

# LA-ICP-MS 分析中不同莫氏硬度矿物激光剥蚀行为及剥蚀速率研究

王 辉<sup>1,3,5</sup>, 汪方跃<sup>1,2</sup>, 盛兆秋<sup>1,4,5</sup>

(1. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 合肥工业大学 矿床成因与勘查技术研究中心, 安徽 合肥 230009; 3. 中国科学院 地质与地球物理研究所, 岩石圈演化国家重点实验室, 北京 100029; 4. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 5. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 系统研究了 193 nm ArF 准分子激光系统对不同莫氏硬度天然矿物(滑石、石膏、绿泥石、方解石、磷灰石、透闪石、钠长石、黄玉、刚玉、萤石、石英)的剥蚀行为及剥蚀坑形貌特征, 获得了 10 种天然矿物的剥蚀速率, 其排序为: 石英 > 石膏 > 滑石 > 方解石 > 磷灰石 ≥ 透闪石 > 钠长石 > 黄玉 > 刚玉 > 萤石, 而绿泥石测试误差极大。结合前人数据, 发现除石英、石膏、萤石外, 其他矿物剥蚀速率与其莫氏硬度呈负相关。

**关键词:** LA-ICP-MS; 剥蚀速率; 莫氏硬度; 天然矿物

中图分类号: P575.1; P574.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2019)01-0113-08

## The laser ablation behavior and rate of minerals with different Mohs hardnesses in LA-ICP-MS analysis

WANG Hui<sup>1,3,5</sup>, WANG Fang-yue<sup>1,2</sup> and SHENG Zhao-qi<sup>1,4,5</sup>

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Ore Deposit and Exploration Center, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 3. State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 4. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 5. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** In this paper, the authors systematically studied the 193 nm ArF excimer laser system's ablation behavior and hole shape characteristics for natural minerals with different Mohs hardnesses, such as talc, gypsum, chlorite, calcite, apatite, tremolite, albite, topaz, corundum, fluorite and quartz. The ablation rates of 11 natural minerals were obtained in order of quartz > gypsum > talc > calcite > apatite ≥ tremolite > albite > topaz > corundum > fluorite, except chlorite. The ablation rate was negatively correlated with Mohs hardness, except for quartz and fluorite.

**Key words:** LA-ICP-MS; ablation rate; Mohs hardness; natural mineral

**Fund support:** National Key R&D Program of China (2016YFC0600404, 2016YFC0600206); National Natural Science Foundation of China (41873034); Central Scientific Research Basic Business Fee(PA2018GDQT0020); University Student's Innovative Undertaking Project of Hefei University of Technology (201610359059)

收稿日期: 2018-04-09; 接受日期: 2018-09-10; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家重点研发计划“深地资源勘查开采”重点专项(2016YFC0600404, 2016YFC0600206); 国家自然科学基金项目(41873034); 中央科研基本业务费(PA2018GDQT0020); 合肥工业大学国家级大学生创新创业训练计划项目(201610359059)

作者简介: 王 辉(1996-), 男, 学士, 专业方向: 地球化学, E-mail: wanghui187@mails.ucas.ac.cn; 通讯作者: 汪方跃(1982-), 男, 副教授, 研究方向: LA-ICP-MS, E-mail: fywang@hfut.edu.cn

网络首发时间: 2018-12-10; 网络首发地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1966.P.20181207.1734.008.html>

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(Durrant, 1994)是近年来快速发展的一种显微分析技术,基本工作原理是利用激光剥蚀系统产生的激光束聚焦至固体样品表面将其熔蚀、气化,产生含有离子、原子、分子及其他成分的气溶胶,被载气运送至等离子体中电离,之后经质谱系统、接收器定量检测其元素组成(Kozono & Haraguchi, 2007)。自Gray(1985)于19世纪80年代率先将激光剥蚀系统与电感耦合等离子体质谱联用以来,该技术以微区、实时、快速、原位以及灵敏度高、检出限低、空间分辨率高(袁洪林等, 2009; Miliszkievicz *et al.*, 2015)、背景及氧化物/氢氧化物干扰低(Eggins, 2003)等优势,被广泛应用于地质、环境、生物、材料等各个领域(Kozono & Haraguchi, 2007; de Madinabeitia *et al.*, 2008; Upadhyay *et al.*, 2009; 汪奇等, 2011; Liu *et al.*, 2013),如单颗粒锆石 U-Pb 地质定年(Li *et al.*, 2013; Ren *et al.*, 2016; 李凤春等, 2016),黄铁矿(周涛发等, 2010)、橄榄石(张柳毅等, 2016)和碳酸盐矿物分析(范晨子等, 2015),流体包裹体成分分析(Pettke *et al.*, 2012),以及岩石或矿物元素组成、分布分析(Norman *et al.*, 1996; Peng *et al.*, 2012)。

