný K, et al. Mapping of lead, magnesium and copper accumulation in plant tissues by laser-induced breakdown spectroscopy and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy*, 2009, 64 (1): 67-73.
- [ 51 ] Sancey L, Motto-Ros V, Kotb S, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy: a new approach for nanoparticle's mapping and quantification in organ tissue[J]. *Journal of Visualized Experiments*, 2014 (88): 51353.
- [ 52 ] 何强, 万雄, 王泓鹏, 等. 基于微区LIBS菊石化石中钙元素分布的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(9): 2917-2921. [HE Qiang, WAN Xiong, WANG Hongpeng, et al. Study on the distribution of Ca elements in ammonite stones based on micro LIBS[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39 (9): 2917-2921.]
- [ 53 ] Modlitbova P, Porizka P, Stritezka S, et al. Detail investigation of toxicity, bioaccumulation, and translocation of Cd-based quantum dots and Cd salt in white mustard[J]. *Chemosphere:Environmental toxicology and risk assessment*, 2020, 251 : 126174.
- [ 54 ] Horst A, Renpenning J, Richnow H H, et al. Compound specific stable chlorine isotopic analysis of volatile aliphatic compounds using gas chromatography hyphenated with multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89 (17): 9131-9138.
- [ 55 ] Rosenberg Y O, Meshoulam A, Said-Ahmad W, et al. Study of thermal maturation processes of sulfur-rich source rock using compound specific sulfur isotope analysis[J]. *Organic Geochemistry*, 2017, 112 : 59-74.
- [ 56 ] 蒋少涌, 陈唯, 赵葵东, 等. 基于LA-(MC)-ICP-MS的矿物原位微区同位素分析技术及其应用[J]. *质谱学报*, 2021, 42(5): 623-640. [JIANG Shaoyong, CHEN Wei, ZHAO Kuidong, et al. *In situ* micro-analysis of isotopic compositions of solid minerals using LA-(MC)-ICP-MS methods and their applications[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2021, 42 (5): 623-640.]
- [ 57 ] Ghods P, Isgor O B, Brown J R, et al. XPS depth profiling study on the passive oxide film of carbon steel in saturated calcium hydroxide solution and the effect of chloride on the film properties[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257 (10): 4669-4677.
- [ 58 ] 张录平, 李晖, 刘亚平. 俄歇电子能谱仪在材料分析中的应用[J]. *分析仪器*, 2009(4): 14-17. [ZHANG Luping, LI Hui, LIU Yaping. Applications of Auger electron spectrometer in material analysis[J]. *Analytical Instrumentation*, 2009 (4): 14-17.]
- [ 59 ] 王松, 高钰涯, 王军, 等. 微区原位元素及同位素分析标准物质研究进展[J]. *质谱学报*, 2021, 42(5): 641-655. [WANG Song, GAO Yuya, WANG Jun, et al.

- Recent progress of reference materials for *in-situ* elemental and isotopic microanalysis[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2021, 42 (5): 641-655.]
- [ 60 ] 吴石头, 王亚平, 许春雪. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱元素微区分析标准物质研究进展[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(5): 503-511. [WU Shitou, WANG Yaping, XU Chunxue. Research progress on reference materials for *in situ* elemental analysis by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34 (5): 503-511.]
- [ 61 ] 张迪, 陈意, 毛骞, 等. 电子探针分析技术进展及面临的挑战[J]. *岩石学报*, 2019, 35(1): 261-274. [ZHANG Di, CHEN Yi, MAO Qian, et al. Progress and challenge of electron probe microanalysis technique[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2019, 35 (1): 261-274.]
- [ 62 ] Martinez M, Baudelet M. Calibration strategies for elemental analysis of biological samples by LA-ICP-MS and LIBS-A review[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2020, 412 (1): 27-36.
- [ 63 ] 朱碧, 朱志勇, 吕苗, 等. Iolite软件处理LA-ICP-MS线扫描数据适用性研究[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(1): 14-21. [ZHU Bi, ZHU Zhiyong, LV Miao, et al. Application of iolite in data reduction of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry line-scan analysis[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36 (1): 14-21.]
- [ 64 ] Tian S K, Lu L L, Yang X E, et al. Stem and leaf sequestration of zinc at the cellular level in the hyperaccumulator *Sedum alfredii*[J]. *New Phytologist*, 2009, 182 (1): 116-126.
- [ 65 ] Yi L T, Qin M, Wang K, et al. The three-dimensional elemental distribution based on the surface topography by confocal 3D-XRF analysis[J]. *Applied Physics A*, 2016, 122 (9): 856.
- [ 66 ] Li J W, Li L, Bai S J, et al. Geochemical and molecular characteristics of ferromanganese deposits and surrounding sediments in the Mariana Trench: an Implication for the geochemical Mn cycle in sedimentary environments of the trench zone[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 310 : 155-168.
- [ 67 ] 李海洋, 郭盛, 严辉, 等. ICP-MS结合微区XRF法分析海带中无机元素含量及分布[J]. *中国中药杂志*, 2022, 47(2): 444-452. [LI Haiyang, GUO Sheng, YAN Hui, et al. Content and distribution of inorganic elements in *Laminaria japonica* based on ICP-MS and Micro-XRF[J]. *China Journal of Chinese Materia Medica*, 2022, 47 (2): 444-452.]
- [ 68 ] 吴石头, 王亚平, 詹秀春, 等. CGSG 系列标准物质元素分馏效应及主量微量元素单元内均匀性探究[J]. *岩矿测试*, 2016, 35(6): 612-620. [WU Shitou, WANG Yaping, ZHAN Xiuchun, et al. Study on the elemental fractionation effect of CGSG reference materials and the related within-unit homogeneity of major and trace elements[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35 (6): 612-620.]