目前常见的纳秒紫外固体激光光源的波长有193、213、266 nm等,其光子能量较大,具有较高的空间分辨率,适合微米级尺度的微区研究(Chen *et al.*, 2005; 何飞等, 2007)。不同波长的激光对不同基体的剥蚀效果有所不同,213 nm和193 nm波长紫外激光在降低分馏效应、提高分析精度等方面比266 nm波长激光更好,193 nm准分子深紫外激光系统在重现性、实验数据质量等性能上更为优越,但对光学系统、操作和维护要求更严格,与之相比213 nm激光成本较低,操作维护更简单(Guenther *et al.*, 1997; Günther & Heinrich, 1999; 罗彦等, 2001; Liu *et al.*, 2013)。当前国内微区分析的激光类型主要为193 nm ArF准分子激光,其广泛应用于材料(章琳等, 2002; 梁婷等, 2009; 闫晓光等, 2016)、地质样品(徐鸿志等, 2005; Girard & Stremtan, 2017)、医学(林振能等, 2003; 邓蒙蒙等, 2015)等。

通过观察矿物剥蚀坑形貌特征,可以分析激光对不同矿物的剥蚀行为,为进一步评价实验结果质量提供参考(吴石头等, 2017)。国内已开展了一些关于193 nm ArF准分子激光对物质的剥蚀行为以及剥蚀速率研究。Liu等(2013)系统研究了不同激光条件对NIST系列玻璃、锆石等测试结果的影响;吴

石头等(2017)研究了标准样品(NIST、MPI-DING、UGSG和CGSG系列玻璃标准物质)和一些常见矿物(如斜长石、石榴子石、绿帘石、方柱石、角闪石、锆石、云母、方钠石、辉石、橄榄石等)的剥蚀行为及剥蚀速率,发现碳酸盐矿物和硫化物矿物比硅酸盐矿物的剥蚀速率更大。前人对剥蚀行为的研究主要集中在标准矿物、人工玻璃、部分天然矿物等对象,而缺乏系统的对天然矿物剥蚀行为的研究,如矿物硬度对激光剥蚀行为有何影响尚未有深刻研究。通过对193 nm ArF准分子激光对不同硬度矿物剥蚀行为的研究,可以更为深刻地了解激光与矿物的相互作用特征,从而讨论实验数据的可靠性。

莫氏硬度是由奥地利矿物学家Friedrich Mohs于1812年提出的一种表示矿物硬度的标准,选用10种矿物作为标准,即滑石、石膏、方解石、萤石、磷灰石、正长石、石英、黄玉、刚玉、金刚石分别对应的硬度级别为1至10(李胜荣, 2008)。本文利用193 nm ArF准分子激光系统剥蚀不同莫氏硬度天然矿物,使用电子探针、台阶仪、原子力显微镜观察剥蚀坑显微特征,分析各天然矿物的剥蚀坑形貌及剥蚀过程,归纳激光剥蚀速率与矿物莫氏硬度的相关性,以更好地指导LA-ICP-MS在分析天然矿物成分方面的具体应用。

## 1 实验样品与分析方法

本文共搜集了石膏、方解石、刚玉、滑石、黄玉、磷灰石、绿泥石、石英、透闪石、萤石、钠长石共11种单矿物。将单矿物样品通过环氧树脂系胶结剂固定在1英寸标准圆靶上,打磨抛光至镜面。然后通过LA-ICP-MS、电子探针、原子力显微镜和台阶仪研究激光对不同莫氏硬度天然矿物的剥蚀行为,分析剥蚀坑形貌特征和剥蚀速率。其中LA-ICP-MS用于样品剥蚀,电子探针用于剥蚀坑二次电子成像,原子力显微镜和台阶仪用于采集剥蚀坑三维形貌和测量剥蚀坑深度。

激光测试分析在合肥工业大学资源与环境工程学院矿床成因与勘查技术研究中心(OEDC)矿物微区分析实验室利用LA-ICP-MS完成,激光剥蚀系统为CetacAnalyte HE, ICP-MS为Agilent 7900,激光光源为德国相干公司compex102F 193 nm准分子激光器。因为激光在光路传输过程中可能有衰减,故采用COHERENT FieldMaxII-TOP激光功率和能量计测

量到达样品表面的实际激光能量密度,以保证激光能量密度数据的真实性。

剥蚀坑二次电子成像是合肥工业大学资源与环境工程学院电子探针分析实验室利用电子探针完成的,分析仪器为日本电子 JAX-8230,电子束流 8 ~ 9 nA,加速电压 15 kV。

剥蚀坑三维扫描成像及深度测量实验在中国科学技术大学微纳研究与制造中心完成,测试仪器为 Bruker Dimension Icon 原子力显微镜(AFM),XY 扫描范围为 80  $\mu\text{m}$ ,Z 轴范围 < 14  $\mu\text{m}$ 。

剥蚀坑切面深度测量在中国科学技术大学微纳研究与制造中心利用 Dektak XT 布鲁克台阶仪完成,扫描时间 10 s,扫描长度 150  $\mu\text{m}$ ,扫描分辨率 0.05

$\mu\text{m}$ ,探针压力为 3 mg。

## 2 结果和讨论

### 2.1 不同天然矿物的剥蚀坑形貌特征和机理

剥蚀脉冲数依次为 10、20、40、60、80、100,不同天然矿物中代表矿物石英和石膏的剥蚀坑的二次电子成像见图 1(石英、石膏的激光能量密度分别为 5.6 和 1.98  $\text{J}/\text{cm}^2$ ),钠长石和绿泥石的三维形貌图和剥蚀坑截面图见图 2(激光斑径 60  $\mu\text{m}$ ,剥蚀脉冲数为 40,钠长石和绿泥石激光能量密度分别为 5.6 和 1.2  $\text{J}/\text{cm}^2$ )。

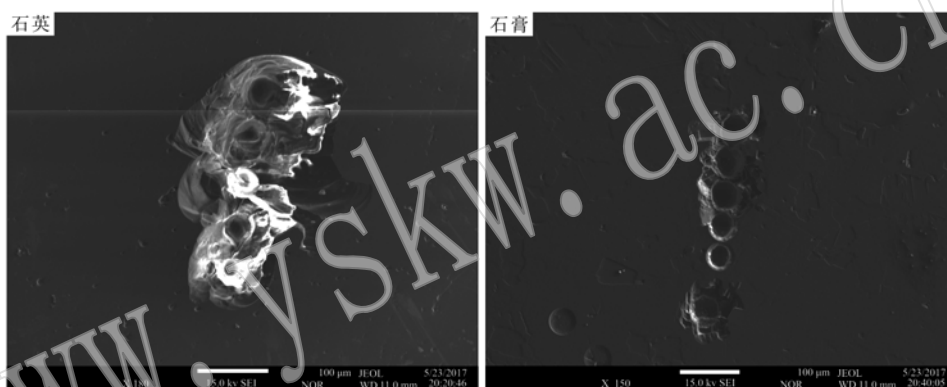


图 1 不同能量激光密度作用下的剥蚀坑二次电子像

Fig. 1 Secondary electron image of ablation pit under different energy laser densities

实验中观察到,大多数矿物的剥蚀坑形貌较规则,如图 2 中的剥蚀坑呈规则的圆台状,边缘处有约 0.5  $\mu\text{m}$  厚的晕轮向外不均匀扩展,内部有不规则物质残余,且上部直径与下部相比更大(约 10  $\mu\text{m}$ ),个别矿物显示出特殊的形貌特征,如绿泥石内部存在大量圆柱状密集凸起;部分矿物的剥蚀坑形貌非常不规则,如石英、石膏二次电子像(图 1)显示其剥蚀坑边缘呈棱角状,物质迸溅现象严重,并且在激光剥蚀过程中可以观察到矿物碎片飞溅。

193 nm ArF 准分子激光作用在物质表面一定区域时,物质吸收光子能量并发生光化学过程和热能作用,在初始阶段物质吸收的光子能量主要用来使化学键断裂、重组,晶格结构被破坏或能级跃迁(宋悠全等, 2011),产生气态物质和微小的固态颗粒,同时有少量热能沉积或散发。由于剥蚀坑内物质体积膨胀压力增大而飞速喷出剥蚀区域,可能会形成

剥蚀坑边缘晕轮。部分矿物,如石英、石膏,因其受热不均、对紫外激光吸收弱且性脆(吴石头等, 2017; 蓝廷广等, 2017)或由于激光光路匀光不均而导致剥蚀迸溅现象。剥蚀坑迸溅现象随着激光能量密度增大而更为显著。随着剥蚀深度增加,激光离焦量变化、等离子屏蔽效应(Mao & Russo, 1996)、热扩散等会导致实际到达实时剥蚀位置的激光能量密度减小,同时激光作用区域吸收的能量很少能以热扩散的形式消耗,光能转化的热能增加,激光与物质的作用逐渐以光热反应为主(戚树明, 2009; 白帆, 2010),使得物质被加热熔融直至气化,剥蚀结束后部分未完全熔融的物质会在剥蚀坑底部残留下来或随载气飞到剥蚀坑外。

剥蚀坑形貌分析显示剥蚀坑上部直径大于激光光斑直径,且随着深度增加逐渐减小直至近似于激光光斑直径,可能是在激光剥蚀物质的过程中发生

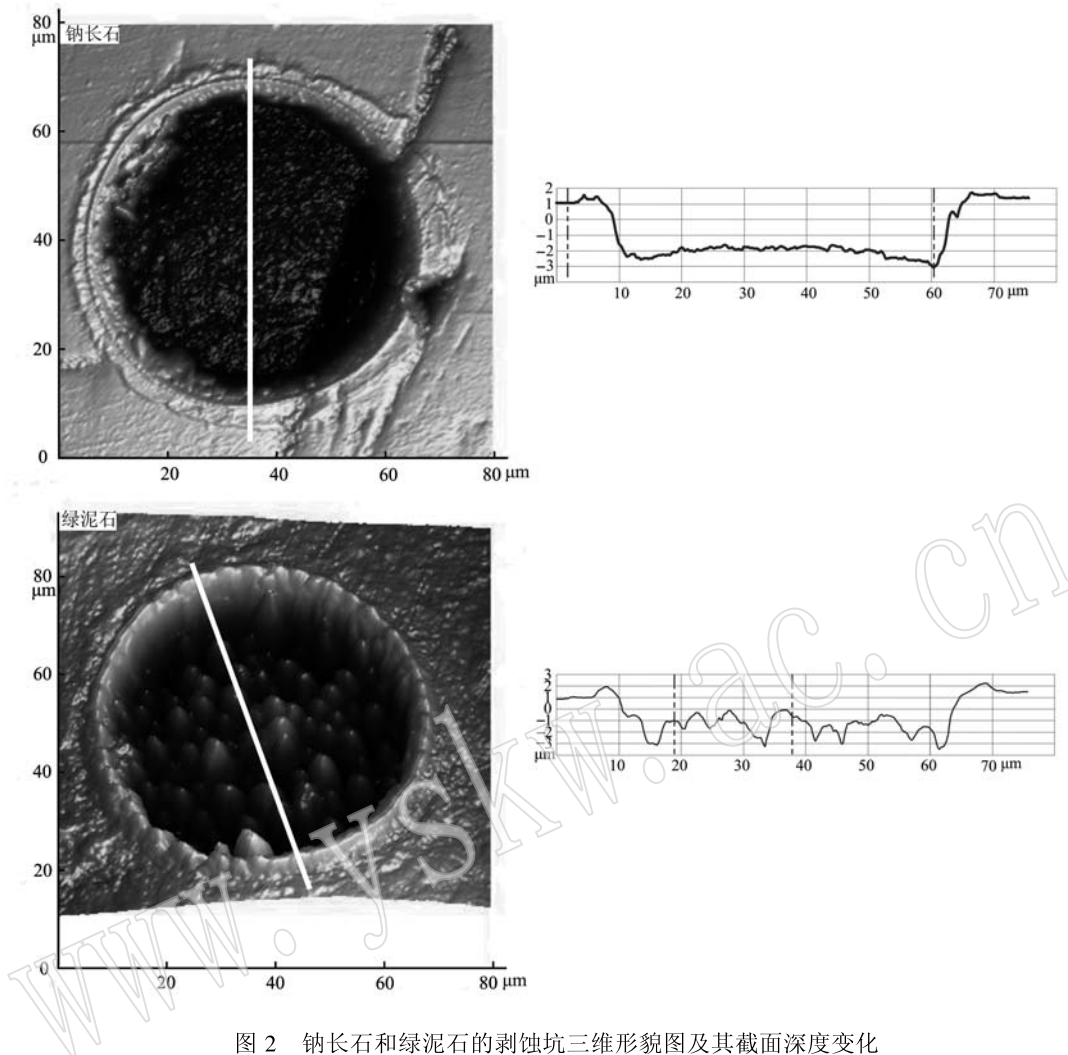


图2 钠长石和绿泥石的剥蚀坑三维形貌图及其截面深度变化

Fig. 2 The three-dimensional topographic map of ablation pit in albite and chlorite and its depth variation on the section

侧融,激光会向光路周围散发能量以熔融周围物质,且上部物质接受激光热量更多、受热时间更长而消融更多物质。激光剥蚀产生的物质性质与原始样品之间的差异可能是引起元素分馏效应的重要因素(Košler *et al.*, 2005)。

## 2.2 矿物莫氏硬度与激光剥蚀速率的相关性

影响不同物质剥蚀速率的主要因素有激光能量吸收率、密度、硬度等。本文以石英、滑石、石膏、方解石、磷灰石、透闪石、钠长石、黄玉、刚玉、萤石、绿泥石等11种矿物为研究对象,系统研究了莫氏硬度对天然矿物剥蚀速率的影响。但绿泥石因其特殊的剥蚀行为(见2.1)难以准确计算其剥蚀速率,故没有分析其剥蚀速率与莫氏硬度的关系。

在激光脉冲分别为20、40、60、80、100,激光能量密度为 $5.6 \text{ J/cm}^2$ ,剥蚀坑深度小于1.5倍激光光斑直

径的实验条件下,发现透闪石和刚玉的剥蚀深度与激光脉冲数呈线性正相关(根据剥蚀坑底部粗糙程度的中值取剥蚀深度误差),拟合直线的相关系数 $R^2$ 为0.99(图3)。

不同矿物的剥蚀速率(激光能量密度为 $5.6 \text{ J/cm}^2$ )与莫氏硬度相关性分析结果(表1、图4)显示,不同莫氏硬度矿物的剥蚀速率差别较大。石英剥蚀速率最大,为 $0.719 \pm 0.144 \text{ } \mu\text{m}/\text{脉冲}$ ;其次为石膏,为 $0.436 \pm 0.087 \text{ } \mu\text{m}/\text{脉冲}$ ,可能与其剥蚀过程的迸溅现象有关;萤石的剥蚀速率相对莫氏硬度相近的矿物较小,为 $0.068 \pm 0.013 \text{ } \mu\text{m}/\text{脉冲}$ ,可能与其透明度高(Günther & Heinrich, 1999)、能量吸收率低等性质有关。其他矿物的剥蚀速率分别为:滑石 $0.158 \pm 0.032 \text{ } \mu\text{m}/\text{脉冲}$ 、方解石 $0.121 \pm 0.024 \text{ } \mu\text{m}/\text{脉冲}$ 、磷灰石 $0.112 \pm 0.022 \text{ } \mu\text{m}/\text{脉冲}$ 、透闪石

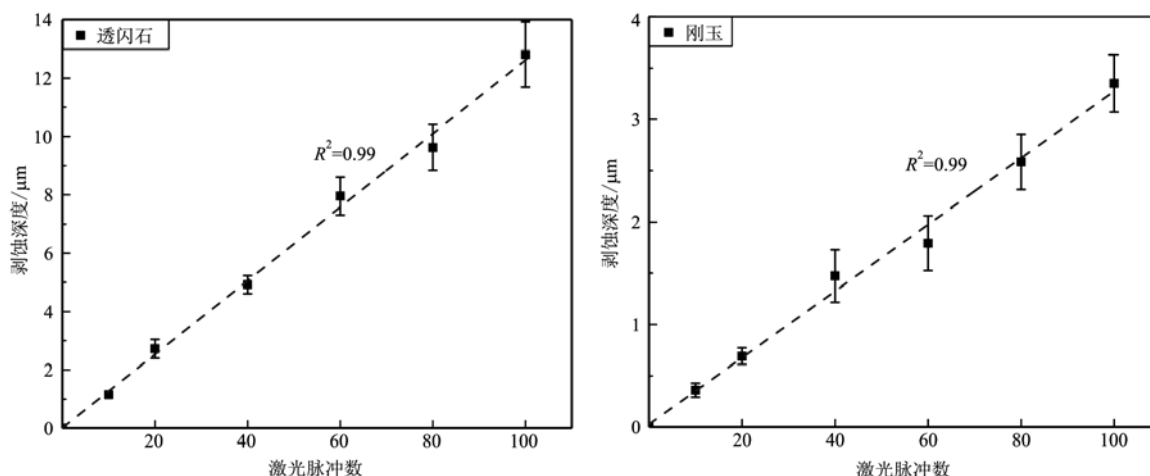


图 3 不同矿物剥蚀坑深度与激光脉冲数关系图

Fig. 3 Relationship between the depth of ablation pits in different minerals and the number of laser pulses

表 1 不同莫氏硬度矿物剥蚀速率汇总表(根据剥蚀坑底部粗糙程度取误差 20%)

Table 1 Summary of the ablation rate of minerals with different Mohs hardnesses (the error is 20% according to the roughness of the ablation pit's bottom)

矿物名称	莫氏硬度	剥蚀速率(μm/脉冲)
滑石	1	0.158 ± 0.032
石膏	2	0.436 ± 0.087
方解石	3	0.121 ± 0.024
萤石	4	0.068 ± 0.013
磷灰石	5	0.112 ± 0.022
透闪石	5.5	0.102 ± 0.020
钠长石	6	0.073 ± 0.015
石英	7	0.719 ± 0.144
黄玉	8	0.029 ± 0.006
刚玉	9	0.023 ± 0.005

0.102 ± 0.020 μm/脉冲、钠长石 0.073 ± 0.015 μm/脉冲、黄玉 0.029 ± 0.006 μm/脉冲、刚玉 0.023 ± 0.005 μm/脉冲。分析前人数据发现,吴石头等(2017)报道的剥蚀速率较本文数据整体偏低,可能是与剥蚀过程中实际激光能量密度(2 J/cm<sup>2</sup>)差异有关。总体来看,除石英、石膏和萤石外,矿物的剥蚀效率与其莫氏硬度呈负相关关系,不同矿物的剥蚀速率在一定程度上受莫氏硬度因素的影响。另外,矿物的能量吸收效率、矿物物理性质、激光能量密度等因素影响也会对剥蚀速率有一定影响。

### 3 结论

石英、萤石、刚玉、黄玉、钠长石、透闪石、磷灰石、方解石、石膏、滑石、绿泥石共 11 种不同莫氏硬度天然矿物在 LA-ICP-MS 分析中的激光剥蚀坑形貌特征显示,激光剥蚀效果良好的剥蚀坑呈较规则的圆台状,有少量不规则物质残留,可能与气溶胶沉积有关,且上部直径较光路直径更大,可能是激光侧融效应导致的结果;激光剥蚀效果较差的石英、石膏剥蚀坑形貌极度不规则,边缘呈棱角状,剥蚀迸溅现象严重。不同硬度的矿物剥蚀速率差别较大,除石英、石膏和萤石外,矿物的剥蚀速率与其莫氏硬度总体呈负相关关系。该实验结果可为其他相关实验提供参考。

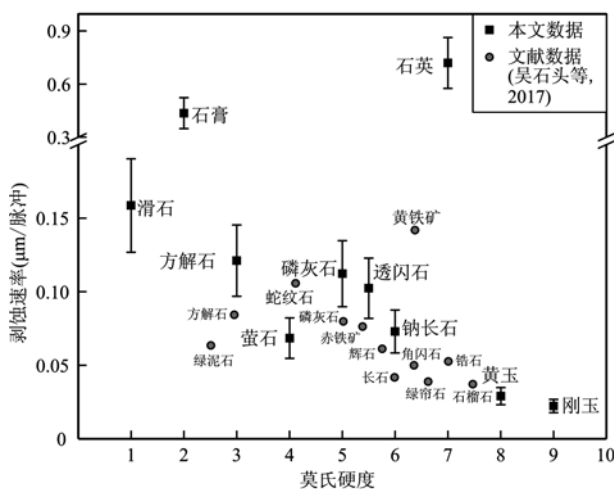


图 4 不同莫氏硬度矿物剥蚀速率汇总表

Fig. 4 Summary of ablation rate of minerals with different Mohs hardnesses

**致谢** 合肥工业大学陈天虎教授提供了实验样品,合肥工业大学资源与环境工程学院王娟博士在电子探针分析方面给予了帮助,中国科学技术大学先进技术研究院江永玲老师在原子力显微镜和台阶仪使用上提供了支持与帮助,在此一并致谢。

## References

- Bai Fan. 2010. Laser Micromachining and Its Application of Sapphire Materials[D]. Wuhan University of Technology (in Chinese with English abstract).
- Chen Y T, Naessens K, Baets R, *et al.* 2005. Ablation of transparent materials using excimer lasers for photonic applications[J]. *Optical Review*, 12(6): 427 ~ 441.
- Deng Mengmeng and Yin Lianrong. 2015. Development history of excimer laser corneal surface refractive surgery[J]. *China Journal of Chinese Ophthalmology*, 25(6): 453 ~ 456 (in Chinese with English abstract).
- De Madinabeitia, Lorda Sánchez M E and Ibarrauchi J I. 2008. Simultaneous determination of major to ultratrace elements in geological samples by fusion-dissolution and inductively coupled plasma mass spectrometry techniques[J]. *Analytica Chimica Acta*, 625(2): 117.
- Durrant S F. 1994. Feasibility of improvement in analytical performance in laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) by addition of nitrogen to the argon plasma[J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 349(10 ~ 11): 768 ~ 771.
- Eggins S M. 2003. Laser Ablation ICP-MS analysis of geological materials prepared as lithium borate glasses[J]. *Geostandards&Geoanalytical Research*, 27(2): 147 ~ 162.
- Fan Chenzi, Zhan Xiuchun, Zeng Pusheng, *et al.* 2015. Multi-element content analysis of rare earth fluorocarbonates from Bayan Obo deposit by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 34(6): 609 ~ 616 (in Chinese with English abstract).
- Girard G and Stremtan C. 2017. Fused bulk rock powder major and trace element analysis by LA-ICP-MS: A comparative study of 213 nm and 193 nm laser performance[A]. *North American Workshop on Laser Ablation*[C].
- Gray A L. 1985. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry[J]. *Analyst*, 110(5): 551 ~ 556.
- Guenther D, Frischknecht R, Heinrich C A, *et al.* 1997. Capabilities of an Argon Fluoride 193 nm Excimer Laser for Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Microanalysis of Geological Materials[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12(9): 939 ~ 944.
- Günther D and Heinrich C A. 1999. Comparison of the ablation behaviour of 266 nm Nd: YAG and 193 nm ArF excimer lasers for LA-ICP-MS analysis[J]. *J. Anal. At. Spectrom*, 14(9): 1 369 ~ 1 374.
- He Fei and Cheng Ya. 2007. Femtosecond laser micromachining: Frontier in laser precision micromachining[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 34(5): 595 ~ 622 (in Chinese with English abstract).
- Košler J, Wiedenbeck M, Wirth R, *et al.* 2005. Chemical and phase composition of particles produced by laser ablation of silicate glass and zircon-Implications for elemental fractionation during ICP-MS analysis [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20(5): 402 ~ 409.
- Kozono S and Haraguchi H. 2007. Determination of ultratrace impurity elements in high purity niobium materials by on-line matrix separation and direct injection/inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Talanta*, 72(5): 1 791.
- Lan Tingguang, Hu Ruizhong, Fan Hongrui, *et al.* 2017. In-situ analysis of major and trace elements in fluid inclusion and quartz: LA-ICP-MS method and applications to ore deposits[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 33(10): 3 239 ~ 3 262 (in Chinese with English abstract).
- Li Fengchun, Hou Minglan, Luan Rijian, *et al.* 2016. Optimization of analytical conditions for LA-ICP-MS and its application to zircon U-Pb dating[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 35(1): 17 ~ 23 (in Chinese with English abstract).
- Li Shengrong. 2008. *Crystallography and Mineralogy*[M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese with English abstract).
- Li W, Liu Y Q, Dong Y P, *et al.* 2013. The geochemical characteristics, geochronology and tectonic significance of the Carboniferous volcanic rocks of the Santanghu area in northeastern Xinjiang, China[J]. *Science China Earth Sciences*, 56(8): 1 318 ~ 1 333.
- Liang Ting, Hu Zhaochu, Liu Yongsheng, *et al.* 2009. 193 nm ArF excimer laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry without quantitative analysis of nickel-copper alloy[A]. *National Atomic Spectrometry Conference*[C]. 95 (in Chinese with English abstract).
- Lin Zhenheng, Shen Jianxin, Liao Wenhe. 2003. Research of ablation of 193nm excimer laser on cornea[J]. *Laser Technology*, 27(6): 510 ~ 513 (in Chinese with English abstract).
- Liu Y S, Hu Z C, Li M, *et al.* 2013. Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples[J]. *Science Bulletin*, 58(32): 3 863 ~ 3 878.

- Luo Yan, Hu Shenghong, Liu Yongsheng, *et al.* 2001. Recent trends in laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometric microanalysis[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 29(11): 1 345 ~ 1 352(in Chinese with English abstract).
- Mao X and Russo R E. 1996. Invited paper, Observation of plasma shielding by measuring transmitted and reflected laser pulse temporal profiles[J]. Applied Physics A, 64(1): 1 ~ 6.
- Miliszkievicz N, Walas S and Tobiasz A. 2015. Current approaches to calibration in LA-ICP-MS analysis[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 30(2): 327 ~ 338.
- Norman M D, Pearson N J, Sharma A, *et al.* 1996. Quantitative analysis of trace elements in geological materials by laser ablation ICPMS: Instrumental operating conditions and calibration values of nist glasses [J]. Geostandards & Geoanalytical Research, 20(2): 247 ~ 261.
- Peng S, Hu Q, Ewing R P, *et al.* 2012. Quantitative 3-D elemental mapping by LA-ICP-MS of a basaltic clast from the Hanford 300 Area, Washington, USA [J]. Environmental Science & Technology, 46(4): 2 025 ~ 2 032.
- Pettke T, Oberli F, Audétat A, *et al.* 2012. Recent developments in element concentration and isotope ratio analysis of individual fluid inclusions by laser ablation single and multiple collector ICP-MS[J]. Ore Geology Reviews, 44(1): 10 ~ 38.
- Qi Shuming. 2009. Interaction of Different Wavelength Pulsed Lasers with Semiconductor Materials HgCdTe and Si[D]. Shandong Normal University(in Chinese with English abstract).
- Ren H D, Wang T, Zhang T, *et al.* 2016. Ages, sources and tectonic settings of the Triassic igneous rocks in the easternmost segment of the East Kunlun Orogen, Central China[J]. Acta Geologica Sinica—English Edition, 90(2): 641 ~ 668.
- Song Youquan, Wei Xin, Xie Xiaozhu, *et al.* 2011. The detection analysis methods of photochemical effect in laser processing[J]. Journal of Test and Measurement Technology, 25(4): 337 ~ 341(in Chinese with English abstract).
- Wang Qi, Zhang Wen, Wang Liyun, *et al.* 2011. Quantitative determination of element in plant sample by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 31(12): 3 379 ~ 3 383(in Chinese with English abstract).
- Upadhyay N, Majestic B J, Prapaipong P, *et al.* 2009. Evaluation of polyurethane foam, polypropylene, quartz fiber, and cellulose substrates for multi-element analysis of atmospheric particulate matter by ICP-MS [J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 394(1): 255 ~ 266.
- Wu Shitou, Xu Chunxue, Klaus S, *et al.* 2017. Study on ablation behaviors and ablation rates of a 193 nm ArF excimer laser system for selected substrates in LA-ICP-MS analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 36(5): 451 ~ 459(in Chinese with English abstract).
- Xu Hongzhi, Hu Shenghong, Hu Zhaochu, *et al.* 2005. Determination of rare earth elements in rich-Co crust by 193 nm ArF excimer laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Science, 21(2): 119 ~ 122(in Chinese with English abstract).
- Yan Xiaoguang and Chen Tao. 2016. Comparison of etching characteristics of polymers and glass by 193 nm and 248 nm excimer laser radiation[J]. Electromachining & Mould, (4): 30 ~ 34(in Chinese with English abstract).
- Yuan Honglin, Gao Shan, Dai Mengning, *et al.* 2009. In Situ strontium isotope analysis of fluid inclusion using LA -MC-ICPMS[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 28(4): 313 ~ 317(in Chinese with English abstract).
- Zhang Liuyi, Li Ni and Prelevi C D. 2016. The research status of olivine trace elements in-situ analysis and perspectives of its application[J]. Acta Petrologica Sinica, 32(6): 1 877 ~ 1 890(in Chinese with English abstract).
- Zhang Lin, Lou Qihong, Wei Yunrong, *et al.* 2002. Comparison of etching characteristics of polymers by 193 nm and 308 nm excimer laser radiation[J]. Chinese Journal of Lasers, 29(1): 25 ~ 28(in Chinese with English abstract).
- Zhou Taofa, Zhang Lejun, Yuan Feng, *et al.* 2010. LA-ICP-MS in situ trace element analysis of pyrite from the Xinqiao Cu-Au-S Deposit in Tongling, Anhui, and its constraints on the ore genesis[J]. Earth Science Frontiers, 17(2): 306 ~ 319(in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

- 白 帆. 2010. 蓝宝石材料的激光微加工及其应用研究[D]. 武汉理工大学.
- 邓蒙蒙, 尹连荣. 2015. 准分子激光角膜表层屈光手术发展历程 [J]. 中国中医眼科杂志, 25(6): 453 ~ 456.
- 范晨子, 詹秀春, 曾普胜, 等. 2015. 白云鄂博稀土氟碳酸盐矿物的 LA-ICP-MS 多元素基体归一定量分析方法研究[J]. 岩矿测试, 34(6): 609 ~ 616.
- 何 飞, 程 亚. 2007. 飞秒激光微加工: 激光精密加工领域的新前沿[J]. 中国激光, 34(5): 595 ~ 622.
- 蓝廷广, 胡瑞忠, 范宏瑞, 等. 2017. 流体包裹体及石英 LA-ICP-MS 分析方法的建立及其在矿床学中的应用[J]. 岩石学报, 33(10): 3 239 ~ 3 262.

- 李凤春, 侯明兰, 栾日坚, 等. 2016. 电感耦合等离子体质谱仪与激光器联用测量条件优化及其在锆石 U-Pb 定年中的应用[J]. 岩矿测试, 35(1): 17~23.
- 李胜荣. 2008. 结晶学与矿物学[M]. 北京: 地质出版社.
- 梁婷, 胡兆初, 刘勇胜, 等. 2009. 193 nm ArF 准分子激光剥蚀电感耦合等离子体质谱无内标定量分析镍铜合金的研究[A]. 全国原子光谱学术会议[C]. 95.
- 林振能, 沈建新, 廖文和. 2003. 193 nm 准分子激光切削角膜的研究[J]. 激光技术, 27(6): 510~513.
- 罗彦, 胡圣虹, 刘勇胜, 等. 2001. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱微区分析新进展[J]. 分析化学, 29(11): 1 345~1 352.
- 戚树明. 2009. 不同波长脉冲激光与半导体材料 HgCdTe 和 Si 相互作用研究[D]. 山东师范大学.
- 宋悠全, 魏昕, 谢小柱, 等. 2011. 激光加工中光化学作用的检测分析方法[J]. 测试技术学报, 25(4): 337~341.
- 汪奇, 张文, 王立云, 等. 2011. 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱测定植物样品中的元素[J]. 光谱学与光谱分析, 31(12): 3 379~3 383.
- 吴石头, 许春雪, Klaus, 等. 2017. 193 nm ArF 准分子激光系统对 LA-ICP-MS 分析中不同基体的剥蚀行为和剥蚀速率探究[J]. 岩矿测试, 36(5): 451~459.
- 徐鸿志, 胡圣虹, 胡兆初, 等. 2005. 193 nm ArF 准分子激光剥蚀等离子体质谱测定富钴结壳中的稀土元素[J]. 分析科学学报, 21(2): 119~122.
- 闫晓光, 陈涛. 2016. 193 nm 和 248 nm 波长准分子激光对玻璃及聚合物刻蚀特性的比较[J]. 电加工与模具, (4): 30~34.
- 袁洪林, 高山, 戴梦宁, 等. 2009. 流体包裹体中 Sr 同位素的激光剥蚀多接收等离子体质谱原位微区分析[J]. 矿物岩石地球化学通报, 28(4): 313~317.
- 张柳毅, 李霓, Prelevi C D. 2016. 橄榄石微量元素原位分析的现状及其应用[J]. 岩石学报, 32(6): 1 877~1 890.
- 章琳, 楼祺洪, 魏运荣, 等. 2002. 193 nm 和 308 nm 准分子激光对聚合物刻蚀特性的比较[J]. 中国激光, 29(1): 25~28.
- 周涛发, 张乐骏, 袁峰, 等. 2010. 安徽铜陵新桥 Cu-Au-S 矿床黄铁矿微量元素 LA-ICP-MS 原位测定及其对矿床成因的制约[J]. 地学前缘, 17(2): 306~319.